

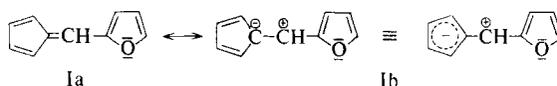
CARL HEINZ SCHMIDT

Über heterocyclische Fulvene, II¹⁾**Hydrierung des 6-Furyl-(2)-fulvens und zweier Vinylen-Homologen**

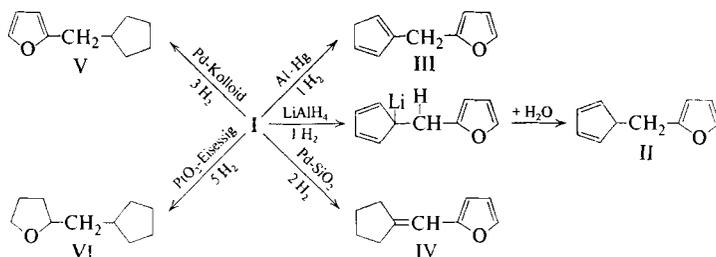
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen
(Eingegangen am 21. August 1957)

6-Furyl-(2)-fulven und zwei seiner Vinylenhomologen wurden unter verschiedenen Bedingungen selektiv hydriert und die Reaktionsfähigkeit der Hydrierungsprodukte insbesondere mit Maleinsäureanhydrid untersucht.

6-Furyl-(2)-fulven stellt ein Resonanzhybrid der covalenten Struktur Ia und der dipolaren Struktur Ib dar:



Sein Verhalten gegen verschiedene Reduktionsmittel wurde geprüft. Mit dem für polare Doppelbindungen spezifischen Reagenz Lithiumaluminiumhydrid²⁾ läßt sich eine selektive Reduktion seiner semicyclischen Doppelbindung durchführen. Man erhält in Analogie zu den Befunden von LAVIE und BERGMANN²⁾ durch Hydrolyse des



primär entstehenden Lithiumadduktes 1-Furfuryl-(2)-cyclopentadien-(2.4) (II). Die Bildung einer zweiten „dimeren“ Verbindung durch Luftoxydation wie bei LAVIE und BERGMANN²⁾ wurde nicht beobachtet.

Behandelt man das Furylfulven mit Aluminiumamalgam, so scheint — im Gegensatz zur 1.2-Addition an der semicyclischen Doppelbindung bei Anwesenheit einer Phenylgruppe am C-Atom 6³⁾ — 1.4-Addition des Wasserstoffs zu erfolgen unter Bildung von 1-Furfuryl-(2)-cyclopentadien-(1.4) (III). Eine prototrope Umlagerung,

1) I. Mitteil.: C. H. SCHMIDT, Chem. Ber. **90**, 1352 [1957].

2) D. LAVIE und E. D. BERGMANN, Bull. Soc. chim. France **18**, 250 [1951].

3) J. THIELE und H. BALHORN, Liebigs Ann. Chem. **348**, 1 [1912]; J. THIELE und K. MERCK, ebenda **415**, 257 [1918]; J. THIELE und A. BÜHNER, ebenda **347**, 249 [1906].

wie sie in der Benzofulvenreihe beschrieben wird⁴⁾, ist unter den gewählten milden Reaktionsbedingungen unwahrscheinlich.

Nach BERNTHSEN und WÜEST⁴⁾ lagert sich nämlich 1-Isopropyl-inden unter dem Einfluß von Alkali in das 3-Isomere um. Daher läßt sich nicht entscheiden, ob bei der Reduktion von Isopropyliden-inden mit Natrium und Alkohol zu 3-Isopropyl-inden 1.4- oder 1.2-Addition des Wasserstoffs (an die semicyclische Doppelbindung) mit nachfolgender Isomerisierung des zuerst gebildeten 1-Isomeren erfolgt.

Die beiden isomeren Furfuryl-cyclopentadiene sind sehr luftempfindlich und färben sich schon bei der Destillation allmählich wieder rötlichbraun bzw. rot. Da sie zwei durch eine Methylengruppe getrennte Dien-Systeme besitzen, sollten sie mit einem Philodien auch zweimal unter Bildung von entsprechenden doppelt bicyclischen Verbindungen reagieren.

Mit Maleinsäureanhydrid, Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Azodicarbonsäure-diäthylester tritt sofort stürmische Reaktion unter starker Erwärmung ein; jedoch konnte in keinem Falle ein kristallines Addukt erhalten werden. Es bildeten sich lediglich mehr oder weniger viskose Öle oder Harze.

Die heftige Reaktionsweise der beiden isomeren Furfuryl-cyclopentadiene mit den drei verschiedenen Philodienen zeigt das Vorhandensein eines nicht mehr durch eine semicyclische Doppelbindung gestörten isolierten Cyclopentadienringes an.

Anscheinend verhindert das gleichzeitige Auftreten von zwei additionsfähigen, nur durch eine Methylengruppe getrennten, 5-gliedrigen carbo- und heterocyclischen Ringen mit abgestuften Additionsvermögen in einem Molekül die Bildung eines normalen Additionsproduktes mit 2 Moll. eines Philodiens. Das Verhalten eines derartigen doppelt konjugierten Systems bei der Dien-Synthese scheint bisher noch nicht untersucht worden zu sein.

Über das Verhalten des 6-Furyl-(2)-fulvens bei der Dien-Synthese soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden⁵⁾.

Bei der katalytischen Hydrierung des Furylfulvens mit Palladium-SiO₂ in Methanol wird nur der Cyclopentadienring unter Erhaltung der semicyclischen Doppelbindung zum Furfuryliden-(2)-cyclopentan (IV) reduziert. Bis jetzt ist in der Literatur noch keine Reduktion beschrieben, bei der die exocyclische Doppelbindung der Fulvene unversehrt bleibt⁶⁾. Dimethylfulven z. B. wird vollständig hydriert, ohne daß ein Wechsel in der Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme erfolgt⁷⁾. Beim Diphenylfulven wurde ein Nachlassen der Geschwindigkeit nach Absorption von 2 Moll. Wasserstoff beobachtet; jedoch konnten hier sowie bei anderen katalytisch hydrierten Fulvenen keine Verbindungen mit intakter semicyclischer Doppelbindung isoliert werden, sondern immer nur das total hydrierte Produkt⁸⁾.

4) W. BERNTHSEN, Liebigs Ann. Chem. **415**, 274 [1918]; H.-M. WÜEST, ebenda **415**, 291 [1918].

5) Vgl. hierzu Angew. Chem. **68**, 491 [1956].

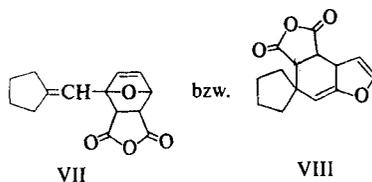
6) Nach J. H. DAY (Chem. Reviews **53**, 189 [1953]) soll es gelungen sein, Dimethylfulven und Diphenylfulven partiell zum Isopropyliden- und Benzhydryliden-cyclopentan mittels Palladium-Holzkohle in Methanol zu hydrieren. Diese Arbeiten sind aber bis heute noch nicht veröffentlicht.

7) G. CRANE, C. E. BOORD und A. L. HENNE, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1237 [1945].

8) B. A. KAZANSKII und E. M. TERENT'EVA, C. A. **47**, 8003 [1953]; B. A. KAZANSKII, A. F. PLATE und K. M. GNATENKO, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 954 [1936]; B. A. KAZANSKII und G. T. TATEVOSYAN, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) **8**, 1428 [1938]; G. T. TATEVOSYAN, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) **9**, 2248 [1939].

Ein Versuch, den Furanring von IV mit Eisessig-Salzsäure oder Methanol-Salzsäure in der Siedehitze zu Cyclopentyl-lävulinsäure aufzuspalten, führte nur zu einem schwarzen Harz.

Furfuryliden-(2)-cyclopentan (IV) reagiert glatt mit Maleinsäureanhydrid; dabei kann 1. normale Addition zu einem Endoxo-tetrahydrophthalsäure-Derivat (VII) erfolgen, 2. die semicyclische und eine Doppelbindung des Furanringes Maleinsäureanhydrid unter Bildung eines Tetrahydrocumaron-dicarbonsäure-Derivates⁹⁾, d. h. der Spiranverbindung VIII, addieren.

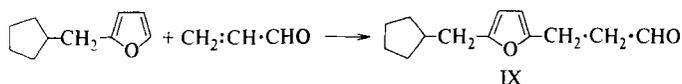


Welche Konstitution dem Maleinsäureanhydrid-Addukt zukommt, steht noch nicht ganz fest; eine Entscheidung läßt sich jedoch leicht durch Hydrierung und Vergleich mit dem Maleinsäureanhydrid-Addukt des nachstehend beschriebenen Furfuryl-cyclopentans bzw. über dessen Dihydro-Addukt treffen. Die bisherigen Ergebnisse sprechen für die normale Endoxo-Struktur VII.

Mit einem Palladiumkontakt in Methanol gelang es, Furfurylfulven mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit partiell zum Furfuryl-(2)-cyclopentan (V) zu hydrieren.

Auch V addiert als α -substituiertes Furan mit großer Leichtigkeit Maleinsäureanhydrid und bildet das entsprechende Endoxo-tetrahydrophthalsäureanhydrid-Derivat.

Furfuryl-(2)-cyclopentan (V) vermag ferner als Monosubstitutionsprodukt des Furans α, β -ungesättigte Carbonylverbindungen unter Verschiebung eines Protons substituierend zu addieren¹⁰⁾. Mit Acrolein konnte so der β -[5-Cyclopentylmethyl-furyl-(2)]-propionaldehyd (IX) dargestellt werden:



Über die weiteren Umwandlungen dieser Verbindungsklasse soll später berichtet werden.

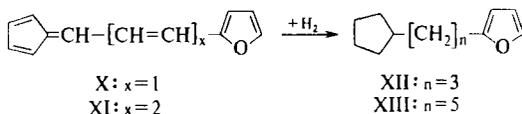
Mit Platinoyd in Eisessig erfolgt Perhydrierung des Furfurylfulvens zum Tetrahydrofurfuryl-(2)-cyclopentan (VI). Hierbei zeigt sich deutlich die Verschiedenartigkeit der Doppelbindungen des Fulvensystems und des Furanringes, derart, daß nach Hydrierung des Fulventeils die Reaktionsgeschwindigkeit sofort wesentlich geringer wird. Nach Aufnahme von 3 Moll. Wasserstoff verringert sich die Hydriergeschwindigkeit auffallend, was bei dem viel reaktionsträgeren Furankern zu erwarten ist.

Die beiden nächsthöheren Vinylen-Homologen des 6-Furyl-(2)-fulvens¹⁾, das 3-[Cyclopentadien-(2.4)-yliden-(1)]-1-[furyl-(2)]-propen (X) und das 5-[Cyclopentadien-

⁹⁾ C. H. SCHMIDT, *Naturwissenschaften* **40**, 581 [1953].

¹⁰⁾ K. ALDER und C. H. SCHMIDT, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **76**, 183 [1943].

(2.4)-yliden-(1)-1-[furyl-(2)]-pentadien-(1.3) (XI) lassen sich glatt partiell zum 1-Cyclopentyl-3-[furyl-(2)]-n-propan (XII) bzw. zum 1-Cyclopentyl-5-[furyl-(2)]-n-pentan (XIII) hydrieren:



Die in beiden Fällen durch die Hydrierung nicht angegriffenen Furanringe ließen sich durch Addition von Maleinsäureanhydrid unter Umwandlung in die entsprechenden Endoxo-tetrahydrophthalsäureanhydrid-Derivate nachweisen.

Die bisherigen Versuche zur Michael-Addition¹¹⁾ mit Furfylfulven als Acceptor und Malonester bzw. Fluoren als Donator¹²⁾ erbrachten bis jetzt noch keinen Anhalt für die Bildung von Addukten.

An dieser Stelle sei noch berichtet, daß in der I. Mittelteil.¹⁾, S. 1353, 3. Zeile von unten, eine Verwechslung der experimentellen und berechneten Werte der Molrefraktion vorgekommen ist. Es muß richtig heißen: MR_D ber.: 43.28 MR_D exp.: 60.30.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-Furfuryl-(2)-cyclopentadien-(2.4) (II): Zu einer Mischung von 0.1 Mol LiAlH_4 in 150 ccm absol. Äther läßt man eine Lösung von 20 g *6-Furyl-(2)-fulven* in 100 ccm absol. Äther tropfen. Nach $\frac{1}{4}$ stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur kocht man die rote Lösung 4–5 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Dann wird der hellgelb gewordene Ansatz unter Eiskühlung mit Wasser zersetzt und mit verd. Schwefelsäure angesäuert, bis das gebildete Hydroxyd gelöst ist. Sodann wird das ausgeschiedene gelbe Öl abgetrennt und die wäßrige Lösung zweimal mit Äther extrahiert, mit verd. Natriumcarbonatlösung und schließlich mit Wasser gewaschen. Der Ätherextrakt wird über Natriumsulfat getrocknet. Beim vorsichtigen Abdestillieren des Äthers im Stickstoffstrom färbt sich die Lösung allmählich braun. Nach zweimaliger Destillation siedet das Reduktionsprodukt bei $48^\circ/1$ Torr. Bräunliches, intensiv fruchtartig riechendes Öl. Ausb. 10 g; als Rückstand bleibt eine geringe Menge eines hellbraunen Harzes.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$ (146.2) Ber. C 82.13 H 6.90 Gef. C 82.01, 82.05 H 6.88, 6.89

1-Furfuryl-(2)-cyclopentadien-(1.4) (III): 20 g *6-Furyl-(2)-fulven*, gelöst in 300 ccm Äther, werden portionsweise mit 30 g amalgamiertem Aluminiumgriß versetzt. Von Zeit zu Zeit fügt man einige Tropfen Wasser hinzu. Nach etwa 8 Stdn. ist die Reduktion beendet. Die farblos gewordene Lösung wird vom gebildeten Hydroxyd und nicht umgesetzten Aluminium abfiltriert und der Äther über eine Kolonne im Stickstoffstrom abdestilliert. Die äther. Lösung des Reduktionsproduktes färbt sich allmählich wieder braunrot. Sdp.₃ $64\text{--}68^\circ$. Hellbraune, angenehm riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit. Ausb. 10 g.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$ (146.2) Ber. C 82.13 H 6.90 Gef. C 82.4, 82.30 H 6.66, 6.75

¹¹⁾ E. D. BERGMANN und Y. HIRSHBERG, Bull. Soc. chim. France **17**, 1091 [1950]; L. A. PINCK und G. E. HILBERT, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2014 [1946]; E. D. BERGMANN und D. LAVIE, ebenda **74**, 3173 [1952]; Y. SPRINZAK, ebenda **74**, 2116 [1952]; G. B. BACHMANN und S. POLANSKY, J. org. Chemistry **16**, 1690 [1951].

¹²⁾ R. CONNOR und W. R. MAC LELLAN, J. org. Chemistry **3**, 570 [1938–1939].

Furfuryliden-(2)-cyclopentan (IV): 10 g *Furylfulven* werden in Methanol über einem Pd-SiO₂-Kontakt ziemlich rasch hydriert. Nach Aufnahme der doppelten Molmenge *Wasserstoff* kommt die Reaktion praktisch zum Stillstand. Man verdampft die filtrierte Lösung vorsichtig über einer Kolonne und destilliert den Rückstand i. Vak. unter Stickstoff. Sdp.₂ 50—53°. Ausb. 6 g eines fast farblosen, leicht beweglichen, intensiv riechenden Öls.

C₁₀H₁₂O (148.2) Ber. C 81.02 H 8.15 Gef. C 81.28, 81.23 H 8.40, 8.23

Maleinsäureanhydrid-Addukt (VII oder VIII): Vermischt man 2 g *IV* mit einer Lösung von 1.4 g *Maleinsäureanhydrid* in Äther, so tritt sofort zitronengelbe Färbung auf. Das Addukt kristallisiert nach zweitägigem Stehenlassen infolge seiner großen Löslichkeit in Äther erst beim Eindunsten aus. Farblose, seidig glänzende Nadelchen vom Schmp. 68—69°.

C₁₄H₁₄O₄ (246.3) Ber. C 68.28 H 5.73 Gef. C 68.12, 68.33 H 5.62, 5.70

Furfuryl-(2)-cyclopentan (V): 10 g *6-Furyl-(2)-fulven* nehmen beim Schütteln in Methanol mit Pd-Kolloid in einer Wasserstoffatmosphäre in etwa 6 Min. 250 ccm *Wasserstoff* auf. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bis zum Ende konstant. Die rote Farbe der Lösung verschwindet allmählich. Nach Aufnahme der für 3 Doppelbindungen berechneten Menge *Wasserstoff* kommt die Hydrierung zum Stillstand. Die farblose Lösung wird vom Katalysator abfiltriert, das Methanol über einer Kolonne abgedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Schwachgelbe Flüssigkeit vom Sdp.₂ 44—45°. Ausb. 7 g.

C₁₀H₁₄O (150.2) Ber. C 79.95 H 9.40 Gef. C 79.72, 79.84 H 9.51, 9.41

Maleinsäureanhydrid-Addukt: 3 g *V* werden mit einer Lösung von 2 g *Maleinsäureanhydrid* in Äther vermischt. Es tritt schwache Gelbfärbung auf. Nach eintägigem Stehenlassen saugt man das in weißen, seidig glänzenden Nadelbüscheln auskristallisierte Addukt ab. Man wäscht mit wenig Äther und Petroläther nach. Die Substanz ist in Äther leicht löslich. Wegen der Zersetzlichkeit wurde auf eine Umkristallisation verzichtet. Schmp. 64—65°.

C₁₄H₁₆O₄ (248.3) Ber. C 67.72 H 6.50 Gef. C 67.63 H 6.54

β-[5-Cyclopentylmethyl-furyl-(2)]-propionaldehyd (IX): 6 g *V*, 3 g frisch destilliertes *Acrolein* und ein Tropfen konz. Salzsäure werden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler 2 Stdn. erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich dunkel. Nach mehreren Stdn. wird i. Vak. destilliert, wobei zuerst nicht umgesetztes *Acrolein* und *Furfuryl-cyclopentan* übergehen. Zwischen 113 und 119°/2 Torr destilliert *IX* über. Bei nochmaliger Destillation zeigt der Aldehyd den Sdp.₁ 107—108°. Blaßgelbes, leichtbewegliches Öl von angenehmem, eigentümlich scharfem Aldehydgeruch. Ausb. 4 g.

C₁₃H₁₈O₂ (206.3) Ber. C 75.68 H 8.80 Gef. C 75.71, 75.58 H 8.70, 8.91

2.4-Dinitrophenylhydrazon: 0.5 g *IX* werden mit 0.45 g in 30 ccm Äthanol gelöstem *2.4-Dinitrophenylhydrazin* 1 Stde. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert das *2.4-Dinitrophenylhydrazon* aus. Prachtvolle orangefarbene glänzende Blättchen (aus Methanol) vom Schmp. 102—103° (Zers.).

C₁₉H₂₂N₄O₅ (386.4) Ber. C 59.05 H 5.74 N 14.50
Gef. C 59.20, 58.95 H 5.72, 5.70 N 14.58, 14.78

Tetrahydrofurfuryl-(2)-cyclopentan (VI): 10 g *6-Furyl-(2)-fulven*, gelöst in 100 ccm reinem Eisessig, nehmen in Gegenwart von PtO₂ für die 3 Doppelbindungen des Fulvensystems in etwa 3 Min. 250 ccm *Wasserstoff* auf. Danach läßt die Hydriergeschwindigkeit merklich nach. Nach Aufnahme von 5 Moll. H₂ bleibt die Hydrierung stehen. Auch durch Erhitzen der Schüttelbirne auf 80—90° ist keine weitere Wasserstoffaufnahme zu erzwingen. Auf diese Weise kann keine Furanringsprengung durchgeführt werden. Nach Abfiltrieren des Kataly-

sators wird mit Kalilauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, die äther. Lösung mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Destillation i. Vak. ergibt ein farbloses, leicht bewegliches Öl von amylocetatähnlichem Geruch vom Sdp.₂ 57.5—60°. Anschließend folgt noch ein uneinheitlich siedender Nachlauf bis etwa 150°. Der Kolbenrückstand besteht aus einer geringen Menge eines bräunlichen Harzes. Nach nochmaliger Destillation zeigt das total hydrierte Furylfulven den Sdp.₁ 48°. Ausb. 7 g. Alkalische Permanganatlösung wird nicht entfärbt.

$C_{10}H_{18}O$ (154.3) Ber. C 77.85 H 11.77 Gef. C 77.69, 77.73 H 11.61, 11.62

1-Cyclopentyl-3-[furyl-(2)]-n-propan (XII): 5 g *X* nehmen in Methanol mit Pd-Kolloid rasch die für 4 Moll. berechnete Menge *Wasserstoff* auf; dann läßt die Geschwindigkeit nach. Man filtriert vom Katalysator und destilliert das Methanol im Wasserbad ab. Anschließend wird der Rückstand i. Vak. destilliert; Sdp.₂ 78°. Das Reduktionsprodukt stellt ein wasserhelles, leichtbewegliches Öl von eigenartigem Geruch dar. Ausb. 3 g.

$C_{12}H_{18}O$ (178.3) Ber. C 80.83 H 10.16 Gef. C 80.75, 81.02 H 10.40, 10.31

Maleinsäureanhydrid-Addukt: Eine Lösung molarer Mengen von *XII* und *Maleinsäureanhydrid* in wenig Äther scheidet nach eintägigem Stehenlassen das *Endoxo-tetrahydro-phthalsäureanhydrid-Derivat* in weißen, seidig glänzenden Nadelbüscheln vom Schmp. 68° aus. Die Verbindung ist infolge des Kohlenwasserstoffrestes in Äther sehr leicht löslich. Wegen der großen Neigung zum rückläufigen Zerfall in die Komponenten wurde auf ein Umkristallisieren verzichtet.

$C_{16}H_{20}O_4$ (276.3) Ber. C 69.55 H 7.30 Gef. C 69.81, 69.70 H 7.52, 7.16

1-Cyclopentyl-5-[furyl-(2)]-n-pentan (XIII): 4 g *XI* nehmen in Methanol mit Pd-Kolloid sehr rasch die den beiden Cyclopentadien-Doppelbindungen entsprechende *Wasserstoff*-Menge auf, die Seitenkette wird wesentlich langsamer hydriert. Nach Aufnahme der für 5 Doppelbindungen berechneten Menge wird vom Katalysator abfiltriert und nach Abdampfen des Methanols über eine Kolonne der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp.₂ 102—103°. Das Reduktionsprodukt ist ein fast farbloses Öl von fettsäureähnlichem eigenartigem Geruch. Ausb. 2.5 g.

$C_{14}H_{22}O$ (206.3) Ber. C 81.51 H 10.75 Gef. C 81.45, 81.60 H 10.73, 10.86

Maleinsäureanhydrid-Addukt: Die Lösung molarer Mengen *Maleinsäureanhydrid* und *XIII* in Äther scheidet innerhalb eines Tages prachtvolle glasklare, blättchenförmige Nadelbüschel aus. Man filtriert ab und wäscht mit wenig eiskaltem Äther nach. Das *Endoxo-tetrahydrophthalsäureanhydrid-Derivat* schmilzt bei 82° unter Zersetzung in die Komponenten.

$C_{18}H_{24}O_4$ (304.4) Ber. C 71.01 H 7.95 Gef. C 70.11, 72.02 H 8.04, 7.88