

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

113. Jahrg. Nr. 12

S. 3679–3942

Die heteroaromatische Cope-Umlagerung von 1-Pyridyl-, 1-Furyl- und 1-Thienyl-2-vinylcyclopropanen

Gerhard Maas* und Christine Hummel

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Pfaffenbergstr. 95, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 26. Februar 1980

Die 1-Pyridyl-2-vinylcyclopropane **3a** und **5a** lagern sich beim Erhitzen in einem aromatischen Solvens in die Cyclohepta[*c*]pyridine **10a** bzw. **b** um. Die Reaktion kann als aromatische Cope-Umlagerung zu **9** mit nachgeschalteter Rearomatisierung gedeutet werden. Die *N*-Methylierung der Ausgangsverbindungen erniedrigt die Reaktionstemperatur beträchtlich. Die Primärprodukte **19** bzw. **20** der Cope-Umlagerung der 1-Furyl- bzw. 1-Thienyl-2-vinylcyclopropane **3**, **5c**, **d** sind unter den Reaktionsbedingungen thermisch stabil. Die Rearomatisierung von **19** und **20** wird durch Elektrophile (H^+ , CH_3I) und in geringerem Umfang durch Basen (Pyridin) katalysiert. Beim Erhitzen von **19a** auf ca. 200°C in einem inerten aromatischen Solvens wurde neben der Retro-Cope-Reaktion zu **3c** sowie der Aromatisierung zu **21** auch die Bildung des Cyclopentens **23** beobachtet. In allen Fällen gehen die (*Z*)-Vinylcyclopropane die Cope-Umlagerung schneller ein als ihre (*E*)-Isomeren.

The Heteroaromatic Cope Rearrangement of 1-Pyridyl-, 1-Furyl-, and 1-Thienyl-2-vinylcyclopropanes

The 1-pyridyl-2-vinylcyclopropanes **3a** and **5a** rearrange to the cyclohepta[*c*]pyridines **10a** and **b** on heating in an aromatic solvent. The reaction may be considered as an aromatic Cope rearrangement to **9**, followed by a rearomatization step. *N*-Methylation of the starting vinylcyclopropane lowers the necessary reaction temperature markedly. The primary products **19** and **20** of the Cope rearrangement of the 1-furyl- or 1-thienyl-2-vinylcyclopropanes **3**, **5c**, **d** are thermally stable under the reaction conditions. The rearomatization of **19** and **20** is catalyzed by electrophiles (H^+ , CH_3I) and, to a lower extent, by bases (pyridine). On heating to about 200°C in an inert aromatic solvent, **19a** undergoes Retro-Cope rearrangement to **3c**, aromatization to **21** as well as rearrangement to the cyclopentene **23**. In all cases, the (*Z*)-vinylcyclopropanes undergo the Cope rearrangement faster than their (*E*)-isomers.

Chem. Ber. 113, 3679–3696 (1980)

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1980

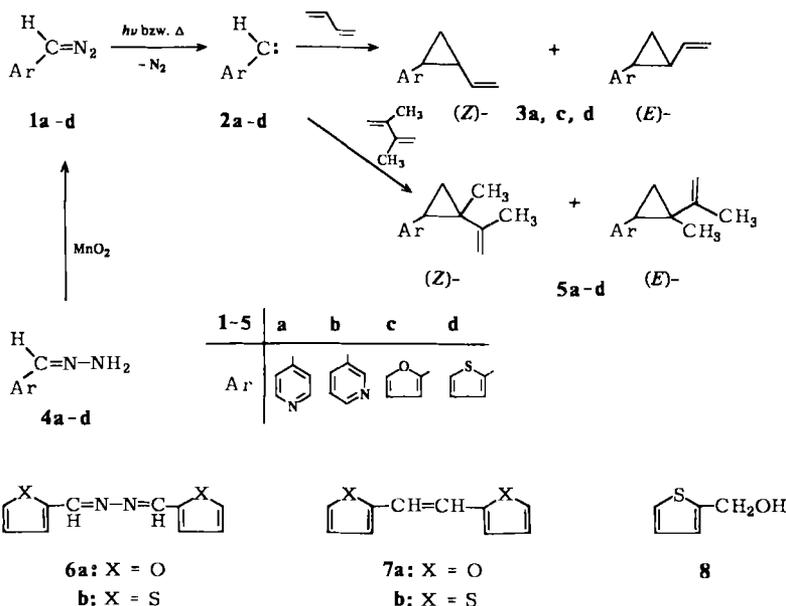
0009–2940/80/1212–3679 \$ 02.50/0

Nach dem All-Kohlenstoff-Analogon der Claisen-Umlagerung, der sog. Carbo-Claisen- oder aromatischen Cope-Umlagerung, wurde bereits von *Hurd*^{1a)} und *Cope*^{1b)} vergeblich gesucht. Ein späteres Experiment von *v. E. Doering*²⁾, in dem 4-Phenyl-1-buten in Gegenwart von Kalium-*tert*-butylat auf 350°C erhitzt wurde, ließ zumindest die Carbo-Claisen-Umlagerung zur Deutung des Produktbildes zu. Die Basenkatalyse schien dabei darauf hinzuweisen, daß nicht die zu einem 5-Methylen-1,3-cyclohexadien führende Carbo-Claisen-Umlagerung selbst, sondern die anschließende Rearomatisierung verantwortlich ist für die drastischen Reaktionsbedingungen, da sie eine thermisch verbotene 1,3-H-Wanderung erfordert. Nach Jahren der Ruhe haben nun verschiedene Arbeitskreise das Problem von neuem angegangen. *Lambert*³⁾ hat sich der 4-Aryl-1-butene angenommen. Gasphasenpyrolyse von 4-(1-Naphthyl)-1-buten und 4-(9-Phenanthryl)-1-buten liefert, wenn überhaupt, höchstens zu 1–2% die für die Carbo-Claisen-Umlagerung erwarteten Produkte. Markierungsexperimente am Stammsystem zeigen, daß die aromatische Cope-Umlagerung selbst und nicht der Folgeschritt der Rearomatisierung die Ursache für das Ausbleiben der Gesamtreaktion ist. Die Frage ist nun, wie die Rolle der Base in *v. E. Doerings* Experiment²⁾ zu deuten ist. *Marvel*⁴⁾ und wir selbst⁵⁾ haben gezeigt, daß die Reaktion für 1-Aryl-2-vinylcyclopropane relativ leicht möglich ist (100–200°C), wobei jedoch die Anwesenheit von Säuren (Phenol) bzw. Basen (Pyridin, evtl. Benzotrinitril) sowie geeignete Substitution am Aromaten bzw. am Dreiring für das Gelingen der Reaktion unabdingbar sind.

In der Hoffnung, die entaromatisierten Primärprodukte der aromatischen Cope-Umlagerung nachweisen bzw. isolieren zu können, haben wir nun auch 1-Heteroaryl-2-vinylcyclopropane synthetisiert und ihre thermische Isomerisierung untersucht.

Synthese der Vinylcyclopropane

Der schnellste Zugang zu den 1-Pyridyl-, 1-Furyl- und 1-Thienyl-2-vinylcyclopropanen **3** und **5** führt über die Bestrahlung bzw. Thermolyse der entsprechenden Diazomethyl-Heterocyclen **1a–d** in flüssigem 1,3-Butadien bzw. 2,3-Dimethylbutadien. Die



durch Dehydrierung der Hydrazone **4a–d** mit aktiviertem Mangandioxid leicht zugänglichen Diazoalkane^{6,7} sind bis auf **1a** (im Hochvakuum destillierbar) recht instabile Verbindungen⁷; **1c** und **d** wurden daher in den etherischen Lösungen ihrer Synthese

Tab. 1. Isomerenverhältnisse, ¹H-NMR- und IR-Daten der Vinylcyclopropane **3** und **5**

	(Z)/ (E) ^{a)}	CH ₃ - Cyclo- propyl	CH ₃ - allyl.	CH ₂ - Cyclo- propyl	¹ H-NMR (90 MHz, CDCl ₃ , δ, J in Hz) 1-H/ 2-H	CH- olefin.	CH- aromat.	IR (cm ⁻¹ , Film) ^{b)}
(Z)- 3a ^{b)}		—	—	1.0– 1.4	2.1–2.4 (1H)/ 1.6–2.0 (1H)	4.75– 5.2	7.0, 8.4 ^{c)}	3070, 1634, 1598
(E)- 3a	51:49	—	—	1.1– 1.4 ^{d)}	1.7–2.0	4.9– 5.2 (2H), 5.34– 5.71 (1H)	6.93, 8.4 ^{c)}	
(Z)- 5a	32:68		1.31 (6H)		e) 1.90–2.16/ —	4.72– 4.88	6.89, 8.32 ^{c)}	3070, 1643, 1598
(E)- 5a		0.87	1.80	e)	e)		7.02, 8.42 ^{c)}	
(Z)- 5b	?		1.30 (6H)		η) 2.0–2.21/ —	4.72– 4.92	7.1–7.6 (m, 2H), 8.3–8.6 (m, 2H)	3077, 1643, 1572
(E)- 5b		0.87	1.80	η)	η)			
(Z)- 3c	48:52 bis	—	—	0.87– 1.61 ^{d)}	2.11–2.37 (1H)/ 1.67– 2.0 ^{d)}	4.83– 5.70 ^{d)}	5.94 (d, ³ J = 3.8, H ^β), 6.24 (m, H ^β), 7.27 (H ^α)	
(E)- 3c ^{b)}	62:38	—	—	0.82– 1.42	1.50–2.15/ —	4.85– 5.70 ^{d)}	6.00 (brei- tes d, ³ J = 3.8, H ^β), 6.28 (m, H ^β), 7.29 (m, H ^α)	3080, 1635, 1596
(Z)- 5c	38:62	1.24	1.48				5.74 (d, ³ J = 3.0), 6.13– 6.30 ^{d)} (1H)	
(E)- 5c		0.98	1.77		0.85–2.25 ^{d)}	4.78 (m) ^{d)}	7.22 u. 7.29 ^{β)} , 5.96 (d, ³ J = 3.0)	3072, 1640/ 1633, 1594

Tab. 1 (Fortsetzung)

(Z)/ (E) ^{a)}	CH ₃ - Cyclo- propyl	CH ₃ - allyl.	CH ₂ - Cyclo- propyl	¹ H-NMR (90 MHz, CDCl ₃ , δ, J in Hz) 1-H/ 2-H	CH- olefin.	CH- aromat.	IR (cm ⁻¹ , Film) ^{l)}
(Z)-4d	—	—	0.8 — 1.60 — 1.55 ^{d)}	2.62 ^{d)}	4.75 — 5.70	6.68 — 7.28	
?							
(E)- 4d ^{b, h)}	—	—	0.99 — 1.28	2.01 — 2.22 (1 H)/ 1.56 — 1.90 (1 H)	4.86 — 5.70	6.69 — 7.12	3065, 1634, 1533/ 1440
(Z)-5d	39:61 (± 5) ^{j)}	1.29	1.49	0.77 — 2.22 ^{d)}	4.80 (m) ^{d)}	6.55 — 7.20 ^{d)}	3070, 1643, 1533/ 1437
(E)-5d		0.99	1.79				

a) NMR-spektroskopisch. — b) Rein isoliert. — c) Angegeben sind die Zentren eines AA'BB'-Systems. — d) Überlagerung der Isomerensignale. — e) Übrige Cyclopropansignale bei δ 0.9 — 1.9. — f) Übrige Cyclopropansignale bei δ 0.9 — 2.0. — g) Jeweils breites s, insgesamt 1 H. — h) Verunreinigt mit ca. 17 % 19b. — i) Geschätzt aus den Integralen der Methylsignale, die den Cyclopropansignalen überlagert sind. — j) Angegeben sind: $\nu(=CH_2)$, $\nu(C=C)$ und $\nu(\text{Aromat})$.

direkt zur Photolyse eingesetzt. **1a** und **b** wurden dagegen in 2,3-Dimethylbutadien erhitzt, da bei der Bestrahlung beträchtliche Polymerenbildung eintrat.

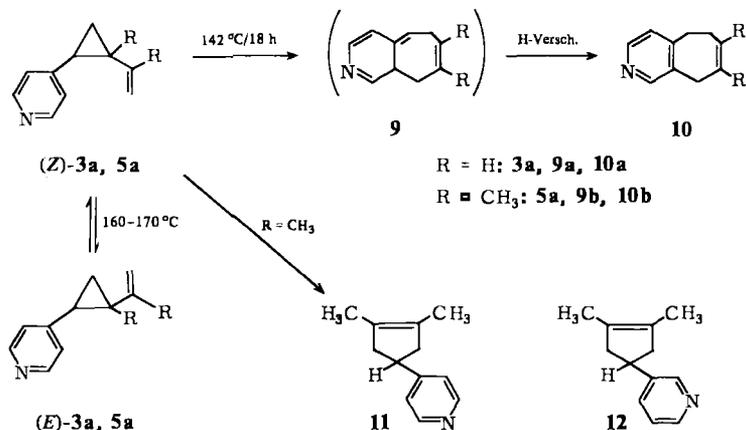
Die thermische Instabilität der Diazoalkane **1** bzw. die hohe Reaktivität der intermediären Carbene **2a** — **d** erklärt die schlechten Ausbeuten an **3** bzw. **5** (8 — 25 % für **3/5a**, **b**; 3 — 11 %, bezogen auf die Hydrazone, für **3/5c**, **d**). An weiteren Produkten, die aus **2c** und **d** entstehen, konnten die Azine **6a**, **b**, die formalen Carbendimeren **7a**, **b** sowie in einem Fall auch der Alkohol **8** isoliert werden, dessen Entstehung mit Sicherheit auf Wasserspuren im Reaktionsgefäß zurückzuführen ist.

Nur (**Z**)-**3a** konnte durch Säulenchromatographie isomerenfrei erhalten werden. In allen anderen Fällen liefert die säulenchromatographische Aufarbeitung (**E**)/(**Z**)-Gemische der Vinylcyclopropane **3** und **5**. (**E**)-**3c** und (**E**)-**3d** konnten jedoch aus dem Thermolysat (110 °C) des entsprechenden (**E**)/(**Z**)-Gemisches isoliert werden, da bei dieser Temperatur nur die (**Z**)-Isomeren zur Cope-Umlagerung befähigt sind (s. unten). Die Konfigurationszuordnung stützt sich auf das ¹H-NMR-Spektrum; sie folgt der bereits früher gemachten Beobachtung^{3c)}, daß zum Arylrest *cis*-ständige Substituenten am Dreiring Signale bei höherem Feld geben als *trans*-ständige, wenn sie im diamagnetischen Anisotropiebereich des Aromaten liegen. Zumindest für die Methylgruppen in **5** ergeben sich damit signifikante Unterschiede der (**E**)- und (**Z**)-Isomeren. Weiterhin ist festzustellen, daß das „benzyliche“ Proton 1-H in allen (**Z**)-Isomeren **3** und **5** als weitgehend abgetrenntes, charakteristisch aufgespaltenes Multipllett am oberen Ende (δ-Skala) des Cyclopropanprotonen-Bereichs auftritt. Wegen Überlagerung der Isomerenspektren läßt sich naturgemäß die Lage nicht aller Multipletts genau angeben, und aus demselben Grund ist die NMR-spektroskopische Bestimmung des (**E**)/(**Z**)-Verhältnisses nicht immer möglich (s. Tab. 1).

Thermische Isomerisierungen

a) 1-Pyridyl-2-vinylcyclopropane

(*Z*)-**3a** und (*Z*)-**5a** lagern sich beim Erhitzen in einem aromatischen Solvens (Benzol, Toluol, Xylol) bei 142 °C in 18h vollständig in die Cyclohepta[*c*]pyridine **10a** bzw. **b** um. Deren Entstehen kann als Carbo-Claisen-Umlagerung zum nicht faßbaren **9** und dessen Rearomatisierung zu **10** verstanden werden.



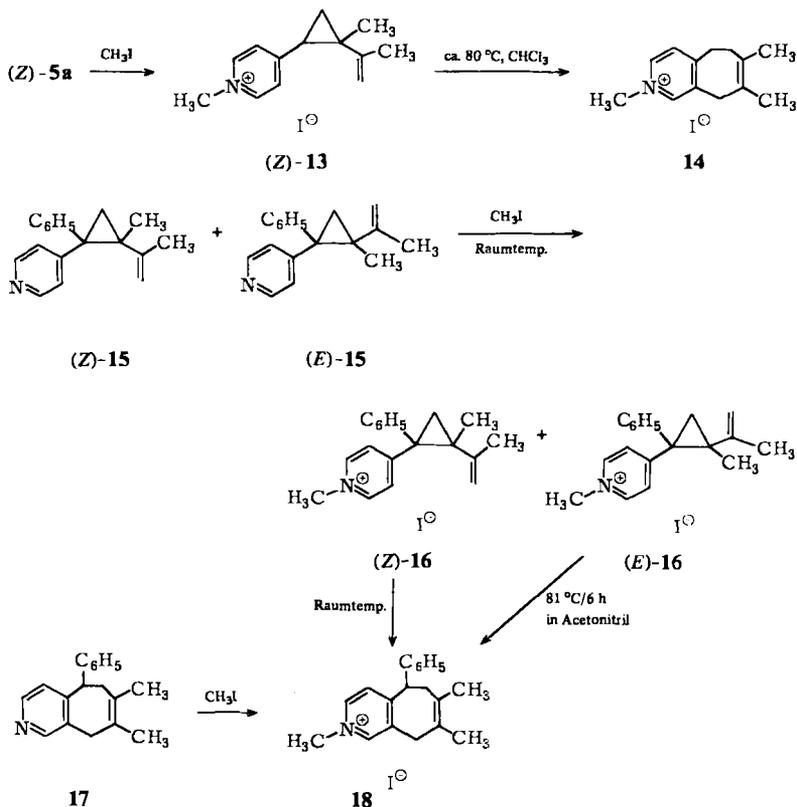
Die Thermolyse der Isomerengemische (*E*)/(*Z*)-**3a** und (*E*)/(*Z*)-**5a** im NMR-Röhrchen zeigt, daß unter diesen Reaktionsbedingungen die (*E*)-Isomeren stabil sind. Erst bei Temperaturen $\geq 160\text{ }^\circ\text{C}$ reagieren auch sie mit vergleichbarer Geschwindigkeit zu **10**, vermutlich aufgrund der nunmehr stattfindenden *cis/trans*-Isomerisierung am Dreiring.

Die Thermolyse von (*E*)/(*Z*)-**5a** (Benzol, 168 °C) liefert ferner als Nebenprodukt das Cyclopenten **11**. Der NMR-Kontrollversuch läßt keine Aussage darüber zu, bei welcher Temperatur die Cyclopentenbildung einsetzt (Überlagerung der Isomerenspektren), jedoch ist es unwahrscheinlich, daß **11** aus (*Z*)-**5a** entsteht. Bekanntlich findet die Vinylcyclopropan \rightarrow Cyclopenten-Isomerisierung erst bei Temperaturen um oder höher als die der *cis/trans*-Isomerisierung am Dreiring statt, und außerdem ist (*E*)-**5a** eher als (*Z*)-**5a** dazu befähigt, eine für die Ringerweiterung günstige Konformation einzunehmen⁸⁾ Die Thermolyse von (*E*)/(*Z*)-**3a** haben wir nur im NMR-Röhrchen (Benzol, 170 °C) durchgeführt. Die Spektren lassen wiederum keine Aussage über eine mögliche Cyclopentenbildung zu.

Andererseits ist das Cyclopenten **12** das Hauptprodukt der Thermolyse von (*E*)/(*Z*)-**5b** (Toluol, 195 °C). Das Gaschromatogramm der destillierbaren Anteile des Thermolysats zeigt zwei weitere, nicht identifizierte Produkte. Ihr NMR-Spektrum gibt jedoch keinen Hinweis auf ein zu **10** analoges Cycloheptapyridin. Der NMR-Kontrollversuch zeigt, daß (*E*)/(*Z*)-**5b** – abgesehen von einer möglichen *cis/trans*-Isomerisierung am Dreiring – bis ca. 180 °C stabil ist.

Diese Ergebnisse stehen nun im Einklang mit unseren Beobachtungen^{5c)} an 1-(4-(bzw. 3-)Pyridyl)-1-phenyl-2-vinylcyclopropanen, abgesehen davon, daß dort die

cis/trans-Isomerisierung bereits 50 – 60 °C tiefer einsetzt als in **3a** und **5a**⁹⁾. Die Leichtigkeit, mit der die (4-pyridyl)-substituierten Vinylcyclopropane die Carbo-Claisen-Umlagerung eingehen – selbst in Abwesenheit von weiteren Dreiringsubstituenten und in inerten Lösungsmitteln –, läßt sich verstehen, wenn man die Rearomatisierung **9** → **10** als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktionsfolge **3/5** → **9** → **10** annimmt. Er erfordert eine thermisch verbotene 1,3-H-Wanderung, die jedoch durch Basen- oder Säurekatalyse ermöglicht werden könnte. In obigen Experimenten übernimmt nun der Pyridinstickstoff in **3** und **5** selbst die Rolle der Base. Entsprechend dieser Vorstellung haben wir darum geprüft, ob es gelingt, die Carbo-Claisen-Umlagerung zu unterdrücken, wenn man den Pyridinstickstoff alkyliert.



Die Ergebnisse waren überraschend. Das *N*-Methylpyridinium-Salz (**Z**)-**13**, welches neben (*E*)-**13** aus (*Z*)/(*E*)-**5a** und Methyljodid erhalten wird, lagert in Chloroform bereits bei 80 °C zu **14** um. Als noch instabiler erweist sich (**Z**)-**16**, das bereits unter den Synthesebedingungen (Methylierung von (*Z*)/(*E*)-**15** in Ethanol) bei Raumtemperatur zu **18** isomerisiert. (*E*)-**16** benötigt dagegen – wie die neutralen Vinylcyclopropane (*E*)-**5a** und (*E*)-**15** – höhere Temperaturen, um ebenfalls in **18** überzugehen. **14** und **18** lassen sich unabhängig auch durch Methylierung der zugrundeliegenden Cycloheptapyri-

dine darstellen. Die *N*-Methylierung der 1-Pyridyl-2-vinylcyclopropane führt also für alle ablaufenden Umlagerungen zu einer beträchtlichen Senkung der erforderlichen Reaktionstemperatur. Zweifellos unterstützt die benachbarte positive Ladung die Öffnung des Dreirings und ermöglicht eine Cope-Umlagerung mit hohem kationischen Charakter.

b) 1-Furyl- und 1-Thienyl-2-vinylcyclopropane

Beim Erhitzen der (*Z*)/(*E*)-Isomerengemische **3c**, **d** bzw. **5c**, **d** auf 70–110 °C in einem aromatischen Solvens lagern sich die (*Z*)-Isomeren in einer Cope-Umlagerung zu den entaromatisierten Cyclohepta[*b*]furanen bzw. -thiophenen **19a**, **b** bzw. **20a**, **b** um, während die (*E*)-Isomeren unverändert bleiben. **19a** konnte durch präp. Schichtchromatographie von (*E*)-**3c** abgetrennt werden. Die Gaschromatographie liefert **19a** ebenfalls rein, jedoch tritt hier bereits um 100 °C teilweise Rearomatisierung ein, vermutlich durch Metallkatalyse im Einspritzblock. Auch für das Dihydrothiophen **19b** kann die Rearomatisierung zu **21b** im Gaschromatographen nicht verhindert werden, so daß nur ein 70:30-Gemisch von **19b**/**21b** isoliert werden kann. Jedoch wurde **19b** durch Umsetzung mit dem Elektrophil NPTD charakterisiert, mit dem es in einer En-Reaktion das 1:1-Addukt **24** bildet. Konstitutionsbeweisend sind die NH-Absorption bei 3430 cm⁻¹ im IR-Spektrum sowie das AB-System der beiden Thiophenring-Protonen ($\delta_{\text{CDCl}_3} = 6.71$ und 7.11, $^3J = 5.7$ Hz) im NMR-Spektrum. Das Dihydrofuran **20a** und das Dihydrothiophen **20b** konnten durch PSC nicht aus dem Thermolysat isoliert werden; ihr Konstitutionsbeweis stützt sich auf die erwarteten Signale im NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs (s. Tab. 2).

Charakteristisch für **19** und **20** ist das Fehlen aromatischer Protonen im NMR-Spektrum. Das zum Heteroatom benachbarte Proton 2-H erscheint jeweils bei tiefstem Feld und koppelt außer mit 3-H auch mit dem angularen Proton 3a-H, das durch die Ringverknüpfung in eine für die ⁴J-Kopplung günstige Lage gezwungen wird. Die H ^{β} -Protonen beider Enoether-Funktionen erscheinen erwartungsgemäß bei viel höherem Feld,

Tab. 2. ¹H-NMR-Spektren der Dihydrofurane **19a**, **20a** und der Dihydrothiophene **19b**, **20b** (δ , 90 MHz, *J* in Hz)

	4-H	7-H	3a-H ^{a)}	8-H	3-H	5,6-H	2-H
19a ^{c)}	2.01–2.65	≈2.65–3.30	3.88	4.99 ^{b)}	5.09–5.24	5.53 ^{b)}	6.34 (t, <i>J</i> = 3.0)
20a ^{d,e)}	†)	≈2.4–2.85	3.66	5.15–5.45 (1H) ^{g)}	–	–	†)
19b ^{c)}	†)	2.62–3.10	4.22	†)	†)	–	6.13 (dd, <i>J</i> = 2.1, 6.2)
20b ^{d,h)}	≈2.3–2.6	2.61–2.83	3.88	5.10 (dd, <i>J</i> = 3.0 u. 6.0, 1H) 5.49–5.78 (m, 1H)	–	–	5.84 (dd, <i>J</i> = 3.0, 6.0)

^{a)} Angegeben ist das Zentrum eines symmetrischen, ca. 0.3–0.4 ppm breiten Multipletts. – ^{b)} Angegeben ist das Zentrum eines Multipletts. – ^{c)} In CDCl₃. – ^{d)} In [D₆]Benzol. – ^{e)} δ CH₃ = 1.47 und 1.62. – ^{f)} Überdeckt von Signalen des jeweiligen (*E*)-Vinylcyclopropan. – ^{g)} Das fehlende Proton wird von den olefinischen in (*E*)-**5c** überdeckt. – ^{h)} CH₃-Signal überdeckt von Signalen des jeweiligen (*E*)-Vinylcyclopropan.

wie dies von Dihydrofuranen bekannt ist¹⁰). Kennzeichnend ist ferner das Signal des angularen Protons 3a-H, welches getrennt von den anderen Signalen als symmetrisches breites Multipllett um $\delta = 4$ erscheint. Im IR-Spektrum von **19a** ist schließlich eine C=C-Bande bei 1706 cm^{-1} erwähnenswert, die im analogen Dihydrothiophen **19b** fehlt (dort: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1655\text{ cm}^{-1}$).

Da die Dihydrofurane und Dihydrothiophene **19**, **20** die ersten Beispiele für eine unkatalysierte, rein thermisch ablaufende Carbo-Claisen-Umlagerung darstellen, deren entaromatisierte Primärprodukte stabil sind¹¹), interessiert natürlich die Bestimmung der kinetischen Parameter. Sie gelingt durch Thermolyse im NMR-Röhrchen und Integration geeigneter Signale. Die Ergebnisse für $(Z)\text{-3c} \rightarrow \mathbf{19a}$ und $(Z)\text{-3d} \rightarrow \mathbf{19b}$ sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3. Aktivierungsparameter der Carbo-Claisen-Umlagerungen $(Z)\text{-3c} \rightarrow \mathbf{19a}$ und $(Z)\text{-3d} \rightarrow \mathbf{19b}$ (in Benzol)^{a)}

	E_a [kcal mol ⁻¹]	lg A [s ⁻¹]	ΔH^\ddagger [kcal mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [cal K ⁻¹ mol ⁻¹]
$(Z)\text{-3c} \rightarrow \mathbf{19a}$	21.2 ± 1.7	9.5 ± 1.0	$20.5 \pm 1.7^b)$	$-17.3 \pm 4.5^b)$
$(Z)\text{-3d} \rightarrow \mathbf{19b}$	26.3 ± 1.4	12.3 ± 0.9	$25.6 \pm 1.4^c)$	$-4.7 \pm 4.1^c)$

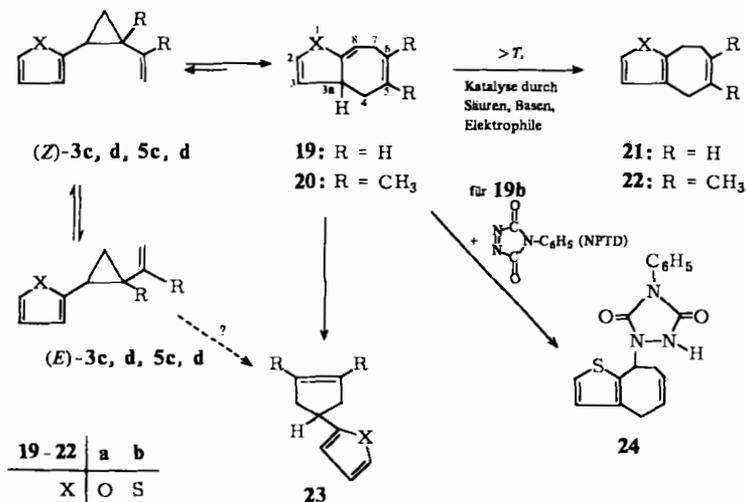
a) Angegebene Fehler sind Standardabweichungen. — b) Für eine mittlere Temperatur von 352.5 K.
— c) Für eine mittlere Temperatur von 361.8 K.

Erwartungsgemäß geht $(Z)\text{-3c}$ die Carbo-Claisen-Umlagerung schneller (Faktor 2–3) ein als das Thienyl-Analoge $(Z)\text{-3d}$. Auch in seinen sonstigen Reaktionen zeigt das Furan ja eine größere Dien-Reaktivität als das Thiophen. Die Aktivierungsenergien liegen im erwarteten Bereich: Für *cis*-1,2-Divinylcyclopropan ist $\Delta H^\ddagger = 18.8 \pm 0.3\text{ kcal mol}^{-1}$ ¹²), für die Cope-Umlagerung des 1-(3-Hydroxyphenyl)-2-vinylcyclopropans wurde $\Delta H^\ddagger = 26.7 \pm 4.0\text{ kcal mol}^{-1}$ gefunden¹³).

Die Rearomatisierung der Dihydrofurane bzw. -thiophene, **19** \rightarrow **21** bzw. **20** \rightarrow **22**, ist zunächst durch eine Reihe von Katalysatoren möglich. Zugabe von wenigen Tropfen Salzsäure zu einer Lösung von **19a** bzw. **b** führt augenblicklich zur Rearomatisierung, ebenfalls das mehrstündige Verweilen auf einer Kieselgelsäule. Ebenso bewirken katalytische Mengen von Methyljodid bei 75°C/ ≤ 12 min die Isomerisierung **19a** \rightarrow **21a**. Als weiteres Beispiel für die durch Elektrophile katalysierte Rearomatisierung wäre auch die bereits erwähnte Adduktbildung **19b** \rightarrow **24** zu nennen. Daß auch die heißen ($\geq 100^\circ\text{C}$) Metalloberflächen im Gaschromatographen möglicherweise die Rearomatisierung beschleunigen, wurde ebenfalls schon mitgeteilt.

In Abwesenheit geeigneter Katalysatoren sind **19** und **20** thermisch recht stabile Verbindungen — abgesehen von **20b**, welches bereits unter den Bedingungen der Cope-Umlagerung $(Z)\text{-5d} \rightarrow \mathbf{20b}$ (ca. 100°C in Benzol) langsam zu **22b** isomerisiert. Das Dihydrothiophen **19b** ist thermisch unter 150°C stabil, die Dihydrofurane **19a** und **20a** rearomatisieren in einem inerten Solvens erst über 190°C.

Erhitzt man in Pyridin, so wird die Rearomatisierung beschleunigt (Beispiel: $(Z)/(E)\text{-3d} \rightarrow \mathbf{19b} \rightarrow \mathbf{20b}$: 35 h/150°C in Benzol, 16–17 h/150°C in Pyridin). Man erkennt daran, daß Basen zwar ein geeignetes, aber nicht das beste Mittel sind, um die formale 1,3-Verschiebung der Rearomatisierung zu bewirken, da eine Reihe von Elektrophilen (s. oben) wesentlich wirksamer sind.



Zur Synthese von **21** und **22** spielt es keine Rolle, ob man von den Vinylcyclopropanen oder von den Cope-Produkten **19** und **20** ausgeht. Unter den Bedingungen der Rearomatisierung findet in jedem Fall die (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung der Vinylcyclopropane statt, so daß auch die (*E*)-Vinylcyclopropane im Sinne ihrer (*Z*)-Isomeren reagieren.

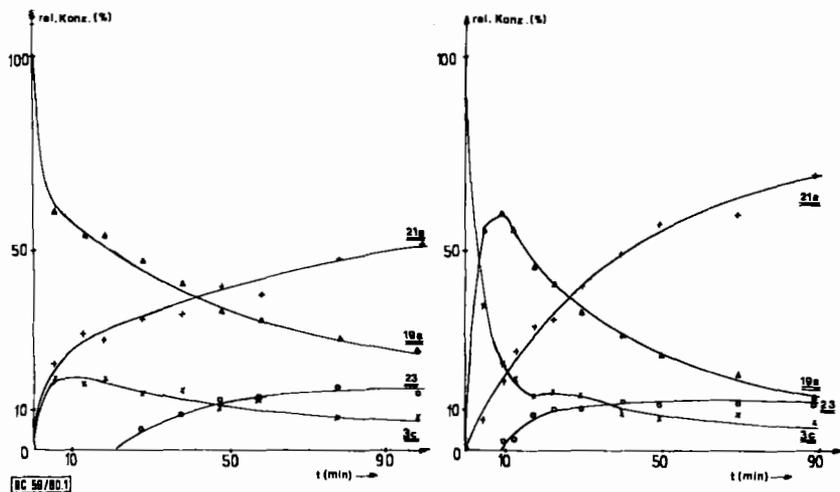


Abb. 1. Konzentrationsverlauf der bei der Thermolyse von **19a** (Abb. 1a) bzw. (*E*)-**3c** (Abb. 1b) gebildeten Produkte

Erhitzt man das Dihydrofuran **19a** in Benzol auf ca. 200°C, so findet nicht nur die Rearomatisierung zu **21a** statt. In einer Umkehrung der Bildungsreaktion wird wiederum das Vinylcyclopropan **3c** gebildet^[13a]; daneben entsteht auch das Cyclopenten **23** (R = H, X = O). Abb. 1a zeigt den zeitlichen Konzentrationsverlauf der einzelnen

Tab. 4. ¹H-NMR- und IR-Daten der Cyclohepta[c]pyridine **10** sowie der Cyclohepta[b]furane bzw. -thiophene **21** und **22**

CH ₃ ^{a)}	¹ H-NMR (90 MHz, CDCl ₃ , δ, J in Hz)					CH-olefin.	CH-aromat.
							
10a	—	2.91–3.04 (m, t ⁴⁾)	2.20–2.48	3.33–3.53	3.40–3.80	8.26 (s, 1H), 7.00 u. 8.33 (AB, ³ J = 4.5)	
10b	1.59, 1.77	2.86–2.99 (m, t ⁴⁾)	2.20–2.48	3.38 ^{a)}	—	8.28 (s, 1H), 6.97 u. 8.32 (AB, J = 5.0)	
21a	—	2.64–2.90	2.27–2.50	3.18 (m)	5.87 ^{b)}	6.07, 7.16 (je 1H ^{a)})	
22a	1.83 (s, 6H)	2.25–2.90 (m, 4H)		3.07 (m)	—	6.13, 7.20 (AB, J = 2.2)	
21b	—	2.92–3.06	2.27–2.53	3.43 ^{a)}	5.72 ^{b)}	6.68, 6.88 (AB, J = 4.8)	
22b	1.77 (s, 6H)	2.84–2.98	2.40–2.57	3.32 ^{a)}	—	6.62, 6.89 (AB, J = 5.4)	

IR (cm ⁻¹ , Film)	
10a	1635 (w), 1596 (w)
10b	1595 (s)
21a	3020, 2910, 2850, 1675/1620/1580 ^{c)} , 1510, 1436, 1183, 1163, 1125, 1075, 1048, 890, 772, 732
22a	2980, 2920, 2855, 1660/1620/1593/1550 ^{d)} , 1508, 1438, 1380, 1342, 1190, 1146, 1128, 1080, 1043, 1010, 890, 725
21b	3010, 2905, 2840, 1656 (w), 1438, 1080, 845, 760, 720
22b	2980, 2920, 2850, 2830, 1665/1592/1544 ^{c)} , 1435, 1375, 1090, 838, 700

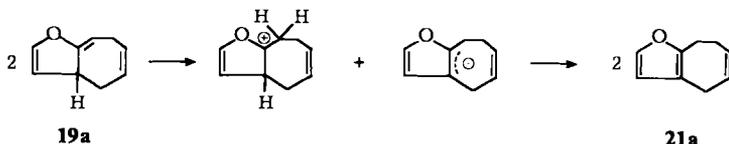
a) Verbreitertes s. — b) Angegeben ist das Zentrum eines Multipletts. — c) Drei sehr schwache Banden. — d) Vier sehr schwache Banden.

Produkte bei 215 °C. Zum Vergleich ist in Abb. 1 b der Thermolyseverlauf von (*E*)-**3c** angegeben, der das gleiche Produktbild liefert.

Man bemerkt, daß in beiden Fällen das Cyclopenten **23** erst nach einer Induktionsperiode gebildet wird. Der Vergleich von Abb. 1 a und 1 b läßt zwei Schlüsse zu.

a) Das Cyclopenten **23** wird nicht in einer Vinylcyclopropan → Cyclopenten-Isomerisierung gebildet, für die es zahlreiche Beispiele gibt und die man in diesem Temperaturbereich auch erwarten würde (s. z. B. Lit.^{4a,8)}), sondern aus dem Dihydrofuran **19a**. Homolytische Spaltung der C-3a–C-4-Bindung in **19a** führt zum selben Diradikal, über das auch die Bildung des Cyclopentens aus (*E*)-**3c** führen würde.

b) In Abwesenheit von geeigneten Katalysatoren verläuft die Rearomatisierung **19a** → **21a** (formale 1,3-H-Verschiebung) in einer nicht unimolekularen Reaktion¹⁴⁾. Erst wenn sie infolge Konzentrationsabnahme von **19a** genügend langsam geworden ist, kommt auch die Cyclopentenbildung **19a** → **23** zum Zug. Der Mechanismus des prototropen Schritts könnte demnach wie folgt formuliert werden:



In Übereinstimmung hiermit wird die Rearomatisierung **19a** \rightarrow **21a** in Gegenwart von Pyridin beschleunigt, welches nun die Rolle der Base übernimmt. Ferner unterbleibt die Bildung von **23**, nicht jedoch die vorübergehende Bildung von **3c**.

Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen, die aus Thermolysen im NMR-Röhrchen erhalten wurden, konnte bei der Thermolyse von (*Z*)/(*E*)-**3c** in einer zugeschmolzenen Glasampulle kein Cyclopenten **23** isoliert werden, während andererseits die Ausbeute an **21a** (34%) nur mäßig ist. Eine plausible Erklärung hierfür haben wir nicht.

Auch die Dihydrothiophene **19b** und **20b** bieten bezüglich der Cyclopentenbildung kein einheitliches Bild. NMR-Versuche zeigten für **19b**, daß in Benzol (150 bzw. 200 °C) kein Cyclopenten entsteht. Pyridin als Lösungsmittel beschleunigt wiederum die Rearomatisierung zu **21b**. Erhitzen von (*Z*)/(*E*)-**5d** in Benzol bei 215 °C führt hingegen zu etwa gleichen Anteilen von **22b** und Cyclopenten **23** (R = CH₃, X = S).

Die ¹H-NMR- und IR-Daten der Cycloheptapyridine, -furane und -thiophene **10**, **21** und **22** sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Wir danken Frau *M. Alester* für die Elementaranalysen und die Aufnahme der IR-Spektren. C. H. dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Staatsexamens-Stipendium. Herrn Prof. *M. Regitz* danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizblock, unkorrigiert. – Kugelrohrdestillationen: Die angegebenen Temperaturen sind Ofentemperaturen. – Als Petrolether wird eine bei 30–75 °C siedende Fraktion bezeichnet. – Photolysen: Bestrahlungsapparaturen aus Sovirel-Glas, N₂-Atmosphäre, Philips HPK-125 W-Hochdrucklampe. – Säulenchromatographische Trennungen: Kieselgel Woelm (0.063–0.2 mm). – Präp. Schichtchromatographie: Kieselgel Merck PF 254. Die aromatischen Lösungsmittel für die Thermolysen wurden zuvor über Kalium getrocknet und destilliert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer IR-Spektrometer 394. – NMR: Varian EM 390 (90 MHz) und EM 360 (60 MHz). – UV: GCA McPherson, Modell Eu-700-56. – Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyzer.

Diazoalkane: **1a**⁶, **b** und **d**⁷) sind bekannt. **1b** wird analog Lit.⁶) dargestellt.

3-(Diazomethyl)pyridin (1b): Die Lösung von 10 g (83 mmol) 3-Pyridincarbaldehyd-hydrason (**4b**)¹⁵ in 150 ml Chloroform (über Calciumchlorid destilliert) wird unter Eiskühlung mit 25 g aktiviertem Mangan(IV)-oxid versetzt. Man rührt 3 h intensiv bei 0–5 °C, filtriert und zieht das Lösungsmittel bei 0 °C ab. Beim Versuch der Hochvak.-Destillation des tiefroten Rückstandes trat explosionsartige Zersetzung ein (vielleicht aufgrund von Mangandioxid-Resten im Filtrat). Für weitere Umsetzungen wurde daher das Rohöl verwendet. – IR (Film): 2058 cm⁻¹ (CN₂).

2-Thiophencarbaldehyd-hydrason (4d): Unter Eiskühlung und magnetischem Rühren wird die Lösung von 61.7 g (0.55 mol) frisch dest. 2-Thiophencarbaldehyd in 200 ml Ether während 2.5 h zu 82.5 g (1.65 mol) 100proz. Hydrazinhydrat getropft. Man entfernt den Ether und das gebildete Wasser i. Vak. und kocht den kristallinen Rückstand mit 200 ml Ether aus. Die Etherphase liefert beim Erkalten 50.3 g (72%) Hydrazon, Schmp. 61–65 °C (Ether). – IR (KBr): 3360 cm⁻¹

(NH₂). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 5.43 (breites s, NH₂), 6.81 – 7.10 (m, 2H), 7.22 (d, ³J = 4.8 Hz), 7.89 (s, CH-olefin.).

C₅H₆N₂S (126.3) Ber. C 47.5 H 4.79 N 22.3 Gef. C 47.4 H 4.79 N 22.5

Der in Ether unlösliche Rückstand (17.0 g, 28%) besteht aus 2-Thiophencarbaldehyd-azin (6b) (S. 3691), das in 100 ml Ethanol mit 16 g (0.32 mol) 100proz. Hydrazinhydrat 18 h unter Rückfluß erhitzt wird. Aufarbeitung wie oben liefert weitere 12.7 g des Hydrazons.

1c in Ether: 22.0 g (0.20 mol) 2-Furfural-hydrazon (4c) werden in 200 ml wasserfreiem Ether gelöst. Unter Eiskühlung gibt man 66 g aktiviertes Mangan(IV)-oxid und 2 g Magnesiumsulfat hinzu, rührt 30 min bei 0°C, filtriert und verwendet die tiefrote Lösung direkt für die Photolyse.

1d in Ether: 25.3 g (0.20 mol) 4d werden wie oben angegeben mit 75 g Mangan(IV)-oxid dehydriert. Man rührt 90 min bei 0°C, filtriert und setzt die tiefrote Lösung direkt zur Photolyse ein.

Vinylcyclopropane

Photolyse von 1a in 1,3-Butadien/Ether¹⁷⁾: Die Lösung von 9.7 g (81.4 mmol) 1a⁶⁾ in 200 ml trockenem Ether wird zu 60 ml auf –30°C gekühltem 1,3-Butadien gegeben. Man bestrahlt 20 h, filtriert die Lösung über 50 g Kieselgel und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand liefert nach Chromatographie über 140 g Kieselgel mit 1000 ml Ethylacetat:

a) 0.320 g (3%) (Z)-1-(4-Pyridyl)-2-vinylcyclopropan ((Z)-3a), das im Kugelrohr bei 100–105°C/1 Torr übergeht.

C₁₀H₁₁N (145.2) Ber. C 82.7 H 7.64 N 9.65 Gef. C 82.8 H 7.71 N 9.6

b) 1.15 g (10%) Isomergemisch (Z)/(E)-3a (Kugelrohr: 100–105°C/1 Torr) im Verhältnis 38:62 (NMR-spektroskopisch).

Photolyse von 1c in 1,3-Butadien/Ether: Die etherische Lösung von 1c (s. oben) wird zu 250 ml auf –40°C gekühltem 1,3-Butadien gegeben. Nach 11 h Bestrahlung werden Ether und Butadien bei Raumtemp. im Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird halbiert, und beide Hälften werden an je 500 g Kieselgel mit je 2000 ml Chloroform/Ether (6:4) und 1250 ml Chloroform/Ether (2:8) aufgetrennt. Von den 5 Hauptfraktionen wurden zwei identifiziert:

a) (R_f = 0.6 in CHCl₃/Ether 6:4): Ein Öl, das in Pentan bei –70°C 0.13 g (0.8%, bezogen auf das Hydrazon 4c) blaßgelbes (Z)/(E)-1,2-Di(2-furyl)ethylen (7a) vom Schmp. 60–67°C (Lit.¹⁸⁾ (Z)-7a: 38.5–42.5°C, (E)-7a: 100–101°C) ergibt. Das NMR-Spektrum stimmt mit den in Lit.¹⁸⁾ angegebenen Werten überein.

Das Filtrat wird nach Entfernen des Lösungsmittels destilliert: 2.07 g (8%) (Z)/(E)-1-(2-Furyl)-2-vinylcyclopropan (3c) vom Sdp. 49°C/15 Torr im Verhältnis 62:38 (NMR-spektroskopisch). Ein zweiter Ansatz lieferte ein (Z)/(E)-Verhältnis von 48:52.

(Z)/(E)-3c: C₉H₁₀O (134.2) Ber. C 80.6 H 7.51 Gef. C 80.8 H 7.46

b) (R_f = 0.45): Aus Ether 3.39 g (18%) gelbes Furfural-azin (6a) vom Schmp. 108–110°C (Lit.¹⁹⁾ 113°C). – IR (KBr): 1635 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 6.51 (m, Furyl-H^β), 6.87 (d, ³J = 3.5 Hz, Furyl-H^β), 7.58 (s, Furyl-H^α), 8.51 (s, olefin. H).

Photolyse von 1d in 1,3-Butadien/Ether: Die etherische Lösung von 1d (s. oben) wird zu 250 ml auf –40°C gekühltem 1,3-Butadien gegeben und 22 h bestrahlt. Nach Entfernen des Ethers und Butadiens im Rotationsverdampfer wird der Rückstand halbiert und an je 500 g Kieselgel mit je 3000 ml Chloroform aufgetrennt. Von 7 Fraktionen, die teilweise erst auf der Säule entstandene Produkte enthalten (DC-Kontrolle), wurden nur 2 isoliert und identifiziert:

a) (R_f = 0.65): 11.6 g Öl, das in Pentan aufgenommen wird. Bei –20°C kristallisieren daraus 0.26 g (1.4%) (Z)/(E)-1,2-Di(2-thienyl)ethylen (7b) vom Schmp. 78–85°C (Lit.¹⁸⁾ (E)-7b 134–135°C; (Z)-7b: Öl).

C₁₀H₈S₂ (192.3) Ber. C 62.5 H 4.19 Gef. C 62.1 H 4.37

Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit. Zweimalige Kurzwegdestillation des Rückstandes ergibt 2.25 g (8%) (*Z*)/(*E*)-1-(2-Thienyl)-2-vinylcyclopropan (**3d**) vom Sdp. 55–60 °C/1.5 Torr. Das (*E*)/(*Z*)-Verhältnis kann NMR-spektroskopisch nicht ermittelt werden.

$C_9H_{10}S$ (150.2) Ber. C 72.0 H 6.71 Gef. C 69.8 H 6.43

b) ($R_f = 0.21$): Aus Ether 3.60 g (16%) 2-Thiophencarbaldehyd-azin (**6b**) vom Schmp. 156–159 °C (Lit.¹⁹ 156 °C). – IR (KBr): 1610 cm^{-1} (C=N). – 1H -NMR (90 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 6.98 - 7.23$ (m, Thienyl- H^β), 7.34–7.75 (m, Thienyl- H^α , H^β), 8.79 (s, olefin. H).

$C_{10}H_8N_2S_2$ (220.4) Ber. C 54.5 H 3.66 N 12.8 Gef. C 54.3 H 3.70 N 12.8

Thermolyse von 1a in 2,3-Dimethyl-1,3-butadien: 5.4 g (45.3 mmol) **1a** werden 30 h in 70 ml frisch destilliertem 2,3-Dimethyl-1,3-butadien erhitzt; anschließend wird das überschüssige Dien bei 14 Torr abdestilliert. Der Rückstand wird in Ether aufgenommen und die Lösung über 50 g Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Ethers wird an 140 g Kieselgel mit 1000 ml Ethylacetat chromatographiert. Man erhält 2.0 g (25%) (*Z*)/(*E*)-1-Isopropenyl-1-methyl-2-(4-pyridyl)cyclopropan (**5a**) vom Sdp. 49 °C/0.1 Torr. (*Z*)/(*E*)-Verhältnis: 32:68 (NMR-spektroskopisch).

$C_{12}H_{15}N$ (173.3) Ber. C 83.19 H 8.73 N 8.08 Gef. C 82.5 H 8.59 N 8.00

Thermolyse von 1b in 2,3-Dimethyl-1,3-butadien: Die Lösung von 12 g (ca. 0.10 mol) rohem **1b** in 100 ml Dien wird in N_2 -Atmosphäre 12 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren überschüssigen Diens bei 14 Torr wird der Rückstand an 350 g Kieselgel mit Chloroform/Ether (6:4) getrennt. Als erste Fraktion erhält man 1.58 g (9%) (*Z*)/(*E*)-1-Isopropenyl-1-methyl-2-(3-pyridyl)cyclopropan (**5b**) als farblose Flüssigkeit, die im Kugelrohr bei 80 °C/0.03 Torr übergeht. Das (*E*)/(*Z*)-Verhältnis kann NMR-spektroskopisch nicht festgestellt werden.

$C_{12}H_{15}N$ (173.3) Ber. C 83.19 H 8.73 N 8.08 Gef. C 82.5 H 8.59 N 8.1

Photolyse von 1c in 2,3-Dimethyl-1,3-butadien/Ether: Die etherische Lösung von **1c** wird zu 250 ml frisch destilliertem Dien gegeben. Es wird 10 h bestrahlt, dann überschüssiges Dien bei Raumtemp./14 Torr entfernt. Der Rückstand wird in Ether aufgenommen: bei –20 °C 2.65 g gelbes Azin **6a** (s. oben). Das Filtrat wird halbiert, und die beiden Hälften werden an je 500 g Kieselgel mit je 2500 ml Chloroform/Ether (6:4) aufgetrennt. Von 5 teilweise ungetrennten Fraktionen wurden zwei identifiziert:

a) ($R_f = 0.65$ in Ether): Nach zweimaliger Kurzwegdestillation bei 44 °C/0.14 Torr erhält man 1.08 g (3%) (*Z*)/(*E*)-2-(2-Furyl)-1-isopropenyl-1-methylcyclopropan (**5c**) im Verhältnis 38:62 (NMR-spektroskopisch).

$C_{11}H_{14}O$ (162.2) Ber. C 81.4 H 8.70 Gef. C 82.1 H 9.03

b) ($R_f = 0.45$): Weitere 7.10 g Azin **6a**; insgesamt 9.76 g (52%).

Photolyse von 1d in 2,3-Dimethyl-1,3-butadien/Ether: Die etherische Lösung von **1d** wird wie vorstehend behandelt. Aus dem Photolysat erhält man nach Zugabe von Ether bei –20 °C 2.06 g Azin **6b**. Die Säulenchromatographie des Filtrats an 2 × 500 g Kieselgel mit je 1000 ml Benzol und 3000 ml Chloroform liefert etwa 8 Fraktionen, die teilweise auf der Säule entstandene Produkte (DC-Kontrolle) enthalten. Folgende Fraktionen wurden identifiziert:

a) ($R_f = 0.54$): Nach dreimaliger Kurzwegdestillation bei 70–75 °C/0.5 Torr 3.84 g (11%) (*Z*)/(*E*)-1-Isopropenyl-1-methyl-2-(2-thienyl)cyclopropan (**5d**) im Verhältnis 39:61 (± 5 , NMR-spektroskopisch).

$C_{11}H_{14}S$ (178.3) Ber. C 74.1 H 7.91 Ber. C 75.1 H 8.10

b) ($R_f = 0.21$): Weitere 3.99 g **6b**; insgesamt 6.05 g (27%).

c) ($R_f = 0.08$): Nach Kugelrohrdestillation bei 100 °C/0.4 Torr 0.86 g (4%) *2-Thiophenmethanol* (**8**)²⁰. – IR (Film): 3320 cm^{-1} (OH). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.57$ (breites s, OH), 4.75 (s, CH_2), 6.95 (2H) und 7.23 (1H, ABX).

$\text{C}_5\text{H}_6\text{OS}$ (114.2) Ber. C 52.6 H 5.30 Ber. C 52.1 H 5.23

Thermische Isomerisierungen

1. Von **3a**¹⁷

a) 0.210 g (4.2 mmol) (*Z*)-**3a** werden in 5 ml Xylol 18 h auf 142 °C erhitzt. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand besteht vorwiegend aus *6,9-Dihydro-5H-cyclohepta[c]pyridin* (**10a**), das jedoch auch nach (verlustreicher) PSC (Ether) und Kugelrohrdestillation bei 105–108 °C/0.1 Torr nicht analysenrein ist.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$ (145.2) Ber. C 82.75 H 7.64 N 9.65 Gef. C 81.6 H 7.34 N 8.3

b) (*E*)/(*Z*)-**3a** wird in [D_6]Benzol im zugeschmolzenen NMR-Röhrchen erhitzt. Nach 20 h bei 170 °C ist das Edukt verschwunden. Ob außer **10a** auch **11** (H statt CH_3) gebildet wurde, läßt sich aus dem NMR-Spektrum nicht erkennen.

2. Von **5a**

a) 0.730 g (4.2 mmol) (*Z*)/(*E*)-**5a** in 6 ml Benzol werden in einer zugeschmolzenen Glasampulle 65 h auf 168 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand durch PSC (Ether, einmaliges Entwickeln) aufgetrennt: Aus dem ersten Drittel einer breiten Zone isoliert man 0.10 g (14%) *1,2-Dimethyl-4-(4-pyridyl)-1-cyclopenten* (**11**). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.62$ (s, CH_3), 2.1–3.0 (m, CH_2), 3.2–3.5 (m, CH), 7.06 und 8.42 (4 arom. H). Wegen Verunreinigungen im aliphatischen Bereich wurde auf die Elementaranalyse verzichtet.

Die beiden folgenden Drittel ergeben nach Kugelrohrdestillation bei 120 °C/0.08 Torr 0.300 g (43%) *6,9-Dihydro-7,8-dimethyl-5H-cyclohepta[c]pyridin* (**10b**).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$ (173.3) Ber. C 83.19 H 8.73 N 8.08 Gef. C 81.8 H 8.62 N 7.8

b) (*Z*)/(*E*)-**5a** wird in [D_6]Benzol im NMR-Röhrchen 19 h auf 142 °C erhitzt. Die Lösung enthält dann **10b** und (*E*)-**5a** im Verhältnis 32:68, was einer vollständigen Umlagerung von (*Z*)-**5a** entspricht.

3. Von (*Z*)/(*E*)-**5b**

0.708 g (4.1 mmol) (*Z*)/(*E*)-**5b** in 5 ml Toluol werden in einer zugeschmolzenen Glasampulle 49 h auf 195 °C erhitzt. Das nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Öl besteht laut GC (6% Carbowax 20 M auf Chromosorb W AW DMCS, Säule 1/4' × 180 cm, Temp. 166 °C) aus drei Verbindungen mit Retentionszeiten von 7.24 (70%), 9.74 (18%) und 11.63 min (12%). Die Hauptfraktion ist *1,2-Dimethyl-4-(3-pyridyl)-1-cyclopenten* (**12**). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.62$ (s, CH_3), 2.2–3.0 (m, CH_2), 3.21–3.54 (m, CH), 7.14 (m, 1H), 7.49 (m, 1H), 8.44 (m, 2H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$ (173.3) Ber. C 83.19 H 8.73 N 8.08 Gef. C 81.7 H 8.58 N 7.8

4. *N*-Methylpyridinium-Salze

a) (*Z*)- und (*E*)-*4-(2-Isopropenyl-2-methylcyclopropyl)-1-methylpyridinium-iodid* ((*Z*)/(*E*)-**13**): Die Lösung von 0.35 g (2.0 mmol) (*Z*)/(*E*)-**5a** und 0.43 g (3.0 mmol) Methyljodid in 5 ml Ethanol wird 30 h bei Raumtemp. gerührt. Gegen Ende tritt teilweise Kristallisation ein. Man kühlt auf –20 °C und erhält 0.40 g (63%) schwach grünliche Kristalle von (*E*)-**13**, Schmp. 148 °C. – IR (KBr): 1639 (s, sh 1650), 1615 cm^{-1} . – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.00$ und 1.79 (je s,

CH₃), 1.32 – 1.70 (2H, >CH₂), 2.32 (t, Cyclopropyl-H), 4.59 (s, N⁺ – CH₃), 4.88 (m, olefin. H), 7.77 und 9.22 (AA'BB', arom. H).

C₁₃H₁₈I_N (315.2) Ber. C 49.54 H 5.76 N 4.44 Gef. C 49.3 H 5.71 N 4.3

Aus dem Filtrat (0.23 g, 37%) erhält man ein zähes braunes Öl von (Z)-13, das noch 13% (NMR-spektroskopisch) (E)-13 enthält. – ¹H-NMR von (Z)-13 (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.38 und 1.44 (jeweils s, CH₃), ca. 2.5 – 2.8 (2H, Cyclopropyl-CH₂), 2.31 (q, X-Teil von ABX, CH-Cyclopropyl), 4.56 (s, N⁺ – CH₃), 5.58 („s“, =CH₂), 7.67 und 9.02 (AA'BB', arom. H).

b) Umlagerung von (Z)-13: 80 mg (Z)-13 in 0.5 ml CDCl₃ werden im zugeschmolzenen NMR-Röhrchen 4 h auf 81 °C erhitzt. Dabei lagert sich (Z)-13 zu 89% in 14 um. Das im Edukt zu 13% vorhandene (E)-13 bleibt unverändert.

c) 6,9-Dihydro-2,7,8-trimethyl-5H-cyclohepta[c]pyridinium-iodid (14) aus 10b: Die Lösung von 0.19 g (1.1 mmol) 10b und 0.31 g (2.2 mmol) Methyljodid in 3 ml Ethanol wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Man entfernt das Solvens, nimmt in 50 ml Aceton auf und filtriert über 10 g Kieselgel. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 0.15 g (43%) 14 als braunes hygroskopisches Öl, das nicht zur Kristallisation zu bringen ist und keine zufriedenstellende Elementaranalyse liefert. – IR (Chloroform): 1639 cm⁻¹ (s, Aromat). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.60 und 1.82 (jeweils verbreitertes s, CH₃), 2.30 – 2.55 (m, 2H, 6-H), 3.14 – 3.29 (m, 2H, 5-H), 3.65 (breites s, 2H, 9-H), 4.56 (s, N⁺ – CH₃), 7.81 und 9.03 (AB, ³J = 6 Hz), 9.18 (s, 1-H).

d) Die Lösung von 3.0 g (12 mmol) (Z)/(E)-15^{5c} und 2.0 g (14 mmol) Methyljodid in 15 ml Ethanol wird 3 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 14 Torr/Raumtemp. verbleiben 4.70 g eines Gemisches aus 18 und (E)-16. Die Lösung des Gemisches in 20 ml Acetonitril wird 6 h zum Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel und trocknet im Exsikkator. 4.70 g (100%) 18, das mit einer authentischen Probe identisch ist (s. unter e)).

e) 6,9-Dihydro-2,7,8-trimethyl-5-phenyl-5H-cyclohepta[c]pyridinium-iodid (18) aus 17: Die Lösung von 0.228 g (0.91 mmol) 17^{5c} und 0.130 g Methyljodid in 10 ml Benzol wird 5 h unter Rückfluß erhitzt. Man dampft im Rotationsverdampfer ein und kocht den Rückstand mit Ethylacetat aus. Das Ungelöste wird abfiltriert und aus Ethanol/Ether umkristallisiert: 0.24 g (67%) gelbbraunes 18, Schmp. 149 °C. – IR (KBr): 1635 cm⁻¹ (Aromat). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.56 und 1.88 (jeweils verbreitertes s, CH₃), 2.64 – 2.88 (m, 2H, 6-H), 3.69 und 3.88 (AB, ³J = 15.5 Hz, 9-H), 4.52 (s, N⁺ – CH₃), ca. 4.6 (m, teilweise verdeckt, 5-H), 7.0 – 7.5 (7H), 8.90 (d, ³J = 6.6 Hz, 3-H), 9.30 (s, 1-H).

C₁₉H₂₂I_N (391.3) Ber. C 58.32 H 5.67 N 3.58 Gef. C 56.9 H 5.58 N 3.3

5. Von (Z)/(E)-3c

a) Die Lösung von 0.787 g (5.9 mmol) (Z)/(E)-3c in 5 ml Toluol wird 5 h zum Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel und trennt den Rückstand durch präp. SC auf (Petrolether/Benzol = 1:1).

α) nach Kugelrohrdestillation (45 °C/0.5 Torr) 0.157 g (20%) (E)-1-(2-Furyl)-2-vinylcyclopropan ((E)-3c).

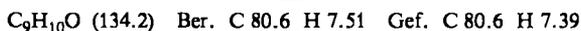
C₉H₁₀O (134.2) Ber. C 80.6 H 7.51 Gef. C 79.8 H 7.54

β) 0.130 g (17%) 4,7-Dihydro-3aH-cyclohepta[b]furan (19a) vom Sdp. 90 °C/15 Torr (Kugelrohr). Auf eine Elementaranalyse wurde wegen der Instabilität der reinen Substanz (Polymerisation?) verzichtet. – IR (Film): 3105, 3005, 2890, 2840, 2808, 1706 (s, C=C), 1610 (s, C=C), 1434, 1420, 1227, 1143, 1036, 1003, 915, 745, 715 cm⁻¹

Die Trennung gelingt auch durch GC (Chromosorb W AW DMCS, belegt mit 6% Carbowax 20 M, 180 cm × 1/4", Säulentemp. 100 °C, Temp. des Einspritzblocks 90 °C, Gasdruck 300 ml/min); Retentionszeiten: 4.96 min für (E)-3c (13%), 9.67 min für ein Gemisch aus (E)-3c und

21a (2%), 11.18 min für **19a** (12%). Höhere Temperaturen der Säule und des Einspritzblocks begünstigen die Bildung von **21a** auf Kosten von **19a**.

b) Die Lösung von 0.297 g (2.2 mmol) (*Z*)/(*E*)-**3c** in 5 ml Toluol wird 5 h in einer zugeschmolzenen Glasampulle auf 215 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Kugelrohrdestillation des Rückstandes bei 90 °C/10 Torr erhält man 0.081 g (34%) farbloses *7,8-Dihydro-4H-cyclohepta[b]furan* (**21a**). – UV (n-Hexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 218 (4.295).

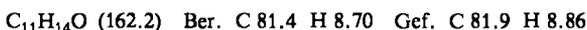


Es verbleibt eine größere Menge an nicht destillierbarem Rückstand, der jedoch nicht das erwartete Cyclopenten **23** (R = H, X = O) enthält (NMR-Spektrum).

6. Von (*Z*)/(*E*)-**5c**

a) Die Lösung von 0.080 g (*Z*)/(*E*)-**5c** in 0.5 ml [D_6]Benzol wird im zugeschmolzenen NMR-Röhrchen 5 h auf 100 °C erhitzt. Die Signale von (*Z*)-**5c** verschwinden dabei, es wird die Bildung von ca. 28% *4,7-Dihydro-5,6-dimethyl-3aH-cyclohepta[b]furan* (**20a**) beobachtet, das NMR-spektroskopisch identifiziert wird.

b) Die Lösung von 0.467 g (2.9 mmol) (*Z*)/(*E*)-**5c** in 5 ml Toluol wird wie unter 5b) erhitzt. Nach entsprechender Isolierung Ausb. 0.296 g (63%) *7,8-Dihydro-5,6-dimethyl-4H-cyclohepta[b]furan* (**22a**) vom Sdp. 75 °C/15 Torr (Kugelrohr).



7. Von (*Z*)/(*E*)-**3d** bzw. **19b**

a) Die Lösung von 0.486 g (3.2 mmol) (*Z*)/(*E*)-**3d** in 5 ml Toluol wird 5 h unter Rückfluß erhitzt. Die Trennung des Thermolysats erfolgt durch GC (Chromosorb W AW DMCS belegt mit 10% Triton, Säule 180 cm \times 1/4', Säulentemp. 100 °C, Temp. des Einspritzblocks 70 °C, Einspritzmenge \leq 20 μ l):

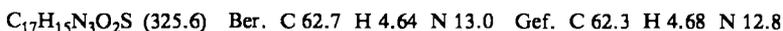
α) 0.053 g (11%) *4,7-Dihydro-3aH-cyclohepta[b]thiophen* (**19b**), das 30% (NMR-spektroskopisch) **21b** enthält (Retentionszeit 2.68 min). – IR (Film): 1655 cm^{-1} (C=C).

β) 0.113 g (23%) (*E*)-**3d**, das ca. 17% (NMR-spektroskopisch) **19b** enthält (Retentionszeit 20.02 min).

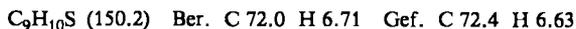


Höhere Säulentemperaturen sowie größere Einspritzmengen führen zu verstärkter Bildung von **21b** auf Kosten von **19b** sowie zu vermehrter Polymerisation.

b) *Adduktbildung von 19b mit NPTD*: Die Lösung von 0.187 g (1.2 mmol) (*Z*)/(*E*)-**3d** in 5 ml Toluol wird 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird solange festes 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion²¹⁾ zugesetzt, bis dessen rote Farbe gerade bestehen bleibt (0.115 g = 53%, bezogen auf eingesetztes (*Z*)/(*E*)-**3d**). Dann wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Ether umkristallisiert. 0.040 g (19%) farbloses *1-(7,8-Dihydro-4H-cyclohepta[b]thiophen-8-yl)-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion* (**24**) vom Schmp. 134 °C. – IR (KBr): 3430 (NH), 3160, 3060, 2860, 1760, 1700/1685 (CO), 1600, 1500, 1435, 1350, 1232, 1132, 1020, 845, 770, 720 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.50–3.13 (m, 7-H), 3.48 (breites „d“, 4-H), 5.58 (X-Teil eines ABX-Systems, 8-H), 5.70–6.23 (m, 2 olefin. H), 6.71 und 7.11 (AB-System, ³J = 5.7 Hz, 2 Thiophen-H), 7.46 (m, Phenyl und NH).



c) Die Lösung von 0.354 g (2.4 mmol) (*Z*)/(*E*)-**3d** in 5 ml Pyridin wird 7.5 h auf 215 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Kugelrohrdestillation bei 125 °C/15 Torr erhält man 0.269 g (76%) *7,8-Dihydro-4H-cyclohepta[b]thiophen* (**21b**).



8. Von (Z)/(E)-5d

a) Die Lösung von (Z)/(E)-5d in 0.5 ml [D_6]Benzol wird im zugeschmolzenen NMR-Röhrchen 5 h auf 100°C erhitzt. Dabei werden 21% 4,7-Dihydro-5,6-dimethyl-3aH-cyclohepta[b]thiophen (20b) und 7% 22b gebildet.

b) Die Lösung von 0.963 g (5.4 mmol) (Z)/(E)-5d in Toluol wird in einer zugeschmolzenen Glasampulle 7 h auf 215°C erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird an 150 g Kieselgel mit 1000 ml Petrolether aufgetrennt.

α) Nach Kugelrohrdestillation bei 95°C/1.0 Torr 0.224 g (23%) farbloses 1,2-Dimethyl-4-(2-thienyl)-1-cyclopenten (23, X = S, R = CH₃). – IR (Film): 2970, 2910, 2830, 1440, 1375, 1315, 1235, 1110, 850, 820 cm⁻¹. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.65 (s, 6H, CH₃), 2.21–3.00 (m, 4 allyl. H), 3.45–3.65 (quint, 1-H), 6.72–7.10 (m, 3 arom. H).

β) Nach Kugelrohrdestillation 0.273 g (28%) farbloses 7,8-Dihydro-5,6-dimethyl-4H-cyclohepta[b]thiophen (22b), das noch ca. 8% 23 enthält.

C₁₁H₁₄S (178.3) Ber. C 74.1 H 7.91 23: Gef. C 74.9 H 7.94

22b: Gef. C 74.4 H 7.89

Säurekatalyse der Isomerisierung 19a(b) → 21a(b): Zu 20 mg 19a bzw. b in 0.5 ml CDCl₃ wird 1 Tropfen konz. Salzsäure gegeben. Es tritt sofort Rotfärbung ein. Ein unmittelbar danach aufgenommenes NMR-Spektrum zeigt vollständige Umlagerung zu 21a bzw. 21b an.

NMR-kontrollierte Thermolysen und kinetische Experimente: Jeweils 80 mg der zu untersuchenden Substanz in 0.5 ml [D_6]Benzol bzw. [D_5]Pyridin wurden im zugeschmolzenen NMR-Röhrchen in einem thermostatisierten Ölbad (Temperaturkonstanz ± 0.2°C) erhitzt. Als interner Standard wurde jeweils Cyclosilan (1,1,3,3,5,5-Hexakis(trideuteriomethyl)-1,3,5-trisilacyclohexan) zugesetzt. Integrationen erfolgten jeweils zweimal.

Die Umlagerungen (Z)-3c → 19a und (Z)-3d → 19b ergaben folgende k-Werte (Auswertung als Reaktion 1. Ordnung, Mittelwerte aus zwei unabhängigen Messungen):

T [K]	(Z)-3c → 19a k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]		T [K]	(Z)-3d → 19b k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	
	in Benzol	in Pyridin		in Benzol	in Pyridin
343.16	0.9 ₀	0.9 ₉	353.16	1.0 ₂	1.7 ₅
353.16	2.7 ₀	2.8 ₁	361.16	2.0 ₆	–
361.16	4.1 ₄	5.3 ₇	371.16	6.2 ₆	–

Literatur

- 1) a) C. D. Hurd und H. T. Bollman, J. Am. Chem. Soc. **55**, 699 (1933); **56**, 477 (1934). – b) A. C. Cope, L. Field, D. W. H. MacDowell und M. R. Wright, ebenda **78**, 2547 (1956); A. C. Cope, J. E. Meili und D. W. H. MacDowell, ebenda **78**, 2551 (1956).
- 2) W. v. E. Doering und R. A. Bragole, Tetrahedron **22**, 385 (1966).
- 3) a) J. B. Lambert, D. M. Fabricius und J. A. Hoard, J. Org. Chem. **44**, 1480 (1979). – b) J. B. Lambert, D. M. Fabricius und J. J. Napoli, J. Am. Chem. Soc. **101**, 1793 (1979).
- 4) a) E. N. Marvell und C. Lin, J. Am. Chem. Soc. **100**, 877 (1978). – b) E. N. Marvell und S. W. Almond, Tetrahedron Lett. **1979**, 2777. – c) E. N. Marvell und S. W. Almond, ebenda **1979**, 2779.
- 5) a) G. Maas und M. Regitz, Angew. Chem. **89**, 763 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 711 (1977). – b) G. Maas und M. Regitz, Chem. Ber. **111**, 1733 (1978). – c) G. Maas, ebenda **112**, 3241 (1979).
- 6) H. G. Biedermann und H. G. Schmid, Z. Naturforsch., Teil B **28**, 378 (1973).
- 7) J. B. F. N. Engberts, G. v. Bruggen, J. Strating und H. Wynberg, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **84**, 1610 (1965).

- ⁸⁾ J. M. Simpson und H. G. Richey jr., *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2545; H. G. Richey jr. und D. W. Shull, ebenda **1976**, 575.
- ⁹⁾ Auch die Cope-Umlagerung selbst verläuft für die in Lit.^{5c)} untersuchten 1-Pyridyl-2-vinylcyclopropane schneller als für **3** und **5**. Als präparativ günstig hatten wir 3 h/165 °C für die Umlagerung der (*E*)/(*Z*)-Gemische genannt; es sei jedoch darauf hingewiesen, daß (*Z*)-**15** bereits bei 136 °C/ ≤ 2 h vollständig zum Cyclohepta[*c*]pyridin umlagert.
- ¹⁰⁾ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 1. Aufl., S. 371, Thieme, Stuttgart 1973.
- ¹¹⁾ Die Beteiligung des Furanrings in einer anionischen Oxy-Cope-Umlagerung ist bekannt. Das nicht isolierte Primärprodukt der Umlagerung stabilisiert sich dabei anderweitig: M. E. Jung und J. P. Hudspeth, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4309 (1978).
- ¹²⁾ M. P. Schneider und A. Rau, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4426 (1979).
- ¹³⁾ s. Lit.^{4b)}. Die Rearomatisierung des primären Cope-Produktes wurde durch Phenol katalysiert und somit die Cope-Umlagerung selbst zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gemacht.
- ^{13a)} Das ¹H-NMR-Spektrum läßt nicht erkennen, ob sowohl (*E*)- wie auch (*Z*)-**3c** vorliegen.
- ¹⁴⁾ Für die Rearomatisierung von 5-Methylen-1,3-cyclohexadien zu Toluol ist eine derartige Reaktion ebenfalls denkbar. Das Dien ist in der Gasphase relativ stabil, ebenso in verdünnter Lösung, isomerisiert bei Raumtemp. in reiner Phase jedoch in ca. 3 h vollständig: W. J. Bailey und R. A. Baylouny, *J. Org. Chem.* **27**, 3476 (1962).
- ¹⁵⁾ H. H. Szmant und C. H. Hartmuth, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 962 (1959).
- ¹⁶⁾ A. Wolff, *Liebigs Ann. Chem.* **394**, 101 (1912).
- ¹⁷⁾ Aus der Fortgeschrittenenarbeit von cand. chem. D. Dausmann, Univ. Kaiserslautern 1979.
- ¹⁸⁾ A. A. Zimmerman, C. M. Orlando und M. H. Gianni, *J. Org. Chem.* **34**, 73 (1969).
- ¹⁹⁾ P. Pascal, *Bull. Soc. Chim. Fr.* [4] **15**, 451 (1914).
- ²⁰⁾ W. Steinkopf, *Liebigs Ann. Chem.* **540**, 1423 (1939).
- ²¹⁾ R. C. Cookson, S. S. Gupte, I. D. R. Stevens und C. T. Watts, *Org. Synth.* **51**, 121 (1971).