

CYCLOADDITIONSREAKTIONEN MIT O-BENZOCHINON-DIBENZIMINEN

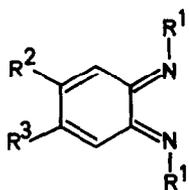
W.Friedrichsen*, H.-G.Oeser und Regine Schmidt

Institut für Organische Chemie

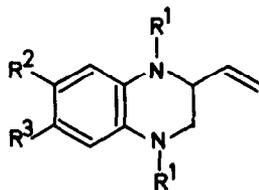
D-2300 Kiel

(Received in Germany 14 June 1974; received in UK for publication 1 July 1974)

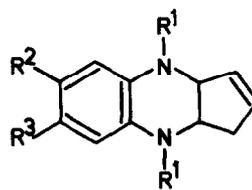
Es ist berichtet worden, daß die o-Benzochinon-dibenzimine 1a und 1b mit Butadien bzw. Cyclopentadien als dienophile Komponente an einer endocyclischen Doppelbindung abreagieren. Wie wir fanden, treffen die angegebenen Strukturen¹⁾



1a, b, c, d, e, f



2a, e



3a, b, c, d, e

a: R¹=COPh, R²=R³=H; b: R¹=COPh, R²=H, R³=Cl; c: R¹=SO₂Ph, R²=H, R³=CH₃;
d: R¹=SO₂Ph, R²=H, R³=Cl; e: R¹=SO₂Ph, R²=R³=CH₃; f: R¹=COC₆H₄(p-NO₂),
R²=R³=CH₃.

nicht zu. Bei den isolierten Verbindungen handelt es sich - wie aus den NMR-Spektren (s. TABELLE 1) und den im folgenden beschriebenen Reaktionen hervorgeht - um die Addukte 2a, 3a und 3b²⁾. In der gleichen Weise reagieren die Dimine 1c²⁾, 1d²⁾ und 1e mit Cyclopentadien. Die katalytische Hydrierung von 2a (Pd/C, Essigester) liefert nach Aufnahme von einem Mol H₂ die Verbindung 2a-H₂ (farbl.Prismen, Schmp. 154-155°; IR[KBr]: 1645 cm⁻¹; UV[Cyclohexan]: 273[4.063], 220sh[4.451]; NMR[CDCl₃]: 0.92(t, J=7.3 Hz, CH₃), 1.55(AB-q mit Feinaufspaltung, J=7.3 Hz, -CH₂-CH₃), 3.53-3.88(m, 1H), 4.32-4.74(m, 1H), 4.8-5.2(m, 1H), 6.68-

6.94(m, 4H), 7.34-7.74(m, 10 H)). Auf analogem Wege wurden aus 3a, 3b, 3d und 3e die Dihydroverbindungen 3a-H₂ (feine weiße Nadeln, Schmp. 232-233°), 3b-H₂ (feine weiße Nadeln, Schmp. 223-224°), 3d-H₂ (farbl.Prismen, Schmp. 139-140°) und 3e-H₂ (farbl.Nadeln, Schmp. 192-193°) erhalten, die auch auf unabhängigem Wege aus den Diiminen 1a, 1b, 1d und 1e mit Cyclopenten dargestellt werden konnten. Andere Olefine (Norbornen, Norbornadien, Äthylvinyläther, Furan) reagieren analog.

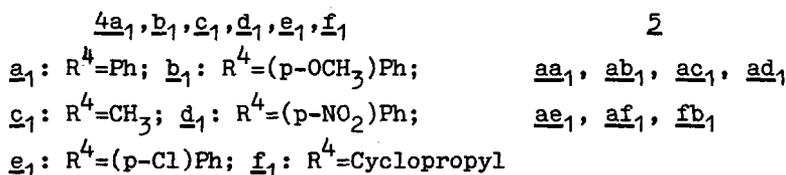
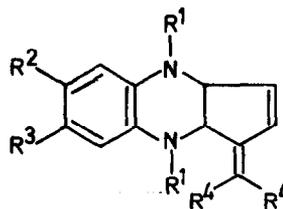
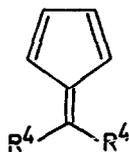
TABELLE 1: Daten der Verbindungen 2 und 3

Verbdg. (Ausb.) Schmp.	IR(KBr) cm ⁻¹	UV, λ in nm (log ε)	NMR(CDCl ₃), δ [ppm]
<u>2a</u> (75 %) 141.5-142.5°	1645 1336	271.5(4.104) ^{a)}	3.79-4.48(m,2H), 5.13-6.2(m,4H), 6.72-6.96(m,4H), 7.32-7.67(m, 10 H)
<u>2e</u> (86 %) 112-113°	1150,1160 1170,1178 1337,1347	-	2.18(br.s, W _{1/2} =3.3 Hz, 2 CH ₃), 3.13- 3.47 u. 3.82-4.17(m,2H), 4.86-5.98 (m,4H), 7.33-7.86(m,12H)
<u>3a</u> (86 %) 224°	1643 1332	271.5(4.107) ^{a)}	2.0-3.2(m,CH ₂) ^{b)} , 5.5-6.2(m,4H), 6.5-6.95(m,4H), 7.3-7.68(m, 10 H)
<u>3b</u> (66 %) 231.5-232.5°	1650 1330	270(4.322) ^{c)}	2.0-3.25(m,CH ₂) ^{d)} , 5.5-6.16(m,4H), 6.46-6.97(m,3H), 7.22-7.70(m, 10 H)
<u>3c</u> (19 %) ^{e)} 154-155°	1158,1167 1340,1348	-	1.9-2.6(m,5H) ^{f)} , 5.1-5.85(m,4H), 6.85- 7.93(m,13H)
<u>3d</u> (72 %) 142-143°	1156,1163 1177,1348	260(4.172) ^{g)} 229(4.596)	1.9-2.9(m,2H), 5.1-5.85(m,4H), 7.0-7.93(m,13H)
<u>3e</u> (76 %) 192-193°	1160,1347	259sh(3.790) ^{g)} 216(4.397)	2.1-2.65(m,8H) ^{h)} , 5.1-5.80(m,4H), 7.16(s,1H), 7.21(s,1H), 7.42-7.93 (m, 10 H)

a) in CH₂Cl₂; b) AB-q mit weiterer Aufspaltung: J_{AB}=18.5 Hz; c) in CH₃CN;
d) AB-q mit weiterer Aufspaltung: J_{AB}=18.0 Hz; e) zusätzlich wurden in Sproz.
Ausbeute orangefarbene Nadeln vom Schmp. 164-167.5° isoliert, bei denen es sich
nach Elementaranalyse und NMR-Spektrum um ein Dimeres von 1c¹⁾ handelt; f) CH₃:
2.30(s); g) in Cyclohexan; h) 2 CH₃: 2.20(s).

Kinetische Untersuchungen führten zu folgendem Ergebnis. Die Umsetzung von 1e mit Cyclopentadien verläuft in Benzol nach einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung; die Aktivierungsparameter ($\Delta H^\ddagger=7.6$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger=-35.9$ cal/grad·mol) und die Lösungsmittelabhängigkeit der RG-Konstanten ($k_2[\text{Toluol}]$: $1.51 \cdot 10^{-1}$ l/mol·sec; $k_2[\text{Acetonitril}]$: $6.63 \cdot 10^{-1}$ l/mol·sec) liegen in der für eine Mehrzentren-cycloaddition mit nur wenig polarem Übergangszustand erwarteten Größenordnung. Zudem reagiert das elektronenärmere Diimin 1d mit Cyclopentadien in Benzol schneller als 1e ($k_2[\text{1d}]/k_2[\text{1e}]=108$).

Fulvene können in Cycloadditionsreaktionen sowohl als 2π - als auch als 4π - und 6π -Komponenten fungieren³⁾. Wie wir fanden⁴⁾, ist der Verlauf ihrer Umsetzung mit o-Benzochinon-diimininen ($[\pi 2+\pi 4]$, $[\pi 4+\pi 4]$, $[\pi 6+\pi 4]$, sigmatrope Umlagerungen) sowohl von der Substitution im Fulven als auch von der im Diimin abhängig. Die Fulvene 4a₁-f₁ reagieren mit den N,N'-Dibenzoyl-dibenzimininen 1a und 1f unter ausschließlicher Bildung der $[\pi 2+\pi 4]$ -Addukte 5 mit den in der TABELLE 2 angegebenen Daten. In den UV-Spektren von 5aa₁, 5ab₁, 5ad₁, 5ae₁ und 5fb₁ er-



kennt man den Diarylbutadienchromophor⁵⁾. Weiterhin geht aus den NMR-Spektren hervor, daß die o-Benzochinondibenzimine als Dien an der Heterodien(-N=C-C=N-)- und nicht an der grundsätzlich auch möglichen Homodien(-C=C-C=C-)-Einheit⁶⁾ reagiert haben⁷⁾. Die Strukturen der Addukte 5ac₁ und 5af₁ sind einerseits durch die NMR-Spektren, andererseits durch Vergleich mit ebenfalls dargestellten $[\pi 6+\pi 4]$ -Cycloaddukten⁴⁾ gesichert.

TABELLE 2: Daten der Cycloaddukte 5

5 (Ausb.) Schmp.	IR [KBr] cm ⁻¹	UV; λ in nm (log ε)	NMR (CDCl ₃ , δ in ppm)
<u>aa</u> ₁ (100 %) 264°	1652 (br.)	284(4.394) ^{a)} 231(4.494)	5.97(m), 6.11(m), 6.24(br.s) (zus. 4H) 6.55-7.55(m, 24H)
<u>ab</u> ₁ (99 %) 218-219°	1660 1650	290(4.368) ^{a)} 260(4.454) 231(4.508)	3.75(s, CH ₃), 3.92(s, CH ₃), 5.97(m), 6.10(m), 6.25(m) (zus. 4H), 6.47-7.55 (m, 22H)
<u>ac</u> ₁ (90 %) 151°	1642	250(4.400) ^{a)} 231(4.456)	1.67(s, CH ₃), 1.93(s, CH ₃), 5.8-6.1(m, 2H), 6.3-6.5(m, 2H), 6.55-7.60(m, 14H)
<u>ad</u> ₁ (98 %) 280°	1650, 1645 1510, 1335	331.5(4.244) ^{b)} 259(4.459)	5.95-6.58(m, 4H), 6.70-8.37(m, 22H)
<u>ae</u> ₁ (93 %) 228°	1650, 1645	283(4.364) ^{b)}	5.9-6.5(m, 4H), 6.6-7.5(m, 22H)
<u>af</u> ₁ (100 %) 172°	1655, 1650	265(4.424) ^{b)}	-0.2-1.34(m, 10 H), 5.86-6.16(m, 2H) 6.5-7.0(m, 6H), 7.2-7.65(m, 10 H)
<u>fb</u> ₁ (100 %) 157-160°	1648 1526, 1330	287.5(4.495) ^{a)} 256(4.641) 231(4.620)	1.93(s, CH ₃), 2.00(s, CH ₃), 3.78(s, OCH ₃) 3.95(s, OCH ₃), 5.75-6.70(m, 8H), 6.83- 8.33(m, 14H)

a) in CH₂Cl₂; b) in CH₃CN.

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

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- 1) R.Adams und W.Reifschneider, Bull.Soc.Chim.France 1958, 23.
- 2) Es konnte nur ein Regioisomeres isoliert werden; die Lage der Doppelbindung ist nicht bekannt.
- 3) K.N.Houk und L.J.Luskus, J.Org.Chem. 38, 3836 (1973).
- 4) W.Friedrichsen und H.-G.Oeser, unveröffentlicht.
- 5) T.Holm, Acta Chem.Scand. 17, 2437 (1963).
- 6) J.L.Soto, Anales de Fisica y Quimica 53-B, 889 (1967).
- 7) Zur Reaktion von o-Benzochinonen mit Fulvenen: W.Friedrichsen, E.Buldt und Regine Schmidt, Tetrahedron Lett. 1974, im Druck.