

OXA-PENTADIENYL DIPOLE BEI DER THERMOLYSE VON VINYLOXIRANEN ¹⁾

Wolfgang Eberbach * und Bernd Burchardt

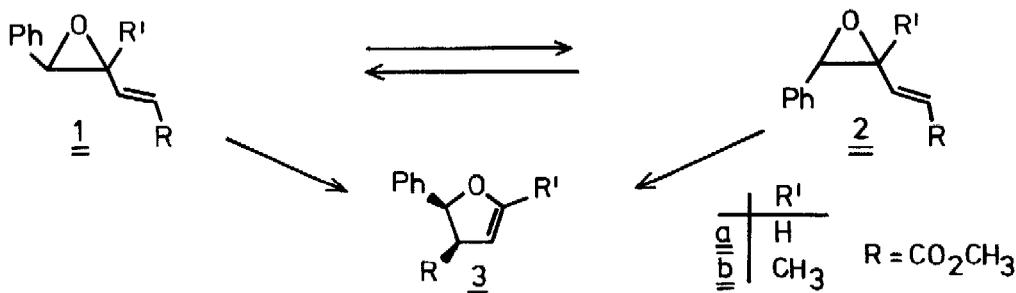
Chemisches Laboratorium der Universität

Albertstr.21, D-7800 Freiburg

(Received in Germany 26 August 1976; received in UK for publication 13 September 1976)

Die Vinyloxiran-Dihydrofuran Isomerisierung ist trotz ihrer präparativen und mechanistischen Bedeutung bislang nur an wenigen Beispielen untersucht worden ²⁾. Wir beschäftigen uns seit einiger Zeit mit diesem Reaktionstyp und berichten in dieser Mitteilung über Ergebnisse mit einigen di- und trisubstituierten Abkömmlingen des Butadieneperoxids.

Die thermische Stabilität der Isomerenpaare 1a/2a und 1b/2b ³⁾ unterscheidet sich nicht gravierend: bei in Lösung durchgeführten Experimenten (z.B. in Brombenzol) tritt oberhalb 150°C (1b/2b) bzw. 170°C (1a/2a) neben cis/trans-Umwandlung eine langsame Isomerisierung zu den jeweils identischen cis-2,3-Dihydrofuranen 3a,b ein. Besonders vorteilhafte Resultate werden bei der Kurzzeitpyrolyse erzielt, bei der benzolische Lösungen der Substrate in einer N₂-Atmosphäre durch ein geheiztes, mit Raschigringen gefülltes Rohr getropft werden. Unter diesen Bedingungen beträgt die Ausbeute der Dihydrofurane 3a,b bis zu 80% (330°C, Kontaktzeit ca. 15 sec). Die cis-Stellung der Phenyl- und der Estergruppen in den Ringerweiterungsprodukten ist durch zweierlei Befunde belegt: (1) die Kopplungskonstante J_{2,3} entspricht mit ca. 11 Hz den an Vergleichssubstanzen registrierten Werten ⁴⁾ und (2) das Signal der Methylesterprotonen erscheint im ¹H-NMR-Spektrum bei charakteristisch hohem Feld (τ = 6.92/6.90) ⁴⁾⁵⁾ (Tab.).



Die stereospezifische Bildung der cis-2,3-Dihydrofurane 3 kann mit einem symmetrieeerlaubten [_π2s + _σ2a]- bzw. [_π2a + _σ2s]-Synchronprozeß nicht erklärt werden, da hierbei cis(trans)-Vinyloxirane ausschließlich cis(trans)-2,3-Dihydrofurane liefern müßten ^{2a)}. Als Alternativmechanismus bietet sich eine Reaktionsfolge über dipolare Zwischenstufen an (Schema). Bei conrotatorischer Öffnung der C-C-Bindung von Vinylperoxiden (4π-Prozeß) ⁵⁾⁶⁾ hängt die Geometrie des entstehenden Ylids nicht nur von

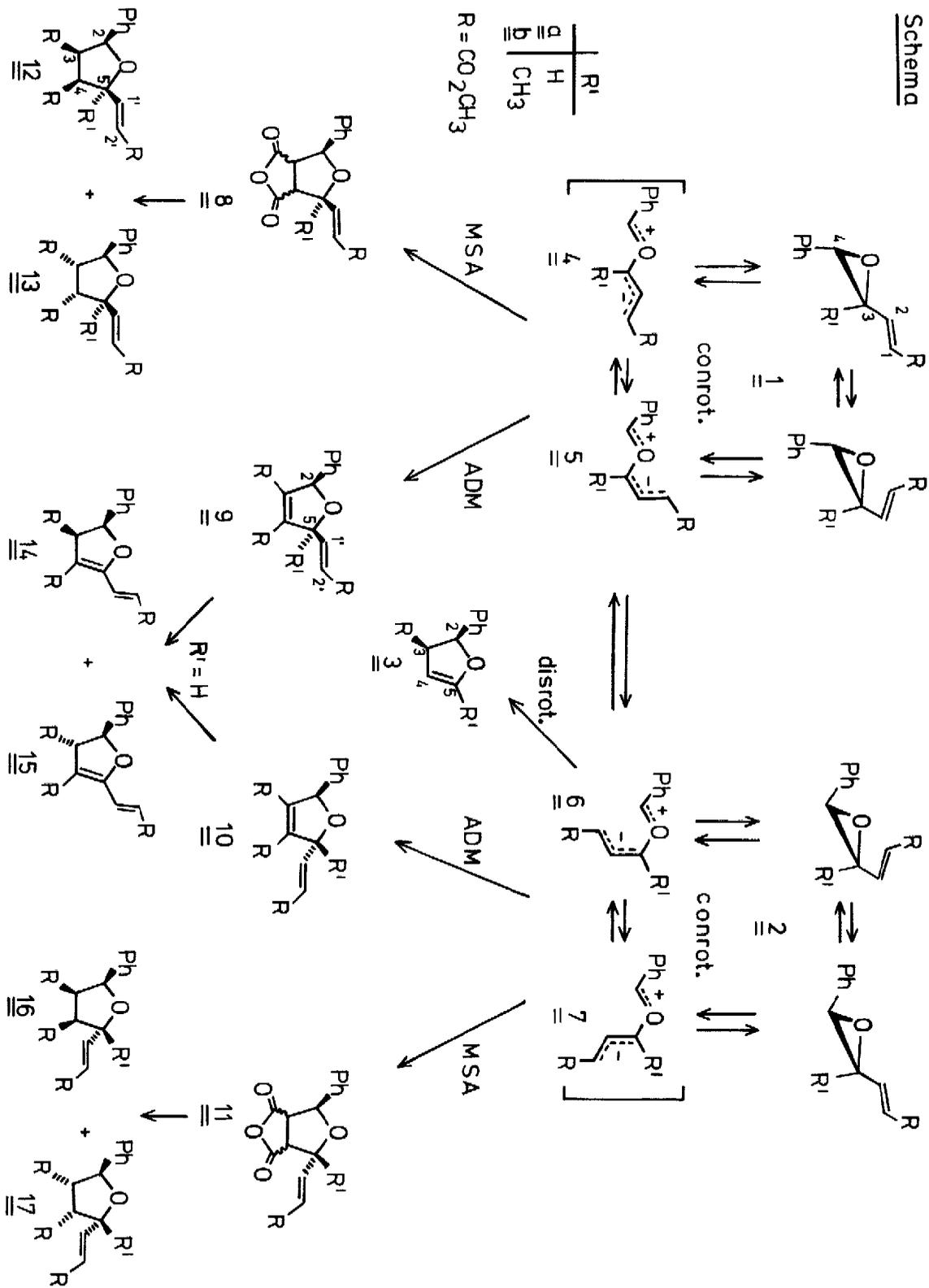
der Anordnung der Substituenten im Substrat ab sondern auch von der Stellung der Vinylgruppe bezüglich des Dreirings und dem Drehsinn der Rotation. Von den insgesamt acht möglichen Ylid-Strukturen sind in dem Schema die vier mit geringster sterischer Hinderung wiedergegeben. Von diesen besitzt jedoch nur 6 die für einen Ringschluß zu 3 notwendigen geometrischen Voraussetzungen (Abstand der endständigen C-Atome ca. 2.3 Å); d.h. zur Bildung von 3 müssen 4, 5 und 7 zunächst durch C-O- und/oder C-C-Rotationen in 6 überführt werden ⁷⁾. Die stereospezifische Bildung der cis-2,3-Dihydrofurane ist im Einklang mit der Theorie, die für den 2-Oxa-pentadienyl-Dipol 6 einen disrotatorischen Ringschluß voraussagt (6 π -Prozeß) ⁸⁾. Für die bei unvollständigem Umsatz beobachtete geometrische Isomerisierung der Vinyloxirane 1 und 2 sind die Carbonyl-Ylide 4 - 7 ebenfalls wahrscheinliche Zwischenstufen.

Tabelle. ¹H-NMR-Daten

Verb.	τ - Werte ^{a)}								J (Hz) ^{b)}			
	1-H	2-H	3-H (CH ₃)	4-H	5-H (CH ₃)	1'-H	2'-H	CO ₂ CH ₃	J _{2,3}	J _{3,4}	J _{4,5}	J _{1',5}
<u>1a</u> c) e)	3.90	3.26	6.68	6.28	-	-	-	6.31	6.4	1.9		
<u>1b</u> c)	3.95	3.13	(8.81)	6.10	-	-	-	6.29				
<u>2a</u> d) e)	3.93	3.72	6.39	5.82	-	-	-	6.45	7.3	4.0		
<u>2b</u> c)	4.05	3.53	(8.39)	5.96	-	-	-	6.40				
<u>3a</u> c) f)	-	4.33	6.00	5.03	3.38	-	-	6.92	11.2	2.4	2.8	
<u>3b</u> c)	-	4.28	5.99	5.38	(8.05)	-	-	6.90	11.0			
<u>9b</u> c)	-	4.03	-	-	(8.40)	4.02	2.80	6.17, 6.32 6.43				
<u>10b</u> c)	-	4.05	-	-	(8.26)	3.83	2.98	6.18, 6.29 6.42				
<u>12a</u> g)	-	4.75	6.41	6.16	4.99	2.58	3.79	6.22, 6.32 6.74	5.8	7.5	10.2	7.0
<u>12b</u> g)	-	4.66	6.43	6.49	(8.32)	2.52	3.72	6.22, 6.29 6.75	5.0	7.4		
<u>13a</u> g)	-	4.68	6.64	6.78	4.97	2.86	3.70	6.22, 6.25 6.27	6.4	9.6	8.1	4.6
<u>13b</u> g)	-	4.43	6.65	6.57	(8.55)	2.83	3.91	6.24 (6H) 6.37 (3H)	9.3	9.0		
<u>14</u> c)	-	4.15	5.73	-	-	2.11	3.47	6.18, 6.22 6.86				
<u>15</u> c)	-	4.32	5.98	-	-	2.15	3.47	6.18 (3H) 6.22 (6H)				
<u>16a</u> g)	-	4.63	6.35	6.73	4.53	2.82	3.75	6.24, 6.26 6.80	5.5	6.8	9.3	4.5
<u>16b</u> g)	-	4.82	6.47	6.53	(8.25)	2.78	3.84	6.25 (6H) 6.75 (3H)	4.8	7.9		
<u>17a</u> g)	-	4.30	6.59	ca.6.2	4.86	3.00	3.77	6.27, 6.31 6.33	8.6	7.4	6.0	4.4
<u>17b</u> g)	-	4.43	6.46	6.41	(8.36)	2.90	3.80	6.25, 6.32 6.36	7.5	7.6		

a) Signale der aromatischen Protonen zwischen $\tau = 2.5$ und 2.7 . - b) Werte für J_{1,2} bzw. J_{1',2'}: 15.5 - 16.0, J_{2',5}: 1.5 - 1.7 Hz. - c) 60 MHz, CCl₄. - d) 100 MHz, CCl₄. - e) G. A. Koppel, Tetrahedron Letters 1972, 1507. - f) J_{2,5} = 0.4, J_{3,5} = 2.0 Hz. - g) 180 MHz, CDCl₃.

Schema



Bei 156°C reagieren die Epoxide 1a,b mit Maleinsäureanhydrid (MSA) (in Brombenzol, 3 - 4h) zu einem Gemisch der Addukte 8, welche sich bei gleicher *c i s*-Anordnung von Phenyl- und Vinylgruppe nur in der Stellung des Anhydridrings unterscheiden. Durch Methanolyse und anschließende Veresterung lassen sich die isomeren Triester 12 und 13 gewinnen. Ausgehend von den *c i s*-Vinylloxiranen 2a,b bilden sich mit MSA die Additionsverbindungen 11, in denen bei unterschiedlicher Konfiguration des Anhydridrings die Phenyl- und Vinylreste *t r a n s*-Geometrie besitzen (vgl. auch 16 und 17). Entsprechende Ergebnisse werden bei der Umsetzung von 1a,b und 2a,b mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) erhalten; im Falle der a-Reihe sind hierbei jedoch die Addukte 9 und 10 instabil und wandeln sich unter H-Allylverschiebung in die Dihydrofurane 14 und 15 um (¹H-NMR-Daten in der Tabelle)⁹⁾. Alle Additionen verlaufen insofern selektiv, als nur bei der ADM-Reaktion mit 1b,2b höchstens 15% des jeweils anderen Isomeren nachgewiesen werden (analytische Genauigkeit ca.5%) und auch die Ring-erweiterung zu 3 keine Rolle spielt.

Die Ergebnisse der Cycloadditionsexperimente lassen sich dahingehend deuten, daß die Oxirane bei thermischer Aktivierung in der Tat conrotatorisch geöffnet werden und die Reaktion mit den *En*-Komponenten in einem schnellen Schritt an das Primär-Ylid erfolgt. Damit ist eine Bestätigung für den Mechanismus der Vinylloxiran-Dihydrofuran-Umwandlung 1a,b/2a,b → 3a,b gegeben, für den eine zwei- oder mehrstufige Sequenz über Oxa-pentadienyl-Dipole mit stereochemisch einheitlichem Verlauf des ersten und des letzten Schritts vorgeschlagen wird¹¹⁾.

Literatur und Anmerkungen

- 1) Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.- Wir danken Herrn Dr.D.Hunkler für die Aufnahme der 180 MHz-Spektren.
- 2) 2a) J.C.Paladini und J.Chuche, Bull.Soc.Chim.Fr.1974, 197.- 2b) W.Eberbach und J.C.Carré, Tetrahedron Letters, im Druck.
- 3) B.Burhardt, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1974.
- 4) z.B. P.Scribè, C.R.Acad.Sci.Paris 261, 160 (1965).
- 5) 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) T.Do-Minh, A.M.Trozzolo und G.W.Griffin, J.Amer.Chem.Soc.92, 1402 (1970).
- 7) Für die Rotation um die C-N-Bindung eines Azomethin-Ylids wurde ein ΔG^\ddagger -Wert von 22 kcal/Mol abgeschätzt (H.Hermann, R.Huisgen und H.Mäder, J.Amer.Chem.Soc.93, 1779 (1971)); zur geometrischen Isomerisierung in Pentadienylanionen vgl. loc.cit.⁸⁾, S.173.
- 8) D.H.Hunter in "Isotopes in Organic Chemistry", Elsevier Amsterdam, 1975, Bd.1, S.188.
- 9) Über die experimentellen Einzelheiten und die Interpretation der ¹H-NMR-Daten¹⁰⁾ werden wir an anderer Stelle ausführlich berichten.
- 10) Die stereochemischen Zuordnungen in den Addukten 9, 10, 12 - 17 (Tabelle) wurden vor allem an Hand der diversen Substituenteneffekte auf die chemischen Verschiebungen der Protonen 2-H, 3-H (-CO₂CH₃), 4-H, 5-H (-CH₃) und 1'-H getroffen. Wegen der bekannten Flexibilität des Tetrahydrofuran-Systems kommt den Kopplungsparametern nur begrenzter Aussagewert zu (vgl.dazu loc.cit.⁵⁾).
- 11) Nach vorläufigen Befunden wandeln sich 1a,b und 2a,b bei elektronischer Anregung unter C-O-Spaltung in Ketone um (W.Eberbach und B.Burhardt, unveröffentlicht).