

2-OXA-BICYCLO[3.2.0]HEPT-3-EN-1,5-DICARBONSÄURE-DIMETHYLESTER
ALS VORSTUFE EINES CARBONYL-YLIDS ¹⁾

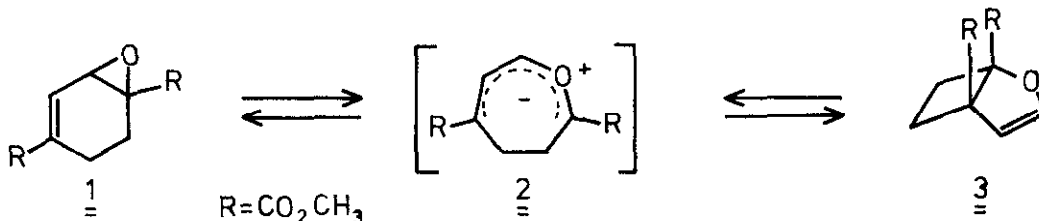
Wolfgang Eberbach * und Jean Claude Carré

Chemisches Laboratorium der Universität

Albertstr.21, D-7800 Freiburg

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

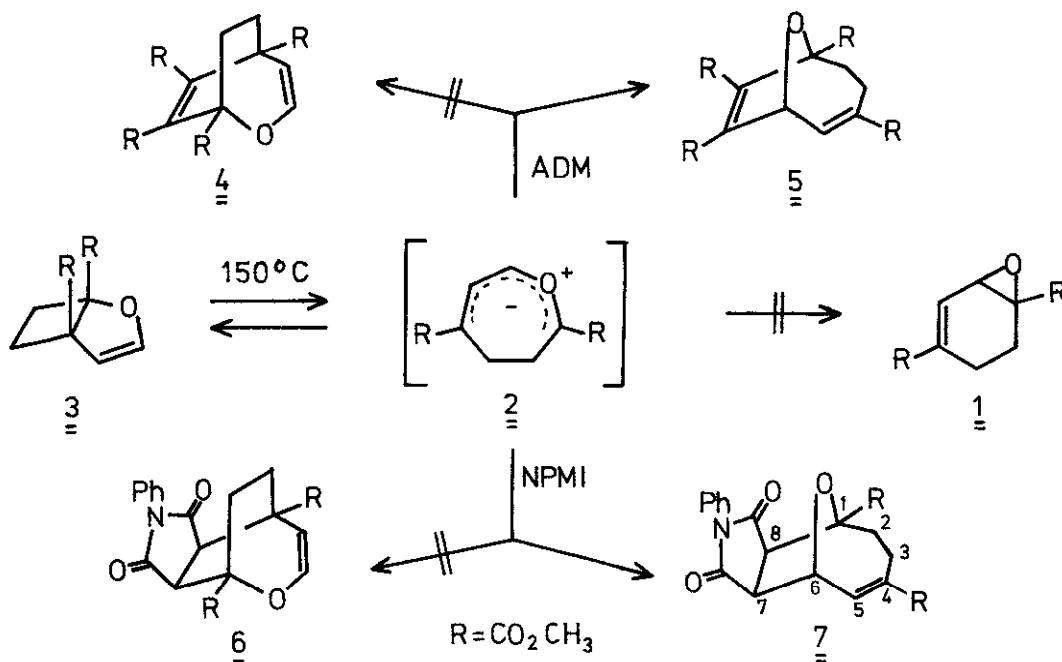
Bei der reversiblen Vinyloxiran-Dihydrofuran Isomerisierung $\underline{1} \rightleftharpoons \underline{3}$ ist der Oxapentadienyl-Dipol $\underline{2}$ eine mögliche Zwischenstufe, welche formal als 4π -System ($\underline{2} \rightarrow \underline{1}$) oder als 6π -System ($\underline{2} \rightarrow \underline{3}$) reagieren kann ²⁾. Im Zusammenhang mit diesen Ergebnissen haben wir Cycloadditionsversuche durchgeführt in der Absicht, experimentelle Hinweise für die Existenz des Ylids $\underline{2}$ zu erhalten und dessen Reaktivität gegenüber bimolekularen Partnern kennenzulernen.



Ausgehend von $\underline{1}$ ist es bislang weder unter thermischen noch unter den für die Umwandlung $\underline{1} \rightarrow \underline{3}$ günstigeren photochemischen Bedingungen ²⁾ gelungen, das cyclische Ylid $\underline{2}$ mit Dipolarophilen abzufangen. Jedoch werden beim Erhitzen des Dihydrofurans $\underline{3}$ mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) oder N-Phenylmaleinimid (NPMI) (150°C/5 h/in Brombenzol) in 70 - 80% Ausbeute die 1:1 Addukte $\underline{5}$ und $\underline{7}$ gebildet, deren Strukturen an Hand der üblichen analytischen Verfahren aufgeklärt wurden und von den Alternativformeln $\underline{4}$ bzw. $\underline{6}$ vor allem auf Grund der NMR-Daten eindeutig zu unterscheiden sind ³⁾.

$\underline{5}$ ⁵⁾ Schmp.: 91°C.- MS : m/e 354 (M^+).- UV (Acetonitril) : λ_{max} (e) = 230 nm (7300, sh).- $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) : τ = 2.69 (1, dd, J = 6.2, 6.4 Hz), 4.34 (1, d, J = 6.2 Hz), 6.02 u. 6.18 (je 3, s), 6.13 (6, s), 6.7 - 7.1 (1, m), 7.3 - 7.9 (3, m).- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : δ = 141.2, 137.0 u. 134.2 (C-4/C-7/C-8), 139.0 (C-5), 95.1 (C-1), 80.1 (C-6), 37.5 (C-2), 27.1 ppm (C-3).

$\underline{7}$ ⁵⁾ Schmp.: 189°C.- MS : m/e 385 (M^+).- UV (Acetonitril) : λ_{max} (e) = 218 nm (17800). $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6 = 1/1$) : τ = 2.4 - 2.7 (5, m), 3.02 (1, dd, J = 6.5, 1.6 Hz), 4.86 (1, dd, J = 6.5, 1.5 Hz), 6.40 u. 6.42 (je 3, s), 6.93 (1, AB, J = 8.5 Hz), 7.06 (1, AB, J = 8.5, 1.5 Hz), 6.9-7.3 (1, m), 7.6-8.0 (3, m).



Für die Bildung der Additionsprodukte 5 und 7 nehmen wir an, daß nach disrotatorischer Öffnung von 3 ²⁾ der Angriff von ADM bzw. NPMI an das Ylid 2 im Sinne einer 1,3-dipolaren ([4 + 2]-) Cycloaddition in den α -Positionen zum Ringsauerstoff erfolgt. Offensichtlich bleibt demgegenüber die - aus Gründen der Orbitalsymmetrie wenig begünstigte ⁶⁾ - [6 + 2]-Addition zu 4 bzw. 6 ohne Chance ⁷⁾. Da die Reaktionstemperatur für die Bildung von 5 und 7 mindestens 40°C unter dem für die Umwandlung 3 \rightarrow 1 erforderlichen Wert liegt, muß die Annahme gemacht werden, daß 2 bei 150°C mit 3 in einem Gleichgewicht steht, welches unter diesen Bedingungen nicht durch Reaktion zu 1 gestört wird.

Literatur und Anmerkungen

- 1) Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.- Wir danken Herrn Dr.H.Fritz, Ciba-Geigy AG Basel, für die Aufnahme des ¹³C-NMR-Spektrums.
- 2) W.Eberbach und J.C.Carré, Tetrahedron Letters, vorstehend.
- 3) Die exo-Konfiguration des Fünfrings in 7 ergibt sich aus der Kopplungskonstanten $J_{6,7}$, die mit 1.5 Hz dem Interplanarwinkel 6-H/C-6/C-7/7-H von ca. 100° entspricht (ca. 20° bei endo-Anordnung). Die stereospezifische Addition von NPMI an 2 zu 7 ("syn"-Addition) läßt sich auf sterische Faktoren oder auch auf sekundäre Orbital-effekte zurückführen ⁴⁾.
- 4) R.Huisgen, J.Org.Chem.33, 2291 (1968); ibid.41, 403 (1976); K.N.Houk, J.Sims, C.R.Watts und L.J.Luskus, J.Amer.Chem.Soc.95, 7301 (1973); R.Grée, F.Tonnard und R.Carrié, Bull.Soc.Chim.Fr. 1975, 1325.
- 5) Die Elementaranalyse ergab zutreffende Werte
- 6) R.B.Woodward und R.Hoffmann, Angew.Chem.81, 797 (1969).
- 7) Vgl. aber S.F.Gait, M.J.Rance, C.W.Rees, R.W.Stephenson und R.Storr, J.C.S. Perkin I 1975, 556 und dort zitierte Literatur.