

EINE REVERSIBLE VINYLOXIRAN-DIHYDROFURAN ISOMERISIERUNG ¹⁾

Wolfgang Eberbach * und Jean Claude Carré

Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstr.21, D-7800 Freiburg

(Received in Germany 15 July 1976; received in UK for publication 2 August 1976)

Im Rahmen von Arbeiten zur chemischen Reaktivität von heterocyclischen Vinylocyclopropanen haben wir das thermische und photochemische Verhalten des geometrisch fixierten Vinyloxirans 1 untersucht. Der aus Cyclohexa-1,3-dien-1,4-dicarbonsäure-dimethylester und Trifluorperessigsäure in 82% Ausbeute zugängliche 7-Oxa-bicyclo[4.1.0]heptendiester 1 ist in Lösung (z.B. Diphenyläther) unterhalb 210°C stabil und liefert bei höherer Temperatur (bis ca. 300°C) Terephthalsäure-dimethylester 2 als einziges identifiziertes Produkt (80% nach 6h/250°C; der Rest ist polymeres Material). Oberhalb 300°C jedoch bildet sich unter den Bedingungen der Kurzzeitpyrolyse ²⁾ zusätzlich zu 2 der Furandicarbonsäure-dimethylester 4 sowie p-Hydroxybenzoesäure-methylester 3 (> 350°C) (Tabelle 1).

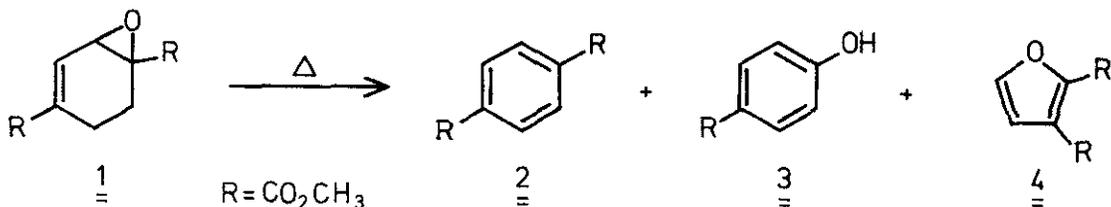
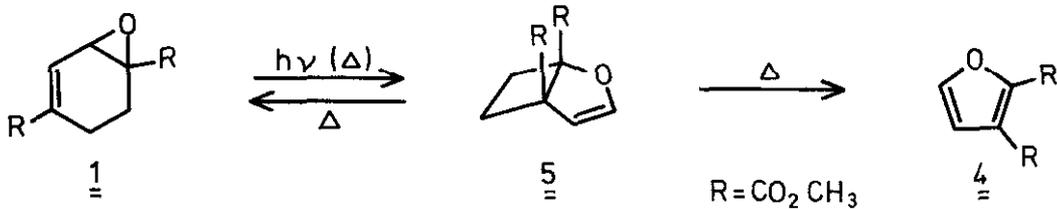


Tabelle 1. Produktezusammensetzung bei der Kurzzeitpyrolyse ²⁾ von 1 (a)(b)
(Durchschnittswerte) (c)

Temp. [°C]	<u>1</u> [%]	<u>2</u> [%]	<u>3</u> [%]	<u>4</u> [%]
300	93	7	-	Spuren
325	80	12	-	8
350	54	25	Spuren	21
375	30	33	5	32
390	Spuren	40	10	50

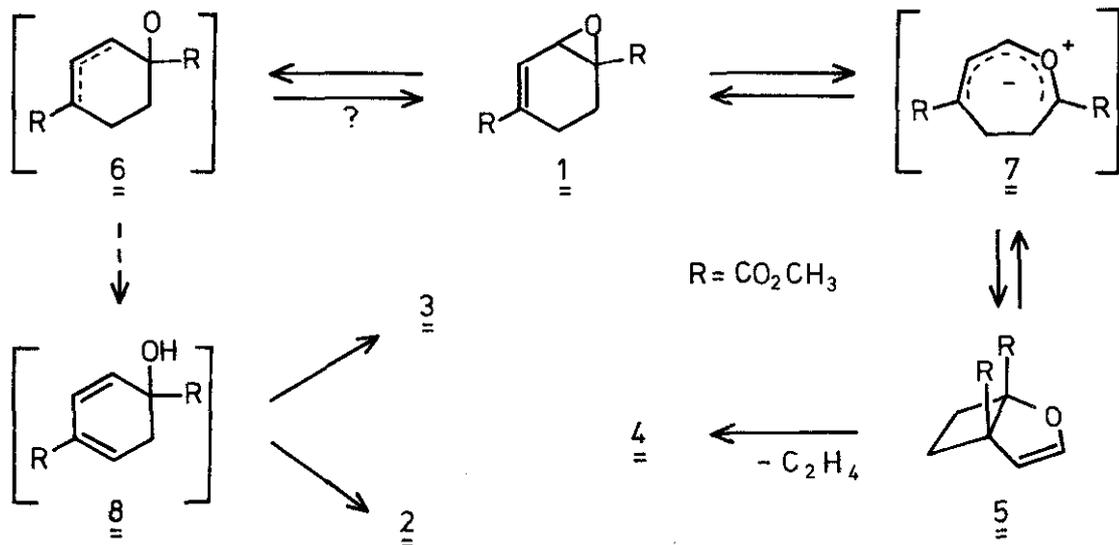
(a) Jeweils 100 mg in 2 ml Benzol.- (b) Oberhalb 350°C treten neben 1 - 4 geringe, nicht genau reproduzierbare Anteile an Biphenyl auf.- (c) ¹H-NMR-spektrometrisch bestimmte Relativwerte; Gesamtausbeute ca. 80%.

Die direkte Belichtung einer ca. 10^{-3} molaren Lösung von 1 in Acetonitril mit einem Hg-Niederdruckbrenner (Hanau, 7W) ergibt nach praktisch quantitativem Umsatz (600 mg/140 min) ein Rohgemisch, aus dem säulenchromatographisch neben Spuren des Terephthalats 2 der Oxa-bicyclo[3.2.0]hepten-diester 5 in 60% Ausbeute abgetrennt wird (physikalische Daten von 5 in Tabelle 2). Die Isomerisierung 1 \rightarrow 5 findet in vergleichbarer Ausbeute auch bei acetonsensibilisierter Anregung statt (Hg-Hochdruckbrenner (Hanau, 70W), Pyrexfilter, 300 mg/8h).



Oberhalb 190°C wandelt sich 5 in das Ausgangsepoxyd 1 zurück ($t/2$ bei 210°C ca. 50 min, in Diphenyläther). Diese Reaktion verläuft bis ca. 280°C insofern einheitlich, als bei kurzen Thermolysezeiten ausschließlich das Vinyloxiran 1 gebildet wird und beim längeren Erhitzen nur 2 als Folgeprodukt auftritt. Bei höherer Temperatur wird ein Reaktionsgemisch erhalten, dessen Zusammensetzung - bei einem etwas höheren Anteil an 4 - in etwa den Ergebnissen für 1 entspricht (Tabelle 1). Damit ist gezeigt, daß das Dihydrofuran-Derivat 5 eine zu geringe thermische Stabilität besitzt, um bei der Thermolyse von 1 in analytisch ausreichender Menge angereichert zu werden; der Nachweis für die Bildung von 5 kann deshalb nur indirekt über das Fragment 4 erbracht werden.

Die gegenseitige Umwandlung von 1 und 5 ist unseres Wissens das erste Beispiel einer reversiblen Vinyloxiran-Dihydrofuran Isomerisierung ³⁾.



Während für die Bildung der Benzol-Derivate 2 und 3 aus 1 eine C-O-Ringspaltung zu 6 als Primärschritt anzunehmen ist ⁴⁾, verläuft die Umwandlung 1 \rightarrow 5 unter Beteiligung der C-C-Oxiranbindung, wobei das Ylid 7 eine mögliche Zwischenstufe ist. Nach den Regeln der Orbitalsymmetrie sollte die Öffnung zum Siebenring bei thermischer Aktivierung conrotatorisch erfolgen, bei elektronischer Anregung hingegen in disrotatorischem Sinne (4π -System) ⁵⁾; d.h. nur im letzteren Fall ist die Ausbildung des weitgehend spannungsfreien all-cis Oxa-pentadienyl-Dipols 7 möglich, welcher ebenfalls disrotatorisch (6π -System, Grundzustandsreaktion) ⁶⁾ zu 5 cyclisieren kann ⁷⁾. Diese Überlegungen bieten eine Erklärung für den Befund, daß beim Erhitzen von 1 die Bildung des Diradikals 6 bzw. dessen Folgeprodukte eindeutig bevorzugt ist und die Öffnung der C-C-Ringbindung nur aus einem sehr hohen Schwingungsgrad zum Zuge kommt ⁸⁾¹⁰⁾.

Tabelle 2. Schmp., MS-, UV- und ¹H-NMR-Daten der Verbindungen 1, 4 und 5 ¹³⁾

Verb.	Schmp. [°C]	MS [m/e, M ⁺]	UV (a) [λ_{\max} (ε)]	¹ H-NMR (b) [τ, J in Hz]
<u>1</u>	76	212	235 nm (9100)	2.90 (1, m, J = 4.1), 6.16 u. 6.19 (je 3, s), 6.33 (1, d, J = 4.1), 7.1 - 8.1 (4, m)
<u>4</u>	37	184	259 nm (7800)	2.50 (1, d, J = 1.7), 3.23 (1, d, J = 1.7), 6.07 u. 6.11 (je 3, s)
<u>5</u>	55	212	230 nm (1160, sh)	3.47 (1, d, J = 2.8), 4.86 (1, d, J = 2.8), 6.21 u. 6.38 (je 3, s), 7.1 - 8.0 (4, m)

(a) In Äthanol.- (b) 100 MHz; in CDCl₃.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur und Anmerkungen

- 1) Vorgetragen auf der Chemie-Dozententagung 1976 in Regensburg.
- 2) Bei der Kurzzeitpyrolyse werden benzolische Lösungen in einer N₂-Atmosphäre durch ein elektrisch beheiztes, mit Raschigringen gefülltes Glasrohr (30 x 2.5 cm) getropft und das Pyrolysat bei -30°C aufgefangen; die Kontaktzeit beträgt ca. 10 sec.
- 3) Die Vinylcyclopropan-Cyclopenten Umlagerung ist nur in Ausnahmefällen umkehrbar: W.v.E.Doering und E.K.G.Schmidt, *Tetrahedron* 27, 2005 (1971) und dort zitierte Literatur.
- 4) Das Cyclohexadien-Derivat 8 ist eine plausible, aber nicht nachgewiesene Vorstufe von 2/3.
- 5) T.Do-Minh, A.M.Trozzolo und G.W.Griffin, *J.Amer.Chem.Soc.* 92, 1402 (1970); H.Hamberger und R.Huisgen, *J.C.S.Chem.Comm.* 1971, 1190; A.Dahmen, H.Hamberger, R.Huisgen und V.Markowski, *ibid.* 1971, 1192.
- 6) R.B.Bates und D.A.McCombs, *Tetrahedron Letters* 1969, 977; L.H.Slaugh, *J.Org.Chem.* 32, 108 (1967); C.W.Schoppee und G.N.Henderson, *J.C.S.Perkin I* 1975, 765; D.H.Hunter in "Isotopes in Organic Chemistry, Elsevier Amsterdam, 1975, Bd.1, S.188.
- 7) Für die Photoumwandlung 1 → 5 ist neben der Reaktionsfolge über 7 auch ein symmetrieerlaubter [$\pi 2s + \sigma 2s$]-Synchronprozeß zu diskutieren (suprafaciale [1,3]-Alkylverschiebung mit Retention am wandernden C-1).
- 8) Acyclische Butadien-monoepoxide verhalten sich nach bisherigen Befunden entgegengesetzt: Spaltung der C-C-Ringbindung bei der Thermolyse und Öffnung der C-O-Bindung bei photochemischer Anregung ⁹⁾.
- 9) W.Eberbach und B.Burchardt, in Vorbereitung; vgl. auch J.Paladini und J.Chuche, *Bull.Soc.Chim.Fr.* 1974, 197.
- 10) Das unsubstituierte Cyclohexadien-epoxid (1, R = H) reagiert sowohl thermisch ¹¹⁾ als auch photochemisch ¹²⁾ unter C-O-Spaltung zu Cyclohex-2(3)-enon.
- 11) J.K.Crandall und R.J.Watkins, *Tetrahedron Letters* 1967, 1717.
- 12) D.R.Paulson, G.Korngold und G.Jones, *Tetrahedron Letters* 1972, 1723.
- 13) Die Elementaranalyse ergab für alle Verbindungen korrekte Werte.