

"ANTI-BREDT"-BICYCLOALKENONE DURCH INTRAMOLEKULARE WITTIG-REAKTION

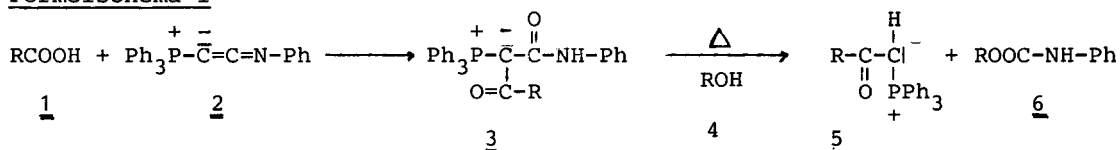
Hans Jürgen Bestmann* und Gerold Schade

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
 Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Summary: Bicycloalkenones can be generated by intramolecular Wittig-reaction, even if the olefinic bond formed has a relative high strain energy.

Wir berichteten kürzlich über eine Methode, die es gestattet, in freien Carbonsäuren 1 die OH-Gruppe durch die Phosphoniumylidgruppe unter Bildung der Acylylide 6 zu ersetzen¹. Aus 1 und N-Phenylketeniminylidetriphenylphosphoran 2² erhält man unter zweimaliger Acylgruppenwanderung die Phosphorane 3, die beim Erwärmen in Acylylide 5 und Phenylisocyanat zerfallen. Letzteres entfernt man mit Alkoholen 4 unter Bildung der Urethane 6 aus dem Gleichgewicht (Formelschema I). Die Übertragung dieser Reaktion auf Oxocarbonsäuren ergibt Oxoacylylide, die durch intramolekulare Wittig-Reaktion Ringschlüsse eingehen. Dies nutzten wir u.a. zur Darstellung von 25 aus 21 über 22, 23 und dem sehr gespannten Keton 24 aus (Formelschema III)¹.

Formelschema I

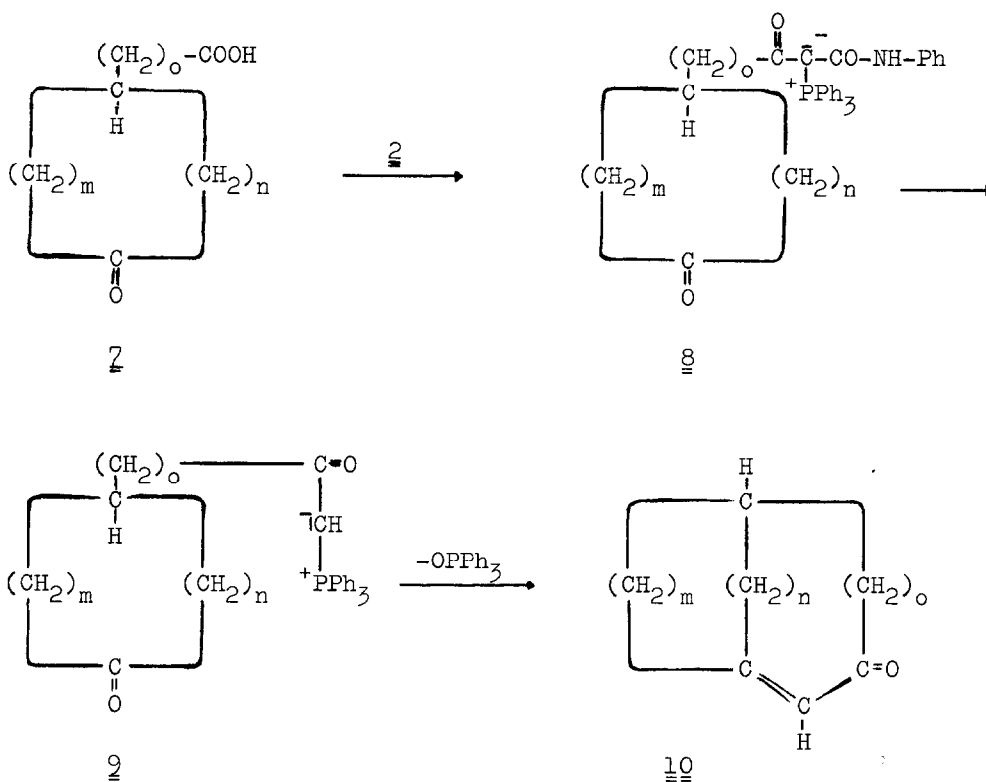


Wir sind nun der Frage nachgegangen, in welchen Grenzen man diese Methode zum Aufbau von "Anti-Bredt"-Bicycloalkenonen 10 durch Reaktion von 2 mit cyclischen Oxosäuren 7 (n ≠ 0) zu 8, anschließende Umwandlung in 9 und folgende intramolekulare Wittig-Reaktion heranziehen kann³ (Formelschema II).

Das Formelschema III gibt einen Überblick über die von uns durchgeführten Versuche⁴.

Arbeitsvorschrift: 10,00 g (26,5 mmol) 2 und 26,5 mmol 7 werden in 250 ml wasserfreiem Essigester 4h unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen kristallisiert 8 aus.

10,00 g 8 werden in 100 ml Toluol und 5 ml Ethanol 12h zum Sieden erhitzt.

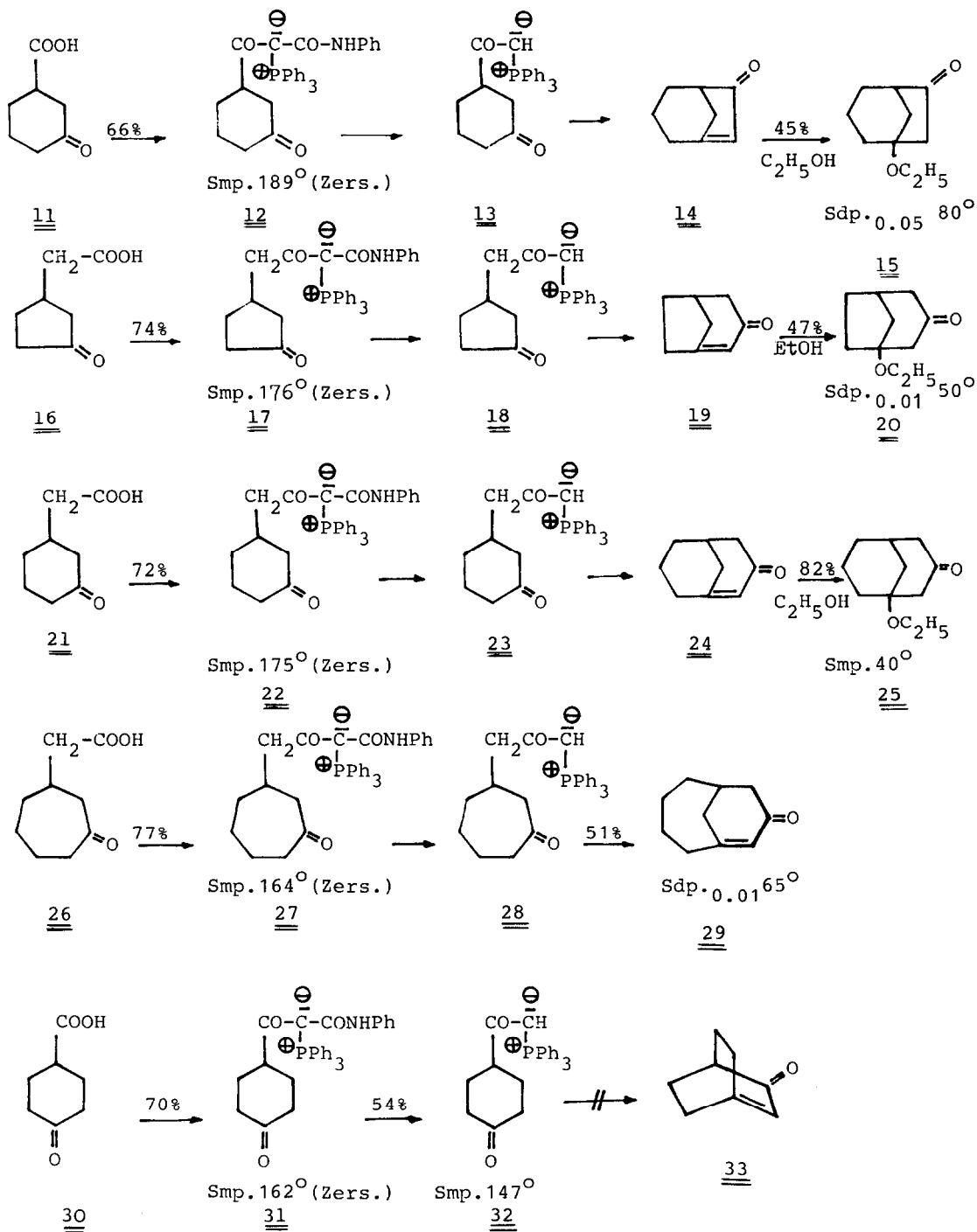
Formelschema II

Man engt auf 25 ml ein und fällt das gebildete Phosphanoxid mit Hexan aus. Die Ethanoladditionsprodukte von 10, nämlich 15, 20 und 25 werden nach Abdestillieren des Lösungsmittels durch Kugelrohrdestillation isoliert.

Zur Darstellung von 29 wird 27 4h in siedendem Dimethylformamid erhitzt, wobei anstelle des Ethanols Pentaerythrit zugesetzt wird.

15: IR (Film): 1745 cm^{-1} (CO). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.22$ (t, $J = 7\text{ Hz}$, 3H, OCH_2CH_3), 0.8 - 2.7 (m, 11 aliph. H), 3.54, 3.58 (2qu, $J = 7\text{ Hz}$, jeweils 1H, OCH_2CH_3). - 20: IR (Film): 1715 cm^{-1} (CO). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.21$ (t, $J = 7\text{ Hz}$, 3H, OCH_2CH_3), 0.7 - 2.7 (m, 11 aliph. H), 3.52 (qu, $J = 7\text{ Hz}$, 2H, OCH_2CH_3). - 25: IR (Film): 1690 cm^{-1} (CO). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.19$ (t, $J = 7\text{ Hz}$, OCH_2CH_3), 0.7 - 2.7 (m, 11 aliph. H), 3.52 (qu, $J = 7\text{ Hz}$, 2H, OCH_2CH_3).

Formelschema III



Die Enone 24 und 29 wurden von H.O. House et al. schon auf anderem Wege dargestellt^{5,6}. In Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen an entsprechenden "Anti-Bredt"-Bicycloalkenen^{7,8} ist 29 weitgehend stabil und in Substanz isolierbar, während 24 wegen der höheren Olefinspannung sofort mit dem in der Reaktion befindlichen Alkohol 4 (in unserem Fall Ethanol) unter Bildung von 25 reagiert. Vernachlässigt man die Konjugationsenergie, so sollte man nach l.c.7 erwarten, daß die Olefinspannung von 14 und 19 ca. doppelt so groß ist wie von 24. Daß beide jedoch durch intramolekulare Wittig-Reaktion noch gebildet werden, beweist die Isolierung der Alkoholaddukte 15 und 20. Dies zeigt die Leistungsfähigkeit der Synthesemethode.

30 läßt sich über 31 in 32 verwandeln, das jedoch nunmehr, wiederum in Übereinstimmung mit den Berechnungen⁷, wegen der stark erhöhten Olefinspannung keinen Ringschluß unter Bildung von 33 mehr eingeht.

Danksagung: Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur:

1. H.J. Bestmann, G. Schade und G. Schmid, Angew. Chem. 92, 856 (1980), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 822 (1980).
2. H.J. Bestmann und G. Schmid, Angew. Chem. 86, 274 (1974), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 273 (1974), Chem. Ber. 113, 3369 (1980).
3. Über die Darstellung von "Anti-Bredt"-Bicycloalkenen durch intramolekulare Wittig-Reaktion vgl. die Übersicht von K.B. Becker, Tetrahedron 36, 1717 (1980).
4. Für alle neuen Verbindungen liegen richtige Elementaranalysen und molekülspektroskopische Daten vor.
5. H.O. House, W.A. Kleschick und E.J. Zaiko, J. Org. Chem. 43, 3653 (1978).
6. H.O. House u. T.V. Lee, J. Org. Chem. 44, 2819 (1979).
7. W.F. Maier und P.v. Ragué Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 103, 1891 (1981).
8. Vgl. dazu auch die Berechnungen der Gesamtspannungen von 24 und 29:
H.O. House, R.F. Sieloff, T.V. Lee und M.B. DeTar, J. Org. Chem. 45, 1800 (1980).

(Received in Germany 18 March 1982)