

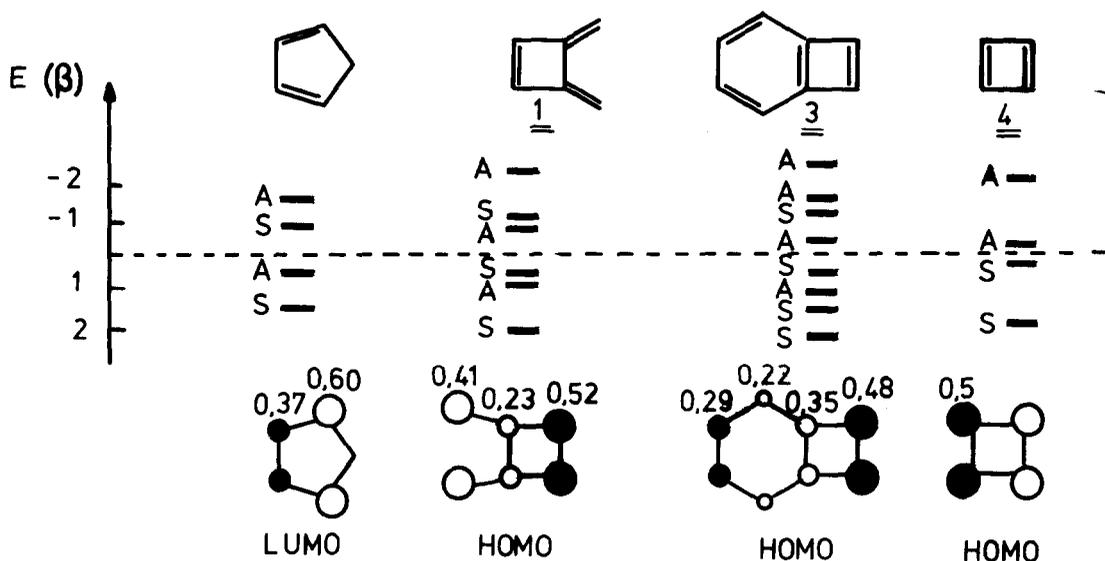
DIE ENDO-REGEL  
SEPARIERUNG STERISCHER UND ELEKTRONISCHER EFFEKTE BEI  
DIELS-ALDER-REAKTIONEN VON CYCLOBUTENEN<sup>1)</sup>

Hans-Dieter Martin<sup>+</sup>, Rüdiger Iden und Hans-Joachim Schiwiek  
Institut für Organische Chemie der Universität, D-87 Würzburg, Am Hubland

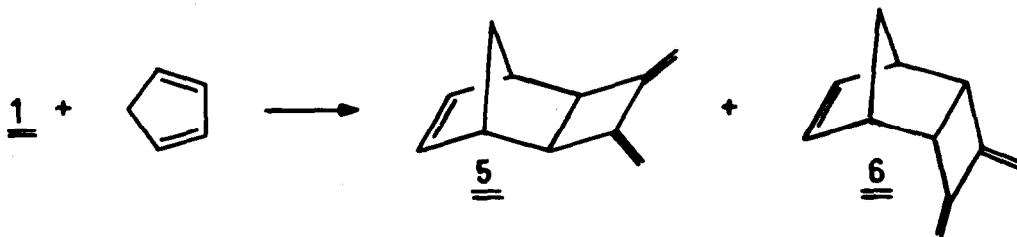
Die Tendenz konjugierter Olefine, mit Cyclopentadien bevorzugt das endo-konfigurierte Addukt zu bilden, wurde von Alder und Stein erkannt<sup>2)</sup>. Für diese Reaktionsweise wurden mehrfach Deutungen angeboten<sup>3)</sup>. Auch Cyclobutene addieren in der Regel nach dem endo-Prinzip<sup>4)</sup>, es sei denn, sterische Hinderung begünstigt die exo-Addition<sup>5)</sup>. Die ausschließliche endo-Lenkung von Cyclobutadienen<sup>6)</sup> wurde mit sekundären Wechselwirkungen erklärt<sup>3)</sup>. Unklar blieb bislang, inwieweit die endo-Orientierung von Cyclobutadienen und Cyclobutenen auch durch spezifische exo-Repulsion im Übergangszustand gesteuert wird, und in welchem Verhältnis diese mögliche exo-Destabilisierung zu einer durch  $\pi, \pi$ - oder  $\pi$ , Alkyl-Wechselwirkung verursachten endo-Stabilisierung steht.

Wir berichten hier über Diels-Alder-Reaktionen mit den beiden Cyclobutenen 3,4-Dimethylcyclobuten (1) und Thieten-1,1-dioxid (2), die eine Antwort auf dieses Problem geben können.

1 ist eine planare Molekel<sup>7)</sup>, und vom  $\pi$ -System herrührende sterische Wechselwirkungen sind denen des Benzocyclobutadiens (3) oder des Cyclobutadiens (4) vergleichbar. Diese Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich jedoch in einem für Cycloadditionen sehr wichtigen Aspekt: Die Knotenfläche in den Frontier-Orbitalen verschiebt sich von der Mitte des Vierrings (in 4) zu den Vierringatomen hin (in 3 und besonders in 1). Die sekundären attraktiven Wechselwirkungen<sup>8)</sup> in den Übergangszuständen mit Cyclopentadien werden deshalb folgendermaßen abgestuft sein: 1 < 3 < 4. Wenn diese Attraktionen für die endo-Orientierung von 3 und 4 hauptsächlich verantwortlich sind, könnte sich dies bei 1 derart äußern, daß der exo-Anteil schon beobachtbar wird.

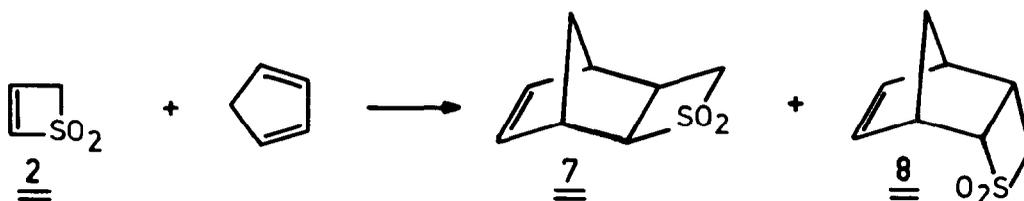


1 reagiert schon bei Raumtemperatur mit Cyclopentadien zu einem 1:1-Gemisch der beiden Stereoisomeren 5 und 6, die mit N-Phenyltriazolindion kristalline Addukte bilden. [Addukt von 5: Schmp. = 184 °C, Addukt von 6: Schmp. = 178 °C]. Der Strukturbeweis von 5 bzw. 6 gründet sich auf die NMR-Spektren [5:  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.15 - 1.85$  ("AB"-q,  $J = 9.0$  Hz; 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.62 (m; 2 H, allylisch), 2.85 (m; 2 H, allylisch), 4.79 (s; 2 H, olefinisch), 5.20 (d;  $J = 1.0$  Hz; 2 H, olefinisch), 6.14 ("t"; 2 H, olefinisch). 6:  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.05 - 1.70$  ("AB"-q,  $J = 10.0$  Hz; 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.90 (m; 2 H, allylisch), 3.05 (m; 2 H, allylisch), 4.52 (s; 2 H, olefinisch), 4.90 (s; 2 H, olefinisch), 5.89 ("t"; 2 H, olefinisch)] und auf die unabhängige Synthese von 5<sup>9</sup>). Damit ist gezeigt, daß die sekundären Wechselwirkungen tatsächlich von der Größe des Atomorbital-Koeffizienten abhängen und in 1 keine Rolle mehr spielen.

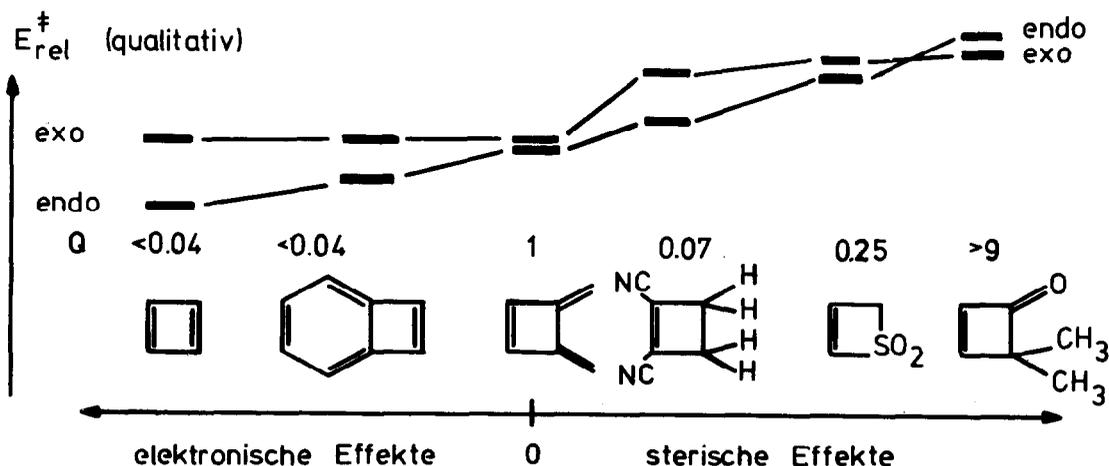


Inwieweit sterische Faktoren die endo, exo-Orientierung bestimmen, sollte mit 2 überprüft werden. Da der Raumbedarf der  $\text{SO}_2$ -Gruppe zwischen dem der  $\text{CH}_2$ - und  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe liegt, würde man für das Verhältnis  $Q = \text{exo/endo}$  folgende Reihenfolge erwarten:  $Q$  (Cyclobuten) <  $Q$  (2) <  $Q$  (3,3-Dimethylcyclobuten). Dies folgt aus der am Modell leicht zu erkennenden Tatsache, daß mit zunehmender

Raumbeanspruchung der Ringatome des Cyclobutens die relative Stabilität des exo-Übergangszustandes zunimmt. 1,2-disubstituierte Cyclobutene bevorzugen in der Regel die endo-Orientierung<sup>4)</sup> (1,2-Dicyanocyclobuten:  $Q = \text{exo/endo} = 0.07$ ), 4,4-Dimethylcyclobuten-3-on bildet nahezu ausschließlich das exo-Addukt<sup>10)</sup>. 2 addiert sich bei 110 °C unter Bildung eines Stereoisomerengemisches aus 7 und 8 an Cyclopentadien:  $Q = \text{exo/endo} = 0.25$ . [7: Schmp. = 21-24 °C<sup>11)</sup>], <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.66$  (m; 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.19 (AB-d,  $J = 10.3$  Hz; 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.35 (m; 1 H, CH), 3.05 (m; 1 H, allylisch), 3.35 (m; 1 H, allylisch), 3.37 (m; 1 H, CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>), 3.92 (m; 1 H, CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>), 4.08 (m; 1 H, CHSO<sub>2</sub>), 6.10 - 6.40 (m; 2 H, olefinisch). 8: Schmp. = 51 - 52 °C, <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.44$  (AB-d,  $J = 9.0$  Hz; 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.85 (m; 1 H, CH<sub>2</sub>), 3.00 (m; 2 H, CH), allylisch, Vierring), 3.34 (m; 2 H, CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>, allylisch), 3.80 (m; 1 H, CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>), 4.75 (m; 1 H, CHSO<sub>2</sub>), 6.25 (m; 1 H, olefinisch), 6.42 (m; 1 H, olefinisch)].

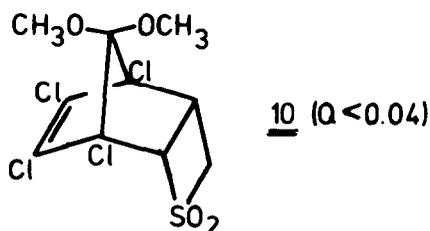


Dieser Befund deckt sich mit der Erwartung und zeigt, daß das exo, endo-Verhältnis bei Cyclobutenen im wesentlichen von der relativen Destabilisierung durch sterische Repulsion bestimmt wird (der endo-Übergangszustand reagiert empfindlicher auf sterisch anspruchsvolle Gruppen innerhalb des Vierrings) und daß bei Cyclobutadienen andererseits die relative sekundäre Stabilisierung ausschlaggebend ist<sup>12)</sup>. Den Bezugspunkt auf dieser Skala nimmt 1 ein, dessen endo-Übergangszustand elektronisch praktisch nicht stabilisiert und dessen exo-Übergangszustand sterisch nicht destabilisiert ist. Es bildet deshalb gleiche Mengen an beiden Isomeren.



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF-AG für ihre Unterstützung, dem Rechenzentrum der Universität Würzburg für Rechenzeit.

- 1) 27. Mitteil. in der Reihe: Kleine Ringe; 26. Mitteil.: H.-D.Martin u. M.Hekman, Chem. Ber. in Druck.
- 2) K.Alder u. G.Stein, Angew. Chem. 50, 510 (1937)
- 3) R.Hoffmann u. R.B.Woodward, J. Am. Chem. Soc. 87, 4388 (1965); L.Salem, ebenda 90, 553 (1968); R.Sustmann u. G.Binsch, Mol. Phys. 20, 9 (1971); M.J.S.Dewar, Tetrahedron Suppl. 8, 75 (1967); W.C.Herndon u. L.H.Hall, Tetrahedron Lett. 1967, 3095; K.N.Houk, ebenda 1970, 2621.
- 4) D.Belluš, K.v.Bredow, H.Sauter u. C.D.Weis, Helv. Chim. Acta 56, 3004 (1973)
- 5) D.W.Jones, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 199; D.W.Jones u. G.Kneen, ebenda 1973, 420; C.M.Anderson, I.W.McCay u. R.N.Warrener, Tetrahedron Lett. 1970, 2735.
- 6) M.P.Cava u. M.J.Mitchell, J. Am. Chem. Soc. 81, 5409 (1959); H.E.Simmons, ebenda 83, 1657 (1961); L.Watts, J.D.Fitzpatrick u. R.Pettit, ebenda 88, 623 (1965).
- 7) A.Skancke, Acta Chem. Scand. 22, 3239 (1968).
- 8) Die sekundären Wechselwirkungen vom Hoffmann-Woodward-Typ<sup>3)</sup> und Dewar-Salem-Typ<sup>3)</sup> entarten in den Übergangszuständen der Cyclobutene 1 - 3 und werden identisch.
- 9) H.-D.Martin, S.Kagabu u. H.-J.Schiwek, Tetrahedron Lett. 1975, 3311.
- 10) T.R.Kelly u. R.W.McNutt, Tetrahedron Lett. 1975, 285.
- 11) 7 enthält auch nach GC-Abtrennung stets etwas 8 (ca. 8 %).
- 12) Eine Einflußnahme auf Q ist nicht nur durch Variation im Cyclobuten-Partner, sondern auch durch strukturelle Veränderung in der Dien-Komponente zu erreichen. Furan addiert 2 zum *exo*-Addukt 9 [<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.60 (m; 1 H, CH), 3.40 - 4.40 (m; 3 H, α-SO<sub>2</sub>), 4.97 (m,eng; 1 H, CH-O), 5.36 (m eng; 1 H, CH-O), 6.35 (m; 2 H, olefinisch)]<sup>13)</sup>. Tetrachlorcyclopentadienondimethylketal bildet mit 2 das *endo*-Addukt 10 [<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.10 - 4.30 (m; 3 H, CH, CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>), 3.53 (s; 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.56 (s; 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.10 (d; 1 H, CHSO<sub>2</sub>). Schmp. 153 - 154 °C].



- 13) D.C.Dittmer, K.Ikura u. J.M.Bolquist, J. Org. Chem. 37, 225 (1972).