

CYCLOADDITIONEN DES TETRACHLOR-O-BENZOCHINONS MIT BICYCLISCHEN OLEFINEN

Willy Friedrichsen und Regine Epbinder

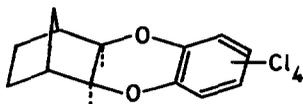
Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

2300 Kiel BRD

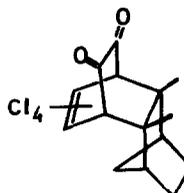
(Received in Germany 16 April 1973; received in UK for publication 25 April 1973)

Bicyclo[2.2.1]heptadien-2,5 (Norbornadien) bildet mit Tetrachlor-o-benzochinon Diels-Alder-Addukte<sup>1)</sup>. In dieser Mitteilung berichten wir über die Stereochemie der erhaltenen Verbindungen<sup>2)</sup>.

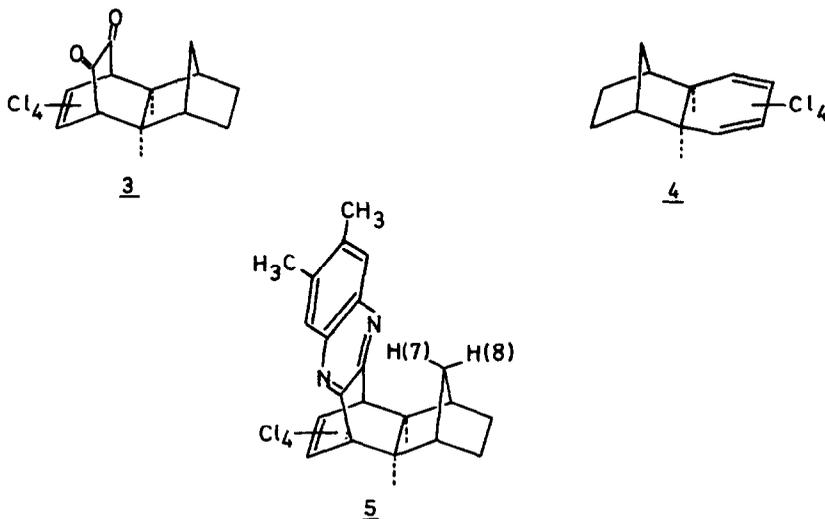
Norbornen reagiert mit Tetrachlor-o-benzochinon (Bzl., RT) unter Bildung des Benzodioxens 1 (A.: 3,3 %; farbl. Krist. vom Schmp. 139-140°; IR [KBr]:  $\tilde{\nu}_{C=O}^{(3)} = 1433 \text{ cm}^{-1}$ ; UV [Cyclohexan, in nm (log  $\epsilon$ )]: 230 (sh, 4.25), 290 (sh, 3.20), 296 (max., 3.28); NMR [CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  in ppm]: 4,12 (d, 2H, J = 1.8 Hz), 2,63 (bs,  $\Delta W_{1/2} = 7 \text{ Hz}$ , 2H), 1,0-2,2 (m, 6H)) und der beiden stereoisomeren endo-Dicarbonyladdukte 2 (A.: 60 %; gelbe Krist. vom Schmp. 179-180°<sup>4)</sup>; IR [KBr]:  $\tilde{\nu}_{C=O} = 1766 \text{ cm}^{-1}$ ; NMR [CDCl<sub>3</sub>]: 2,87 (bs,  $\Delta W_{1/2} = 6 \text{ Hz}$ , 2H), 2,38 (s, 2H), 0,95-1,95 (m, 6H)) und 3 (A.: 12 %; gelbe Krist. vom Schmp. 188,5°<sup>5)</sup>; IR [KBr]: 1756  $\text{cm}^{-1}$ ; NMR [CDCl<sub>3</sub>]: 2,64 (m, 4H), 0,6-1,9 (m, 6H)). Die Stereochemie von 2 und 3 ließ sich auf folgendem Wege klären. 3 bildet mit 4.5-Dimethyl-o-phenylendiamin das Chinoxalin 5 (farbl. Blättchen vom Schmp. 254-255°; NMR [CDCl<sub>3</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub><sup>6)</sup>]:  $\delta_1 = 8,00$  (s, 2H),  $\delta_2 = 2,66$  (d, 2H, J = 1 Hz),  $\delta_3 = 2,53$  (s)<sup>7)</sup>,  $\delta_4 = 1,07-1,6$  (m, 4H),  $\delta_5 = 0,34$  (A-Teil eines AB-q mit Feinaufspaltg., 1H, J = 11,7 Hz),  $\delta_6 = -1,01$  (B-Teil eines AB-q mit Feinaufspaltg., 1H, J = 11,7 Hz)).



1



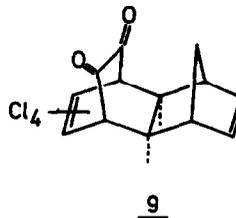
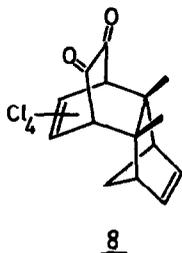
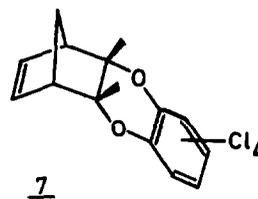
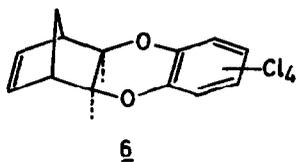
2



Auf Grund der ungewöhnlich starken Hochfeldverschiebung eines Signals, welches wir dem Proton H(7) zuordnen<sup>8)</sup>, ist die angegebene Struktur gesichert. Im analogen Chinoxalin der Verbindung 2 (farbl. Nadeln vom Schmp. 234-235°; NMR [CDCl<sub>3</sub>]:  $\delta_1 = 7,92$  (s, 2H),  $\delta_2 = 2,83$  (bs,  $\Delta W_{1/2} = 6$  Hz, 2H),  $\delta_3 = 2,49$  (s, 6H),  $\delta_4 = 2,27$  (s, 2H),  $\delta_5 = 0,93 - 1,95$  (m, 6H)) tritt naturgemäß ein solches Phänomen nicht auf. Beide Dicarbonylverbindungen (2 und 3) liefern bei der Photolyse (HPK 125 W, Pyrex, Bzl.) den gleichen chlorierten Kohlenwasserstoff 4 (farbl. Nadeln vom Schmp. 100-101°, NMR [CDCl<sub>3</sub>]: 2,88 (d, 2H,  $J = 1,3$  Hz), 2,77 (m, 2H), 1,15-1,92 (m, 6H)). Damit ist die Struktur des Hauptproduktes 2 gesichert.

Norbornadien bildet mit Tetrachlor-o-benzochinon die Addukte 6 (A.: 21 %, farbl. Nadeln vom Schmp. 149°; IR [KBr]:  $\tilde{\nu}_{C=O} = 1432$  cm<sup>-1</sup>; UV [Cyclohexan]: 230 (sh, 4,35), 290 (sh, 3,33), 298 (max., 3,42); Massenspektrum: M<sup>+</sup> (16 %), M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> (100 %)<sup>9)</sup>; NMR [CDCl<sub>3</sub>]: 6,16 (dd, 2H,  $J_1 = J_2 = 1,7$  Hz), 4,20 (d, 2H,  $J = 1,8$  Hz), 3,22 (m, 2H), 2,23 (d mit Feinaufspaltg., 1H,  $J = 9,4$  Hz), 1,86 (d mit Feinaufspaltung, 1H,  $J = 9,4$  Hz)), 7 (A.: 2,5 %; farbl. Nadeln vom Schmp. 143-143,5°; IR [KBr]: 1438 cm<sup>-1</sup>; UV [Cyclohexan]: 231 (sh, 4,28), 293 (sh, 3,29), 300,5 (max., 3,41); Massenspektrum: M<sup>+</sup> (13,5 %), M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> (100 %); NMR [CDCl<sub>3</sub>]:  $\delta_1 = 6,22$  (2H),  $\delta_2 = 4,79$  (2H),  $\delta_3 = 3,38$  (2H),  $\delta_4 = 1,25 - 1,87$  (2H)<sup>10)</sup>), 8 (A.: 61 %, gelbe Kristalle vom Schmp. 166-167°; IR [KBr]: 1765 cm<sup>-1</sup> (s), 1738 cm<sup>-1</sup> (m); NMR [CDCl<sub>3</sub>]:  $\delta_1 = 6,42$  (m, 2H),  $\delta_2 = 3,40$  (m, 2H), 2,37 (d, 2H,  $J \approx 0,5$  Hz), 1,88 (d mit Feinaufspaltung,

1H,  $J = 10,5$  Hz), 1,37 (d mit Feinaufspaltung, 1H,  $J = 10,5$  Hz) und 2 (A.: 0,6 %; gelbe Krist. vom Schmp. 150-151°; IR [KBr]: 1762  $\text{cm}^{-1}$ ). Die Strukturen der erhaltenen Verbindungen gehen aus folgenden Daten hervor. Von den beiden stereoisomeren 1,4-Benzodioxenen (6, 7) kommt auf Grund der NMR-Spektren dem höherschmelzenden Produkt die exo-Struktur 6 zu. Aus 6 entsteht bei der Hydrierung (Pd / 5 % C; Essigester) 1. Überwiegende bzw. ausschließliche exo-Addition an das Norbornadien bzw. Norbornen entspricht den auch von anderen Autoren gemachten Beobachtungen<sup>11)</sup>.



Bei der Hydrierung von 8 wird 2 erhalten (Pd / 5 % C); auch die Hydrierung des aus 8 mit 4.5-Dimethyl-o-phenyldiamin hervorgehenden Chinoxalins (farbl. Krist. vom Schmp. 190-191°) liefert das Chinoxalin der Verbindung 2 (Schmp. 234-235°; s.o.). Die Hydrierung von 9 führt zu 3. Damit sind die angegebenen Strukturen bewiesen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung von Personal- und Sachmitteln.

## Literatur und Anmerkungen

- (1) a) Dissertation Michael Verbeek, Bonn 1969 [6: Schmp. 146<sup>o</sup>, keine Angabe zur Stereochemie; 8: Schmp. 172<sup>o</sup>, die angegebene Stereochemie trifft nicht zu]; b) E.E.Nunn, W.S.Wilson und R.N.Warrener, Tetrahedron Letters [London] 1972, 175. Die Verbindungen 7 und 9 wurden von den genannten Autoren nicht beschrieben.
- (2) Zur Reaktion von o-Chinonen mit ungesättigten Verbindungen s. z.B.  
a) G.Pfundt und G.O.Schenck in 1.4-Cycloaddition Reactions (Jan Hamer, Ed.), S.346, Academic Press, N.Y. 1967; b) M.F.Ansell u. Mitarb., J.Chem. Soc. C 1971, 1401, 1414, 1423, 1429.
- (3) a) E.A.Braude, L.M.Jackman, R.P.Linstead und G.Lowe, J.chem.Soc. 1960, 3123; b) J.W.Lown und A.S.K.Aidoo, Canad.J.Chem. 44, 2507 (1966).
- (4) 2 bildet leicht ein Hydrat: farbl. Nadeln vom Schmp. 140-141<sup>o</sup>; IR [KBr]: 3400 cm<sup>-1</sup>, 1765 cm<sup>-1</sup>; NMR [CDCl<sub>3</sub>]: 3,5 (bs, 1H, mit D<sub>2</sub>O austauschbar), 2,1 - 2,95 (m, 4H), 0,87 - 1,87 (m, 6H).
- (5) Beim langsamen Aufheizen (Kofler) wandeln sich die Nadeln ab 156<sup>o</sup> in stark lichtbrechende Prismen vom Schmp. 188,5<sup>o</sup> um.
- (6) Auf Zusatz von C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> nimmt u.a. die Differenz zwischen  $\delta_2$  und  $\delta_3$  zu.
- (7) Die Signale der Brückenkopfprotonen liegen unter  $\delta_3$ .
- (8) Ähnliche Beispiele s. M.E.Parham, M.G.Frazer und C.K.Bradsher, J.org.Chem. 37, 358 (1972).
- (9) Eine thermische Retro-Dienreaktion - als Analogie zu dieser elektronenstoßinduzierten Fragmentierung - findet nicht statt (Bedingungen: 2 h bei 175<sup>o</sup>).
- (10) Auf Zusatz von C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> wird die Auflösung wesentlich besser. Folgende Werte wurden erhalten:  $\delta_1 = 6,12$  (dd, 2H,  $J_1 \approx 1,7$  Hz,  $J_2 \approx 2,0$  Hz),  $\delta_2 = 4,47$  (dd, 2H,  $J_1 = J_2 \approx 1,8$  Hz),  $\delta_3 = 3,17$  (m, 2H),  $\delta_4 = 1,51$  (d mit Feinaufspaltung,  $J = 10$  Hz),  $\delta_5 = 1,12$  (d mit Feinaufspaltung,  $J = 10$  Hz).
- (11) s. dazu C.W.Jefford und F.Delay, J.Amer.chem.Soc. 94, 4794 (1972); dort Hinweise auf frühere Arbeiten.