

OXEPIN-BENZOLOXYD-VALENZTAUTOMERIE

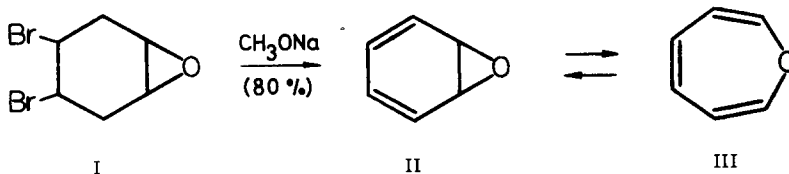
E. Vogel, W. A. Böll und H. Günther

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Received 22 January 1965)

OXEPIN (III) und dessen Stickstoff- und Schwefelanaloga genügen als cyclisch konjugierte Systeme mit 8π -Elektronen nicht der Hückel-Regel und sollten daher eine geringere elektronische Stabilität besitzen als die formale Betrachtung von Resonanzstrukturen vermuten läßt ¹⁾. Die wahre Natur dieser theoretisch interessanten Siebenring-Heterocyclen blieb jedoch bislang verborgen, obwohl in den letzten Jahren mehrfach Versuche zu ihrer Synthese unternommen wurden ^{2) 3)}.

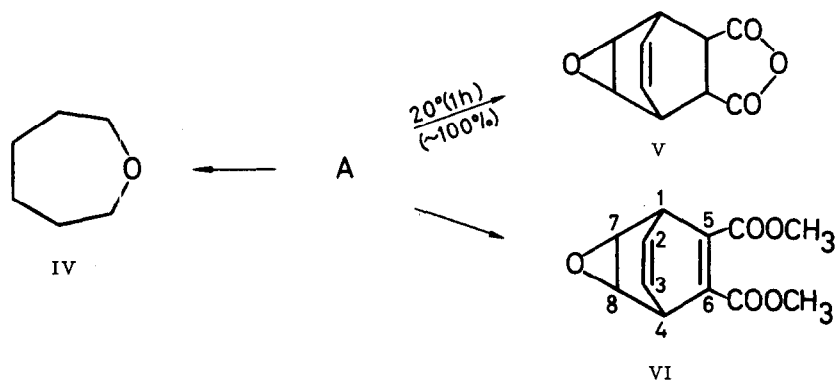
Die Erwartung, durch Valenzisomerisierung des hypothetischen Benzoloxys (II) zum Oxepin zu gelangen, legte eine eingehende Untersuchung der Dehydrohalogenierung des bekannten 1.2-Epoxy-4.5-dibromcyclohexans (I) ⁴⁾ nahe. Wir fanden, daß I bei der Einwirkung von Natriummethylat in siedendem Äther



(0.5 Stdn.) in 80-proz. Ausbeute ein nichtphenolisches orangefarbenes Produkt, Sdp. = $38^\circ/30$ Torr, $n_D^{20} = 1.5162$, λ_{max} (in Isooctan) = $271 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 1430$), der Summenformel $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ liefert ^{5) 6)}.

Liegt hier Oxepin, Benzoloxyd oder ein valenztautomerer Gemisch der beiden Formen vor?

Das bei Raumtemperatur beständige Dehydrohalogenierungsprodukt (fortan mit A bezeichnet) isomerisiert sich unter dem katalytischen Einfluß von Protonen- und Lewis-Säuren sehr leicht zum Phenol; selbst in wäßriger Lösung findet - wenn auch langsam - Aromatisierung statt. Bei der Hydrierung mit Palladium/Kohle in Äther entsteht hauptsächlich Oxepan (IV) (etwa 70 %) neben Cyclohexanol und anderen nicht identifizierten Produkten. Mit Maleinsäureanhydrid erhält man bereits bei 20° innerhalb von Minuten ein Addukt (V), Schmp. 264° (Zers.), das sich aufgrund des NMR-Spektrums (Multipllett bei 4.1 τ und breites Singulett bei 6.55 τ im Intensitätsverhältnis 2:6, in DMSO-d₆) und des Fehlens eines UV-Maximums oberhalb 220 m μ vom Benzoloxyd ableiten muß.



Acetylendicarbonsäureester ergibt im Verlauf von Tagen (20°) ein Addukt (VI) desselben Typs, Schmp. 56°. Struktur VI folgt eindeutig aus dem NMR-Spektrum: Dieses besteht aus zwei A₂X₂-Systemen, von denen das eine von den Brückenkopf- und olefinischen Protonen ($\nu_{2,3} = 3.92 \tau$, $\nu_{1,4} = 5.85 \tau$, $J_{12} = 6.0$ Hz, $J_{13} = 1.9$ Hz, $J_{23} = 7.0$ Hz, $J_{14} = 0$ Hz) und das andere von den Brückenkopf- und Epoxydprotonen gebildet wird ($\nu_{7,8} = 6.64 \tau$, $J_{17} = 4.0$ Hz, $J_{18} = 0.6$ Hz, $J_{78} = 4.2$ Hz). Die für VI ermittelten Kopplungskonstanten stimmen mit denen von Bicyclo[2.2.2]octadienen⁷⁾ bzw. von substituierten Epoxyden⁸⁾ gut überein.

Versuche, VI nach Alder-Rickert in "Acetylenoxyd" und Phthalsäureester zu spalten, führten bisher zu keinen definierten Produkten.

Das NMR-Spektrum von A zeigt zwischen 3.8 und 4.9 τ drei Signalgruppen (1:1:1), deren chemische Verschiebungen sich hinreichend unterscheiden, um allein aufgrund der Multiplizität eine Zuordnung zu den drei Protonenpaaren von

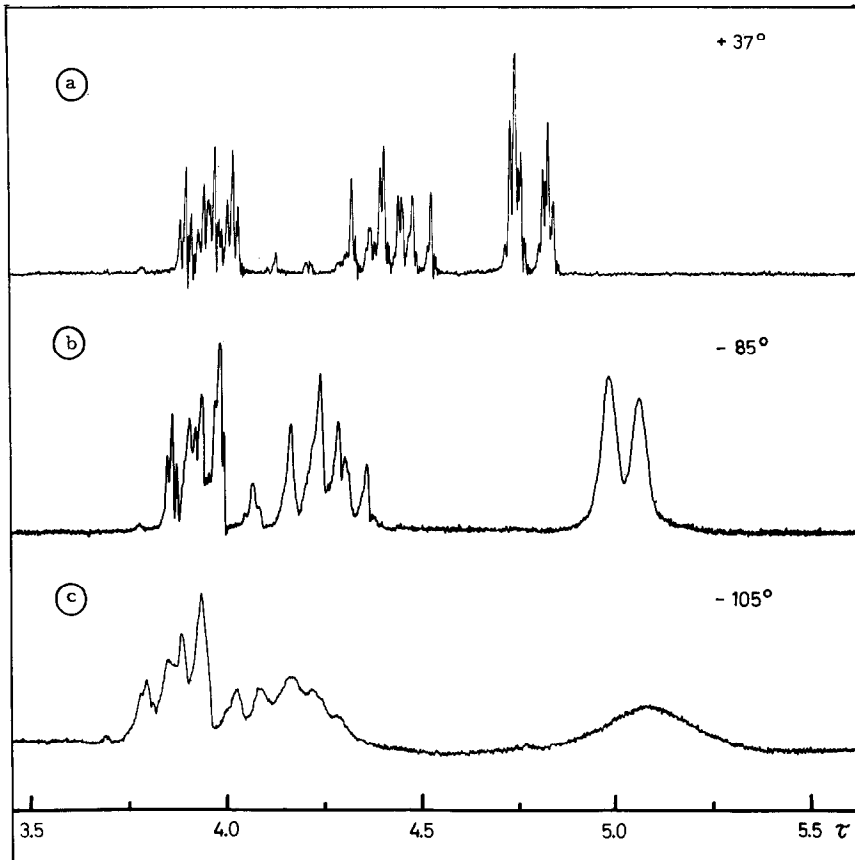


Abb. 1 NMR-Spektrum von Oxepin-Benzoloxyd in Abhängigkeit von der Temperatur (bei 60 MHz in CS_2 , TMS als innerer Standard)

Oxepin bzw. Benzoloxyd zu ermöglichen. Man darf demnach die in roher Näherung als Dublett anzusprechende Signalgruppe bei 4.76τ den α -Protonen zuschreiben, während die Multipletts bei 3.9 und 4.4τ auf die β - resp. γ -Protonen zurückzuführen sind (Abb. 1 a).

Die genaue Lage der α -Protonen-Signale von Oxepin und Benzoloxyd ist ungewiß. Orientiert man sich für Oxepin an den Verhältnissen bei cyclischen Enoläthern, so sollten dessen α -Protonen nahe 4τ absorbieren. Die Resonanz-

signale der Benzoloxyd- α -Protonen hingegen würde man gemäß den Erfahrungen bei vinylsubstituierten Epoxyden im Bereich von 6.5-7.0 τ erwarten (Tab. 1).

Eine Erklärung für die offenbar weder mit II noch mit III zu vereinbarende Lage der α -Protonen-Signale von A bietet die Annahme einer mobilen Oxepin-Benzoloxyd-Valenztautomerie mit vergleichbarer Population der beiden Formen, denn für den Grenzfall eines schnellen Austauschs stellen die beobachteten chemischen Verschiebungen ν nach $\nu = \nu_1 \delta_1 + \nu_2 \delta_2$ Mittelwerte dar (δ = Molenbruch)⁹⁾.

Noch überzeugender erscheint die Gleichgewichtshypothese durch die temperaturabhängige Gestalt des NMR-Spektrums (Abb. 1 a-c): Beim Abkühlen erfahren die Signalgruppen als Folge abnehmender Austauschgeschwindigkeit eine allmähliche Verbreiterung, die im Falle des Dubletts der α -Protonen bei etwa -105⁰ zu einem Kollaps in ein breites Singulett führt. Die gleichzeitig festzustellende Wanderung der Signale, namentlich des Dubletts nach höherem Feld, wird offensichtlich durch eine Verlagerung des Gleichgewichts zugunsten der Benzoloxydform verursacht. Bei weiterer Temperatursenkung, die bisher am Fehlen geeigneter Lösungsmittel scheiterte, sollten schließlich die individuellen Spektren von Oxepin und Benzoloxyd erstehen¹⁰⁾.

TABELLE 1

τ -Werte der α -Protonen in cyclischen Enoläthern und vinylsubstituierten Epoxyden

4.5-Dihydrofuran	3.77 ^a	trans-Divinyl-äthylenoxyd	6.9 ^c
5.6-Dihydro- γ -pyran	3.78 ^a	cis-Divinyl-äthylenoxyd	6.6 ^c
δ -Pyran	3.84 ^b	Cyclooctatetraen-oxyd	6.7 ^c
4.5-Dihydro-oxepin	3.9 ^c	1.2-Epoxy-cyclooctadien-(3.6)	6.5 ^e
2.3-Dihydro-oxepin	3.69 ^d		
1-Benzoxepin	3.9 ^c		

a) L. M. Jackman, Applications of NMR-Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, London 1959, S. 62; b) S. Masamune und N. T. Castellucci, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2452 (1962); c) Eigene Messungen; d) E. E. Schweizer und W. E. Parham, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4085 (1960); e) P. Radlick und S. Winstein, ebenda **86**, 1866 (1964).

Die aus dem NMR-Spektrum gefolgerte Existenz einer Oxepin-Benzoloxyd-Valenztautomerie mit vergleichbarer Konzentration der Partner erschließt sich auch aus UV-spektroskopischen Studien.

Nach Abb. 2 weist das UV-Spektrum von A eine ungewöhnlich starke Abhängigkeit vom Lösungsmittel auf. Zur Deutung dieses Phänomens schien uns die Kenntnis der spektralen Eigenschaften einheitlicher Benzoloxyd- und Oxepin-Derivate wünschenswert.

Als Modell für II wählten wir 8.9-Indanoxyd (VII), Sdp.=31°/0.4 Torr, $n_D^{20} = 1.5255$, bei dem die Umlagerung in das Oxepin-Isomere durch die als Klammer wirkende Trimethylenbrücke blockiert ist. Die Struktur von VII folgt eindeutig aus Syntheseweg¹¹⁾ und NMR-Spektrum¹³⁾ (A_2B_2 -System der olefinischen Protonen bei 3.4-4.1 τ , Multipl. der Methylenprotonen bei 7.5-9 τ , Intensitätsverhältnis 4:6). VII ist farblos und besitzt mit $\lambda_{max} = 258 m\mu$ ($\epsilon = 4900$) in Isooctan ein UV-Spektrum vom Typ des Cyclohexadiens-(1.3) (Abb. 3). Das schon früher beschriebene²⁾ intensiv gelb-orange gefärbte 2.7-Dimethyloxepin (VIII), dessen Einheitlichkeit wohl hauptsächlich durch

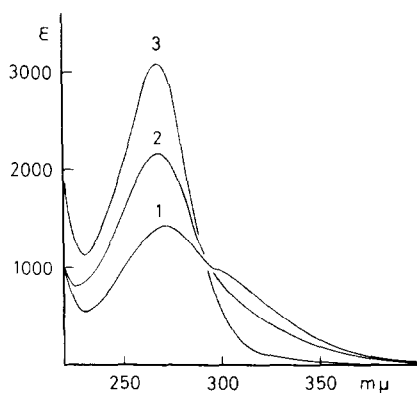


Abb. 2

UV-Spektrum von Oxepin-Benzoloxyd:

- 1) Isooctan
- 2) Methanol
- 3) Wasser-Methanol (85:15)

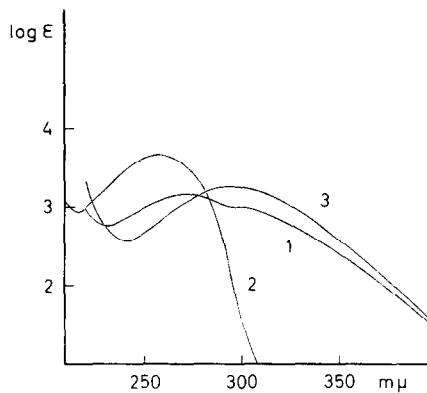
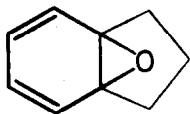


Abb. 3

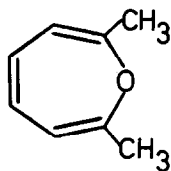
UV-Spektren in Isooctan:

- 1) Oxepin-Benzoloxyd (III-II)
- 2) 8.9-Indanoxyd (VII)
- 3) 2.7-Dimethyloxepin (VIII)

die in der isomeren Oxydform bestehende sterische Abstoßung zwischen den cis-ständigen Methylgruppen bedingt ist, hat demgegenüber eine breite, ins Sichtbare reichende Absorptionsbande mit λ_{\max} (in Isooctan) = 297 m μ (ϵ = 1800) (Abb. 3).



VII



VIII

Bezeichnenderweise ist sowohl das UV-Spektrum von VII als auch von VIII weitgehend lösungsmittelunabhängig. Parallel hierzu zeigt das NMR-Spektrum von VIII (bis -110° gemessen) keine Temperaturabhängigkeit mehr.

Im Lichte dieser Befunde sind die Änderungen des UV-Spektrums von A mit dem Lösungsmittel kaum anders zu erklären als durch eine Oxepin-Benzoloxyd-Valenztautomerie mit solvensabhängiger ¹⁴⁾ Gleichgewichtslage.

Wir nehmen daher an, daß das in Isooctan beobachtete Maximum bei 271 m μ (ϵ = 1430) (Abb. 2) von der Benzoloxydkomponente stammt, während die Schulter bei 305 m μ (ϵ = 900) von dem in dieser Gegend gelegenen Maximum des Oxepins herrührt. Die Lage des Gleichgewichts läßt sich in Unkenntnis der Extinktionskoeffizienten von II und III nicht genau ermitteln, doch kann anhand von Vergleichen mit den Spektren von VII und VIII die Benzoloxydkonzentration in Isooctan zu etwa 30 % und in Wasser-Methanol (85:15) zu etwa 90 % abgeschätzt werden ¹⁵⁾.

Durch die vorliegenden Untersuchungen ist nunmehr erwiesen, daß Oxepin eine Verbindung mit olefinischem Charakter darstellt.

Herrn Dr. H. Friebolin, Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg, sind wir für die Aufnahme der Tieftemperatur-NMR-Spektren sehr verbunden. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1) A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, J. Wiley and Sons, Inc., New York 1961.
- 2) Zur ersten Synthese einfacher Oxepine siehe E. Vogel, R. Schubart und W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 535 (1964); Chem. Engng. News 42, Nr. 40, 40 (1964).
- 3) Azepin entsteht nach K. Hafner, Angew. Chem. 75, 1041 (1963), als instabile Zwischenstufe bei der alkalischen Hydrolyse von Azepin-N-carbonsäureäthylester.
- 4) E. E. van Tamelen, J. Amer. chem. Soc. 77, 1704 (1955).
- 5) Nach Versuchen von R. Schubart ist Oxepin auch aus 1.2-Epoxy-cyclohexen-(4) durch Allylbromierung mit N-Bromsuccinimid und nachfolgende Dehydrohalogenierung des hierbei gebildeten Monobromids mit Natriummethylat erhältlich.
- 6) Von sämtlichen neuen Verbindungen liegen zufriedenstellende Analysenergebnisse vor.
- 7) K. Tori, Y. Takano und K. Kitahonoki, Chem. Ber. 97, 2798 (1964).
- 8) K. L. Williamson, C. A. Lanford und C. R. Nicholson, J. Amer. chem. Soc. 86, 762 (1964).
- 9) J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York 1959, S. 218 ff.
- 10) Eine ausführliche NMR-spektroskopische Untersuchung des Oxepin-Benzoloxyd-Systems ist im Gange.
- 11) Dargestellt aus 4.7-Dihydro-8.9-indanoxyl¹²⁾ durch Umwandlung in ein Dibromid (Schmp. 87-88^o) und dessen Dehydrohalogenierung mit Natriummethylat (unveröffentlichte Versuche mit M. Biskup und M. Wiesel).
- 12) E. Giovannini und H. Wegmüller, Helv. Chim. Acta 41, 933 (1958).
- 13) Das NMR-Spektrum von VII entspricht völlig dem des Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]-decadiens-(2.4), E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer und W. F. Harrison, Tetrahedron Letters 1963, 673.
- 14) Was die vermutlich auf verschiedene Ursachen zurückzuführende Lösungsabhängigkeit betrifft, so ist aufschlußreich, daß die Benzoloxydkonzentration mit der Dielektrizitätskonstanten des Solvens weitgehend konform geht (nach Messungen in einer größeren Anzahl von Lösungsmitteln).
- 15) Über eine Norcaradien-Cycloheptatrien-Valenztautomerie mit vergleichbarer Konzentration der Komponenten (7-Cyan-7-trifluormethyl-norcaradien — 7-Cyan-7-trifluormethyl-cycloheptatrien), ebenfalls nachgewiesen durch die temperaturabhängige Gestalt des NMR-Spektrums, berichtete soeben E. Ciganek, J. Amer. chem. Soc. (im Druck); vgl. hierzu E. Vogel, D. Wendisch und W. R. Roth, Angew. Chem. 76, 432 (1964).