

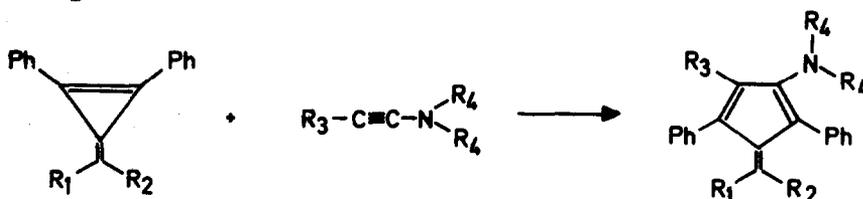
ZUR REAKTION VON METHYLENCYCLOPROPENEN MIT INAMINEN:
EIN NEUER WEG IN DIE FULVENREIHE

Theophil Eicher und Theodor Pfister

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 9 August 1972; received in UK for publication 19 August 1972)

Bei der Reaktion von 1,2-Diphenyl-methylen-cyclopropenen 1a/b/c/e mit den Inaminen resp. Indiaminen 2a-d (molare Mengen, absol. Aceton, 20°) entstehen in guten Ausbeuten violette bis blaue 1:1-Addukte, die nach den Spektren (siehe Tab.1) und ihrem chemischen Verhalten die Struktur 3 von 3-Amino-fulvenen besitzen:



1a: R₁=R₂=CN

1b: R₁=CN, R₂=COOCH₃

1c: R₁=CN, R₂=COC₆H₅

1d: R₁=R₂=COCH₃

1e: R₁=COH, R₂=COC₆H₅

2a: R₃=CH₃, R₄=C₂H₅

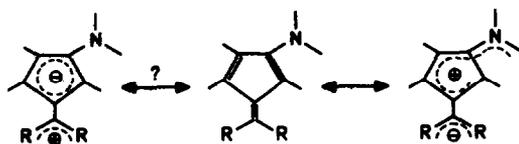
2b: R₃=C₆H₅, R₄=C₂H₅

2c: R₃=C₆H₅, R₄=(C₂H₅)₂O

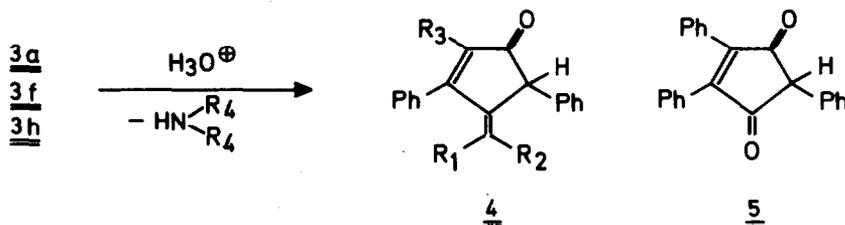
2d: R₃=N(C₂H₅)₂, R₄=C₂H₅

3

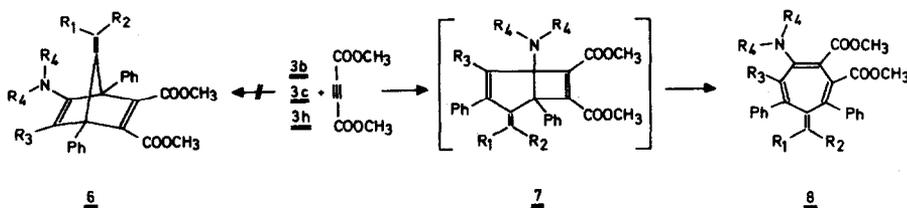
Fulvene dieses Substitutionstyps waren bislang nach konventionellen Methoden nicht zugänglich¹⁾²⁾³⁾; sie dürften auf Grund der Möglichkeit, als Merocyanine eine den "normalen" Fulvenen entgegengesetzte Polarisation zu besitzen, Interesse beanspruchen.



3a, 3f und 3h hydrolysieren unter Aminabspaltung zu farblosen Produkten, für die Konstitution 4 durch die spektrale Übereinstimmung (4a-c: IR 1705/cm (konj. C=O), NMR: Methin-H τ = 5,38/5,25/5,56 ppm) mit dem aus Diphenyl-cyclopropenon und 2b als Sekundärprodukt erhaltenen 5⁴⁾ (C=O 1700/cm, Methin-H τ = 5,68 ppm) plausibel erscheint.

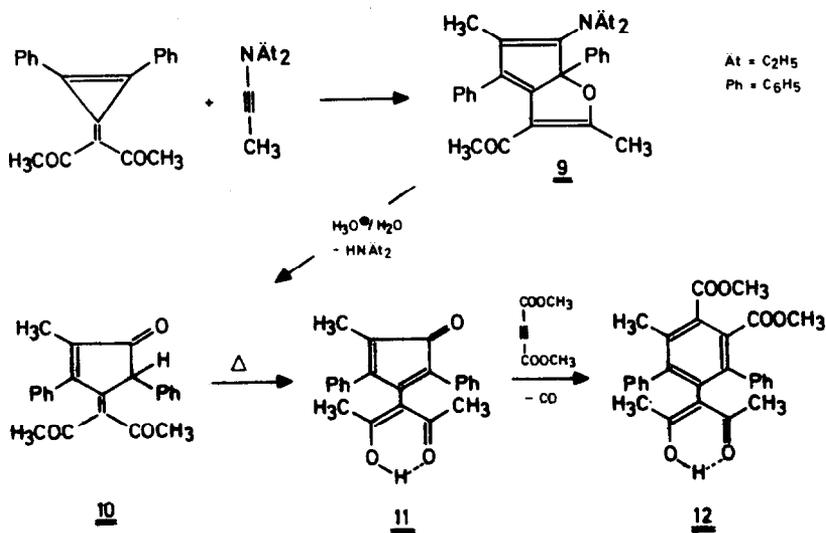


Acetylendicarbonsäure-dimethylester reagiert mit den Fulvenen 3b, 3c und 3h nicht zu den erwarteten Methylen-norbornadienen 6. Stattdessen entstehen rote 1:1-Addukte, deren Spektraldaten (UV: $\lambda_{\text{max}} \sim 510$ nm; Massenspektrum: M^+ als "base peak", M^{2+} ausgeprägt vorhanden, ansonsten geringe Fragmentierung) zwanglos mit einer Heptafulven-Struktur 8 zu vereinbaren sind⁵⁾.



Der damit gegebene Aufbau von Penta- und Heptafulvenen aus Triafulvenen durch sukzessive Angliederung zweier acetylenischer Reaktanden ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Im Gegensatz zu 1a-c erhält man aus dem 3-Diacetylmethylen-cyclopropen 1d mit Inamin 2a ein farbloses 1:1-Addukt, für das auf Grund der Spektren (siehe Tab.2 und Lit.2) die Konstitution 9 eines Cyclopenta(b)furans zu diskutieren ist. Gestützt wird dieser Strukturvorschlag durch die Hydrolyse in Gegenwart katalytischer Mengen Säure, wobei analog zur Umwandlung 3a/f/h \rightarrow 4a-c das farblose Diacetylmethylen-cyclopentenon 10 und - als Produkt thermischer Isomerisierung von 10 - das rotviolette Diacetylmethyl-cyclopentadienon 11 gebildet wird.



Das Cyclopentadienon 11 ist außer durch die Spektraldaten (siehe Tab.2) chemisch eindeutig durch die glatte Addition von Acetylendicarbonsäure-dimethylester unter CO-Eliminierung zum *m*-Terphenyl-dicarbonsäureester 12 charakterisiert.

Tabelle 1 Fulvene 3 und ihre Reaktionsprodukte 4 und 8

Nr.	dargest. aus	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	IR (KBr, /cm)	UV(CH ₃ CN, λ _{max} (nm), ε)
<u>3a</u>	<u>1a</u> + <u>2a</u>	65	160-162	2190 (C≡N)	612 (3570), 370 (14000)
<u>3b</u>	<u>1a</u> + <u>2b</u>	88	186-187	2190 (C≡N)	610 (3720), 370 (14600)
<u>3c</u>	<u>1a</u> + <u>2c</u>	57	248-250	2200 (C≡N)	610 (2960), 376 (13300)
<u>3d</u>	<u>1b</u> + <u>2a</u>	50	152-154	2200 (C≡N), 1700 (C=O)	590 (3040), 364 (13400)
<u>3e</u>	<u>1b</u> + <u>2b</u>	85	141-142	2200 (C≡N), 1710 (C=O)	582 (3640), 367 (13600)
<u>3f</u>	<u>1c</u> + <u>2a</u>	80	182-183	2175 (C≡N), 1650 (C=O)	510 (Sch.), 412 (7800)
<u>3g</u>	<u>1c</u> + <u>2b</u>	90	147-149	2180 (C≡N), 1660 (C=O)	522 (3200), 345 (11600)
<u>3h</u>	<u>1a</u> + <u>2d</u>	86	192-194	2200 (C≡N)	640 (945), 422 (26400)
<u>3i</u>	<u>1e</u> + <u>2d</u>	69	146-147	1670, 1630 (C=O)	575 (1035), 408 (22400)
<u>4a</u>	<u>3a</u>	53	145-146	2200 (C≡N), 1705 (C=O)	
<u>4b</u>	<u>3f</u>	64	166-167	2200 (C≡N), 1705, 1660 (C=O)	
<u>4c</u>	<u>3h</u>	82	159-161	2200 (C≡N), 1705 (C=O)	
<u>8a</u>	<u>3b</u>	31	215-216	2200 (C≡N), 1720, 1700 (C=O)	510 (Sch.)
<u>8b</u>	<u>3c</u>	57	248-250	2200 (C≡N), 1720, 1700 (C=O)	508 (1530)
<u>8c</u>	<u>3h</u>	50	274-276	2200 (C≡N), 1720, 1700 (C=O)	510 (Sch.)

Tabelle 2Produkte aus Methylencyclopropen 1d

Nr.	dargest. aus	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	IR (KBr, /cm)	UV(CH ₂ CN, λ_{max} (nm), ϵ)	NMR(CDCl ₃ , τ)
<u>9</u>	<u>1d</u> + <u>2a</u>	34	153-154	1680 (C=O)	350 (Sch.) 290 (5600)	8,25,7.92 (=C-CH ₃) 7.35 (CO-CH ₃)
<u>10</u>	<u>9</u>	8	143-145	1700,1685, 1645 (C=O)	---	5.34 (Ph-C-H)
<u>11</u>	<u>9</u>	17	183-184	1700 (C=O)	425 (900)	-6.90 (chel.O-H)
<u>12</u>	<u>11</u>	65	146-148	1720 (C=O)	290 (8080)	6.51,6.05 (-COOCH ₃)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen durch Sach- und Personalmittel.

Literatur

- 1) Siehe dazu E.D. Bergmann, Chem.Reviews, 68, 41 (1968).
- 2) Eine Ausnahme bilden die aus 5,6-Dihydro-6aH-cyclopenta(b)furanen erhaltenen 6,6-Diacylfulvene: Th.Eicher und Th. Born, Tetrahedron Letters [London] 1970, 985.
- 3) 3a ist in einem Übersichtsartikel von M.A. Battiste und C.A. Sprouse, Chem. and Eng. News, 22, 52 (1969) ohne Angabe experimenteller und spektroskopischer Details erwähnt.
- 4) M. Franck-Neumann, Tetrahedron Letters [London] 1966, 341.
- 5) Über die Umwandlung eines Methylen-bicyclo(3.2.0)heptadiens (7) zum Heptafulven wurde jüngst von A.Roedig, M.Försch, B.Haveaux und D.Scheutzow, Tetrahedron Letters [London] 1972, 2613 berichtet.