

METALLKATALYSIERTE ZERSETZUNG VON 4-DIAZOMETHYL-4H-PYRANEN - EIN NEUER ZUGANG
 IN DAS OXEPINSYSTEM ¹

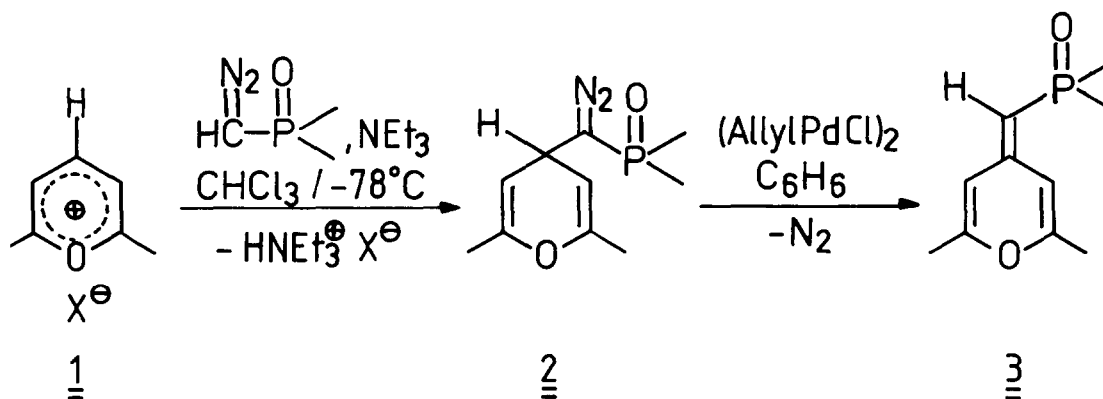
Karl-Ludwig Hoffmann und Manfred Regitz*

Fachbereich Chemie der Universität, Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern, Germany

Summary: Electrophilic diazoalkane substitution of lithiated diazomethyl compounds (5) with the pyrylium salt 4 leads to the formation of the hitherto unknown 4-diazomethyl 4H-pyranes 6. Their decomposition with catalytic amounts of μ -allyl palladium chloride (dimer) in benzene is followed by ring enlargement to the oxepines 8, which are not in equilibrium with the valence tautomeric benzene oxides 7.

Als elektrophile Diazoalkansubstitution bezeichnet man den Austausch von Diazomethyl-Wasserstoff durch neutrale oder kationische Elektrophile ². Naturgemäß kommt stabilen Carbeniumionen wie dem Tropylium- ³ und dem Cyclopropenyliumion ^{3,4} sowie donorstabilisierten Kationen ³ eine Schlüsselrolle bei diesem Substitutionsprozess zu. Kürzlich wurden auch die aromatischen Thiapyrylium- ⁵ und Pyryliumsalze ⁶ erfolgreich als Elektrophile eingesetzt. Die zuletzt genannte Reaktion ist der Ausgangspunkt für die Entwicklung eines neuen Zuganges in das Valenztautomerensystem Oxepin \rightleftharpoons Benzoloxid.

Elektrophile Diazoalkansubstitution von (Diazomethyl)phosphorylverbindungen mit 2,6-disubstituierten Pyryliumsalzen (1) in Chloroform bei -78°C im Beisein von Triethylamin liefert zwar glatt die 4-Diazomethyl-4H-pyranen 2 ⁶, doch führt deren Zersetzung mit μ -Allylpalladiumchlorid (dimer) nicht zu den gewünschten Oxepinen (8: H anstelle von Me).



Die 1,2-C-Verschiebung wird völlig zugunsten eines schnellen 1,2-H-Shifts unterdrückt, der zu den 4-Methylen-4H-pyranen 3 führt. Um die Ringerweiterungsreaktion zu erzwingen, haben wir zunächst die 4-Diazomethyl-4-methyl-4H-pyrane 6a-d hergestellt. Sie entstehen bei der Umsetzung des Pyryliumsalzes 4 mit den lithiierten Diazoverbindungen 5a-d in Tetrahydrofuran/Ether (-78°C) bei anschließender säulenchromatographischer Aufarbeitung. Anzeichen für die gleichzeitige Bildung des 2-Isomeren gibt es nicht. Die konstitutionsbeweisenden spektroskopischen Daten von 6a-d sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

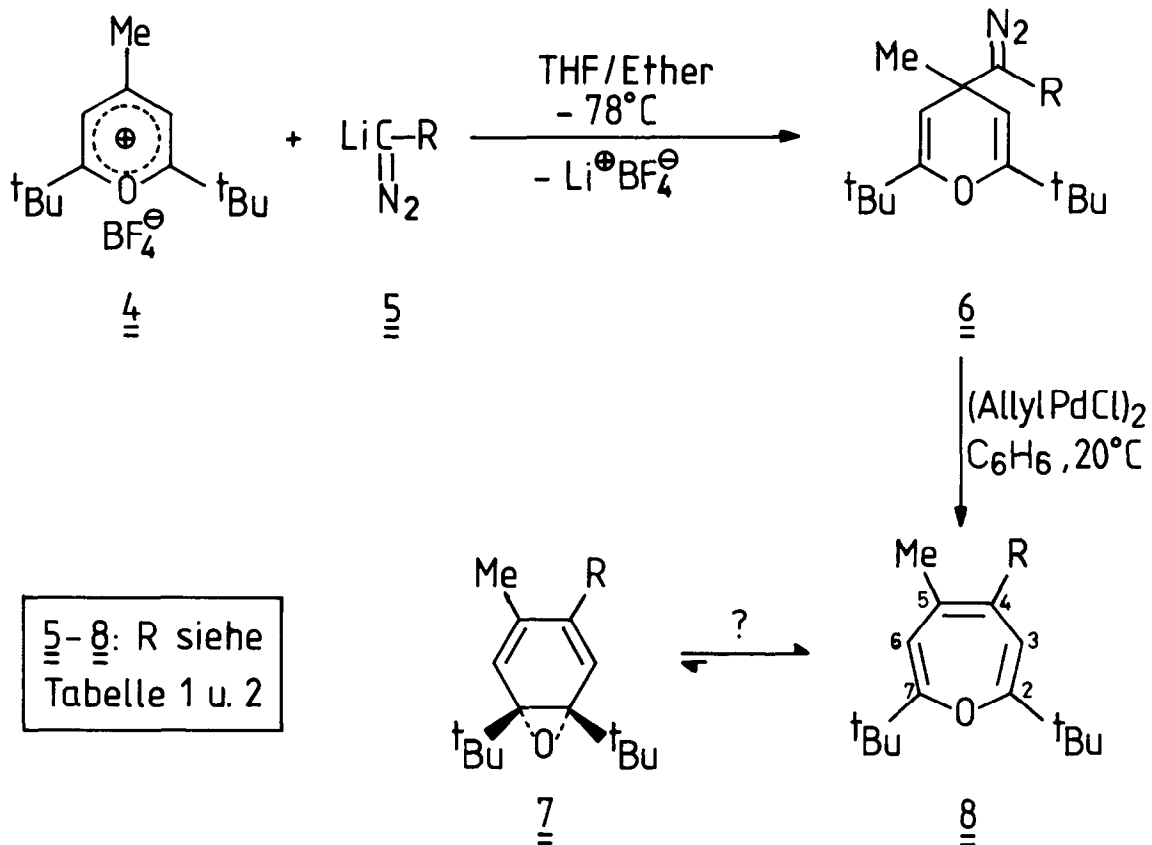
Tabelle 1: Spektroskopische Eigenschaften der 4-Diazomethyl-4H-pyrane 6a-d

Diazoverbindungen	IR(KBr bzw. Film) $\nu_{\text{C=N}_2}$ [cm^{-1}]	$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ [δ in ppm, J in Hz]			
		$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	=CH	CH_3	
<u>6a</u> [R = PO(OMe) ₂] (gelb, 25°C)	2075	1.10	4.65	1.28	3.71(d, $^3\text{J}_{\text{P,H}} = 7.1$, OMe)
<u>6b</u> [R = PO(OMe)(Ph)] (gelb, 60°C)	2070	1.04 ^{a)} 1.09	4.58 ^{b)}	1.29	3.76(d, $^3\text{J}_{\text{P,H}} = 11.7$, OMe); 7.37-7.87 (m, C_6H_5)
<u>6c</u> [R = PO(Ph) ₂] (gelb, 89°C)	2065	1.03	4.78	1.35	7.35-8.05 (m, C_6H_5)
<u>6d</u> [R = CO ₂ Et] (gelb, Öl)	2100	c)			

a) Aufspaltung durch den chiralen Phosphor.- b) AB-System gemäß a).- c) Auf die Angabe von Daten wird verzichtet, da 6d nicht analysenrein erhalten werden konnte.

Die Kupfer(I)-chlorid katalysierte Zersetzung von 6a und b in Benzol (20°C) verlief nicht einheitlich: Es entstanden Gemische aus den gewünschten Oxepinen 8a und b sowie den isomeren 4-Ethyliden-4H-pyranen gemäß 3 (Verhältnis $\approx 2:1$, $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch). Im Gegensatz dazu werden die 4-Diazomethyl-4-methyl-4H-pyrane 6a-d mit μ -Allyl-palladium-chlorid (dimer) als Katalysator unter sonst gleichen Bedingungen spezifisch und quantitativ in die Oxepine 8a-d umgewandelt.

Deren Struktur ist eindeutig durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen (s. Tabelle 2) belegt; ein Valenztautomeriegleichgewicht mit den Benzoloxiden (8 \rightleftharpoons 7)⁷ konnte nicht nachgewiesen werden (u.a. temperaturabhängige NMR-Spektroskopie mit 8a). Dies ist in erster Linie dem sterischen Effekt der beiden ekliptischen tert-Butylgruppen zuzuschreiben, der sich außerordentlich ungünstig auf das bicyclische Isomere auswirkt^{8,9}.

Tabelle 2: NMR-Daten der Oxepine 8a-d (CDCl₃) [δ in ppm, J in Hz]

Oxepin	¹ H-NMR				¹³ C-NMR			
	C(CH ₃) ₃	3-H (³ J _{P,H})	6-H (⁴ J _{H,H} / ⁴ J _{P,H})	CH ₃ (⁴ J _{H,H} / ⁴ J _{P,H})	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	CH ₃	C-olefin. a)
<u>8a</u> [R=PO(OMe) ₂] (orange, 38°C)	1.16 1.18	4.99 (4.35)	5.25 (0.65 / 9.41)	2.01 (0.67 / 3.42)	29.68	37.52 37.87	22.96	169.04, 106.61, 120.59, 151.18, 111.56, 174.30
<u>8b</u> [R=PO(OMe)(Ph)] (gelb, 60°C)	1.10 1.16	4.96 (3.73)	5.20 (0.66 / 9.04)	2.00 (0.76 / 2.94)	29.61 29.73	37.59 37.88	22.76	169.29, 106.61, 124.05, 151.05, 112.01, 174.10
<u>8c</u> [R=PO(Ph) ₂] (orange, 147°C)	0.85 1.17	5.03 (3.26)	4.53 (0.80/10.26)	1.93 (0.82 / 2.73)	29.27 29.76	37.37 37.90	23.45	168.64, 108.85, 125.24, 151.78, 112.12, 174.32
<u>8d</u> [R=CO ₂ Et] (orange, öl)	1.17 1.18	4.97 (—)	5.45 (0.74 / —)	1.94 (0.71 / —)	29.63	37.39 37.86	22.72	168.13, 106.66, 125.45, 145.26, 111.21, 173.66

a) In der Reihenfolge C-2 bis C-7 (s. Formelbild).

Auch aus chemischer Sicht gibt es keine Anzeichen für ein Valenztautomeriegleichgewicht $\underline{8} \rightleftharpoons \underline{7}$: So reagiert $\underline{8a}$ weder mit Triphenylphosphin in siedendem Xylol unter Desoxygenierung noch geht es [4+2]-Cycloaddition mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester, Dibenzoylacetylen oder Maleinsäureanhydrid ein (für beide Reaktionstypen wird im allgemeinen das bicyclische Isomere verantwortlich gemacht ¹⁰).

Danksagung: Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrien schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung.

Referenzen:

- ¹ Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden, XLVII; XLVI. Mitteil.: M. Regitz und R. Martin, Phosphorus and Sulfur 1983, im Druck.
- ² Neueste Zusammenfassung: M. Regitz und G. Maas, Diazo Compounds - Syntheses and Properties, Academic Press, San Francisco, im Druck.
- ³ M. Regitz, A. Heydt und B. Weber, Angew. Chem. 91, 566 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18, 531 (1979).
- ⁴ P. Eisenbarth und M. Regitz, Chem. Ber. 115, 3796 (1982).
- ⁵ S. Khbeis, G. Maas und M. Regitz, Tetrahedron 1983, im Druck.
- ⁶ M. Regitz und S. Khbeis, Liebigs Ann. Chem. 1983, im Druck.
- ⁷ Zusammenfassung: E. Vogel und H. Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 385 (1967); dort weitere Literatur.
- ⁸ Bereits im Falle des 2,7-Dimethyloxepins, das sterisch weniger aufwendig substituiert ist als $\underline{8a-d}$, ist ¹H-NMR-spektroskopisch kein Benzoloxidanteil mehr nachweisbar, s. Lit. ⁷.
- ⁹ Auch im Thiepin/Benzolsulfid-System begünstigen voluminöse Substituenten in 2,7-Position das monocyclische Isomere; s. hierzu die Zusammenfassung: I. Murata und K. Nakasuji, Topics in Current Chemistry 97, 33 (1981).
- ¹⁰ Das in Lit. ⁸ erwähnte 2,7-Dimethyloxepin liefert im Gegensatz zu $\underline{8a}$ mit Maleinsäureanhydrid noch ein von der Benzoloxid-Form abgeleitetes [4+2]-Cycloaddukt.

(Received in Germany 2 August 1983)