

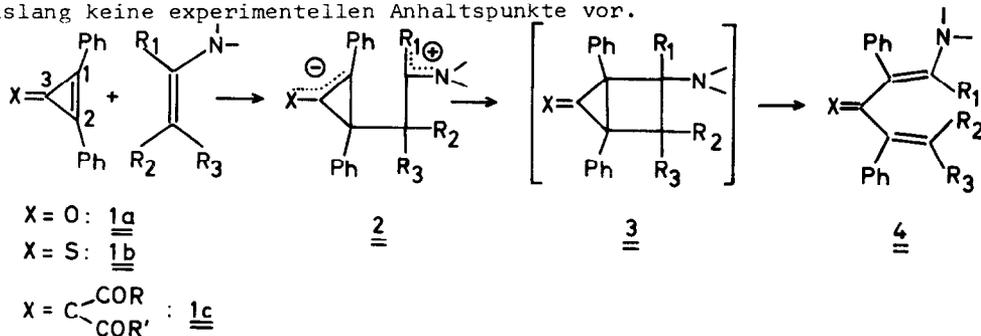
ZUR REAKTIONSWEISE VON TRIAFULVENEN MIT ENAMINEN, I
 5.6-DIHYDRO-6aH-CYCLOPENTA(b)FURANE AUS 3-DIACYL-
 METHYLEN-CYCLOPROPENEN UND ENAMINEN

Theophil Eicher und Thorwald Born

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 26 January 1970; received in UK for publication 9 February 1970)

"Elektronenreiche" olefinische Doppelbindungen greifen Triafulvene 1 an den elektrophilen Ringpositionen C-1 bzw. C-2 an¹⁾. So erhält man aus 1a und Enaminen²⁾ die gekreuzt konjugierten Ketone 4³⁾. Aus 1a bzw. 1b und Ketenacetalen⁴⁾ entstehen bei höheren Temperaturen die Ringöffnungsprodukte 4, bei 20° dagegen können 1.4-dipolare Betaine 2 als Primäraddukte gefaßt werden⁵⁾. Für die intermediär zu fordernden Bicyclo(2.1.0)pentanone 3 liegen bislang keine experimentellen Anhaltspunkte vor.



Wir hofften nun, durch Einsatz von Methylencyclopropenen, speziell der präparativ gut zugänglichen 3-Diacylmethylene-cyclopropene 1c⁶⁾, den Bicyclus 3 als Methylencyclopropan⁷⁾ zu stabilisieren und damit den direkten chemischen Nachweis zu ermöglichen.

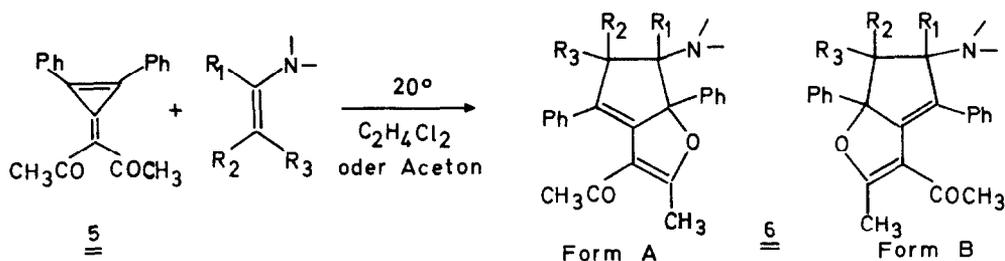
Umsetzung von 1c mit Enaminen führte in Ausbeuten von 50-80 % zu wohldefinierten, farblosen 1:1-Addukten⁸⁾. Ihre Spektren und die nachstehend beschriebenen Umwandlungen sind jedoch mit den Strukturen 3 oder 4 nicht in Einklang zu bringen, desgleichen scheidet das Betain 2 nach Dipol-Messungen⁹⁾ als

Strukturmöglichkeit aus. Ebenfalls auszuschließen sind Strukturen, die durch 1.2-Addition an die semicyclische Methylencyclopropen-Doppelbindung¹⁰⁾ oder durch 1.3- resp. 1.4-Addition an das gekreuzt konjugierte System entstanden zu denken sind¹¹⁾.

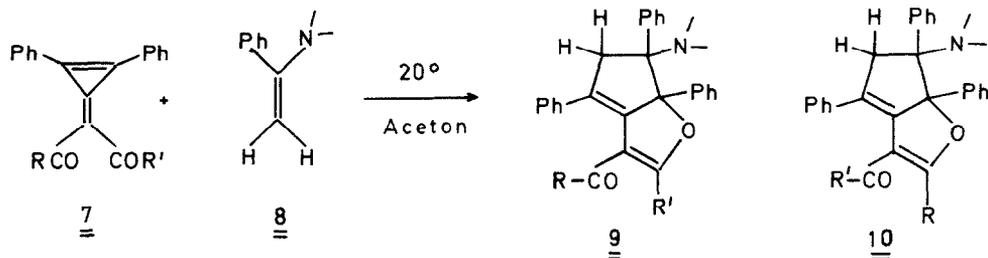
Schlüssige Hinweise auf die Konstitution der 1:1-Addukte ergeben sich aus ihren spektralen Daten:

- a) IR-Absorptionen in Bereich von 1640-1680/cm sind für eine konjugierte Carbonylfunktion, bei 1240-1260/cm für die C-O-Valenzschwingung einer Vinyl-äther-Gruppierung charakteristisch¹²⁾.
- b) Im Ausgangsenamin β -ständige Vinylprotonen treten in den NMR-Spektren der Addukte bei $\tau = 6.8-7.0$, also in Allylstellung, auf.
- c) Bei Addukten (6) des 1.2-Diphenyl-3-diacetylmethylen-cyclopropens erscheinen die beiden CH_3 -Gruppen¹³⁾ bei z. T. stark unterschiedlichen Feldstärken. Ihre Lage diagnostiziert Bindung einmal an eine C-C-Doppelbindung ($=\text{C}-\text{CH}_3$: $\tau = 7.95-8.50$ ¹⁴⁾), zum andern an eine Carbonylgruppe ($-\text{CO}-\text{CH}_3$: $\tau = 7.6-8.05$ ¹⁴⁾).

Zusammen mit den nachstehend beschriebenen chemischen Umwandlungen sind diese spektralen Kriterien mit einem 5.6-Dihydro-6aH-cyclopenta(b)furan-Gerüst der 1:1-Addukte (6, 8, 9) zu vereinbaren. Wie Tabelle 1 und 2 dokumentiert, resultieren die dargestellten 1:1-Addukte aus zwei Versuchsreihen: gemäß Gl.(a) wurde einmal die Enamin-Komponente (Umsetzungen des 1.2-Diphenyl-3-diacetylmethylen-cyclopropens (5), Tab. 1),



zum andern gemäß Gl.(b) die Methylencyclopropen-Komponente variiert (Umsetzungen des 1-Morpholino-styrols (8), Tab. 2).



Die Mehrzahl der 1:1-Addukte 6 liegt in der Strukturform A vor. Aus 5 und Morpholino-cyclopenten wurden jedoch zwei isomere 1:1-Addukte erhalten, deren NMR-Daten einmal Strukturmerkmale der Form A (6d : 1H-Triplett $\tau = 6.95$, allylständig), zum andern der Form B (6e : 1H-Triplett $\tau = 8.82$, nicht allylständig) erkennen lassen. Ein weiterer Vertreter der Form B ist das Addukt 6p aus 5 und Morpholino-isobuten, bei dem die starke Verschiebung des zum Aminstickstoff α -ständigen singlen Protons im NMR nach niedriger Feldstärke ($\tau = 5.9$) nur durch zusätzliche Allylstellung bedingt sein kann.

TABELLE 1 1:1-Addukte 6 (Solvens Äthylenchlorid, 20°)

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	Aminkomponente des Enamins	Schmp (°C)	Ausbeute (%)
<u>6a</u>	C ₆ H ₅	H	H	Morpholin	186-7	61
<u>6b</u>	H	CH ₃	CH ₃	Morpholin	160-1	70
<u>6c</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	H	Morpholin	168-9	56
<u>6d</u>	-(CH ₂) ₃ -		H	Morpholin	187-8	20
<u>6e</u>	-(CH ₂) ₃ -		H	Morpholin	208-9	60
<u>6f</u>	-(CH ₂) ₄ -		H	Morpholin	187-8	52
<u>6g</u>	-(CH ₂) ₆ -		H	Morpholin	160-2	45
<u>6h</u>	-(CH ₂) ₁₀ -		H	Morpholin	172-3	82
<u>6i</u>	-(CH ₂) ₃ -		H	Pyrrolidin	170-1	83
<u>6k</u>	-(CH ₃) ₄ -		H	Pyrrolidin	177-8	52

TABELLE 2 1:1-Addukte 9 und 10 (Solvens Aceton, 20°)

Nr.	R	R'	Schmp (°C)	Ausbeute (%)
<u>9a</u>	CH ₃	CH ₃	186-7	75
<u>9b</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	164-5	77
<u>9c</u>	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	191-2	79
<u>9d</u>	OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	161-2	56
<u>9e</u>	H	C ₆ H ₅	155-6(zers.)	52
<u>10</u>	H	C ₆ H ₅	208-9	21

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch Gewährung von Forschungsbeihilfen.

- 1) Bei "elektronenarmen" Olefinen wie Tetracyanoäthylen wurde eine (2+2)-Cycloaddition an die exocyclische Doppelbindung von Methylencyclopropenen beobachtet: M.A.Battiste, J.Amer.chem.Soc. 86, 942 (1964).
- 2) G.A.Berchtold und J.Ciabattoni, J.org.Chem. 31, 1336 (1966).
- 3) Analog reagiert das 1,2-Diphenyl-3-dicyanmethylen-cyclopropen: J.Ciabattoni und E.C.Nathan, J.Amer.chem.Soc. 89, 3081 (1967).
- 4) J.Sauer und H.Krapf, Tetrahedron Letters (London) 1969, 4279.
- 5) Auch bei der Reaktion von 1a und 1b mit Enaminen konnten inzwischen Betaine 2 als Zwischenprodukte isoliert werden: S.Böhm, Diplomarbeit Würzburg 1970.
- 6) Th.Eicher und A.Löschner, Z.Naturforsch. 21b, 899 (1966).
- 7) Siehe dazu R.Breslow in P.de Mayo, Molecular Rearrangements I, Interscience Publishers New York - London 1963, S. 233.
- 8) Für alle angegebenen Produkte liegen zutreffende Elementaranalysen vor.
- 9) In einer orientierenden Messung wurde das Dipolmoment von 6f zu 1 ± 1 D (Benzol) gefunden. Wir danken Herrn Doz.Dr.G.Kuball und Dipl.Chem.D. Singer, Institut für physikalische Chemie der Universität Würzburg, für Messung und Diskussion sehr herzlich.
- 10) Siehe dazu Lit. 1).
- 11) Siehe dazu H.Prinzbach und U.Fischer, Helv.Chim.Acta 50, 1692 (1967).
- 12) L.J.Bellamy, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, 2.Aufl., Steinkopff Darmstadt 1966, S. 90.
- 13) Vgl. dagegen 5: 6H-Singulett $\tau = 7.60$ (COCH₃).
- 14) NMR-Spectra Catalog der Firma Varian Associates, Copyright 1962.