

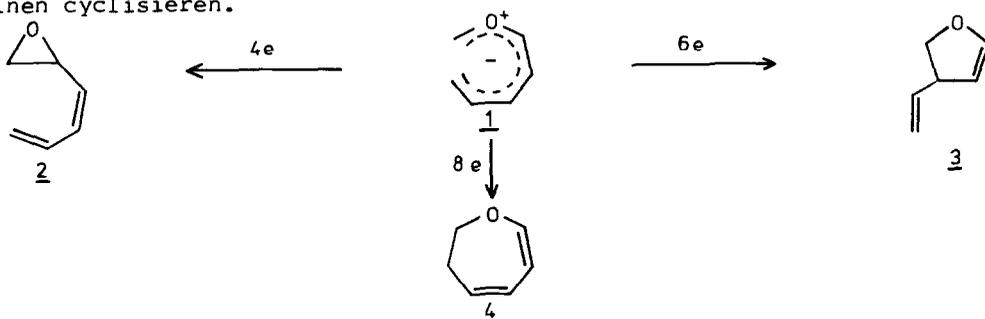
ZUR STEREOCHEMIE DER 1,7-DIPOLAREN CYCLISIERUNG VON
 KONJUGIERTEN CARBONYL-YLIDEN

Wolfgang Eberbach^a, Erich Hädicke^b und Uwe Trostmann^a

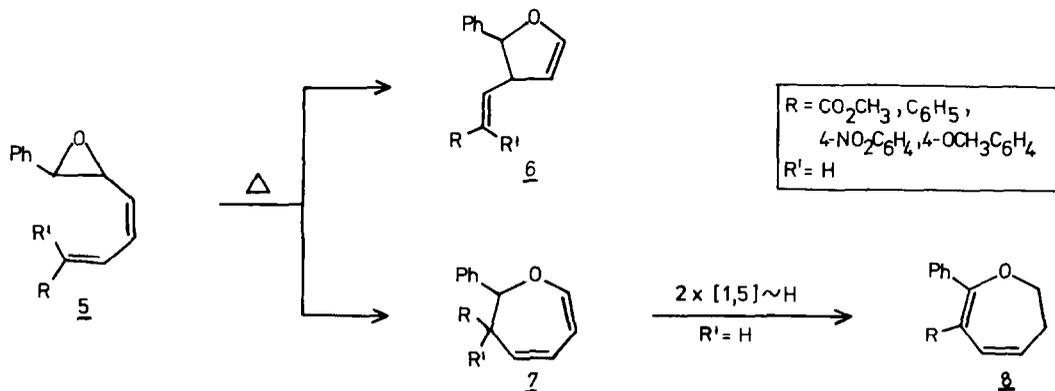
Chemisches Laboratorium der Universität^a, Albertstr. 21, D-78 Freiburg, und
 Ammoniaklaboratorium der BASF AG^b, D-67 Ludwigshafen

Summary. The 8e-cyclization of the conjugated carbonyl ylide 15, generated by thermolysis of butadienyloxirane 9, takes place in the theoretically expected conrotatory fashion yielding the *cis*-2,3-dihydrooxepin 11. The stereochemical assignment has been established by X-ray analysis of the Diels-Alder adduct 12.

Oxa-heptatrienyl-Dipole der allgemeinen Struktur 1 können unter Beteiligung von vier, sechs oder acht Elektronen zu Oxiranen, Dihydrofuranen bzw. Dihydrooxepinen cyclisieren.

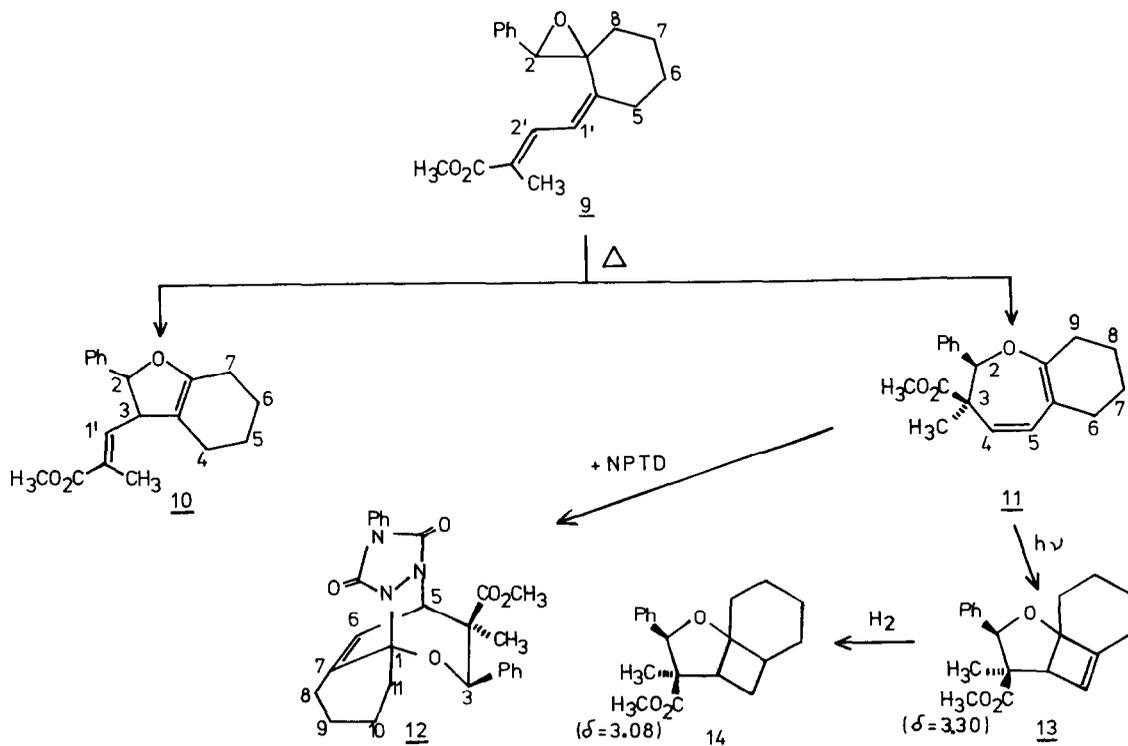


Während der stereochemische Verlauf für die beiden ersteren Reaktionen gut bekannt ist (konrotatorisch für $1 \rightarrow 2$ ¹⁾, disrotatorisch für $1 \rightarrow 3$ ²⁾), gibt es für den 8e-Ringschluß $1 \rightarrow 4$ - ebenso wie für die Cyclisierung von Heptatrienylanionen³⁾ - noch keine eindeutigen Beispiele. Die bislang als Vorstufe der konjugierten Carbonyl-Ylide eingesetzten Butadienyloxirane 5 führen stets zu Siebenringprodukten (vgl. 7), in denen die Konfiguration der Ringschlußzentren wegen rascher Isomerisierung zu 8 unbekannt ist⁴⁾.



Eine derartige Doppelbindungsverschiebung kann u.a. dadurch vermieden werden, daß als Ausgangsverbindungen terminal disubstituierte Epoxytriene (z.B. 5, R/R' ≠ H) eingesetzt werden. Wir berichten über die Ergebnisse mit dem Butadienyloxiran 9⁵⁾, dessen Spiroanellierung zudem das Verhältnis von Dihydrooxepin- zu Dihydrofuran-Bildung im Vergleich zu dem geometrisch nicht fixierten System (z.B. 5, R=CO₂CH₃, R'=CH₃)⁶⁾ günstig beeinflussen sollte.

Beim Erhitzen einer Isooctanlösung von 9 im geschlossenen Rohr ist nach 1h bei 200 °C vollständiger Umsatz erreicht. Nach schichtchromatographischer Abtrennung des höhermolekularen Materials erhält man in 75% Ausbeute ein Gemisch aus drei Komponenten, denen an Hand detaillierter ¹H-NMR-Untersuchungen die Strukturen der 2,3-Dihydrooxepine 10 (cis/trans ca. 4:3)⁷⁾ sowie des Dihydrooxepins 11 einwandfrei zugeordnet werden konnten; das Verhältnis 10:11 beträgt ca. 7:3. Die besonders interessierende Konfiguration an C-2/C-3 in 11⁸⁾ war indes auf direktem Wege nicht bestimmbar, da wegen der hohen konformativen Beweglichkeit des Ringsystems keine Beziehung zwischen der chemischen Verschiebung der Methyl- bzw. Esterprotonen und der relativen Anordnung des Phenylrings besteht. Eine solche Beziehung existiert aber in dem Tetrahydrofuran-Derivat 13, das bei der aceton-sensibilisierten Belichtung von 11 in ca. 30% Ausbeute gebildet wird. Im ¹H-NMR-Spektrum dieses Photoisomeren wird das Signal der Methylester-Wasserstoffe bei $\delta = 3.30$, das der entsprechenden Protonen in dem hydrierten Produkt 14 sogar bei $\delta = 3.08$ registriert. Diese, für 'normale' Verbindungen ungewöhnlich hohe Lage der Signale ist auf den



diamagnetischen Anisotropieeffekt des Phenylrings zurückzuführen ^{2,9)} und kann somit als guter Hinweis auf die cis-Stellung der beiden Gruppen gewertet werden.

Eine eindeutige Bestätigung dieser Konfiguration erbrachte schließlich die Röntgenstrukturanalyse des Diels-Alder-Addukts 12, das bei der Umsetzung des Dihydrooxepins mit N-Phenyltriazolindion (NPTD) praktisch quantitativ gebildet wird ¹⁰⁾.

In der Elementarzelle von 12 befinden sich zwei Moleküle, die durch Symmetrieelemente nicht ineinander überführbar sind (in der Abbildung ist eines der beiden wiedergegeben). Die Bindungslängen und -winkel zeigen keine ungewöhnlichen Abweichungen von den erwarteten Werten.

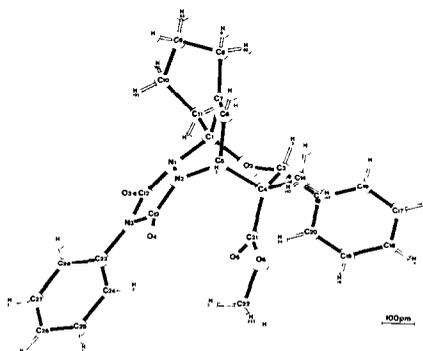
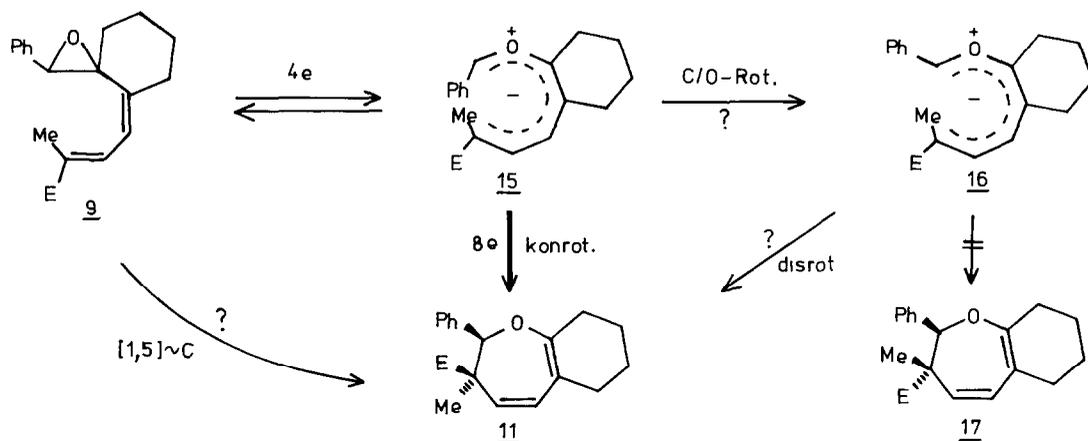


Abb. Die Struktur von 12 ¹¹⁾

Für die stereospezifische Umwandlung 9 \rightarrow 11 bietet sich ein Mechanismus an, bei dem nach konrotatorischer Öffnung des Oxiranrings (4e-Prozeß) zunächst das konjugierte Carbonyl-Ylid 15 gebildet wird und dieses anschließend Ring-schluß zu dem Dihydrooxepin 11 eingeht. Im Einklang mit der Theorie verläuft die 8e-Elektrocyclisierung ebenfalls in konrotatorischem Sinne ³⁾.



Als mechanistische Alternative der Ringerweiterungsreaktion halten wir eine sigmatrope [1,5]-C-Verschiebung für nicht sehr wahrscheinlich, da die Isomerisierung zu 11 in dem gleichen Temperaturbereich erfolgt wie die Bildung der Dihydrofurane 10 ¹²⁾. Wenig plausibel erscheint auch die Sequenz 9 \rightarrow 15 \rightarrow 16 \rightarrow 11, bei welcher angenommen werden müßte, daß die Cyclisierung des Dipols 16 ausschließlich als elektronisch ungünstiger - durch sterische Faktoren in keiner Weise favorisierter - disrotatorischer Prozeß abläuft (für die Entstehung von 17 liegen keine Hinweise vor).

Diese Arbeit wurde durch die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und den FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE großzügig gefördert. Herrn Dr. D. Hunkler gilt unser Dank für die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Literatur und Anmerkungen

- 1) Übersicht: R.Huisgen, *Angew.Chem.*89, 589 (1977).
- 2) W.Eberbach und B.Burchardt, *Chem.Ber.*111, 3665 (1978); W.Eberbach, W. Seiler und H.Fritz, *ibid.* 113, 875 (1980), und zitierte Literatur.
- 3) Übersicht: S.W.Staley in 'Pericyclic Reactions', Vol.1, S.233, Academic Press, New York, 1977.
- 4) W.Eberbach, G.König und U.Trostmann, *Tetrahedron Lett.*1979, 4649; W. Eberbach, B.Burchardt und U.Trostmann, *ibid.* 1979, 4049.
- 5) Hergestellt durch Wittig-Horner-Olefinierung von Benzylidencyclohexanon-oxid; Trennung der im Verhältnis 1:1 anfallenden cis/trans-Isomeren durch fraktionierte Kristallisation⁶⁾. Schmp. von 9: 80 °C (n-Hexan/ CH_2Cl_2). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 8.07 (2'-H), 7.6-7.2 (Ph), 6.17 (1'-H), 4.06 (2-H), 3.81 (OCH_3), 2.58 (5e-H), 2.37 (5a-H), 1.95 (CH_3), 1.8-1.2 (6-H/7-H/8-H); $J_{1',2'} = 11.8$ Hz.
- 6) U.Trostmann, Dissertation, Univ.Freiburg, 1981.
- 7) $^1\text{H-NMR}$ von cis-10/trans-10 (250 MHz, CDCl_3): δ = 7.5-7.1/7.5-7.1 (Ph), 6.21/6.79 (1'-H), 5.67/5.23 (2-H), 3.92/ca.3.7 (3-H), 3.57/3.77 (OCH_3), 2.4-1.2/2.4-1.2 (4-H/5-H/6-H/7-H), 1.74/1.74 (CH_3); $J_{2,3} = 9.5/7.2$, $J_{1',3} = 11.0/10.0$ Hz.
- 8) Zur Reindarstellung von 11 wurde die unterschiedliche Photoreaktivität der Isomeren ausgenutzt: Während das Dihydrooxepin bei der direkten Anregung mit Licht $\lambda > 280$ nm weitgehend stabil ist, reagieren die Dihydrofurane 10 zu höhermolekularen Verbindungen unbekannter Struktur. Durch Chromatographie dieses Photolysegemisches kann 11 rein isoliert werden. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 7.5-7.1 (Ph), 5.75 (4-H), 5.67 (5-H), 4.87 (2-H), 3.65 (OCH_3), 2.3-1.1 (6-H/7-H/8-H/9-H), 1.20 (CH_3); $J_{4,5} = 12.0$ Hz.
- 9) T.J.Batterham, 'NMR-Spectra of Simple Heterocycles', S.375, Wiley-Interscience, New York, 1973.
- 10) Schmp. 144 °C (Methanol). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3)¹¹⁾: δ = 7.7-7.3 (Ph), 6.47 (6-H), 4.98 (5-H), 4.38 (3-H), 3.47 (OCH_3), 3.0-1.7 (8-H/9-H/10-H/11-H), 1.29 (CH_3); $J_{5,6} = 7.0$, $J_{6,8a} = J_{6,8b} = 2$ Hz.
- 11) Die Bezifferung der Formel 12 entspricht nicht der korrekten Nomenklatur.
- 12) Für die Vinyloxiran-Dihydrofuran-Isomerisierung ist das Auftreten von Zwischenstufen gesichert²⁾.

(Received in Germany 7 September 1981)