

66. Thermische Umlagerung von 2-Oxa-bicyclo[3.3.1]-non-7-en-3-on; eine neuartige Lactonumlagerung

Vorläufige Mitteilung¹⁾

von György Fráter

SOCAR AG, Überlandstrasse 138, CH-8600 Dübendorf ZH

Gewidmet Herrn Professor E. Havinga anlässlich seines siebenzigsten Geburtstages

(15.I.79)

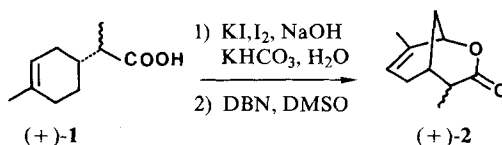
Thermal Rearrangement of 2-Oxa-bicyclo[3.3.1]-non-7-en-3-ones; a Novel Lactone Rearrangement

Summary

Lactone (+)-2 was prepared by iodolactonisation and subsequent elimination in 51% yield from the known acid (+)-1 (Scheme 1). Alkylation of (+)-2 furnished (+)-3a, (+)-3b and (+)-3c, respectively (Scheme 2). Heating of (+)-3a in boiling DMF racemized the compound ((+)-3a \rightleftharpoons (-)-4a). Heating of (+)-3b and (+)-3c, respectively, equilibrated them with (-)-4b and (-)-4c, respectively. This results are interpreted as a [3.3]-sigmatropic rearrangement with a transition state as depicted in a.

Im Laufe von synthetischen Arbeiten auf dem Gebiet der Sesquiterpene haben wir das Lacton (+)-2, ausgehend vom bekannten (+)-1 [1] hergestellt. Jodlaktonisierung²⁾ von 1 mit anschliessender Eliminierung (50°, 2 Std.) lieferte (+)-2 in 51% Ausbeute (Scheme 1; für physikalische Daten vgl. Tab.). (+)-2 stellt ein Diastereomerengemisch der 4endo- bzw. 4exo-Verbindung dar (NMR.).

Scheme 1

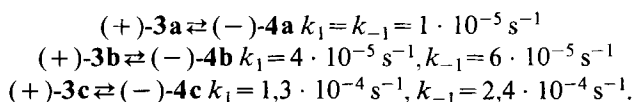


¹⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

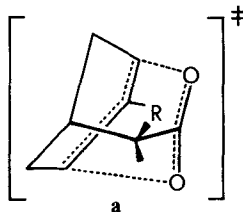
²⁾ Als einziges Nebenprodukt der Jodlaktonisierung wurde (1S,3R,6R)- α ,6-Dimethyl-7-oxa-bicyclo-[4.1.0]heptan-3-essigsäure in 31% Ausbeute als Methylester isoliert.

spezifischen Drehung (*Tab.*). Wichtig sind in diesem Zusammenhang die CD-Spektren (CH₃OH) von (+)-**3a**, (+)-**3b** und (-)-**4b**: diejenigen von (+)-**3a** ($\Delta\epsilon$ (250 nm) = -0,09; $\Delta\epsilon$ (< 200 nm) = > 25) und von (+)-**3b** ($\Delta\epsilon$ (253 nm) = -0,06; $\Delta\epsilon$ (< 200 nm) = > 23) sind praktisch gleich und entgegengesetzt demjenigen von (-)-**4b** ($\Delta\epsilon$ (253 nm) = +0,07; $\Delta\epsilon$ (< 200 nm) = -20).

Die kinetischen Messungen⁵⁾ mit **3a-c** und **4b-c** ergaben folgende Resultate:



Mechanistisch lassen sich die hier beschriebenen Reaktionen als [3s, 3s]-sigmatrope Umlagerungen mit einem Übergangszustand **a**, verstehen⁶⁾. Somit wären sie Spezialfälle der von *Lewis et al.* [3] untersuchten thermischen Umlagerungen von Allylacetaten bzw. Allylformiaten. Die oben beschriebenen Reaktionen verlaufen um den Faktor 100-500 schneller als diejenigen in [3].



Ich danke den Herren *U. Müller* und *R. Günther* für experimentelle Hilfe, Herrn *P. Schönholzer* für das Röntgenspektrum, Herrn Dr. *K. Noack* für die CD-Spektren und Herrn Dr. *E. Billeter* für NMR.-Spektren und Diskussionen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *G. Ohloff, W. Giersch, K. H. Schulte-Elte & E. sz. Kovats*, *Helv.* 52, 1531 (1969).
- [2] *J. P. Mc Cormick & D. L. Barton*, *Chem. Commun.* 1975, 303.
- [3] *K. H. Leavell & E. S. Lewis*, *Tetrahedron* 28, 1167 (1972) und die dort zitierte Literatur.
- [4] *M. J. Goldstein & H. A. Judson*, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 4119, 4120 (1970).

- 5) Die Kinetik wurde mit 10proz. Lösungen von (+)-**3b**, (+)-**3c**, (-)-**4b** und (-)-**4c** in perdeuterio-DMF im NMR.-Rohr bei $160^\circ \pm 1^\circ$ ausgeführt. Es wurden jeweils bis zum Gleichgewicht vier Messungen durch Integration des CH₃-C(4)-Signals im NMR. vorgenommen. Die Kinetik (+)-**3a** \rightleftharpoons (-)-**4a** wurde unter den gleichen Bedingungen, aber durch Messung der Drehung von isolierten Proben verfolgt. Die Genauigkeit der kinetischen Daten ist ungefähr $\pm 10\%$.
- 6) Eine [1,3]-sigmatrope Umlagerung des Äthersauerstoffs würde dieselben Resultate geben; letztlich könnte eine ¹⁸O-Markierung einer der Lactone dies entscheiden. Es sei dazu vermerkt, dass [1,3]-sigmatrope Sauerstoffwanderungen sehr selten beobachtet wurden [4].