

STEREOSELEKTIVE ÄTHERBILDUNG DURCH DEHYDRATISIERUNG VON DIOLEN

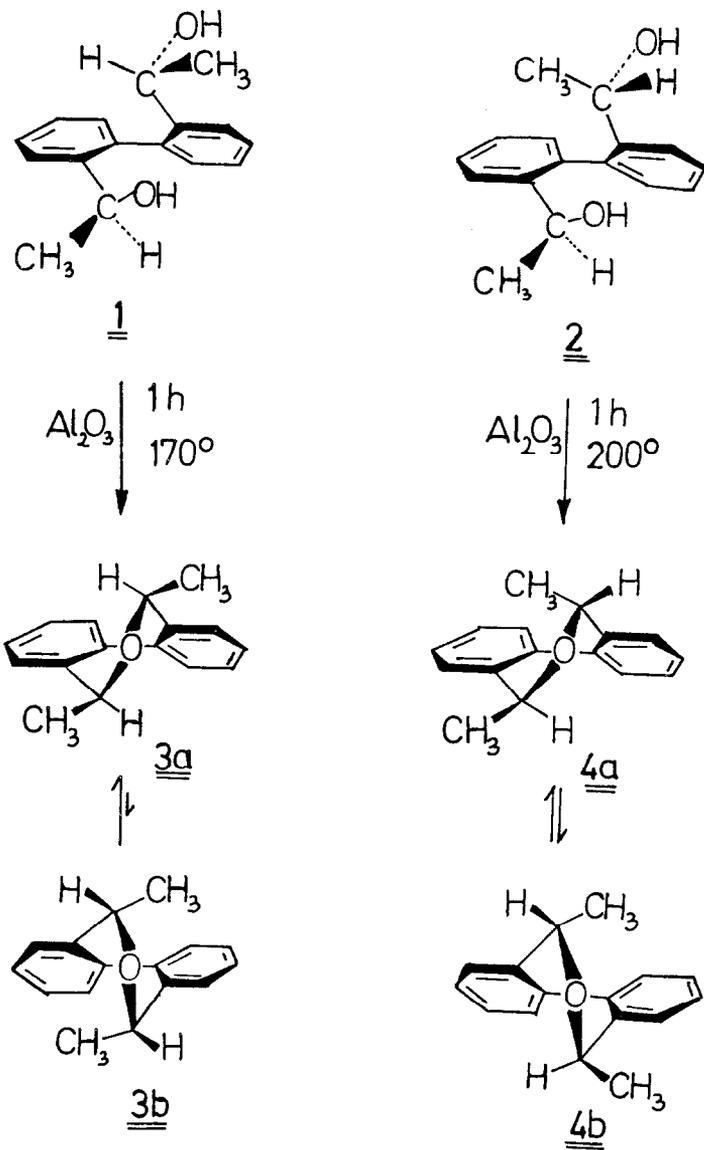
Horst Kessler

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 11 December 1967)

Bei der LiAlH_4 -Reduktion von 2,2'-Diacetyldiphenyl entstehen zwei Alkohole ¹, die als meso- und racem-Form in bezug auf die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome angesehen werden können ². Die Zuordnung der Dirole kann NMR-spektroskopisch erbracht werden. In der meso-Form (DL) führt die Atropisomerie des Diphenylsystems zu Spiegelbildisomeren. Modellbetrachtungen zufolge sollten sich die Methylgruppen vom D- und vom L-Zentrum im NMR-Spektrum unterscheiden, vorausgesetzt, die Rotation um die Diphenylbindung ist langsam im Sinne der NMR-Zeit-Skala. Das Diphenylderivat 1 (Schmp. 148°) weist im NMR-Spektrum [τ = 2.2 - 3.0 Multipl. (8 aromatische Protonen), τ = 5.4 Multipl. (2 Methinprotonen), τ = 8.46 Singulett (2 OH-Protonen), τ = 8.65 zwei Dubletts (J = 6.7 Hz, $\nu_{\text{D}}^{\text{D}} = 1$ Hz, 2 Methylgruppen) bei 35°, 0.1 molar in CDCl_3] ³ zwei Methylgruppen unterschiedlicher chemischer Verschiebung auf. Bei der racem-Form 2 (Schmp. 151°) führt die Atropisomerie zu zwei energetisch unterschiedlichen Isomeren, in denen jeweils die Substituenten am asymmetrischen Kohlenstoff magnetisch gleichwertig sind (Modell). Das NMR-Spektrum zeigt nur einen einfachen Satz von Banden [τ = 2.2 - 3.0 Multipl. (8 aromatische Protonen), τ = 5.41 Quartett (J = 6.5; 2 Methinprotonen), τ = 6.9 Singulett (2 OH-Protonen), τ = 8.67 Dublett (J = 6.5 Hz, 2 Methylgruppen)], aus dem man schließen kann, daß am Gleichgewicht das energetisch günstigere Atropisomere offenbar stark bevorzugt ist.

Die Dehydratisierung von I mit Al_2O_3 bei 170° ergibt 94% trans-2.7-Dihydro-2.7-dimethyl-3.4.5.6-dibenzooxepin (3) (Schmp. 75 - 75.5°, Lit. ¹ 74 - 76°) und 6% cis-2.7-Dihydro-2.7-



dimethyl-3.4.5.6-dibenzooxepin (4) (farbloses Öl, Sdp. $_{2\text{mm}}$ 190° . UV: λ_{max} 253 nm [log ϵ 4.16]).

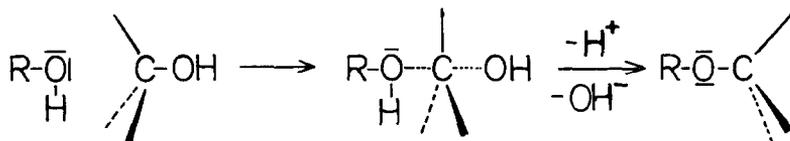
Die Reaktion von 2 bei 200° mit neutralem Al_2O_3 führt zu 8% 3 und 92% 4.

Das NMR-Spektrum von 3 ist temperaturunabhängig [τ = 2.43 Singulett (8 aromatische Protonen); τ = 5.69 Quartett (J = 6.5 Hz, 2 Methinprotonen); τ = 8.40 Dublett (J = 6.5 Hz, 2 Methylgruppen) in CDCl_3 bei 35°].

In dem Isomeren 4 stehen jeweils eine Methylgruppe und ein Methinproton oberhalb und in der Benzolringebene. Infolge raschen Gleichgewichtes $\underline{4a} \rightleftharpoons \underline{4b}$ beobachtet man bei Zimmertemperatur die mittleren Signale [τ = 2.3 - 2.7 Multipllett (8 aromatische Protonen); τ = 5.18 Quartett (J = 6.6 Hz, 2 Methinprotonen), τ = 8.74 Dublett (J = 6.6 Hz, 2 Methylgruppen) in CDCl_3 bei 35°]. Bei -55°C ist dieses Gleichgewicht eingefroren [τ = 4.86 Quadruplett (1 Methinproton in der Benzolringebene), τ = 5.37 Quadruplett (1 Methinproton oberhalb des Benzolringes) τ = 8.37 Dublett (1 Methylgruppe in der Benzolringebene); τ = 9.06 Dublett (1 Methylgruppe oberhalb der Ringebene)].

Aus dem Vergleich der chemischen Verschiebungen von 3 mit denjenigen in 4 bei tiefer Temperatur sieht man, daß das Konformere 3a begünstigt ist.

Die Ätherbildung verläuft also stereoselektiv und muß unter Umkehrung eines Konfigurationszentrums erfolgen (s. Formelschema). Die Reaktion kann daher nicht über ein langlebiges Carbenium-Kation (das durch die Phenyl- und Methylsubstitution besonders begünstigt sein sollte) ablaufen. Vielmehr wird das Elektronenpaar der einen Hydroxylgruppe das Kohlenstoffatom der zweiten Alkoholgruppe nucleophil angreifen. Die Rolle des Katalysators bestünde dann in der Assistenz bei der Eliminierung des zweiten Hydroxyls ⁴.



Die Dehydratisierung mit 20-proz. H_2SO_4 erfolgt nicht stereospezifisch. Aus 1 erhält man nach 1 Stde. bei 100° 94% 3 und 6% 4 und aus 2 nach 8 Stdn. bei 100° 76% 3 und 24% 4.

Die Oxepine 3 und 4 sind unter diesen Bedingungen stabil. Dagegen läßt sich schon bei 60°

nach 1 Stde. ein Gleichgewicht $\underline{1} \rightleftharpoons \underline{2}$ nachweisen. Da $\underline{1}$ schneller reagiert, ist damit erklärt, daß mit Schwefelsäure bevorzugt das Isomere $\underline{3}$ entsteht.

Mein Dank gilt Herrn Professor Dr. Eugen Müller für sein Interesse und Fräulein C. Burk für ihre fleißige Mitarbeit.

Literatur:

- 1 D. M. Hall, J. E. Ladbury, M. S. Lesslie und E. E. Turner, J. chem. Soc. 1956, 3475.
- 2 Die Atropisomerie führt in diesem Falle zu thermisch leicht äquilibrierbaren Isomeren. Die Rotationsbehinderung um die Diphenylbindung läßt sich aber NMR-spektroskopisch noch nachweisen. Vgl. W. L. Meyer und R. B. Meyer, J. Amer. chem. Soc. 85, 2170 (1963).
- 3 Über die Lösungsmittel-, Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der NMR-Spektren berichten wir demnächst an anderer Stelle.
- 4 J. Herling und H. Pines, Chem. and Ind. 1963, 984.