

SYNTHESE UND DIELS-ALDER-REAKTIONEN VON HOMODEHYDROISODICYCLOPENTADIEN

Junes Ipaktschi, Jürgen Herber und Hans-Otto Kalinowski

Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität

Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

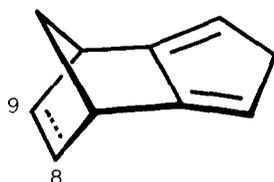
Roland Boese

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen

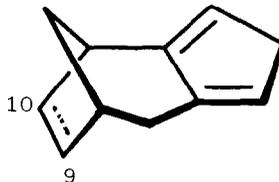
Universitätsstr. 5 - 7, D-4300 Essen

Abstract: Tetracyclic compound **6** is converted via a series of carbeniumion-rearrangements to **7a**. This ketone serves as starting material for the synthesis of cyclopentadiene derivatives **4** and **5**. **4** forms Diels-Alder products preferentially from its exo face.

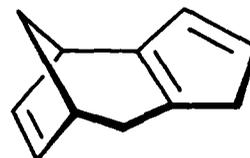
Isodicyclopentadien (**1**) und das entsprechende Dehydroderivat **2** sind wegen der π -facialen Stereoselektivität bei den Cycloadditionsreaktionen von großem Interesse. So wird z.B. bei der Umsetzung von **1** bzw. **2** mit den meisten Dienophilen eine bevorzugte Reaktion aus der "endo Seite" des Diens beobachtet ¹⁾.



1 keine $\Delta^{8,9}$
2 $\Delta^{8,9}$



3 keine $\Delta^{9,10}$
4 $\Delta^{9,10}$



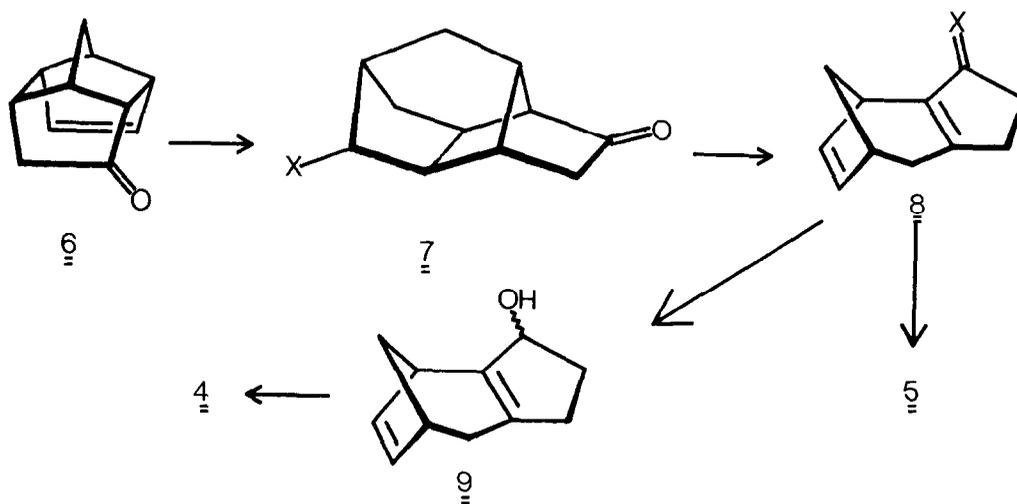
5

Verschiedene Ursachen werden für diesen Effekt diskutiert^{2,3,4)}. Allgemein wird diese Stereoselektivität vor allem jedoch auf eine σ - π Wechselwirkung zwischen der Methanobrücke und dem π -System des Diens zurückgeführt^{1,2)}. In diesem Zusammenhang interessierte uns das Reaktionsverhalten von Homoisodicyclopentadien (**3**) bzw. seine Dehydroderivate **4** und **5**. In der vorliegenden Arbeit möchten wir über die Synthese von **4** und **5** sowie über einige Cycloadditionsreaktionen von **4** berichten.

Als Ausgangsprodukt für **4** und **5** verwendeten wir das aus Cyclopentadien und p-Benzochinon leicht zugängliche Keton **6**⁵⁾. 12-stündiges Erhitzen von **6** in

Ameisensäure führte in einer über eine Kaskade von Carbeniumionen verlaufenden Reaktion mit über 70% Ausbeute zum Formiat 7a⁶⁾. Die Regiochemie dieser bemerkenswert glatt und selektiv ablaufenden Umlagerung wird vermutlich durch die σ -gekoppelte Wechselwirkung zwischen den beiden Chromophoren in 6⁸⁾, entscheidend beeinflusst.

Die Konstitution von 7a konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert werden (Abb. 1). Fragmentierung des aus 7a über den entsprechenden Alkohol 7b (Schmp. 57°C) synthetisierten Methansulfonates 7c (Schmp. 111°C) durch KOH in Ethanol führte mit 74% Ausbeute direkt zu dem Enon 8a⁷⁾. Durch Reduktion von 8a mit Diisobutylaluminiumhydrid bei -10°C zu dem Alkohol 9 (Epimerenverhältnis 1:1) und Dehydratisierung mit saurem Al_2O_3 bei Raumtemperatur konnte mit 50% Ausbeute das Homodehydroisodicyclopentadien 4 erhalten werden.



7a) X= HCOO 7b) X= HO 7c) X= H₃CSO₂O

8a) X= O 8b) X= NNHSO₂C₇H₇

Wurde 8a zum Tosylhydrazon 8b umgesetzt und dieses bei 210°C mit Na/Triethylenglykol behandelt, so konnte mit Ausbeuten bis zu 48% als ein weiteres Isomeres das 1.4.7.8-Tetrahydro-4.7-methano-azulen (5) isoliert werden.

Das Cyclopentadien 4 reagiert bei -78°C mit Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-triazolindion sowie bei Raumtemperatur mit Tropon ausschließlich von seiner "exo-Seite" zu den Addukten 10, 11 und 12, mit Acetylendicarbonsäuredimethylester hingegen reagiert es von beiden Seiten des Cyclopentadienringes zu 13 und 14 (ca 1:1). Die Strukturen der Cycloaddukte 10-14 wurden anhand der spektroskopischen Daten⁷⁾ sowie im Falle von 10 und 11 zusätzlich

noch durch Röntgenstrukturanalyse (Abb. 2 und 3) sichergestellt.

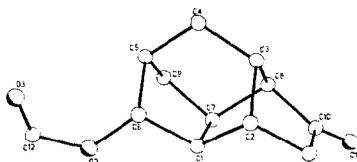


Abb. 1
ORTEP-Bild von 7a⁹⁾

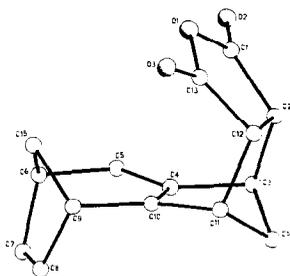


Abb. 2
ORTEP-Bild von 10⁹⁾

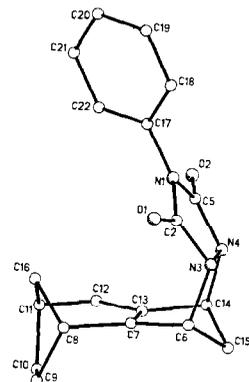
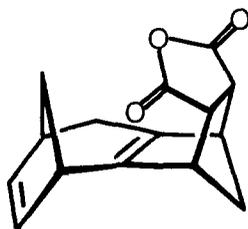
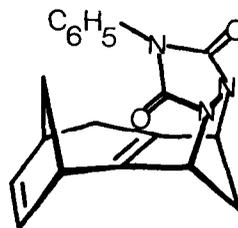


Abb. 3
ORTEP-Bild von 11⁹⁾

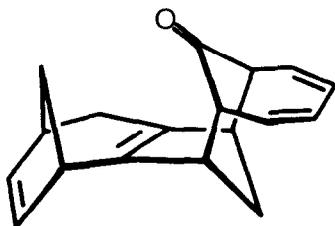
Die Stereochemie der Cycloaddukte läßt sich nach diesen Befunden durch einfache Betrachtung der sterischen Effekte und der endo-Regel deuten und zeigt, daß Verbindung 4 im Gegensatz zu 1 und 2 elektronisch als ein einfaches Cyclopentadien-Derivat anzusehen ist.



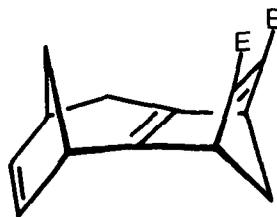
10



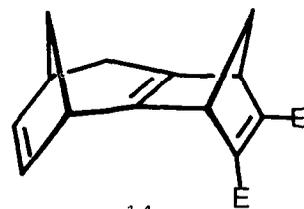
11



12



13



14

E = COOCH₃

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung.

Literatur und Anmerkungen

- 1) L.A. Paquette, P.F.T. Schirch, S.J. Hathaway, L.Y. Hsu und J.C. Gallucci, *Organometallics*, **1986**, *5*, 490; L.A. Paquette, in " Stereochemistry and Reaktivität of π -Systems "; W.H. Watson, Ed. Verlag Chemie International: Deerfield Beach, FL, **1983**, pp 41-73.
- 2) R. Gleiter und L.A. Paquette, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 328; R. Gleiter und M.C. Böhm, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 237; J.C. Gallucci, T.M. Kravetz, K.E. Green und L.A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6592; L.A. Paquette, T.M. Kravetz und L.Y. Hsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6598.
- 3) E. Tagliaferri, U. Hänisch, R. Roulet, P. Vogel und K.J. Schenk, *Helv. Chim. Acta* **68**, (1985), 1362; A.A.M. Roof, W.J. Winter und P.D. Bartlett, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4093; C. Wu und P.D. Bartlett, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 733.
- 4) F.K. Brown und K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1971; W.H. Watson, J. Galloy, P.D. Bartlett und A.A.M. Roof, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2022; P.D. Bartlett und C. Wu, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1880.
- 5) P.E. Eaton, L. Cassar, R.A. Hudson und D.R. Hwang, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1445.
- 6) Für alle hier beschriebenen Substanzen wurden korrekte Elementaranalysen sowie massenspektrometrisch ermittelte Molekulargewichte erhalten.
- 7) **4**: (Sdp._{0.01}: 30°C) ¹H-NMR (CDCl₃) δ 6.09-5.80 m, 4H; 3.42-3.34 dd, 1H; 2.85-2.77 br.s, 3H; 2.64-2.41 m, 2H; 2.20-1.99 m, 1H; 1.75-1.69 d, 1H ²J=10.4 Hz; ¹³C-NMR (CDCl₃) δ 146.1s, 141.69s, 136.74d, 133.97d, 127.71d, 120.43d, 41.11d, 40.52t, 39.35t, 38.18d, 28.48t. **5**: (Sdp._{0.01}: 35°C) ¹H-NMR (CDCl₃) δ 6.22-6.03 dd, 1H; 5.90-5.56 m, 3H; 3.46-3.25 dd, 1H; 3.04-2.75 ddd, 1H; 2.60-2.18 br.s, 4H; 2.14-1.85 m, 1H; 1.80-1.61 br.d, 1H; ¹³C-NMR (CDCl₃) δ 142.24s, 141.37s, 136.81d, 128.13d, 127.84d, 118.23d, 44.04t, 41.95d, 40.06d, 30.75t, 27.29t.
- 8a**: (Sdp._{0.05}: 120°C) ¹H-NMR (CDCl₃) δ 6.14-6.11 dd, 1H; 5.71-5.68 dd, 1H; 3.18-3.14 dd, 1H; 2.86-2.81 m, 1H; 2.56-2.49 dd, 1H; 2.42-2.25 m, 2H; 2.23 br.s, 2H; 2.10-2.06 d, 1H; 2.04-1.98 ddd, 1H; 1.48-1.45 d, 1H; ¹³C-NMR (CDCl₃) δ 205.65s, 171.26s, 144.84s, 139.46d, 131.42d, 41.07t, 37.77d, 34.36d, 33.99t, 32.09t, 29.84t. **10** (Schmp. 105-108°C) ¹H-NMR (CDCl₃) δ 6.30-6.28 dd, 1H; 5.70-5.68 dd, 1H; 3.62-3.54 m, 2H; 3.39-3.37 br.m, 1H; 3.11-3.09 br.m, 1H; 2.76-2.74 m, 2H; 2.26-2.20 dd, 1H ²J=18.5 Hz; 2.04-2.00 d, 1H ²J=18.5 Hz; 1.97-1.92 ddd, 1H; 1.70-1.66 d mit Tripletttaufspaltung, 1H; 1.46-1.43 d, 1H ²J=10.1 Hz; ¹³C-NMR (CDCl₃) δ 171.88s, 171.51s, 146.97s, 140.44d, 135.47s, 130.77d, 53.42t, 49.62d, 48.92d, 48.44d, 47.79d, 41.87t, 39.04d, 38.34d, 28.23t.
- 8) H.D. Martin und B. Mayer, *Angew. Chemie* **95** (1983) 281; *Angew. Chem. Int. Ed.* **22** (1983) 283.
- 9) Röntgenstrukturdaten für die Verbindungen **7a**, **10** und **11**.
7a: C₁₂H₁₄O₃, Raumgruppe P2₁/c, a=12.087(3), b=6.804(2), c=12.511(6)Å
 $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=106.23(3)^\circ$
10: C₁₅H₁₄O₃, Raumgruppe P2₁/c, a=23.396(5), b=7.742(3), c=27.296(10)Å
 $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=100.08(2)^\circ$
11: C₁₉H₁₇O₂N₃, Raumgruppe Pca2₁, a=27.210(9), b=12.621(5), c=9.260(4)Å
 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

Die kristallographischen Daten wurden im kristallographischen Zentrum in Cambridge hinterlegt.

(Received in Germany 1 March 1987)