

UMLAGERUNGEN ANELLIERTER OXANORBORNADIENE IN NEUE DIBENZ[B,D]OXEPIN-
UND SPIRO[1H]INDEN-DERIVATE¹⁾

Werner Tochtermann⁺, Heinke Timm und Jutta Diekmann

Institut für Organische Chemie der Universität, D-2300 Kiel, Germany

(Received in Germany 26 September 1977; received in UK for publication 17 October 1977)

Ab 1973 haben wir über einen einfachen Zugang zu zahlreichen Polycyclen mit einer Oxanorbornadien-Teilstruktur berichtet²⁾. Diese Mitteilung befaßt sich mit zwei verschiedenen Umlagerungen anellierter Oxanorbornadiene zu funktionalisierten Dibenz[b,d]oxepinen und Spiro[1H]inden.

Die leicht zugänglichen Phenanthrene 1a³⁾ und 1b⁴⁾ liefern bei der Belichtung⁵⁾ (-10°C, in Ether) in 25- bzw. 33-proz. Reinausbeute die farblosen 1,2,3,4-Tetrahydro-dibenz[b,d]oxepine⁶⁾ 2a und 2b. Der Konstitutionsbeweis für 2 sowie für die daraus mit verdünnter Schwefelsäure⁷⁾ (10 min bei 50°C, 62 bzw. 67 % d.Th.) erhältlichen 1-Oxo-Derivate 4 beruht auf den angegebenen spektroskopischen Daten⁸⁾. Die Annahme, daß die Folge 1 --> 2 ebenso wie die photochemische Umwandlung anderer Oxanorbornadiene^{9,10)} über eine nicht isolierte Oxaquadricyclan-Zwischenstufe 2 und nachfolgende Valenzisomerisierung zu 2 verläuft, folgt insbesondere aus dem ¹H-NMR-Spektrum von 2b. Das beobachtete Signal bei $\delta = 6.14$ ist durch Vergleich mit den Verschiebungen für 6-H und 7-H bei 2a eindeutig einem zum Sauerstoff β -ständigen Wasserstoff, d.h. 7-H, zuzuordnen⁹⁾. Bei dem vorliegenden Substitutionsmuster von 1 wandert damit die geschützte Carbonylgruppe bei der Umwandlung von 1 --> 2 zum Aromatenteil hin.

Eine denkbare und zu prüfende Desoxygenierung des Oxepin-Ringes¹¹⁾ von 2 oder 4 würde daher eine einfache Methode zur 1,4-Ketogruppenverschiebung (vom 1-C zum 4-C) bei Phenanthrenonen bedeuten.

Physikalische Daten von 2 und 4:

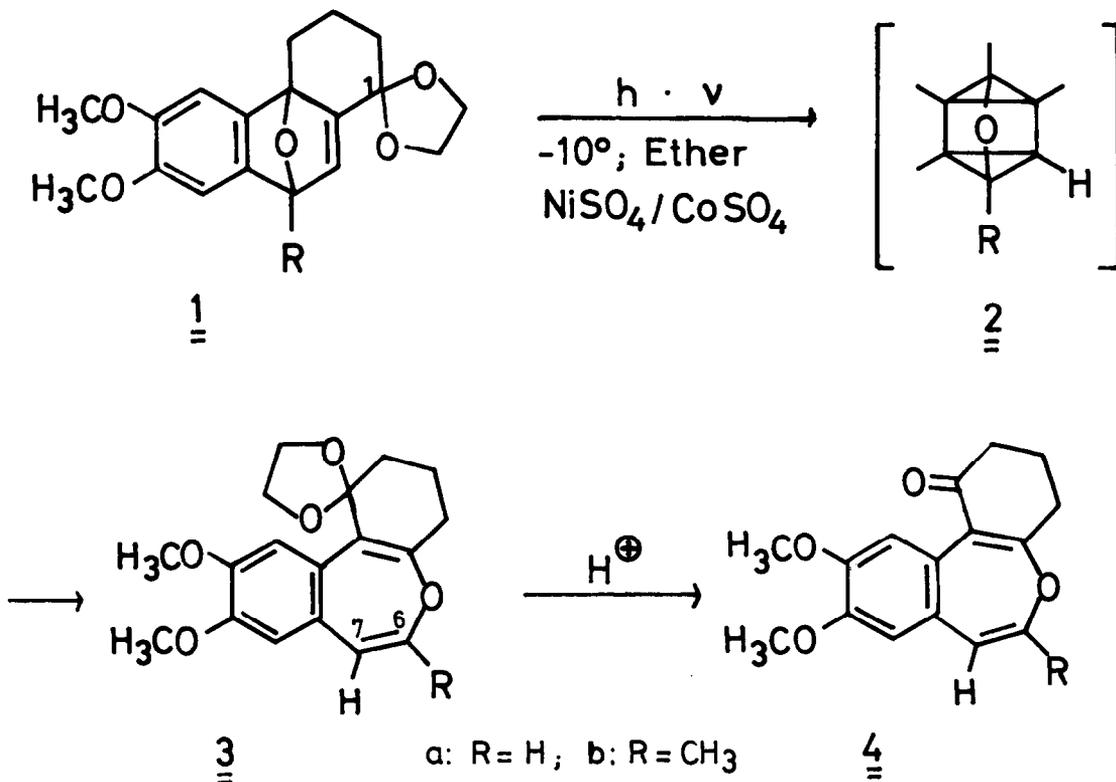
2a: Schmp. 145-146°C (aus Ether/Petrolether); IR (KBr): 1650 cm⁻¹ (C=C-O); ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.5-2.1$ (m, 4H, CH₂), 2.4 (m, 2H, CH₂), 3.85 (s, 6H, OCH₃), 4.02 (verbreitertes s, 4H des Dioxolan-Ringes), 6.23 (d, J = 11 Hz, 1H, 7-H), 6.48 und 6.61 (jeweils s und 1H, arom. H), 6.67 (d, J = 11 Hz, 1H, 6-H).

2b: Schmp. 154-155°C (aus Ether/Petrolether); IR (KBr): 1655 cm⁻¹ (C=C-O); ¹H-NMR (CDCl₃): 1.5-2.1 (m, 4H, CH₂), 2.22 (d, J = 1 Hz, 3H, CH₃), 2.39 (m, 2H, CH₂), 3.85 (s, 6H, OCH₃), 4.0 (breites s, 4H des Dioxolan-Ringes), 6.14 (breit, 1H, 7-H), 6.47 und 6.77 (jeweils s und 1H, arom. H).

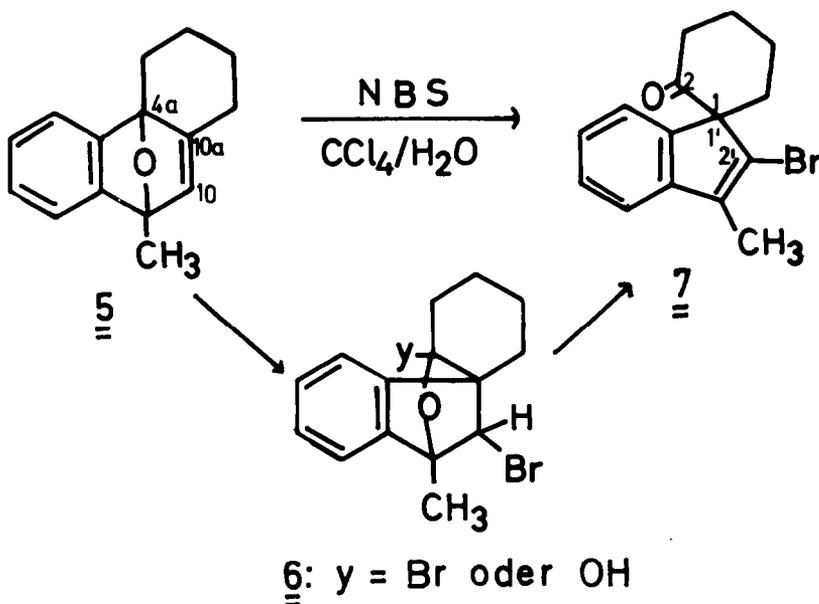
4a: Schmp. 96-97°C (aus Essigester/Petrolether); IR (KBr): 1650 (C=C-O) und

1660 (C=O) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.6-2.8 (m, 6H, CH_2), 3.80 (s, 6H, OCH_3), 6.4-6.5 (m, 4H, arom. und vinyl. H.).

4b: Schmp. 167°C (aus Essigester/Petrolether); IR (KBr): 1665 (C=C-O) und 1670 (C=O) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.8-2.9 (m, 6H, CH_2), 2.24 (verbreitertes s, 3H, CH_3), 3.85 (s, 6H, OCH_3), 6.46 (breit, 1H, 7-H), 6.51 und 6.74 (jeweils s und 1H, arom. H.).



Eine unter Ringverengung¹²⁾ verlaufende Umlagerung anellierter Oxanorbornadiene beobachteten wir bei der Einwirkung von N-Bromsuccinimid auf das Epoxyphenanthren 5 (Reaktionsbedingungen: Käufliches, nicht getrocknetes Tetrachlormethan als Lösungsmittel, Dibenzoylperoxid, 4 h unter Rückfluß). 5 ist aus Anthranilsäure, Isoamylnitrit und 2-Methyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]furan¹³⁾ analog zu früher beschriebenen Verfahren⁴⁾ bequem darstellbar. Nach Entfernen des Succinimids, Lösungsmittels und Aufnahme des Rohprodukts in feuchtem Ether/Petrolether kristallisierte in ca. 20-proz. Ausbeute ein farbloses Keton der elementaren Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{BrO}$ (Massenspektrum)¹⁴⁾, dem aufgrund der angegebenen spektroskopischen Daten die Konstitution eines Spiro[cyclohexan-2-on-1,1'-[1H]-2'-brom-3'-methyl-indens] (7) zukommt. So sind die $^1\text{H-NMR}$ - und UV-Spektren mit einer α -Methyl- und β -Brom-styrol-Partialstruktur vereinbar. Die Spiroverknüpfung folgt aus dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum, welches ein quartäres Kohlenstoffatom (1-C bei $\delta = 69.0$ ppm und den Cyclohexanenteil (vier Methylengruppen und das Carbonyl-C-Atom) erkennen läßt.



Physikalische Daten von 5 und 7:

5: Gelbes Öl vom Sdp. 95°C/0.03 Torr; Ausb. 51 % d.Th.; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.17-2.33 (m, 9H, CH_2 und CH_3 bei 1.85), 2.36-3.0 (m, 2H, CH_2), 6.15 (d, $J = 2$ Hz, 1H, 10-H), 6.75-7.30 (m, 4H, arom. H).

7: Schmp. 133-134°C (aus Ether/Petrolether); UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 214 (4.26), 269 (4.09); IR (KBr): 1700 cm^{-1} (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.70-2.54 (m, 9H, CH_2 und CH_3 bei 2.13), 2.54-2.90 (m, 2H, CH_2), 7.12-7.72 (m, 4H, arom. H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 12.2 (q, CH_3), 21.5, 25.1, 35.0 und 40.7 (jeweils t, 4 CH_2), 69.0 (s, 1-C), 119.5, 122.8, 125.0, 127.8, 130.4, 138.8, 143.3, 145.0 (arom. und vinyl.H), 205.5 (s, 2-C).

Aus der Mutterlauge von 7 kristallisierte ein gleichfalls farbloses Keton der Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}$ (Ausb. 20 %), dem wahrscheinlich eine analoge Spirostruktur (7, CH_2Br statt CH_3) zukommt¹⁵).

7 entsteht möglicherweise durch Angriff von Brom am 10-C von 5, Wanderung der Aryl-4a-C-Bindung nach 10a-C unter Bildung eines (Halb)acetals 6, das dann unter HY-Elimination das Endprodukt liefert.

Die Optimierung, Anwendungsbreite und der Mechanismus dieser einfachen Darstellung von (chiralen) spirosubstituierten Fünfringsystemen sind Gegenstand weiterer Untersuchungen. Dabei interessieren uns besonders Synthesen neuer Modellsubstanzen für die Spirokonjugation¹⁶).

Dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung.

ANMERKUNGEN UND LITERATUR

- 1) XI. Mitteil. der Reihe: Polycyclische Verbindungen, X. Mitteil.:
W.Tochtermann, A.Malchow und H.Timm, Chem. Ber. im Druck.
- 2) I. Mitteil.: G.Stubenrauch, K.Reiff, U.Schumacher und W.Tochtermann,
Tetrahedron Lett. 1973, 1549.
- 3) W.Tochtermann, G.Frey und H.A.Klein, Liebigs Ann. Chem. im Druck.
- 4) W.Tochtermann, G.Stubenrauch und H.Zimmermann, Chem.Ber. 108, 2510 (1975).
- 5) Photoreaktor 9356 der Fa. Otto Fritz GmbH, Hofheim/Ts.; Labortauchlampe
TQ 150; $4 \cdot 10^{-3}$ molare Lösung; wäßrige $\text{NiSO}_4/\text{CoSO}_4$ -Filterlösung (5:1).
- 6) Dibenz[b,d]oxepine durch photochemische Isomerisierung von 9,10-Epoxy-
9,10-dihydrophenanthrenen: N.E.Brightwell und G.W.Griffin, J.Chem.Soc.,
Chem.Comm. 1973, 37; D.M.Jerina, B.Witkop, C.L.McIntosh und O.L.Chapman,
J.Am.Chem.Soc. 96, 5578 (1974); K.Shudo und T.Okamoto, Chem.Pharm.Bull.
21, 2809 (1973); G.W.Griffin, S.K.Satra, N.E.Brightwell, K.Ishikawa,
Tetrahedron Lett. 1976, 1239.
- 7) Zur Synthese und Spaltung von 3-Benzoxepin mit konz. Salzsäure siehe
K.Dimroth, G.Pohl und H.Follmann, Chem. Ber. 99, 634 (1966).
- 8) Alle neuen Verbindungen lieferten zutreffende Elementaranalysen und
Massenspektren. ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker-HX-90-R oder Varian-XL-100-
Gerät. Wir danken den Herren Dr. Ch.Wolff, Universität Kiel, und
Dr. S.Braun, Techn.Hochschule Darmstadt, für die Aufnahme dieser Spektren.
- 9) G.R.Ziegler und G.S.Hammond, J.Am.Chem.Soc. 90, 513 (1968); G.R.Ziegler,
ebenda 91, 446 (1969).
- 10) H.Prinzbach, P.Würsch, P.Vogel, W.Tochtermann und C.Franke, Helv.chim.
Acta 51, 911 (1968).
- 11) R.W.Ashworth und G.A.Berchtold, Tetrahedron Lett. 1977, 343; dort wei-
tere Literatur.
- 12) Ringverengung von Oxanorbornadienen zu Hydroxyfulvenen mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2$
 $\text{Cl}]_2$: A.Bruggink und H.Hogeveen, Tetrahedron Lett. 1972, 4961.
- 13) E.J.Nienhouse, R.M.Irwin und G.R.Finni, J.Am.Chem.Soc. 89, 4557 (1967).
- 14) S. dazu auch G.Stubenrauch, Dissertation Univ. Heidelberg 1973 und
D.Auschrat, Staatsexamensarbeit Techn. Hochschule Darmstadt 1976.
- 15) Schmp. 162°C . Für die angegebene Struktur spricht vor allem die Auf-
spaltung der Protonen der CH_2Br -Gruppe (AB bei $\delta = 4.38$ mit $J_{\text{AB}} =$
11 Hz) aufgrund des Chiralitätszentrums am 1-C.
- 16) H.Dürr und R.Gleiter, Spirokonjugation. Wir danken Herrn Prof. Gleiter
Techn. Hochschule Darmstadt, für die Überlassung des Manuskriptes vor
einer Publikation.