

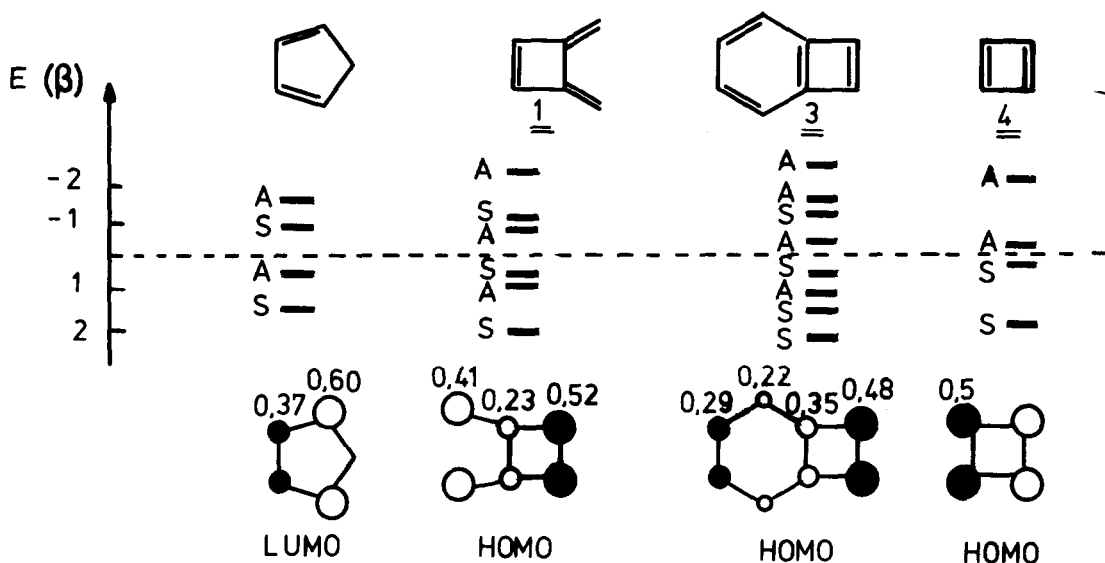
DIE ENDO-REGEL
SEPARIERUNG STERISCHER UND ELEKTRONISCHER EFFEKTE BEI
DIELS-ALDER-REAKTIONEN VON CYCLOBUTENEN¹⁾

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

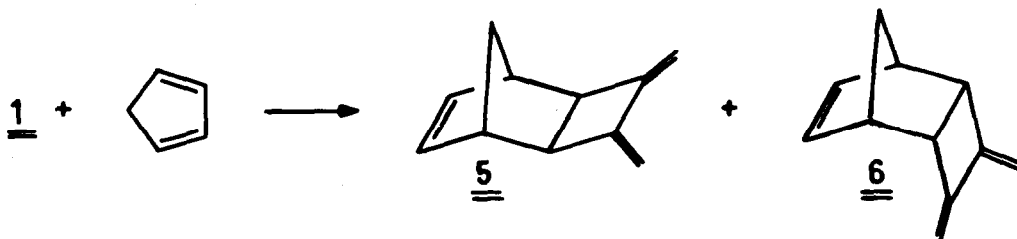
Die Tendenz konjugierter Olefine, mit Cyclopentadien bevorzugt das endo-konfigurierte Addukt zu bilden, wurde von Alder und Stein erkannt²⁾. Für diese Reaktionsweise wurden mehrfach Deutungen angeboten³⁾. Auch Cyclobutene addieren in der Regel nach dem endo-Prinzip⁴⁾, es sei denn, sterische Hinderung begünstigt die exo-Addition⁵⁾. Die ausschließliche endo-Lenkung von Cyclobutadienen⁶⁾ wurde mit sekundären Wechselwirkungen erklärt³⁾. 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 π, π - oder π , 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 Molekel⁷⁾, und vom π -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 Wechselwirkungen⁸⁾ 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.

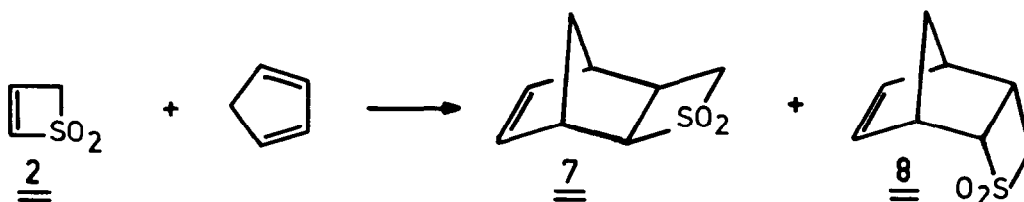


1 reagiert schon bei Raumtemperatur mit Cyclopentadien zu einem 1:1-Gemisch der beiden Stereoisomeren 5 und 6, die mit N-Phenyltriazolindion kristalline Addukte bilden. [Addukt von 5: Schmp. = 184 °C, Addukt von 6: Schmp. = 178 °C]. Der Strukturbeweis von 5 bzw. 6 gründet sich auf die NMR-Spektren [5: $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 1.15 - 1.85 ("AB"-q, J = 9.0 Hz; 2 H, 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, CCl_4): δ = 1.05 - 1.70 ("AB"-q, J = 10.0 Hz; 2 H, 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 5⁹). Damit ist gezeigt, daß die sekundären Wechselwirkungen tatsächlich von der Größe des Atomorbital-Koeffizienten abhängen und in 1 keine Rolle mehr spielen.

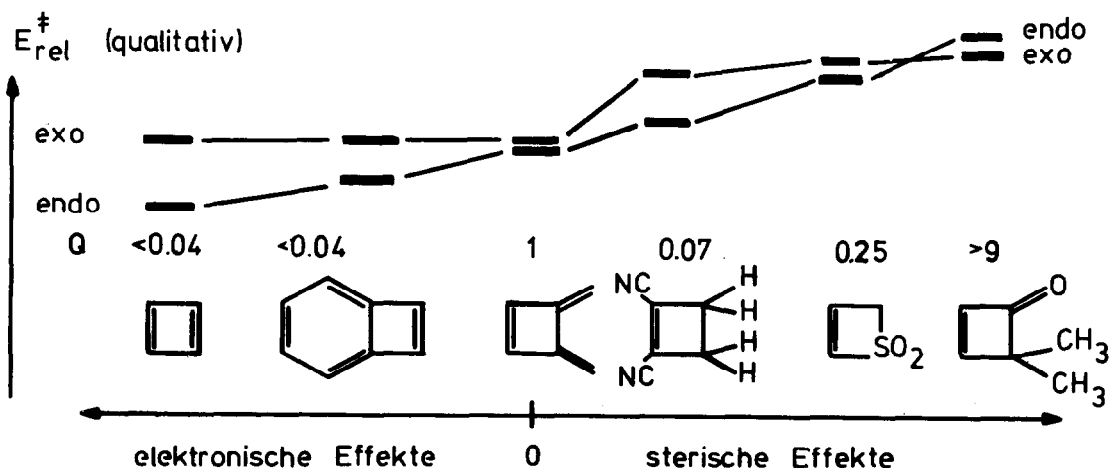


Inwieweit sterische Faktoren die endo, exo-Orientierung bestimmen, sollte mit 2 überprüft werden. Da der Raumbedarf der SO_2 -Gruppe zwischen dem der CH_2 - und $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe liegt, würde man für das Verhältnis $Q = \text{exo/endo}$ folgende Reihenfolge erwarten: Q (Cyclobuten) < 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-Orientierung⁴⁾ (1,2-Dicyanocyclobuten: $Q = \text{exo/endo} = 0.07$), 4,4-Dimethylcyclobuten-3-on bildet nahezu ausschließlich das exo-Addukt¹⁰⁾. 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 °C¹¹⁾], ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.66$ (m; 1 H, CH₂), 2.19 (AB-d, $J = 10.3$ Hz; 1 H, CH₂), 2.35 (m; 1 H, CH), 3.05 (m; 1 H, allylisch), 3.35 (m; 1 H, allylisch), 3.37 (m; 1 H, CH₂SO₂), 3.92 (m; 1 H, CH₂SO₂), 4.08 (m; 1 H, CHSO₂), 6.10 - 6.40 (m; 2 H, olefinisch). 8: Schmp. = 51 - 52 °C, ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.44$ (AB-d, $J = 9.0$ Hz; 1 H, CH₂), 1.85 (m; 1 H, CH₂), 3.00 (m; 2 H, CH, allylisch, Vierring), 3.34 (m; 2 H, CH₂SO₂, allylisch), 3.80 (m; 1 H, CH₂SO₂), 4.75 (m; 1 H, CHSO₂), 6.25 (m; 1 H, olefinisch), 6.42 (m; 1 H, olefinisch)].

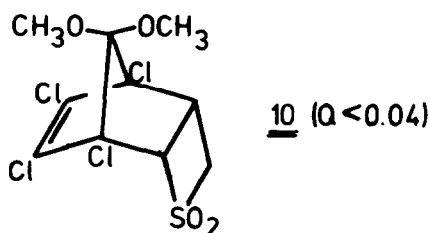
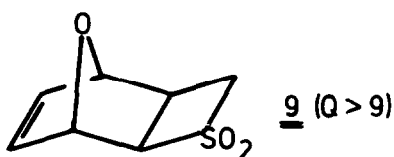


Dieser Befund deckt sich mit der Erwartung und zeigt, daß das exo, endo-Verhältnis bei Cyclobutenen im wesentlichen von der relativen Destabilisierung durch sterische Repulsion bestimmt wird (der endo-Übergangszustand reagiert empfindlicher auf sterisch anspruchsvolle Gruppen innerhalb des Vierrings) und daß bei Cyclobutadienen andererseits die relative sekundäre Stabilisierung ausschlaggebend ist¹²⁾. 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-Typ³⁾ und Dewar-Salem-Typ³⁾ 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 [¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 2.60 (m; 1 H, CH), 3.40 - 4.40 (m; 3 H, α-SO₂), 4.97 (m,eng; 1 H, CH-O), 5.36 (m eng; 1 H, CH-O), 6.35 (m; 2 H, olefinisch)]¹³⁾. Tetrachlorcyclopentadienondimethylketal bildet mit 2 das *endo*-Addukt 10 [¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 3.10 - 4.30 (m; 3 H, CH, CH₂SO₂), 3.53 (s; 3 H, OCH₃), 3.56 (s; 3 H, OCH₃), 5.10 (d; 1 H, CHSO₂). Schmp. 153 - 154 °C].



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