

Oxepine, VI¹⁾

Dehydratisierungsprodukte von 2,5-Cyclohexadien-1,4-diolen; die Kristallstruktur von 3,7-Di-*tert*-butyl-5-phenyl-2-(*p*-tolyl)-oxepin

Anton Rieker*^a, Stefan Berger^b, Dietrich Mootz*^c, Michael Steffen^c und Hartmut Wunderlich^c

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen^a,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen,

Fachbereich Chemie der Universität Marburg^b,
Hans-Meerwein-Str. 1, D-3550 Marburg, und

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität Düsseldorf^c,
Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf

Eingegangen am 16. Juni 1981

Oxepins, VI¹⁾

Dehydration Products of 2,5-Cyclohexadiene-1,4-diols; the Crystal Structure of 3,7-Di-*tert*-butyl-5-phenyl-2-(*p*-tolyl)oxepin

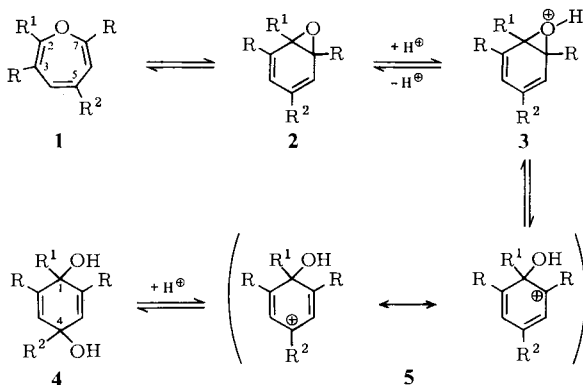
X-ray analysis of the product of dehydration of 2,6-di-*tert*-butyl-4-phenyl-1-(*p*-tolyl)-2,5-cyclohexadiene-1,4-diol (**4a**) proves the structure as 3,7-di-*tert*-butyl-5-phenyl-2-(*p*-tolyl)oxepin (**1a**), in agreement with former IR, ¹H NMR and ¹³C NMR spectroscopic results. The double and single bond distances show a certain degree of equalization.

I. Problematik

Vor mehreren Jahren berichteten wir über die Synthese von Oxepinen **1** durch säurekatalysierte Dehydratisierung von 2,5-Cyclohexadien-1,4-diolen **4**^{2,3)} (Schema 1).

Schema 1

a: R = C(CH₃)₃
R¹ = 4-CH₃C₆H₄
R² = C₆H₅

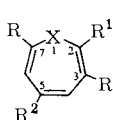


Chem. Ber. 115 (1982)

Dabei spielte das intermediäre, durch Mesomerie stabilisierte Kation **5** (bzw. das entsprechende am Sauerstoff deprotonierte Zwitterion) die zentrale Rolle³). Aus ihm kann sich durch Oxiran-Ringschluß zu **3** und Deprotonierung das Benzoloxid **2** bilden, das mit dem Oxepin **1** im Gleichgewicht steht, welches bei dem hier gewählten Substitutionsmuster ganz auf der Seite von **1** liegt.

Die Reaktionen in Schema 1 sind umkehrbar: So kann aus **1** bzw. **2** in Gegenwart von wäßriger Säure oder metabolisch **4** oder das isomere 3,5-Cyclohexadien-1,2-diol zurückgebildet werden⁴). Zur Rolle des Kations **5** bei der Umwandlung von **1** bzw. **2** zu Phenolen bzw. im NIH-Shift vgl. Lit. 4-8). Eine Synthese von Azepinen auf dem skizzierten Weg ist kürzlich ebenfalls verwirklicht worden⁹).

IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren^{3,10} sprechen für die Konstitution **1**. Als Folge der hohen und unsymmetrischen Substitution ist die Zuordnung jedoch mit Unsicherheiten behaftet, zumal eine Wanderung des Sauerstoffs in **2** oder **3** entlang der Peripherie des Ringes („Oxygen walk“¹¹) zu einem zu **1** isomeren Oxepin geführt haben könnte. Infolge der prinzipiellen Bedeutung des Reaktionsweges **4** → **1** schien uns daher eine Röntgenstrukturanalyse unerlässlich. Zudem ist unseres Wissens eine solche Strukturbestimmung von einem monocyclischen Oxepin bislang nicht bekannt.



	X	R	R ¹	R ²
1a	O	C(CH ₃) ₃	4-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
6	N-COC ₆ H ₄ Br-(4)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅

Trotz der Labilität der Verbindungen **1** in Lösung konnten von 3,7-Di-*tert*-butyl-5-phenyl-2-(*p*-tolyl)oxepin (**1a**) durch Umfällen aus eiskaltem Methanol luft- und feuchtigkeitsstabile Einkristalle erhalten werden.

II. Kristalldaten und Strukturbestimmung von **1a***)

Die Verbindung **1a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle der Abmessung $a = 890.2(3)$, $b = 1174.8(3)$, $c = 1159.8(4)$ pm, $\alpha = 104.87(3)$, $\beta = 98.41(3)$, $\gamma = 73.82(3)^\circ$ ($D_x = 1.10$ g/cm³). Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Syntex P 2₁, Graphitmonochromator) wurden die Intensitäten von 3031 unabhängigen Reflexen gemessen (ω -scan, Cu-K α -Strahlung, $2\theta \leq 114^\circ$; Kristallabmessungen $0.15 \times 0.2 \times 0.45$ mm³). Die Struktur konnte mittels direkter Methoden gelöst werden¹²). Unter Berücksichtigung anisotroper thermischer Bewegungen aller Nichtwasserstoffatome und mit fixierten Parametern der H-Atome, die teilweise der Differenz-Fourier-Synthese entnommen, teilweise nach Modellvorstellungen konstruiert wurden, konvergierte die abschließende Verfeinerung (Programmsystem EXTL) mit 253 Parametern und 2783 Reflexen ($F \geq 3.0 \sigma_F$) bei $R = 0.103$.

III. Ergebnisse und Diskussion

Durch die vorliegende Strukturanalyse wird zunächst die für **1a** mittels spektroskopischer und analytischer Befunde getroffene Konstitutionszuordnung als Oxepin^{2,3} bestätigt. Die endgültigen Atomkoordinaten und Temperaturparameter der Nichtwasserstoffatome enthält Tab. 1.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50073, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 1. Atomkoordinaten und thermische Parameter (\AA^2) der Nichtwasserstoffatome von **1a** mit Standardabweichungen in Klammern (in Einheiten der letzten Stelle). Der Ausdruck für den Exponenten des Temperaturfaktors lautet: $-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + 2B_{23}klb^*c^* + \dots)$

ATOM	X	Y	Z	B11	B22	B33	B12	B13	B23
O	-0.0729(3)	0.0453(2)	0.1342(2)	5.2(1)	4.5(1)	4.1(1)	-1.5(1)	-0.6(1)	1.3(1)
C2	0.0047(5)	-0.0486(4)	0.1952(4)	4.9(2)	4.1(2)	4.3(2)	-1.1(2)	-0.5(2)	1.5(2)
C3	0.1300(4)	-0.0339(3)	0.2710(4)	3.5(2)	3.7(2)	6.6(2)	-0.9(1)	0.1(2)	2.1(2)
C4	0.1736(4)	0.0018(3)	0.3004(3)	3.5(2)	3.4(2)	4.3(2)	-1.4(1)	-0.6(1)	1.1(1)
C5	0.0714(4)	0.1945(3)	0.3205(3)	3.3(2)	3.7(2)	3.6(2)	-1.1(1)	-0.3(1)	1.2(1)
C6	-0.0960(4)	0.2142(3)	0.2950(3)	3.7(2)	3.9(2)	3.5(2)	-1.1(1)	-0.5(1)	1.1(1)
C7	-0.1674(4)	0.1439(4)	0.2099(3)	3.8(2)	4.4(2)	4.1(2)	-1.3(1)	-0.5(1)	0.6(1)
C21	-0.0706(5)	-0.1906(4)	0.1500(4)	5.2(2)	4.3(2)	4.5(2)	-2.1(2)	-0.9(2)	1.3(2)
C22	-0.0087(5)	-0.2020(4)	0.0373(4)	5.4(2)	6.7(3)	4.6(2)	-2.6(2)	-1.3(2)	1.0(2)
C23	-0.1540(5)	-0.3009(5)	-0.0006(4)	4.9(2)	6.2(3)	5.2(2)	-1.4(2)	-1.1(2)	-0.2(2)
C24	-0.2052(5)	-0.3485(4)	0.0777(5)	4.5(2)	3.6(2)	0.0(3)	-1.6(2)	-1.7(2)	0.5(2)
C25	-0.1971(5)	-0.2927(4)	0.1972(5)	4.8(2)	4.2(2)	7.4(3)	-1.3(2)	0.5(2)	2.0(2)
C26	-0.1304(6)	-0.1955(4)	0.2376(4)	7.0(3)	4.1(2)	4.5(2)	-2.0(2)	-0.1(2)	1.0(2)
C27	-0.2749(9)	-0.4595(9)	0.0360(8)	10.0(4)	5.1(3)	17.7(7)	-4.0(3)	-5.9(4)	2.6(4)
C31	0.2575(5)	-0.1370(3)	0.3235(4)	4.4(2)	3.5(2)	4.5(2)	-0.6(1)	-0.5(1)	1.6(1)
C32	0.2595(5)	-0.2640(4)	0.2475(4)	5.6(2)	3.9(2)	6.5(2)	-1.5(2)	-1.3(2)	1.5(2)
C33	0.4245(6)	-0.1242(4)	0.3257(5)	4.9(2)	4.9(2)	9.1(3)	-1.3(2)	-2.6(2)	2.0(2)
C34	0.2177(9)	-0.1262(6)	0.4485(5)	12.2(5)	7.0(3)	5.5(3)	-0.5(3)	0.0(3)	2.1(2)
C51	0.1335(4)	0.3036(3)	0.3707(3)	3.3(2)	3.6(2)	3.7(2)	-1.1(1)	-0.4(1)	0.0(1)
C52	0.2597(5)	0.3020(4)	0.4570(4)	4.0(2)	4.2(2)	5.6(2)	-1.4(2)	-1.1(2)	1.3(2)
C53	0.3214(5)	0.4033(4)	0.4999(4)	4.0(2)	4.0(2)	5.9(2)	-2.1(2)	-1.1(2)	0.5(2)
C54	0.2568(5)	0.5061(4)	0.4000(4)	5.4(2)	3.9(2)	6.2(2)	-2.2(2)	0.4(2)	-0.2(2)
C55	0.1275(5)	0.5112(4)	0.3772(4)	5.9(2)	3.6(2)	6.9(3)	-1.5(2)	0.3(2)	1.4(2)
C56	0.0665(5)	0.4117(4)	0.3337(4)	4.7(2)	3.9(2)	5.1(2)	-1.4(2)	-0.6(2)	1.5(2)
C71	-0.3309(4)	0.1637(4)	0.1639(3)	3.9(2)	4.7(2)	3.0(2)	-1.4(1)	-0.0(1)	1.6(1)
C72	-0.3512(7)	0.1740(6)	0.0332(4)	6.6(3)	10.5(4)	4.9(2)	-1.6(3)	-1.2(2)	3.0(3)
C73	-0.4169(6)	0.0741(5)	0.1733(5)	5.2(2)	5.0(3)	0.1(3)	-2.9(2)	-0.4(2)	2.0(2)
C74	-0.4296(5)	0.2914(5)	0.2330(5)	4.1(2)	6.7(3)	7.1(3)	-0.6(2)	-1.3(2)	0.7(2)

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **1a**. In Tab. 2 sind alle Bindungslängen enthalten, Bindungswinkel jedoch nur im und am heterocyclischen Siebenring. Die übrigen Bindungswinkel liegen im erwarteten Bereich und sind deponiert.

Sechs der sieben Torsionswinkel im Siebenring zeigen paarweise mit entgegengesetzten Vorzeichen ungefähr Spiegelsymmetrie, der siebte in der Bindung C4–C5 liegt entsprechend mit -11° in der Nähe von Null. Die angenähert vorhandene Spiegelebene verläuft demnach durch das Sauerstoffatom und den Mittelpunkt zwischen den Atomen C4 und C5. Von den beiden somit möglichen Konformationen eines Sessels und eines Bootes nimmt der Siebenring leicht verzerrte Boot-Konformation ein, wobei das Sauerstoffatom den Bug, die beiden Kohlenstoffatome C4 und C5 das Heck bilden.

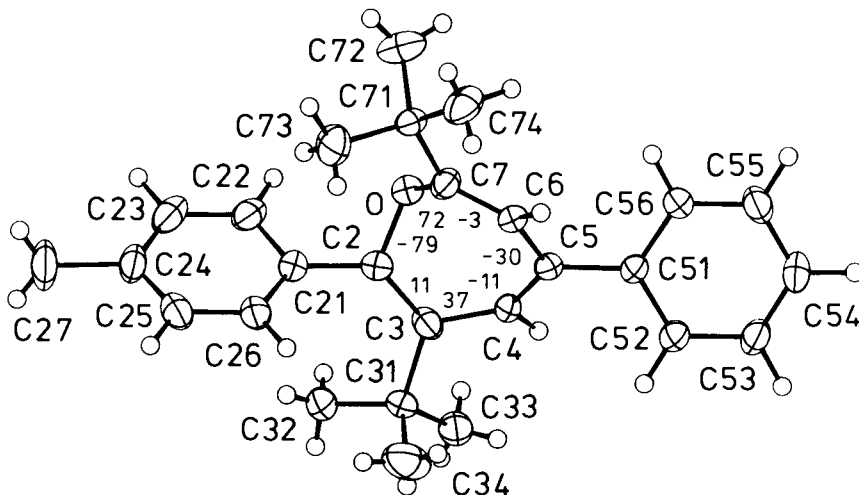
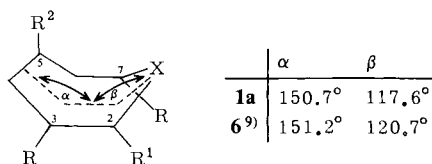


Abb. 1. Das Molekül von **1a** mit atomaren thermischen Schwingungsellipsoiden (30proz. Wahrscheinlichkeit; Programm ORTEP II¹³) und den Torsionswinkeln im Siebenring

Tab. 2. Alle Bindungslängen (pm) und die Bindungswinkel ($^{\circ}$) im und am Siebenring von **1a**. Die Standardabweichungen betragen: 0.5–0.8 pm bzw. 0.3–0.4 $^{\circ}$

		n=2	n=5			n=3	n=7
O-C2	142.4	Cn-Cn1	147.3	148.4	Cn-Cn1	156.5	151.4
C2-C3	139.3	Cn1-Cn2	138.2	139.0	Cn1-Cn2	152.3	151.9
C3-C4	142.6	Cn2-Cn3	138.2	139.5	Cn1-Cn3	153.2	150.9
C4-C5	136.7	Cn3-Cn4	136.3	135.1	Cn1-Cn4	150.6	151.5
C5-C6	144.1	Cn4-Cn5	137.3	138.5			
C6-C7	132.3	Cn5-Cn6	137.8	137.3			
C7-O	140.4	Cn6-Cn1	140.1	139.1	C24-C27	153.6	
C2-O	-C7	111.1	O-C2-C3	117.8	C2-C3-C4	118.7	
C3-C4-C5	128.0	C4-C5-C6	123.4	C5-C6-C7	125.4		
C6-C7-O	117.6	C21-C2-O	110.6	C21-C2-C3	131.5		
C31-C3-C2	124.9	C31-C3-C4	116.4	C51-C5-C4	119.3		
C51-C5-C6	117.3	C71-C7-C6	128.2	C71-C7-O	112.8		

Die Ebenen des Toly- und des Phenylringes sind gegen die Ebenen an den Atomen C2 bzw. C5 deutlich verdreht (ca. 57 bzw. 37 $^{\circ}$), so daß keine besondere Wechselwirkung der verschiedenen π -Elektronensysteme möglich ist. Die Abstände der (formalen) Doppel- und Einfachbindungen im Siebenring liegen zwischen 132.3 und 144.1 pm und zeigen damit einen gewissen Ausgleich. Die relativ große Länge von 139.3 pm für die Doppelbindung C2–C3 könnte durch die Größe der Reste an diesen Atomen verursacht sein. In einem vergleichbar substituierten Azepin, dem 1-(4-Brombenzoyl)-2-methyl-3,5,7-triphenyl-1*H*-azepin⁹⁾ (**6**), mit geringerer räumlicher Behinderung zwischen den Substituenten in 2- und 3-Stellung wurde eine Bindungslänge C2–C3 von 134.1 pm gefunden. Alle weiteren, vergleichbaren Bindungslängen stimmen in den Siebenringen der beiden Moleküle recht gut überein. Auch die meisten vergleichbaren Bindungswinkel¹⁴⁾ differieren in den beiden Molekülen nur geringfügig; es resultiert in **1a** eine um 6.7 $^{\circ}$ kleinere Winkelsumme und somit eine etwas stärker gewellte Boot-Konformation als im zitierten Azepin. Dieses wird auch aus einem Vergleich der Winkel α und β zwischen Drei- bzw. Vieratomebenen sichtbar.



MINDO/3-¹⁵⁾ und ab-initio-MO(STO-3G)-^{15,16)} Rechnungen am unsubstituierten Oxepinmolekül liefern dagegen grundsätzlich andere und zum Teil auch widersprüchliche Geometrien für den Siebenring.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

1) V. Mitteil.: H.-P. Schneider, W. Winter und A. Rieker, J. Chem. Res. (S) **1978**, 336; (M) **1978**, 3901.

2) S. Berger, G. Henes und A. Rieker, Tetrahedron Lett. **1971**, 1257.

3) A. Rieker, G. Henes und S. Berger, Chem. Ber. **108**, 3700 (1975).

4) ^{4a)} Siehe z. B. T. C. Bruice und P. Y. Bruice, Acc. Chem. Res. **9**, 378 (1976), und die dort zitierte Literatur; P. Y. Bruice und T. C. Bruice, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2023 (1976). – ^{4b)} D. Jerina, J. Daly, B. Witkop, P. Zaltzman-Nirenberg und S. Udenfriend, Arch. Biochem. Biophys. **128**, 176 (1968); D. M. Jerina, H. Ziffer und J. W. Daly, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1056 (1970). – ^{4c)} G. J. Kasperek, T. C. Bruice, H. Yagi, N. Kaubisch und D. M. Jerina, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7876 (1972). – ^{4d)} Hydrolyse in Gegenwart von Chlorid: D. L. Whalen, A. M. Ross, P. M. Dansette und D. M. Jerina, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5672 (1977).

- 5) ^{5a)} *P. Vogel, B. Willhalm und H. Prinzbach*, *Helv. Chim. Acta* **52**, 584 (1969), und dort zitierte frühere Arbeiten der Autoren. — ^{5b)} *E. Vogel und H. Günther*, *Angew. Chem.* **79**, 429 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 385 (1967), und dort zitierte frühere Arbeiten der Autoren.
- 6) *H. S.-I. Chao und G. A. Berchtold*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 898 (1981).
- 7) *D. R. Boyd und G. A. Berchtold*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3958 (1978).
- 8) *J. W. Daly, D. M. Jerina und B. Witkop*, *Experientia* **28**, 1129 (1972); *K. S. Feldman, A. McDermott und P. C. Myhre*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 505 (1979).
- 9) *H. H. Eckhardt, D. Hege, W. Massa, H. Perst und R. Schmidt*, *Angew. Chem.* **93**, 713 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 699 (1981). Wir danken Herrn Prof. Dr. *H. Perst*, Marburg, für die Überlassung des Manuskripts vor dem Druck.
- 10) *S. Berger und A. Rieker*, *Org. Magn. Reson.* **6**, 78 (1974).
- 11) *G. J. Kasperek, P. Y. Bruice, T. C. Bruice, H. Yagi und D. M. Jerina*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6041 (1973); *F.-G. Klärner und E. Vogel*, *Angew. Chem.* **85**, 864 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 840 (1973).
- 12) MULTAN-78: *P. Main*, University of York, York, England, 1978. Die Strukturlösung erfolgte anlässlich des KSAM-Workshops für direkte Methoden vom 12. – 17.12.1979 in Göttingen.
- 13) *C. K. Johnson*, ORTEP II, ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A. 1976.
- 14) *H. Perst*, Marburg, Privatmitteilung 1981.
- 15) *D. M. Hayes, S. D. Nelson, W. A. Garland und P. A. Kollman*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1255 (1980).
- 16) *G. Colot, A. Krief und J.-M. André*, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **84**, 897 (1975); diese Arbeit wird von den Autoren Lit.-Zit.¹⁵⁾ nicht erwähnt.

[233/81]