

REAKTIONEN VON O-CHINONEN MIT DIENEN

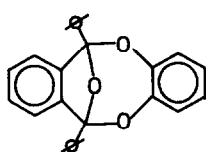
W. Friedrichsen

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

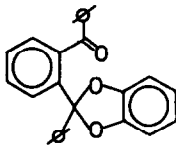
(received in Germany 27 September 1969; received in UK for publication 29 September 1969)

Wir haben in einer vorangegangenen Arbeit die photochemische [4+4]-Cycloaddition von o-Chinonen an Diene beschrieben¹⁾. Es hat sich gezeigt, daß sich dieser Reaktionstyp auch thermisch realisieren läßt. Die vorläufigen Ergebnisse sind im Folgenden beschrieben.

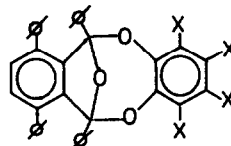
Bei der Reaktion von 1,3-Diphenylisobenzofuran mit o-Benzochinon (Bzl., RT) entstehen die beiden neuen Produkte I (farbl. Krist., Schmp. 170°) und II (farbl. Krist., Schmp. 162°).



I



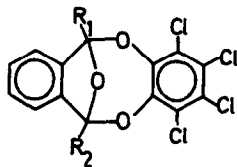
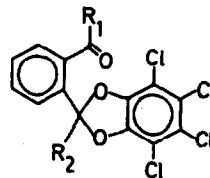
II



III_{a,b}
a: X=H, b: X=Cl

Aus den Elementaranalysen und den osmometrisch bestimmten Molmassen geht hervor, daß es sich um 1:1-Addukte handelt. Im IR-Spektrum von I tritt keine C=O-Bande auf; für II findet man $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1672 \text{ cm}^{-1}$ (Diarylketontyp). In den NMR-Spektren von I und II erscheinen nur die Signale aromatischer Protonen.

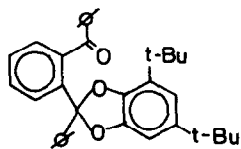
Analoge Reaktionsprodukte werden bei der Umsetzung von 1,3,4,7-Tetra-phenyl-, 1,3-Diphenyl-, 1-Benzoyl-3-phenyl und 1-Duryl-3-phenylisobenzofuran mit o-Benzochinon bzw. Tetrachlor-o-benzochinon erhalten (IIIa, b; IVa, b; Va, b, c, d)^{2,3)}.

IV_{a,b}a: R₁ = Phenyl; R₂ = Phenylb: R₁ = Phenyl; R₂ = BenzoylV_{a,b,c,d}c: R₁ = Duryl; R₂ = Phenyld: R₁ = Phenyl; R₂ = Duryl

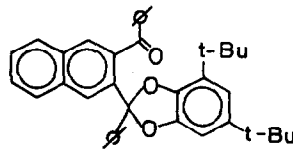
TABELLE

Substanz	Schmp.	IR(KBr; cm ⁻¹)		NMR [CDCl ₃]; δ, [ppm]
		$\tilde{\nu}_{C=O}$	$\tilde{\nu}_{C-O}$	
IIIa	284°	-	-	
IIIb	305-306°	-	1404	
IVa	225°	-	1407	
IVb	214°	1700	1406	
Va	201°	1673	1450	
Vb	163°	1697 1667	1443	
Vc	227°	1682	1450	2,23[s,6H]; 1,98[s,6H]
Vd	212-213°	1668	1454	2,30[s,6H]; 2,22[s,6H]

Alkylsubstituierte o-Chinone reagieren ähnlich. Bei der Umsetzung von 3,5-di-tert.-Butyl-o-benzochinon mit 1,3-Diphenylisobenzofuran bzw. 1,3-Diphenyl-naphtho[2,3-c]furan⁴⁾ entstehen die Dioxole VI (farbl. Krist.; Schmp.: 145-146°; IR: $\tilde{\nu}_{C=O}$ = 1674 cm⁻¹; NMR[CDCl₃, ppm]: 1,34 [s, 9H, t-Bu], 1,11 [s, 9H, t-Bu]) und VII (farbl. Krist.; Schmp. 158-159,5°; IR: $\tilde{\nu}_{C=O}$ = 1680 cm⁻¹; NMR [CDCl₃, ppm]: 1,35 [s, 9H, t-Bu], 1,12 [s, 9H, t-Bu]).

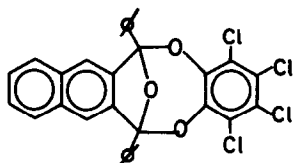


VI

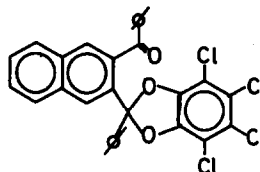


VII

Tetrachlor-*o*-benzochinon liefert mit 1,3-Diphenylnaphtho[2,3-*c*]furan sowohl das Benzodioxocinderivat VIII (farbl. Krist., Schmp. 246-247°; IR: $\bar{\nu}_{\text{C=O}} = 1408 \text{ cm}^{-1}$) als auch das Dioxol IX (farbl. Krist., Schmp. 198-199°; IR: $\bar{\nu}_{\text{C=O}} = 1670 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_{\text{C-O}} = 1447 \text{ cm}^{-1}$).

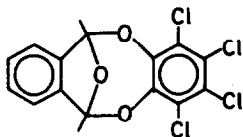


VIII

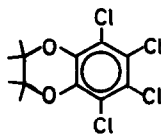


IX

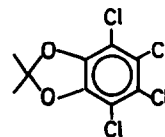
Tetrachlorbenzodioxene zeigen im IR-Spektrum eine intensive C-O-Bande bei 1420-1430 cm^{-1} 5). Auch bei allen bisher untersuchten Tetrachlorbenzodioxocinen und -dioxolen tritt diese Bande auf; sie ist jedoch charakteristisch zu niederen bzw. höheren Wellenzahlen verschoben und aus diesem Grunde ausgezeichnet zur Strukturermittlung geeignet.



$\bar{\nu}_{\text{C-O}}$ (cm^{-1}): 1400-1408

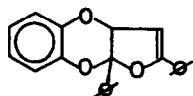


1420-1430

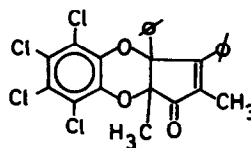


1443-1454

Die Verbindungen I, III, IV und VIII stellen die ersten Beispiele thermischer [4+4]-Cycloadditionen des α -Dicarbonylsystems von *o*-Chinonen an Diene dar. Um die Voraussetzungen und Grenzen dieser neuen Reaktion kennenzulernen, haben wir die Umsetzung von Furanen und Cyclopentadienonen mit *o*-Chinonen untersucht. 2,5-Diphenylfuran reagiert mit *o*-Benzochinon zum Benzodioxen X (farbl. Krist., Schmp. 117°; IR: $\bar{\nu}_{\text{C=C}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$; NMR [CDCl_3] : AB-Quartett: $\delta_1 = 5.65 \text{ ppm}$; $\delta_2 = 5.40 \text{ ppm}$; $J = 2.5 \text{ Hz}$).



X

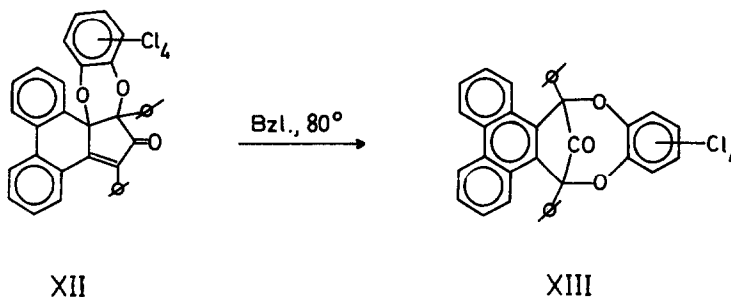


XI

Auch die Reaktion von Tetrachlor-*o*-benzochinon mit 2,5-Dimethyl-3,4-diphenylcyclopentadienon führt zu einem Benzodioxen (XI; farbl. Krist.; Schmp.

193-195°; IR: $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1721 \text{ cm}^{-1}$ [Cyclopentenontyp], $\tilde{\nu}_{\text{C-O}} = 1426 \text{ cm}^{-1}$; NMR [CDCl_3 , ppm]: 2,09 [s, 3H]; 1,16 (s, 3H).

Andere Furane und Cyclopentadienone reagieren analog³⁾. Phencyclon bildet mit Tetrachlor-o-benzochinon nur bei Raumtemperatur ein Benzodioxen (XII; gelbe Krist., Schmp. 280-282°; IR: $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1730 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{C-O}} = 1425 \text{ cm}^{-1}$). In siedendem Benzol hingegen erhält man das 1:1-Addukt (Analyse, osmometr. bestimmte Molmasse) XIII (farbl. Krist.; Schmp. 173°; IR: $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1780 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{C-O}} = 1400 \text{ cm}^{-1}$), welches auch aus XII bei höherer Temperatur entsteht.



Diese letztere Verbindung stellt das erste [4+4]-Cycloadditionsprodukt eines Cyclopentadienons mit einem o-Chinon dar.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sachmitteln und die Gewährung eines Habilitandenstipendiums. Frau I. Kallweit danke ich für die geschickte experimentelle Mitarbeit.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN:

- 1) W.Friedrichsen, Tetrahedron Letters [London] 1969, 1219.
- 2) Alle neu dargestellten Verbindungen ergaben befriedigende Elementaranalysen.
- 3) Die Bildung von Dioxolen bei der Reaktion von 1,3-Diphenyl-4,5-Dimethylisobenzofuran mit o-Benzochinon bzw. Tetrachlor-o-benzochinon wurde auch von anderen Autoren beschrieben: W.M.Horspool, J.M.Tedder und Z.U.Din, J. chem. Soc. [London] C 1969, 1692, 1694.
- 4) M.P.Cava und J.P.van Meter, J.org.Chemistry 34, 538 (1969).
- 5) s.z.B. J.W.Lown und A.S.K.Aidov, Canad.J.Chem. 44, 2507 (1966).