

138. Cheletrope Reaktion vinyloger Enollactone

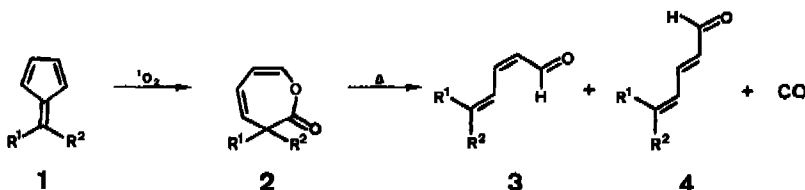
von Werner Skorjanetz und Günther Ohloff

Firmenich SA, Forschungslaboratorium, 1211 Genf 8

(1. V. 75)

Summary. Gasphase thermolysis above 220° of 2(3*H*)-oxepinones **2** and 2(3*H*)-furanones **5** gives carbon monoxide and the corresponding unsaturated carbonyl compounds **3**, **4** and **6**. The preparative value of these cheletropic processes is demonstrated.

Im Verlaufe unserer Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften substituierter Oxepinonderivate **2** widmeten wir unsere besondere Aufmerksamkeit dem thermischen Verhalten dieser Verbindungsklasse [1]. Wie wir nämlich fanden, gehen



diese durch Photooxygenierung entsprechender Fulvene **1** leicht zugänglichen Enollactone **2** [1] [2] in der Gasphase oberhalb 220° glatt in konjugierte Dienaldehyde vom Typ **3** und **4** über. Die Konfiguration der Reaktionsprodukte hängt dabei im wesentlichen von der Pyrolysetemperatur ab. So führt die Gasphasenpyrolyse von 3,3-Dimethyl-2(3*H*)-oxepinon (**2**; R¹ = R² = CH₃) bei 450°/0,5 Torr in 94proz. Ausbeute zu einem 1:1-Gemisch von (2*Z*)- und (2*E*)-5-Methylhexa-2,4-dien-1-al (**3** bzw. **4**; R¹ = R² = CH₃), das durch präparative Gas-Chromatographie leicht aufgetrennt werden kann. Bei einer Reaktionstemperatur von 500° isoliert man nur noch den *trans*-Aldehyd (**4**; R¹ = R² = CH₃), während bei 400° die überwiegende Menge des Reaktionsproduktes aus der *cis*-Verbindung (**3**; R¹ = R² = CH₃) besteht.

Die Struktur der beiden Aldehyde **3** und **4** (R¹ = R² = CH₃) geht aus ihren spektroskopischen Daten hervor. In den ¹H-NMR.-Spektren können alle Signale den entsprechenden Protonen zugeordnet werden. In Übereinstimmung mit Befunden von Thomas & Ozainne [3] erscheint das Aldehydproton der *cis*-Verbindung **3** bei wesentlich tieferem Feld als das Aldehydproton des *trans*-Aldehyds **4** (10,32 ppm gegenüber 9,58 ppm).

Das durch Photooxygenierung von 6-Methyl-6-phenyl-fulven (**1**; R¹ = C₆H₅; R² = CH₃) erhaltene kristalline Enollacton **2** (R¹ = C₆H₅; R² = CH₃) [2] wurde ebenfalls einer thermischen Gasphasenreaktion bei 400°/15 Torr unterworfen. Dabei entsteht in 89proz. Ausbeute ein Pyrolysegemisch, das nach säulenchromatographi-

scher Auftrennung neben 10% Ausgangsmaterial und 10% eines Gemisches von Nebenprodukten aus den beiden Aldehyden **4** ($R^1 = C_6H_5$; $R^2 = CH_3$ bzw. $R^1 = CH_3$; $R^2 = C_6H_5$) besteht. (2*E*,4*E*)-5-Phenylhexa-2,4-dien-1-al (**4**: $R^1 = CH_3$; $R^2 = C_6H_5$) als das thermodynamisch stabilere Produkt wird im Reaktionsgemisch in grösseren Mengen angetroffen als das entsprechende 2*E*,4*Z*-Isomere (**4**: $R^1 = C_6H_5$; $R^2 = CH_3$). Struktur und Konfiguration der neuen Aldehyde konnten aus ihren spektroskopischen Daten abgeleitet werden. Wir haben uns weder mit der Optimierung der Umsetzung von **2** ($R^1 = C_6H_5$; $R^2 = CH_3$) noch mit Nebenprodukten der Pyrolyse beschäftigt.

Die glatte Decarbonylierung der Enollactone **2** unter primärer Bildung der Aldehyde **3** verläuft offenbar in einem Synchronprozess. Reaktionen dieser Art gehören zur Familie cheletroper Reaktionen [4]. 3,5-Cycloheptadienon als das unseren Edukten **2** am nächsten stehende bekannte Modell zerfällt bei der Photolyse in Hexatrien und Kohlenmonoxyd [5]. Die thermische Fragmentierung von **2** ist als die vinyloge Variante der Pyrolyse substituierter 2(3*H*)-Furanone anzusehen [6]. So konnte z. B. Angelicalacton **5** ($R = CH_3$) sowohl auf thermischem [6a] als auch auf photochemischem Wege [6b] unter Decarbonylierung in Methylvinylketon **6** ($R = CH_3$) übergeführt werden.



Eigene Untersuchungen in der Gasphase bestätigen diesen Befund. α -Angelicalacton **5** ($R = CH_3$) lieferte bei 475°/15 Torr in 75proz. Ausbeute reines Methylvinylketon **6** ($R = CH_3$), während 5-Phenyl-2(3*H*)-furanon (**5**: $R = C_6H_5$) bei 450° unter Normaldruck praktisch quantitativ (94%) in Phenylvinylketon (**6**: $R = C_6H_5$) übergeführt werden kann.

Experimenteller Teil

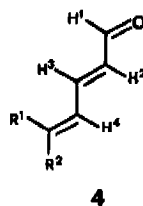
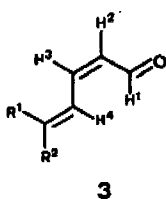
(unter Mitarbeit von G. Buffler)

Allgemeines vgl. [7].

Darstellung der 2(3H)-Oxepinone 2. – a) *Verbindung 2* ($R^1 = R^2 = CH_3$) vgl. [1]. b) *3-Methyl-3-phenyl-2(3H)-oxepinon* (**2**: $R^1 = CH_3$; $R^2 = C_6H_5$) [2]. 8 g (0,048 mol) 6-Methyl-6-phenyl-fulven (**1**: $R^1 = CH_3$; $R^2 = C_6H_5$) [8] wurden in 150 ml Methylenchlorid gelöst und in Gegenwart von 100 mg Hydrochinon und 100 mg Hämätoporphyrin bei 15° photooxygeniert. Nach Aufnahme von 1280 ml (112%) Sauerstoff blieb die Reaktion stehen. Die Reaktionslösung reagierte nicht peroxidisch (Kaliumjodid/Eisessig). Man dampfte das Lösungsmittel i. V. (10 Torr, 35°) ab. Das zurückbleibende dunkelbraune Öl wurde im Kugelrohr bei 150–170°/0,5 Torr destilliert. 3,7 g gelbes Destillat, das z. T. kristallisierte. Nach Umkristallisieren aus Petroläther (30–50°) erhielt man 3 g farblose Kristalle (31%); Smp. 77/78° (Lit. [2] 77/78°). – IR. (85°): 3480 w, 3020 m, 2990 m, 2940 w, 1940 w, 1870 w, 1742 s, 1640 m, 1600 m, 1490 m, 1442 m, 1380 m, 1332 w, 1260 s, 1200 m, 1152/1137 Dublett s, 1088 s, 1040 s, 1000 w, 975 m, 918 m, 880 w, 858 m, 788 m, 760 s, 718 s, 697 s. – NMR. (CCl₄, 60 MHz): 7,1/br. s/5 H: aromatische Protonen; zwischen 6,4 und 5,3/ m/4 H: olefinische Protonen; 1,69 ppm/s/3 H: – CH₃. – MS.: 200 (*M*⁺, 29), 157 (100), 129 (45), 130 (42), 143 (24), 172 (16,6), 115 (16,0), 128 (12,9), 158 (11,1), 77 (11,1), 51 (10,4), 95 (9,2), 39 (9,2), 141 (8,6), 171 (7,9), 142 (5,5), 103 (4,9). Aldehyde wurden durch präparative Gas-Chromatographie (1 m, Carbowax, 110°) isoliert.

(2Z)-5-Methylhexa-2,4-dienal (**3**: $R^1 = R^2 = CH_3$)¹: Farbloses Öl, $n_D^{20} = 1,5484$. - IR.: 3300 w, 3030 w, 2980 w, 2900 m, 2840 w, 2720 w, 2000 w, 1668 s, 1632 s, 1570 m, 1440 s, 1388 s, 1370 w, 1235 s, 1202 m, 1136 s, 1070 m, 1000 s, 967 w, 930 m, 853 m, 828 m, 770 s. - NMR.: Vgl. Tabelle. - MS.: 110 (M^+ , 6,5), 95 (100), 41 (30), 29 (26), 67 (24), 27 (11,4), 53 (10,9), 79 (7,1), 80 (6,5), 96 (5,4), 78 (5,4), 65 (5,4), 55 (4,9), 40 (4,5), 29 (4,5), 51 (3,8). - UV.: 295 (18000).

Tabelle. NMR.-spektroskopische Daten der 5-Methyl- bzw. 5-Phenylhexa-2,4-dienale (90 MHz, in $CDCl_3$)



Verbindung	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	R ¹	R ²
3 $R^1 + R^2 = CH_3$	10,25/d(8)	5,80/dx d(11; 8)	7,28/dx d(11; 12)	6,81/d(12)	1,99/s	1,94/s
4 $R^1 + R^2 = CH_3$	9,59/d(8)	6,06/dx d(14; 8)	7,43/dx d(11; 14)	6,17/d(11)	1,97/s	1,97/s
4 $R^1 = C_6H_5, R^2 = CH_3$	9,44/d(8)	6,18/dx d(15; 8)	ca. 7,4	6,46/d(11)	ca. 7,4/m	2,28/s
4 $R^1 = CH_3, R^2 = C_6H_5$	9,69/d(8)	6,30/dx d(15; 8)	ca. 7,5	6,76/d(12)	ca. 7,5/m	2,38/d (ca. 1,5)

(2E)-5-Methylhexa-2,4-dienal (**4**: $R^1 = R^2 = CH_3$) [9-11]: Farbloses Öl, $n_D^{20} = 1,5600$; $d_4^{20} = 0,9042$ g/cm³. - IR.: 3300 w, 2930 m, 2800 m, 2700 m, 2250 w, 1680 s, 1630 s, 1599 w, 1440 s, 1375 m, 1342 m, 1247 m, 1177 s, 1023 s, 1042 w, 1006 m, 980 s, 960 w, 872 m, 820 w, 737 w. - NMR.: Vgl. Tabelle. - MS.: 110 (M^+ , 16,9), 95 (100), 39 (39), 41 (38), 67 (34), 27 (18,5), 53 (16,3), 79 (12,1), 80 (10,0), 29 (9,2), 65 (9,0), 77 (8,4), 51 (7,4), 55 (6,9), 40 (6,9), 96 (5,5), 38 (4,5). - UV.: 288 (30000). 2,4-Dinitrophenylhydrazon Smp. 198-200° (Lit. [9] 200-202°).

(2E,4Z)-5-Phenylhexa-2,4-dienal (**4**: $R^1 = C_6H_5$; $R^2 = CH_3$) und (2E,4E)-5-Phenylhexa-2,4-dienal (**4**: $R^1 = C_6H_5$; $R^2 = C_6H_5$). Eine Lösung von 4,97 g (0,0248 mol) **2** ($R^1 = CH_3$; $R^2 = C_6H_5$) in 25 ml Toluol wurde langsam in ein auf 400° gheiztes, mit aus Quarz angefertigten Raschig-Ringen gefülltes, 1 m langes Pyrolysenrohr bei etwa 15 Torr eingetropft. Das Pyrolysat wurde am unteren Ende des Rohres in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Vorlage aufgefangen. Nach Abdampfen des Toluols i. V. wurde im Kugelrohr destilliert (140°/0,5 Torr). 3,8 g (89%) gelbes Öl. Das Gemisch bestand nach dem GC. (SE 30, 3 m, 210°) aus drei Hauptkomponenten. Es wurde durch Säulenchromatographie (Cyclohexan/Essigester 7,5:2,5) aufgetrennt. Der Reihenfolge nach wurden eluiert: 0,300 g Vorfraktion, bestehend aus mehreren Substanzen, die nicht weiter untersucht wurden; 1,050 g Fraktion 2, die zu ungefähr 60% aus **4** ($R^1 = C_6H_5$; $R^2 = CH_3$) bestand (neben zwei weiteren unbekanntenen Verbindungen); Fraktion 3, 0,400 g (10%) **2** ($R^1 = CH_3$; $R^2 = C_6H_5$) (identifiziert durch IR. und NMR.) und Fraktion 4, 1,150 g (27%) praktisch reines **4** ($R^1 = CH_3$, $R^2 = C_6H_5$). Aus Fraktion 2 wurde **4** ($R^1 = C_6H_5$; $R^2 = CH_3$) durch erneute Chromatographie (Cyclohexan/Essigester 9:1) in etwa 90proz. Reinheit erhalten. 500 mg (12%). Bei dem Versuch, **4** ($R^1 = C_6H_5$; $R^2 = CH_3$) gas-chromatographisch weiter zu reinigen, fand weitgehende Isomerisierung zu **4** ($R^1 = CH_3$; $R^2 = C_6H_5$) statt.

1) Die zur Charakterisierung verwendete Probe war zu etwa 5% mit der 2E-Verbindung verunreinigt.

(2E,4Z)-5-Phenylhexa-2,4-dienal (4: $R^1 = C_6H_5$; $R^2 = ClH_3$)²⁾: Gelbes Öl, Sdp. 120°/0,05 Torr (Kugelrohr). - IR.: 3330 w, 3030 w, 2980 m, 2860/2810 Dublett m, 2700 m, 2240 w, 1960 w, 1888 w, 1810 w, 1670 s, 1620 s, 1580 m, 1480 m, 1440 m, 1375/1360 Dublett m, 1250 m, 1155 s, 1122 s, 1079/1068 Dublett m, 1026 m, 1005 m, 970 s, 918 m, 881 m, 764 s, 700 s. - NMR.: Vgl. Tabelle. - MS.: 172 (M^+ , 16,9), 157 (100), 105 (71), 77 (67), 128 (61), 129 (46), 51 (35), 115 (27), 43 (25), 39 (23), 143 (21), 127 (18), 120 (18), 91 (18), 154 (15,9), 78 (13,8), 103 (12,7), 50 (12,7), 158 (12,2), 145 (12,2), 141 (12,2), 95 (11,6), 63 (11,1), 129 (9,5), 65 (9,5). - UV.: 238 (9000), 307 (20000).

(2E,4E)-5-Phenylhexa-2,4-dienal (4: $R^1 = CH_3$; $R^2 = C_6H_5$) [12]: Gelbes Öl, Sdp. 120°/0,05 Torr (Kugelrohr); $d^{20} = 1,048$ g/cm³. - IR.: 3330 w, 3030 m, 2920 m, 2800 m, 2700 m, 2240 w, 1950 w, 1888 w, 1800 w, 1760 w, 1675 s, 1612 s, 1492 m, 1440 m, 1380 m, 1345 w, 1278 m, 1168 s, 1122 s, 1082 m, 1026 m, 1000 m, 967 s, 892 m, 832 m, 759 s, 691 s. - NMR.: Vgl. Tabelle. - MS.: 172 (M^+ , 17,9), 157 (100), 128 (69), 129 (51), 115 (25), 143 (23), 77 (17,9), 51 (17,0), 39 (16,6), 141 (13,4), 158 (13,0), 95 (12,6), 91 (9,4), 103 (8,9), 63 (8,9), 65 (8,5). - UV.: 238 (7500), 324 (30000).

c) Methylvinylketon (6: $R = CH_3$) [6]. Man tropfte 5 g (0,051 mol) α -Angelicalacton (5: $R = CH_3$) während 2 $\frac{1}{2}$ Std. in den auf 120° vorgewärmten Verdampfungskolben. Länge des Pyrolyserohrs: 100 cm, Reaktionstemperatur: 475°, Druck: 15 Torr. Man erhielt 3,2 g Pyrolysat, das nach dem Gas-Chromatogramm aus Methylvinylketon und wenig Ausgangsprodukt sowie einer höhersiedenden, nicht weiter untersuchten Verbindung bestand. Durch fraktionierte Destillation wurden 2,7 g reines Methylvinylketon (6: $R = ClH_3$) erhalten (75% Ausbeute). NMR., IR.- und Massen-Spektrum stimmten mit denen einer authentischen Probe überein.

d) Phenylvinylketon (6: $R = C_6H_5$). Eine Lösung von 1,2 g (0,0075 mol) 5 ($R = C_6H_5$) [13] in 10 ml Toluol wurde langsam in ein auf 450° geheiztes, mit aus Quarz angefertigtes Raschig-Ringen gefülltes, 1 m langes Pyrolyserohr unter Stickstoff und Normaldruck eingetropt. Das Pyrolysat wurde in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage aufgefangen. Nach Abdampfen des Toluols i. V. destillierte man im Kugelrohr (130°/0,5 Torr). 917 mg gelbes Destillat (94% Ausbeute). Die Verbindung war analytisch rein. $n_D^{20} = 1,5595$; $d_4^{25} = 1,041$ g/cm³. - IR. (flüssig): 3050 m, 1960/1920 Dublett w, 1790 w, 1752 m, 1670 s, 1610 s, 1600 m, 1442 m, 1400 s, 1230 s, 1177 m, 1155 m, 1100 m, 1075 m, 1000 s, 990 s, 928 s, 890 w, 850 m, 812 m, 723 s, 687 s. - NMR. (CCl₄, 60 MHz): ca. 7,9/m/2 H und ca. 7,4/m/3 H: aromatische H; 7,11/d \times d (17,5; 10,5)/1 H: O=C-CH=CH(H); 6,31/d \times d (17,5; 2,2)/1 H: O=C-CH=CH(H); 5,87/d \times d (10,5; 2,2)/1 H: O=C-CH=C(H)H. - MS.: 132 (M^+ , 50), 105 (100), 77 (78), 51 (33), 55 (13,8), 27 (12,2), 131 (11), 50 (11). - UV.: 205 (Endabsorption), 258 (10460). Phenylvinylketon (6: $R = C_6H_5$) wurde in Gegenwart von PtO₂ zu Propiophenon hydriert (Identifikation: IR., NMR., MS.).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. Shorjanetz, K. H. Schulte-Elte & G. Ohloff, *Helv.* 54, 1913 (1971).
- [2] N. Havada, S. Suzuki, H. Uda & H. Ueno, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 1777 (1972).
- [3] A. F. Thomas & M. Ozainne, *Chem. Commun.* 1969, 46.
- [4] R. B. Woodward & R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 858 (1969).
- [5] O. L. Chapman & G. W. Borden, *J. org. Chemistry* 26, 4185 (1961); O. L. Chapman, D. J. Pasto, G. W. Borden & A. A. Griswold, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 1220 (1962); D. J. Schuster, B. R. Scholnick & F. T. H. Lee, *ibid.* 90, 1300 (1968).
- [6] a) J. G. M. Bremner & D. G. Jones, *Brit. Pat.* 601.922 v. 14. 5. 1948; nach *Chem. Abstr.* 42 7319e (1948); b) A. Yoger & Y. Mazur, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 3520 (1965), vgl. auch *A. H. Blatt*, *J. org. Chem.* 15, 869 (1950).
- [7] W. Shorjanetz & G. Ohloff, *Helv.* 57, 2439 (1974).
- [8] J. L. Kice & F. M. Parham, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 3792 (1958).
- [9] I. N. Nazarov & Z. A. Krasnaya, *Zhur. Obščei Chim.* 28, 2440 (1958); *Chem. Abstr.* 53, 3044d (1959).
- [10] E. M. Kosower & T. S. Sorensen, *J. org. Chemistry* 28, 692 (1963).
- [11] J. P. Schirrmann & J. Dreux, *Bull. Soc. chim. France* 1967, 3896.
- [12] J. Ficini & H. Normant, *Bull. Soc. chim. France* 1964, 1294.
- [13] M. Kugel, *Liebigs Ann. Chem.* 299, 50 (1898).

²⁾ Zu 10% mit 4 ($R^1 = CH_3$; $R^2 = C_6H_5$) verunreinigt.