

STEREOSPEZIFISCHE SYNTHESE VON CHROMANEN DURCH POLARE 1.4-CYCLOADDITION ¹⁾

RICHARD R. SCHMIDT

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

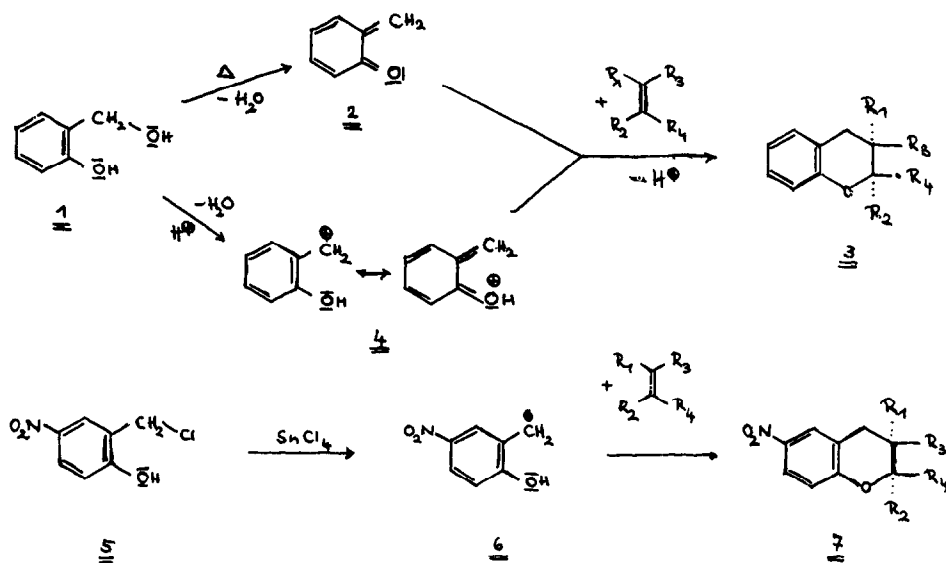
(Received in Germany 17 November 1969; received in the UK for publication 1 December 1969)

o-Methylenchinone (2) sind instabil; sie konnten jedoch in situ aus o-Hydrobenzylalkoholen (1)^{2,3)} und o-Hydroxybenzylaminen⁴⁾ durch thermische Spaltung oder aus o-Hydroxybenzylhalogeniden⁵⁾ durch Behandlung mit Basen freigesetzt werden. Die Cycloaddition an Olefine führte in mäßigen Ausbeuten (3-36%) zu Derivaten des Chromans (3)²⁻⁵⁾. Wakselman und Vilkas⁵⁾ konnten zeigen, daß die Cycloaddition der protonierten Form des o-Methylenchinons 4 an die reaktiveren, aromatisch substituierten Olefine in Ausbeuten von 25 bis 64% 3 lieferte. Dabei wurde 4 in situ aus dem entsprechenden o-Hydroxymethylphenol (1) durch Protonenkatalyse erzeugt.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die polare 1.4-Cycloaddition ^{1,6)} interessierten Möglichkeiten und Verlauf der Cycloaddition des polaren 1.4-Systems 4 und seiner Derivate an Olefine. Zu diesem Zweck wurde aus dem leicht zugänglichen 2-Hydroxy-5-nitrobenzylchlorid (5) in absol. 1.2-Dichloräthan mit Zinn(IV)chlorid in situ das polare 1.4-System 6 freigesetzt; in Anwesenheit von Olefinen konnten in ausgezeichneten Ausbeuten Derivate des 6-Nitrochromans (7a-e) erhalten werden (siehe Tabelle 1).

Zur Umsetzung von trans- ω -Methylstyrol mit aus 1 in situ hergestelltem 4 wurde das von Wakselman und Vilkas⁵⁾ angegebene Verfahren modifiziert. Die Reaktion wurde in Eisessig in Gegenwart molarer Mengen konz. H₂SO₄ durchgeführt und dabei in guter Ausbeute 3 erhalten.

Die Orientierung der Cycloaddition von 4 und 6 an Olefine wurde aus NMR-Untersuchungen abgeleitet. Mit trans- ω -Methylstyrol und 4 wurde in regiospezifischer Reaktion 3 erhalten; das 2-H-Proton ($\hat{=}$ H^a) erscheint als scharfes Dublett bei $\tau = 5.50$. Mit 1-Hepten und 6 wurde zumindest überwiegend 7b gebildet; das 2-H-Proton ($\hat{=}$ H^a) erscheint als Multipllett bei $\tau = 5.97$. Die Struktur des




Multipletts und die Integration sprechen für die Bildung von 3b. Mit cis-2-Penten und 6 wurde erwartungsgemäß ein Isomerengemisch erhalten; das 2-H-Proton ($\approx H^a$) von 3c erscheint als Oktett bei $\tau = 5.95$, das von 3d als Sextett bei $\tau = 5.52$. Die gaschromatographische Analyse des Isomerengemisches zeigt, daß 3c und 3d im Verhältnis 59/41 gebildet werden. Dieser Befund wird qualitativ durch das NMR-Spektrum bestätigt.

Der stereochemische Verlauf der Cycloaddition der polaren 1.4-Systeme 4 und 6 an Olefine unter den erwähnten Reaktionsbedingungen kann ebenfalls aus dem NMR-Untersuchungen abgeleitet werden. Die in Tabelle 1 aufgeführten Kopplungskonstanten beweisen eine stereospezifische cis-Addition. Die exo-Angliederung von 6 an Norbornen ist aus dem Signal des 2-H-Protons ($\approx H^a$) ersichtlich. Es erscheint als etwas breites Dublett bei $\tau = 6.10$. Bekanntlich koppelt in Norbornan-Derivaten ein endo-Proton aus Gründen des Diederwinkels praktisch nicht mit dem Brückenkopf-Wasserstoff, sondern nur mit dem α -ständigen endo-Proton⁷⁾. Die erwähnten Orientierungsphänomene und der stereochemische Verlauf der pola-

Tabelle 1 : Aus 1 bzw. 2 und Olefinen durch Säurekatalyse hergestellte Chromane (3) bzw.

6-Nitrochromane (Z)

Eingesetztes Olefin	Chroman-Derivat	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Kp [° C/Torr]	Ausb. [%]	τ H ^a (Multipl.)	J ^{a,b} [Hz]
trans- <i>w</i> -Methyl-styrol	<u>3</u>	CH ₃	H ^a	H ^b	C ₆ H ₅	107/0.001 73(a)	46	5.50 (Dublett)	9.0
Cyclohexen	<u>7a</u>	H	H ^a	-(CH ₂) ₄		142/0.01	82	5.65 (Multipl.)	-
1-Hepten	<u>7b</u>	H	H ^a	H	C ₅ H ₁₁	142/0.001	76	5.97 (Multipl.)	-
cis-2-Penten	<u>7c</u>	H ^b	H ^a	CH ₃	C ₂ H ₅			5.95 (Oktett)	2.5
	<u>7d</u>	H ^b	H ^a	C ₂ H ₅	CH ₃	120/0.001	88	5.52 (Sextett)	3.0
Norbornen	<u>7e</u>	H ^b	H ^a			101-103(a)	68	6.10 (Dublett)	6.2

(a) = Schmp. ° C; Umkristallisation aus Äthanol

ren 1.4-Cycloaddition von 4 und 6 an Olefine lassen eine Entscheidung zwischen einem Synchron- und Zweistufen-Mechanismus nicht zu^{8,9}). Dazu sollen weitere Untersuchungen beitragen.

Ich danke Herrn Professor Dr. H. Brederbeck für die Förderung dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe. Fräulein H. Vatter sei für die Hilfe bei der Durchführung der Versuche gedankt.

Literatur:

- 1) Polare 1.4-Cycloaddition. 7. Mitteilung - 6. Mitteilung:
R.R.Schmidt, *Angew.Chem.* 81, 576 (1969); *Angew.Chem.internat.Edit.* 8, 602 (1969)
- 2) K.Hultsch, *J.Prakt.Chem.* 158, 275 (1941);
Angew.Chem. 60, 179 (1948)
- 3) G.R.Sprengling, *J.Amer.chem.Soc.* 74, 2937 (1952)
- 4) J.Brugidou u. H.Christol, *C.R.hebd.Séances,Acad.Sci.* 256, 3149 (1963)
ibid. 256, 3323 (1963); *Bull.Soc.chim.France* 33, 1974 (1966)
- 5) M.Wakselman u. M.Vilkas, *C.R.hebd.Séances,Acad.Sci.* 258, 1526 (1964)
- 6) R.R.Schmidt, *Tetrahedron Letters* 1968, 3443; dort weitere Literaturhinweise;
- 7) R.Huisgen u. L.A.Feiler, *Chem.Ber.* 102, 3391 (1969)
- 8) R.Gompper, *Angew.Chem.* 81, 348 (1969)
- 9) R.Huisgen, L.A.Feiler u. G.Binsch, *Chem.Ber.* 102, 3460 (1969)