

Chem. Ber. 118, 221 – 226 (1985)

Die Cycloaddition von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion an 9,10-Diallylidenbicyclo[6.2.0]deca-1(8),2,6-trien

Herbert Meier^{*a}, *Toni Echter*^a, *Karla Bleckmann*^a und *Werner Winter*^bInstitut für Organische Chemie der Universität Mainz^a,
J.-J.-Becher-Weg 18 – 20, D-6500 Mainz, undForschungszentrum der Grünenthal GmbH^b,
Zieglerstr. 6, D-5100 Aachen

Eingegangen am 27. Dezember 1983

Das Dimere **2** von 1,5-Cyclooctadien-3-in (**1**) bildet mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTD) ein Bisaddukt **6**. Nach den spektroskopischen Daten kommt eine der symmetrischen Strukturen **a** – **d** in Frage. Die Röntgenstrukturanalyse beweist die Konstitution **c**. Die beiden PTD-Moleküle reagieren demnach nicht nur in einer doppelten regiospezifischen $[\pi 2_s + \pi 4_s]$ -Cycloaddition, sondern greifen auch stereospezifisch von derselben Seite an. Von den Röntgenstrukturdaten ist besonders die Konformation des Tricyclo[8.6.0.0^{2,9}]hexadeca-3,8,11,16-tetraen-Grundgerüsts hervorzuheben, die aus zwei bootförmigen Achtringen und einem zentralen, leicht gefalteten Vier-ring besteht.

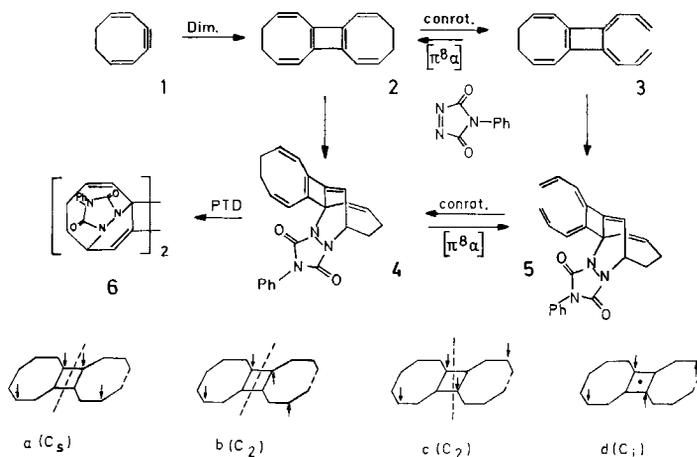
Cycloaddition of 4-Phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione to 9,10-Diallylidene-bicyclo[6.2.0]deca-1(8),2,6-triene

The dimer **2** of 1,5-cyclooctadien-3-yne (**1**) forms a bisadduct **6** with 4-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione (PTD). The spectroscopic data suggest one of the symmetrical structures **a** – **d**. An X-ray analysis reveals constitution **c**. Therefore, the two PTD molecules react in a twofold regio-specific $[\pi 2_s + \pi 4_s]$ -cycloaddition; moreover they attack stereospecifically from the same side. According to the X-ray data, the conformation of the tricyclo[8.6.0.0^{2,9}]hexadeca-3,8,11,16-tetraene skeleton consists of two boatlike eight-membered rings and a central slightly folded four-membered ring.

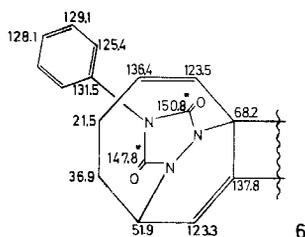
1,5-Cyclooctadien-3-in (**1**) dimerisiert bei Raumtemperatur vollständig zu dem Cyclobutadienderivat **2**, das durch eine conrotatorische electrocyclische Ringöffnung in **3** übergeht^{1,2}). Mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTD) bildet sich das Bisaddukt **6**.

6 besitzt zwei geschlossene Achtringe, leitet sich also formal vom Cyclobutadien **2** ab. Es gibt grundsätzlich vier Möglichkeiten für die Anlagerung der beiden PTD-Moleküle. Die Pfeilspitzen in den Formeln **a** – **d** geben die jeweiligen Angriffspunkte der 1,4-Additionen wieder.

Die spektroskopischen Daten beweisen, daß eine einheitliche Struktur vorliegt. Das 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃ zeigt die aromatischen Protonen zwischen $\delta = 7.33$ und 7.52 . Das olefinische Proton an der trisubstituierten Doppelbindung absorbiert bei $\delta = 6.88$ als Dublett mit $^3J = 7.0$ Hz. Kopplungspartner ist das Methinproton mit seinem Multipllett bei $\delta = 5.21$. Die beiden anderen olefinischen Protonen liefern ein Multipllett bei $\delta = 6.07$ und ein Dublett von Dubletts bei $\delta = 5.95$ ($^3J = 10.8$,



2.4 Hz). Die vier chemisch nicht äquivalenten Methylenwasserstoffe erzeugen vier benachbarte Multipletts bei $\delta = 2.56, 2.42, 2.16$ und 2.04 . Eliminiert man in einer homonuklearen Mehrfachresonanz alle Kopplungen mit den Methylenprotonen, so bleiben, wie nach dieser Zuordnung zu erwarten, ein AB-System, ein AX-System und die Aromatensignale übrig. Im in CDCl_3 gemessenen ^{13}C -NMR-Spektrum erkennt man insgesamt 14 Signale. Unter off-Resonanz-Bedingungen zerfallen sie in zwei Triplets, sieben Dubletts und fünf Singulets. Die genaue Zuordnung konnte mit heteronuklearen Doppelresonanzexperimenten gefunden werden.



Wechselwirkungen über den Vierring hinweg sind nicht signifikant; somit sind alle vier Strukturmöglichkeiten **6a**–**d** in Betracht zu ziehen. Die Gesamtmoleküle kann man sich jeweils durch Anwendung einer der im Formelschema angegebenen Symmetrieeoperationen C_s, C_2 oder C_i entstanden denken. Aufgrund der chemischen Verschiebungen und der Tatsache, daß **6** keine weiteren Diels-Alder-Reaktionen mehr eingeht, muß man **6c** und **6d** gegenüber **6a** und **6b** etwas favorisieren, da die beiden letzteren Systeme eine konjugierte Dieneinheit besitzen. **6d** hat gegenüber **6c** den sterischen Vorzug, daß die beiden PTDA-Moleküle von verschiedenen Seiten angreifen können. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigte jedoch die Struktur **6c** (Abb. 1). Die Bildung des Bisaddukts ist demnach ein Prozeß, der regioselektiv zu einer 1,3-Dimethylencyclobutan-Struktur führt und stereoselektiv durch einen *syn*-Angriff der beiden PTDA-Moleküle abläuft. Bei überbrückten Annulenen und Propellanan gibt es Beispiele für stereo-

selektive *syn*- oder *anti*-Additionen von 1,2,4-Triazol-3,5-dionen^{3,4}). Neben sterischen Effekten bestimmen sekundäre elektronische Wechselwirkungen den Ablauf^{3,5}). Ähnliche Überlegungen für den Übergangszustand der zweiten Cycloaddition **4** → **6** kann man auch hier anstellen, wengleich der Abstand der beiden Ureidringe für eine Orbitalwechselwirkung groß erscheint.

Die Bildung von **6** läßt sich zwanglos aus **2** erklären. Das würde jedoch voraussetzen, daß **2** im Gleichgewicht mit **3** steht und die reaktivere Komponente gegenüber PTD darstellt. In der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie der Dimerenstufe deutet nichts auf die Anwesenheit von **2** hin; d. h. wenn **2** überhaupt im Gleichgewicht mit **3** vorhanden ist, dann liegt sein Anteil unter 5%. Der Reaktionsweg **2** → **3** → **5** → **4** → **6** erschien uns von vornherein wahrscheinlicher. Wir haben uns dazu die Stufe des Monoaddukts genauer angesehen.

Setzt man **3** mit PTD im Molverhältnis 2.5:1 um, dann erhält man 66% Monoaddukt und 15% Bisaddukt. Das Monoaddukt läßt sich nur in Lösung handhaben. In reiner Form polymerisiert es bei 0°C rasch zu einer glasigen Masse. Diese Tatsache sowie die ¹H-NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion deuten darauf hin, daß das Monoaddukt überwiegend in der Konstitution **5** entsteht. In Lösung kann es mit weiterem PTD in das Bisaddukt **6** umgewandelt werden. Während die Ausbeute jedoch im ersten Schritt (bezogen auf PTD) insgesamt 96% beträgt, liegt sie für die zweite Umsetzung nur zwischen 25 und 30%; d. h. andere Prozesse, wie die Polymerisation, können wirksam mit der zweiten Cycloaddition konkurrieren.

Kristallstruktur von **6**

Abb. 1 zeigt das Resultat der Röntgenstrukturanalyse (s. Exp. Teil); in Tab. 1 sind die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel zusammengefaßt.

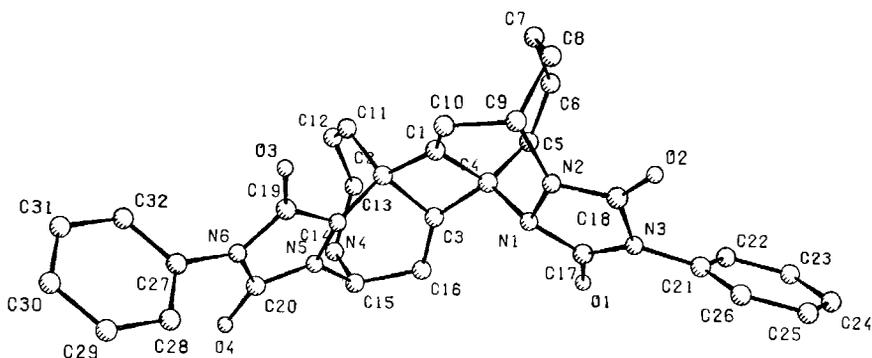


Abb. 1. Perspektivische Molekülsicht des Bisaddukts **6**

Obwohl **6** im Kristallgitter eine allgemeine Lage einnimmt, sind die Abweichungen von der idealen C_2 -Symmetrie minimal (C_2 -Achse senkrecht durch die Mitte des Vierlings C1 bis C4). Zur Verdeutlichung ist in Abb. 2 das Tricyclo[8.6.0.0^{2,9}]hexadeca-3,8,11,16-tetraen-Grundgerüst gesondert hervorgehoben: Man erkennt einerseits die beiden bootförmigen Konformationen der Achtringe („Grundflächen“ C4, C5, C6,

C8, C9 bzw. C2, C11, C12, C14, C15; „Heck“ C1, C10, bzw. C3, C16; „Bug“ C7 bzw. C13) und andererseits die leicht gefaltete Vierring-Konformation (Abweichungen von $\pm 0.075 \text{ \AA}$ von der Vierringausgleichsebene).

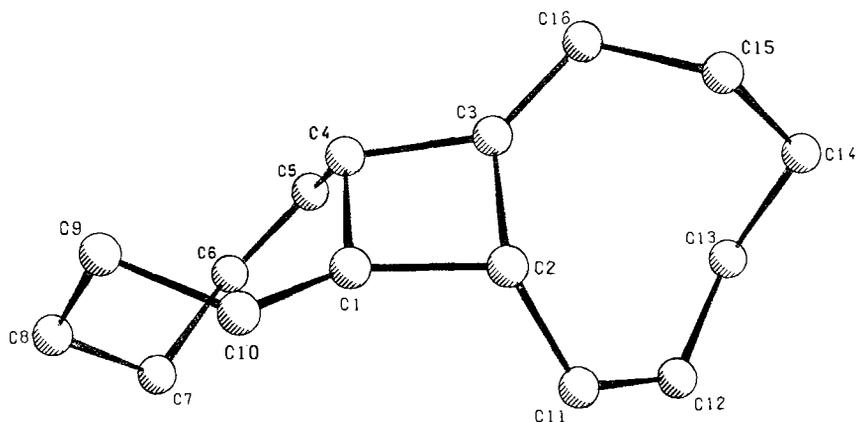


Abb. 2. Perspektivische Ansicht des Tricyclo[8.6.0.0^{2,9}]hexadeca-3,8,11,16-tetraen-Grundgerüsts von 6. (Zur Numerierung vgl. Abb. 1)

Tab. 1. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (Grad) von 6 mit geschätzten Standardabweichungen in Klammern. (Die Numerierung entspricht der Abb. 1 und nicht der Zählweise der Nomenklatur)

O1-C17	1.211(5)	C1-C2	1.518(6)	C4-N1-N2	111.5(3)	C3-C4-N1	116.5(3)
O2-C18	1.212(5)	C1-C4	1.531(5)	C17-N1-N2	106.1(3)	C5-C4-C1	86.0(3)
O3-C19	1.206(5)	C1-C10	1.307(5)	C17-N1-C4	121.0(3)	C5-C4-N1	109.7(3)
O4-C20	1.214(5)	C2-C3	1.534(5)	C9-N2-N1	123.4(3)	C5-C4-C1	119.3(3)
N1-N2	1.426(4)	C2-C11	1.504(6)	C18-N2-N1	110.5(3)	C5-C4-C3	117.4(3)
N1-C4	1.480(5)	C3-C4	1.527(6)	C18-N2-C9	123.7(3)	C6-C5-C4	126.1(4)
N1-C17	1.394(5)	C3-C16	1.312(6)	C18-N3-C17	110.8(3)	C7-C6-C5	129.0(4)
N2-C9	1.485(5)	C4-C5	1.501(7)	C21-N3-C17	125.7(3)	C8-C7-C6	119.0(4)
N2-C18	1.349(5)	C5-C6	1.321(6)	C21-N3-C18	122.2(3)	C9-C8-C7	117.8(3)
N3-C17	1.374(5)	C6-C7	1.512(6)	C2-N4-N5	111.4(3)	C10-C9-N2	109.4(4)
N3-C18	1.408(5)	C7-C8	1.525(6)	C19-N4-N5	107.8(3)	C10-C9-C8	112.0(3)
N3-C21	1.416(4)	C8-C9	1.539(6)	C19-N4-C2	126.7(3)	C9-C10-C1	116.3(4)
N4-N5	1.413(4)	C9-C10	1.497(6)	C15-N5-N4	121.4(3)	C12-C11-C2	125.6(4)
N4-C2	1.476(6)	C11-C12	1.322(6)	C20-N5-N4	110.1(3)	C13-C12-C11	128.4(4)
N4-C19	1.375(5)	C12-C13	1.507(6)	C20-N5-C15	128.0(3)	C14-C13-C12	119.2(4)
N5-C15	1.485(5)	C13-C14	1.535(7)	C20-N6-C19	112.3(3)	C15-C14-C13	116.4(4)
N5-C20	1.351(6)	C14-C15	1.539(6)	C27-N6-C19	122.5(3)	C16-C15-N5	108.9(3)
N6-C19	1.382(6)	C15-C16	1.512(6)	C27-N6-C20	125.3(3)	C16-C15-C14	112.8(4)
N6-C20	1.399(5)			C4-C1-C2	95.1(3)	C15-C16-C3	116.5(4)
N6-C27	1.415(5)			C10-C1-C2	140.3(4)	N1-C17-O1	124.7(4)
				C10-C1-C4	124.1(4)	N3-C17-O1	128.7(4)
				C1-C2-N4	115.0(3)	N3-C17-N1	106.6(3)
				C3-C2-N4	103.8(3)	N2-C18-O2	127.4(3)
				G3-C2-C1	86.2(3)	N3-C18-O2	127.3(4)
				C11-C2-N4	109.9(3)	N3-C18-N2	105.3(3)
				C11-C2-C1	118.5(3)	N4-C19-O3	126.5(4)
				C11-C2-C3	121.2(3)	N6-C19-O3	128.8(4)
				C4-C3-C2	92.6(3)	N6-C19-N4	104.6(3)
				C16-C3-C2	123.0(4)	N5-C20-O4	128.5(4)
				C16-C3-C4	141.2(4)	N6-C20-O4	127.5(4)
				C1-C4-N1	106.1(3)	N6-C20-N5	104.1(3)

Auffällig sind die pyramidalen Konfigurationen der Stickstoffatome N1 und N4 (Winkelsummen 338.6 und 345.9°) im Vergleich zu den übrigen planar konfigurierten Stickstoffatomen. Wahrscheinlich ist dies auf eine nichtbindende transannuläre Wechselwirkung zwischen N1 bzw. N4 und den Doppelbindungen C1 – C10 und C3 – C16 zurückzuführen, da N1 und N4 genau in der Einflußsphäre der genannten Doppelbindungsorbitale liegen (1,3-n, π -Wechselwirkung⁶).

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*. Herrn Dr. T. Butters danken wir für die Anfertigung der Abbildungen 1 und 2.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkt: nicht korrigiert. – IR-Spektren: in KBr, Perkin-Elmer 221. – Massenspektren: 70 eV Ionisierungsenergie, Varian MAT 711 A. – ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WH 90 und WM 400, CDCl₃ als Solvens, TMS als interner Standard.

Zur Herstellung von 9,10-Diallylidenbicyclo[6.2.0]deca-1(8),2,6-trien (**3**) siehe Lit.¹).

Umsetzung von 3 mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTD): 208 mg (1 mmol) **3** werden in 20 ml Dichlormethan bei Raumtemp. unter Rühren tropfenweise mit einer 0.05 M Lösung von PTD in Dichlormethan versetzt. Die rote Farbe verschwindet unmittelbar beim Eintropfen. Nach Zugabe von 8 ml (0.4 mmol) unterbricht man die Reaktion. Die DC-Kontrolle (Kieselgel, Toluol/Essigester 2:1) zeigt zu diesem Zeitpunkt neben dem Monoaddukt bereits etwas Bisaddukt an. Die bei –20°C und 0.1 Torr eingeeengte Lösung wird an einer auf –20°C gekühlten Kieselgelsäule (30 × 1.5 cm) chromatographiert. Mit Petrolether (30–50°C) eluiert man zunächst überschüssiges **3**. Anschließend wird mit Petrolether (30–50°C)/Essigester (3:2) das Monoaddukt **5** (101 mg, 66%) und gut abgetrennt davon das Bisaddukt **6** (17 mg, 15%) erhalten. Beim Versuch, **5** vom Solvens zu befreien (–10°C, 0.1 Torr) läßt sich die Polymerisation nicht vermeiden. In der Lösung ist **5** dagegen hinreichend beständig. Man kann es mit weiterem PTD (46 mg, 0.26 mmol) in das Bisaddukt **6** überführen. Die Ausbeute bei dieser in der zweiten Stufe äquimolaren Reaktion beträgt 36–44 mg (25–30%). Auf eingesetztes PTD bezogen ist die Ausbeute der ersten Stufe 96% und die Ausbeute beider Stufen zusammen 29–33%. (Ein Ansatz von **3** und PTD im Molverhältnis 1:2 in 0.2 bzw. 0.4 M Lösung führt zu **6** mit 20% Ausbeute.) Die Isolierung von **6** geschieht, wie oben beschrieben, durch Säulenchromatographie. Umkristallisiert aus Dichlormethan schmilzt **6** bei 211°C. – IR (KBr): 2960, 1764, 1705, 1500, 1413, 758, 738 cm⁻¹. – ¹H- und ¹³C-NMR vgl. allgemeiner Teil. – MS (70 eV): *m/e* = 558 (2%, M⁺), 383 (2), 382 (3), 254 (5), 207 (5), 178 (6), 119 (100, C₆H₅NCO¹⁺).

C₃₂H₂₆N₆O₄ (558.6) Ber. C 68.81 H 4.69 N 15.04 O 11.46
Gef. C 68.86 H 4.67 N 15.00 O 11.47

Röntgenstrukturanalyse von 6: Farblose Einkristalle wurden durch langsames Eindunsten einer Dichlormethan-Lösung von **6** in einer *n*-Pentan-Atmosphäre erhalten⁷). Ein nadelförmiges Bruchstück der ungefähren Dimension 0.15 × 0.28 × 0.70 mm³ wurde in eine 0.3-mm-Lindemann-Kapillare eingeschmolzen, um eine eventuelle Kristallzersetzung durch Verlust von Kristall-Solvensmolekülen zu unterbinden (s. u.). Vorläufige Filmaufnahmen zeigten monokline Beugungssymmetrie und systematische Auslöschungen entsprechend der Raumgruppe P2₁/c. Genaue Gitterkonstanten wurden auf einem CAD4-Diffraktometer mit Mo-K_α-Strahlung (Graphitmonochromator) bestimmt: *a* = 8.686(2), *b* = 23.210(2), *c* = 15.200(7) Å, β = 103.02(3)°, *V* = 2985.57 Å³, *Z* = 4. Im Beugungswinkelbereich von Θ = 3–25° wurden 5778 Reflexe gemessen, die nach der üblichen Datenreduktion den für die weiteren Rechnungen ver-

wendeten Datensatz von 2581 relativen Struktur Faktoren lieferten [$F_o > 2\sigma(F_o)$]. Nach der Strukturlösung mit Direkten Methoden wurde das Strukturmodell mit Differenz-Fourier-Synthesen vervollständigt und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert zu $R = 0.047$ bzw. $R_G = 0.048$ (anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome, gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor für sämtliche Wasserstoffatome, CH-, CH₂- und Phenylgruppen als starre Gruppen idealer Geometrie mit $d(C-H) = 0.96 \text{ \AA}$).

Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese und die flache Varianzanalyse bestätigen die Gültigkeit des Strukturmodells. Tab. 2 enthält die Lageparameter der Nichtwasserstoffatome einschließlich des Dichlormethan-Solvensmoleküls pro asymm. Einheit. Die Rechenprogramme SDP (Enraf-Nonius), SHELX (G. M. Sheldrick), XANADU (J. Roberts und G. M. Sheldrick) und PLUTO (S. Motherwell) wurden auf den Anlagen PDP 11/60, TR 440 und Univac 1100/80 betrieben.

Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50951, des Autors W. W. und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in **6** mit geschätzten Standardabweichungen in Klammern

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
O1	0.7022(4)	0.4378(1)	0.0354(2)	C15	0.5039(5)	0.6106(2)	0.1724(3)
O2	1.0470(4)	0.3247(1)	0.2372(2)	C16	0.5936(5)	0.5641(2)	0.1354(3)
O3	0.7873(4)	0.5655(1)	0.4717(2)	C17	0.7856(5)	0.4191(2)	0.1042(3)
O4	0.3269(3)	0.6490(1)	0.3126(2)	C18	0.9609(5)	0.3641(2)	0.2050(3)
N1	0.8254(4)	0.4490(1)	0.1857(2)	C19	0.6823(5)	0.5819(2)	0.4107(3)
N2	0.9416(4)	0.4149(1)	0.2442(2)	C20	0.4541(5)	0.6249(2)	0.3300(3)
N3	0.8568(4)	0.3660(1)	0.1194(2)	C21	0.8563(3)	0.3230(1)	0.0533(2)
N4	0.6745(4)	0.5755(1)	0.3199(2)	C22	0.8821(5)	0.3388(1)	-0.0308(2)
N5	0.5423(4)	0.6069(2)	0.2725(2)	C23	0.8896(3)	0.2967(1)	-0.0951(2)
N6	0.5415(4)	0.6082(2)	0.4151(2)	C24	0.8713(3)	0.2388(1)	-0.0754(2)
C1	0.9167(5)	0.5272(2)	0.2883(3)	C25	0.8455(3)	0.2229(1)	0.0086(2)
C2	0.8075(5)	0.5790(2)	0.2745(3)	C26	0.8380(3)	0.2651(1)	0.0730(2)
C3	0.7392(5)	0.5545(2)	0.1800(2)	C27	0.4919(4)	0.6145(1)	0.4971(2)
C4	0.8721(5)	0.5104(2)	0.1883(3)	C28	0.3868(4)	0.5749(1)	0.5203(2)
C5	0.9898(5)	0.5194(2)	0.1309(3)	C29	0.3424(4)	0.5800(1)	0.6026(2)
C6	1.1445(5)	0.5128(2)	0.1570(3)	C30	0.4030(4)	0.6247(1)	0.6617(2)
C7	1.2443(5)	0.5031(2)	0.2511(3)	C31	0.5081(4)	0.6643(1)	0.6385(2)
C8	1.2198(5)	0.4483(2)	0.3015(3)	C32	0.5525(4)	0.6591(1)	0.5562(2)
C9	1.0569(5)	0.4387(2)	0.3231(3)	Solvens-Dichlormethan			
C10	0.9909(5)	0.4932(2)	0.3526(3)	C33	0.2846(7)	0.3101(3)	0.1036(4)
C11	0.8796(5)	0.6382(2)	0.2868(3)	C11	0.4528(2)	0.2688(1)	0.1244(1)
C12	0.8316(5)	0.5833(2)	0.2347(3)	C12	0.3181(3)	0.3821(1)	0.0875(1)
C13	0.7137(5)	0.6851(2)	0.1453(3)				
C14	0.5396(5)	0.6714(2)	0.1420(3)				

1) T. Echter und H. Meier, Chem. Ber. **118**, 182 (1985).

2) H. Meier, T. Echter und H. Petersen, Angew. Chem. **90**, 997 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 942 (1978).

3) R. Gleiter und D. Ginsburg, Pure and Appl. Chem. **51**, 1301 (1979), und dort zitierte Literatur.

4) P. Ashkenazi, E. Vogel und D. Ginsburg, Tetrahedron **33**, 1169 (1977).

5) R. Gleiter und M. C. Böhm, Pure and Appl. Chem. **55**, 237 (1983).

6) Vgl. dazu den Übersichtsartikel von H.-D. Martin und B. Mayer, Angew. Chem. **95**, 281 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 283 (1983).

7) Dichlormethan-Solvensmoleküle sind über normale van der Waals-Kontakte im Kristallgitter eingelagert.