

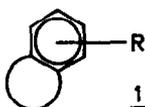
Eine neue Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe

Gottfried Märkl und Horst Baier

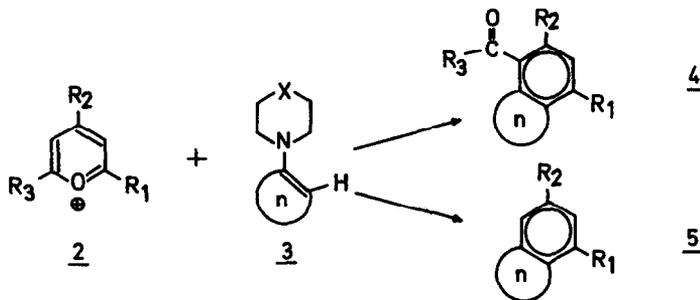
Institut für Organische Chemie
der Universität Würzburg

(Received in Germany 8 July 1968; received in UK for publication 11 July 1968)

Im Rahmen von Untersuchungen an aromatischen Systemen, über die später berichtet werden soll, waren wir an einer möglichst allgemeinen Synthese von Benzocycloalkanen 1 interessiert:



In der Umsetzung von cyclischen Enaminen 3 mit Pyryliumsalzen 2 fanden wir eine sehr vielseitige Methode zur Darstellung von Aryl- bzw. Alkyl-acylsubstituierten Benzocycloalkanen 4 bzw. den acylfreien Kohlenwasserstoffen 5.



Die Bildung von 4 bzw. 5 wird entscheidend beeinflusst durch die Enaminbase. Während Pyrrolidinenamine 3 (X=) nahezu ausschließlich die Arylketone 4 bilden, entstehen mit Morpholinoenaminen 3, (X=-O-) n=6,8 die aromatischen Kohlenwasserstoffe 5, für n=5 hingegen 4 und 5 nebeneinander.

Umsetzung mit Pyrrolidin-Enaminen (2, X = -)

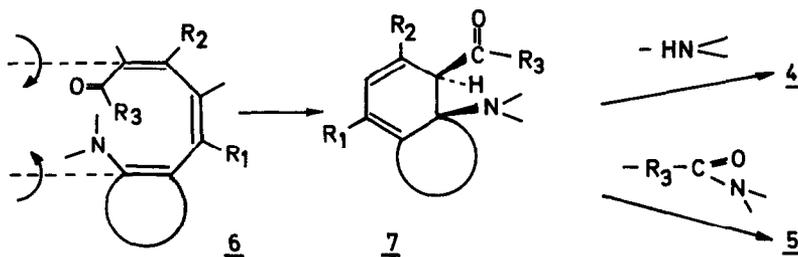
Pyrrolidinsalz 2			4	Ausb.	IR-	UV-	NMR-Spektren
R ₁	R ₂	R ₃	Fp [°C]	[%]	ν_{CO} [cm ⁻¹]	λ_{max} , nm (ε)	τ (in CDCl ₃)
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	127-128	64.5	1650	245(38800)	7.78 (2H) Quintett, J= 7Hz; 7.13 (2H) t, J= 7Hz; 6.96 (2H) t, J= 7Hz; 3.0-2.18 (16H) m;
CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	138.5-140.5	17	1655	248(23700)	7.99 (2H) Quintett, J= 7Hz; 7.68 (3H) s; 7.19 (2H) t, J= 7Hz; 7.12 (2H) t, J= 7Hz; 3.26-2.24 (11H) m;
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	137-138	56	1655	243(32700)	8.48-8.09 (4H) m; 7.47-7.12 (4H) m; 3.0-2.17 (16H) m;
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	126-127	63.2	1650	242(28200)	8.67-8.2 (8H) m; 7.43-6.97 (4H) m; 3.07-2.24 (16H) m;
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	186-187	19.2	1655	241(31300)	8.9-8.2 (16H) m; 7.5-7.0 (4H) m; 3.08-2.3 (16H) m;
Umsetzung mit Morpholin-Enaminen (3, X = - 0 -)							
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2, Fp [°C] 101-102	7.7	-	247(33900)	7.93 (2H) Quintett, J= 7Hz; 6.97 (4H) t, J= 7Hz; 2.87-2.23 (12H) m;
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	88-89	49.2	-	243(23400)	8.44-8.06 (4H) m; 7.57-6.98 (4H) m; 2.83-2.32 (12H) m;
p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	101-102	63.5	-	251(34800)	8.42-8.09 (4H) m; 7.5-7.0 (4H) m; 6.2 (3H) s; 3.18-2.3 (11H) m;
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	84.5-85.5	63.5	-	254(20500)	8.8-8.15 (8H) m; 7.42-7.0 (4H) m; 2.83-2.3 (12H) m;

x) in Äthanol xx) das entsprechende Keton 4 bildet sich in 26-proz. Ausbeute;

TABELLE 1

Tabelle 1 gibt eine Übersicht der dargestellten Benzocycloalkane 4 und 5. Eine Diskussion der zu 4 bzw. 5 führenden Reaktionsmechanismen eröffnet einige interessante Aspekte.

Das nach dem nucleophilen Angriff des Enamins auf das Pyryliumsalz und Deprotonierung durch überschüssiges Enamin zu erwartende Trien 6 scheint bereits unter den milden Reaktionsbedingungen (siedendes Acetonitril) zum intermediären Cyclohexadien 7 zu cyclisieren:



Da die in der Literatur beschriebenen thermischen Cyclisierungen von Hexatrienen höhere Temperaturen fordern (z.B. cyclisiert Precalciferol zu Pyro- und Isopyro-calciferol bei 150 - 200°C [1]), muß die vinyloge Carbonamidstruktur in 6 eine starke Absenkung der Aktivierungsenergie für den Übergang nach 7 bewirken [2].

Die Eliminierung der Enaminbase in 7 zum aromatischen System 4 war zu erwarten, sie ist z.B. vergleichbar den aromatisierenden Amineliminierungen in den Diels Alder Addukten des 1.4-Bis-dialkylaminobutadiens [3].

Die ungewöhnliche Aromatisierung des Cyclohexadiens 7 zum Kohlenwasserstoff 5 hingegen muß unter Abspaltung des Acylrestes an Stelle des Wasserstoffs erfolgen. Unsere Vermutung, daß dieser als Säureamid austritt, wurde für 2, $R_1, R_2, R_3=C_6H_5$; 3, $(X=-O-)$ $n=6$ durch die Isolierung des Benzoesäuremorpholids [Fp=74-75° [4] bestätigt.

Diese Eliminierung, die unseres Wissens ohne Beispiel in der Literatur ist, scheint durch den Gewinn der Resonanzenergie des aromatischen Systems und der Carbonamidgruppe möglich zu werden.

Wenn, wie wir glauben, die Bildung von 5 als synchrone cis-Eliminierung (Abb.1) verläuft, dann sollte die thermische Cyclisierung von 6 wie

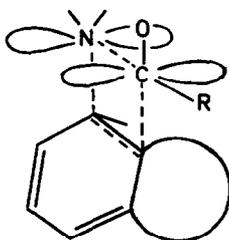


Abb.1

angegeben, disrotatorisch in Übereinstimmung mit den Woodward-Hoffmann-Regeln [5] verlaufen sein. Ist auch die Amineliminierung zu 4 eine cis-Eliminierung, was nach einer Modellbetrachtung der möglichen Konformationen zu erwarten ist, dann könnte die Bildung von 4 bzw. 5 resultieren aus Cyclohexadienintermediaten 2 mit trans- bzw. cis-ständiger Anordnung des Acylrestes und der Enaminbase zueinander und deren Bildung müßte durch die Natur der Enaminbase gesteuert werden.

Untersuchungen zur weiteren Aufklärung des Reaktionsmechanismus sowie der thermischen und photochemischen Cyclisierung von Trienaminen und der Carbonsäureamid-Eliminierung sind im Gange.

LITERATURVERZEICHNIS.

- [1] E. Havinga u. J.L.M.A. Schlatmann, Tetrahedron 16, 146 (1961).
- [2] Das Phänomen der Beeinflussung electrocyclischer Reaktionen durch Dialkylaminosubstituenten findet sich auch in der außerordentlich leichten thermischen Ringöffnung der durch Addition von Acetylcarsbonsäureestern an Enamine gebildeten Cyclobutene zu Butadienen (siehe z.B. L.A.Paquette u. R.W. Begland, J.Amer.chem. Soc. 88, 4685 (1966)).
- [3] M.F.Fegley, N.M.Bortnick u. C.H.Mc Keever, J.Amer.chem. Soc. 79, 4736 (1957).
- [4] L. Knorr, Liebigs Ann.Chem. 301,7(1898).
- [5] R.B.Woodward u.R.Hoffmann, J.Amer.chem. Soc. 87, 395 (1965).