

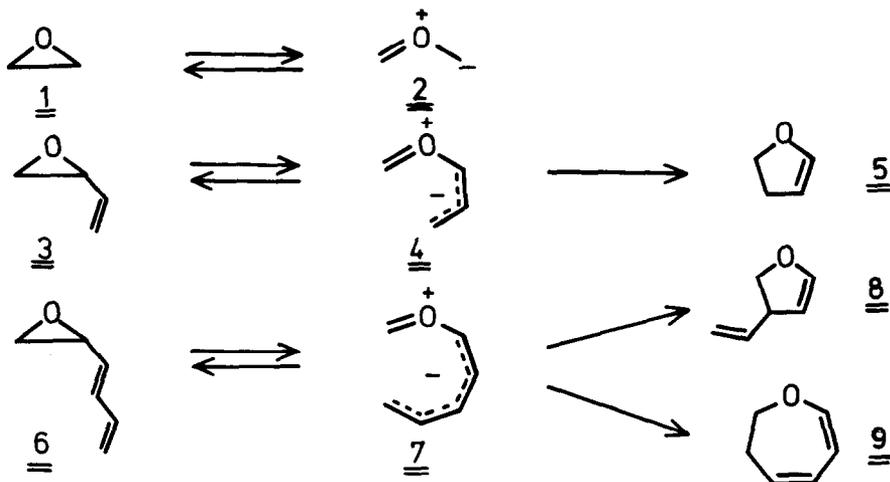
THERMISCHE UND PHOTOCHEMISCHE RINGÖFFNUNG EINES BUTADIENYLOXIRANS ¹⁾

Wolfgang Eberbach* und Uwe Trostmann

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

(Received in Germany 1 August 1977; received in UK for publication 11 August 1977)

Die unter C/C-Spaltung verlaufende Ringöffnung von geeignet substituierten Oxiranen zu Carbonyl-Yliden (Typ 1 → 2) ist als Beispiel eines pericyclischen 4-Elektronenprozesses mechanistisch und präparativ von aktueller Bedeutung ²⁾. Vinyloxirane der all-

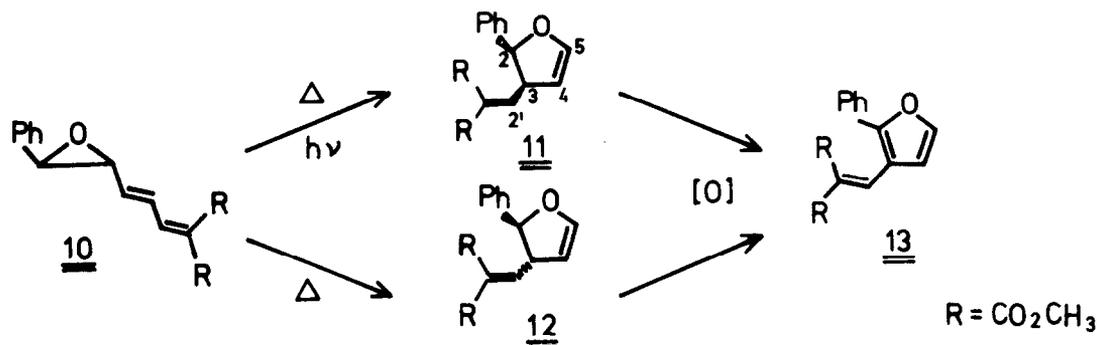


gemeinen Struktur 3 sind in diesem Zusammenhang insofern von besonderem Interesse, als die hierbei gebildeten Ylide 4 unter Beteiligung von 4 Elektronen (1,3-Dipole: 4 → 3) oder von 6 Elektronen (1,5-Dipole: 4 → 5) reagieren ³⁾. In Erweiterung dieses Konzepts stellt sich die Frage nach der Reaktivität von Oxa-heptatrienyl-Dipolen des Typs 7, welche auf analoge Weise durch Ringöffnung von Butadienyloxiranen (6) zu erhalten wären und neben den erwähnten Reaktionen auch als 8-Elektronensysteme zu 2,3-Dihydrooxepinen cyclisieren könnten (1,7-Dipole: 7 → 9). Wir berichten in dieser Mitteilung über die Ergebnisse zur Thermolyse und Photolyse mit einem Derivat von 6.

Das trisubstituierte Hexatrien-epoxid 10 ⁴⁾ ist thermisch bis ca. 120°C stabil und lagert sich bei höherer Temperatur in die diastereomeren 2,3-Dihydrofurane 11 und 12 um. Unter den zur präparativen Darstellung der Ringerweiterungsprodukte günstigen Reaktionsbedingungen (Brombenzol, 200°C, 2 h) ⁵⁾ wird zu ca. 70% ein 5:1-Gemisch von 11 und 12 gebildet, dessen schichtchromatographische Auftrennung sehr verlustreich ist.

Bei der photochemischen Anregung von 10 (ca. 10⁻³ M in CH₃CN) mit Licht der Wellenlänge > 280 nm (Pyrexfilter; Hg-Hochdruckbrenner, 70 W) erhält man nach praktisch quan-

titativem Umsatz (60 mg/25 min) ein Rohgemisch, aus dem chromatographisch neben Spuren von Benzaldehyd das cis-2,3-Dihydrofuran 11 in ca. 30% Ausbeute als einziges definiertes Produkt isoliert wurde.



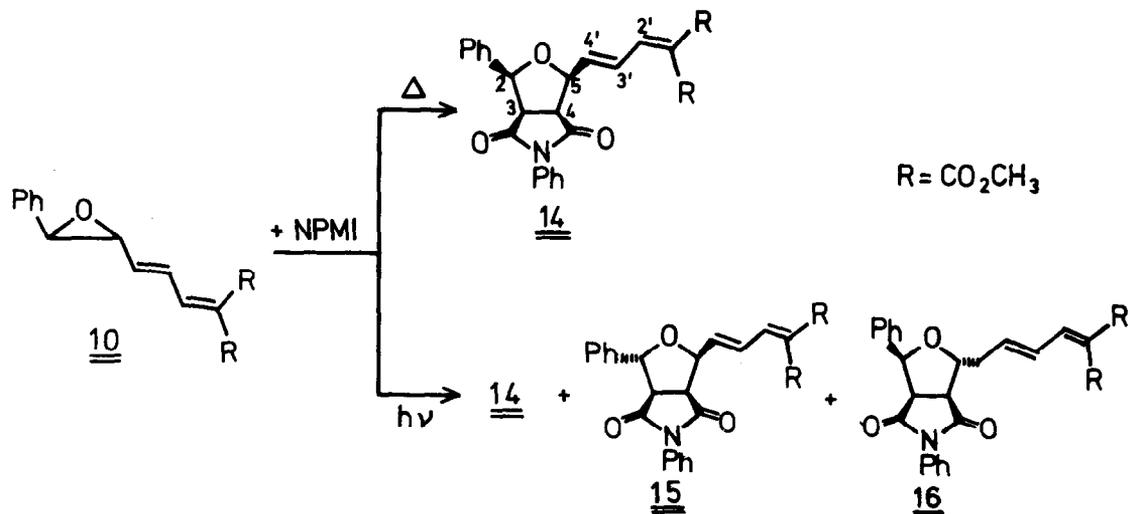
Die Strukturbestimmung von 11 und 12 basiert vor allem auf den $^1\text{H-NMR}$ -Daten (vgl. Tab.). Ohne an dieser Stelle eine detaillierte Interpretation der Werte geben zu wollen, sei nur auf den für das 2,3-Dihydrofuran-System charakteristischen Unterschied der Kopplungskonstanten $J_{2,3}$ hingewiesen³⁾, die in der cis-Verbindung 11 mit 9.4 Hz deutlich größer ist als in dem trans-Isomeren (6.9 Hz). Die cis/trans-Beziehung zwischen 11 und 12 wird zudem durch den Befund belegt, daß die Oxidation mit Chloranil (in Brombenzol, 1 h Rückfluß) jeweils zu dem gleichen Furan-Derivat 13 führt.

Tabelle. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen 11 - 16

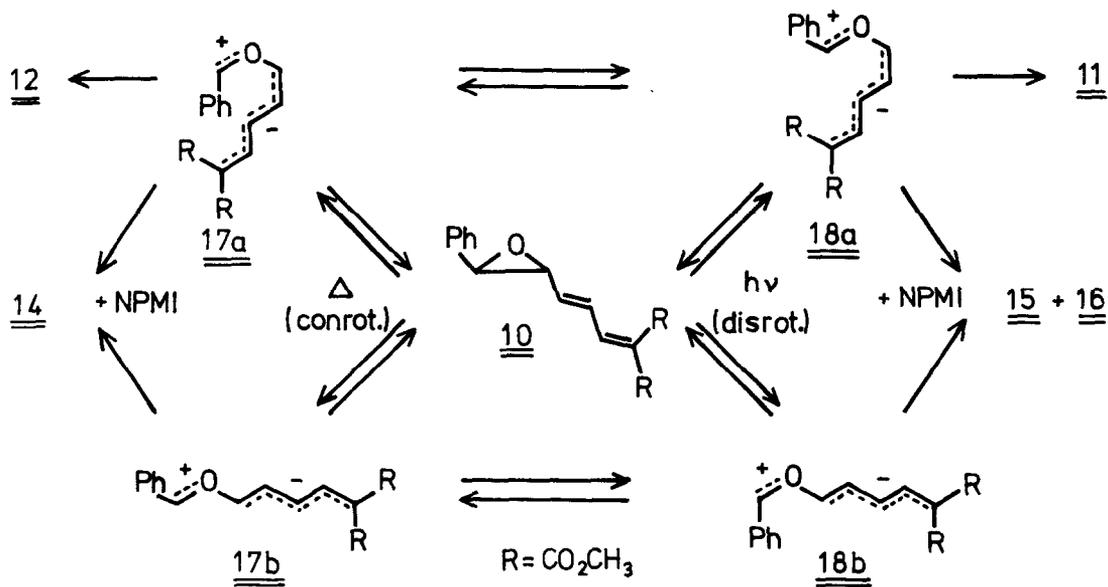
Verb.	τ -Werte ^{a)}								J (Hz)		
	2-H	3-H	4-H	5-H	2'-H	3'-H	4'-H	CO_2CH_3	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{4,5}$
<u>11</u> b)	4.31	5.81	5.10	3.38	3.60	-	-	6.18/6.38	9.4	2.6	2.6
<u>12</u> b)	4.71	6.09	5.14	3.43	3.00	-	-	6.20/6.40	6.9	2.3	2.3
<u>13</u> b)	-	-	3.47	~ 2.5	2.20	-	-	6.10/6.17	-	-	2.0
<u>14</u> c)	4.60	6.04	6.04	5.01	2.53	3.05	3.19	6.08/6.23	6.5	5.5	5.5
<u>15</u> d)	4.38	5.97	6.06	5.00	~ 2.7	3.18	3.40	6.22/6.28	1.7	7.5	7.5
<u>16</u> d)	4.48	6.09	6.17	4.63	~ 3.0	~ 3.2	3.32	6.24/6.26	7.9	7.9	0.9

a) $\tau_{\text{Ph-H}}$: 2.4-2.9.- b) 180 MHz, CDCl_3 .- c) 360 MHz, Aceton-D_6 .- d) 180 MHz, Aceton-D_6

Zum Nachweis möglicher Zwischenstufen bei der Isomerisierung 10 \rightarrow 11/12 haben wir Abfangexperimente durchgeführt. Die Umsetzung des Epoxids 10 mit N-Phenyl-maleinimid (NPMI) in Brombenzol bei 150°C liefert hierbei ausschließlich das all-cis-Tetrahydrofuran-Derivat 14 in einer Ausbeute von 60-70% (Reaktionsdauer: 1 h). Unter den Bedingungen der Photolyse hingegen (150 mg 10, 1.5 g NPMI, 400 ml Ether, Pyrexfilter, 60 min) wurden nach chromatographischer Aufarbeitung des Rohgemisches neben 14 die Isomeren 15 und 16 als weitere 1:1-Addukte isoliert. Interessanterweise ändert sich das relative Verhältnis der Photoaddukte 14/15/16 mit der Reaktionstemperatur: während bei 0°C das all-cis-Produkt 14 mit ca. 5:2:2 überwiegt, beträgt die Zusammensetzung bei -60°C ca. 3:4:5 (Gesamtausbeute 50 bzw. 75%); d.h. mit sinkender Temperatur ist die Bildung von 14 klar benachteiligt.



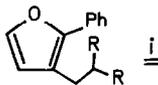
Die Isomerisierung des Butadienyloxirans 10 zu den 3-Vinyl-2,3-dihydrofuranen 11, 12 dürfte mit der Spaltung der C/C-Oxiranbindung eingeleitet werden, wobei je nach Öffnungsmodus (Δ : conrot. / $h\nu$: disrot.)⁶⁾ Carbonyl-Ylide vom Typ 17 oder 18 (cis- bzw. trans-Anordnung von Phenyl- und Butadienylrest)⁷⁾ gebildet werden. Von diesen können aus geometrischen Gründen nur 17a und 18a den Ringschluß zum Fünfring eingehen. Entsprechend der theoretischen Voraussage^{6,8)} und im Einklang mit experimentellen Befunden zur Vinyloxiran-Dihydrofuran Isomerisierung^{3,9)} sollte die 6 π -Cyclisierung disrot. erfolgen, d.h. 17a in 12 und 18a in 11 übergehen. Die sterisch ungünstige Situation in 17a, die eine planare Einstellung des Ylid-Systems erschwert, macht verständlich, daß in diesem Fall die Umwandlung zu dem "Photo"-Ylid 18a (unter anschließender Cyclisierung zu 11) erfolgreich konkurrieren kann mit dem disrot. Ringschluß zu 12¹⁰⁾.



Die einheitliche Bildung von 14 bei der thermischen Cycloaddition ist zwanglos mit der conrot. Öffnung von 10 zu einem cis-Ylid wie 17 zu erklären, mit welchem NPMI im Sinne einer 1,3-dipolaren Addition reagiert ¹¹). Bei der Photoaddition hingegen tritt neben den erwarteten Addukten 15, 16 (Addition an trans-Ylide der Struktur 18) auch das "thermische" Produkt 14 auf. Offensichtlich ist hier eine Isomerisierung der Art 18b → 17b ähnlich schnell wie die bimolekulare Reaktion. Der Temperaturkoeffizient für eine solche Reaktion sollte deutlich verschieden sein von dem der 1,3-dipolaren Cycloaddition (18b → 15,16 : ΔS^\ddagger stark negativ ¹²): in der Tat steigt das Verhältnis (15+16)/14 von ungefähr 1 bei 0°C auf 3 bei -60°C.

Unsere Untersuchungen mit 10 haben keine Hinweise für die Bildung des 9 entsprechenden Dihydrooxepins ergeben ¹³). Trotz der beiden Estersubstituenten, die auf Grund stärkerer Lokalisierung der negativen Ladung auf dem terminalen C-Atom der postulierten Ylide 17 bzw. 18 die Wahrscheinlichkeit der 8-Elektronen-Cyclisierung erhöhen sollten, dominieren die energetisch günstigen, zu Fünfringen führenden 4- bzw. 6-Elektronenprozesse. Die Photoumwandlung 10 → 11 ist das erste Beispiel einer lichtinduzierten Vinyloxiran-Dihydrofuran Isomerisierung.

Literatur und Anmerkungen

- 1) Teil der Diplomarbeit von U. Trostmann, Universität Freiburg, 1977.- Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.
- 2) Literaturübersicht: R.M. Kellogg, Tetrahedron 32, 2165 (1976).
- 3) W. Eberbach und B. Burchardt, Tetrahedron Letters 1976, 3887.-J.C. Paladini und J. Chuche, Bull.Soc.Chim.Fr. 1974, 197.
- 4) Hergestellt durch selektive Epoxidierung des entsprechenden Triens ¹⁾ mit Trifluorperessigsäure (Ausbeute 50%) : Schmp. 42°C.- UV (CH₃CN): $\lambda_{\max}(\epsilon)$ =282 nm (27100).- ¹H-NMR (180 MHz, CDCl₃): τ =2.7-2.9 (5, m), 2.78 (1, d, J=12.0 Hz), 3.26 (1, dd, J=14.8, J=12.0 Hz), 3.99 (1, dd, J=14.8, J=7.6 Hz), ca.6.25 (1), 6.24 und 6.29 (je 3, s), 6.62 (1, dd, J=7.6, J=2.0 Hz).
- 5) Hierbei tritt zu ca. 10% ein Sekundärprodukt auf, dem die Struktur des Furans i zugewiesen wurde: 11,12 → 
- 6) R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969).
- 7) Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist der Butadienyl-Rest jeweils nur in trans-Anordnung formuliert.
- 8) D.H.Hunter in "Isotopes in Organic Chemistry", Elsevier Amsterdam, 1975, Bd.1, S.188.
- 9) W.Eberbach und J.C.Carré, Tetrahedron Letters 1976, 3299.
- 10) Die thermische Bildung von 11 könnte natürlich auch über 17b → 18a ablaufen.
- 11) Die stereospezifische "syn"-Addition von NPMI läßt sich auf sekundäre Orbitaleffekte zurückführen (vgl. z.B. K.N.Houk, J.Sims, C.R.Watts und L.J.Luskus, J.Amer. Chem.Soc. 95, 7301 (1973)).
- 12) R.Huisgen, J.Org.Chem. 41, 403 (1976); A.Dahmen, H.Hamberger, R.Huisgen und V. Markowski, J.C.S.Chem.Comm. 1971, 1192.
- 13) Analoge Cyclisierungen sind für die isoelektronischen Systeme Octatetraen/Cyclooctatrien ¹⁴) und Heptatrienylanion/Cycloheptadienylanion ¹⁵) bekannt.
- 14) G. Maier in "Valenzisomerisierungen", Verlag Chemie Weinheim, 1972, S.127.
- 15) loc.cit. ⁸) S. 192.