

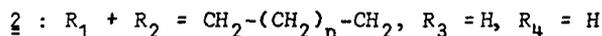
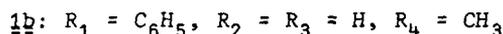
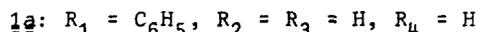
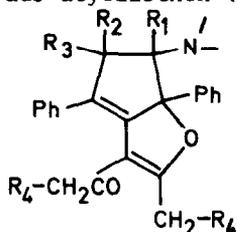
ZUR REAKTIONSWEISE VON TRIAFULVENEN MIT ENAMINEN, II
 SÄUREKATALYSIERTE UMWANDLUNGEN VON 5.6-DIHYDRO-6aH-
 CYCLOPENTA(b)FURANEN

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)

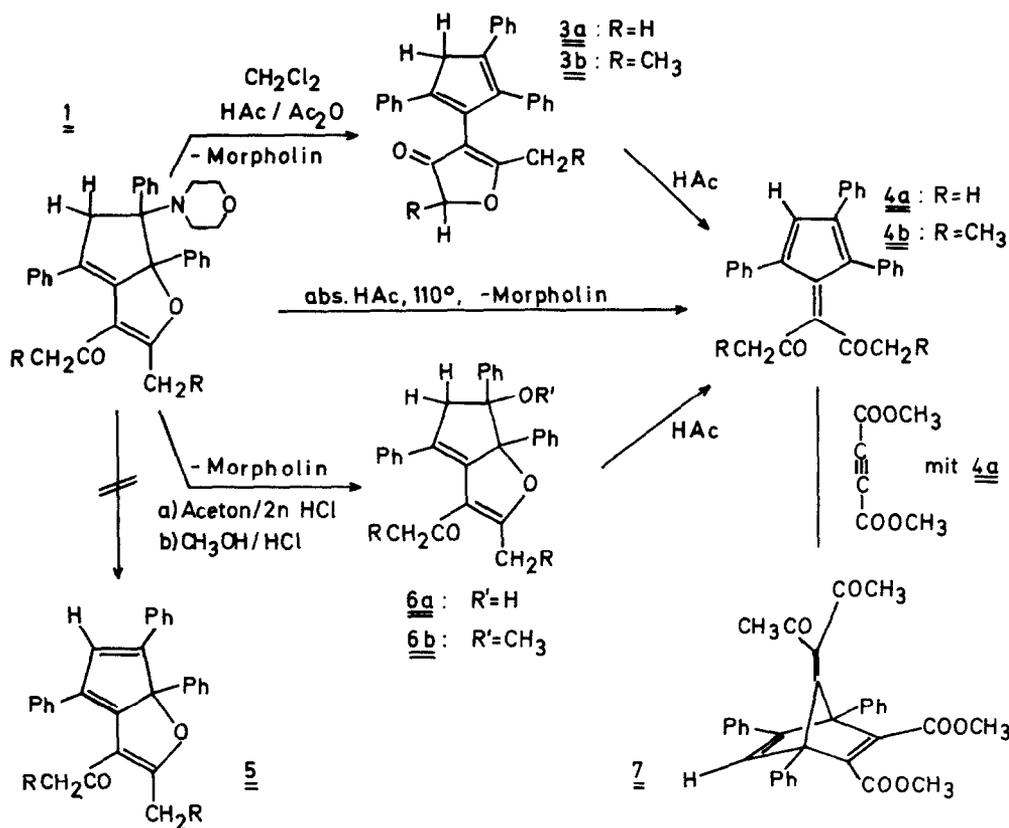
Die voranstehend beschriebenen 5.6-Dihydro-6aH-cyclopenta(b)furane 1 bzw. 2, die aus 3-Diacylmethylen-cyclopropenen und Enaminen gebildet werden, wandeln sich bei Behandlung mit Säure in definierter Weise um. Dabei reagieren Produkte aus acyclischen (a) und cyclischen Enaminen (b) in unterschiedlicher Richtung.



a) Die farblosen Addukte 1a und 1b gehen bei kurzzeitigem Erhitzen in abs. Eisessig mit 50 % Ausbeute in die 1.2.4-Triphenyl-6.6-diacetyl-fulvene 4a und 4b über (IR: 1680/cm (C=O); UV: 450 nm). Deren Struktur ist durch unabhängige Synthese¹⁾ und das Diels-Alder-Addukt 7 aus 4a und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (NMR: Vinyl-H $\tau = 5.05$, in 4a dagegen $\tau = 3.22$) gesichert.

Schon bei 20° spaltet wasserfreie Säure aus 1a und 1b Morpholin ab. Dabei werden überraschenderweise nicht die 6aH-Cyclopenta(b)furane 5, sondern die gelben Cyclopentadiene 3a bzw. 3b erhalten, die beim Erhitzen in Eisessig quantitativ zu den Fulvenen 4a bzw. 4b isomerisieren. Ihre Struktur ist aus den Spektren abzuleiten (IR: 1660/cm (C=O); UV: 360 nm; NMR: 3a: 3H-Singulett $\tau = 8.43$ ($\underline{CH}_3-CH=$), 2H-Singulett $\tau = 5.45$ ($-OCH_2-$), 2H-AB-Quartett $\tau = 6.56$ mit $J = 15\text{Hz}$ (CH_2 -Cyclopentadien); 3b: 3H-Triplett $\tau = 9.38$ (\underline{CH}_3-CH_2-), 2H-Quartett $\tau = 8.22$ ($CH_3-\underline{CH}_2-$), 3H-Dublett $\tau = 8.18$ mit $J = 7\text{Hz}$ ($-CH-\underline{CH}_3$), 1H-Quartett $\tau = 5.15$ mit $J = 7\text{Hz}$ ($-\underline{CH}-CH_3$), 2H-AB-Quartett $\tau = 6.47$ mit $J = 15\text{Hz}$ (CH_2 -Cyclopentadien)).

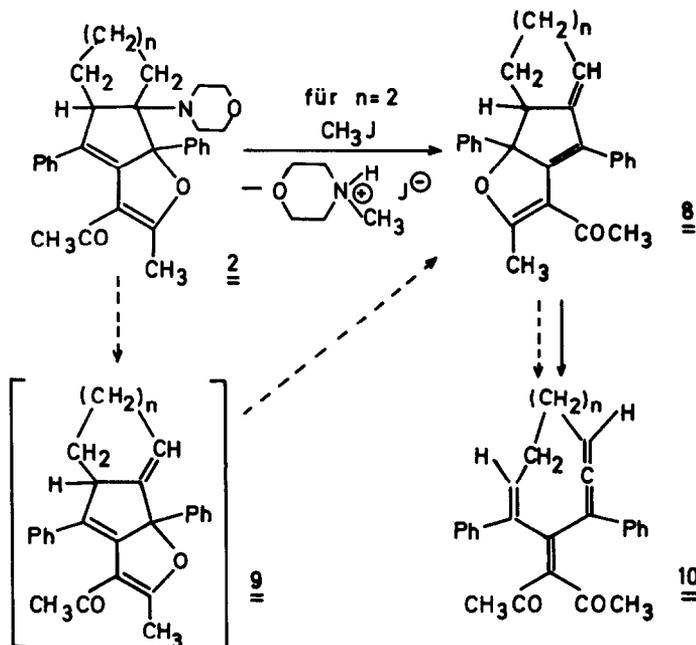
Behandelt man dagegen 1a bzw. 1b bei 20° mit 2n HCl in Aceton oder mit HCl in Methanol, so entstehen die farblosen Alkohole 6a (IR: 3330/cm (O-H); NMR: 1H-Singulett $\tau = 5.85$ (O-H, austauschbar mit D₂O)) resp. deren Methyläther 6b (NMR: -OCH₃ $\tau = 7.36$), deren weitere spektrale Charakteristika (IR: 1630/cm (C=O), 1260/cm (C-O Vinyläther)); NMR: Allyl-CH₂-Gruppen $\tau = 6.5$) auf Erhalt des 5,6-Dihydro-6aH-cyclopenta(b)furan-Gerüsts der Ausgangsaddukte hinweisen. Auch diese Produkte gehen bei Erhitzen in Eisessig ausschließlich in die Fulvene 4a bzw. 4b über.



b) Die Addukte 2 aus Cyclanonenaminen spalten Morpholin beim Erhitzen sowohl in der Schmelze als auch in Eisessig ab. Für die in Ausbeuten von 65-85 % entstehenden, orangefarbenen Eliminierungsprodukte ist aufgrund ihrer Spektren, besonders der NMR-Daten, eine cyclische Allen-Struktur 10 zu diskutieren (IR: 1630/cm und 1610/cm (C=O)²); UV: 270 nm, 410 nm; NMR: 6H-Singulett $\tau \sim 8.2$ (CO-CH₃), 4H-Multiplett $\tau = 7.0-7.3$ (zwei Allyl-CH₂-Gruppen),

1H-Triplett $\tau \sim 3.3$ (Vinyl-H, $=\underline{\text{CH}}-\text{CH}_2-$).

Methyljodid wandelt 2 ($n=2$) unter Eliminierung von N-Methyl-morpholiniumjodid in eine zum Allen 10 ($n=2$) isomere gelbe Verbindung um (IR: 1670/cm ($\text{C}=\text{O}$), 1240/cm ($\text{C}-\text{O}$ Vinyläther); UV: 320 nm; NMR: 3H-Singulets $\tau = 8.38$ und 8.26 (CH_3), 2H-Multipllett $\tau = 7.35$ (Allyl- CH_2 -Gruppe), 1H-Singulett $\tau = 4.52$ (Vinyl-H). Da beim Erhitzen in Eisessig nahezu quantitativ das Allen 10 ($n=2$) entsteht, erscheint Struktur 8 angezeigt, die - über die nicht gefaßte Vorstufe 9 - die Bildung von 10 aus 2 plausibel macht (gestrichelte Pfeile im Formelbild). Daß die Umwandlung von 2 nicht bei 9 haltmacht, dürfte an der konjugativ begünstigten Anordnung der Doppelbindungen von 8 gegenüber 9 liegen.



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

- 1) Das Fulven 4a wird ebenfalls aus 1.2.4-Triphenyl-cyclopentadienyllithium und 3.3-Dichlor-pentandion-2.4 gebildet.
- 2) IR-Absorptionen im Bereich von 1950/cm sind nicht mit Sicherheit der Allen-Schwingung zuzuordnen, da in diesem Bereich auch die Aromaten-Oberschwingungen auftreten.