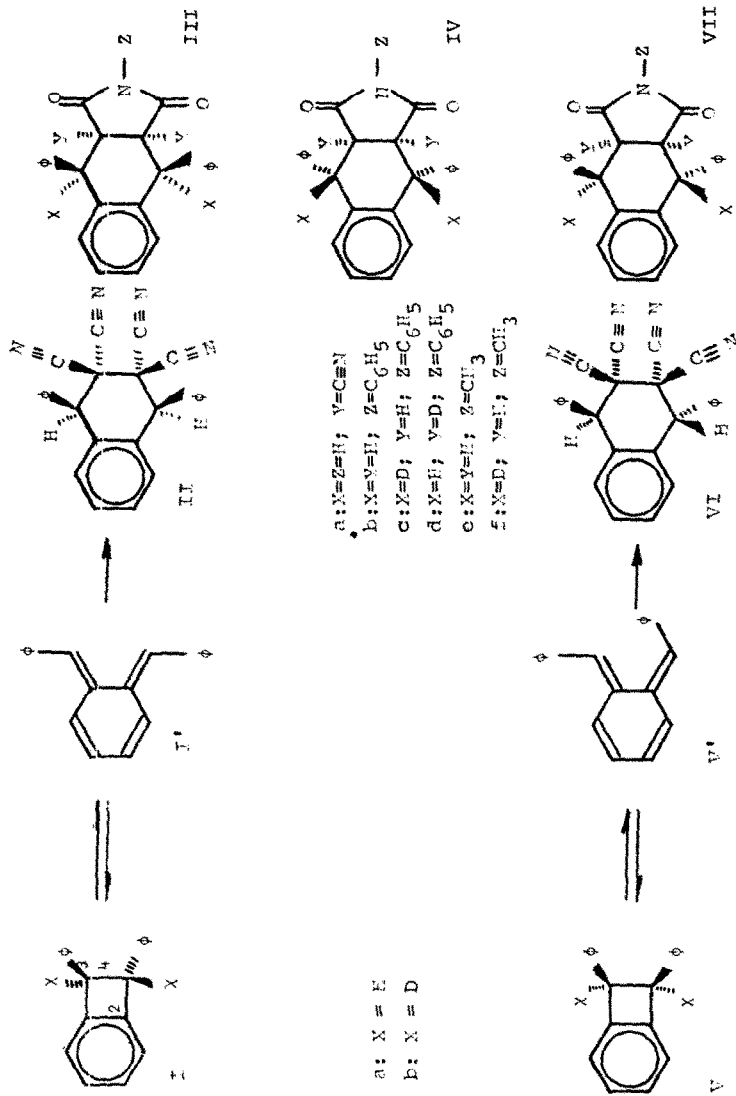


ADDUKTBILDUNGEN BEI BENZOCYCLOBUTENEN

G. Quinkert, K. Opitz, W.W. Wiersdorff und M. Finke  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Braunschweig

(Received 6 July 1965)

Benzocyclobuten und seine daraufhin untersuchten 3,4-Substitutionsprodukte reagieren unter Ringöffnung mit Dienophilen (1-4). Zur Rationalisierung dieser Reaktion wird eine Alternative (1) diskutiert, die der endgültigen experimentellen Entscheidung bedarf. Untersuchungen an den trans- und cis-konfigurierten 3,4-Diphenyl-benzocyclobuten-Derivaten I und V haben aufschlußreiche reaktionsmechanistische Details erbracht. Die Kinetik der Adduktbildung fordert ein intermediär auftretendes Zwischenprodukt (3); die Zuordnung der Anzahl stereospezifisch gebildeter Addukte (4) zu den gesicherten Konfigurationen von I und V stimmt mit einer Valenztautomerie zwischen I und I' bzw. zwischen V und V' überein. Die in der vorliegenden Mitteilung angegebenen chemischen und spektroskopischen Befunde sichern die Struktur der Addukte und erlauben infolge der im Formelschema ausgedrückten Korrelation ihrer Konfigurationen mit denjenigen der isomeren Benzocyclobuten-Derivate I und V Rückschlüsse auf die Struktur der in außerordentlich geringer Konzentration auftretenden Valenztautomeren.



Formelschema

Unter auffällig milden Bedingungen reagiert I praktisch quantitativ mit TCA, DCMI, NPMI und NMMI (+), wobei im ersteren Fall ein Einzeladdukt, sonst neben einem Haupt- zu weniger als 5% ein Nebenaddukt entsteht. V setzt sich mit den genannten Dienophilen beträchtlich langsamer (++) und in jedem Fall zu einem einzigen Produkt um. Die Adduktbildung aus I und V ist selbst unter solchen Bedingungen noch stereospezifisch, die in Abwesenheit der Dienophilen eine cis/trans-Isomerisierung der Kohlenwasserstoffe bewirken (+++).

Der Strukturbeweis der Addukte (++++) geschieht mit Hilfe chemischer Umsetzungen (Dehydrierung und baseninduzierte Isomerisierung), aufgrund ihrer spektroskopischen Daten (s. Tabelle I) sowie durch Untersuchung auf ihren chiralen Charakter. Um eine durchsichtige Konfigurationszuordnung auf der Basis ihrer NMR-Spektren zu gewährleisten, sind Addukte dargestellt worden, bei denen entweder die eine oder die andere Methin-Protonenart im mittleren Cyclohexenring durch Deuterium ersetzt worden ist. Die Deuterierung der Ringverknüpfungsstellen unter Ausbildung von IVd bzw. VIId wird durch Baseneinwirkung in deuteriertem

- 
- + TCA = Tetracyanoäthylen; DCMI = Dicyano-maleinimid;  
NPMI = N-Phenyl-maleinimid; NMMI = N-Methyl-maleinimid
- ++ Ia reagiert bei 20° mit einer äquimolaren Menge NPMI  
26mal, mit NMMI 16mal schneller als Va
- +++ Bei 50° stellt sich nach 4 Tagen ein Gleichgewicht  
zwischen I und V ein, das zu 92% auf der Seite von I  
liegt
- ++++ Sämtliche dargestellten Verbindungen sind durch zufriedenstellende Elementaranalysen belegt

VERBINDUNG	SCHMP.	NMR-DATEN [1]	KONFIGURATION
Hauptaddukt aus Ia und DCMI Einziges Addukt aus Va u. DCMI	297-301 <sup>0</sup> 270-273 <sup>0</sup>	Singl. bei 4,57 ppm (2) (a,d) Singls. bei 4,34 ppm (1) und bei 4,60 ppm (1) (a,d)	syn/cis/syn (IIIa) syn/cis/anti (VIIa)
Hauptaddukt aus Ib und NPMI Nebenaddukt aus Ib und NPMI Einziges Addukt aus Vb u. NPMI	226-227,5 <sup>0</sup> 218,5-221 <sup>0</sup> 149-150,5 <sup>0</sup>	Singl. bei 6,07 ppm (2) (b,c) Singl. bei 6,18 ppm (2) (b,c) Doppeldabl. bei 6,05 und 6,25 ppm (2); $\Delta\tau = 8,66$ cps; $J = 5$ cps; $J/\Delta\tau = 0,34$ (b,c)	syn/cis/syn (IIIc) anti/cis/anti (IVc) syn/cis/anti (VIIc)
Hauptaddukt aus Ib und NMI Nebenaddukt aus Ib und NMI Einziges Addukt aus Vb und NMI	235,5-237 <sup>0</sup> 199-201 <sup>0</sup> 181-182,5 <sup>0</sup>	Singls. bei 6,26 ppm (2) und bei 7,39 ppm (3) (b,c) Singls. bei 6,35 ppm (2) und bei 7,24 ppm (3) (b,c) Doppeldabl. bei 6,24 und 6,38 ppm (2); $\Delta\tau = 5,37$ cps; $J = 4,4$ cps; $J/\Delta\tau = 0,82$ ; 7,50 (3) (b,c)	syn/cis/syn (IIIf) anti/cis/anti (IVf) syn/cis/anti (VIIf)
D-Austauschprodukt aus IIIb D-Austauschprodukt aus VIIb	220-222 <sup>0</sup> 143-150 <sup>0</sup>	Singl. bei 5,54 ppm (2) (b,c) Singls. bei 5,26 ppm (1) und bei 5,38 ppm (1) (b,c)	anti/cis/anti (IVd) syn/cis/anti (VIId)

a) Varian A 60; b) Varian HA 100; c) Dimethyl-d<sub>0</sub>-sulfoxid; d) Pyridin-d<sub>5</sub>, 110<sup>0</sup>

Tabelle I

Alkohol erreicht; die Darstellung der an den Diphenyl-methyl-C-Atomen deuterierten Addukte IIIc, IVc, VIIc, IIIf, IVf und VIIf geschieht durch Anwendung der von uns entwickelten Photo-Decarbonylierung (5) auf 1,3-Dideutero-1,3-diphenyl-indanon-(2) und nachfolgende Adduktbildung aus Ib (Schmp. 93,5-96°; NMR-Spektrum in CCl<sub>4</sub>: einziges Signal bei  $\tau = 2,82$  ppm) bzw. Vb (Schmp. 87,5-88°; NMR-Spektrum in CCl<sub>4</sub>: Signale bei  $\tau = 2,74$  (4) und 3,13 ppm (10)).

Daß der Adduktreihe eines und desselben Dienophilen die gleiche Konstitution zukommt, geht aus der in jedem Fall mit hoher Ausbeute verlaufenden Dehydrierung von IIIb, IVb und VIIb mit Tetrachlor-o-chinon zu VIII hervor.

Zur Konfiguration der aus I entstehenden Addukte: Haupt- und Nebenaddukt enthalten die Cyclohexen- und Imidringe miteinander cis-verknüpft (Singulett für die beiden H-Atome an den Verknüpfungsstellen); das Adduktpaar enthält darüber hinaus die beiden Phenylreste jeweils auf der gleichen Molekelseite (durch Einwirkung von Lithiumalanat auf das aus Ia und NMMI erhaltene Adduktpaar und anschließende Methylierung der Reduktionsprodukte werden zwei achirale quartäre Ammoniumjodide gewonnen, die nicht in Enantiomere zerlegt werden können); dem jeweiligen Hauptaddukt kommt die syn/cis/syn-Konfiguration zu (basenkatalysierte Isomerisierung von IIIb zu IVb, IIIc zu IVc, IIIe zu IVe und IIIf zu IVf sowie stärkere Abschirmung der N-CH<sub>3</sub>-Protonen im NMMI-Hauptaddukt im Vergleich zum NMMI-Nebenaddukt).

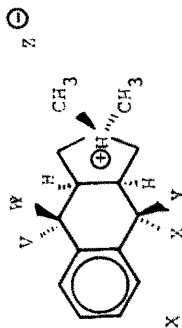
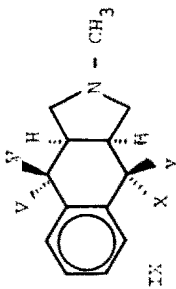
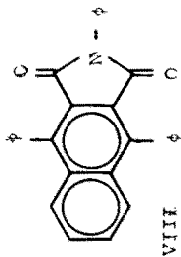
Zur Konfiguration des aus V gebildeten Einzeladdukts: Mit

seiner Chiralität (das NMMI-Addukt wird über das zugehörige Amin in das quartäre Ammoniumjodid umgewandelt (s. Tabelle II), das sich mit Hilfe von D-Campher-10-sulfonsäure in die beiden rein dargestellten Enantiomeren zerlegen läßt) sind die syn/cis/anti-, syn/trans/anti-, syn/trans/syn- und anti/trans/anti-Konfigurationen vereinbar. Die beiden letzteren scheiden wegen des AB-Doppeldubletts der beiden Methinprotonen im NMR-Spektrum des einzigen aus Vb und NPMI bzw. NMMI erhaltenen Addukts aus (s. Tabelle I). Die Beobachtung, daß im Addukt aus Va und NPMI basenkatalysiert die H-Atome an den Ringverknüpfungsstellen ohne Konfigurationsänderung durch D austauschbar sind, ist nur mit der syn/cis/anti-Konfiguration VII vereinbar.

Die stereospezifische Adduktbildung, als Diels/Alder-Reaktion, verlangt, daß die durch eine Symmetrieebene ausgezeichneten Addukte III und IV ein als Dien fungierendes Zwischenprodukt mit dem gleichen Symmetrieelement voraussetzen, während das Addukt VII mit dem zugehörigen Zwischenprodukt im Mangel einer Drehspiegelachse übereinstimmen muß. Die intuitiv formulierten o-Chinondimethan-Derivate I' und V' genügen dieser Minimalforderung, und ihre valenztautomere Verknüpfung mit den Benzocyclobuten-Derivaten I und V beruht auf der stereospezifischen, reversiblen, electrocyclischen Transformation (6)  $I \rightleftharpoons I'$  bzw.  $V \rightleftharpoons V'$ .

Tabelle II

Schmp. 296-297,5°;  $\lambda_{\max}$  (CH<sub>3</sub>OH): 263,5 mp (50.600)  
 $\tau$ (CDCl<sub>3</sub>, 56°): 305 mp (4.600)  
 2,05-2,85 ppm Schultern: 305 mp (12.150)  
 352 mp (4.050)



a: V=λ=H; W=Y=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Schmp. 273-278°  
 b: V=λ=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; W=Y=H; Schmp. 193,5-195°  
 c: V=Y=H; W=λ=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Schmp. 117-119°

a: V=λ=H; W=Y=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Z=J; Schmp. 273-277°  
 b: V=λ=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; W=Y=H; Z=J; Schmp. 296-302°  
 c: V=Y=H; W=λ=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Z=J; Schmp. 276,5-278,5° (a)  
 d: V=λ=H; W=Y=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Z=C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>S<sub>3</sub>; Schmp. 285° (Z); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> 16,3°  
 e: V=λ=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; W=Y=H; Z=C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>S<sub>3</sub>; Schmp. 310° (Z); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> 16,2°  
 f: V=Y=H; W=λ=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Z=C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>S<sub>3</sub>; Schmp. 282-284°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> 578-31,6°  
 Schmp. 288-295°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> 578+65,8° (b)

a) Die beiden Enantiomeren zeigen (in Methanol) eine spez.

optische Drehung von [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> 78-61,0 bzw. +60,0.

b) spez. optische Drehung des Razemats: [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> 78 16,2°

## LITERATUR

1. F.R. Jensen und W.E. Coleman, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 6149 (1958)
2. M.P. Cava et al., *J. Amer. chem. Soc.* 81, 5409; 6458 (1959); *J. Org. Chem.* 27, 755 (1962); A.T. Blomquist und C.G. Bottomley, *Liebigs Ann. Chem.* 653, 67 [1962]
3. R. Huisgen und H. Seidl, *Tetrahedron Letters* 46, 3381 (1964)
4. G. Quinkert, *Pure appl. Chem.* 9, 607 (1964)
5. G. Quinkert, K. Opitz, W.W. Wiersdorff und J. Weinlich, *Tetrahedron Letters* 27, 1863 (1963)
6. R.B. Woodward und R. Hoffmann, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 395 (1965)