

Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen, XXXIV<sup>1)</sup>

## Addition von Aldehyden an cyclische $\alpha$ -Methylenketone

Hermann Stetter\* und Wilfried Haese

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,  
Prof.-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 26. April 1983

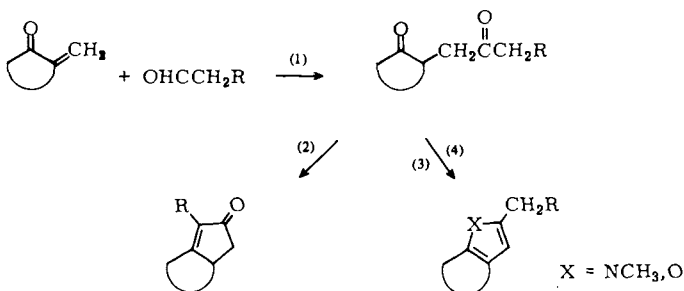
Die Thiazoliumsals-katalysierte Addition von Aldehyden an die cyclischen  $\alpha$ -Methylenketone 3, 4, 7, 8, 48 und 49 führt zu  $\gamma$ -Diketonen 9–22, 50–53, aus denen einige ungesättigte Ketone 23–28, Pyrrol- 29–34, 37–43 und Furanerivate 35, 36, 44–46 synthetisiert wurden. Die Darstellung der  $\alpha$ -Methylenketone erfolgte durch Retrosplaltung entsprechender Norbornenderivate 1, 2, 5, 6 und 47.

### Addition of Aldehydes to Activated Double Bonds, XXXIV<sup>1)</sup>

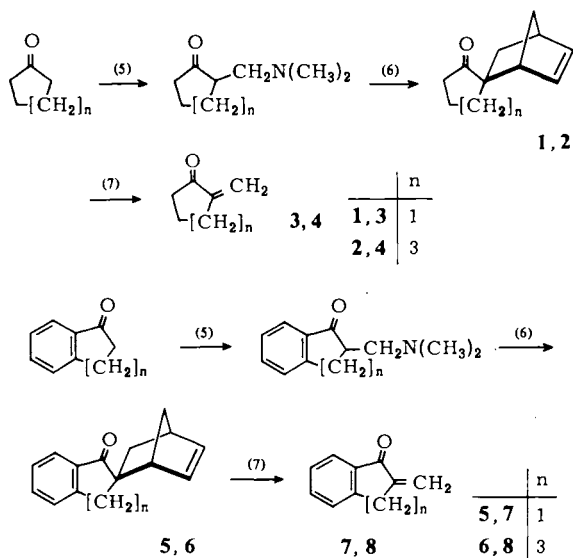
#### Addition of Aldehydes to Cyclic $\alpha$ -Methylene Ketones

The thiazolium salt-catalyzed addition of aldehydes to the cyclic  $\alpha$ -methylene ketones 3, 4, 7, 8, 48, and 49 leads to  $\gamma$ -diketones 9–22, 50–53; some of them were converted into unsaturated ketones 23–28, pyrroles 29–34, 37–43, and furans 35, 36, 44–46. The  $\alpha$ -methylene ketones were synthesized by retro Diels-Alder reaction of the corresponding norbornene compounds 1, 2, 5, 6, 47.

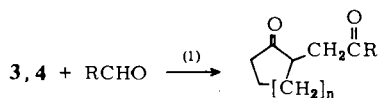
Die Thiazoliumsals-katalysierte Addition von aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen führt zu  $\gamma$ -Diketonen<sup>2)</sup>. In der vorliegenden Arbeit werden durch den Einsatz von cyclischen  $\alpha$ -Methylenketonen  $\gamma$ -Diketone synthetisiert (Reaktion 1), die durch Folgereaktionen wie z. B. cyclisierende Aldolkondensation (Reaktion 2), Pyrrol- sowie Furanbildung (Reaktionen 3 und 4) die Möglichkeit der Anellierung von carbo- oder heterocyclischen Fünfringen an ein cyclisches Keton schaffen.



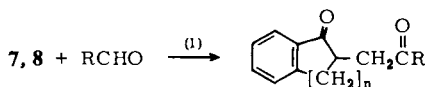
Die Darstellung der  $\alpha$ -Methylenketone **3**, **4**, **7**, **8** erfolgte über die Mannichbasen (Reaktionen 5), deren Umsetzung mit Cyclopentadien zu den Addukten **1**, **2**, **5**, **6** (Reaktionen 6) und deren thermische Retrosplattung (Reaktionen 7).



Durch Thiazoliumsals-katalysierte Addition von aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aldehyden an **3**, **4** und **7**, **8** wurden die Diketone **9** – **22** erhalten<sup>3)</sup>.

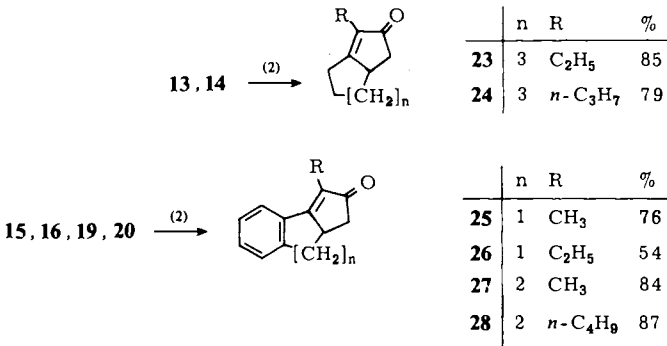

**9-14**

	n	R	%		n	R	%
<b>9</b>	1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	67	<b>13</b>	3	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	32
<b>10</b>	1	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	63	<b>14</b>	3	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	52
<b>11</b>	1	Ph	44				
<b>12</b>	1	2-Thienyl	60				

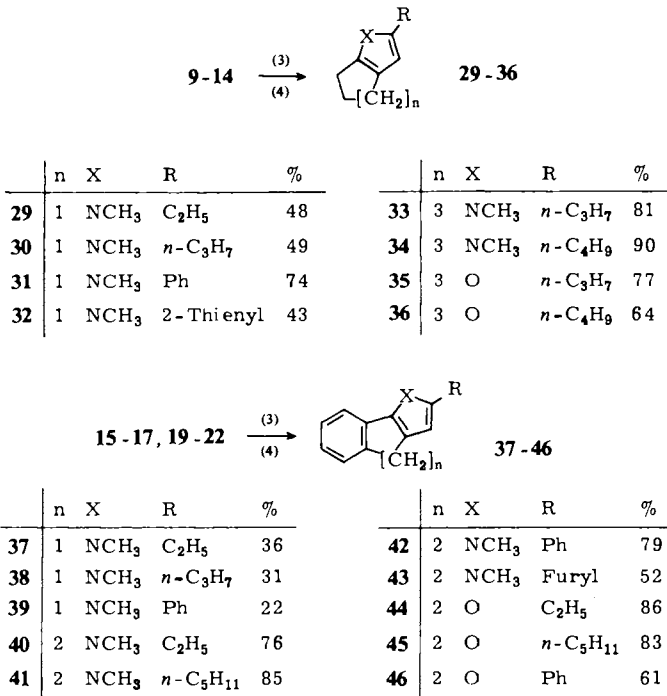

**15-22**

	n	%		n	R	%	
<b>15</b>	1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	74	<b>19</b>	2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	63
<b>16</b>	1	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	76	<b>20</b>	2	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	81
<b>17</b>	1	Ph	51	<b>21</b>	2	Ph	66
<b>18</b>	1	2-Furyl	69	<b>22</b>	2	2-Furyl	61

Die cyclisierende Aldolkondensation von **13–16** und **19, 20** führt zu bi- bzw. tricyclischen ungesättigten Ketonen **23–28**.

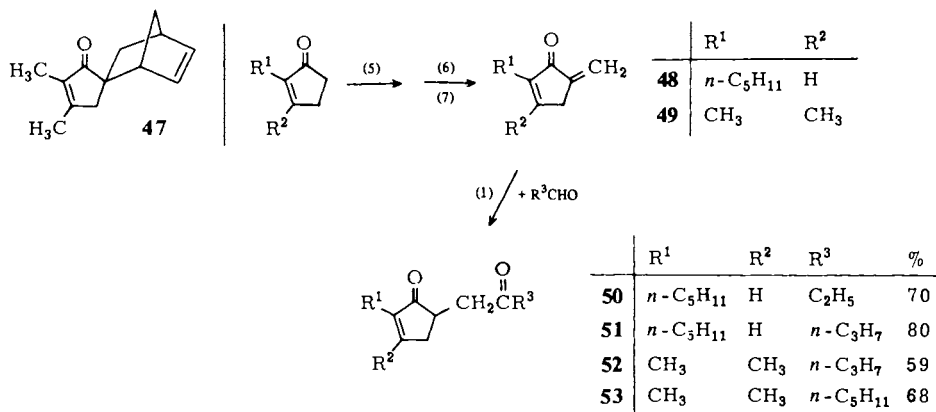


Durch Umsetzung der Diketone **9–17** und **19–22** mit primären Aminen, hier mit Methylamin, lassen sich die entsprechenden bi- oder tricyclischen Pyrrole **29–34**, **37–43**, durch Wasserabspaltung, sauer katalysiert oder durch Umsetzung mit Orthoameisensäure-triethylester, die Furane **35, 36** und **44–46** gewinnen.



Der Einsatz von substituierten Cyclopentenonen führt z. B. über die Methylenverbindungen **48** und **49**, von denen **49**, Methylenomycin B, in letzter Zeit als Vertreter der

cyclopentenoiden Antibiotika stärkeres Interesse erlangt hat<sup>4,5)</sup>, zu den Diketonen 50–53.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die zur Verfügung gestellten Mittel.

## Experimenteller Teil

Das verwendete Dioxan wurde mit Calciumchlorid vorgetrocknet und anschließend über basischem Aluminiumoxid (Alumina Woelm B-Super I, Firma Woelm Pharma, Eschwege) gereinigt. Das Ethanol mit 99,5–99,9proz. Reinheit wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Triethylamin wurde über festem Kaliumhydroxid getrocknet und destilliert.

Als Katalysator wurde 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazolium-chlorid<sup>6)</sup> (Kat. A) für aliphatische und 5-(2-Hydroxyethyl)-3,4-dimethyl-1,3-thiazolium-iodid<sup>7)</sup> (Kat. B) für aromatische und heterocyclische Aldehyde verwandt.

IR-Spektren: Perkin-Elmer PE 377. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian T 60 (60 MHz), TMS innerer Standard. – Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi. Schmelzpunkt- und Druckangaben sind unkorrigiert.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reaktionen (6) und (7):* Man erhitzt die freien Mannichbasen<sup>8)</sup> (500 mmol) mit einem Überschuß an frisch destilliertem Cyclopentadien (750 mmol) unter Zusatz eines Stabilisators (z. B. Hydrochinon) 48 h bei 140°C in einem Glasautoklaven unter Rühren mit einem magnetischen Rührkern. Anschließend läßt man abkühlen, gibt 500 ml Chloroform zu, wäscht die Chloroformphase mit kalter halbkonz. Salzsäure, Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser, trocknet sie mit Natriumsulfat und engt ein. Zunächst zieht man im Wasserstrahlvakuum niedrigsiedende Produkte bis zu einer Badtemp. von 80°C ab; der Rückstand wird dann im Wasserstrahl- bzw. Ölpumpenvakuum destilliert. Für die Verbindungen 5, 6 und 47 muß die thermische Belastung durch ein Vakuum möglichst unter 10<sup>-2</sup> Torr und Verwendung einer Destillationsapparatur mit kurzem Destillationsweg gering gehalten werden, da die Norbornenverbindungen bei Temperaturen um 160°C Retrosplattung erleiden.

Zur Retrosplattung werden die Verbindungen aus einem (bei festen oder teilweise festen Addukten heizbaren) Tropftrichter, der einen als Kegelschliff ausgeführten Hahn besitzt, bei einem Druck von 10 Torr in ein auf 550°C erhitztes, senkrecht stehendes Quarzrohr (30 × 1,3 cm, das

mit Glaszylindern  $4 \times 4$  mm gefüllt ist) getropft (ca. 1 Tropfen/4 s). Das Rohrprodukt wird in einem Kolben, der mit Eis gekühlt wird, aufgefangen, an dem ein an die Vakuumpumpe angeschlossener Rückflußkühler angebracht ist. Das sich abspaltende Cyclopentadien wird in einer auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlten Falle kondensiert. Die Rohprodukte können direkt in Reaktion (1) eingesetzt werden, unter Beachtung ihrer großen Reaktivität jedoch auch schonend destilliert oder umkristallisiert werden.

Tab. 1. Ausbeuten und Siedepunkte der Spiroverbindungen 1, 2, 5, 6 und 47

Verb.	Ausb. (%)	Sdp. ( $^\circ\text{C}/\text{Torr}$ )	Name der Verbindung
1	50 <sup>9)</sup>	74/12	Spiro[bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,1'-cyclopentan]-2'-on
2	36	120 – 127/8	Spiro[bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,1'-cycloheptan]-2'-on
5	41	105 – 110/0.01	Spiro[bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,2'-indan]-1'-on
6	37	107 – 109/0.02	3',4'-Dihydrospiro[bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,2'(1'H)-naphthalin]-1'-on
47	72	76 – 80/0.1	3',4'-Dimethylspiro[bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,1'-[3]cyclopenten]-1'-on

Tab. 2. Ausbeuten und Siede- bzw. Schmelzpunkte der dargestellten  $\alpha$ -Methylenketone

Verb.	Ausb. (%)	Sdp. ( $^\circ\text{C}/\text{Torr}$ ) Schmp. ( $^\circ\text{C}$ )	Name der Verbindung
3	70	42 – 44/10	2-Methylen-cyclopentanon <sup>10)</sup>
4	77	62 – 66/8	2-Methylen-cycloheptanon <sup>10)</sup>
7	95	22 – 24	2-Methylen-1-indanon <sup>11)</sup>
8	96	47 – 48	3,4-Dihydro-2-methylen-1(2H)-naphthalinon <sup>11)</sup>
49	87	38/0.5	2,3-Dimethyl-5-methylen-2-cyclopenten-1-on <sup>4,5)</sup>

Die Verbindung 48 wurde direkt aus dem Mannichbasen-hydrochlorid durch Erhitzen i. Vak. auf  $200^\circ\text{C}$  erhalten, direkte nochmalige Destillation des Rohproduktes ergab 60%.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reaktion (1)

Die in Tab. 3 genannten Mengen an Katalysator, Triethylamin, Methylenketon, Aldehyd und Lösungsmittel werden bei  $60-90^\circ\text{C}$  Ölbadtemp. 15 h unter Stickstoff gerührt.

**Aufarbeitung a:** Die erkaltete Reaktionsmischung wird i. Vak. eingeengt, mit 300 ml Chloroform aufgenommen und die Lösung nacheinander mit 100 ml 10proz. Salzsäure, 100 ml Natriumhydrogencarbonatlösung und 100 ml Wasser gewaschen, wobei die wäßrigen Phasen jeweils mit 50 ml Chloroform nachextrahiert werden. Die vereinigten Chloroformlösungen werden über Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und destilliert.

**Aufarbeitung b:** Wie unter a beschrieben, jedoch aus einem Lösungsmittel umkristallisiert.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reaktion (2):** Die in Tab. 4 angegebenen Mengen  $\gamma$ -Dike-ton, Ethanol, Wasser und Natrium- bzw. Kaliumhydroxid werden unter Stickstoff 5 h unter

Tab. 3. Darstellungsbedingungen für die Diketone 9 – 22 und 50 – 53

Aldehyd (mmol)	Methylen- keton (mmol)	Lösungsmittel (ml)	Kat. (mmol)	Base (mmol)	Aufarbeit. (Methode)	Produkt	% Ausb.
Propanal 400	3 200	Dioxan 400	A 20	60	a	9 2-(2-Oxobutyl)cyclopentanon	67
Butanal 400	3 200	Dioxan 400	A 20	60	a	10 2-(2-Oxopentyl)cyclopentanon	63
Benzaldehyd 200	3 200	Ethanol 400	B 20	60	a + b	11 2-(2-Oxo-2-phenylethyl)cyclopentanon	44
2-Thiophencarboxaldehyd 200	3 200	Dioxan 400	B 20	60	a	12 2-[2-Oxo-2-(2-thienylethyl)cyclopentanon	60
Butanal 400	4 200	Ethanol 500	A 20	60	a	13 2-(2-Oxopentyl)cycloheptanon	32
Pentanal 400	4 200	Ethanol 500	A 20	60	a	14 2-(2-Oxoethyl)cycloheptanon	52
Propanal 200	7 100	Ethanol 500	A 10	30	a + b	15 2-(2-Oxobutyl)-1-indanon	74
Butanal 200	7 100	Ethanol 500	A 10	30	a + b	16 2-(2-Oxopentyl)-1-indanon	76
Benzaldehyd 200	7 200	Ethanol 500	B 20	60	b	17 2-(2-Oxo-2-phenylethyl)-1-indanon	51
Furfurol 200	7 200	Ethanol 500	B 20	60	b	18 2-[2-(2-Furyl)-2-oxoethyl]-1-indanon	69
Propanal 600	8 300	Ethanol 500	A 30	90	a + b	19 3,4-Dihydro-2-(2-oxobutyl)-1(2H)- naphthalinon	63
Hexanal 600	8 300	Ethanol 500	A 30	90	a	20 3,4-Dihydro-2-(2-oxoheptyl)-1(2H)- naphthalinon	81
Benzaldehyd 300	8 300	Ethanol 500	B 30	90	b	21 3,4-Dihydro-2-(2-oxo-2-phenylethyl)- 1(2H)-naphthalinon	66
Furfurol 300	8 300	Ethanol 500	B 30	90	b	22 2-[2-(2-Furyl)-2-oxoethyl]-3,4-dihydro- 1(2H)-naphthalinon	61
Propanal 600	48 300	Ethanol 500	A 30	90	a	50 5-(2-Oxobutyl)-2-pentyl-2-cyclo- penten-1-on	70
Butanal 600	48 300	Ethanol 500	A 30	90	a	51 5-(2-Oxopentyl)-2-pentyl-2-cyclo- penten-1-on	80
Butanal 400	49 200	Dioxan 400	A 20	60	a	52 2,3-Dimethyl-5-(2-oxopentyl)-2- cyclopenten-1-on	59
Hexanal 400	49 200	Ethanol 400	A 20	60	a	53 2,3-Dimethyl-5-(2-oxoheptyl)-2- cyclopenten-1-on	68

Tab. 4. Darstellungsbedingungen für die Ketone 23–28

$\gamma$ -Diketon (mmol)	NaOH (mmol)	KOH (mmol)	Ethanol (ml)	Wasser (ml)	Aufarb. (Methode)	Produkt	% Ausb.	
13	50	40		80	a	23 8-Ethylbicyclo[5.3.0]- dec-7-en-9-on	85	
14	50	40		80	a	24 8-Propylbicyclo[5.3.0]- dec-7-en-9-on	79	
15	50		40	80	b	25 8,8a-Dihydro-3-methyl- benzo[a]pentalen- 2(1H)-on	76	
16	50		40	80	b	26 3-Ethyl-8,8a-dihydro- benzo[a]pentalen- 2(1H)-on	54	
19	50	40		50	100	a	27 3,3a,4,5-Tetrahydro-1- methyl-2H-benz[e]- inden-2-on	84
20	50	40		50	100	a	28 1-Butyl-3,3a,4,5-tetra- hydro-2H-benz[e]- inden-2-on	87

Tab. 5. Darstellungsbedingungen für die Pyrrollderivate 29–34 und 37–43

$\gamma$ -Diketon (mmol)	Methylamin- Lösung (ml)	Ethanol (ml)	Auf- arbeitung (Methode)	Produkt	% Ausb.
9	50	50	b	29 2-Ethyl-1,4,5,6-tetrahydro-1- methylcyclopenta[b]pyrrol	48
10	50	50	b	30 1,4,5,6-Tetrahydro-1-methyl-2- propylcyclopenta[b]pyrrol	49
11	50	50	a	31 1,4,5,6-Tetrahydro-1-methyl-2- phenylcyclopenta[b]pyrrol	74
12	50	50	a	32 1,4,5,6-Tetrahydro-1-methyl-2- (2-thienyl)cyclopenta[b]pyrrol	43
13	20	25	b	33 1,4,5,6,7,8-Hexahydro-1-methyl- 2-propylcyclohepta[b]pyrrol	81
14	20	25	b	34 2-Butyl-1,4,5,6,7,8-hexahydro-1- methylcyclohepta[b]pyrrol	90
15	20	25	a	37 2-Ethyl-1,4-dihydro-1-methyl- indeno[1,2-b]pyrrol	36
16	20	25	a	38 1,4-Dihydro-1-methyl-2-propyl- indeno[1,2-b]pyrrol	31
17	20	25	a	39 1,4-Dihydro-1-methyl-2-phenyl- indeno[1,2-b]pyrrol	22
19	20	25	a	40 2-Ethyl-4,5-dihydro-1-methyl- 1H-benz[g]indol	76
20	20	25	a	41 4,5-Dihydro-1-methyl-2-pentyl- 1H-benz[g]indol	85
21	20	25	a	42 4,5-Dihydro-1-methyl-2-phenyl- 1H-benz[g]indol	79
22	20	25	a	43 2-(2-Furyl)-4,5-dihydro-1-methyl- 1H-benz[g]indol	52

Tab. 6. Verbrennungsanalysen, spektroskopische und physikalische Daten der Verbindungen 2, 5, 6, 9 - 53

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analysen C H N	IR-Banden (Lösungsmittel) (cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ-Werte	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)
2	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O (190.3)	Ber. 82.06 9.53 Gef. 82.19 9.72	(kap.) 1690 (C=O) 1640 (C=C)	0.63 - 2.82 (m, 16H, CH <sub>2</sub> und CH); 5.80 - 6.47 (m, 2H, CH=CH)	120 - 127/8
5	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O (210.3)	Ber. 85.67 6.71 Gef. 85.66 6.98	(kap.) 1695 (C=O) 1600 (C=C)	1.03 - 3.73 (m, 8H, CH <sub>2</sub> und CH); 5.87 - 6.47 (m, 2H, CH=CH); 7.13 - 7.80 (m, 4 arom. H)	105 - 110/0.01
6	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O (224.3)	Ber. 85.68 7.19 Gef. 85.48 7.43	(kap.) 1670 (C=O) 1595 (C=C)	0.57 - 3.33 (m, 10H, CH <sub>2</sub> und CH); 5.47 - 6.37 (m, 2H, CH=CH); 7.07 - 7.53 (m, 3 arom. H); 7.83 - 8.17 (m, 1 arom. H)	107 - 109/0.02
9	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> (154.2)	Ber. 70.10 9.15 Gef. 70.09 9.11	(kap.) 1730 (C=O) 1705 (C=O)	1.03 (t, 3H, CH <sub>3</sub> , J = 7.5 Hz); 1.43 - 3.00 (m, 11H, CH <sub>2</sub> und CH)	107/8 129 - 135/12 <sup>12</sup> )
10	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (168.2)	Ber. 71.39 9.59 Gef. 71.13 9.21	(kap.) 1730 (C=O) 1705 (C=O)	0.90 (m, 3H, CH <sub>3</sub> , J = 7.5 Hz); 1.17 - 3.00 (m, 13H, CH <sub>2</sub> und CH)	130 - 133/8 97 - 99/1.5 <sup>12</sup> )
11	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> (202.2)	Ber. 77.20 6.98 Gef. 77.26 7.06	(kap.) 1730 (C=O) 1675 (C=O)	1.33 - 3.70 (m, 9H, CH <sub>2</sub> und CH); 7.27 - 7.60 (m, 3 arom. H); 7.83 - 8.03 (m, 2 arom. H)	53 - 54 <sup>13</sup> )
12	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S (208.3)	Ber. 63.43 5.81 Gef. 63.46 5.94	(kap.) 1740 (C=O) 1660 (C=O)	1.23 - 3.63 (m, 9H, CH <sub>2</sub> und CH); 6.97 - 8.07 (m, 3H, Thiophen)	137/0.05
13	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> (196.3)	Ber. 73.43 10.27 Gef. 73.59 10.51	(kap.) 1705 (C=O)	0.87 (t, 3H, CH <sub>3</sub> , J = 7 Hz); 1.10 - 3.27 (m, 17H, CH <sub>2</sub> und CH)	73/0.1
14	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> (210.3)	Ber. 74.23 10.54 Gef. 74.30 10.42	(kap.) 1700 (C=O)	0.87 - 3.23 (m, 22H, CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> und CH)	95/0.05
15	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> (202.3)	Ber. 77.20 6.98 Gef. 76.98 6.71	(CHCl <sub>3</sub> ) 1705 (C=O) 1610 (C=C)	1.01 (t, 3H, J = 7.5 Hz); 2.43 (q, 2H, CH <sub>2</sub> ); 2.77 - 3.67 (m, 5H, CH <sub>2</sub> und CH); 7.17 - 7.73 (m, 4 arom. H)	64 - 65
16	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (216.3)	Ber. 77.75 7.46 Gef. 77.85 7.42	(CHCl <sub>3</sub> ) 1710 (C=O) 1610 (C=C)	0.92 (t, 3H, CH <sub>3</sub> , J = 7.5 Hz); 1.33 - 1.93 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ); 2.32 - 3.38 (m, 7H, CH <sub>2</sub> und CH); 7.17 - 7.80 (m, 4 arom. H)	45 - 46
17	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> (250.3)	Ber. 81.58 5.64 Gef. 81.34 5.81	(CDCl <sub>3</sub> ) 1700 (C=O), 1675 (C=O), 1600 (C=C), 1590 (C=C)	2.63 - 3.93 (m, 5H, CH <sub>2</sub> und CH); 7.23 - 8.03 (m, 9 arom. H)	64



Tab. 6 (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N	IR-Banden (Solvens) (cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ-Werte	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)
18	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> (240.3)	Ber. 74.98 5.04 Gef. 74.77 5.10	(CDCl <sub>3</sub> ) 1710 (C=O), 1675 (C=O), 1610 (C=C), 1570 (C=C)	2.67–3.80 (m, 5H, CH <sub>2</sub> und CH); 6.52 (m, 1H, Furan); 7.13–7.83 (m, 6H, Furan und Aromat)	83
19	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (216.3)	Ber. 77.75 7.46 Gef. 77.86 7.25	(CDCl <sub>3</sub> ) 1705 (C=O), 1675 (C=O), 1595 (C=C)	1.13 (t, 3H, CH <sub>3</sub> , J = 7.5 Hz); 1.70–3.33 (m, 9H, CH <sub>2</sub> und CH); 7.07–7.60 (m, 3 arom. H); 7.87–8.07 (m, 1 arom. H)	37
20	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> (258.4)	Ber. 79.03 8.59 Gef. 79.20 8.58	(kap.) 1705 (C=O), 1675 (C=O), 1595 (C=C)	0.77–3.30 (m, 18H, CH, CH <sub>2</sub> und CH <sub>3</sub> ); 7.03–7.53 (m, 3 arom. H); 7.83–8.07 (m, 1 arom. H)	140–143/0.02
21	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (264.3)	Ber. 81.79 6.10 Gef. 81.52 6.10	(CDCl <sub>3</sub> ) 1670 (C=O) 1590 (C=C)	1.60–4.00 (m, 7H, CH und CH <sub>2</sub> ); 7.07–7.53 (m, 6 arom. H); 7.87–8.13 (m, 3 arom. H)	82 87–88 <sup>(13)</sup>
22	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> (254.3)	Ber. 75.57 5.55 Gef. 75.51 5.67	(CDCl <sub>3</sub> ) 1670 (C=O), 1595 (C=C), 1565 (C=C)	1.77–3.80 (m, 7H, CH und CH <sub>2</sub> ); 6.50 (m, 1H, Furan); 7.10–7.57 (m, 5H, Furan und Aromat); 7.87–8.07 (m, 1 arom. H)	81
23	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O (178.3)	Ber. 80.85 10.18 Gef. 80.70 10.21	(kap.) 1700 (C=O) 1630 (C=C)	0.97 (t, 3H, CH <sub>3</sub> , J = 7.5 Hz); 1.33–3.03 (m, 15H, CH und CH <sub>2</sub> )	64/0.01
24	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O (192.3)	Ber. 81.20 10.48 Gef. 80.80 10.43	(kap.) 1695 (C=O) 1625 (C=C)	0.77–2.83 (m, 20H, CH, CH <sub>2</sub> und CH <sub>3</sub> )	78/0.01
25	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O (184.2)	Ber. 84.75 6.57 Gef. 84.57 6.54	(CDCl <sub>3</sub> ) 1690 (C=O), 1645 (C=C), 1605 (C=C)	1.93 (d, 3H, CH <sub>3</sub> ); 2.07–3.37 (m, 5H, CH und CH <sub>2</sub> ); 7.17–7.70 (m, 4 arom. H)	115–116
26	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O (198.3)	Ber. 84.81 7.12 Gef. 84.91 7.41	(CHCl <sub>3</sub> ) 1690 (C=O), 1640 (C=C), 1605 (C=C)	1.13 (t, 3H, CH <sub>3</sub> , J = 7.5 Hz); 2.12–3.67 (m, 7H, CH und CH <sub>2</sub> ); 7.18–7.70 (m, 4 arom. H)	84
27	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O (198.3)	Ber. 84.81 7.12 Gef. 84.96 7.27	(CDCl <sub>3</sub> ) 1680 (C=O), 1610 (C=C), 1595 (C=C)	1.85–3.17 (m, 10H, CH, CH <sub>2</sub> und CH <sub>3</sub> ); 7.17–7.83 (m, 4 arom. H)	125/0.05
28	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O (240.3)	Ber. 84.95 8.39 Gef. 85.12 8.16	(CDCl <sub>3</sub> ) 1680 (C=O), 1610 (C=C), 1595 (C=C)	0.80–3.80 (m, 16H, CH, CH <sub>2</sub> und CH <sub>3</sub> ); 7.10–7.80 (m, 4 arom. H)	129/0.05
29	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N (149.2)	Ber. 80.48 10.13 9.39 Gef. 80.32 9.94 9.41		1.20 (t, 3H, CH <sub>3</sub> , J = 7.5 Hz); 2.30–2.70 (m, 8H, CH <sub>2</sub> ); 3.33 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ); 5.67 (s, 1H, Pyrrol)	96–98/8
30	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N (163.3)	Ber. 80.99 10.50 8.58 Gef. 80.73 10.30 8.68		0.97 (t, 3H, CH <sub>3</sub> , J = 7.5 Hz); 2.33–2.67 (m, 10H, CH <sub>2</sub> ); 3.30 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ); 5.63 (s, 1H, Pyrrol)	108–110/8

Tab. 6 (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse				IR-Banden (Solvens) (cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ-Werte	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)
		C	H	N				
31	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N (197.3)	Ber. 85.23 Gef. 85.39	7.66 7.10	7.66 7.10	1595 (C=C)	2.13 - 2.80 (m, 6H, CH <sub>2</sub> ); 3.43 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ); 6.00 (s, 1H, Pyrrol); 7.30 (m, 5H, Ph)	70 - 71	
32	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> NS (203.3)	Ber. 70.89 Gef. 70.83	6.44 6.55	6.89 6.93		2.13 - 2.80 (m, 6H, CH <sub>2</sub> ); 3.50 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ); 6.10 (s, 1H, Pyrrol); 6.83 - 7.17 (m, 3H, Thiophen)	118/0.04	
33	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N (191.3)	Ber. 81.61 Gef. 81.60	11.07 11.15	7.32 7.30		1.00 (t, 3H, CH <sub>3</sub> , J = 7.5 Hz); 1.43 - 2.70 (m, 14H, CH <sub>2</sub> ); 3.33 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ); 5.63 (s, 1H, Pyrrol)	150/12	
34	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> N (205.3)	Ber. 81.89 Gef. 81.69	11.29 11.12	6.82 6.31		0.83 - 2.73 (m, 19H, CH <sub>2</sub> und CH <sub>3</sub> ); 3.33 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ); 5.63 (s, 1H, Pyrrol)	55/0.01	
35	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O (178.3)	Ber. 80.85 Gef. 80.34	10.18 10.31			0.90 (t, 3H, CH <sub>3</sub> , J = 7 Hz); 1.15 - 2.73 (m, 14H, CH <sub>2</sub> ); 5.70 (s, 1H, Furan)	105/9	
36	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O (192.3)	Ber. 81.20 Gef. 80.87	10.48 10.66			0.80 - 2.67 (m, 19H, CH <sub>2</sub> und CH <sub>3</sub> ); 5.67 (s, 1H, Furan)	115/9	
37	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N (197.3)	Ber. 85.24 Gef. 85.02	7.66 7.89	7.10 6.99	1590 (C=C)	1.30 (t, 3H, CH <sub>3</sub> , J = 7.5 Hz); 2.63 (q, 2H, CH <sub>2</sub> , J = 7.5 Hz); 3.43 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ); 3.77 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ); 5.97 (s, 1H, Pyrrol); 6.83 - 7.43 (m, 4 arom. H)	92 - 93	
38	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> N (211.3)	Ber. 85.26 Gef. 85.18	8.11 8.26	6.63 6.71	1600 (C=C)	1.00 (t, 3H, CH <sub>3</sub> , J = 7.5 Hz); 1.33 - 1.97 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ); 2.55 (t, 2H, CH <sub>2</sub> , J = 7.5 Hz); 3.40 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ); 3.68 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ); 5.92 (s, 1H, Pyrrol); 6.80 - 7.40 (m, 4 arom. H)	90 - 91	
39	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> N (245.3)	Ber. 88.13 Gef. 88.00	6.16 6.28	5.71 5.95	1590 (C=C)	3.47 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ); 3.83 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ); 6.27 (s, 1H, Pyrrol); 6.87 - 7.47 (m, 9 arom. H)	139	
40	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> N (211.3)	Ber. 85.26 Gef. 85.47	8.11 8.19	6.63 6.55	1590 (C=C)	1.23 (t, 3H, CH <sub>3</sub> , J = 7.5 Hz); 2.40 - 3.00 (m, 6H, CH <sub>2</sub> ); 3.70 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ); 5.80 (s, 1H, Pyrrol); 6.83 - 7.47 (m, 4 arom. H)	47	
41	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> N (253.4)	Ber. 85.32 Gef. 85.51	9.15 9.25	5.53 5.62	1595 (C=C)	0.83 - 1.80 (m, 9H, CH <sub>2</sub> und CH <sub>3</sub> ); 2.37 - 3.03 (m, 6H, CH <sub>2</sub> ); 3.70 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ); 5.80 (s, 1H, Pyrrol); 6.80 - 7.47 (m, 4 arom. H)	77	
42	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N (259.4)	Ber. 88.00 Gef. 88.11	6.61 6.82	5.40 5.52	1595 (C=C)	2.50 - 3.07 (m, 4H, CH <sub>2</sub> ); 3.83 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ); 6.17 (s, 1H, Pyrrol); 7.07 - 7.57 (m, 9 arom. H)	169	

Tab. 6 (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N	IR-Banden (Solvens) (cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ-Werte	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)
43	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> NO (249.3)	Ber. 81.90 6.06 5.62 Gef. 81.99 5.98 5.72	(CHCl <sub>3</sub> ) 1600 (C=C)	2.47–3.07 (m, 4H, CH <sub>2</sub> ); 3.97 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ); 6.30–6.50 (m, 3H, Furan und Pyrrol); 7.00–7.57 (m, 5H, Aromat und Furan)	73–74
44	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O (198.3)	Ber. 84.81 7.12 Gef. 84.59 7.34	(kap.) 1600 (C=C)	1.23 (t, 3H, CH <sub>3</sub> , J = 7.5 Hz); 2.37–3.07 (m, 6H, CH <sub>2</sub> ); 5.90 (s, 1H, Furan); 6.93–7.50 (m, 4 aromat. H)	85/0.05
45	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O (240.3)	Ber. 84.95 8.39 Gef. 84.65 8.58	(kap.) 1600 (C=C)	0.80–1.97 (m, 11H, CH <sub>2</sub> und CH <sub>3</sub> ); 2.43–3.07 (m, 4H, CH <sub>2</sub> ); 5.90 (s, 1H, Furan); 6.97–7.50 (m, 4 aromat. H)	130–135/0.05
46	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O (154.3)	Ber. 87.77 5.73 Gef. 87.64 5.72	(KBr) 1590 (C=C)	2.50–3.13 (m, 4H, CH <sub>2</sub> ); 6.57 (s, 1H, Furan); 7.03–7.77 (m, 9 aromat. H)	72
47	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O (188.3)	Ber. 82.93 8.57 Gef. 83.16 8.52	(CDCl <sub>3</sub> ) 1685 (C=O) 1645 (C=C)	0.93–2.87 (m, 14H, CH, CH <sub>2</sub> und CH <sub>3</sub> ); 5.87–6.40 (m, 2H, CH=CH)	76–80/0.1
48	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O (164.2)	Ber. 80.44 9.82 Gef. 80.31 9.89	(kap.) 1700 (C=O), 1650 (C=C), 1620 (C=C)	0.73–2.33 (m, 13H, CH <sub>2</sub> und CH <sub>3</sub> ); 5.33 und 5.93 (2m, 2H, C=CH <sub>2</sub> ); 7.17 (m, 1H, C=CH)	75/0.01
49	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O (122.2)	Ber. 78.65 8.25 Gef. 78.13 8.49		IR und <sup>1</sup> H-NMR stimmen mit Lit. <sup>4</sup> überein.	38/0.5 37/0.34
50	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> (222.3)	Ber. 75.63 9.98 Gef. 75.53 10.14	(kap.) 1705 (C=O) 1630 (C=C)	0.77–3.10 (m, 21H, CH, CH <sub>2</sub> und CH <sub>3</sub> ); 7.23 (m, 1H, C=CH)	90–100/0.01
51	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> (236.4)	Ber. 76.22 10.24 Gef. 76.12 10.34	(kap.) 1705 (C=O)	0.80–3.30 (m, 23H, CH, CH <sub>2</sub> und CH <sub>3</sub> ); 7.27 (m, 1H, C=CH)	116/0.01
52	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> (194.3)	Ber. 74.19 9.34 Gef. 74.00 9.17	(CDCl <sub>3</sub> ) 1695 (C=O) 1650 (C=C)	0.90 (t, 3H, CH <sub>3</sub> , J = 7.5 Hz); 1.33–3.13 (m, 15H, CH, CH <sub>2</sub> und CH <sub>3</sub> )	110/0.03
53	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> (222.3)	Ber. 75.63 9.98 Gef. 75.47 10.18	(kap.) 1700 (C=O) 1650 (C=C)	0.70–3.20 (m, 22H, CH, CH <sub>2</sub> und CH <sub>3</sub> )	120/0.05

Rückfluß erhitzt. Anschließend läßt man abkühlen, engt ein, nimmt den Rückstand in Chloroform auf, trocknet die Chloroformphase über Natriumsulfat, engt erneut ein und destilliert (Aufarbeitung a) das Produkt bzw. kristallisiert es (Aufarbeitung b) aus einem Lösungsmittel um.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reaktion (3):* Die in Tab. 5 angegebenen Mengen  $\gamma$ -Diketon, 40proz. wäßrige Methylaminlösung und Ethanol werden 16 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung läßt man abkühlen, wobei einige Produkte auskristallisieren und dann abfiltriert und umkristallisiert werden können (Aufarbeitung a), anderenfalls engt man ein, nimmt den Rückstand in Chloroform auf, trocknet über Natriumsulfat und destilliert (Aufarbeitung b).

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reaktion (4)*

*Methode a:* Äquimolare Mengen  $\gamma$ -Diketon und Orthoameisensäure-triethylester werden nach Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure im Kolben einer Destillationsapparatur bei Normaldruck und einer Badtemperatur von 100–110°C erhitzt, so daß alles Leichtflüchtige abdestilliert. Sobald annähernd die berechnete Menge gesammelt worden ist, läßt man etwas abkühlen, gibt 2 Tropfen Morpholin zu und destilliert die Substanz i. Vak. über.

*Methode b:* Man erhitzt 20 mmol  $\gamma$ -Diketon mit einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure in 100 ml Chloroform am Wasserabscheider, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Man läßt abkühlen, schüttelt die Chloroformphase mit wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung aus, trocknet die Chloroformphase über Natriumsulfat, engt ein und destilliert das Produkt bzw. kristallisiert es aus einem Lösungsmittel um.

Tab. 7. Darstellungsbedingungen für die Furanderivate **35**, **36** und **44–46**

$\gamma$ -Diketon (mmol)	Methode	Produkt	% Ausb.
13 20	a	<b>35</b> 5,6,7,8-Tetrahydro-2-propyl-4 <i>H</i> -cyclohepta[ <i>b</i> ]furan	77
14 20	a	<b>36</b> 2-Butyl-5,6,7,8-tetrahydro-4 <i>H</i> -cyclohepta[ <i>b</i> ]furan	64
19 20	b	<b>44</b> 2-Ethyl-4,5-dihydronaphtho[1,2- <i>b</i> ]furan	86
20 20	b	<b>45</b> 4,5-Dihydro-2-pentyl-naphtho[1,2- <i>b</i> ]furan	83
21 30	b	<b>46</b> 4,5-Dihydro-2-phenyl-naphtho[1,2- <i>b</i> ]furan	61

- <sup>1)</sup> XXXIII. Mitteil.: *H. Stetter* und *H. T. Leinen*, Chem. Ber. **116**, 254 (1983).
- <sup>2)</sup> *H. Stetter* und *H. Kuhlmann*, Angew. Chem. **86**, 589 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 539 (1974).
- <sup>3)</sup> Weitere Verbindungen: *W. Haese*, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1983.
- <sup>4)</sup> *J. Jernow*, *W. Tautz*, *P. Rosen* und *T. H. Williams*, J. Org. Chem. **44**, 4212 (1979).
- <sup>5)</sup> *T. Siwapinyoyos* und *Y. Thebtaranonth*, J. Org. Chem. **47**, 598 (1982).
- <sup>6)</sup> *H. Stetter* und *H. Kuhlmann*, Synthesis **1975**, 379.
- <sup>7)</sup> *H. Stetter*, *W. Basse*, *H. Kuhlmann*, *A. Landscheidt* und *W. Schlenker*, Chem. Ber. **110**, 1007 (1977).
- <sup>8)</sup> Dargestellt nach *G. Kinast* und *L.-F. Tietze*, Angew. Chem. **88**, 261 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 239 (1976).
- <sup>9)</sup> *N. V. Elagina*, *T. V. Stabnikova* und *B. A. Kazanskii*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **124**, 1243 (1959) [Chem. Abstr. **53**, 17 011 g (1959)].
- <sup>10)</sup> *M. Mühlstädt*, *L. Zach* und *H. Becwar-Reinhardt*, J. Prakt. Chem. **29**, 158 (1965).
- <sup>11)</sup> *M. Mühlstädt* und *H.-J. Gensrich*, J. Prakt. Chem. **34**, 139 (1966).
- <sup>12)</sup> *H. Paul* und *I. Wendel*, Chem. Ber. **90**, 1342 (1957).
- <sup>13)</sup> *Farbwerke Hoechst AG* (Erf. *R. C. Allen* und *V. B. Anderson*), D.O.S. 2407671 (12.9.1974) [Chem. Abstr. **82**, 4124 j (1975)].

[149/83]