

SYNTHESE VON SUBSTITUIERTEN HOMOTROPILIDENEN
DURCH HOMO-1,4-ELIMINIERUNG

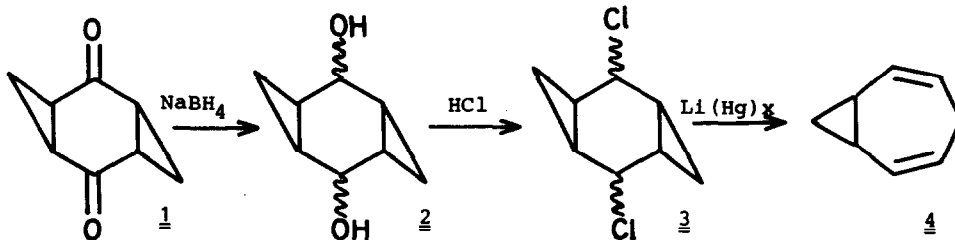
Horst Kessler* und Wilhelm Ott

Institut für Organische Chemie - Laboratorium Niederrad
D 6000 Frankfurt (Main) 70, Theodor-Stern-Kai 7

(Received in Germany 21 February 1974; received in UK for publication 4 March 1974)

Eine soeben erschienene Arbeit von Hanafusa et al.¹⁾ veranlaßt uns, vorläufige Ergebnisse unserer Arbeiten zur Synthese von Homotropilidenen²⁾ durch 1,4-Homoeliminierung mitzuteilen.

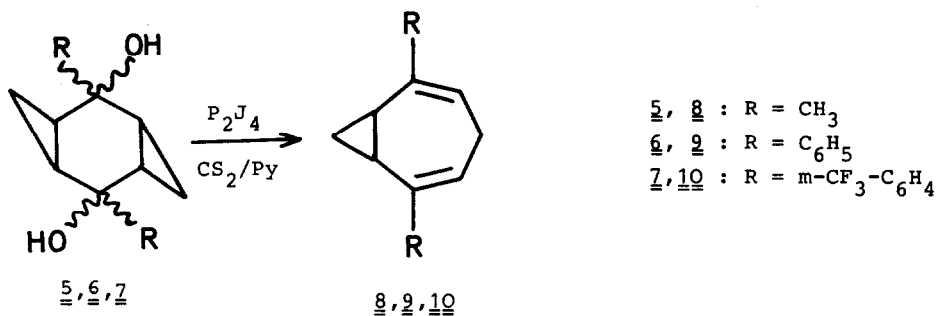
Winstein et al.³⁾ stellten Tetramethylhomotropiliden aus syn-Tetramethyl-bishomochinon dar. Die Herstellung des unsubstituierten Homotropilidens⁴⁾ gelang uns in Analogie zu dieser Vorschrift. Wir gingen dabei von dem nach A.S.Dreiding et al.⁵⁾ gut zugänglichen anti-Bishomochinon 1 aus, dessen Reduktion mit NaBH₄ ein Diolgemisch 2 liefert⁵⁾, das sich mit HCl in abs. Benzol in das Gemisch der stereoisomeren Dichlorverbindungen 3 überführen läßt. Die anschließende Reduktion mit Lithiumamalgam ergibt die gewünschte Verbindung 4.



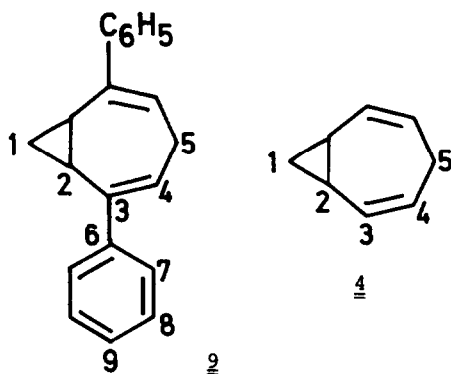
Lithiumorganische Verbindungen liefern mit 1 die entsprechenden Diole 5, 6, 7, die geeignete Vorstufen für 2,6-disubstituierte Homotropilidene 8, 9, 10 darstellen sollten.

Alle Versuche, die disubstituierten Homotropilidene 8, 9, 10 auf dem oben beschriebenen Weg oder dessen Variation zu erhalten, schlugen fehl. Dies führen wir auf die im Vergleich zu 2 größere Neigung von 5, 6 und 7, Homoallylumlagerungen einzugehen⁶⁾, zurück. So konnten wir beispielsweise bei der Umsetzung von 5 mit PBr₃ unter anderem 2,4,5-Trimethylbenzylalkohol 11 isolieren (doppelte Homoallylumlagerung).

Die Reaktion der Diole 5, 6, 7 (Diastereomergemische) mit P₂J₄ in CS₂/Pyridin (Kuhn-Winterstein-Reaktion)⁷⁾ führt jedoch in einer Gesamtausbeute von ca. 10% an isoliertem 8, 9, 10 zu den gewünschten Produkten.



Die ¹H-NMR-Spektren der Homotropilidene 8, 9, 10 sind erwartungsgemäß temperaturabhängig (Abbildung). Die degenerierte Cope-Umlagerung wird auch durch die Temperaturabhängigkeit des ¹³C-NMR-Spektrums von 9 bestätigt. Bei -10° findet man alle neun erwarteten Signale (zum Vergleich ist das ¹³C-Spektrum von 4 bei -40° angegeben).

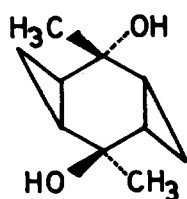


δ ppm von TMS

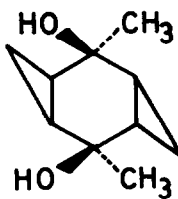
	<u>9</u>	<u>4</u>
1 :	13.3	20.2
2 :	18.8	19.2*
3 :	141.1	129.7*
4 :	128.7	127.6*
5 :	25.7	28.7
6 :	137.9	
7 :	125.0	
8 :	128.0	
9 :	126.7	

*Die Zuordnung ist noch nicht gesichert.

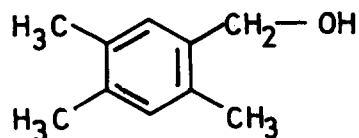
Im Falle des Dimethyldiols 5 gelang es, durch fraktionierte Kristallisation die beiden Stereoisomeren zu trennen. Die Zuordnung ist mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie in CDCl₃ unter Zusatz von Eu(fod)₃ (LSR) möglich⁸⁾. 5a (trans) (Smp. 138°) zeigt eine für ein ABCD-Spektrum charakteristische Aufspaltung, während das Teil-



5a (trans)



5b (cis)



11

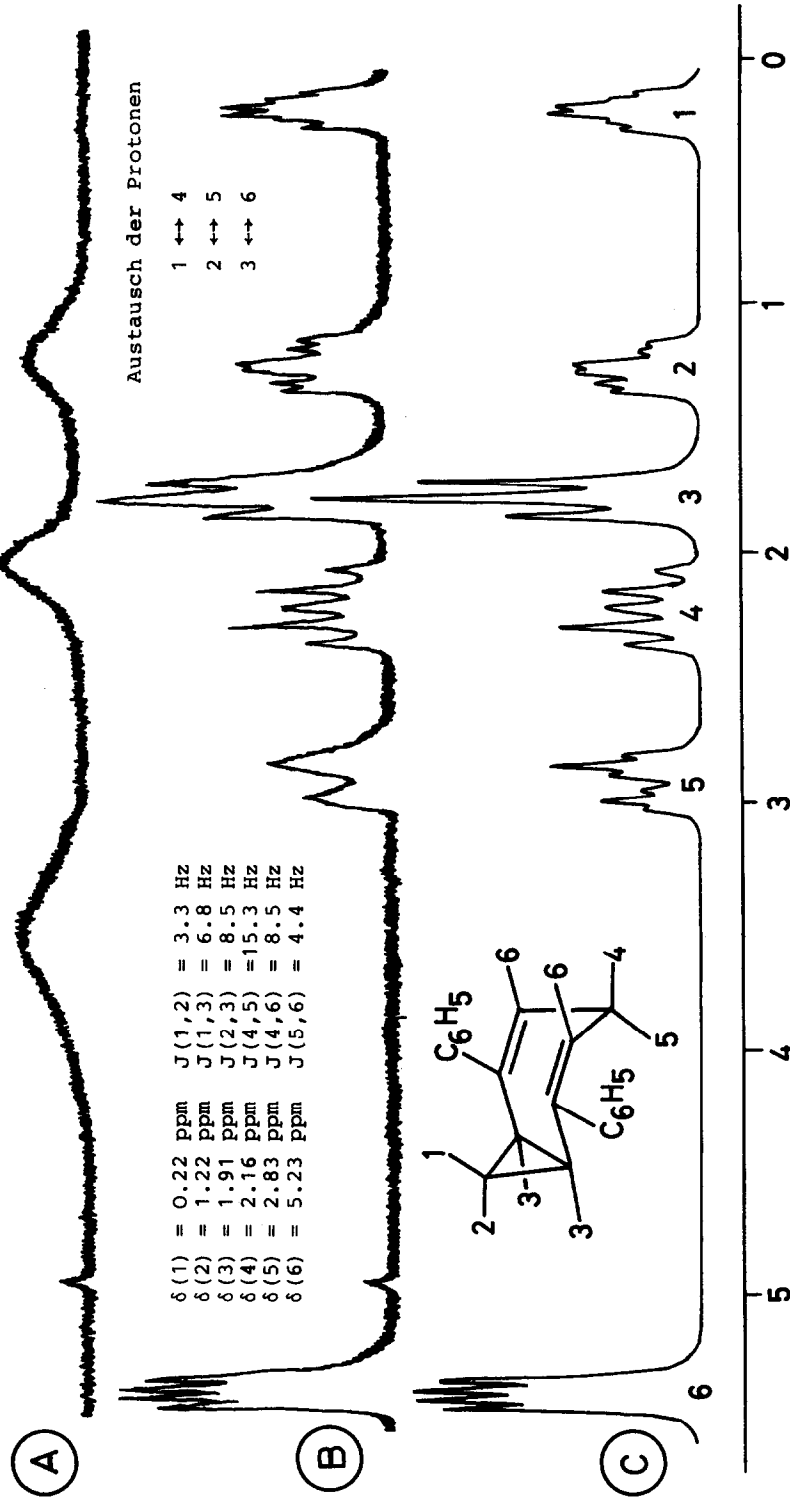


Abb. Spektrum von **9** in $C_2D_2Cl_4$. A : bei $390^\circ K$, B : $280^\circ K$, C : computersimuliertes Spektrum (aus zwei voneinander unabhängigen A_2BC -Spektren berechnet).

Die Signale der Phenylgruppen sind nicht abgebildet.

Spektrum für die Cyclopropanprotonen in 5b (cis) (Smp. 118°) zwei unterschiedliche A₂BC-Systeme darstellt. Signifikant ist auch die durch Eu(fod)₃ induzierte Verschiebung für die Methylgruppen. Sie ist bei 5a ($\Delta = 35$ ppm/Mol-Äquiv. LSR) erwartungsgemäß größer als in 5b ($\Delta = 20$ ppm/Mol-Äquiv. LSR).

Um Aussagen über die Stereochemie der Kuhn-Winterstein-Reaktion zu erhalten setzen wir die getrennten Stereoisomeren von 5 unter gleichen Bedingungen um. Es zeigte sich, daß die gaschromatographisch bestimmte Ausbeute beim Einsatz von 5b dreimal größer ist als bei 5a. Wir nehmen an, daß als Zwischenstufen zunächst die Jodide gebildet werden. Das Pyridin ermöglicht über die Komplexbildung mit einem Jodatome dessen kationische Ablösung⁹⁾. Nur die cis-Dijodverbindung ist zu einer synchronen Homo-1,4-eliminierung in der Lage, die nach C.A.Grob gegenüber der zweistufigen Reaktion bevorzugt ist¹¹⁾.

Die kinetische Analyse der Homotropiliden-Spektren und weitere Untersuchungen über den stereochemischen Verlauf der Reaktion werden zur Zeit durchgeführt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen. Weiterhin sind wir der BASF, Ludwigshafen, für die großzügige Überlassung von 1,5-Cyclooctanon und Herrn Dipl.Chem.R.Bicker sowie Herrn Dr.A.Steigel für die wertvollen Ratschläge zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1) T.Hanafusa, S.Imai, K.Ohkata, H.Suzuki und Y.Suzuki, Chem.Comm. 1974, 73.
- 2) Vgl. dazu auch: R.Bicker, H.Kessler und A.Steigel, Tetrahedron Letters 1973, 2371.
- 3) L.Birladeanu, D.L.Harris und S.Winstein, J.Am.Chem.Soc. 92, 6387 (1970).
- 4) W.v.E.Doering und W.R.Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963).
- 5) J.Heller, Y.Yogev und A.S.Dreiding, Helv.Chim.Acta 55, 1003 (1972).
- 6) M.Hanack und H.Eggensperger, Liebigs Ann.Chem. 663, 31 (1963).
- 7) R.Kuhn und A.Winterstein, Helv.Chim.Acta 11, 106 (1928); H.H.Inhoffen, K.Radscheit, U.Stache und V.Koppe, Liebigs Ann.Chem. 684, 24 (1963).
- 8) Ohne Zusatz von LSR liegen die Cyclopropanprotonen als unaufgelöstes Spinsystem im Bereich von $\delta = 0.2 - 1.4$ ppm.
- 9) Unter Abwesenheit von Pyridin läßt sich bei sonst unveränderten Bedingungen kein Homotropiliden 8 nachweisen. Komplexbildung zwischen Jod-Verbindungen (als Acceptor) und stickstoffhaltigen Basen (als Donator) sind vielfach bekannt¹⁰⁾.
- 10) J.P.Lorand, Tetrahedron Letters 1971, 2511 und die dort angegebene Literatur.
- 11) C.A.Grob, Angew.Chem. 81, 543 (1969); Angew.Chem.Int.Ed. 8, 535 (1969); R.Gleiter, W.D.Stohrer und R.Hoffmann, Helv.Chim.Acta 55, 893 (1972).