

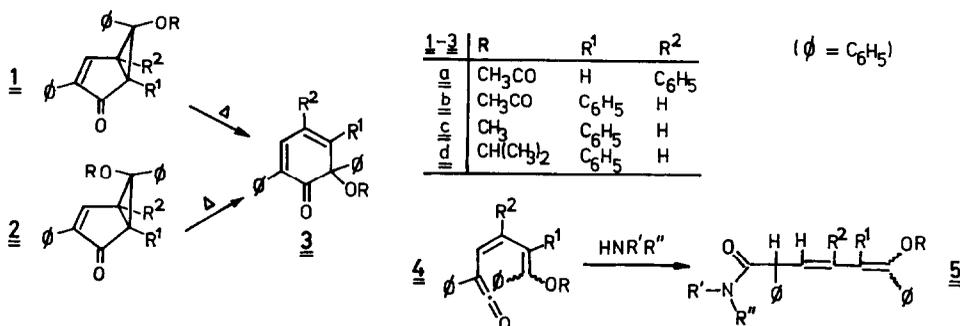
ZUR STEREOCHEMIE DER THERMISCHEN RINGÖFFNUNG ARYLIERTER BICYCLO[3.1.0]HEXENONE

W. Dannenberg, H. Perst* und W. J. Seifert

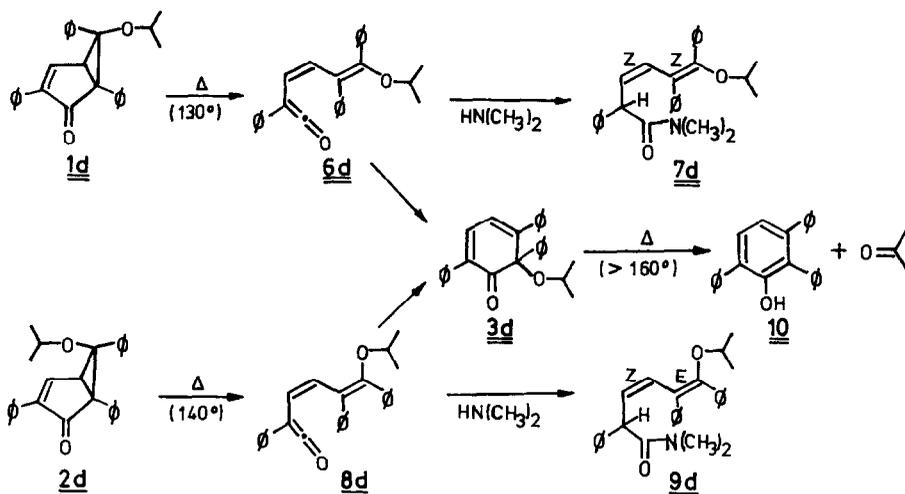
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, D 355 Marburg/Lahn

(Received in Germany 9 August 1975; received in UK for publication 22 August 1975)

Im Gegensatz zu den gut untersuchten photochemisch induzierten Umlagerungen von Bicyclo[3.1.0]hexenonen¹⁾ ist über das thermische Verhalten dieser Verbindungen wenig bekannt. Offenbar gehen nur die von uns dargestellten arylierten Bicyclen 1 und 2 thermisch leicht Umlagerungen ein, die in Abwesenheit von Nucleophilen zu o-Chinolderivaten 3 führen.²⁾ Die dabei als Zwischenstufen durchlaufenden Dienylketene vom Typ 4 lassen sich in Gegenwart von primären oder sekundären Aminen als Hexadiensäureamide 5 abfangen.^{2,3)} Zur Überprüfung der Ste-



reochemie der Cycloreversionen von 1 bzw. 2 zu 4 haben wir die Stereoisomeren-Paare 1b, 2b, 1c, 2c und 1d, 2d synthetisiert.^{3,4)} Die Isopropyläther 1d und 2d⁵⁾ waren dabei besonders gut geeignet:⁶⁾ Zwischen 110° und 140°C erfolgt ihre Umlagerung zu 3d einheitlich und genügend rasch ($\tau_{1/2}$ 1d: 11 min bei 115°C, 2d: 49 min bei 140°C, in Benzol)⁷⁾; erst oberhalb 160°C tritt merkliche Zersetzung des Chinoläthers 3d zu 2.3.6-Triphenylphenol 10^{2c)} und Aceton ein ($\tau_{1/2}$ 1650 min bei 162.5°C). Bei Thermolyse von 1d und 2d in Anwesenheit von Dimethylamin⁷⁾ sind gut kristallisierende Hexadiensäureamide als Keten-Abfangprodukte isolierbar. Dabei liefert der exo-Äther 1d als einziges Thermolyseprodukt das 3Z,5Z-



Amid 7d, das sich von einem Dienylketen 6d ableitet. Im entsprechenden Thermo-lyse-Gemisch des endo-Athers 2d liegt hingegen 7d nicht vor; das einzige iso-lierbare Amid (40%, neben 25% unumgesetztem 2d) besitzt 3Z,5E-Konfiguration 9d, muß also einem Keten 8d entstammen; allerdings entstehen hier weitere bisher nicht identifizierte Produkte. Auch 1c und 2c zeigen bei Thermolyse in Gegen-wart von Cyclohexylamin das zu 1d und 2d analoge Verhalten.^{3a,6)} Als Struktur-sonde für die Konfiguration an C⁶ der Hexadiensäureamide dient im ¹H-NMR-Spek-trum das Resonanzsignal von H_A: es tritt bei 5Z-Amiden 7 um 6.05 ppm auf, in

Tabelle 1^{a)}

Strukturtyp	Nr.	R	X	Fp [°C]	¹ H-NMR ^{b)}					
					δ _{H_A}	δ _{H_B}	δ _{H_X}	δ _{N(CH₃)₂}	J _{AB}	J _{BX} ^{c)}
	<u>7c</u>	CH ₃	H	162-4 ^{2c)}	6.07	5.81	4.27	2.77 2.28	11.0	10.2
	<u>7d</u>	CH(CH ₃) ₂	H	95	6.05	5.74	4.27	2.74 2.25	11	10
	<u>7e</u>	CH ₃	Br	142-4	6.03	5.87	4.25	2.75 2.24	11.3	10.4
	<u>9c</u>	CH ₃	H	120-3 ^{3c)}	6.66	6.00	4.21	2.77 2.23	11.0	10.1
	<u>9d</u>	CH(CH ₃) ₂	H	154	6.76	5.92	4.16	2.76 2.17	11	9.5

a) Alle neuen Verbindungen lieferten befriedigende Elementaranalysen; b) in CDCl₃, δ [ppm], TMS (int.) = 0; J [Hz]; c) nach Computer-Spektrenanalysen ergeben sich für J_{AX} Werte zwischen -0.5 und -1.2 Hz.

5E-Amiden 9 um 6.7 ppm, vgl. Tab. 1. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Amide 7c⁸⁾ und 7d stimmen weitgehend mit denen für das bromierte Amid 7e⁸⁾ überein, dessen 3Z,5Z-Konfiguration wir durch Röntgenstruktur-Analyse gesichert haben, vgl. Abb. 1 und Tab. 2;⁹⁾ über die vollständige Struktur berichten wir gesondert.-

Die thermischen Cycloreversionen der Bicyclen zu Dienylketenen verlaufen mit bemerkenswerter Stereospezifität. Sie weisen dieselben konfigurativen Beziehungen zwischen Dienylketen und Bicyclus auf, die auch für thermische Bicyclisierungen photochemisch aus 3 erzeugter Dienylketene beobachtet werden.^{3,8,12)} Daher ergänzen sie die für die Bicyclisierung ermittelten stereochemischen Befunde, auf Grund derer eine synchrone ($\pi 4a + \pi 2a$)-Cycloaddition¹³⁾ vermutet wurde.¹²⁾

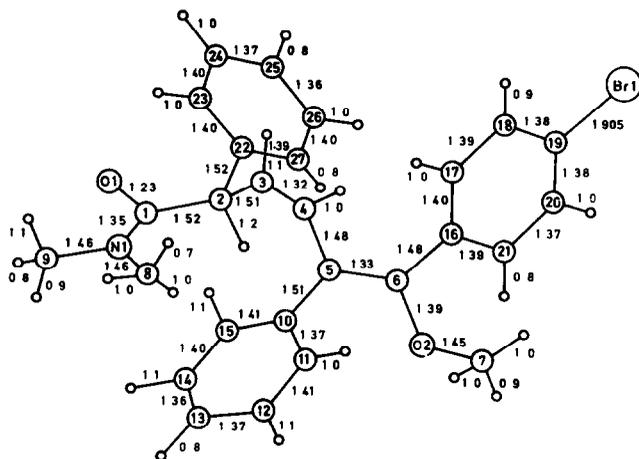


Abb. 1

Bindungslängen für 7e
(R-Wert 0.068)

Standardabweichungen
C-O-, C-N- und C-C-
Bindungen $\pm 0.013 \text{ \AA}$
C-H-Bindungen $\pm 0.09 \text{ \AA}$

Tabelle 2 Kristalldaten für 7e

Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr.14)		
Kristallkonstanten a	$8.980 \pm 0.006 \text{ \AA}$	Dichte $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$ gemessen	1.21
b	$16.812 \pm 0.008 \text{ \AA}$	berechnet	1.25
c	$15.752 \pm 0.008 \text{ \AA}$	Reflexe, vermessen ^{a)}	2658
β	$95.42^\circ \pm 0.05^\circ$	Reflexe meßbarer Intensität ^{b)}	2238
V	2374 \AA^3	lin. Absorptionskoeffizient	
F_{000}	984	$\mu [\text{cm}^{-1}]$	2.0
Z	4		

a) Intensitätsdaten wurden vermessen mit dem automat. Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf-Nonius Delft CAD 4 mit monochromatischer $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Meßbereich $2\theta < 46^\circ$, $2\theta/\omega$ -scan); b) $F_0 > \sigma F_0$.

Danksagung: Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

Literatur und Anmerkungen

1. a) H.E.Zimmerman, *Angew.Chem.* 81, 45 (1969); *Angew.Chem.internat.Edit.* 8, 1 (1969); b) H.E.Zimmerman u. G.A.Epling, *J.Amer.Chem.Soc.* 94, 7806 (1972); c) W.Dannenberg, D.Lemmer u. H.Perst, *Tetrahedron Letters* 1974, 2133; dort weitere Literaturangaben.
2. a) H.Perst u. K.Dimroth, *Tetrahedron* 24, 5385 (1968); b) D.Lemmer u. H.Perst, *Tetrahedron Letters* 1972, 2735; c) H.Perst, ebenda 1970, 4189.
3. a) W.J.Seifert, Dissertation, Marburg 1974; b) W.Dannenberg, Dissertation, Marburg 1975; c) H.Perst, Habilitationsschrift, Marburg 1972.
4. W.J.Seifert, H.Perst u. W.Dannenberg, *Tetrahedron Letters* 1973, 4999.
5. 1d (Fp 143°C) und 2d (Fp 181°C) entstehen im Gemisch bei UV-Belichtung von 2.4.6-Triphenyl-p-chinol-1-propyläther (Fp 133-4°C)^{3b)}, der durch Umsetzung von 2.4.6-Triphenyl-p-chinol mit i-Propanol/70-proz. HClO₄ zugänglich ist, vgl.: K.Dimroth, H.Perst, K.Schlömer, K.Worschech u. K.-H. Müller, *Chem.Ber.* 100, 629 (1967). Einheitliches 1d liefert die Belichtung von 3d. Die Stereoisomeren-Zuordnung für 1d und 2d folgt aus ¹H-NMR-Spektren-Vergleich mit den Daten strukturell gesicherter Bicyclen 1b, c bzw. 2b, c.⁴⁾
6. Das Diastereomere 2a des rasch umlagernden 1a ($\tau_{1/2}$ 26 min bei 80°C)^{2a)} war bisher unzugänglich; die Stereoisomeren 1b, 2b lagern sich zu langsam um ($\tau_{1/2}$ 1b: 1120 min, 2b: 1540 min bei 145°C)^{3b), 7)}; 1c, 2c zeigen raschere Umlagerung ($\tau_{1/2}$ 1c: 52 min bei 110°, 2c: 70 min bei 137°C)⁷⁾, lieferten bislang jedoch nur mit Cyclohexylamin (nichtkristallisierbare) Amide.^{3a), c)}
7. Thermolysen von 1b-d und 2b-d (in Benzol) wurden ebenso wie die Amid-Synthesen aus 1d und 2d (in Benzol mit wäsr. 33-proz. Dimethylamin-Lösung) unter Reinststickstoff im abgeschmolzenen Glasrohr ausgeführt.
8. 7c^{2c)} und 9c wurden durch Belichtung von 3c in Anwesenheit von Dimethylamin erhalten^{3c)}, 7e analog aus 6-p-Bromphenyl-6-methoxy-2.5-diphenyl-cyclohexa-2.4-dien-1-on; vgl. W.J.Seifert u. H.Perst, *Tetrahedron Letters* 1975, 2419.
9. Rechnungen wurden ausgeführt an den Rechnern Telefunken TR4 der Zentralen Rechenanlage, Univ. Marburg¹⁰⁾, und IBM 370/145 des Fachbereichs Geowissenschaften, Univ. Marburg.¹¹⁾
10. LP-Korrektur: U.Müller, Programm zur Auswertung der Meßdaten aus dem Nonius-Vierkreisdiffraktometer CAD 4, Fachbereich Chemie, Univ. Marburg, 1971.
11. Alle weiteren Programme entstammen dem X-Ray 70 System des Max-Planck-Instituts für Eiweiß- und Lederforschung, München, modifiziert für den Rechner IBM 370/145 des Fachbereichs Geowissenschaften d. Univ. Marburg.
12. A.J.Waring, M.R.Morris u. M.M.Islam, *J.Chem.Soc.[London]* C, 1971, 3274; W.Dannenberg u. H.Perst, *Liebigs Ann. Chem.*, zur Veröff. eingereicht.
13. R.B.Woodward u. R.Hoffmann, *Angew.Chem.* 81, 797 (1969); *Angew.Chem.internat. Edit.* 8, 781 (1969).