

REAKTIONEN O-CHINOIDER VERBINDUNGEN MIT QUADRICYCLAN

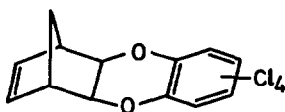
W.Friedrichsen, E.Büldt und Regine Schmidt

D-2300 Kiel

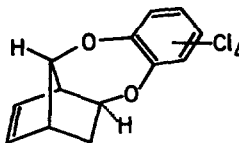
Institut für Organische Chemie der Universität

(Received in Germany 17 January 1975; received in UK for publication 19 February 1975)

Sowohl Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (Quadricyclan) als auch Heteroanaloga¹⁾ können mit elektronenarmen Olefinen bzw. Acetylenen nach [σ₂+σ₂+π₂] reagieren²⁾. Wie wir fanden, tritt ein formal vinyloger Reaktionstyp bei der Umsetzung mit o-chinoiden Verbindungen auf. Tetrachlor-o-benzochinon bildet mit Quadricyclan unter milden Bedingungen (Bzl., RT) zwei Cycloaddukte (1, 2), in denen die o-chinoide Komponente als Heterodien fungiert hat. Die Struktur von 1 wurde durch Vergleich mit bekanntem Material³⁾ sichergestellt. 2⁴⁾ (farbl.



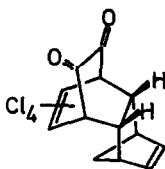
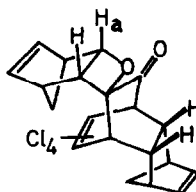
1



2

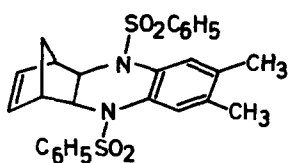
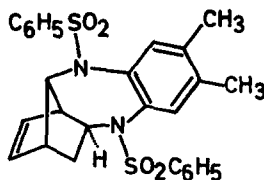
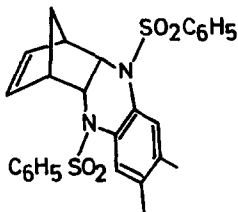
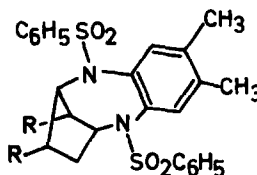
Nadeln, Schmp. 153°C; IR(KBr) 1420 cm⁻¹(C-O)⁵⁾; NMR(CDCl₃)⁶⁾: δ=1.93 ppm (dd, 1 H, J_{2-en,2-ex}=13 Hz, J_{2-en,3}=7 Hz, H(2-endo)), 2.38 (dt mit Feinaufspaltung, 1 H, J_{2-ex,2-en}=13 Hz, J_{2-ex,1}=3 Hz, J_{2-ex,3}=3 Hz, H(2-exo)), 3.10(br. m, W_{1/2}=11 Hz, 2 H, H(1), H(4)⁷⁾), 4.43 (br. s, W_{1/2}=5.5 Hz, 1 H, H(7)⁸⁾), 4.68 (d mit Feinaufspaltung, 1 H, J_{3,2-en}=7 Hz, H(3)), 5.90 (ddd, 1 H, J₁=6.2 Hz, J₂=3.8 Hz, J₃=1.4 Hz, H(5) od. H(6)), 6.30 (dd, 1 H, J₁=6.2 Hz, J₂=3.0 Hz, H(6) od. H(5)) liefert bei der katalytischen Hydrierung unter Aufnahme von einem Moläquivalent H₂ die Dihydroverbindung 2-H₂ (feine farbl. Nadeln vom Schmp. 109°C; IR(KBr):

1429 cm^{-1} ; UV(Cyclohexan): 299 nm ($\log \epsilon = 3.30$); NMR($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6=10/1(\text{v/v})$): $\delta = 1.0$ -2.7 ppm (m, 8 H), 4.4 (m, 2 H, H(3), H(7)). Weiterhin konnte das 2:1-Addukt 4⁹⁾ isoliert werden (farbl. Nadeln vom Schmp. 196°C; IR(KBr): 1752 cm^{-1} ; NMR(CDCl_3): $\delta = 1.1$ -2.15 ppm (m, 4 H), 2.63-2.88 (m, 2 H), 3.05-3.46 (br. m, 4 H), 4.80 (d mit Feinaufspaltung, 1 H, $J = 5$ Hz, H(a)¹⁰⁾), 5.89 (dd, 1 H, $J_1 = 5.5$ Hz, $J_2 = 3$ Hz), 6.28 (m, 3 H)), welches auch auf unabhängigem Wege aus 3³⁾ mit Quadricyclan (Bzl., RT) zugänglich war. Es sei angemerkt, daß das "endo"-Analogon zu 3³⁾ bei der Umsetzung von o-Chloranil mit Quadricyclan nicht aufgefunden wurde.

34

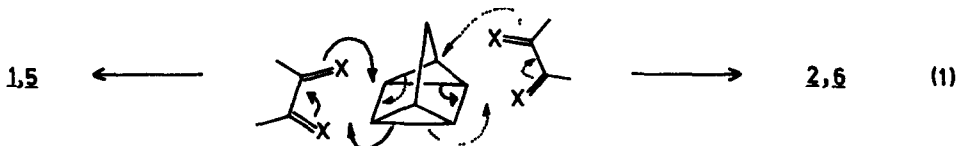
In gleichartiger Weise reagiert 4,5-Dimethyl-N,N'-bis(phenylsulfonyl)-o-benzochinondiimin¹¹⁾ zu 5 und 6. Die Struktur von 5 (farbl. Kristalle vom Schmp. 246°C; NMR(CDCl_3): $\delta = 1.28$ ppm (br. s, 2 H, $W_{1/2} = 4$ Hz, H(7s), H(7a)), 2.11 (s, 6 H, 2 CH_3), 2.65 (m, 2 H, H(1), H(4)), 4.62 (s, 2 H, H(2), H(3)), 6.17 (m, 2 H, H(5), H(6)), 7.18-7.9 (m, 12 arom. H)) konnte durch katalytische Hydrierung zu 5-H₂ (farbl. Krist. vom Schmp. 219°C) und Synthese dieses Produktes aus dem genannten Diimin mit Norbornen sichergestellt werden. Erwartungsgemäß¹²⁾ entstand nur das "exo"-Addukt, während bei der Umsetzung des Diimins mit Norbornadien in geringer Menge neben 5 auch das "endo"-Addukt 7 (farbl. Krist. vom Schmp. 248°C; NMR(CDCl_3): $\delta = 1.32$ ppm (m, 2 H, H(7s), H(7a)), 2.17 (s, 6 H, 2 CH_3), 2.90 (m, 2H, H(1), H(4)), 5.07 (m, 2 H, H(2), H(3))¹³⁾, 5.53 (m, 2 H, H(5), H(6))¹⁴⁾, 7.06 (s, 2 H, H(3), H(6)), 7.32-7.9 (m, 10 arom. H)) isoliert werden konnte.

Die Doppelbindung in 6 ließ sich einerseits durch katalytische Hydrierung (Pd/C) zu 6-H₂ (farbl. Krist. vom Schmp. 155°C und 180°C), andererseits durch oxidative Spaltung ($\text{RuO}_2/\text{NaJO}_4$) zur Dicarbonsäure 8a (Ausb. 86%; farbl. Krist. vom Schmp. 255°C), welche sowohl als Dimethylester 8b (aus 8a mit O-Methyl-

5678,a,b,ca: R=COOH; b: R=COOCH₃;c: R-R=CO-O-CO

N,N'-dicyclohexyllisoharnstoffather in CHCl₃, Ausb. 92% farbl. Krist. vom Schmp. 141°C) als auch als Anhydrid 8c (aus 8a mit Dicyclohexylcarbodiimid in CH₂Cl₂, Ausb. 75% farbl. Krist. vom Schmp. 258°C) charakterisiert werden konnte, nachweisen.

Die Bildung von 1 und 5 bzw. 2 und 6 kann formal durch eine Cycloaddition des Heterodiens an die 1- und 5- bzw. 1- und 4-Positionen des Quadricyclans ge- deutet werden (1). Dipolare Zwischenstufen treten bei diesen Umsetzungen offen- bar nicht auf. Die Produktverteilung 5/6 ändert sich beim Wechsel des Lösungs-



mittels von Benzol über Chloroform zu Acetonitril nicht signifikant. Auch die Reaktionsgeschwindigkeiten variieren in diesen Solventien nur unerheblich.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Personal- und Sachbeihilfen.

Literatur und Anmerkungen

1. E.D.Smith, J.Amer.Chem.Soc. 88, 4273 (1966); G.Kaupp und H.Prinzbach, Chem. Ber. 104, 182 (1971); L.Tabushi, K.Yamamura und Z.Yoshida, J.Amer.Chem.Soc. 94, 787 (1972).
2. E.Haselbach und H.-D.Martin, Helv.Chim.Acta 57, 472 (1974).
3. W.Friedrichsen und R.Epbinder, Tetrahedron Lett. 1973, 2059.
4. Die Elementaranalysen der hier beschriebenen neuen Verbindungen stehen mit den berechneten Werten in Einklang.
5. a. E.A.Braude, L.M.Jackman, R.P.Linstead und G.Lowe, J.Chem.Soc. 1960, 3123; b. W.Friedrichsen, Tetrahedron Lett. 1969, 4425; c. H.Bahn und W.Schroth, Z.Chem. 14, 239 (1974).
6. Zum Vergl.s.a. L.M.Jackman und S.Sternhell, Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, N.Y.1969; b. J.L.Marshall und S.R. Walter, J.Amer.Chem.Soc. 96, 6358 (1974).
7. Zusatz von C_6D_6 ($CDCl_3/C_6D_6=4/3$) führt zur Aufspaltung dieses Multipletts ($\delta=2.74$ (m, $W_{1/2}=7.5$ Hz), 2.94 (m, $W_{1/2}=8$ Hz)) und zur Hochfeldverschiebung aller Signale.
8. Zur Lage und Struktur dieses Signals s.Verbindung II in T.Kubota, K.Shima und H.Sakurai, Chemistry Letters 1972, 343. Wir danken Herrn T.Kubota für die Übermittlung der NMR-Spektren.
9. Die angegebene Stereochemie ist nicht gesichert; wir nehmen jedoch an, daß der Oxetanring die eingezeichnete Lage einnimmt, da Cycloadditionen des Quadricyclans mit elektronenarmen Olefinen stereospezifisch zu "exo"-Produkten führen.
10. S.dazu Verbindung I in l.c.8; $\delta=4.56$ ppm mit $J=7.5$ Hz.
11. R.Adams und W.Reifschneider, Bull.Soc.Chim.France 1958, 23.
12. W.Fliege und R.Huisgen, Liebigs Ann.Chem. 1973, 2038.
13. Aufgrund der Tieffeldverschiebung dieses Signals ist die angegebene Stereochemie für 5 und 7 gesichert.
14. Wie man am Modell erkennen kann, ist die Hochfeldverschiebung dieser Protonen möglicherweise durch die Phenylgruppen bedingt.