

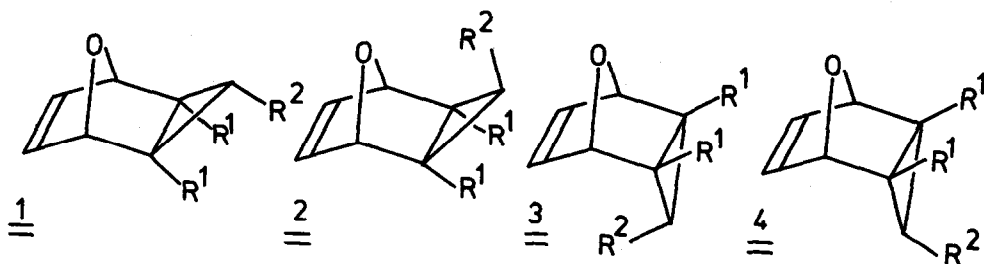
STEREOMUTATIONEN UND $[2\pi+2\sigma]$ THERMOCYCLOADDITIONEN DER DIELS-ALDER-ADDUKTE
VON DIPHENYLCYCLOPROPENESTER MIT CYCLOPENTADIEN UND FURAN.
SYNTHESE HOMOLOGER OXAQUADRICYCLANE ¹⁾

Hans-Dieter Martin*, Lydia Kaudy und Dieter Stusche
Institut für Organische Chemie der Universität, D-87 Würzburg, Am Hubland

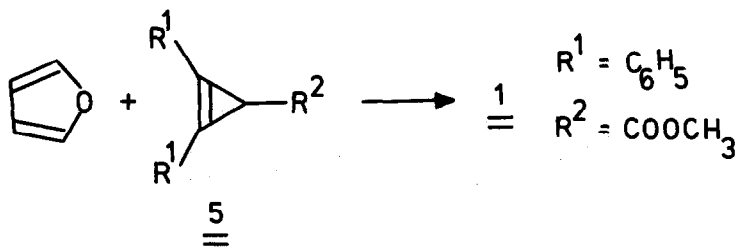
(Received in Germany 4 August 1977; received in UK for publication 12 August 1977)

Diels-Alder-Reaktionen mit Furan als Dienkomponente und Cyclopropenen als dienophilem Partner beanspruchen aus zwei Gründen Interesse. Der eine betrifft die schwer vorausschaubare Stereoselektivität dieser Reaktion ²⁾, da einerseits Furanadditionen aufgrund rasch ablaufender Rückspaltungen der thermodynamischen Kontrolle unterliegen können, andererseits Cyclopropene nicht immer dem endo-Prinzip gehorchen müssen ^{3,4)}. Zum andern sind die Cycloaddukte als potentielle Reaktanten intramolekularer $[2\pi+2\sigma]$ -Cycloadditionen ⁵⁾ - vermutlich konkurrierend zur Retro-Diels-Alder-Spaltung - aufzufassen. Wir berichten hier über die Reaktion zwischen Furan und Diphenylcyclopropenester und einen neuen Zugang zu tetracyclischen Dicyclopropyläthern.

Vier stereoisomere Addukte 1 bis 4 sind zwischen dem Cyclopropenderivat 5 und Furan denkbar.

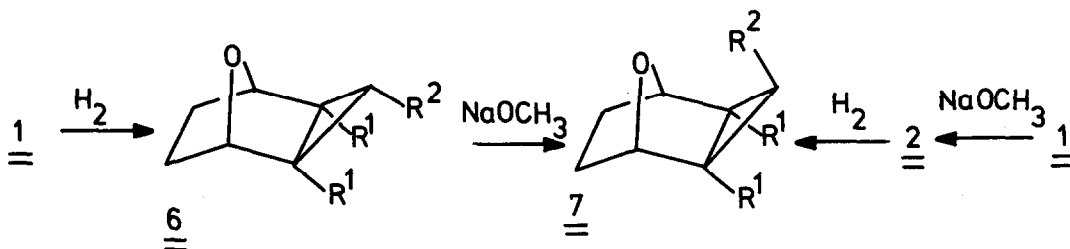


Bei 110 °C bildet sich ein 1:1-Addukt, dem die Struktur 1 (Schmp. 108-109 °C) zugeordnet wird.

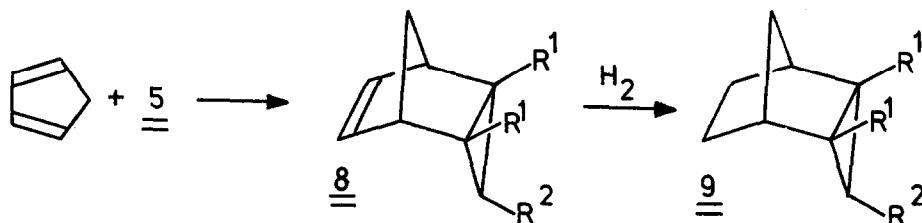


In der endo-Konfiguration 4 sollte das Cyclopropylproton dem abschirmenden Einfluß der Doppelbindung ausgesetzt sein, es würde deshalb nach Hydrierung eine paramagnetische Verschiebung erfahren ⁶⁾. Tatsächlich beobachtet man jedoch in 6 (Schmp. 117-118 °C) eine Hochfeldverschiebung von 0.4 ppm. Sterische Gründe sowie die Invarianz der Estersignale gegenüber Hydrierung können als Argument gegen 3 angesehen werden.

Behandelt man 1 mit Natriummethanolat, so entsteht das Isomer 2 (Schmp. 135-137 °C), das zu 7 (Schmp. 142-146 °C) hydriert werden kann. 7 entsteht auch bei Basenbehandlung von 6.

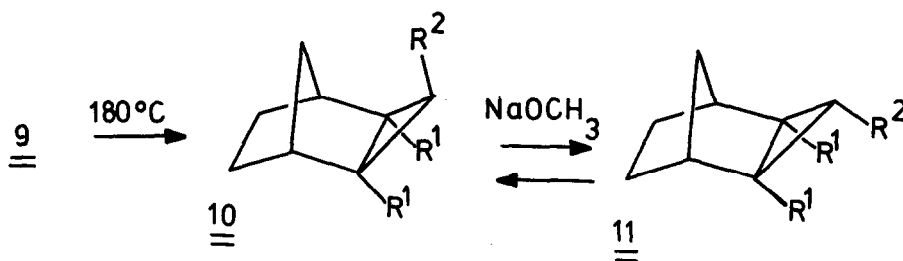


Wichtige Hilfestellung bei der Strukturzuordnung geben die Signale der Cyclopropyl- und Esterprotonen sowie die am Cyclopentadienaddukt 8 ⁶⁾ gewonnenen Resultate.



Wie früher schon gezeigt wurde, sind endo,exo-Isomerisierungen thermisch realisierbar ⁵⁾. Erhitzen von 9 ⁶⁾ liefert das Isomer 10 (Schmp. 165 °C), das notwendigerweise die Estergruppe in trans-Position zu den Phenylringen trägt. Bei der Behandlung von 10 mit NaOCH₃ entsteht ein Gleichgewichtsgemisch (etwa 1:1) aus 10 und dem epimeren 11 (Schmp. 115-117 °C). Wichtige Informationen können dem Vergleich der Ester- und Cyclopropylprotonen von 1,6,2

und 7 mit 9, 10 und 11 entnommen werden.



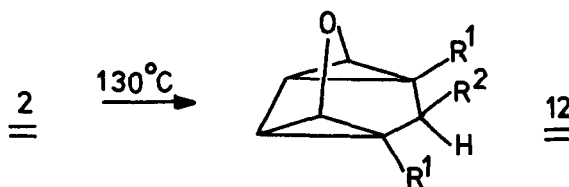
	<u>1</u>	<u>6</u>	<u>2</u>	<u>7</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	
Cyclopropyl-H	3.40	3.00	2.75	1.80	2.80	2.00	2.80	δ (ppm)
OCH ₃	3.30	3.30	3.70	3.70	3.40	3.80	3.25	δ (ppm)

- Das zu den Phenylgruppen cis-ständige Cyclopropylproton in 10 ist deutlich abgeschirmt (0.8 ppm) gegenüber der trans-Stellung in 9 oder 11.
- Die OCH₃-Protonen von 9 und 11 erscheinen in cis-Position bei vergleichsweise höherem Feld als die entsprechenden Protonen der trans-Verbindung 10.
- Bei den Furanaddukten 1 und 6 mit cis-ständiger Methoxycarbonylgruppe erscheint die OCH₃-Resonanz bei höherem Feld als bei den trans-Isomeren 2 und 7.
- Das Cyclopropylproton der Furanaddukte ist in der trans-Position (1 und 6) stärker entschirmt als in der epimeren cis-Stellung (2 und 7).
- Während bei dem endo-Paar 8/9 Hydrierung der Doppelbindung eine Tieffeldverschiebung des Cyclopropylprotons um 0.5 ppm zur Folge hat, verursacht der Wegfall der Doppelbindung in den exo-Addukten 1/6 und 2/7 eine diamagnetische Verschiebung um 0.4 bzw. 0.95 ppm. Es ist also besonders die exo,anti-Position (in bezug auf die O-Brücke) des Cyclopropylprotons, in welcher das Vorhandensein der π-Bindung auffallend stark registriert wird.
- Der Einfluß des Brückensauerstoffs geht aus folgendem Vergleich hervor. In 7 und 10 befindet sich das Cyclopropylproton in sehr ähnlicher Umgebung (1.80 und 2.00 ppm). Isomerisierung in die epimeren Position führt zu 6 bzw. 11 mit $\Delta\delta_{7 \rightarrow 6} = 1.20$ ppm bzw. $\Delta\delta_{10 \rightarrow 11} = 0.80$ ppm. Offensichtlich übt das Sauerstoffatom, verglichen mit der Methylengruppe, einen entschirmenden Einfluß aus ⁷⁾.

Aus der basenkatalysierten Gleichgewichtseinstellung zwischen 10 und 11 kann gefolgert werden, daß die sterischen Wechselwirkungen der Methoxycarbonylgruppe mit den beiden cis-ständigen Phenylringen in 11 denen vergleichbar sind, die die Estergruppe in 10 durch die CH₂-Brücke erfährt. Bei Abwesenheit der beiden Phenylgruppen ist die exo,anti-Position

der Estergruppe deutlich bevorzugt ⁸⁾. Unter der gerechtfertigten Annahme, daß der Raumbedarf des O-Atoms geringer ist als der der CH₂-Gruppe, wird man für das Gleichgewicht 1/2 oder 6/7 eine deutliche Bevorzugung der exo,syn-Position für die Estergruppe erwarten, in Einklang mit den Experimenten, die eine vollständige Umwandlung von 1 bzw. 6 zu 2 bzw. 7 bei Methanolatbehandlung anzeigen.

Erhitzt man den Ester 1 (2h, 160 °C), so tritt vollständige Retro-Diels-Alder-Spaltung zu Furan und 5 ein. Ester 2 hingegen isomerisiert bei 130 °C zu dem Oxaquadricyclanhomologen 12 (Schmp. 107-108 °C).



Das thermisch so unterschiedliche Verhalten der Epimeren 1 und 2 wird verständlich, wenn man sich die Geometrie des Übergangszustands der Cycloreversion vor Augen hält. In 1 ist gemäß dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität dieser Übergangszustand problemlos zu bilden, in 2 wird die sterische Hinderung mit der Methoxycarbonylgruppe zu groß, die intramolekulare Thermo-[2π+2σ]-Cycloaddition ⁵⁾ kann nun wirksam konkurrieren.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- 1) "Kleine Ringe", 22. Mitteilung - 21. Mitteilung: H. Prinzbach, G. Sedelmeier u. H.-D. Martin, *Angew. Chem.* 89, 111 (1977).
- 2) M.A. Battiste u. C.T. Sprouse, *Tetrahedron Lett.* 1970, 4661; M.P. Cava u. K. Narasimhan, *J. Org. Chem.* 36, 1419 (1971); R. Breslow, G. Ryan u. J.T. Groves, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 988 (1970); D.C.F. Law u. S.W. Tobey, ebenda 90, 2376 (1968); R.M. Magid u. S.E. Wilson, *J. Org. Chem.* 36, 1775 (1971).
- 3) K. Alder u. G. Stein, *Angew. Chem.* 50, 510 (1937); J.G. Martin u. R.K. Hill, *Chem. Rev.* 61, 537 (1961); J. Sauer, *Angew. Chem.* 79, 76 (1967).
- 4) K.B. Wiberg u. W.J. Bartley, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 3796 (1963); R. Sustmann u. G. Binsch, *Mol. Phys.* 20, 9 (1971).
- 5) H.-D. Martin, *Chem. Ber.* 107, 477 (1974); C. Heller u. H.-D. Martin, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4329.
- 6) M. Battiste, *Tetrahedron Lett.* 1964, 3795.
- 7) L. Ghosez, P. Laroche u. G. Slinckx, *Tetrahedron Lett.* 1967, 2767.
- 8) S.C. Clarke u. B.L. Johnson, *Tetrahedron* 24, 5067 (1968).