

[4+2]-CYCLOADDITIONEN VON FULVENEN MIT O-CHINONEN

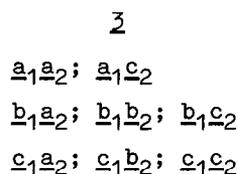
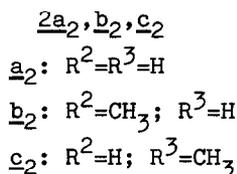
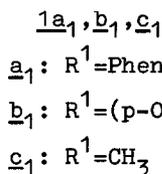
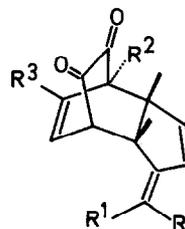
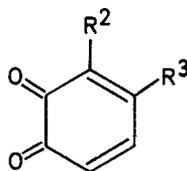
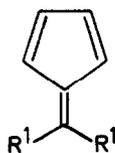
W.Friedrichsen*, E.Büldt, M.Betz und Regine Schmidt

Institut für Organische Chemie

2300 Kiel

(Received in Germany 22 May 1974; received in UK for publication 6 June 1974)

Fulvene sind eine besonders gut geeignete Verbindungsklasse, um die Periselectivität von Cycloadditionen zu untersuchen. Sie können in Cycloadditionsreaktionen sowohl als $2\pi^1$ - als auch als $4\pi^2$ - und $6\pi^3$ -Komponenten fungieren. Wie wir fanden, reagieren die Fulvene 1 mit o-Benzochinon (2a₂) und alkylsubstituierten o-Benzochinonen (2b₂, 2c₂)⁴⁾ in einer stereo- und regiospezifischen Diels-Alder-Reaktion an der endocyclischen Doppelbindung von 1 unter Bildung von Addukten des Typs 3.



Aus den in Tabelle 1 angegebenen spektroskopischen⁵⁾ Details einiger ausgewählter Verbindungen 3 geht hervor, daß in ihnen das Gerüst eines 1-Alkyliden-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-4,7-äthenoinden-5,6-dions vorliegt.

Die Stellung der CH₃-Gruppe in 3a_{1c₂} wurde folgendermaßen bewiesen: Bei der Photolyse (Philips HPK 125 W) in benzolischer Lösung entsteht primär ein Dihydrobenzofulven⁷⁾, welches mit p-Chloranil (Bzl., Rückfluß) in das entsprechende Benzofulven überführt wurde (A.: 32 %; gelbe Krist. vom Schmp. 101-102^o,

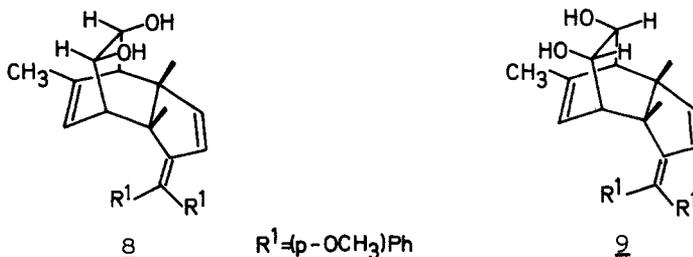
TABELLE 1: Daten der Verbindungen 3

<u>3</u> (Ausb.) (Schmp.)	IR KBr $\nu_{C=O}$ in cm^{-1}	UV (Bzl.) λ_{max} (ϵ)	NMR ($CDCl_3$); δ in ppm
<u>a</u> ₁ <u>a</u> ₂ (91 %) (167-168°)	1737, 1748	459 (97)	H(2) ⁶⁾ : 6.46(dd, $J_1=5.6$ Hz, $J_2=1.5$ Hz); H(3) ⁶⁾ : 5.91(dd, $J_1=5.6$ Hz, $J_2=2.3$ Hz); H(8),H(9): 6.13-6.32(m)
<u>a</u> ₁ <u>c</u> ₂ (95 %) (182-184°)	1730, 1747	462 (127)	H(2): 6.48(dd, $J_1=5.7$ Hz, $J_2=1.7$ Hz); H(3),H(8): 5.77-6.03(m); CH_3 (9): 1.85 (d, $J=1.7$ Hz)
<u>b</u> ₁ <u>b</u> ₂ (85 %) (192-193°)	1735		H(2): 6.49(dd, $J_1=5.7$ Hz, $J_2=1.7$ Hz); H(3),H(8),H(9): 5.78-6.32(m); CH_3 (10): 1.38(s)
<u>b</u> ₁ <u>c</u> ₂ (85 %) (191-192°)	1736, 1749	455 (168)	H(2): 6.46(dd, $J_1=5.6$ Hz, $J_2=1.7$ Hz); H(3),H(8): 5.73-5.95(m); CH_3 (9): 1.87 ₅ (d, $J=1.8$ Hz)
<u>c</u> ₁ <u>c</u> ₂ (72 %) (146-147°)	1730, 1745	455 (87)	H(2): 6.54(dd, $J_1=5.8$ Hz, $J_2=1.8$ Hz); H(3),H(8),H(9): 6.1-6.42(m, 1H), 5.65- 5.92(m, 2H); CH_3 (10): 1.41(s)

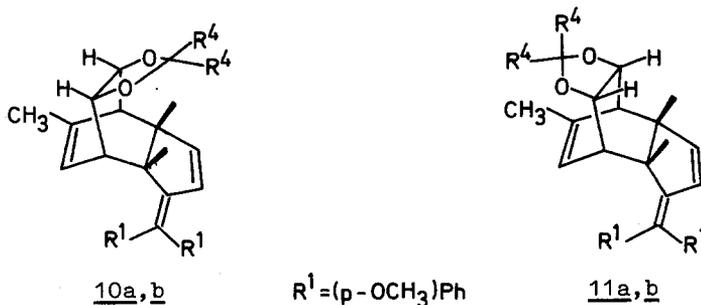
UV (Cyclohexan, λ in nm [$\log \epsilon$]): $\lambda_1 = 347.5$ [4.112], $\lambda_2 = 288$ [4.112], $\lambda_3 = 248$ [4.260]⁸⁾. Katalytische Hydrierung (Pd/C; Essigester) der endocyclischen Doppelbindung führt zum 1-Benzhydryliden-5-methylindan (A.: 90 %; Schmp. 110-111°, UV (Cyclohex., λ in nm [$\log \epsilon$]): $\lambda_1 = 315$ [4.252], λ_2 (sh) = 300 [4.225], λ_3 (sh) = 238 [4.194]; NMR ($CDCl_3$): 2.28 (s, 3H), 2.93 (s, 4H), 6.31 (d mit Feinaufspaltung, $J=8$ Hz, 1H), 6.69 (d mit Feinaufspaltung, $J = 8$ Hz, 1H), 7.08 (br. s, 1H), 7.23-7.4 (m, 10 H)), welches mit RuO_4 ⁹⁾ zu dem bekannten¹⁰⁾ 5-Methylindanon und Benzophenon gespalten werden konnte.

In $\underline{3b_1b_2}$ liegt das angegebene Regioisomere vor. Dies geht aus der Lage des CH_3 -Signals hervor. In dem anderen denkbaren Regioisomeren (CH_3 an C(7)) würde eine ($p\text{-OCH}_3$)Ph-Gruppe zu einer starken diamagnetischen Abschirmung und damit zu einer Hochfeldverschiebung des CH_3 -Signals führen¹⁾.

Die angegebene Stereochemie (endo) wurde für $\underline{3b_1c_2}$ in der folgenden Weise gesichert. Die Reduktion von $\underline{3b_1c_2}$ mit LiAlH_4 in Diäthyläther lieferte die vier möglichen Diole (Trennung durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel mit Diäthyläther) cis-Diol A (8; A.: 15 %, farbl.Krist., Schmp. 189° [Äther], IR[KBr]: $3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$, UV in MeOH, λ_{max} in nm [log ϵ]: $254[4.189]$, $300[4.302]$ ¹¹⁾), cis-Diol B (9; A.: 26 %, farbl.Prism., Schmp. 210° [Äther], IR: $3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$, UV in MeOH: $254[4.262]$, $300[4.334]$, trans-Diol C (A.: 17 %; farbl.Krist., Schmp. 142°) und trans-Diol D (A.: 19 %; farbl.Krist., Schmp. 157°).



Die Strukturzuordnung gelingt einmal auf spektroskopischen Wege. Die Kopplungskonstante $J_{\text{H}(5)\text{H}(6)}$ beträgt für die Diacetate von 8 und 9 jeweils 8.0 Hz, für die Diacetate der trans-Diole C und D jeweils 2.0 Hz. Zum anderen liefern die beiden cis-Diole 8 und 9 erwartungsgemäß mit Aceton bzw. Dicyclopropylketon¹²⁾ die Ketalen 10a (farbl.Prismen vom Schmp. 130° [Äthanol]), 10b (Prismen vom Schmp. 157° [Methanol]), 11a (farbl.Krist., Schmp. 161° [Äther]) und 11b (farbl.Krist., Schmp.



a: $\text{R}^4 = \text{CH}_3$; b: $\text{R}^4 = \text{Cyclopropyl}$

255° [Methanol]). Da von einem "exo"-Isomeren weder die Bildung der vier isomeren Diole¹³⁾ noch die Darstellung zweier isomerer Ketalen zu erwarten ist, ist damit die Stereochemie des Ausgangsmaterials $\underline{3b}_1\underline{c}_2$ gesichert¹⁴⁾. Die Zuordnung der cis-Diole A und B zu 8 und 9 läßt sich NMR-spektroskopisch belegen. Während in 11a die Methylgruppen der Ketalgruppierung bei 1.24 und 1.25 ppm erscheinen, treten sie für 10a bei 1.29 und 1.50 ppm auf (jeweils in CDCl_3). Die starke Tieffeldverschiebung ist auf die Entschirmung einer Methylgruppe durch die exoständigen H-Atome zurückzuführen¹⁵⁾.

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

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- 1) K.N.Houk und L.J.Luskus, *J.Org.Chem.* 38, 3836 (1973) und dort angegebene Literatur.
- 2) Übersicht: P.Yates in *Advances in Alicyclic Chemistry* (H.Hart und G.J.Karabatsos, Edts.), Vol.11, S.59, Academic Press, N.Y. 1968.
- 3) R.B.Woodward, IUPAC-Symposium "Cycloadditionsreaktionen, München, 14.-17. Sept. 1970; loc.cit. 1), Lit.3-6).
- 4) o-Chinone des genannten Typs können mit ungesättigten Verbindungen sowohl als Olefin als auch als Dien Cycloadditionsreaktionen eingehen: M.F.Ansell und Mitarb., *J.Chem.Soc. C* 1971, 1401, 1423.
- 5) Alle in der Tabelle angeführten Verbindungen geben korrekte Elementaranalysen und sind zudem größtenteils durch ihre Chinoxaline mit o-Phenylendiamin bzw. 4,5-Dimethyl-o-phenylendiamin charakterisiert.
- 6) Zur Lage und Kopplung dieser Signale s. loc.cit. 1).
- 7) J.Strating, B.Zwanenburg, A.Wagenaar und A.C.Udding, *Tetrahedron Lett.* 1969, 125.
- 8) Das auf analogem Wege aus 3a, a₂ dargestellte Benzofulven erwies sich mit einem auf unabhängigem Wege synthetisierten, authentischem Material (J.Thiele und K.Merck, *Liebigs Ann.Chem.* 415, 257 (1918)) als identisch.
- 9) Übersicht: D.G.Lee und M. van den Engh in *Oxidation in Organic Chemistry* (W.S. Trahanovsky, Ed.), Part B, Academic Press, N.Y. und London 1973.
- 10) J.A.Elvidge und R.G.Foster, *J.Chem.Soc.* 1963, 590; dargestellt nach dem Verfahren von G.Simchen und W.Krämer, *Chem.Ber.* 102, 3656 (1969).
- 11) Butadienchromophor: T.Holm, *Acta Chem.Scand.* 17, 2437 (1963).
- 12) Dicyclopropylketon/ HClO_4 : J.Fried, E.F.Szabo, P.Grabowich, L.J.Lerner, W.B.Kessler, D.M.Brennan und A.Bormann, *Chem.Ind. [London]* 1961, 465.
- 13) K.N.Houk und R.B.Woodward, *J.Amer.Chem.Soc.* 92, 4143, 4145 (1970).
- 14) Gestützt wird diese Interpretation durch die Beobachtung, daß mit NaBH_4 und mit " AlCl_3H " (aus LiAlH_4 und AlCl_3 ; E.L.Eliel und D.Nasipuri, *J.Org.Chem.* 30, 3809 [1965]) lediglich das Diol B entsteht.
- 15) M.F.Semmelhaack, J.S.Foos und S.Katz, *J.Amer.Chem.Soc.* 95, 7325 (1973).