

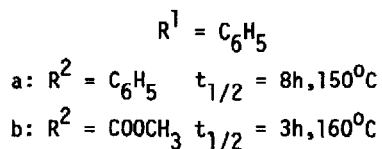
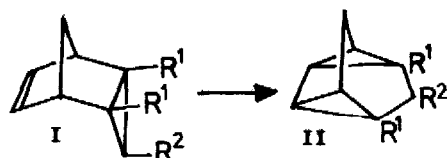
DIE STEREOCHEMIE DES DIELS-ALDER-ADDUKTES VON DIPHENYLCYCLOPROPEN
UND CYCLOPENTADIEN. EIN BEMERKENSWERTER SUBSTITUENTENEFFEKT.¹⁾

Constanze Heller und Hans-Dieter Martin*

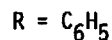
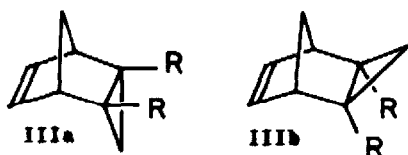
Institut für Organische Chemie der Universität, D-87 Würzburg, Am Hubland

(Received in Germany 30 September 1976; received in UK for publication 11 October 1976)

Die intramolekulare $[2\pi+2\delta]$ -Cycloaddition thermisch angeregter Dreiringe an π -Bindungen stellt ein präparativ nützliches Verfahren zur Synthese von Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octanen dar und weist als formal symmetrieverbotene Cycloaddition interessante, jedoch noch nicht in allen Einzelheiten voll verstandene Aspekte auf²⁾. In Einklang mit einer vorgelagerten, durch die Phenylsubstituenten aktivierten Dreiringöffnung läuft die Valenzisomerisierung des endo-Tricyclus I bei 150 °C mit einer Halbwertszeit von mehreren Stunden ab.

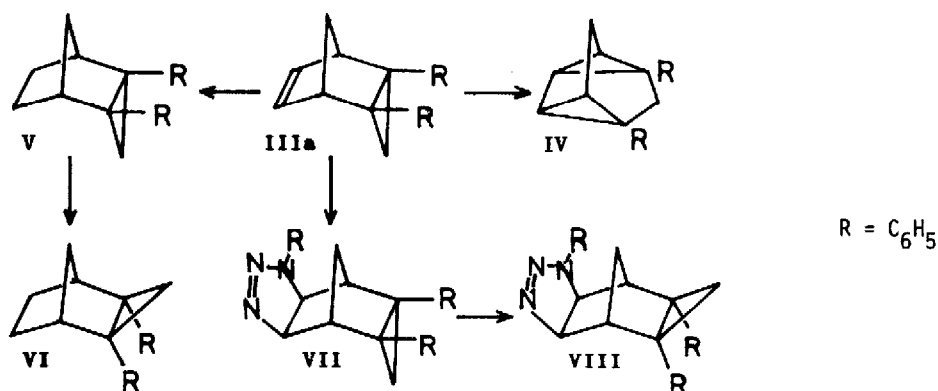


Umso überraschender ist der Befund, daß das Diels-Alder-Addukt III³⁾ von Diphenylcyclopropen und Cyclopentadien sich schon bei 60 °C rasch zu IV⁴⁾ umlagert ($t_{1/2}$ etwa 54 min).



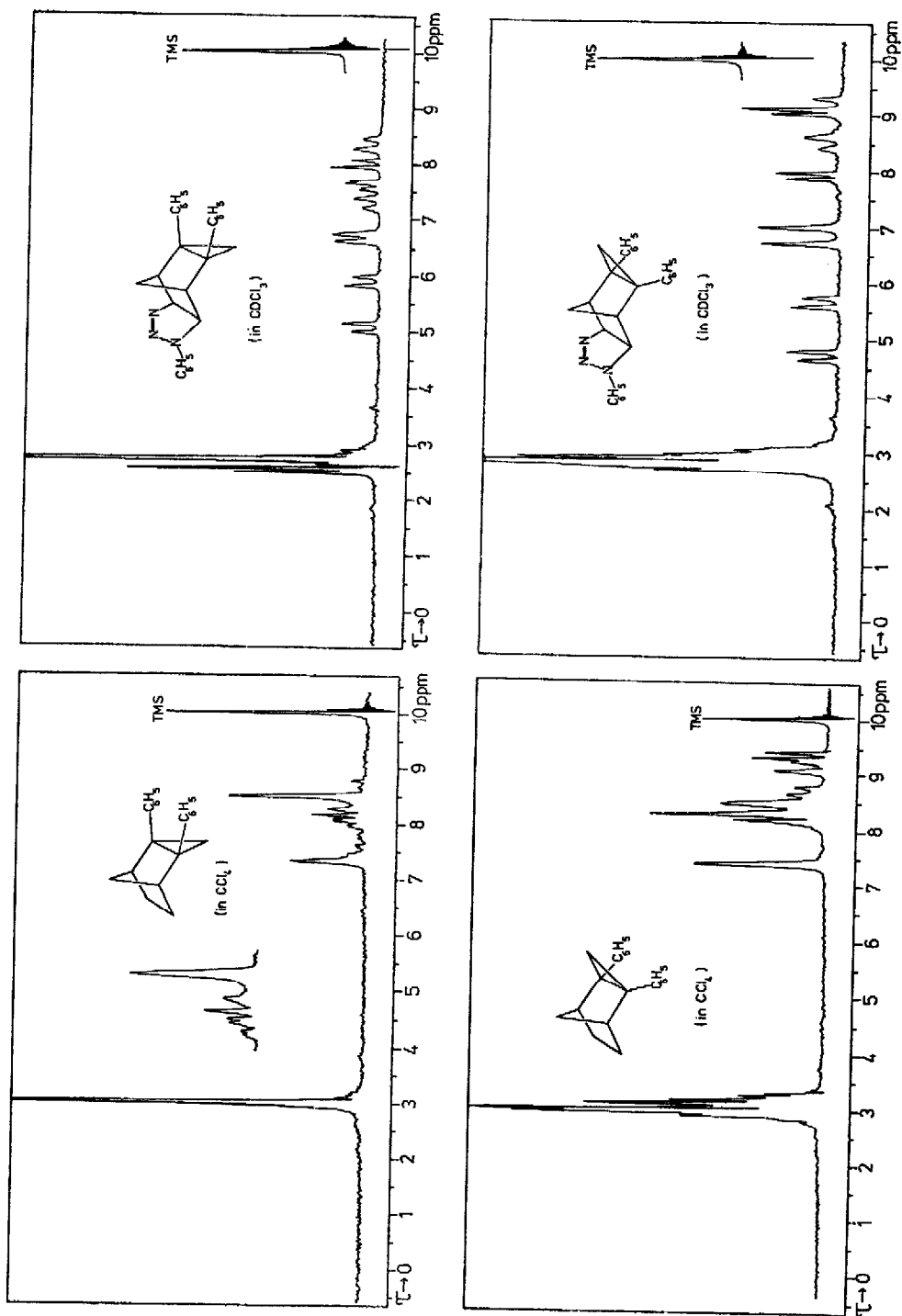
Da die Ursache der verglichen mit I größeren thermischen Reaktivität von III a priori sowohl in einer möglichen exo-Konfiguration IIIb als auch in der Abwesenheit des 3-Phenylsubstituenten zu suchen war, ergab sich die Notwendigkeit einer Konfigurationszuordnung. Aus den nachstehenden Untersuchungen folgt, daß dem Addukt die endo-Konfiguration IIIa zuzuschreiben ist.

Hydrierung von IIIa mit Diimin liefert V. Aufgrund der Beobachtung, daß endo-Triphenylcyclooctane thermisch eine endo-exo-Isomerisierung eingehen⁵⁾, konnte im Fall von V mit einer analogen Stereoisomerisierung gerechnet werden.



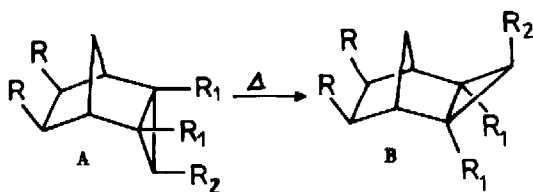
Tatsächlich bildet sich ab 100 °C aus V das Stereoisomere VI (NMR-Spektrum siehe Abbildung). Die Dihydroderivate V und VI erlauben bereits eine vorläufige Zuordnung. Das AB-Quartett der Cyclopropylprotonen wird in V bei $\tau = 7.95, 8.06, 8.15$ und 8.26 , in VI bei $\tau = 8.19, 8.31, 9.30$ und 9.42 gefunden ($J = 7.0$ Hz). Bei V jedoch ist das Tieffelddublett nochmals mit 2 Hz aufgespalten, was die für die endo-Konfiguration charakteristische 5J -Kopplung anzeigt⁶⁾. Völlig übersichtlich werden die Verhältnisse beim Triazolone VII, das aus IIIa und Phenylazid erhalten wird. Die sich in ihrer chemischen Verschiebung nur geringfügig unterscheidenden aliphatischen Protonen von V erfahren durch den Elektronegativitäts- und Anisotropieeffekt der drei Stickstoffatome in VII eine beträchtliche Auffächerung, die eine sichere Zuordnung gestattet. Das Tieffeld-AB-Dublett der Dreiringprotonen ($\tau = 7.55, 7.67$) läßt die Fernkopplung $^5J = 2.0$ Hz erkennen. Erhitzt man VII vorsichtig (um N₂-Abspaltung zu vermeiden!), so läßt sich das Stereoisomere VIII gewinnen, dessen NMR-Analyse sich ebenfalls komplikationslos gestaltet. Entsprechend der exo-Konfiguration läßt das Cyclopropyl-AB-Quartett ($\tau = 7.88, 7.99, 9.01, 9.12$; $J = 6.0$ Hz) jegliche 5J -Fernkopplung vermissen. Das Vorliegen der endo-Konfiguration von IIIa erlaubt deshalb den Schluß, daß die Ursache der beträchtlich erniedrigten Aktivierungsenergie für die intramolekulare Cycloaddition im Fehlen des 3-Substituenten zu suchen ist (H in IIIa gegenüber Phenyl bzw. Methoxycarbonyl in Ia bzw. Ib). Ein solcher 3-Substituent R² wird die Bildung des Tetracyclus II durch Transannularspannung mit 7-H erschweren. Ein zumindest partiell wirkender Hoffmann-Günther-Effekt⁷⁾ (Phenyl bzw. Methoxycarbonyl als effektive Acceptoren) kann nicht ausgeschlossen werden⁸⁾.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt 540/3), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Bayer AG unterstützt.



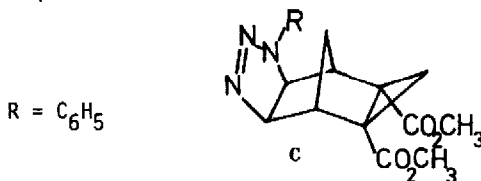
60 MHz-NMR-Spektren der Stereoisomerenpaare V, VI, VII und VIII

- 1) Kleine Ringe: XIX. Mitteilung. XVIII. Mitteil.: H.-D. Martin und M. Hekman, Angew. Chem. **88**, 447 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **15**, 431 (1976).
- 2) H.-D. Martin, Chem. Ber. **107**, 447 (1974) und dort zitierte Literatur; M. S. Newman und M. C. Van der Zwan, J. Org. Chem. **39**, 761 (1974); T. Toda, K. Nakano, A. Yamae und T. Mukai, Tetrahedron **31**, 1597 (1975); D. Kaufmann und A. de Meijere, Tetrahedron Lett. **1974**, 3831; R. Bloch und M. Bortolussi, Tetrahedron Lett. **1976**, 309; R. B. Kinneil und P. K. Freeman, Tetrahedron Lett. **1973**, 4803; R. D. Miller und D. L. Dolce, Tetrahedron Lett. **1973**, 4403; C. W. Jefford, J. Mareda, J.-C. E. Gehret, nT. Kabengele, W. D. Graham und U. Burger, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 2585 (1976).
- 3) D. T. Longone und D. M. Stehouwer, Tetrahedron Lett. **1970**, 1017.
- 4) $^1\text{H-NMR}$ von IV (CCl_4): $\tau = 2.60\text{--}3.30$ (m, aromatisch), $7.40\text{--}8.90$ (m, CH_2 , CH). Schmp. $87,5^\circ\text{C}$.
- 5) H.-D. Martin, Chem. Ber. **107**, 477 (1974), Fußnote 36. U. a. zeigen folgende Verbindungen dieses Verhalten:



R,R	R ₁	R ₂
H,H	Phenyl	Phenyl
-O-	Phenyl	Phenyl
-CH ₂ -	Phenyl	Phenyl
H,H	Phenyl	COOCH ₃

- 6) K. Tori und M. Ohtsuru, J.C.S. Chem. Commun. **1966**, 886; R. I. Kagi und B. L. Johnson, Aust. J. Chem. **28**, 2207 (1975); C. W. Jefford, J.-C. E. Gehret, J. Mareda, nT. Kabengele, W. D. Graham und U. Burger, Tetrahedron Lett. **1975**, 823.
- Instruktiv ist auch das Spektrum des Diesters C, in welchem die ^5J -Kopplung nicht vorhanden ist. Cyclopropyl-AB-Quartett: $\tau = 7.86, 7.96, 8.15, 8.26$ ($J = 7.0$ Hz).



- 7) R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. **1970**, 2907; H. Günther, Tetrahedron Lett. **1970**, 5173; H. Günther, W. Peters und R. Wehner, Chem. Ber. **106**, 3683 (1973); G. E. Hall und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 2203 (1971); E. Ciganek, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 2207 (1971); F.-G. Klärner, Tetrahedron Lett. **1974**, 19; G. Murkherjee-Müller, T. Winkler, J. Zsindely und H. Schmid, Helv. Chim. Acta **59**, 1763 (1976).
- 8) Eine ähnliche Abhängigkeit der thermischen Dreiringöffnung von der H-, C₆H₅- bzw. COOR-Substitution wurde bei Tricyclohexanen beobachtet: C. D. DeBoer, D. H. Wadsworth und W. C. Perkins, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 861 (1973).