

Synthese von Heptafulvenen und verwandten Siebenring-Systemen aus Triafulvenen

Theophil Eicher,* Manfred Abel¹

Fachbereich 13 Organische Chemie, Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken 11, West Germany

Synthesis of Heptafulvenes and Related Seven-Membered Ring Systems from Triafulvenes

Triafulvenes **1** are reacted with a series of donor substituted 1,3-dienes **2** in a Diels-Alder addition to yield bicyclic methylene cyclopropanes **3**. The primary Diels-Alder adducts are transformed either to 1,6-diphenyl-substituted heptafulvenes **5** or to other seven-membered ring systems **6–9, 12**.

Cyclopropenone und Triafulvene haben sich als C₃-Synthesebausteine zum Aufbau von fünf- und sechsgliedrigen Carbocyclen und Heterocyclen vielfach bewährt,² ihre Aufweitung zum Siebenring ist jedoch nur an einigen wenigen Beispielen beschrieben.^{3–7} Wir haben nun in der Reaktion von Triafulvenen **1a–d** mit einer Reihe von donor-substituierten⁸ 1,3-Dienen **2a–g** einen bequemen Zugang zu 1,6- und höhersubstituierten Heptafulvenen sowie verwandten Siebenring-Derivaten erschlossen.

Bei der Umsetzung von 4-Cyano-1,2,4-triphenyltriafulven (**1a**) mit Diethylamino-1,3-butadien (**2a**), 1-Morpholino-1,3-butadien (**2b**) und 1-Ethoxy-2-methyl-1,3-butadien (**2c**) in Toluol erhält man farblose 1:1-Addukte, die nach ihren spektroskopischen Daten (siehe experimenteller Teil) die Struktur von bicyclischen Methylencyclopropan-Derivaten **3a–c** besitzen und durch säurekatalysierte Abspaltung von Amin bzw. Alkohol in die gelben 8-Cyan-1,6,8-triphenylheptafulvene **5a, b** übergehen. Direkte Bildung von Heptafulvenen **5c–f** erfolgt bei der Umsetzung des 4-Cyanotriafulvens **1a** mit 1-Acetoxy-1,3-butadien (**2e**) und 1-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (**2d**) sowie des Indandiontriafulvens **1c** und des Dibenzoyltriafulvens **1d** mit den Dienen **2c–e**. Die 1,6-diphenylsubstituierten Heptafulvene **5** sind durch ihre spektroskopischen Daten (charakteristisch sind langwellige UV-Maxima im Bereich von 450–550 nm, ¹H-NMR-Signale aromatischer Siebenring-Protonen unterhalb von $\delta = 6.0$ ppm und eine infolge der hohen Stabilität des Systems auffällig geringe Fragmentierung in den Massenspektren mit M⁺ als Basispeak) und deren Analogie zu bereits bekannten Heptafulven-Systemen^{3,9} nichtbenzoid-aromatischer Provenienz¹⁰ ausgewiesen.

Demgemäß reagieren also die elektronenreichen, in 1-Stellung jeweils mit einer nucleofugen Gruppe X (NR₂, OCOCH₃, OR) substituierten 1,3-Diene **2** im Sinne einer Diels-Alder-Cycloaddition mit den Triafulvenen **1** als Dienophilen *via* C-1/C-2-Bindung. Die Diels-Alder-Addukte **3** können entweder spontan *in situ* oder (wie für **3a–c** verifiziert) unter Säure-Katalyse HX eliminieren; dabei entstehen jedoch nicht die 7-Methylenorcaradiene **4**,⁶ sondern – unter elektrocyclischer Öffnung des Dreiringes von **4** – die Heptafulvene **5**.

Die Diene **2a, b** ergeben – aus bislang ungeklärten Gründen – mit dem Indandiontriafulven **1c** keine Produkte einer Diels-Alder-Cycloaddition. Es werden tiefrote 1:1-Addukte isoliert (UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 529$ nm), denen wir in Analogie zu dem literaturbekannten¹¹ Umsetzungsprodukt des 4,4-Dicyanotriafulvens **1b** mit dem Dien **2a** und dessen Reaktionsweise als vinylogem Enamin¹² die Struktur von gekreuzt konjugierten 7-Amino-3-methylenhepta-1,4,6-trienen **10a, b** zuordnen.

Zu einem anderen Produkttyp führt die Reaktion von 1-Methoxy-3-trimethylsilyloxy-1,3-butadien (**2f**) mit dem Indan-

diontriafulven **1c**. Es entsteht weder das Diels-Alder Addukt **3** [X = OCH₃; R¹, R² = H; R³ = OSi(CH₃)₃; R⁴, R⁵ = 2-(Indan-1,3-dionyliden)] noch das durch Methanol-Eliminierung erwartete Folgeprodukt, das Heptafulven **5** [R¹, R² = H; R³ = OSi(CH₃)₃; R⁴, R⁵ = 2-(Indan-1,3-dionyliden)]. Statt dessen bildet sich das – zum primären Diels-Alder Addukt isomere und durch seine Spektren (siehe experimenteller Teil) strukturell belegte – orange Methylencycloheptadien-Derivat **6a** (im UV-Spektrum $\lambda_{\max} = 440$ nm; vgl. dagegen **3**: im UV-Spektrum λ_{\max} ca. 265 nm) und daraus durch Hydrolyse des Silylenolether-Strukturelements bei wiederholter Chromatographie an Kieselgel das karminrote 4-Methylencyclohept-2-en-1-on **7a** (im UV-Spektrum $\lambda_{\max} = 443$ nm).

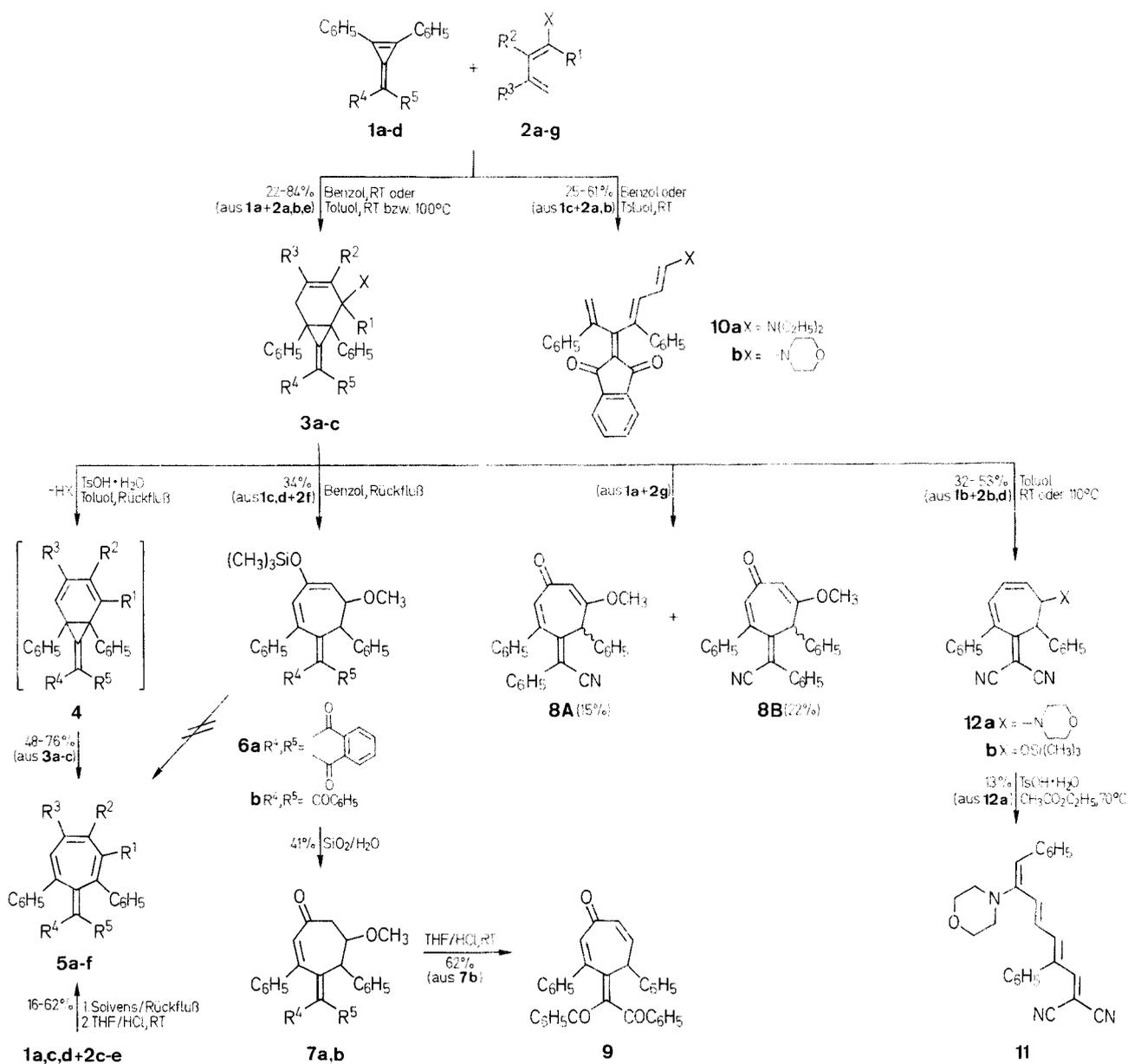
Die Umsetzung des Diens **2f** mit dem 4,4-Dibenzoyltriafulven **1d** verläuft analog; es werden jedoch nicht die Produkte **6b, 7b** isoliert, sondern das aus einer zusätzlichen Methanol-Abspaltung aus **7b** resultierende 4-Methylencyclohepta-2,6-dien-1-on **9**; die entsprechende Umwandlung von **7a** gelang nicht.

Nach analogem Reaktionsmuster entsteht bei der Umsetzung von 1,1-Dimethoxy-3-trimethylsilyloxy-1,3-butadien (**2g**) mit dem Triafulven **1a** – infolge Hydrolyse und nachfolgender Methanol-Eliminierung des primären Diels-Alder-Adduktes **3** (X, R¹ = OCH₃; R² = H; R³ = OSi(CH₃)₃; R⁴ = CN; R⁵ = C₆H₅) während der Aufarbeitung – das Methylencycloheptadienon **8** in seinen (säulenchromatographisch trennbaren) *E/Z*-isomeren Formen **A/B**.

Der bei obiger Umsetzung als Zwischenstufe zu postulierende Strukturtyp (**6**; statt 7-H OCH₃, R⁴ = CN, R⁵ = C₆H₅) wird in den gelben Produkten **12a, b** der Umsetzungen des 4,4-Dicyanotriafulvens **1b** mit 1-Morpholino-1,3-butadien (**2b**) und 1-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (**2d**) gefunden, deren spektroskopische Daten (charakteristisch sind im UV-Spektrum λ_{\max} ca. 360 nm, im ¹H-NMR-Spektrum zwei *vicinale* Benzyl- bzw. Allyl-Protonen bei $\delta = 2.8–3.3$ ppm) die Struktur der Diels-Alder-Primärstufe **3** (X = N(CH₂CH₂)₂O oder OSi(CH₃)₃; R¹ bis R³ = H; R⁴, R⁵ = CN) ausschließen, daraus jedoch durch Protonen-Verschiebung resultieren dürften.

Die Verbindungen **12a, b** gehen weder thermisch noch säurekatalysiert HX-Eliminierung zum Heptafulven **5** (R¹ bis R³ = H; R⁴, R⁵ = CN) ein. Während aus **12b** kein definiertes Produkt entsteht, setzt sich **12a** in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure in geringer Ausbeute mit einem orangefarbenen Isomer (UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 488$ nm) ins Gleichgewicht, das durch Säulenchromatographie isoliert werden kann und für das die – durch eine einfache Folge von sigmatropen H-Shifts mechanistisch plausible – Polyen-Struktur **11** zur Diskussion zu stellen ist. Sein endgültiger Strukturbeweis durch unabhängige Synthese ist Gegenstand laufender Untersuchungen.¹³

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Apparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi bestimmt und sind nicht korrigiert. IR-Spektren: Geräte Acculab 5 und Acculab 8 der Fa. Beckman; UV/VIS-Spektren: Spektralphotometer Cary 17D und DMS 80 der Fa. Varian Associates; ¹H-NMR-Spektren: Geräte WP 80 (80 MHz) und AM 400 (400 MHz) der Fa. Bruker; Massenspektren: Gerät MAT 311 der Fa. Varian Associates. Die Mikroanalysen wurden im Analytischen Laboratorium des Fachbereichs Chemie der Universität Dortmund und in der Fachrichtung Instrumentelle und Organische Analytik der Universität des Saarlandes



1	R ⁴	R ⁵
a	CN	C ₆ H ₅
b	CN	CN
c		
d	COC ₆ H ₅	COC ₆ H ₅

2	X	R ¹	R ²	R ³
a	N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	H
b	OCOCH ₃	H	H	H
c	OSi(CH ₃) ₃	H	H	H
d	OC ₂ H ₅	H	CH ₃	H
e	OCH ₃	H	H	OSi(CH ₃) ₃
f	OCH ₃	OCH ₃	H	OSi(CH ₃) ₃

3	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X
a	H	H	H	CN	C ₆ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂
b	H	H	H	CN	C ₆ H ₅	
c	H	CH ₃	H	CN	C ₆ H ₅	OC ₂ H ₅

5	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
a	H	H	H	CN	C ₆ H ₅
b	H	CH ₃	H	CN	C ₆ H ₅
c	H	H	H		
d	H	H	H	COC ₆ H ₅	COC ₆ H ₅
e	H	CH ₃	H		

Tabelle. Umsetzungen der Triäfulvene **1a–e** mit den Dienen **2a–g**

Pro- dukt	Edukte (mg/mmol) AAV; Solvens/ Reaktionszeit (h)/Temp. (°C)	Aufarbeitung Ausbeute (mg/%) Schmp. (°C) (umkrist. aus)	Summenformel ^a (Molmasse)	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	UV(CH ₃ CN) λ_{\max} (nm, log ϵ)	¹ H-NMR (Solvens/ TMS _{int.}) δ (ppm)	MS (<i>m/e</i>) <i>m/z</i> (Intensität in %)
3a^b	1a (305, 1.00) 2a (150, 1.20) AAV 1; Benzol/2/20	A/b/c 360/84 135–137 (Diethyl- ether)	C ₃₁ H ₃₀ N ₂ (430.6)	2210 (C≡N)	217 (sh), 262 (4.12)	(400 MHz, CDCl ₃): 0.85 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 6H); 2.4–2.6 (m, 4H); 2.86, 3.36 (d, <i>J</i> = 16 Hz, 1H); 4.21 (br. s, 1H); 5.77 (br. s, 2H); 6.6–7.6 (m, 17H)	(70 eV, 90°C): 430 (M ⁺ , 100); 357 (10); 305 (21); 301 (19); 214 (21); 165 (14); 125 (16); 110 (21); 99 (24); 91 (31); 56 56 (37)
3b^b	1a (610, 2.00) 2b (400, 2.16) AAV 1; Toluol/20/20	B/c 200/22 196–197 (2-Propanol)	C ₃₁ H ₂₈ N ₂ O (44.6)	2220 (C≡N), 1125 (C–O–C)	217 (sh), 266 (4.18)	(400 MHz, CDCl ₃): 2.44 (m, 4H); 2.80, 3.17 (d, <i>J</i> = 17.5 Hz, 1H); 3.3– 3.4 (m, 4H); 4.46 (br. s, 1H); 5.94 (m, 2H); 6.95– 7.45 (m, 13H); 7.95 (d, <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H)	(70 eV, 125°C): 444 (M ⁺ , 20); 357 (12); 305 (53); 91 (17); 81 (17); 80 (14); 77 (19); 43 (100)
3c^b	1a (305, 1.00) 2e (250, 2.23) AAV 1; Toluol/48/100	B/c 110/26 182–183 (Diethyl- ether)	C ₃₀ H ₂₇ NO (417.6)	2220 (C≡N), 1095 (C–O–C)	216 (sh), 264 (4.16)	(400 MHz, CDCl ₃): 0.99 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 3H); 1.81 (d, <i>J</i> = 1 Hz, 3H); 2.9–3.1, 3.45–3.55 (m, 2H); 4.70 (s, 1H); 5.51 (m, 1H); 6.95–8.35 (m, 15H)	(70 eV, 105°C): 417 (M ⁺ , 2); 371 (56); 356 (13), 294 (17); 135 (42); 107 (34); 105 (26); 91 (36); 81 (14); 77 (22); 44 (100); 41 (21)
5a	aus 3a (300, 0.70) nach AAV 2 aus 3b (100, 0.22) nach AAV 2 aus 1a und 2d : siehe separate Vorschrift	120/48 nach AAV 2 60/76 135–136 (2-Propanol)	C ₂₇ H ₁₉ N (357.5)	2210 (C≡N)	219 (sh), 263 (4.56), 339 (4.01)	(80 MHz, CDCl ₃): 6.3–7.8 (m)	(16 eV, 210°C): 357 (M ⁺ , 100); 343 (10); 330 (9); 280 (6); 182 (95); 57 (6); 42 (20)
5b^b	1a (305, 1.00) 1; Xylol/24/130 aus 3c (90, 0.22)	A/a + b/c nach AAV 2 50/62 136–137 (2-Propanol)	C ₂₈ H ₂₁ N (371.5)	2210 (C≡N)	219 (sh), 264 (4.57), 341 (4.03)	(80 MHz, CDCl ₃): 2.28 (s, 3H); 6.85 (s, 1H); 6.59, 6.92 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 1H); 7.0–7.7 (m, 15H)	(70 eV, 185°C): 371 (M ⁺ , 60); 356 (8); 294 (12); 278 (5); 155 (7); 133 (5); 45 (100); 43 (19)
5c	1c (334, 1.00) 2c (4730, 42.0) AAV 1; Xylol/18/130	A/a/c 80/36 270–271 (2-Propanol)	C ₂₈ H ₁₈ O ₂ (386.5)	1685 (C=O)	260 (4.79), 336 (3.99), 446 (3.32)	(80 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , TMS _{ext.}): 6.2–6.4 (m, 2H); 6.6–6.9 (m, 8H); 6.9–7.25 (m, 8H)	(70 eV, 290°C): 386 (M ⁺ , 100); 357 (29); 339 (20); 281 (20); 252 (31); 170 (15); 163 (12); 77 (12)
5d	1d (825, 2.00) 2c (9450, 84.0) AAV 1; Xylol/17/130	A/a/c 360/38 58–60 (Diethyl- ether)	C ₃₄ H ₂₄ O ₂ (464.6)	1655 (C=O)	247 (4.40), 271 (sh), 395 (4.06)	(80 MHz, CDCl ₃): 6.1–6.35 (m, 2H), 6.85– 7.8 (m, 22H)	(16 eV, 260°C): 464 (M ⁺ , 100); 387 (28); 359 (28); 105 (10)
5e	1c (334, 1.00) 2e (250, 2.23) AAV 1; Toluol/5/100	B/c 120/30 207–208 (2-Propanol)	C ₂₉ H ₂₀ O ₂ (400.5)	1735/1700 (C=O)	260 (4.77), 335 (4.01), 457 (3.36)	(400 MHz, CDCl ₃): 2.19 (s, 3H); 6.52 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 1H); 6.98 (s, 1H); 7.06 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 1H); 7.25–7.35, 7.6–7.7, 7.8– 7.85 (m, zus. 14H)	(70 eV, 120°C): 400 (M ⁺ , 100); 385 (28); 371 (10); 357 (14); 323 (10); 252 (24); 43 (19)
5f	1d (412, 1.00) 2e (250, 2.23) AAV 1; Benzol/24/80	A/a/c + d 80/16 98–100 (Zers.) (2-Propanol)	C ₃₅ H ₂₆ O ₂ (478.6)	1670 (C=O)	249 (4.41), 270 (sh), 390 (4.06)	(400 MHz, CDCl ₃): 2.20 (s, 3H); 6.11 (s, 1H); 6.18, 6.38 (d, <i>J</i> = 10.5 Hz, 1H); 6.7–7.45 (m, 16H); 7.55–7.6, 7.65–7.7 (m, 2H)	(70 eV, 140°C): 478 (M ⁺ , 12); 401 (39); 373 (22); 105 (100); 91 (15); 77 (36); 45 (15); 43 (15)
6a	siehe separate Vorschrift	C ₃₂ H ₃₀ O ₄ Si (506.7)	1705 (C=O)	440 (3.24), 319 (3.85), 275 (4.41)	(80 MHz, CDCl ₃ , TMS _{ext.}): 0.19 (s, 9H), 3.03, 3.35 (m, 1H); 3.72 (s, 3H); 4.88 (m, 1H); 5.83 (s, 1H); 7.0–7.4 (m, 14H)	(70 eV, 155°C): 506 (M ⁺ , 31); 474 (61); 445 (17); 385 (26); 105 (27); 73 (100)	
7a	siehe separate Vorschrift	C ₂₉ H ₂₂ O ₄ (434.5)	1725/1710 (C=O)	282 (4.34), 323 (3.87), 443 (3.26)	(80 MHz, CDCl ₃): 2.65 (m, 1H); 3.2–3.5 (m, 3H); 3.70 (s, 3H); 5.76 (s, 1H); 6.9–7.5 (m, 14H)	(70 eV, 280°C): 434 (M ⁺ , 35); 147 (17); 121 (100); 117 (10); 105 (12); 91 (14); 77 (16)	

Tabelle. Fortsetzung

Produkt	Edukte (mg/mmol) AAV; Solvens/ Reaktionszeit (h)/Temp. (°C)	Aufarbeitung Ausbeute (mg/%) Schmp. (°C) (umkrist. aus)	Summenformel ^a (Molmasse)	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	UV(CH ₃ CN) λ_{\max} (nm, log ϵ)	¹ H-NMR (Solvens/ TMS _{int.}) δ (ppm)	MS (<i>m/e</i>) <i>m/z</i> (Intensität in %)
8a	siehe separate Vorschrift		C ₂₈ H ₂₁ NO ₂ (403.5)	2220 (C≡N) 1630 (C=O)	250 (4.22), 278 (4.19), 300 (4.20)	(400 MHz, CDCl ₃): 3.80 (s, 3H); 5.72 (s, 1H); 5.98 (s, 1H); 6.46 (d, <i>J</i> = 1.5 Hz, 1H); 6.55–7.5 (m, 15H)	(70 eV, 105°C): 403 (M ⁺ , 100); 388 (11); 375 (18); 344 (13); 287 (12); 266 (14); 240 (21); 127 (11); 115 (28); 105 (33); 77 (22); 58 (13); 43 (45)
8a	siehe separate Vorschrift		C ₂₈ H ₂₁ NO ₂ (403.5)	2240 (C≡N), 1525 (C=O)	256 (4.31), 310 (sh)	(400 MHz, CDCl ₃): 3.64 (s, 3H); 4.94 (s, 1H); 6.39, 6.67 (d, <i>J</i> = 2.2 Hz, 1H); 6.55–6.6, 7.0–7.45 (m, zus. 15H)	(70 eV, 130°C): 403 (M ⁺ , 17); 375 (100); 332 (11); 255 (14); 105 (13); 77 (14); 58 (20); 43 (60)
9	siehe separate Vorschrift		C ₃₄ H ₂₄ O ₃ (480.6)	1655 (C=O)	259 (4.39), 433 (4.08)	(400 MHz, CDCl ₃): 3.92 (d, <i>J</i> = 1.4 Hz, 1H); 5.99 (dd, <i>J</i> = 12.5 Hz und 1.4 Hz, 1H); 6.38 (d, <i>J</i> = 12.5 Hz, 1H); 6.98, 7.10 (m, zus. 5H); 7.15–7.3, 7.4–7.5, 7.75–7.8 (m, zus. 16H)	(70 eV, 255°C): 480 (M ⁺ , 14); 452 (34); 375 (12); 105 (100); 77 (52)
10a	1c (220, 0.66) 2a (100, 0.80) AAV 1; Benzol/2/20	A/b/c 185/61 118–120 (Diethyl- ether)	C ₃₂ H ₂₉ NO ₂ (459.6)	1615 (C=O)	220 (4.31), 308 (3.65), 529 (5.08)	(80 MHz, CDCl ₃): 1.20 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 6H), 3.25 (q, <i>J</i> = 7 Hz, 4H), 5.5–5.7 (m, 2H), 7.0–7.7 (m, 17H)	(70 eV, 150°C): 459 (M ⁺ , 4); 178 (10); 115 (17); 105 (38); 91 (31); 77 (66); 43 (100)
10b	1c (334, 1.00) 2b (200, 1.08) AAV 1; Toluol/3/20	B/c 120/25 164–166 (Zers.) (2-Propanol)	C ₃₂ H ₂₇ NO ₃ (473.6)	1620 (C=O)	316 (4.31), 442 (3.66), 529 (4.09)	(80 MHz, CDCl ₃): 3.2–3.3, 3.5–3.6 (m, 4H), 6.5–7.8 (m, 19H)	(70 eV, 190°C): 473 (M ⁺ , 3); 386 (12); 115 (12); 105 (51); 100 (15); 91 (14); 87 (54); 77 (29); 43 (59); 39 (20)
11	siehe separate Vorschrift		C ₂₆ H ₂₃ N ₃ O (393.5)	2220 (C≡N)	242 (4.06), 273 (sh), 488 (4.60)	(400 MHz, CDCl ₃): 3.17, 3.46 (m, 4H), 5.06 (t, <i>J</i> = 12 Hz, 1H); 5.47, 6.02 (s, 1H), 6.67 (d, <i>J</i> = 12 Hz), 1H); 7.15–7.45 (m, 11H)	(70 eV, 95°C): 393 (M ⁺ , 47), 218 (13), 178 (100), 149 (16), 105 (33), 91 (23), 89 (16), 86 (27), 77 (27), 72 (17), 69 (38), 65 (13), 58 (32), 51 (36), 43 (61)
12a	1b (720, 2.83) 2b (800, 4.31) AAV 1; Toluol/24/20	B/c 360/32 194–195 (Diethyl- ether)	C ₂₆ H ₂₃ N ₃ O (393.5)	2230/2210 (C≡N)	221 (sh), 285 (4.13), 392 (3.53)	(400 MHz, CDCl ₃): 2.51 (m, 4H); 2.75–2.8 (m, 1H); 3.35–3.4 (d, <i>J</i> = 11 Hz, 1H); 3.83 (m, 4H), 6.15–6.2, 6.35–6.4 (m, 1H); 6.71 (d, <i>J</i> = 5 Hz, 1H); 6.6–6.65, 7.05–7.2, 7.35–7.45, 7.65– 7.75 (m, zus. 10H)	(70 eV, 165°C): 393 (M ⁺ , 100), 353 (27), 306 (67), 305 (80), 278 (20), 229 (14), 191 (12), 165 (18), 142 (16), 117 (19), 103 (14), 91 (41), 87 (22), 86 (44), 77 (18), 57 (33), 45 (37), 43 (60)
12b	1b (254, 1.00) 2d (650, 4.60) AAV 1; Toluol/26/110	A/a/c 80/53 139–140 (2-Propanol)	C ₂₅ H ₂₄ N ₂ OSi (396.6)	2230 (C≡N)	279 (4.21), 363 (3.33)	(400 MHz, CDCl ₃): 0.07 (s, 9H), 2.97, 3.46 (dd, <i>J</i> = 17 Hz und 5 Hz, 1H); 6.23 (m, 2H); 6.57 (d, <i>J</i> = 5 Hz, 1H); 6.9– 6.95, 7.15–7.2, 7.25–7.3, 7.5–7.55 (m, zus. 10H)	(70 eV, 90°C): 396 (M ⁺ , 33), 306 (25), 291 (22), 192 (24), 177 (11), 105 (77), 77 (21), 75 (41), 73 (100), 45 (42), 43 (19)

^a Die Mikroanalysen der erhaltenen Produkte stimmen mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C ± 0.30, H ± 0.30, N ± 0.30.

^b Eine „Absolut“-aussage zur Stereochemie an der exocyclischen Doppelbindung ermöglichen die vorliegenden spektroskopischen Daten nicht. Die Verbindung ist jedoch DC-chromatographisch einheitlich.

ausgeführt. Der Ablauf der Reaktionen und die Reinheit der Produkte wurden durch Dünnschichtchromatographie (DC) auf Kieselgel HF₂₅₄ nach Stahl (Fa. Merck) kontrolliert.

Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV) für die Umsetzungen der Triäfulvene 1a–d und für die Umwandlungsreaktionen der erhaltenen Produkte:

AAV 1. Umsetzungen der Triäfulvene 1a–d¹⁴ mit den Dien 2a–g:¹⁵ Die Edukte werden in wasserfreiem Solvens (10 ml pro mmol Triäfulven) umgesetzt [Reaktionsbedingungen (Temperatur, Zeit) siehe Tabelle, Kontrolle durch DC]. Anschließend wird das Solvens im Vakuum abgezogen und der Rückstand (A) durch Säulenchromatographie [(a) Kieselgel, (b) Aluminiumoxid; Eluens: (c) Dichlormethan, (d) Essigsäureethylester] und Umkristallisation oder gegebenenfalls (B) direkt durch Anreiben (e) oder Umkristallisation (f) aufgearbeitet.

AAV 2. Überführung der Diels-Alder-Addukte 3a–c in 8-Cyano-(5a) und 8-Cyano-3-methyl-1,6,8-triphenylheptafulven (5b):

Äquimolare Mengen von Addukt **3** und *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat werden in Toluol (20 ml pro mmol) 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt (Kontrolle durch DC). Danach wird das Solvens im Vakuum abgezogen, der Rückstand durch Säulenchromatographie (Kieselgel/Eluens Dichlormethan) gereinigt und aus 2-Propanol umkristallisiert (s. Tabelle).

Umsetzungen von Triäfulven 1a:

- mit Dien **2a** zu 7-(Cyanophenylmethyl)-2-diethylamino-1,6-diphenylbicyclo[4.1.0]hept-3-en (**3a**): siehe Tabelle.
- mit Dien **2b** zu 7-(Cyanophenylmethyl)-2-morpholino-1,6-diphenylbicyclo[4.1.0]hept-3-en (**3b**): siehe Tabelle.
- mit Dien **2e** zu 7-(Cyanophenylmethyl)-2-ethoxy-3-methyl-1,6-diphenylbicyclo[4.1.0]hept-3-en (**3c**): siehe Tabelle.
- mit Dien **2c** zu 8-Cyano-1,6,8-triphenylheptafulven (**5a**): siehe Tabelle.
- mit Dien **2d** zu 8-Cyano-1,6,8-triphenylheptafulven (**5a**): Triäfulven **1a** (305 mg, 1,00 mmol) und Dien **2d** (650 mg, 4,60 mmol) werden in wasserfreiem Toluol (15 ml) 9 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und das zurückbleibende gelborange Öl in einer Mischung aus 15 ml Tetrahydrofuran und 0,3 ml konz. Salzsäure 1 Stunde bei +20°C gerührt. Nach Neutralisation mit 500 mg Natriumhydrogencarbonat und Abziehen der Lösungsmittel im Vakuum wird der Rückstand einer säulenchromatographischen Trennung (Kieselgel, Eluens Dichlormethan) unterworfen. Als erste Fraktion werden 120 mg (34%) **5a** erhalten; physikalische und spektroskopische Daten siehe Tabelle.
- mit Dien **2g** zu 4-(Cyanophenylmethyl)-6-methoxy-3,5-diphenylcyclohepta-2,6-dien-1-on (**8**), Stereoisomere **A** und **B**: Triäfulven **1a** (305 mg, 1,00 mmol) und Dien **2g** (500 mg, 2,50 mmol) werden in wasserfreiem Toluol (15 ml) 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Solvens wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand einer säulenchromatographischen Trennung (Kieselgel, Eluens Dichlormethan) unterworfen. Zunächst wird **8A** eluiert, 60 mg (15%), hellgelbe Kristalle, Schmp. 186–187°C; danach wird **8B** eluiert, 90 mg (22%), ockergelbe Kristalle, Schmp. 199–201°C; die Kristallisation erfolgt jeweils aus Diethylether/Petroläther (40–65°C) 1:1;¹⁶ analytische und spektroskopische Daten siehe Tabelle.

Umsetzungen von Triäfulven 1c:

- mit Dien **2c** zu 7-(Indan-1,3-dion-2-yliden)-1,6-diphenylcyclohepta-1,3,5-trien (**5c**): siehe Tabelle.
- mit Dien **2e** zu 7-(Indan-1,3-dion-2-yliden)-3-methyl-1,6-diphenylcyclohepta-1,3,5-trien (**5e**): siehe Tabelle.
- mit Dien **2a** zu 1-Diethylamino-5-(indan-1,3-dion-2-yliden)-4,6-diphenylhepta-1,3,6-trien (**10a**): siehe Tabelle.
- mit Dien **2b** zu 5-(Indan-1,3-dion-2-yliden)-1-morpholino-4,6-diphenylhepta-1,3,6-trien (**10b**): siehe Tabelle.
- mit Dien **2f** zu 5-(Indan-1,3-dion-2-yliden)-7-methoxy-4,6-diphenyl-2-(trimethylsilyloxy)cyclohepta-1,3-dien (**6a**) und 4-(Indan-1,3-dion-2-yliden)-6-methoxy-3,5-diphenylcyclohept-2-en-1-on (**7a**): Triäfulven **1c** (840 mg, 2,50 mmol) und Dien **2f** (1,06 g, 6,20 mmol) werden in wasserfreiem Benzol (50 ml) unter Stickstoff 7 Stunden zum Sieden erhitzt. Danach wird das Solvens im Vakuum abgezogen und das zurückbleibende Öl einer Säulenchromatographie (Kieselgel) unterzogen. Dichlormethan eluiert zunächst 370 mg (34%) **6a**, orange Kristalle vom Schmp. 131–132°C, $R_f = 0,75$ (Kieselgel/Dichlormethan); danach 330 mg (30%) **7a**, karminrote Kristalle vom Schmp. 221–225°C, $R_f = 0,5$ (Kieselgel/Dichlormethan). **6a** wird nochmals chromatogra-

phiert (Kieselgel, Eluens Dichlormethan), wobei vollständige Hydrolyse zu **7a** eintritt. Ausbeute des Rohprodukts **7a**: 520 mg; aus Isopropanol (40 ml) umkristallisiert: 440 mg (41%); karminrote Prismen, Schmp. 227–228°C; analytische und spektroskopische Daten siehe Tabelle.

Umsetzungen von Triäfulven 1d:

- mit Dien **2c** zu 8,8-Dibenzoyl-1,6-diphenylheptafulven (**5d**): siehe Tabelle.
- mit Dien **2e** zu 8,8-Dibenzoyl-3-methyl-1,6-diphenylheptafulven (**5f**): siehe Tabelle.
- mit Dien **2f** zu 4-(Dibenzoylmethylen)-3,5-diphenylcyclohepta-2,6-dien-1-on (**9**): Triäfulven **1d** (825 mg, 2,00 mmol) und Dien **2f** (620 mg, 3,60 mmol) werden in wasserfreiem Benzol (10 ml) unter Stickstoff 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Danach wird das Solvens im Vakuum abgezogen und das zurückbleibende orange Öl mit einem Gemisch aus 10 ml Tetrahydrofuran und 0,5 ml konz. Salzsäure 15 Minuten bei +20°C gerührt, dabei färbt sich die Lösung dunkelrot. Nach Neutralisation mit 800 mg Natriumhydrogencarbonat und Abziehen des Solvens im Vakuum wird durch zweimalige Säulenchromatographie (Kieselgel, Eluens Dichlormethan) gereinigt. Das Produkt kristallisiert erst nach vollständiger Entfernung des Solvens; Ausbeute 600 mg (62%) **9**; zinnoberrote Kristalle, Schmp. 94–96°C; analytische und spektroskopische Daten siehe Tabelle.

Umsetzungen von Triäfulven 1b:

- mit Dien **2b** zu 1-(Dicyanomethylen)-6-morpholino-2,7-diphenylcyclohepta-2,4-dien (**12a**): siehe Tabelle.
- mit Dien **2d** zu 1-(Dicyanomethylen)-2,7-diphenyl-6-(trimethylsilyloxy)cyclohepta-2,4-dien (**12b**): siehe Tabelle.

Umwandlung von Verbindung 12a in 1,1-Dicyano-7-morpholino-3,8-diphenylocta-1,3,5,7-tetraen (11):

Verbindung **12a** (300 mg, 0,76 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (170 mg, 0,89 mmol) werden in Essigsäureethylester (10 ml) 15 Minuten auf 70°C erwärmt [längere Reaktionszeit oder höhere Temperaturen führen zu vollständiger (undefinierter) Zersetzung]. Die orangefarbene Lösung wird im Vakuum vom Solvens befreit und der Rückstand einer säulenchromatographischen Trennung (Kieselgel, Eluens Essigsäureethylester) unterworfen. Die erste Fraktion besteht aus 150 mg (50%) **12a**, die zweite Fraktion – nach Kristallisation mit *n*-Pentan/Diethylether (1:1) – aus 20 mg (13%) **11**; rote Kristalle vom Schmp. 137–139°C; analytische und spektroskopische Daten siehe Tabelle.

Eingang: 14. Oktober 1986
(Revidierte Form: 7. Januar 1987)

- (1) Aus der Dissertation Abel, M., Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1986.
- (2) Siehe dazu: Eicher, Th., Rohde, R. *Synthesis* **1985**, 619.
Eicher, Th., Krause, D. *Synthesis* **1986**, 899.
Eicher, Th., Freihoff, W. *Synthesis* **1986**, 908.
- (3) [3+2]-Cycloaddition von Cyclopropenen bzw. Triäfulvenen an Inamine zu 3-Aminocyclopentadienen bzw. 2-Aminofulvenen und deren Reaktion mit Acetylendicarbonester zu 4-Aminotropenen bzw. 3-Aminoheptafulvenen:
Eicher, Th., Urban, M. *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 408.
Eicher, Th., Pfister, Th., Urban, M. *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 424.
- (4) Cyclopropenon als Dienophil: Oda, M., Breslow, R., Pecoraro, J. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4419.
- (5) 2,7-Diphenyltropen aus Diphenylcyclopropenon und **2a**: Ciabattani, J., Berchtold, G. A. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 1336.
- (6) 1,2-Dimethyldibenzocyclopropan ergibt mit **2a** ein Diels-Alder-Addukt vom Typ **3**, dessen Diethylamin-Eliminierung jedoch nicht das entsprechende Heptafulven, sondern ein 7-Methylenborcaradien (Typ **4**) liefert: Prinzbach, H., Fischer, U. *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 1692.
- (7) Anthrontrialfulvene addieren 2-Pyron unter Kohlendioxid-Eliminierung und Bildung von Heptafulven-Derivaten: Pelz, N., unveröffentlichte Versuche, Dissertation, Würzburg, 1977.
- (8) Donorsubstituierte Diene vom Typ des „Danishefsky-Diens“ **2f** werden als funktionalisierte Bausteine bei Naturstoff-Synthesen vielfach eingesetzt: Danishefsky, S. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 400.

- (9) Hafner, K., Riedel, H.W., Danielisz, M. *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 344.
Nozoe, T., Mukai, T., Osaka, K., Shishido, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1961**, *34*, 1384.
Kitahara, Y., Murata, I., Asano, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, *37*, 924.
Bauer, W., Laube, Th., Seebach, D. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 764.
- (10) Bergmann, E. D. *Chem. Rev.* **1968**, *68*, 41.
- (11) Ciabattini, J., Nathan III, E. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3081.
- (12) Zur Reaktion von Triäfulvenen mit Enaminen siehe: Eicher, Th., Weber, J. T., *Top. Curr. Chem./Fortschr. Chem. Forsch.* **1975**, *57*, 1.
- (13) Weiterer experimenteller Klärung bedarf auch das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Diels-Alder-Primäraddukte **3**, das sich in ihren unterschiedlichen Folgereaktionen manifestiert; siehe dazu auch weitere unveröffentlichte Ergebnisse der Dissertation Abel, M.¹
- (14) **1a**: Wagner, H.U., Seidl, R., Fauß, H. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3883.
1b: Eicher, Th., Pfister, Th., Krüger, N. *Org. Prep. Proced. Int.* **1974**, *6*, 63.
1c: Agranat, I., Barak, A., Pick, M. R. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3064.
1d: Darstellung in Analogie zu Eicher, Th., Löschner, A. *Z. Naturforsch. Teil B* **1966**, *21*, 899 bei Pfister, Th., Dissertation, Würzburg, 1975.
- (15) **2a**: Hünig, S., Kahanek, H. *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 238.
2b: Opitz, G., Merz, W. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1962**, 652, 139.
2c: Henecka, H., in: Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Müller, E., ed., Bd. 8, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1952, S. 553.
2d: Fleming, I., Goldhill, J., Peterson, I. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3205.
2e: Potthoff, B., Breitmaier, E. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4646.
2f: Danishefsky, S., Kitahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7807.
2g: Banville, J., Brassard, P. *J. Chem. Soc., Perk. Trans. 1* **1976**, 1852.
- (16) Die relative Strukturzuordnung der beiden Stereoisomeren **8A**, **B** geht davon aus, daß infolge der unterschiedlichen Anisotropieeffekte von Phenyl- und Cyano-Gruppe die Geometrie der Exomethylen-Substituenten durch die chemische Verschiebung des 5-Methin-Protons indiziert wird; bei direkter Nachbarschaft der Phenyl-Gruppe sollte dieses bei höherer Feldstärke auftreten als bei direkter Nachbarschaft der Cyano-Gruppe. Damit dürfte dem Stereoisomeren vom Schmp. 186–187°C die *E*-Konfiguration (**8A**), dem Stereoisomeren vom Schmp. 199–201°C die *Z*-Konfiguration (**8B**) zukommen.