

182. 8-Oxabicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien Thermische und lichtinduzierte Isomerisierung

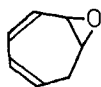
von **Peter Schiess** und **Markus Wisson**

Institut für Organische Chemie, Universität Basel

(6. VI. 74)

Summary. 8-Oxabicyclo[5.1.0]octa-2,4-diene (**1**) yields 2,4,6-heptatrienaldehyde as major primary rearrangement product upon pyrolysis in a flow system between 200 and 300°. Above 500° *o*-cresol, benzaldehyde and benzene are obtained. Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-one, 2,3- and 2,5-dihydrobenzaldehyde are shown to be intermediates in this transformation to stable aromatic products. The observed conversions can be rationalized as proceeding mostly through allowed pericyclic reaction steps with heterogeneous, acid catalysed reactions participating to a minor extent. Irradiation of **1** affords 3-oxatricyclo[4.2.0.0^{2,4}]oct-7-ene, 2,4,6-heptatrienal and 3,5-cycloheptadienone. Upon sensitized irradiation only the latter two compounds are formed.

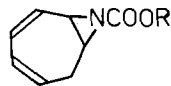
In der vorliegenden Mitteilung soll über die durch Wärme und durch Licht induzierten Umlagerungsreaktionen des kürzlich beschriebenen 8-Oxabicyclo[5.1.0]octa-2,4-diens (**1**) [1] berichtet werden. Bei dieser Untersuchung¹⁾ stand ein Vergleich der Reaktivität der Verbindung **1** mit derjenigen der homomorphen Verbindungen **2** [3] und **3** [4] im Vordergrund.



1



2



3




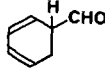
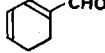
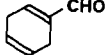
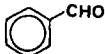
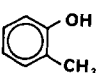

Ergebnisse der Thermolyse. – Beim Destillieren von 8-Oxabicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (**1**) durch ein geheiztes, mit Glaswolle gefülltes Pyrexrohr bei 0,1 Torr (Kontaktzeit: 0,1 Sek.) beginnt die Zersetzung bei einer Temperatur von 200°. Oberhalb von 350° lässt sich im Destillat kein Edukt mehr nachweisen. Das in der gekühlten Vorlage kondensierte Pyrolysat enthält die in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten Verbindungen in Anteilen, welche stark von der Pyrolysetemperatur abhängen. Durch Destillation und durch präparative Gas-Chromatographie liess sich das komplexe Gemisch in Fraktionen auftrennen, in welchen die Verbindungen **5** bis **14** durch Vergleich der gas-chromatographischen Retentionszeiten und der spektroskopischen Daten mit authentischen Proben identifiziert werden konnten. Die Verbindungen **5**, **8**, **9**, **13** und **15** wurden überdies durch in der Literatur beschriebene, kristalline Derivate charakterisiert.

Die Anwesenheit von 2,4,6-Heptatrienal (**4**) ergab sich aus dem NMR.-Spektrum des rohen Pyrolyсата. Dieses zeigt zwischen 9,5 und 10,2 ppm vier scharfe Dublette ($J = 7,5$ Hz), welche den Formylprotonen der vier stereoisomeren Formen von **4** zugeordnet werden können. Dem Isomeren mit dem Dublett bei 9,52 ppm entspricht

¹⁾ Vorläufige Mitteilung: s. [2].

die thermodynamisch bevorzugte (2*E*,4*E*)-Konfiguration **4d**, denn der Anteil dieses Aldehyds im Isomerengemisch nimmt zu, wenn dieses mit wässriger Säure behandelt oder in Gegenwart von Jod belichtet wird.

Tabelle 1. *Prozentuale Ausbeute an Pyrolysaten aus den Verbindungen 1, 5 und 10/11 bei verschiedenen Temperaturen aufgefangen bei -70°/0.1 Torr*

Pyrolysierte Verbindung	1								5 10/11	
	225	270	315	400	450	500	550	600	135 b)	400 600
	1	69	34	7					54	
	4	14	34 e)	27					22	
	5		3	16	2					5
	17 ^{d)}		4	13	4				2	
	6			3	40	22	4			28
	7		2	7	17	14	3			24
	8		3	3	8	11	18	7	3	8 10
	9				7	5	9	10	11	5
	10/11 ^{e)}	3	6	6	6	2			2	5
andere f)					2	6	4	1	1	5 7
Total		86	86	82	85	60	38	18	15	80 75 22

a) In %, bezogen auf die der Pyrolyse unterworfenene Verbindung; bestimmt durch GC.- und NMR.-Integration.

b) 1 Std. in CCl₄-Lösung erhitzt.

c) Stereoisomerenverhältnis: *Z,Z*:*Z,E*:*E,Z*:*E,E* = 15 : 64 : 2 : 19.

d) Struktur nicht gesichert, NMR.-Signal bei 9,58 ppm (-CHO).

e) 3,5- und 2,4-Cycloheptadienon **10** und **11** im Verhältnis 4:5 [19].

f) Benzylalkohol (1-2%) und nicht identifizierte Verbindungen.

Gas-chromatographisch gereinigtes (2*E*,4*E*)-Hepta-2,4,6-trienal (**4d**) ist ein an der Luft zersetzliches Öl (Dinitrophenylhydrazon: Smp. 140-141°), welches in Äthanol ein UV.-Maximum bei 302 nm zeigt (ϵ 30000)²⁾. Das im NMR.-Spektrum

²⁾ Für (2*E*,4*E*,6*E*)-Octatrienal wird ein UV.-Maximum bei 305 nm (ϵ 25000) angegeben [5].

des Pyrolysats nur schwach erkennbare Dublett bei 9,57 ppm ordnen wir dem (2*E*,4*Z*)-Aldehyd **4c** zu und die beiden Dublette bei 10,09 und 10,14 ppm den Isomeren **4b** und **4a** mit der (2*Z*,4*E*)- bzw. (2*Z*,4*Z*)-Konfiguration³⁾.

Aus der Tab. 1 lässt sich erkennen, dass sowohl die Heptatrienale **4** als auch die in geringer Menge gebildeten Cycloheptadienone **10** und **11** als Primärprodukte aus dem Epoxid **1** entstehen. Das Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (**5**) sowie die Dihydrobenzaldehyde **6** und **7** müssen ihrerseits aus den Aldehyden **4** hervorgehen, denn der Anteil dieser drei Verbindungen im Pyrolysat nimmt oberhalb 300° in gleichem Masse zu, wie derjenige der stereoisomeren Aldehyde **4** abnimmt.

Tabelle 2. Prozentuale Ausbeute an 600°-Pyrolysaten aus den Verbindungen **1** und **10/11** (aufgefungen bei -185°/0,1 Torr)^{a)}

Pyrolysierte Verbindung	1	10/11
Isoliertes Pyrolysat	65	77
C ₇ -Verbindungen (vgl. Tab. 1)	15	22
Benzol (12)	40	
1,3-Cyclohexadien (13)	5	53
Cyclopentadien (14)	2	
Keten (15)	2	2

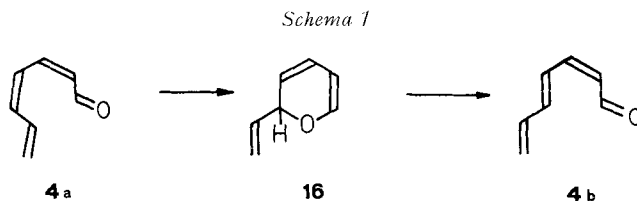
^{a)} Siehe a) Tab. 1.

Oberhalb 450° werden mehrheitlich aromatische C₇-Verbindungen wie Benzaldehyd (**8**) und *o*-Cresol (**9**) erhalten. Überdies nimmt der Anteil der bei -70° kondensierbaren Produkte im Pyrolysat ab. Statt dessen können beim Kühlen der Vorlage mit flüssigem Stickstoff die durch Spaltung von C,C-Bindungen entstandenen, niedermolekularen Bruchstücke **12**–**15** isoliert werden (Tab. 2). Ihr Anteil entspricht bei 600° etwa 50% des eingesetzten Epoxids **1**. Die thermische Fragmentierung und die Bildung thermostabiler, aromatischer C₇-Verbindungen setzt bei einer Pyrolysetemperatur von 450° ein. Beide Vorgänge müssen demnach hauptsächlich auf der Stufe der bis zu dieser Temperatur stabilen Dihydrobenzaldehyde **6** und **7** erfolgen.

Von den vier stereoisomeren Aldehyden **4** überwiegt im Pyrolysat eines der beiden (2*Z*)-Isomeren, und zwar dasjenige, welches das NMR.-Signal für das Formylproton bei 10,09 ppm zeigt³⁾. In früheren Arbeiten konnten wir zeigen, dass (2*Z*,4*Z*)-Dienaldehyde durch reversiblen Ringschluss zum valenzisomeren 2*H*-Pyran bei 80° eine unkatalysierte *cis*,*trans*-Isomerisierung der 4,5-Doppelbindung erleiden [11]. Da sich das Isomerenverhältnis der Aldehyde **4** für die zwischen 225 und 315° durchgeführten Pyrolyseversuche kaum unterscheidet, kann angenommen werden, dass sich das über das 2-Vinyl-2*H*-pyran (**16**) verlaufende Gleichgewicht zwischen **4a** und **4b** unter den Reaktionsbedingungen bereits eingespielt hat (*Schema 1*). Dem im

³⁾ Diese Zuordnung stützt sich auf die Erfahrung, dass das Signal des Formylprotons in α , β -ungesättigten Aldehyden durch *cis*-ständige Substituenten in β -Stellung infolge *Van der Waals*-Wechselwirkung nach tieferem Feld verschoben wird [6]. So liegt beispielsweise für Crotonaldehyd [7] und für β -Alkyl- [8], β -Alkenyl- [9] und α -Methyl- β -alkyl-acroleine [10] das NMR.-Signal des Formylprotons zwischen 9,3 und 9,7 ppm in den (2*E*)- und zwischen 10,0 und 10,2 ppm in den (2*Z*)-Isomeren.

Gemisch vorherrschenden Isomeren kommt demnach die (2*Z*,4*E*)-Konfiguration **4b** zu⁴⁾. Es ist aber naheliegend, die labile (2*Z*,4*Z*)-Form **4a** als Primärprodukt der Thermolyse von **1** anzunehmen, denn nur in **4a** ist die im bicyclischen Edukt vorgegebene (*Z*)-Konfiguration der C,C-Doppelbindungen enthalten.



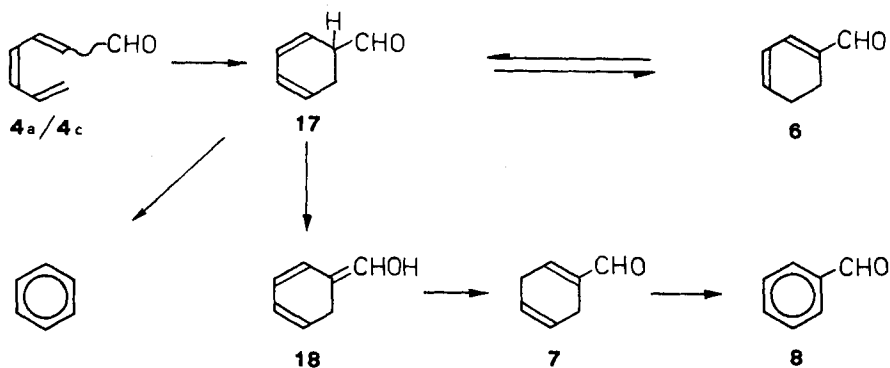
Der bei 400° als Hauptprodukt auftretende 2,3-Dihydrobenzaldehyd (**6**) muss durch 1,5-*H*-Verschiebung aus dem Isomeren **17** (Schema 2), dem Produkt eines electrocyclischen Ringschlusses der (4*Z*)-Heptatrienale **4a** und/oder **4c** hervorgegangen sein. Ein Aldehyd der Struktur **17** liess sich zwar nicht isolieren, hingegen enthielten die bei 350–400° gebildeten, destillierten Pyrolysegemische einen weiteren Aldehyd, welcher sich durch die charakteristische NMR.-Bande für das Formyl-H-Atom bei 9,58 ppm zu erkennen gab. Diesem Aldehyd könnte die Struktur **17** zukommen. Beim Versuch der präparativen Abtrennung dieser Komponente aus dem Gemisch durch Gas-Chromatographie wurde nur Benzaldehyd neben **6** und **7** erhalten. Der im Pyrolysat auftretende 2,5-Dihydrobenzaldehyd (**7**) kann nicht durch eine thermische Synchronreaktion entstanden sein. Seine Bildung erklärt sich jedoch durch einen heterogenen, säurekatalysierten Prozess über die Enolform **18** aus einem der Aldehyde **6** oder **17** (Schema 2).

Die Bildung von Benzaldehyd (**8**) durch Eliminierung von Wasserstoff aus **7** entspricht einer im Grundzustand erlaubten pericyclischen Reaktion [12]. Wie ein Kontrollversuch mit 2,5-Dihydrobenzaldehyd (**7**) zeigt, tritt diese Reaktion unter unseren Thermolysebedingungen (0,1 Sek. Kontaktdauer) ab 450° ein. Benzol, das Hauptprodukt bei 600°, kann aus **17** durch homolytische Abspaltung der Formylgruppe und anschliessende Aromatisierung des C₆-Bruchstückes entstanden sein. Als unmittelbarer Vorläufer für **17** kommt nicht nur Heptatrienal **4**, sondern auch 2,3-Dihydrobenzaldehyd **6** in Frage, denn **6** und **17** dürften durch reversible 1,5-*H*-Verschiebungen miteinander im Gleichgewicht stehen (Schema 2).

Auffallend ist die Tatsache, dass der Anteil an Benzaldehyd im Pyrolysat, nicht aber derjenige an *o*-Cresol oder Benzol oberhalb 500° wieder abnimmt. Eine Erklärung hierfür ergibt sich daraus, dass die zu Benzaldehyd führende Reaktionssequenz einen oberflächen-katalysierten Schritt (**17** → **18**) einschliesst. Für die Geschwindigkeit dieser Sequenz ist daher eine geringere Temperaturabhängigkeit zu erwarten

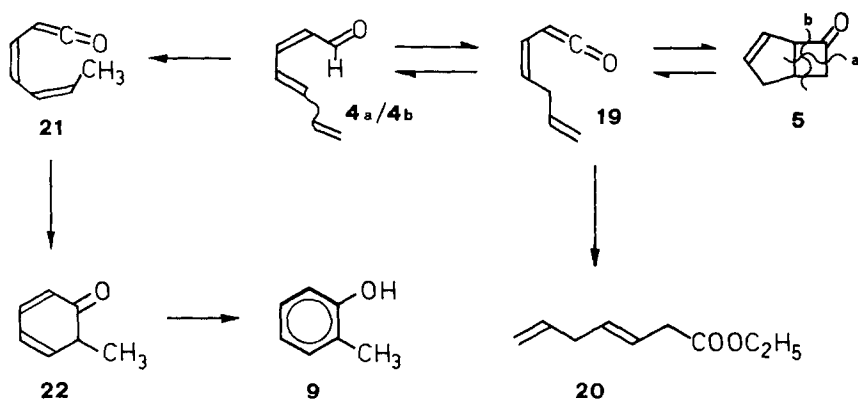
⁴⁾ Diese Überlegung wird durch die Beobachtung gestützt, dass bei der nachfolgend beschriebenen Photolyse von **1** bei 0° das Stereoisomere von **4** mit dem NMR.-Signal bei 10,14 ppm ((2*Z*,4*Z*)-Form **4a**) als Primärprodukt gebildet wird, und dass es beim Erwärmen auf 100° weiterreagiert, während die anderen Formen **4b–4d** stabil sind. Da die Lösung von **4a** bei diesem Versuch noch **1** enthielt, liess sich allerdings nicht entscheiden, ob die beobachtete Zunahme des Anteils an **4b** auf *cis,trans*-Isomerisierung von **4a** oder auf Ringöffnung von **1** zurückzuführen ist.

Schema 2



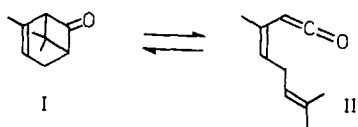
als für die von **6** oder **17** zu Benzol bzw. *o*-Cresol führenden Reaktionsfolgen, bei welchen die langsamen Teilschritte monomolekulare Prozesse darstellen.

Schema 3



Unerwartet war die Bildung des Bicycloheptenons **5** aus den Aldehyden **4**. Als Vorläufer von **5** mit intaktem C_7 -Skelett kommt das ungesättigte Keten **19** in Frage, von dem zu erwarten ist, dass es leicht unter intramolekularer Cycloaddition in **5** übergeht⁵⁾. Das Auffinden des Ketons **5** im Pyrolysat von **1** gab einen ersten Hin-

⁵⁾ Wie *Erman* kürzlich gezeigt hat [13], steht Chrysanthenon (I) beim Erwärmen auf 80° in Cyclohexan im Gleichgewicht mit dem zu **19** homologen Keten II. Dass II durch Cycloaddition das 2,4-überbrückte Cyclobutanon I liefert, während **19** ins 2,3-annelierte Cyclobutanon **5** übergeht, muss daran liegen, dass sich Ketene bei der Reaktion mit Olefinen wie elektrophile Partner verhalten, welche sich mit dem Carbonylkohlenstoffatom bevorzugt ans niedriger substituierte Ende des Olefins addieren [14].

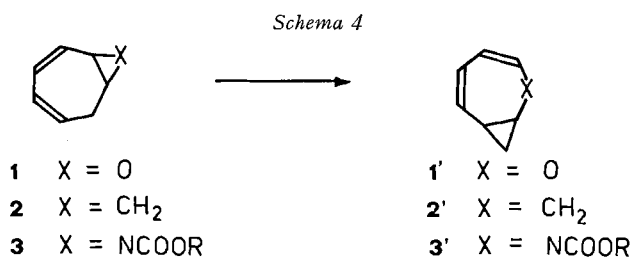


weis dafür, dass Vinylketene durch 1,5-H-Verschiebungen aus Pentadien-aldehyden nicht nur durch photochemische Anregung [15], sondern auch beim Erhitzen gebildet werden können. Inzwischen sind verschiedene weitere Beispiele für diesen Reaktionstyp gefunden worden [16]. Die Reaktionsschritte $4 \rightarrow 19 \rightarrow 5$ müssen reversibel verlaufen, denn die Pyrolyse von **5** bei 400° ergibt ein Gemisch der gleichen Zusammensetzung wie die des Epoxids **1** oder des (*E,E*)-Heptatrienals **4d** bei derselben Temperatur. Das Keton **5** reagiert demnach bevorzugt durch Lösen der Bindungen gemäss a in Schema 3⁶⁾. Im 600° -Pyrolysat des Epoxids **1** lassen sich je etwa 2% Cyclopentadien und Keten nachweisen, welche durch Spaltung des Vierringes in **5** gemäss b entstanden sein können. Da etwa 20% des Epoxids bei der Pyrolyse die Stufe des Ketons **5** durchlaufen, ergibt sich, dass eine Spaltung gemäss a gegenüber einer solchen gemäss b im *Schema 3* um einen Faktor von mindestens 10 bevorzugt ist.

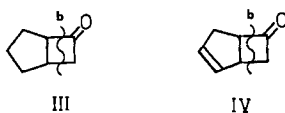
Das Auftreten des Ketens **19** liess sich schliesslich auch chemisch dadurch nachweisen, dass das Keton **5** beim Erhitzen in Äthanol auf 180° als einziges Produkt den Äthylester von Hepta-3,6-diensäure (**20**) liefert.

Für die Bildung von *o*-Cresol (**9**) wird, wie im *Schema 3* skizziert, als Zwischenprodukt das ungesättigte Keten **21** vorgeschlagen. Dieses könnte durch eine intramolekulare 1,7-Verschiebung des Aldehyd-H-atoms aus **4a** entstanden sein und dürfte leicht [18] über das Cyclohexadienon **22** *o*-Cresol liefern. Allerdings tritt *o*-Cresol im Pyrolysat erst ab 400° auf und bei dieser Temperatur ist Heptatrienal **4** nicht mehr stabil, sondern vollständig in **6** oder **7** übergegangen. Es muss daher angenommen werden, dass die über **17** verlaufende Cyclisierung $4 \rightarrow 6$ (*Schema 2*) bei hoher Temperatur einen reversiblen Prozess darstellt.

Die beiden thermisch miteinander im Gleichgewicht stehenden Cycloheptadienone **10** und **11** [19] bilden sich neben dem Hauptprodukt **4** direkt aus dem Epoxid **1**. In der vorangehenden Arbeit ist gezeigt worden [1], dass **10** in Lösung das Produkt säurekatalysierter Isomerisierung von **1** darstellt. Die Annahme ist daher naheliegend, dass **10** auch bei der Pyrolyse durch eine heterolytische, säurekatalysierte



⁶⁾ In dieser Reaktionsweise unterscheidet sich das Keton **5** charakteristisch von anderen Cyclobutanonen mit dem Bicyclo[3.2.0]octanskelett wie III und IV, welche in der Hitze ausschliesslich gemäss b zu Keten und Cyclopenten [17] bzw. Cyclopentadien [18] gespalten werden.



Reaktion aus **1** hervorgegangen ist⁷⁾. Wie den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen ist, sind die Ketone **10** und **11** bei 600° instabil und liefern neben wenig Benzaldehyd und *o*-Cresol hauptsächlich 1,3-Cyclohexadien (**13**). Die bei der Bestrahlung von **10** beobachtete Decarbonylierung zum (3*Z*)-Hexa-1,3,5-trien [23] kann demnach auch thermisch ausgelöst werden. Erwartungsgemäss [24] cyclisiert das Trien bei der hohen Reaktionstemperatur zu **13**.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das Epoxid **1** beim Erhitzen zur Hauptsache gleichartige Produkte liefert wie der zu **1** homomorphe Kohlenwasserstoff **2** [3] und wie die Verbindung **3'** [4] [21]. Die je nach Pyrolysetemperatur unter den Produkten von **1** überwiegenden Isomeren **4** bzw. **6** entsprechen in ihrer Struktur den aus **2** sich bildenden Kohlenwasserstoffen 1,3,5,7-Octatetraen bzw. Vinylcyclohexa-1,3-dien und dem aus **3'** isolierten 2-Vinyl-1,2-dihydropyridin. Überdies zerfallen bei hoher Temperatur alle drei Verbindungen **1**, **2** und **3'** zu Benzol. Die sauerstoffhaltige Verbindung **1** unterscheidet sich jedoch in ihrer Reaktivität vom Kohlenwasserstoff **2** und von der Aza-Verbindung **3'** in 3 Punkten: 1) Es treten bei der Thermolyse von **1** vermehrt heterogene, katalysierte Reaktionsschritte in Erscheinung. Bei der Bildung der Produkte **7**, **8** und **10** müssen derartige Prozesse beteiligt sein. 2) Es werden Produkte isoliert (**5** und **9**), deren Entstehung durch intramolekulare sigmatrope Verschiebung eines Aldehyd-H-Atoms unter Ketenbildung zu deuten ist. Derartige Prozesse sind bei den aus **2** hervorgehenden Kohlenwasserstoffen nicht zu beobachten⁸⁾, ob sie bei der Bildung von Folgeprodukten aus **3** beteiligt sind, ist unklar. 3) Für **1** lässt sich keine Umlagerung in die Verbindung **1'** nachweisen⁹⁾. Eine entsprechende Butadienyl-cyclopropan-Umlagerung tritt für **2** bei 110° ein [3b] und im Aza-bicyclooctadien-Derivat **3** erfolgt sie bereits bei Zimmertemperatur [4]. Die von der Natur des Dreiringes abhängende Tendenz der Verbindungen **1**, **2** bzw. **3** eine Butadienylcyclopropan-Umlagerung zu **1'**, **2'** bzw. **3'** einzugehen, widerspiegelt ähnliche Reaktivitätsunterschiede wie *cis*-divinylsubstituierte Dreiringe bei der *Cope*-Umlagerung [25]. In allen Beispielen zeigt die Oxa-Verbindung die geringste Isomerisierungsgeschwindigkeit.

Resultate der Photolyse von 1. – Beim Belichten des Epoxids **1** in Äther mit dem Licht eines Hg-Niederdruckbrenners (254 nm) tritt rasch das charakteristische UV.-Spektrum des Heptatrienaldehyds **4d** auf. Im Photolysegemisch (Tab. 3) können neben den vier stereoisomeren Aldehyden **4a–4d** 3,5-Cycloheptadienon (**10**) und Spuren von Benzaldehyd sowie zwei weitere Produkte nachgewiesen werden. Diese letzteren lassen sich gas-chromatographisch als farbloses Öl (5:1 Gemisch) abtrennen. Aufgrund der spektroskopischen Daten handelt es sich hierbei um die beiden stereoisomeren Formen von 3-Oxatricyclo[4.2.0.0^{2,4}]oct-7-en (**23**) (Schema 5).

⁷⁾ Heterogene, durch aktive Zentren an der Gefässoberfläche katalysierte Prozesse können bei der Gasphasenpyrolyse von Verbindungen mit Heteroatomen mit homogenen, thermischen Reaktionen in Konkurrenz treten [20].

⁸⁾ Anscheinend ist die Isomerisierung eines ungesättigten Aldehyds zum Keten thermodynamisch günstiger als diejenige eines konjugierten Diens zum entsprechenden Kumulen [22].

⁹⁾ Auch in Pyrolyseversuchen, bei welchen sich das Epoxid **1** erst zum Teil umgesetzt hatte, liess sich im Produkt NMR.-spektroskopisch kein **1'** nachweisen. Dieses hätte an den Signalen für die Cyclopropanprotonen zwischen 0 und 1 ppm erkannt werden müssen (Erfassungsgrenze 4%).

Das Elektronenspektrum dieser Fraktion zeigt nur Endabsorption und im IR.-Spektrum tritt die für Cyclobutene charakteristische Bande bei 3125 cm^{-1} auf [26]. Im NMR.-Spektrum ist zwischen 1,3 und 2,0 ppm die CH_2 -Gruppe im Fünfring als *AB*-Teil eines *ABXY*-Systems zu erkennen. Die vier tertiären Wasserstoffatome zeigen ein komplexes Multipllett zwischen 3,2 und 3,6 ppm, und die olefinischen Protonen erscheinen je als ein leicht verbreitertes Dublett bei 5,9 und 6,3 ppm mit der für Vierringe typischen, kleinen Kopplungskonstanten von 2,5 Hz. Die zu etwa 20% im Gemisch enthaltene, isomere Verbindung zeigt Signale im gleichen Bereich wie die Hauptkomponente. So findet sich insbesondere zwischen 6,0 und 6,2 ppm ein weiteres *AB*-Signal geringer Intensität.

Die spektralen Daten lassen keinen Rückschluss auf die Stereochemie des überwiegend gebildeten Isomeren der Struktur **23** zu. Aus den zu **1** homomorphen Verbindungen **2** [26] und **3'** [4a] sowie aus weiteren Verbindungen mit dem gleichen Molekelgerüst [27] entsteht beim Belichten jeweils nur eine einzige stereoisomere Form mit dem Tricyclo[4.2.0.0^{2,4}]octangerüst, welcher die *syn*-Konfiguration zukommt. Unter der Annahme, dass die lichtinduzierte Cyclisierung von **1** ähnlich abläuft wie diejenige von **2** und **3'**, können wir dem im Photolysat von **1** überwiegenen Isomeren von **23** auch die *syn*-Konfiguration zuordnen.

Tabelle 3. *Photolyseprodukte von 8-Oxabicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien 1^{a)} b)*

Lösungsmittel	4^{c)}	10	23^{d)}	andere ^{e)}
Äther	50–65	10–15	20–25	5–10
Aceton	70–85	5–10	–	10–15

a) Hg-Niederdruckbrenner (254 nm), Umsetzung zwischen 10 und 90%.

b) Gebildete C_7 -Produkte im destillierten Photolysat (Ausbeute 40–90%); in %, bestimmt durch GC.- und NMR.-Integration.

c) Stereoisomerengemisch, vgl. Tab. 4.

d) Zwei stereoisomere Formen im Verhältnis 5:1.

e) Benzaldehyd, 2,4-Cycloheptadienon (**11**) und nicht identifizierte Produkte.

Bei längerer Photolysezeit herrscht im Gemisch der stereoisomeren Aldehyde das (*E,E*)-Isomere **4d** vor. Bei kurzer Belichtung und geringer Umsetzung von **1** wird jedoch bevorzugt die (*Z,Z*)-Form **4a** gebildet (Tab. 4). Diese kann demnach neben **10** und **23** als photochemisches Primärprodukt von **1** angesehen werden.

Tabelle 4. *Stereochemie der durch Photolyse von 1 entstehenden 2,4,6-Heptatrienale (4)^{a)}*

Lösungsmittel	Umsetzung %	<i>Z,Z</i>	<i>Z,E</i>	<i>E,Z</i>	<i>E,E</i>
Äther	5	46	4	12	38
	10	33	4	12	51
	70	10	2	13	75
Aceton	70	–	–	19	81

a) In %, bestimmt durch Integration der Formylsignale im NMR.-Spektrum (vgl. Fussnote 4).

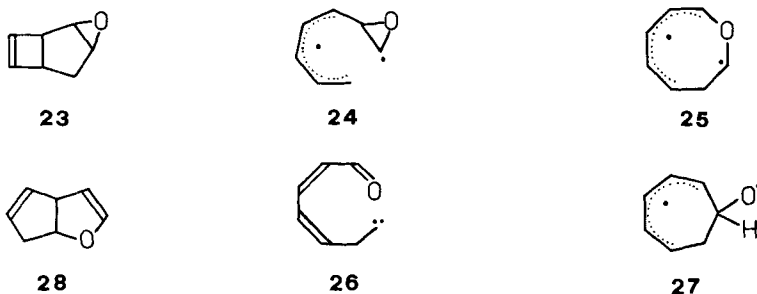
Belichtungsversuche mit dem durch Pyrexglas filtrierten Licht eines Hg-Hochdruckbrenners liefern neben wenig, aus 3,5-Cycloheptadienon (**10**) entstandenem

[23] 1,3,5-Hexatrien nur polymere Produkte. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die aus **1** sich bildenden Carbonylverbindungen **4** und **10** photolabil sind und im langwelligen UV.-Bereich viel stärker absorbieren als **1**.

Beim Belichten in Aceton mit einem Hg-Niederdruckbrenner (254 nm) treten die Aldehyde **4** und das Keton **10** als alleinige Photoprodukte auf. Aus der Abwesenheit der tricyclischen Verbindungen **23** im Produktgemisch dieses Sensibilisierungsversuches ist zu folgern, dass **23** wahrscheinlich aus einem angeregten Singulettzustand von **1** entsteht, während sich **4** und **10** über einen Triplettzustand von **1** bilden können. Die Möglichkeit aber, dass bei der Belichtung in Äther nicht nur **23**, sondern auch **4a** und **10** aus einem angeregten Singulett von **1** hervorgehen, kann nicht ausgeschlossen werden.

Die Photoreaktivität der Verbindung **1** gleicht derjenigen der homomorphen Verbindungen **2** [26] und **3'** [4a] insofern, als in allen drei Fällen ein aus einem Singulettzustand erfolgender Ringschluss zum Tricyclo[4.2.0.0^{2,4}]octangerüst zu beobachten ist. Allerdings ist diese Isomerisierung für **2** und **3'** die bevorzugte Reaktionsweise, während sie für **1** nur zu ungefähr 20% mit anderen Prozessen zu konkurrieren vermag.

Schema 5



Das Verhalten der Verbindung **1** bei der Photolyse ist geprägt durch die bereits bei der Thermolyse in Erscheinung tretende, hohe Tendenz zur Ringöffnung. Falls zwischen dem angeregten Zustand von **1** und dem Hauptprodukt **4a** ein reaktives, instabiles Zwischenprodukt durchlaufen wird, so muss in diesem die in **4a** zu beobachtende *cis*-Konfiguration der C,C-Doppelbindungen fixiert sein. Von den als biradikalische oder carbenoide Zwischenstufen diskutierbaren Strukturen **24–27** fällt somit **24** ausser Betracht. Das Auftreten des Biradikals **25** bei der Photolyse von **1** ist unwahrscheinlich, müsste es doch mindestens teilweise zu **28** cyclisieren¹⁰⁾, einer Verbindung, welche im Photolysat nicht gefunden wurde. Als Vorläufer von **4a** ist das durch eine Spaltung zweier Bindungen des Epoxidringes in **1** entstehende carbenoide Zwischenprodukt **26** in Betracht zu ziehen. Ein derartiger Zerfall in Carben und Carbonylverbindung wird bei der Photolyse aryl-substituierter Epoxide beobachtet [29]. Schliesslich könnte **4a** auch aus dem Biradikal **27** hervorgegangen sein. Dieses kommt gleichzeitig als plausibler Vorläufer für 3,5-Cycloheptadienon (**10**) in Frage [28].

¹⁰⁾ Ein bicyclisches Photoprodukt mit dem [3.3.0]-Skelett von **28** tritt bei der Photolyse von **3'** [4a], nicht aber bei derjenigen von **2** [26] auf.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt 2.396.70) sowie der Firma *Ciba-Geigy AG*, Basel für ihre grosszügige Unterstützung dieser Untersuchung.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. – Zur Gas-Chromatographie wurden folgende Apparate verwendet: Für analytische Untersuchungen: *Perkin-Elmer*, Typ F11 (2 m × 4 mm, 10% Carbowax 20M auf Chromosorb W). Für präparative Trennungen: *Varian-Aerograph*, Autoprep 700 (6 m × 9 mm, 30% Carbowax 20M auf Chromosorb W). Für andere Angaben, s. [1].

2. Thermolyseversuche. – Zur Thermolyse wurden die Verbindungen durch ein senkrecht stehendes, mit Glaswolle gefülltes und elektrisch geheiztes Pyrexrohr von 40 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser destilliert. Das Pyrolysat wurde bei -80° (Aceton/Trockeneis) oder bei -185° (flüssiger Stickstoff) kondensiert. Aus Destillationsgeschwindigkeit, Druck und Volumen des Pyrolyserohrs liess sich eine mittlere Verweilzeit im heissen Rohr von 0,05–0,2 Sek. abschätzen. Im Folgenden werden zwei repräsentative Versuche beschrieben.

2.1. *Pyrolyse von 1 bei 315°*. Nach beendeter Destillation von 2,05 g 8-Oxabicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (**1**) bei 0,05 Torr durch das auf 315° erhitzte Pyrolyserohr wurde die Apparatur mit Stickstoff belüftet. Das bei -80° kondensierte Pyrolysat (1,99 g) lieferte durch Destillation bei 60–100°/12 Torr 1,69 g eines leicht gelben, stechend riechenden Öls, dessen NMR.-Spektrum die folgenden Signale für die Formylprotonen der isomeren 2,4,6-Heptatrienale **4** zeigte: 10,14 (**4a**), 10,09 (**4b**), 9,57 (**4c**) und 9,52 (**4d**) je als *d* ($J = 7,5$ Hz) im Intensitätsverhältnis 15:60:2:23. Gas-chromatographisch liessen sich die folgenden Fraktionen abtrennen (Ofentemperatur: 125°):

1) 130 mg Öl (Retentionszeit: 45 Min.), gas-chromatographisch einheitlich, identifiziert mit authentischem Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (**5**) [30]. Dinitrophenylhydrazon: Gelb-orange Blättchen, Smp. 150–151,5° (Lit. [30] Smp. 149–151°).

2) 187 mg Öl (Retentionszeit: 78 Min.), enthaltend 32% Benzaldehyd, 8% 3,5- und 2,4-Cycloheptadienon (**10** und **11**) [31] und 60% 2,3-Dihydrobenzaldehyd (**6**) [32].

3) 156 mg Öl (Retentionszeit: 87 Min.), das je 10–14% Benzaldehyd, **6** und **10/11** neben 62% 2,5-Dihydrobenzaldehyd (**7**) [33] enthielt.

4) 65 mg Öl (Retentionszeit: 108 Min.) bestehend aus fast einheitlichem **4d**.

Die Verbindungen in den nicht einheitlichen Fraktionen 2 und 3 wurden identifiziert durch Vergleich der IR.- und NMR.-Spektrn dieser Fraktionen sowie der gas-chromatographischen Retentionszeiten der Komponenten mit denjenigen authentischer Vergleichsproben der reinen Substanzen.

2.2. *Pyrolyse von 1 bei 600°*. Nach beendeter Pyrolyse von 1,05 g **1** wurde das bei -185° kondensierte Pyrolysat durch langsames Erwärmen bei 0,01 Torr in eine auf -185° gekühlte Vorlage destilliert. Der zwischen -185° und -80° übergehende Anteil wurde mit einer ätherischen Lösung von Anilin versetzt. Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur und Auswaschen mit 2N Salzsäure liessen sich 26 mg farblose Kristalle vom Smp. 114–115° isolieren (Misch.-Smp. mit Acetanilid: 114–115°).

Zwischen -80° und -25° destillierten 370 mg eines farblosen Öls, das nach dem Gas-Chromatogramm Cyclopentadien (4%), 1,3-Cyclohexadien (10%) und Benzol (80%) enthielt. Das Benzol wurde abgetrennt und durch sein UV.-Spektrum identifiziert.

200 mg dieser Fraktion wurden mit 100 mg Tetracyanoäthylen in 5 ml Acetonitril versetzt. Nach 10 Min. bei 25° wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Chloroform an Kieselgel chromatographiert. Es wurden 45 mg Festkörper eluiert. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton/Chloroform lieferte farblose Nadeln vom Smp. 257–259°. Misch.-Smp. mit 5,5,6,6-Tetracyano-bicyclo[2.2.2]oct-2-en [34] 257–259°; IR.-Spektrum deckungsgleich¹¹⁾.

Der Rückstand lieferte nach Destillation bei 12 Torr und 60–110° 182 mg farbloses Öl, das nach dem Gas-Chromatogramm *o*-Cresol (70%), Benzaldehyd (25%) und wenig Benzylalkohol (2%) enthielt. Mit 2N Natronlauge liessen sich 120 mg *o*-Cresol abtrennen. 3,5-Dinitrobenzoat: Smp. 136–137° (Misch.-Smp. 136–138°).

¹¹⁾ Über den Smp. dieser Verbindung liegen divergierende Angaben vor [34].

2.3. *Thermolyse des Ketons 5 in Äthanol.* Eine Lösung von 0,70 g Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on [30] in 50 ml abs. Äthanol wird im Autoklaven während 2 Std. auf 180° erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand liefert nach gas-chromatographischer Reinigung 142 mg Hepta-3,6-diensäureäthylester als farbloses Öl vom Sdp. 80–90°/14 Torr. – IR. (Film): 1735, 1163, 1030, 1000, 912. – NMR. (CCl₄): 1,24 t, 3H und 4,10 q, 2H (J = 7 Hz) (OCH₂CH₃); 2,82 br t, 2H (J = 6 Hz) (H₂C(5)); 3,02 d, 2H (J = 5 Hz) (H₂C(2)); 4,9–5,2 m, 2H (H₂C(7)); 5,4–6,0 m, 3H (Vinyl-H). – MS: M⁺ bei 154,0993. Ber. für C₆H₁₄O₂: 154,1000.

3. **Photolyseversuche.** – Die Belichtungsversuche wurden mit einer Tauchlampe Hanau TNK 6/20 (Hg-Niederdruckbrenner, >90% Emission bei 254 nm) unter Stickstoffspülung durchgeführt. Es wurde durch ein mit Luft gekühltes doppelwandiges Quarzeinsatzrohr belichtet und von aussen mit Eis gekühlt.

3.1. *Photolyse von 1 in Äther.* Eine Lösung von 1,66 g **1** in 600 ml abs. Äther wurde während 6 Std. bei 0° belichtet. Das Lösungsmittel wurde über eine 20 cm Raschigringkolonne entfernt und der Rückstand bei 60–110°/12 Torr im Kugelrohr destilliert. Das Destillat, 752 mg eines farblosen Öls, hatte nach Gas-Chromatogramm und NMR.-Spektrum die folgende Zusammensetzung: Edukt **1** (11%), **23** (23%), **10/11** (15%), **4** (47%) und Benzaldehyd (4%). Gas-chromatographisch wurde die Komponente mit der kürzesten Retentionszeit abgetrennt: 75 mg farbloses Öl, Sdp. 50–70°/12 Torr, enthaltend die stereoisomeren 3-Oxabicyclo[4.2.0.0^{2,3}]oct-7-ene (**23**) im Verhältnis 5:1. – IR. (Film): 1300, 1035, 840, 765, 740. – NMR. (CCl₄): 1,50 d × d × d, 1H (J = 2, 9, 13 Hz) und 1,85 d × d, 1H (J = 3, 13 Hz) (H₂C(5)); 3,2–3,6 m, 4H (H(1), H(2), H(4), H(6)); 5,87 d und 6,14 d, 2H (J = 2,5 Hz) (CH=CH).

3.2. *Photolyse von 1 in Aceton.* Eine Lösung von 200 mg **1** in 700 ml Aceton wurde während 4 Std. bei 0° belichtet (Umsetzung 66%). Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde zum Entfernen des Edukts [1] in 20 ml Tetrahydrofuran aufgenommen und mit 10 ml 0,1 N Schwefelsäure versetzt. Nach 15 Min. wurde mit Pentan extrahiert. Die Pentanlösung wurde mit Hydrogencarbonatlösung gewaschen und getrocknet. Sie enthielt **4c** und **4d** im Verhältnis 1:4. Es wurde auf 180 ml verdünnt, mit 5 mg Jod versetzt und 30 Min. bei 0° bestrahlt. Nach Waschen mit Thiosulfat-Lösung und Hydrogencarbonat-Lösung, Trocknen und Einengen wurde im Kugelrohr bei 50–80°/12 Torr destilliert: Das Destillat, 55 mg farbloses Öl enthaltend 2E, 4E, 6-Heptatrienal (**4d**) (85%), 2E, 4Z, 6-Heptatrienal (**4c**) (6%) sowie Spuren von **10/11** (5%) und Benzaldehyd (4%) zeigte die folgenden spektralen Eigenschaften: UV. (Äther): 298 (31 500), 288 (32 500); (C₂H₅OH): 302 (30 000). – IR. (Film): 2820, 2730, 1678, 1615, 980, 915. – NMR. (CCl₄): 5,3–5,7 m, 2H (H₂C(7)); 6,08 d × d, 1H (J = 7,5, 15 Hz) (H(2)); 6,2–6,7 m, 3H (H(4), H(5), H(6)); 7,00 d × d, 1H (J = 10, 15 Hz) (H(3)); 9,48 d, 1H (J = 7,5 Hz) (H(1)).

Dinitrophenylhydrazon: Nach chromatographischer Reinigung mit Benzol an Kieselgel und Umkristallisation aus Äthylacetat/Methanol: Dunkelrote Nadeln vom Smp. 140–141°. – UV. (CHCl₃): 396 (41 000), 316 (18 000), 266 (17 000). – NMR. ((CD₃)₂SO): 5,3–5,6 m, 2H (C=CH₂); 6,3–7,0 m, 5H (–CH=); 8,42 d, 1H (J = 8 Hz) (CH=N); 7,94 d, 1H (J = 9 Hz); 8,40 d × d, 1H (J = 2, 9 Hz); 8,87 d, 1H (J = 2 Hz) (Aryl-H); 11,45 s, 1H (NH).

C₁₃H₁₂N₄O₄ (288,27) Ber. C 54,16 H 4,20 N 19,44% Gef. C 54,07 H 4,42 N 19,29%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Schiess & M. Wisson, *Helv.* 57, 980 (1974).
- [2] P. Schiess & M. Wisson, *Tetrahedron Letters* 1971, 2389.
- [3] a) W. v. E. Doering & W. R. Roth, *Tetrahedron* 19, 715 (1963); b) W. Grimme & W. v. E. Doering, *Chem. Ber.* 106, 1765 (1973).
- [4] a) L. A. Paquette & R. J. Haluska, *Chem. Commun.* 1968, 1370; *J. org. Chemistry* 35, 132 (1970); b) W. H. Okamura, W. H. Snider & T. J. Katz, *Tetrahedron Letters* 1968, 3367.
- [5] H. Hosoya, J. Tanaka & S. Nagakura, *Tetrahedron* 18, 859 (1962); N. Sörensen, *Liebigs Ann. Chem.* 546, 57 (1951).
- [6] L. M. Jackman & S. Sternhell, 'Application of NMR. Spectroscopy in Organic Chemistry', Pergamon Press, Oxford, 2nd. Ed. (1969), p. 184ff.
- [7] D. E. McGreer & B. D. Page, *Can. J. Chemistry* 47, 866 (1969).

- [8] R. J. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 92, 4978 (1970).
- [9] a) A. Viola & J. H. MacMillan, J. Amer. chem. Soc. 92, 2404 (1970); b) P. Schiess & P. Radimerski, Angew. Chem. 84, 345 (1972).
- [10] K. C. Chan, R. A. Jewell, W. H. Nutting & H. Rapoport, J. org. Chemistry 33, 3382 (1968); A. F. Thomas, Chem. Commun. 1968, 1657; 1949, 46; J. Amer. chem. Soc. 91, 3281 (1969).
- [11] P. Schiess & H. L. Chia, Helv. 52, 485 (1970); P. Schiess, R. Seeger & Ch. Suter, Helv. 53, 1713 (1971); P. Schiess, Helv. 55, 2365 (1972).
- [12] I. Fleming & E. Wildsmith, Chem. Commun. 1970, 223.
- [13] W. F. Erman, J. Amer. chem. Soc. 89, 3828 (1967); 97, 779 (1969).
- [14] R. B. Woodward & R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 863 (1969).
- [15] P. Schiess & Chr. Suter, Helv. 54, 2636 (1971).
- [16] P. Schiess & P. Radimerski, Angew. Chem. 84, 345 (1972).
- [17] A. T. Cocks & K. W. Egger, J. chem. Soc. Perkin II 1972, 2014.
- [18] K. W. Egger & A. T. Cocks, J. chem. Soc. Perkin II 1972, 211.
- [19] A. P. terBorg & H. Kloosterziel, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 82, 1189 (1963).
- [20] R. W. Thies & L. E. Schick, J. Amer. chem. Soc. 96, 456 (1974); W. Reusch, D. F. Anderson & C. K. Johnson, *ibid.* 90, 4988 (1968).
- [21] W. H. Okamura, Tetrahedron Letters 1969, 4717.
- [22] P. Schiess & P. Radimerski, Chimia 26, 652 (1972).
- [23] D. I. Schuster, B. R. Scholnick & F. T. H. Lee, J. Amer. chem. Soc. 90, 1300 (1968); O. L. Chapman, D. J. Pasto, G. W. Borden & A. A. Griswold, *ibid.* 84, 1220 (1962).
- [24] K. E. Lewis & H. Steiner, J. chem. Soc. 1964, 3080.
- [25] W. Grimme & K. Seel, Angew. Chem. 85, 514 (1973).
- [26] W. R. Roth & B. Peltzer, Liebigs Ann. Chem. 685, 56 (1965).
- [27] L. A. Paquette & O. Cox, J. Amer. chem. Soc. 89, 5633 (1967).
- [28] D. R. Paulson, F. Y. N. Tang & R. B. Sloan, J. org. Chemistry 38, 3967 (1973).
- [29] a) N. Bertoniere & G. W. Griffin in 'Organic Photochemistry' 3, 115, O. L. Chapman ed., M. Dekker, New York (1973); b) R. S. Becker, R. O. Bost, J. Kolc, R. N. Bertoniere, R. L. Smith & G. W. Griffin, J. Amer. chem. Soc. 92, 1302 (1970).
- [30] D. I. Schuster, M. Axelrod & J. Auerbach, Tetrahedron Letters 1963, 1911.
- [31] D. I. Schuster, J. M. Palmer & S. C. Dickerman, J. org. Chemistry 31, 4281 (1966).
- [32] W. Langenbeck, G. Losse & H. J. Raderecht, Pharm. 7, 831 (1952).
- [33] A. J. Birch, P. Hextall & S. Sternhell, Austral. J. Chemistry 7, 256 (1954).
- [34] W. J. Middleton, R. E. Heckert, E. L. Little & C. G. Krespan, J. Amer. chem. Soc. 80, 2783 (1958); C. A. Stewart, J. org. Chemistry 28, 3320 (1963).

183. Etude de la réactivité de la fonction carbonyle avec le cétène en présence d'un alcoxyde de titane

1ère communication

Nouvelle méthode de synthèse de β -hydroxyesters

par Laurent Vuitel et André Jacot-Guillarmod

Institut de chimie de l'Université,
Av. de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel

(23. I. 73)

Summary. A new synthesis of β -hydroxyesters involving a reaction between a carbonyl compound, ketene and an alkyl-orthotitanate is described.

The following carbonyl compounds have been studied: aldehydes, ketones, α -diketones, α - or γ -ketoesters. A reaction mechanism is proposed.