

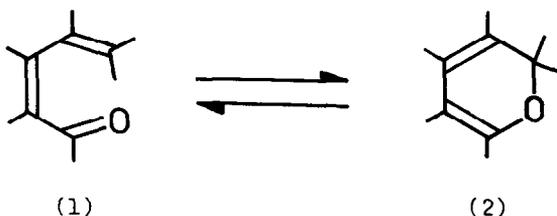
REVERSIBLE VALENZISOMERISIERUNG VON PENTADIENALEN

P. Schiess, H.L. Chia und Chr. Suter

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

(Received in Germany 3 October 1968; received in UK for publication 14 October 1968)

Eine Valenzisomerisierung zwischen cis-Dienon (1) und 2H-Pyran (2) ist schon wiederholt postuliert worden ¹⁾. Das Vorliegen eines wahren Gleichgewichts zwischen den beiden valenzisomeren Formen (1) und (2) konnte bis jetzt aber erst an einem einzigen Beispiel direkt beobachtet werden ²⁾. Im Falle substituierter Pentadienale mit festgelegter cis-Konfiguration der mittleren Doppelbindung ist es uns nun gelungen, das Bestehen eines mobilen Gleichgewichts valenzisomerer Formen nachzuweisen und die in nicht messbarer Konzentration vorliegende 2H-Pyranform (2) abzufangen.



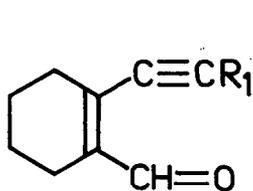
Saure Hydrolyse des Addukts von Lithiumacetylenid an *sec*-Butoxymethyl-encyclohexanon (3) ³⁾ liefert 2-Aethinyl-tetrahydrobenzaldehyd (4a)* vom Smp. 52° - 53°. [IR-Spektrum: 1670 cm^{-1} (C=O), 3300 cm^{-1} , 2100 cm^{-1} (C \equiv CH); NMR-Spektrum in CDCl_3 : $\tau = -0.08$ s, 1H, (CH=O); $\tau = 6.53$ s, 1H, (C \equiv CH).

UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 269 nm, $\epsilon = 12\ 600$; 336 nm, $\epsilon = 26$.]

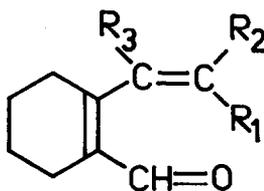
Durch partielle Reduktion von (4a) über Palladium/Kohle-Katalysator entsteht 2-Vinyltetrahydrobenzaldehyd (5a) als farbloses Öl vom Sdp. 41° - 45°/0.01

* Alle aufgeführten neuen Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte.

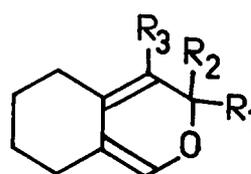
Torr; Smp. - 11°. Bei Zimmertemperatur liegt (5a) als einheitliche Verbindung vor, deren Aldehydstruktur sich aus den spektroskopischen Daten ergibt. [IR-Spektrum als Film: 1660 cm^{-1} (C=O); 976 cm^{-1} , 918 cm^{-1} (-CH=CH₂). NMR-Spektrum: $\tau = -0.25\text{ s}$, 1H, (CH=O); $\tau = 2.63\text{ q}$, 1H, (J = 17 Hz und 11 Hz), (-CH=C); $\tau = 4.55\text{ d}$, 1H, (J = 17 Hz) und $\tau = 4.65\text{ d}$, 1H, (J = 11 Hz), (C=CH₂). UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 276 nm, $\epsilon = 13\,500$; 327 nm (Schulter), $\epsilon = 170$.] Ein im Gleichgewicht mit (5a) stehender Anteil bicyclischer 2H-Pyranform (6a) lässt sich im NMR-Spektrum nicht erkennen (Erfassungsgrenze 1%). Die Einstellung dieses Gleichgewichts lässt sich jedoch durch die cis-trans Isomerisierung der endständigen Doppelbindung geeignet substituierter Dienale nachweisen.



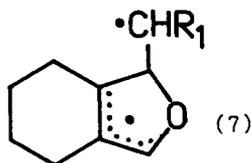
(4)



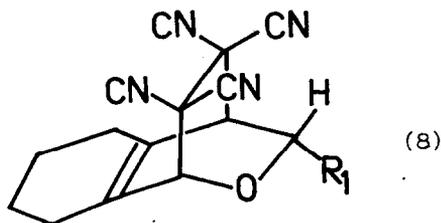
(5)



(6)



(7)



(8)

a) $R_1, R_2, R_3 = \text{H}$

b) $R_1 = \text{C}_6\text{H}_5$; $R_2, R_3 = \text{H}$ (cis)

c) $R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$; $R_1, R_3 = \text{H}$ (trans)

d) $R_1 = \text{H}$; $R_2, R_3 = \text{D}$ (cis)

e) $R_2 = \text{H}$; $R_1, R_3 = \text{D}$ (trans)

Addition von Phenylacetylen-Lithium an (3), gefolgt von saurer Hydrolyse liefert Phenylaldehyd (4b) als farbloses Öl vom Sdp. $110^\circ - 115^\circ/0.01\text{ Torr}$. [IR-Spektrum als Film: 2205 cm^{-1} (C=C); 1680 cm^{-1} (C=O). NMR-Spektrum in CCl_4 : $\tau = -0.17\text{ s}$, 1H, (CH=O). UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 310 nm, $\epsilon = 15\,700$; 234 nm, $\epsilon = 15\,700$.] Durch partielle Reduktion über Palladium/Kohle entsteht daraus cis-Aldehyd (5b) als farbloses Öl [IR-Spektrum als Film: 1670 cm^{-1}

(C=O). NMR-Spektrum in CCl_4 : $\tau = 0.16$ s, 1H, (CH=O); $\tau = 3.43$ d, 1H und $\tau = 3.70$ d, 1H, ($J = 12$ Hz) (cis -CH=CH). UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max.}}^{\text{EtOH}}$ 244 nm, $\epsilon = 18\ 200$.], das bei der Destillation bei $110^\circ - 115^\circ/0.01$ Torr weitgehend ins trans-Isomere (5c) vom Smp. $79^\circ - 81^\circ$ übergeht [IR-Spektrum als Film: $1660\ \text{cm}^{-1}$ (C=O). NMR-Spektrum in CCl_4 : $\tau = -0.30$ s, 1H, (CH=O); $\tau = 2.33$ d, 1H, und $\tau = 3.28$ d, 1H, ($J = 16$ Hz) (trans -CH=CH). UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max.}}^{\text{EtOH}}$ 324 nm, $\epsilon = 23\ 500$; 245 nm, $\epsilon = 13\ 700$]. In Isooctan lässt sich oberhalb 50° diese quantitativ verlaufende cis-trans-Isomerisierung anhand der UV-Absorption kinetisch verfolgen. Bei 57.8° , 67.3° und 77.5° werden Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung von 4.35 , 11.6 und $31.7 \times 10^{-5}\ \text{sec}^{-1}$ gemessen, woraus sich die folgenden Aktivierungsparameter errechnen: $\Delta H^\ddagger = 22.4 \pm 0.2\ \text{kcal Mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -10.6 \pm 0.5\ \text{cal Mol}^{-1}\ \text{grad}^{-1}$. Die negative Aktivierungsentropie liegt in einem Bereich, der charakteristisch ist für elektrocyclische Ringschlussreaktionen der zu (5) homomorphen Verbindungen⁴⁾, was für das Durchlaufen einer bicyclischen Form im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der cis-trans-Isomerisierung spricht.

Auch der mit Deuterium markierte Aldehyd (5d) zeigt eine cis-trans-Isomerisierung der endständigen Doppelbindung: Nach dem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von deuteriertem Aldehyd der Zusammensetzung (5d) : (5e) = 7 : 1 während drei Stunden auf 70° zeigt das zurückgewonnene Produkt ein cis-trans-Verhältnis (5d) : (5e) von 1.3 : 1. Durch dieses Ergebnis ist ein möglicherweise in Betracht zu ziehendes biradikalisches Zwischenprodukt (7) für den Isomerisierungsschritt auszuschliessen. Bei einem über (7) führenden Reaktionsverlauf wäre für die Isomerisierung $(5d) \rightleftharpoons (5e)$ eine viel höhere Energiebarriere zu erwarten, als für die des Phenylsubstituierten Aldehyds $(5b) \rightarrow (5c)$, denn die Stabilität des Zwischenproduktes (7) müsste stark von der Möglichkeit zur Resonanzstabilisierung des einen Radikalzentrums durch den Rest R_1 (Phenyl resp. Wasserstoff) abhängen.

Schliesslich ist es uns gelungen, die Existenz der 2H-Pyrane (6a) und (6b) durch Dienaddition direkt nachzuweisen. Aldehyd (5a) liefert beim Erhitzen mit Tetracyanoäthylen in Acetonitril auf 80° das Addukt (8a) vom Smp. 174° in 24% Ausbeute*. Unter den gleichen Bedingungen entsteht aus (5b) oder (5c) das Addukt (8b) vom Smp. 168° in einer Ausbeute von 84%.

* Auf dieselbe Weise konnte kürzlich ein photolytisch gebildetes, labiles 2H-Pyran abgefangen werden.⁵⁾

Im Licht dieser Ergebnisse ist zu erwarten, dass auch in anderen cis-Dienonen, in denen ein cyclisches Valenzisomeres nicht beobachtet wird, die offenkettige Dienonform unter milden Bedingungen mit der cyclischen 2H-Pyranform im Gleichgewicht steht. Durch cis-trans-Isomerisierung der endständigen Doppelbindung des Dienons sollte sich die Einstellung dieses Gleichgewichts leicht zu erkennen geben. Eine systematische Untersuchung struktureller Einflüsse auf die Lage und auf die Einstellungsgeschwindigkeit dieses Gleichgewichts ist im Gange.

Diese Arbeit wurde unterstützt durch eine Forschungsbeihilfe der Firma J.R. Geigy AG sowie durch den Schweizerischen Nationalfonds, Projekt 5037-2, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) a) W. Surber, V. Theus, L. Colombi und H. Schinz, Helv. Chim. Acta, 39, 1299 (1956);
b) G. Büchi und N. Yang, J. Amer. chem. Soc., 79, 2318 (1957);
c) K. Dimroth, K. Wolf und H. Kroke, Liebigs Ann. Chem., 678, 183 (1964);
d) R. Gompper und O. Christmann, Chem. Ber., 94, 1784 (1961);
e) G. Köbrich und D. Wunder, Liebigs Ann. Chem. 654, 131 (1962);
f) A.T. Balaban, Tetrahedron, 24, 5059 (1968);
g) J.C. Anderson, D.G. Lindsay und C.B. Reese, Tetrahedron, 20, 2091 (1964);
h) S. Sarel und J. Rivlin, Tetrahedron letters, 821, (1965).
- 2) E.N. Marvell, G. Caple, T.A. Gosink und G. Zimmer, J. Amer. chem. Soc., 88, 619 (1966); siehe auch Dissertation T.A. Gosink, Oregon State University (1966), Diss. Abstr. 27, 3852 (1967).
- 3) Wie uns Prof. Sondheimer mitteilte, ist Aldehyd (4 a) in anderem Zusammenhang auf demselben Weg hergestellt worden. G.M. Pilling, Ph.D. thesis Cambridge (1968); G.M. Pilling und F. Sondheimer, J. Amer. chem. Soc. 90 (1968) in press.
- 4) E.N. Marvell, G. Caple und B. Schatz, Tetrahedron Letters, 385 (1965).
- 5) K.R. Huffmann und E.F. Ullmann, J. Amer. chem. Soc., 89, 5629 (1967).