

RINGERWEITERUNGSREAKTIONEN VON (Z)-STYRYLOXIRANEN UNTER PHENYLRING-
 BETEILIGUNG: BILDUNG VON 2,7-DIHYDRO-3,4-BENZOXEPINEN ¹⁾

Wolfgang Eberbach *, Bernd Burchardt und Uwe Trostmann

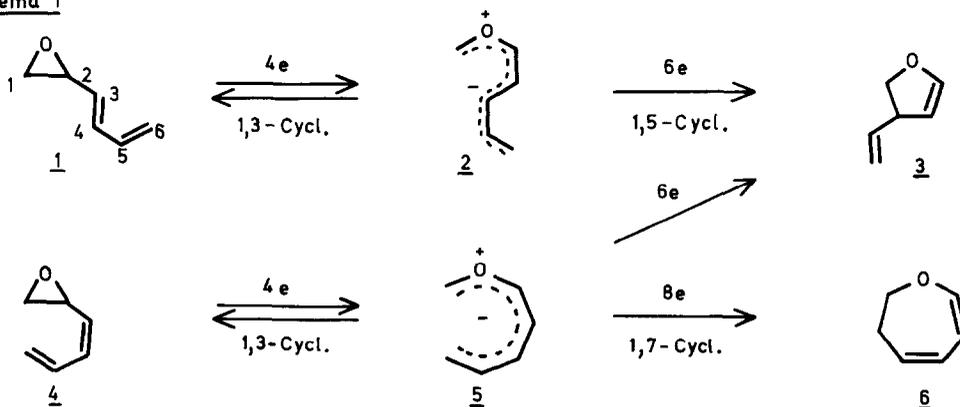
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

Albertstr.21, D-7800 Freiburg

Summary. The thermal ring expansion reaction of (Z)-styryloxiranes (7-9) involves phenylring participation leading to 2,7-dihydro-3,4-benzoxepins (10-12).

Durch C/C-Ringöffnung von Butadienyloxiranen entstehen 2-Oxa-heptatrienyl-Dipole, die als 8π -Systeme intramolekular unter 1,3-, 1,5- oder 1,7-Cyclisierung reagieren können (Schema 1). Welcher der beiden letzteren Prozesse dominiert, wird entscheidend durch geometrische Faktoren bestimmt: während Derivate des 3(E)-Hexatrienepoxids 1 thermisch ausschließlich in 3-Vinyl-2,3-dihydrofurane übergehen (6e-Ringschluß zu 3) ²⁾, werden aus den entsprechend substituierten (Z)-Verbindungen 4 noch zusätzlich Dihydrooxepine gebildet (8e-Ringschluß zu 6) ³⁾. Zur Deutung der unterschiedlichen Reaktivität der geometrischen Isomeren ist die Annahme plausibel, daß nur ausgehend von 4 eine direkte Bildung des zur Verknüpfung der terminalen C-Atome essentiellen syn-Dipols 5 möglich ist. Im Falle von 1 wäre diese Zwischenstufe nur nach Drehung um - je nach Anordnung der Dien-Einheit - mindestens eine C/C-Bindung des intermediären Ylids (z.B. 2 \rightarrow 5) zu erreichen; für solche Rotationen bestehen jedoch relativ hohe Aktivierungsbarrieren ⁴⁾.

Schema 1



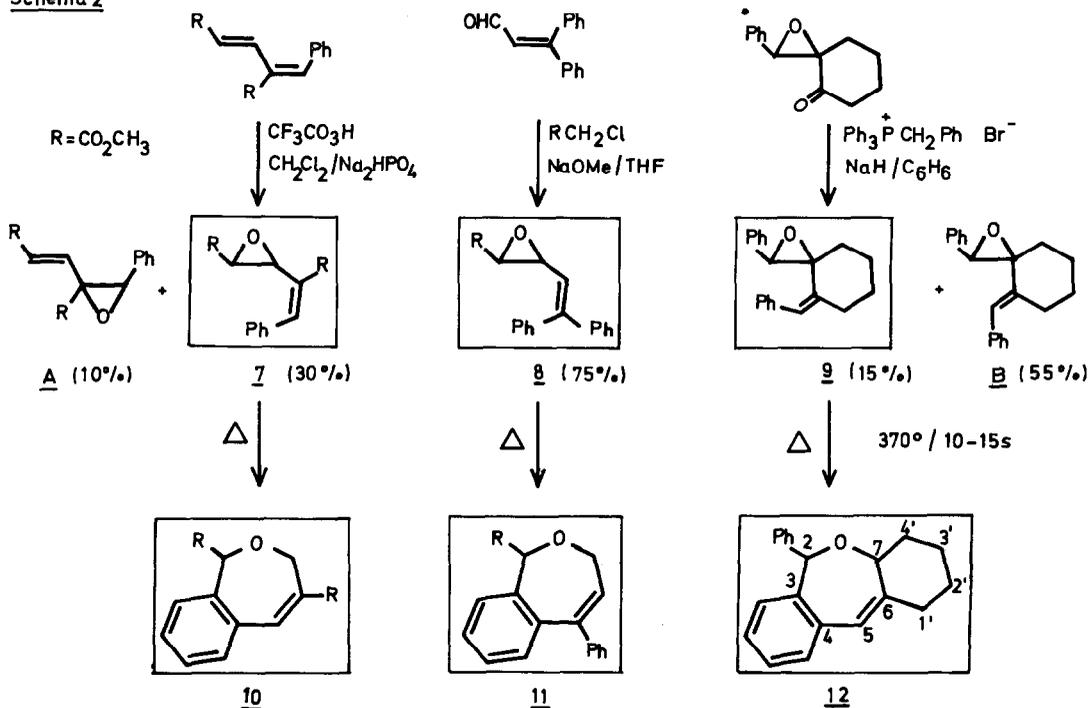
Die Bedeutung von Konfiguration und Konformation bei der 1,7-Cyclisierung solcher erweiterter Dipol-Systeme ("extended dipoles") wird unterstrichen durch den Befund, daß unter günstigen geometrischen Voraussetzungen sogar aromatische C=C-Bindungen den Ringschluß eingehen können. Als erste Beispiele für diesen Reaktionstyp berichten wir über die Ringerweiterung der (Z)-Styryloxirane (formal: Epoxi-benzotriene) 7-9, die nach den in Schema 2 skizzierten Methoden hergestellt wurden (die Ausbeuteangaben beziehen sich auf rein isolierte Produkte ⁵).

7 : Fp 81 °C (MeOH); UV (EtOH): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 274 \text{ nm} (16600)$; $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.95$ (4-H), 7.5 (Ph-H), 4.08 (2-H), 3.87 (OCH₃), 3.56 (1-H); $J_{1,2} = 2.0$, $J_{2,4} = 1.0$ Hz.

8 : Fp 58 °C (Ether); UV (EtOH): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 263 (17400)$, 233 nm (15700, sh); $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.4-7.1$ (Ph-H), 5.56 (3-H), 3.62 (OCH₃), 3.47 (2-H), 3.33 (1-H); $J_{1,2} = 1.9$, $J_{2,3} = 9.1$ Hz.

9 : farbl.öl; UV (EtOH): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 245 \text{ nm} (13000)$; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.5-6.9$ (Ar-H), 6.26 (4-H), 3.58 (1-H), 2.7-0.7 (aliph.H).

Schema 2



Die thermischen Reaktionen der Vinyloxirane 7-9 werden wegen deren Neigung zu katalysierten C/O-Ringspaltungen ⁶) vorteilhaft unter den Bedingungen der Kurzzeitpyrolyse ⁷) durchgeführt. Bei 370 °C und einer Verweildauer von 10-15 s sind alle drei Epoxide quantitativ zu einem Rohgemisch umgesetzt, das nach $^1\text{H-NMR}$ -Analyse jeweils aus einer Hauptkomponente besteht ⁸).

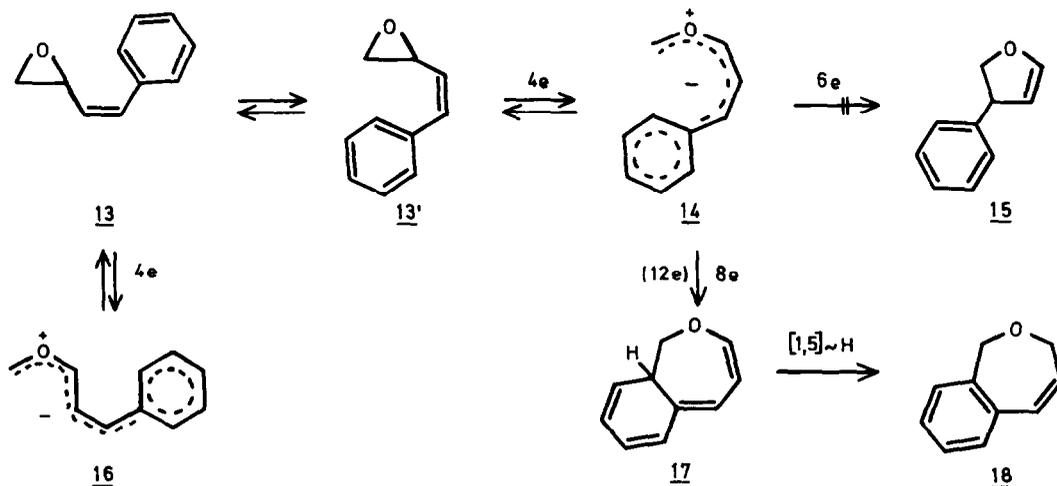
Daß es sich bei den durch ihre Massenspektren als Isomere der Ausgangsepoxide

ausgewiesenen Reaktionsprodukten um die 2,7-Dihydro-3,4-benzoxepine 10-12 handelt ⁵⁾⁹⁾ (Schema 2) und nicht um Dihydrofuran-Derivate vom Typ 15, ergibt sich vor allem aus den ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Verbindungen. Ein wesentliches Indiz für die mit einer H-Wanderung verbundene Benzo-Anellierung der Ringerweiterungsisomeren folgt u.a. aus dem Befund, daß die aus den Spektren abzuleitende Anzahl der aliphatischen, olefinischen und aromatischen Protonen ebenso wie die der quartären, tertiären und sekundären C-Atome nur mit den Siebenringstrukturen vereinbar ist.

Die ausschließliche Bildung der Dihydrooxepine erklären wir damit, daß in den Ausgangsverbindungen 7-9 (im Gegensatz zu Derivaten des Typs 4) nicht nur die zentrale C=C-Bindung (Z)-Konfiguration besitzt, sondern die Konformation der C-4/C-5-Einfachbindungen wegen der Phenylring-Beteiligung de facto ebenfalls cis-fixiert ist; für 9 führt die zusätzliche C-2/C-3-Überbrückung zu einer vollständigen geometrischen Festlegung der Homotrien-Einheit. Durch die Einschränkung der Flexibilität können aus 7 und 8 durch C/C-Spaltung der Oxiraninge -Planarität vorausgesetzt - nur Dipole der Struktur 14 bzw. 16 hervorgehen (vgl. das für den Grundkörper 13 formulierte Schema 3), von denen der erstere das einzig mögliche Ringöffnungsprodukt der Spiroverbindung 9 ist. Für Cyclisierungsreaktionen ist nun von Bedeutung, daß ohne weitere C/C-Rotationen (s.o.) ⁴⁾ ein Ringschluß zu Dihydrofuranen (Typ 15) nur über diejenige Ylid-Struktur möglich ist (14), aus der auch die Bildung von Siebenringen erfolgen kann. Bei einer direkten Konkurrenz dieser beiden Prozesse tritt offensichtlich periselektiv 8e (12e ?) -Ringschluß zu dem 2,3-Dihydrooxepin 17 ein ¹⁰⁾, welches unter [1,5]-H-Wanderung rasch zu dem Endprodukt 18 isomerisiert ¹¹⁾.

Die entsprechend der Sequenz 13' → 14 → 17 → 18 realisierten Umwandlungen 7-9 zu 10-12 sind erste Beispiele einer electrocyclischen aromatischen Substitution durch Carbonylylide. Analoge Cyclisierungen von Diazogruppen ¹²⁾ sowie eines Nitrilylids ¹³⁾ sind kürzlich beschrieben worden.

Schema 3



- 10** : Fp 93 °C (MeOH); UV (EtOH): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 285$ (18200), 222 nm (15900); $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.77$ (5-H), 7.45/7.07 (o/o'-ArH), 7.38/7.33 (m/m'-ArH), 5.20 (2-H), 4.84/4.75 (7-Ha/7-Hb), 3.88/3.83 (OCH_3); $J_{5,7a} = 1.3$, $J_{5,7b} = 1.7$, $J_{7a,7b} = 17$ Hz; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 170.22/166.43$ (C=O), 139.40 (C-5), 133.19/129.36/128.71/126.40 (o/o'/m/m'-ArC), 138.22/133.72/132.21 (C-3/C-4/C-6), 80.16 (C-2), 70.49 (C-7), 52.40/52.19 (OCH_3).
- 11** : Fp 119 °C (Ether); UV (EtOH): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 259$ (10900), 236 nm (19700); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.5-7.1$ (ArH), 6.39 (6-H), 5.19 (2-H), 4.18/3.78 (7-Ha/7-Hb), 3.55 (OCH_3); $J_{6,7a} = J_{6,7b} = 7.1$, $J_{7a,7b} = 11.4$ Hz; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 172.83$ (C=O), 148.46/140.01 (C-3/C-4), 136.86 (C-5), 130.24/129.53/128.85/128.79/128.67/128.47 (ArC; Signale für 2 C-Atome nicht separiert), 125.58 (C-6), 77.31 (C-2), 61.91 (C-7), 52.20 (OCH_3).
- 12** : Fp 113 °C (Ether); UV (EtOH): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 263$ (16700), 225 nm (20200,sh); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.5-7.2$ (ArH, (7)), 7.04 (ArH (1)), 6.76 (ArH (1)), 6.31 (5-H), 5.82 (2-H), 4.14 (7-H), 2.37 (1'-Ha), 2.1-1.2 (1'-Hb/2'-H/3'-H/4'-H); $J_{4'a,7} = 5.0$, $J_{4'b,7} = 11.2$ Hz.

Literatur und Anmerkungen

- 1) Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie großzügig unterstützt.- Wir danken Prof. Dr.H.Fritz und Dr.H.Hunkler für die Aufnahme von NMR-Spektren.
- 2) W.Eberbach und U.Trostmann, *Tetrahedron Letters* **1977**, 3569.
- 3) W.Eberbach und U.Trostmann, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 4) Vgl. dazu W.Eberbach und W.Seiler, *Tetrahedron Letters* **1978**, 4875.
- 5) Die Elementaranalyse der neuen Verbindungen ergab zutreffende Werte. Die Massenspektren sind im Einklang mit den Strukturvorschlägen.
- 6) Während bei der Thermolyse von **7** und **8** in Brombenzol oder Isooctan sehr komplexe, bislang noch nicht getrennte Produktgemische entstehen, reagiert **9** schon mit Spuren Wasser einheitlich zu **1**.
- 7) Vgl. dazu W.Eberbach und B.Burchardt, *Chem.Ber.* **111**, 3665 (1978).
- 8) Reinisolierung durch Kristallisation (**10**, Ausbeute 50%) bzw. Schichtchromatographie (**11**, 70%; **12**, 80%).- Aus dem Thermolysegemisch von **8** wurde zusätzlich *p*-Phenylzimaldehyd (ca. 15%) als Fragment von **8** isoliert.- Hinweise auf die Bildung von Fünfringprodukten wurden nicht erhalten.
- 9) Die bei der Synthese von **7** und **9** anfallenden (E)-Styryloxirane **A** und **B** wandeln sich thermisch erwartungsgemäß ⁷⁾ in 2,3-Dihydrofurane (Typ **15**) um.
- 10) Daß in diesen Fällen die 1,5-Cyclisierung zu **15** - trotz der Entaromatisierung bei der Bildung von **17** - nicht zum Zuge kommt, ist als Indiz dafür zu werten, daß ausgehend von flexiblen Epoxi-homotrienen (**4**) die Dihydrofurane **3** nicht (wie in Schema 1 vereinfacht dargestellt) aus **5** entstehen, sondern über eine andere Ylid-Konfiguration.
- 11) Als alternativer Mechanismus für die Umwandlung der Art **13'** → **17** kann eine sigmatrope [1,5]-C-Verschiebung nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.
- 12) K.M.L.Stanley, J.Dingwall und J.T.Sharp, *J.C.S. Perkin I*, **1979**, 1433.
- 13) A.Padwa, J.Smolanoﬀ und A.Tremper, *J.Am.Chem.Soc.* **97**, 4682 (1975).

