

Preliminary communication

DIE SYNTHESE VON 9-OXABICYCLO[4.2.1]NONA-2,4,7-TRIEN DURCH METALLINDUZIERTE UMLAGERUNG VON 9-OXABICYCLO[6.1.0]NONA-2,4,6-TRIEN

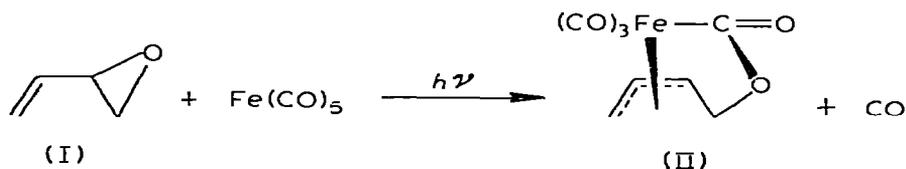
RUDOLF AUMANN und HEINZ AVERBECK

Organisch-Chemisches Institut der Universität, 44 Münster, Orléans-Ring 23 (Deutschland)
 (Eingegangen den 28. Oktober 1974)

Summary

9-Oxabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene on irradiation with UV light in the presence of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gives by an overall 1,2—1,4 skeletal rearrangement a 70% yield of 2,3,4,5- η :7,8- η -9-oxabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-triene $\cdot \text{Fe}(\text{CO})_3 \cdot \text{Fe}(\text{CO})_5$, which decomposition with trimethylamine oxide in ether serves as a good method for the synthesis of the hitherto unknown 9-oxabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-triene. The reaction involves initial formation of a ferralactone, which under the reaction conditions is rapidly transformed into the 4.2.1-system.

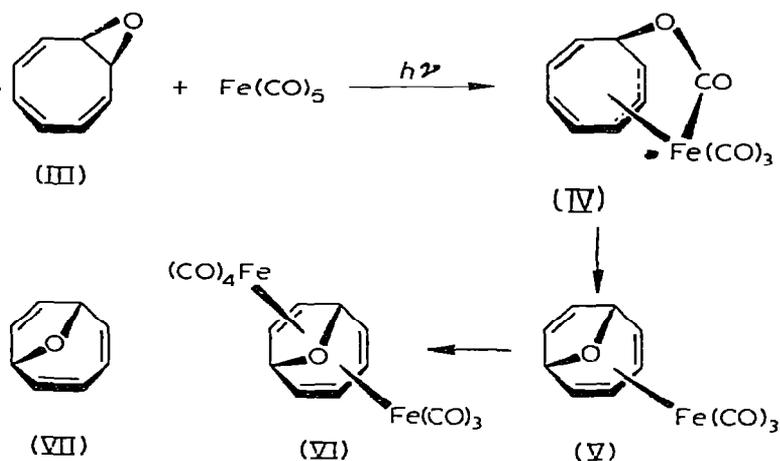
Vinyloxirane (I) reagieren thermisch mit Dieisenenecarbonyl oder photochemisch mit Eisenpentacarbonyl unter Öffnung des Epoxidrings zu Ferralactonen (II) [1].



Wir konnten zeigen, dass dieser Reaktionsschritt eine metallinduzierte 1,2—1,4-Umlagerung [2] von 9-Oxabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (III) zu bisher nicht bekanntem 9-Oxabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (VII) ermöglicht.

Warmeinduzierte 1,2-1,4-Gerüstumlagerungen dieser Art wurden bereits an einer Phosphor- [2], einer Stickstoff- [4b], einer Schwefel- [4a], zwei Kohlenstoff- [3a,3b] und einer Di-epoxy-Verbindung [5] beobachtet.

Bei der Photolyse eines Gemisches aus III und 5 Äquivalenten Eisenpentacarbonyl (1%ige Benzollösung; 500 W Hg-Hochdruckbrenner; Filter aus Duran;



6 h; 25°; stündliche Reinigung des Tauchfingers von abgeschiedenem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ entsteht 2,3,4,5- η :7,8- η -9-Oxabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien $\cdot \text{Fe}(\text{CO})_3 \cdot \text{Fe}(\text{CO})_4$ (VI) in 70% Ausbeute* (gelbe Kristalle; Fp. 123-124° (Zers., aus Pentan); m/e 428 (sehr schwach); IR $\nu((\text{M})-\text{C}\equiv\text{O})$ (Hexan) 2087, 2059, 2021, 2005, 2001, 1991 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: siehe Fig. 1. Analyse Gef. C, 42.09, H, 1.90, Fe, 26.26, O, 29.60. $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{Fe}_2\text{O}_8$ ber.: C, 42.10, H, 1.88, Fe, 26.10, O, 29.91%.) VI lässt sich bequem durch fraktionierende Kristallisation aus Benzol/Pentan (1/10) bei -60° isolieren. Wird es mit überschüssigem Trimethylaminoxid [7] in Äther gerührt (8 h; 25°), so wird unter lebhafter Gasentwicklung 9-Oxabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (VII) freigesetzt (farbloses Öl**; 48% Ausb.; Sdp. 35°/0.8 Torr; n_D^{20} 1.5460; m/e 120; UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) λ_{max} 204 (4900), 255 (3750), 265 (3500), 276 nm (2100). $^1\text{H-NMR}$: siehe Fig. 1. Analyse Gef.: C, 79.55; H, 6.64. $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ ber.: C, 79.97, H, 6.71%.) VII wurde durch Vergleich seiner spektroskopischen Daten mit denen verwandter Bicyclo[4.2.1]nonatriene [2,5,8,9] identifiziert.

Die Reaktion von III mit Eisenpentacarbonyl verläuft offensichtlich über 1,2,3- η -8-Hydroxycycloocta-2,4,6-trien-1-yl-eisentricarbonyl-carboxylacton (IV) (farblose Kristalle; Fp. 106° (Zers., aus Äther); m/e 288; IR $\nu((\text{M})-\text{C}\equiv\text{O})$ (Hexan) 2081, 2027, 2012 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ (KBr) 1638 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: siehe Fig. 1. Analyse Gef.: C, 49.51, H, 2.77. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{FeO}_5$ ber.: C, 50.04, H, 2.80%.) IV konnte wegen seiner geringen Löslichkeit in Äther bei einer Tieftemperaturphotoolyse (Äther; -60°) in ca. 5% Ausbeute auskristallisiert werden. Es gibt in Gegenwart von Eisenpentacarbonyl beim Bestrahlen oder in Gegenwart von Diiseneinecarbonyl bei leichtem Erwärmen (25°) den zweikernigen Komplex VI als einziges Reaktionsprodukt. Erwärmt man reines IV in Chloroform (40°; 50 min), so entsteht 2,3,4,5- η -9-Oxabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien $\cdot \text{Fe}(\text{CO})_3$ (V) in glatter Reaktion (gelbe Kristalle; Fp. 67° (Zers.); m/e 232***; IR $\nu((\text{M})-\text{C}\equiv\text{O})$ (Hexan) 2059, 2001,

* Die thermische Reaktion vom III mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ist untersucht worden [6]. Die Ergebnisse unterscheiden sich jedoch von den unsrigen darin, dass wir (a) keine Desoxygenierung von III beobachteten und (b) der von Maltz und Deganello beschriebenen " $\text{C}_8\text{H}_8\text{O} \cdot \text{Fe}_2(\text{CO})_6$ "-Verbindung Struktur VI zuordnen.

** VII wurde nach Hydrolyse des Reaktionsgemisches mit Pentan extrahiert und durch fraktionierende Destillation isoliert.

*** Der Molekülpeak m/e 260 konnte nicht beobachtet werden.

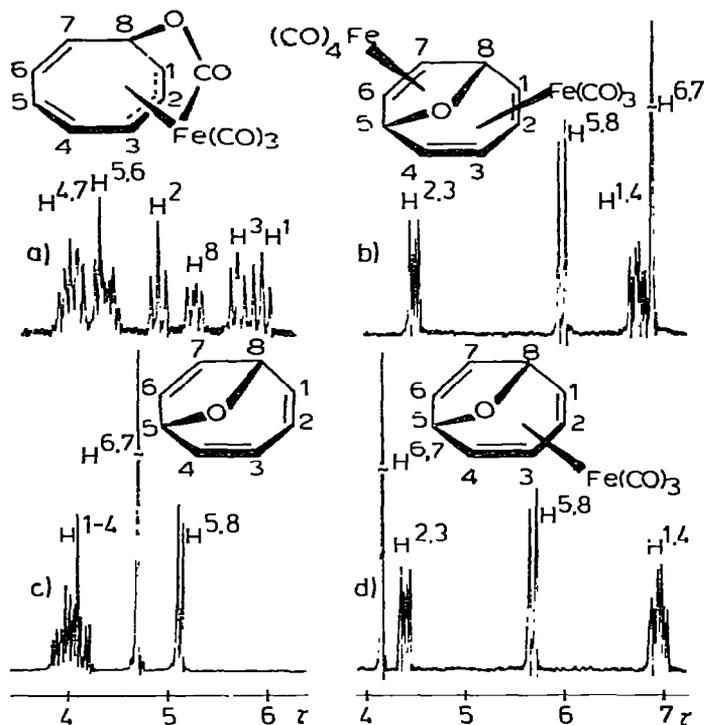


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von IV (a), V (d), VI (b) und VII (c) (100 MHz; int. TMS; IV in $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$ (1/1), V, VI und VII in CS_2 ; Zuordnung durch Doppelresonanzexperimente).

1991 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: siehe Fig. 1. Analyse Gef. C, 50.41, H, 3.29. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{FeO}_4$ ber.: C, 50.81, H, 3.10%.) V kann auch aus dem nach kurzzeitigem Einwirken von Trimethylaminoxid auf VI erhaltenem Reaktionsgemisch durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Woelm, neutral) mit Benzol als Laufmittel isoliert werden.

Weitere Untersuchungen zur 1.2–1.4-Umlagerung durch Metall-Katalyse werden von uns vorgenommen.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Der BASF, Ludwigshafen sei für die Bereitstellung von Cyclooctatetraen gedankt.

Literatur

- 1 R. Aumann, K. Fröhlich und H. Rung, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 309; *Angew. Chem. Intern. Edit.*, 13 (1974) 275.
- 2 T.J. Katz, C.R. Nicholson und C.A. Reilly, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3832.
- 3 (a) W. Grumme, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 113; (b) D. Schönleber, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 1789.
- 4 (a) A.G. Anastassiou und B.Y.-H. Chao, *Chem. Commun.*, (1971) 979; (b) G.C. Tustin, C.E. Monken und W.H. Okamura, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5112.
- 5 A.G. Anastassiou und E. Reichmanis, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 2421.
- 6 H. Maltz und G. Deganello, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 383.
- 7 Y. Shvo und E. Hazum, *Chem. Commun.*, (1974) 336.
- 8 A.G. Anastassiou und R.P. Cellura, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 3126.
- 9 A.G. Anastassiou, R.P. Cellura und E. Ciganeck, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 5267.