

CYCLOBUTENDION UND METHYLENCYCLOBUTENON. SYNTHESE, DIENOPHILE REAKTIVITÄT UND EXO,
 ENDO-SELEKTIVITÄT¹⁾

Hans-Dieter Martin*, Alfred Oftring, Rüdiger Iden,
 Evelyn Schwichtenberg und Hans-Joachim Schiwiek

Institut für Organische Chemie I der Universität,
 Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf

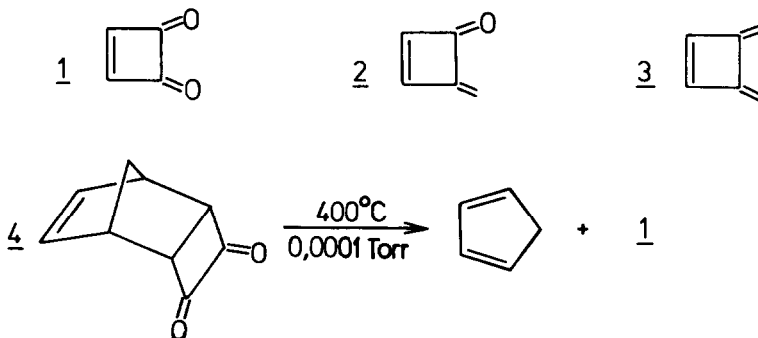
A new synthesis of cyclobutenedione and methylenecyclobutenone and
 their reactions with 1,3-dienes are described.

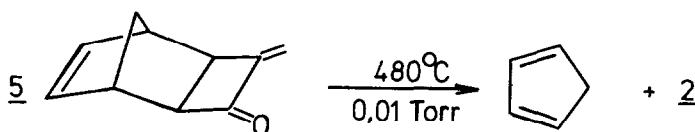
Cyclobutendion 1, das Chinon des Cyclobutadiens, und Methylenecyclobutenon 2 sollten eine sowohl durch Ringspannung als auch durch induktive und Resonanzeffekte beträchtlich aktivierte Doppelbindung enthalten und sich als reaktive Partner bei Cycloadditionsreaktionen erweisen. Wir berichten hier über eine neue Darstellungsmethode von 1, die gegenüber dem bislang verwendeten Verfahren²⁾ den Vorteil aufweist, wesentlich höhere Ausbeuten zu liefern und nicht in Gegenwart von Wasser zu arbeiten. 2 läßt sich auf ähnliche Weise erzeugen.

In Analogie zur Darstellung des Dimethylenecyclobutens 3³⁾ erweisen sich die Tricyclen 4 und 5⁴⁾ als thermisch labil und liefern bei der Gasphasenpyrolyse in guten Ausbeuten 1 und 2.

Aufgrund der größeren Flüchtigkeit läßt sich das neben 1 gleichzeitig gebildete Cyclopentadien in der Thermolyseapparatur bereits quantitativ entfernen, es hinterbleibt analysenreines 1 [Schmp. 40°C (Lit.²⁾ 40-41°C); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.70; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 189.7 (¹J_{C,H} = 185.8 Hz, ²J_{C,H} = 6.6 Hz), 197.7; UV (Ether): 340 nm(20), 214 nm(3680); E_{1/2}(CV) = -1.75 V (DMF, Bu₄NBF₄, Ag/AgCl)]

Die dienophile Reaktivität von 1 zeigt sich in der spontanen Addition an Cyclopentadien, 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)cyclopentadien, Dimethylfulven und 3,4-Dimethoxyfuran. Anthracen addiert unter AlCl₃-Katalyse. 2 verhält sich z.T. ähnlich.



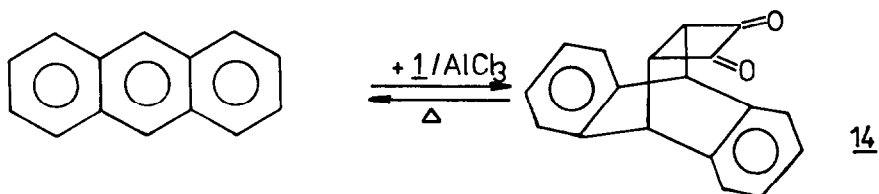
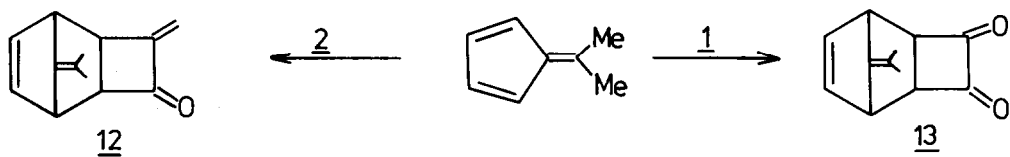
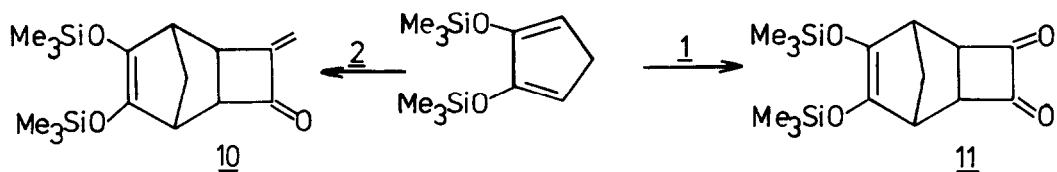
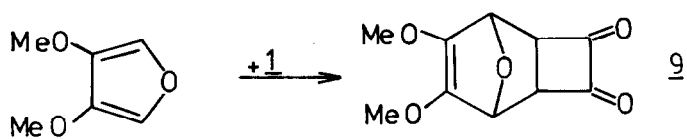
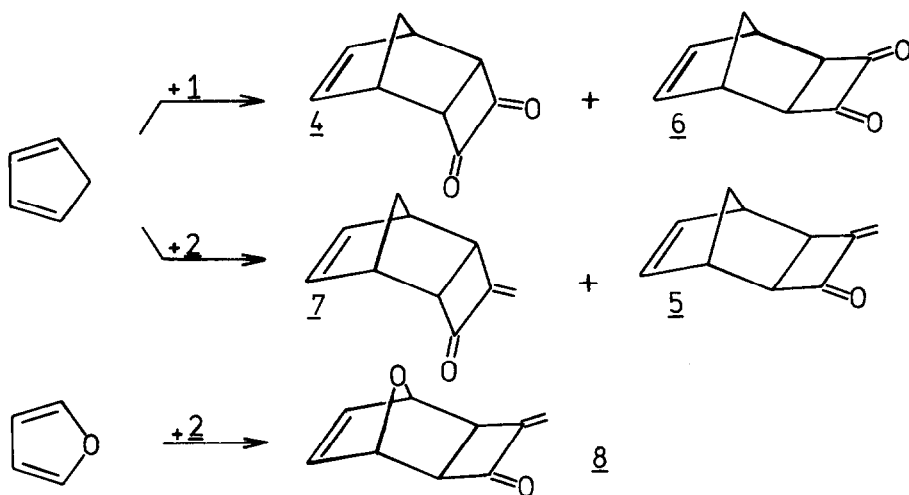


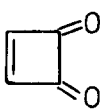
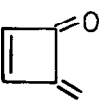
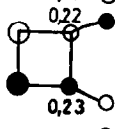
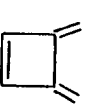
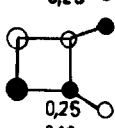
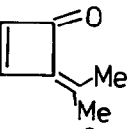
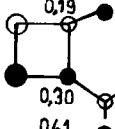
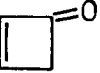
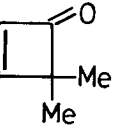
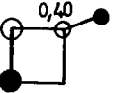
4, 5 und 6 sind unabhängig dargestellt worden⁴⁾. Bei der Reaktion von Cyclopentadien mit 1 entstehen 4 und 6 im Verhältnis $\frac{4}{6} = 1/5$ (CCl_4), $1/5$ (Benzol), $1/4$ (CHCl_3), $1/3$ (CH_3CN). 7 und 5 werden bei -50°C im Verhältnis $\frac{7}{5} = 10/9$ (CHCl_3) gebildet [7: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): $\delta = 1.50$ (m, H-9a), 1.79 (m, H-9s), 3.21 (m, H-1, H-6), 3.36 (m, H-5), 3.68 (m, H-2), 4.95 (d, $=\text{CH}_2$), 5.61 (d, $=\text{CH}_2$), 6.05 (t, H-7, H-8)] .

Für die Addukte 8 - 13 wird aufgrund der spektroskopischen Daten die exo-Struktur angenommen [8: Schmp. 85°C , $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): $\delta = 3.04$ (d von dd, H-5), 3.23 (d, H-2), 5.15 (d, H-6), 5.18 (dd, $=\text{CH}_2$), 5.28 (d, H-1), 5.76 (dd, $=\text{CH}_2$), 6.40 (dd, $-\text{CH}=\text{}$), 6.55 (dd, $-\text{CH}=\text{}$). 9: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): $\delta = 3.70$ (s, OCH_3), 3.85 (s, H-2, H-5), 5.40 (s, H-1, H-6). 10: $\delta = 0.22$ (s, CH_3), 1.46 (m, CH_2), 2.83 (m, H-6), 2.96 (m, H-1), 3.26 (m, H-5), 3.46 (dd, H-2), 5.06 (d, $=\text{CH}_2$), 5.69 (d, $=\text{CH}_2$). 11: Schmp. 84°C , $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): $\delta = 0.35$ (s, CH_3), 1.20-1.83 (m, CH_2), 3.45 (s, $\alpha\text{-CO}$), 3.78 (s, H-1, H-6). 12: Schmp. 53°C , $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): $\delta = 1.46$, 1.50 (s, CH_3), 2.87 (m, H-5), 3.10 (dd, H-2), 3.53 (m, H-6), 3.65 (m, H-1), 5.03 (d, $=\text{CH}_2$), 5.60 (d, $=\text{CH}_2$), 6.38 (m, $-\text{CH}=\text{}$). 13: Schmp. 55°C , $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): $\delta = 1.50$ (s, CH_3), 3.35 (s, $\alpha\text{-CO}$), 3.93 (t, H-1, H-6), 6.45 (t, $-\text{CH}=\text{}$)] .

Das hellrote Anthracenaddukt 14 läßt sich auch unabhängig aus dem Maleinsäureanhydrid-Anthracen-Addukt synthetisieren [14: Schmp. $204\text{--}205^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): $\delta = 3.87$ (t, $\alpha\text{-CO}$), 4.95 (t, CH), 7.05-7.60 (m, Aromat)] . 14 ist thermisch labil, unter ähnlichen Bedingungen wie oben bei 3 angegeben spaltet es zu Anthracen und 1, letzteres wird in 15% Ausbeute isoliert.

Das exo/endo-Verhältnis bei der Addition von 1 und 2 ist von Interesse im Hinblick auf die Ursachen der Alderschen endo-Regel⁵⁾. Die unselektive Addition von 3 an Cyclopentadien (exo/endo = 1 : 1) wurde mit dem für sekundäre Wechselwirkungen zu ungünstigen, kleinen Atomorbitalkoeffizienten (MNDO : 0.25) im Frontierorbital von 3 gedeutet⁵⁾. Dementsprechend sollten in 1, welches nur unwesentlich größere LUMO-Koeffizienten besitzt (MNDO : 0.27), ebenfalls vergleichbare exo,endo-Anteile verzeichnet werden. Dies ist der Fall. Das Überwiegen von 6 ist somit auf fehlende sekundäre Überlappungen und das Dominieren von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zurückzuführen. In Einklang damit steht das exo,endo-Verhältnis der Cyclobutenone 15 - 17, die nach literaturbekannten Methoden hergestellt und mit Cyclopentadien umgesetzt wurden⁶⁾.



Verbindung	$\frac{\text{exo}}{\text{endo}}$	LUMO (MNDO)	SWendo	SRendo	S Rexo	DD
1 	3 : 1		S	S	S	st
2 	0.9 : 1		S	S	S	mst
3 	1 : 1		S	S	S	S
15 	0.36 : 1		mst	S	mst	mst
16 	0.14 : 1		st	S	S	mst
17 	14 : 1		st	st	mst	mst

SW: sek.Wechselwirkung, SR: ster.Repulsion, DD: Dipol-Wechselwirkung
s: schwach, st: stark, mst: mäßig stark

- 1) Kleine u. mittlere Ringe: 40.Mitteil. 39.Mitteil.: H.-D.Martin, B.Mayer, M.Pütter, H.Höchstetter, Angew.Chem. 93, 695 (1981).
- 2) J.C.Hinshaw, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1971, 630; A.H.Schmidt, W.Ried, Synthesis, 1978, 1; H.-D.Scharf, H.Seidler, Chem.Ber. 104, 2995 (1971).
- 3) H.-D.Martin, S.Kagabu, H.-J.Schiwek, Tetrahedron Lett. 1975, 3311.
- 4) H.-D.Martin, H.-J.Schiwek, J.Spanget-Larsen, R.Gleiter, Chem.Ber. 111, 2557 (1978); 5 wurde aus dem Norbornadien-Chlormethylketen-Addukt mit DBU erhalten.
- 5) H.-D.Martin, R.Iden, H.-J.Schiwek, Tetrahedron Lett. 1978, 3337.
- 6) W.S.Trahanovsky, M.Park, J.Org.Chem. 39, 1448 (1974); R.C.DeSelms, F.Delay, J.Am.Chem.Soc. 95, 274 (1973); J.B.Sieja, J.Am.Chem.Soc. 93, 2481 (1971); T.R.Kelly, R.W.McNutt, Tetrahedron Lett. 1975, 285.

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

(Received in Germany 2 December 1981)