

DIE PHOTOISOMERISIERUNG VON 3,6-HEXANOOXEPIN-4,5-DICARBONSÄUREESTERN ZU  
 TRICYCLO[6.2.1.0<sup>1,5</sup>]UNDEC-9-EN-(3a,6-METHANOOCTAHYDROAZULEN)-DERIVATEN<sup>1)</sup>

Axel Sczostak, Frank Sönnichsen und Werner Tochtermann<sup>+</sup>

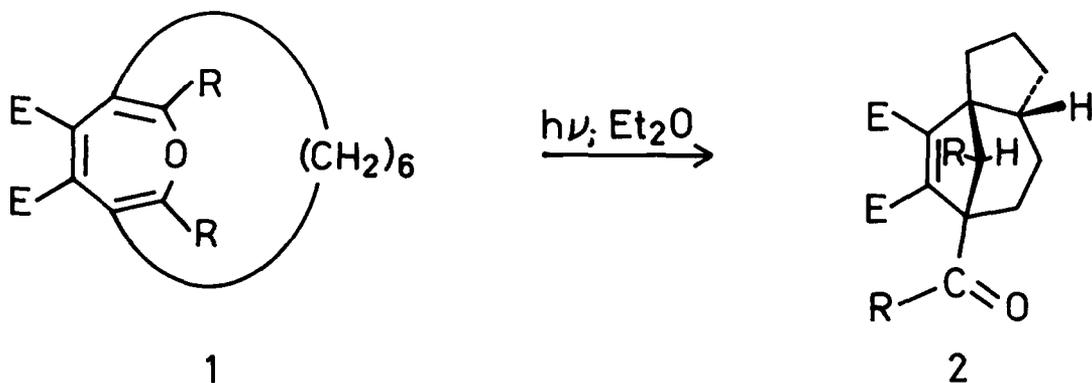
Institut für Organische Chemie der Universität, Olshausenstraße 40, D-2300 Kiel 1, FRG

Eva-Maria Peters, Karl Peters und Hans Georg von Schnering

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80, FRG

**Abstract:** Irradiation of the 3,6-hexanooxepins 1a - 1c affords the tricyclo[6.2.1.0<sup>1,5</sup>]undec-9-ene(3a,6-methanooctahydroazulene)derivatives 2a - 2c in about 50% yield.

3,6-Hexanooxepine des Typs 1<sup>2,3)</sup> sind wertvolle Ausgangsverbindungen zur Synthese von Cyclo-decadienen<sup>2)</sup>, [6]Paracyclophanen<sup>3)</sup> und anderen [n.2.2]Bicyclen<sup>4)</sup>. Wir berichten hier über eine weitere Abwandlungsmöglichkeit von 1 und zwar über den überraschenden Verlauf der Photoisomerisierung dieser Oxepine.

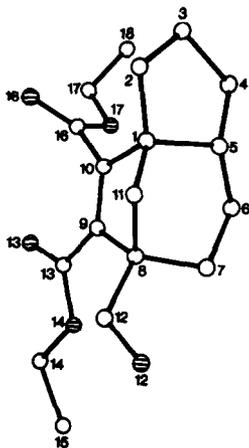


a: R = H, E = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

b: R = H, E = COOCH<sub>3</sub>

c: R = D, E = COOCH<sub>3</sub>

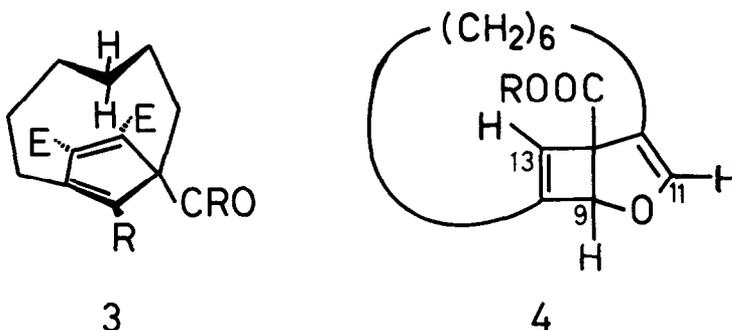
Belichtet man eine etherische Lösung von 1a<sup>2)</sup> etwa 50 Stdn. bei 15–22°C in einem Duran-Photoreaktor (Labortauchlampe Hanau TQ 150), so erhält man nach Chromatographie des Rohproduktes (Aluminiumoxid neutral, Akt.-Stufe V, Cyclohexan/Ether 2:1) in ca. 50proz. Reinausbeute den Tricyclus 2a vom Schmp. 66°C (aus Ether/Petrolether 30–60°C). Analog erhält man 2b aus 1b<sup>3)</sup> und 2c aus 1c (Ausbeute 50 bzw. 52%, Schmp. jeweils 82°C). Die Struktur der Photoprodukte wurde durch Röntgenstrukturanalyse von 2a<sup>5)</sup> und durch ihre NMR-Spektren<sup>6)</sup> gesichert. Aus der Röntgenstrukturanalyse ergibt sich auch die trans-Verknüpfung des Cyclopentan- und des aus C(1,5,6,7,8,11) gebildeten Cyclohexan-Ringes. C(2) liegt 56 pm oberhalb, C(4) 44 pm unterhalb der C(1,3,5)-Ebene.



*Abb.1 Stereographische Projektion eines Moleküls 2a. Die Bezifferung entspricht der systematischen Polycyclen-Nomenklatur.*

Zum Verlauf der 1 → 2-Isomerisierung liegen uns bislang folgende Ergebnisse vor: Nach Belichtung des (aus [2,5-<sup>2</sup>H<sub>2</sub>]Furan-3,4-dicarbon säuredimethylester analog zu 1a hergestellten) 2,7-Dideuteriooxepins 1c (Deuterierungsgrad ca. 95%) befindet sich ein Deuteriumatom in der Formylgruppe. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 2c zeigt nur noch ein dem Deuterierungsgrad entsprechendes Restsignal (≤ 5%) für das Aldehydproton bei δ = 9.64 ppm<sup>6)</sup>. Das zweite Deuteriumatom konnte in der Methanobrücke und zwar in der syn-Position zur C=C-Doppelbindung lokalisiert werden: Das Signal für syn-11-H von 2b bei δ = 2.59 ppm (dd, <sup>2</sup>J = 10 Hz, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz) ist bei 2c verschwunden. Die Zuordnung für dieses Proton folgt aus dessen Tieffeldverschiebung im Vergleich zu anti-11-H<sup>6)</sup> und dem Nachweis seiner W-Kopplung mit endo-7-H, die nach dem Molekülmodell nur für syn-11-H möglich ist. Diese Befunde deuten auf den Cyclopentadien-carbaldehyd 3 als Zwischenprodukt hin, das eine πσ → 2σ-Photoreaktion<sup>7,8)</sup> eingeht. 3 kann durch eine stereoselektive, intramolekulare Wasserstoffübertragung (aus einer Methylengruppe

auf das darunter liegende, den Rest R tragende C-Atom) und eine damit gekoppelte C-C-Verknüpfung in 2 mit der nachgewiesenen Stereochemie übergehen. Die Bildung von 3 aus 1 ist auf mehreren, grundsätzlich bekannten Wegen möglich, zwischen denen wir derzeit nicht endgültig unterscheiden können.



Aus 1 könnte sich zunächst durch disrotatorischen Ringschluß<sup>9)</sup> ein Dihydrofuran des Typs 4 (4, COOR statt H an der Cyclobuten-Doppelbindung) bilden, welches dann eine Dihydrofuran-Cyclopropan-carbaldehyd-Isomerisierung<sup>10)</sup> eingeht. Eine Cyclobuten-Butadien-Umwandlung<sup>9a)</sup> würde 3 liefern. Als Argument hierzu läßt sich anführen, daß die Belichtung der 3,6-Hexanooxepin-4-monocarbonsäure<sup>11)</sup> (1a, R = H, COOH statt COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> an C-4, H statt COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> an C-5) in 78proz. Ausbeute das Photoprodukt 4 (R = H)<sup>12)</sup> liefert. Denkbar wären aber auch eine photochemisch induzierte gekreuzte intramolekulare [2+2] Cycloaddition der C(2)-C(3)- an die C(6)-C(7)-Doppelbindung von 1 und nachfolgende Isomerisierung des hochgespannten Cycloaddukts zu 3 oder die Spaltung der O-C(2)-Bindung von 1 zu einem Diradikal, welches sich ebenfalls zu 3 stabilisieren könnte<sup>13)</sup>.

Die Reaktionsfolge 1 → 2 stellt einen neuen, einfachen und stereoselektiven Weg zu Tricyclen mit einem natürlich vorkommenden Methanohydroazulen-Ringgerüst<sup>14)</sup> dar. In Anbetracht der Variationsmöglichkeiten der Kettenlänge und des Substitutionsmusters von 1<sup>1-4,11)</sup> soll die Anwendungsbreite dieses Verfahrens zur Synthese von Hydroazulenen<sup>8)</sup> geprüft werden.

*Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für gewährte Unterstützung.*

Literatur und Anmerkungen

- 1) Synthese mittlerer und großer Ringe, XV; XIV.Mitteil.: J.L.Jessen, Ch.Wolff und W.Tochtermann, Chem.Ber. im Druck.
- 2) W.Tochtermann und P.Rösner, Chem.Ber. 114, 3725 (1981).
- 3) J.Liebe, Ch.Wolff, C.Krieger, J.Weiss und W.Tochtermann, Chem.Ber., im Druck.
- 4) J.L.Jessen, G.Schröder und W.Tochtermann, Chem.Ber. 118, 3287 (1985).
- 5) Ein geeigneter Kristall von 2a wurde durch Kristallisation aus Ether/Petrolether (30-60°C) gewonnen. 2a kristallisiert triklin in der Raumgruppe P1(2) mit  $a = 1181(2)$ ,  $b = 2222(6)$  und  $c = 809(1)$  pm,  $\alpha = 101.7^\circ$ ,  $\beta = 107.5(1)^\circ$  und  $\gamma = 114.6(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.248 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $R_{\text{aniso}} = 0.056$ . Weitere Einzelheiten können auf Anfrage vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge, CB2 1EW, erhalten werden.
- 6)  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: 2a (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.20\text{--}2.15$  (m, 12H,  $5\text{CH}_2$ , 5-H und anti-11-H), darin bei 1.25 (t,  $J = 7$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ) und 1.34 (t,  $J = 7$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.58 (dd,  $^2J = 9.5$  Hz,  $^4J = 2.4$  Hz, 1H, syn-11-H), 4.1-4.3 (m, 4H, 2  $\text{OCH}_2$ ), 9.64 (s, 1H, CHO).- 2b 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.2\text{--}1.4$  (m, 2H), darin bei 1.36 (d,  $^2J = 10$  Hz, 1H, anti-11-H), 1.5-1.82 (m, 6H), 1.86 (dddd,  $^2J = 13.5$  Hz,  $^3J = 5.7$  und 1.9 Hz,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H, endo-7-H), 1.97-2.18 (m, 2H), 2.59 (dd,  $^2J = 10$  Hz,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H, syn-11-H), 3.74 und 3.83 (2s, 6H, 2  $\text{OCH}_3$ ), 9.64 (s, 1H, CHO).
- 7) Neuere Übersicht: H.Parlar, Chem.-Ztg. 107, 357 (1983).
- 8) 1984 haben Y.Tobe, T.Iseki, K.Kakiuchi und Y.Odaira, Tetrahedron Lett. 25, 3895 (1984), ausgehend von bicyclischen Enonen Tricyclen durch photochemische, intramolekulare Wasserstoffabstraktion synthetisiert. Dabei wurden allerdings Stereoisomeregemische isoliert.
- 9) 9a) Nguyen Trong Anh, Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung, Verlag Chemie 1972; 9b) L.A.Paquette und J.H.Barrett, J.Am.Chem.Soc. 88, 1718 (1966).
- 10) H.Giezendanner, H.J.Rosenkranz, H.-J.Hansen und H.Schmid, Helv.Chim.Acta 56, 2588 (1973) und dort zitierte Literatur.
- 11) W.Tochtermann, U.Vagt und G.Snatzke, Chem.Ber. 118, 1996 (1985).
- 12)  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.7\text{--}2.5$  (m, 12H,  $6\text{CH}_2$ ), 5.41 (s, 1H, 9-H), 6.15 (s, 1H, 13-H), 6.73 (s, 1H, 11-H), 9.6 - 10.5 (breit, 1H, COOH).
- 13) H.G.O.Becker (Hrsg.), Einführung in die Photochemie, Thieme Stuttgart 1983.
- 14) Neueste Übersicht: M.Vandewalle und P. De Clercq, Tetrahedron 41, 1767 (1985). 2a kann nach der Azulen-Bezifferung auch als 6-Formyl-3a,6-methano-1,2,3,3a,6,7,8,8a-octahydroazulen-4,5-dicarbonsäurediethylester bezeichnet werden.

(Received in Germany 12 September 1985)