

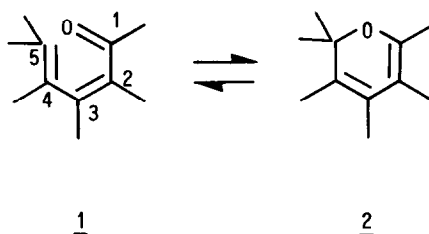
SUBSTITUENTENEINFLOSSE AUF DAS α,β -cis-PENTADIENON-2H-PYRAN-GLEICHGEWICHT

Rolf W. Saalfrank

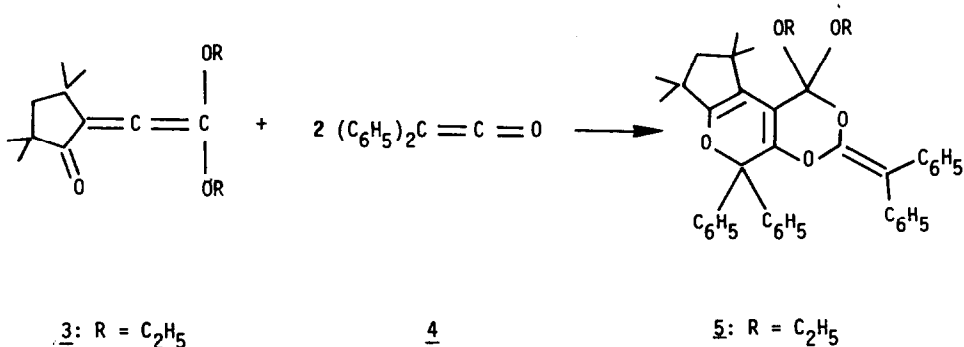
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Received in Germany 28 October 1974; received in UK for publication 11 November 1974)

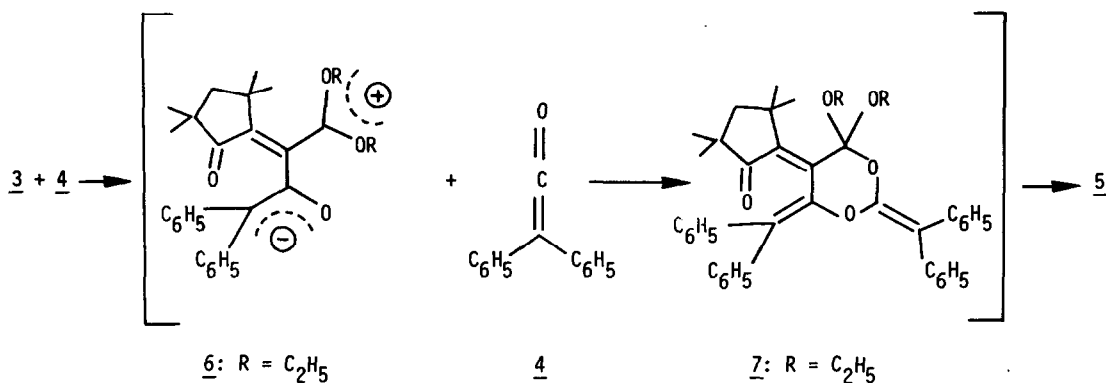
Aus einer Reihe von Untersuchungen¹⁾ geht hervor, daß die Lage des Gleichgewichtes zwischen α,β -cis-Pentadienonen 1²⁾ und 2H-Pyranen 2 weitgehend durch Substituenten beeinflussbar ist. In der folgenden Arbeit wird nun gezeigt, daß man selbst dann 2H-Pyrane 2 erhalten kann, wenn die Position 5 einen konjugationsfähigen Substituenten trägt. Voraussetzung dazu ist jedoch, daß die Positionen 1.2 und 3.4 in Ringe eingebaut sind.



Bei der Umsetzung des "push-pull"-substituierten Allens 3³⁾ mit Diphenylketen 4 entsteht das tricyclische 1:2 Addukt 5.

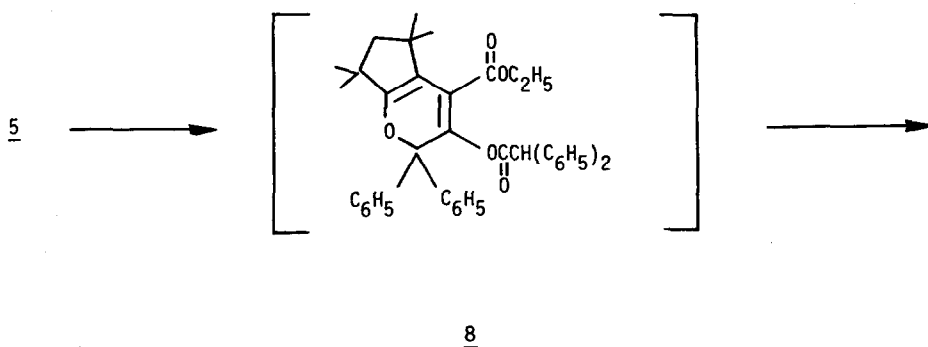


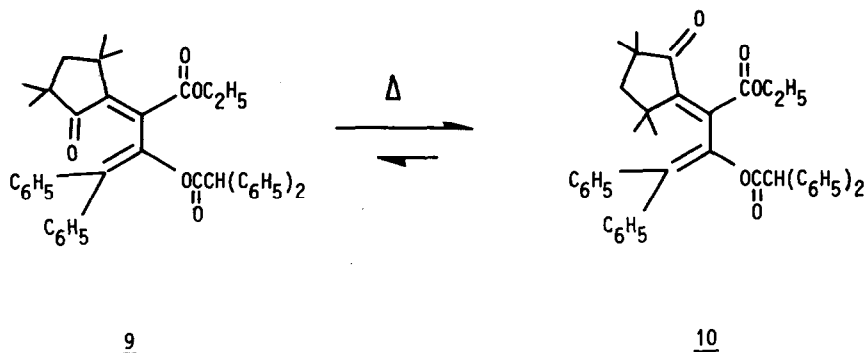
Als 1:1 Zwischenstufe wird wie in ähnlichen Fällen⁴⁾ der 1,4-Dipol 6 angenommen. Dieser reagiert dann mit einem zweiten Molekül Diphenylketen zu dem fixierten s-cis, α,β -cis, s-cis-Dienon 7, das schließlich in einer electrocyclischen Reaktion spontan in das entsprechende Valenzisomere 5 übergeht.



Die Zusammensetzung und Struktur der in exothermer Reaktion entstehenden Verbindung 5 wurde anhand der in Tabelle 1 angegebenen spektralen Daten sowie einiger charakteristischer Abbaureaktionen⁵⁾ gesichert.

Die Hydrolyse der Verbindung 5 in siedendem Eisessig ergibt in nahezu quantitativer Ausbeute das α,β -cis-Dienon 9. Durch Öffnen des cyclischen Orthoesteranteils sollte intermediär zunächst das 2H-Pyran 8 entstehen, das jedoch aufgrund seiner Phenylsubstituenten einer sofortigen Ringöffnung unterliegt.





Bei etwa 220°C tritt langsam eine cis-trans-Isomerisierung der α,β -Doppelbindung der Verbindung 9 ein. Das Gleichgewichtsgemisch der Isomeren α,β -cis-Dienon 9 und α,β -trans-Dienon 10 läßt sich chromatographisch an Kieselgel trennen. Beide Isomere zeigen temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren⁶⁾. Die folgenden, in Tabelle 1 aufgeführten Daten stimmen mit den für die Verbindungen 9 und 10 angenommenen Strukturen eindeutig überein.

Tabelle 1. Daten der Verbindungen 5, 9 und 10⁷⁾.

Verb.	Ausb.(%)	Fp(°C)	IR(KBr, cm ⁻¹)	$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, -Werte, TMS intern, in CDCl ₃)
<u>5</u>	64 ^{a)}	152 ⁵⁾	1698(w), 1661(s), 1603(m)	9.31(6H,t); 9.20(6H,s); 8.91(6H,s); 8.25(2H,s); 6.88(4H,q); 2.85(20H,m).
<u>9</u>	91 ^{b)}	154 ^{d)}	1754(s), 1718(s), 1621(m)	9.21(6H,s); 8.97(3H,t); 8.95(6H,s); 8.33(2H,s); 6.07(2H,q); 5.19(1H,s); 2.90(20H,m).
<u>10</u>	64 ^{c)}	121 ^{d)}	1767(s), 1721(s), 1613(m)	9.32(6H,s); 8.96(3H,t); 8.87(6H,s); 8.61(2H,s); 6.13(2H,q); 5.18(1H,s); 3.00(20H,m).

a) Bezogen auf die eingesetzte Menge 2-(2,2-Diäthoxyvinyliden)-3,3,5,5-tetramethylcyclopentanon 3.

b) Bezogen auf die eingesetzte Menge 2H-Pyran 5.

c) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelte Gleichgewichtskonzentration.

d) Am Schmelzpunkt erfolgt praktisch noch keine cis-trans-Isomerisierung.

2H-Pyrane 5

Zu 5.1g (20 mmol) 2-(2,2-Diäthoxyvinyliden)-3,3,5,5-tetramethylcyclopentanon 3³⁾ gelöst in 50 ml abs. Benzol tropft man unter Rühren rasch eine benzolische Lösung von 7.8g (40 mmol) Diphenylketen. Man zieht das Lösungsmittel ab, fügt etwa 60 ml Methanol hinzu und filtriert. Nach längerem Stehen kristallisieren 8.2g (12.8 mmol) nahezu farbloses 5 aus. Es kann aus Methylenchlorid/Methanol umkristallisiert werden.

Literaturverzeichnis und Fußnoten:

- 1) a) K. Dimroth, K. Wolf u. H. Kroke, Liebigs Ann. Chem., 678, 183 (1964); b) G. Köbrich u. D. Wunder, *ibid.* 654, 131 (1962); c) G. Maier, Valenzisomerisierungen, Bd. 1, S. 188, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1972; d) P. Schiess u. H. L. Chia, Helv. Chim. Acta, 53, 485 (1970); e) A. Roedig u. H. A. Renk, Chem. Ber., 106, 3877 (1973); M. Trolliet, R. Longerey u. J. Dreux, Tetrahedron, 30, 163 (1974); g) A. F. Kluge u. C. P. Lillya, J. Org. Chem., 36, 1977 (1971).
- 2) Neben der angegebenen s-cis, α,β -cis, s-cis-Konformation 1 können α,β -cis-Pentadienone noch eine s-cis, α,β -cis, s-trans-; s-trans, α,β -cis, s-cis- bzw. s-trans, α,β -cis, s-trans-Konformation einnehmen.
- 3) a) R. W. Saalfrank, Tetrahedron Lett., 1973, 3985; b) R. W. Saalfrank, Angew. Chem., 86, 162 (1974); Angew. Chem. internat. Edit., 13, 143 (1974).
- 4) a) R. W. Hoffmann, Angew. Chem., 84, 306 (1972); b) R. Gompper u. D. Lach, *ibid.* 83, 46 (1971); c) R. Huisgen, L. A. Feiler u. P. Otto, Chem. Ber., 102, 3444 (1969).
- 5) Über die thermische Umlagerung der Verbindung 5 wird an anderer Stelle berichtet.
- 6) a) Über die temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren wird an anderer Stelle ausführlich berichtet; b) vgl. hierzu den ¹H-NMR-spektroskopischen Nachweis und die partielle Racematspaltung von atropisomeren hexasubstituierten Butadienen; G. Köbrich, A. Mannschreck, R. A. Misra, G. Rissmann, M. Rösner u. W. Zündorf, Chem. Ber., 105, 3794 (1972) bzw. M. Rösner u. G. Köbrich, Angew. Chem., im Druck.
- 7) Alle Verbindungen ergaben korrekte Werte bei der C,H-Analyse. In den Massenspektren trat jeweils die zu erwartende Molekül-Massenlinie auf.