

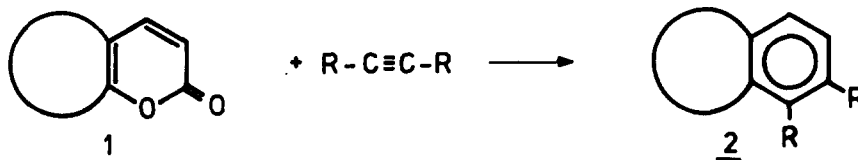
CYCLOALKENO- UND BIS-CYCLOALKENO [1.2,3,4] BENZOLE - AROMATISIERENDE DIENSYNTHESEN VON α -PYRONEN MIT ENAMINEN

Gottfried Mörkl und Rainer Fuchs

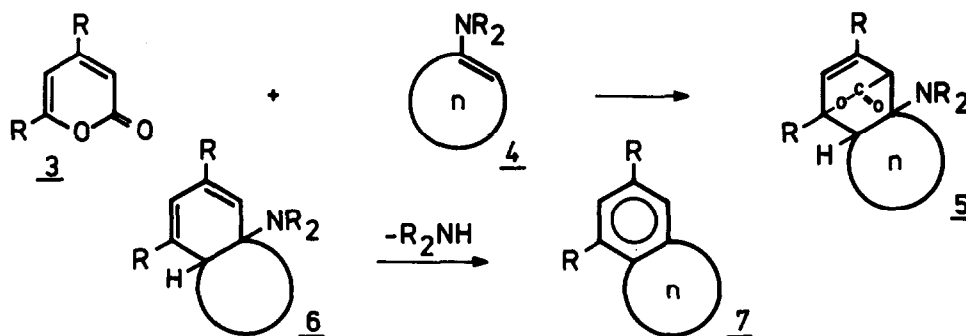
Fachbereich Chemie der Universität Regensburg

(Received in Germany 28 September 1972; received in UK for publication 10 October 1972)

Wir beschrieben kürzlich eine Synthese der 5,6-Cycloalkeno- α -pyrone 1 und deren Diels-Alder-Reaktionen mit Alkinen zu Cycloalkeno- und Bis-cycloalkeno- [1.2,3,4]-benzolen 2 [1]:



Wir berichten jetzt über eine Umkehrung dieses Synthesepinzips. Bei der Umsetzung *cyclischer Enamine* 4 (NR_2 = Morpholin, Pyrrolidin) mit *monocyclischen α -Pyrone* 3 (Reaktionstemp. 200-240°C, überschussiges Enamin als Lösungsmittel) unterliegen die primären Cycloaddukte 5 spontan der Decarboxylierung zu 6 und anschließend der Amineliminierung unmittelbar zu den *Benzo-cycloalkenen* 7:

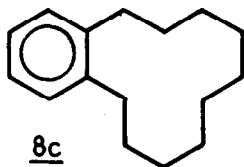


<u>7</u>	n	Ausb. [%]	Kp °C (Torr)	UV-Spektrum λ_{max} (e) *	¹ H-NMR-Spektrum τ (CDCl ₃)
CH ₃	6	70	105-110 ^o (2.5)	278 nm (358) 274 nm (340) 269 nm (430)	Ha, Hb 3.3 τ (s), 2H; -CH ₃ 7.9 τ (s), 6H; α -CH ₂ 7.2-7.5 τ (m), 4H; -CH ₂ 8.1-8.9 τ (m), 4H;

CH ₃	7	71	65-70° (0.1)	278 nm (240) 275 nm (250) 269 nm (290)	Ha, Hb 3.4τ (s), 2H; -CH ₃ 7.9τ (s), 6H; α-CH ₂ 7.2-7.5τ (m), 4H; -CH ₂ 8.2-8.9τ (m), 6H;
CH ₃	8	59	100-110° (0.4)	279 nm (330) 275 nm (340) 270 nm (400)	Ha, Hb 3.2τ (s), 2H; -CH ₃ 7.75τ (s), 6H; α-CH ₂ 7.1-7.4τ (m), 4H; -CH ₂ 8.1-8.9τ (m), 8H;
CH ₃	12	31	Fp 51°C	278 nm (290) 274 nm (280) 269 nm (375)	Ha, Hb 3.13τ (s), 2H; -CH ₃ 7.67τ (s), 3H; 7.72τ (s), 3H; α-CH ₂ 7.1-7.6τ (m), 4H; -CH ₂ 8.0-8.8τ (m), 16H;

* Äthanol

Umsetzungen mit dem α-Pyron selbst (3, R = H) verlaufen unter den energiereichen Reaktionsbedingungen (siedendes DMF) unter teilweiser Zersetzung, Tetralin und Benzocyclohepten lassen sich nur in 10- bzw. 5-proz. Ausb. isolieren. Hier sind die Cycloalkine als Dienophile zur Reaktion mit dem α-Pyron geeigneter, Cyclododecin [2] bildet bei 200°C in 10-proz. Ausb. Benzocyclododecen 8c, die Umsetzung des Morpholin-cyclododecens mit α-Pyron liefert hingegen nur noch Zersetzungsprodukte.



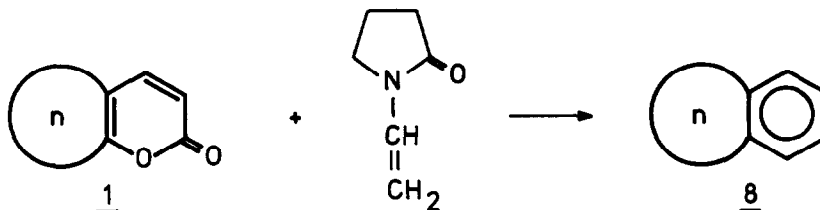
Kp_{0.01} 110-115°C

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 272 nm (ε 340); 264 nm (325); 258 nm (255);

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): Aryl-H 2.8τ (s), 4H; α-CH₂ 7.25τ (t), 4H; -CH₂ 7.9-8.7τ (m), 16H;

Die Enamine übernehmen in den Diels-Alder-Reaktionen mit α-Pyronen die Funktion potentieller Alkine. Die Methode empfiehlt sich, wenn - wie im Gebiet kleiner Ringe - entsprechende Alkine nicht existent sind, die leichte Zugänglichkeit der cyclischen Enamine sichert der Methode aber auch gegenüber den Cycloalkinen als Dienophilen den Vorzug präp. Einfachheit.

Mit Vinylpyrrolidon als "maskiertem Acetylen" lassen sich nach diesem Syntheseprinzip die α-Pyrene 1 bei einer Reaktionstemperatur von 200-240°C direkt in die aromatischen Kohlenwasserstoffe 8 überführen:



8a, n = 6, Ausb. 20 %;

8b, n = 8, Ausb. 11 % [3]; Kp₈ 120°C; UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 272 nm (ε 344); 265 nm (330);

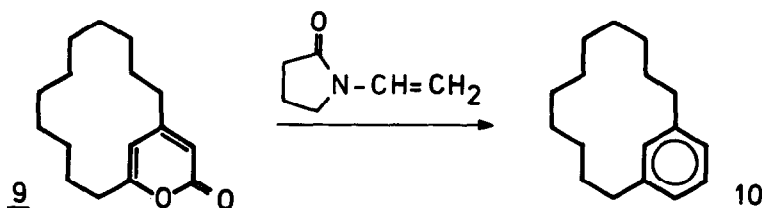
¹H-NMR-Spektrum: Aryl-H 2.8τ (s), 4H; α-CH₂ 7.20τ (t), 4H; -CH₂ 8.0-8.8τ (m), 8H;

8c, n = 12, Ausb. 2 %;

3.4.6-Triphenyl- α -pyron reagiert bei 240°C mit Vinylpyrrolidon in 72-proz. Ausb. zum 1.2.4-Triphenylbenzol, Fp 98-99°C [4], Diphenyl-vinyl-phosphin $(C_6H_5)_2P-CH=CH_2$ als ein Phosphinanalogon zu den Enaminen verhält sich analog, Ausb. 45 %;

Die Diensynthesen der α -Pyrone mit Vinylaminen sind ebenso zur Darstellung von Metacyclophanen geeignet.

4.6-Undecamethylen- α -pyron 9 [5] läßt sich bei 240°C mit Vinylpyrrolidon zum bislang nicht beschriebenen [11]-Metacyclophan 10 umsetzen, Ausb. 11 %, farblose Blättchen, Fp 42.5°C:

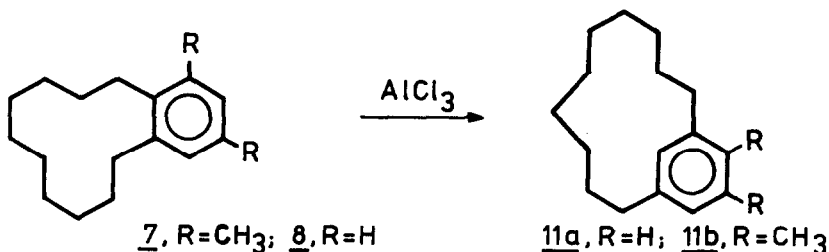


¹H-NMR-Spektrum 10: Phenyl-H 2.7-3.2 τ (m), 4H; α -CH₂ 7.3 τ (t), $J_{\text{H}\alpha\text{H}\beta}$ 7 Hz, 4H; -CH₂ 8.0-9.4 τ (m), 18H; in diesem Bandenkomplex ein breites Singulett bei 8.85 τ , 14H;

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 273 nm (ϵ 335); 266 nm (350); 260 nm (260);

IR-Spektrum (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1480, 1580 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ -Deform. 780, 750 cm^{-1} ;

Die oben beschriebenen Pitzer-gespannten Orthocyclophane 7 und 8 ($n = 12$) unterliegen bei der Behandlung mit AlCl_3 in CS_2 einer umlagernden intramolekularen Friedel-Crafts-Alkylierung in die weniger gespannten Metacyclophane 11 (in 7 wandern gleichzeitig die Methylgruppen von der m - in die o -Position):



11a, Ausb. 79 %; $K_{\text{P}_{\text{O}_2\text{O}_1}}$ 90-100°C (Kugelrohr) [6];

¹H-NMR-Spektrum: Phenyl-H 2.6-3.2 τ (m), 4H; α -CH₂ 7.25 τ (t), 4H; -CH₂ 8.0-8.6 τ (m), 4H; 8.9 τ (breites Sing.), 12H;

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 274 nm (ϵ 360); 264 nm (375);

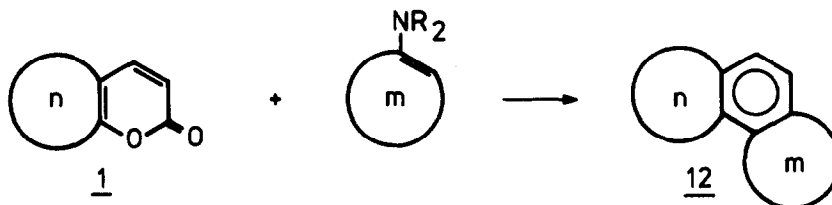
11b, Ausb. 72 %, $K_{\text{P}_{\text{O}_2\text{O}_1}}$ 120-125°C (Kugelrohr);

¹H-NMR-Spektrum: Phenyl-H 3.14 τ (s), 1H; 3.24 τ (s), 1H; α -CH₂ 7.0-7.4 τ (m), 4H; -CH₂ 8.0-8.6 τ (m), 4H; 8.9 τ (breites Sing.), 12H; -CH₃ 7.84 τ (s), 3H; 7.92 τ (s), 3H;

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 269 nm (ϵ 380);

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 10 und 11a,b weisen die Methylen-Protonen in den γ,δ,ϵ -Stellungen den durch den aromatischen Ringstrom bewirkten, charakteristischen "upfield shift" der Meta-cyclophane auf [7].

Die Anwendung des beschriebenen Synthesepinzips auf [5.6]-Cycloalkeno- α -pyrone und cyclische Enamine (Reaktionstemp. 200-250°C) eröffnet schließlich einen weiteren Zugang [1] zu den Bis-cyclo-alkeno [1.2,3.4] benzolen 12:



<u>12</u>	Ausb. [%]	Kp °C (Torr)	UV-Spektrum λ_{max} (ϵ)	$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3), τ ;
	50	115 (0.1)	280 nm (340) 275 nm (330) 271 nm (420)	Ha, Hb 3.20 τ (s), 2H; α -CH ₂ 7.1-7.5 τ (m), 8H; -CH ₂ 8.1-8.9 τ (m), 12H;
	13	135 (0.2)	278 nm (130) 274 Sch (160) 268 nm (270) 262 Sch (180)	Ha, Hb 3.10 τ (s), 2H; α -CH ₂ 7.0-7.4 τ (m), 8H; -CH ₂ 8.0-9.0 τ (m), 14H;
	Ausb. 4 % Fp 131°C [7]			
	Ausb. 1 % Fp 90°C [1]			

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Märkl und R. Fuchs, *Tetrahedron Letters*, 1972;
 [2] W. Ziegenbein und W.M. Schneider, *Chem.Ber.* 98, 824 (1965);
 [3] R. Huisgen und W. Rapp, *Chem.Ber.* 85 826 (1952);
 [4] C.G. Overberger und J.M. Whelan, *J.org.Chem.* 24, 1155 (1959);
 [5] S. Hünig und H. Hoch, *Chem.Ber.* 105, 2197 (1972);
 [6] A.T. Blomquist, R.E. Stahl, B.H. Smith und Y.C. Meinwald, *J.Org.Chem.* 26, 1697 (1961);
 [7] J.A. Pople, *J.chem.Phys.* 24, 1111 (1956); J.S. Waugh und R.W. Fessenden, *J.Am.chem. Soc.* 79, 846 (1957);
 [8] H. Meier, J. Heiss, H. Suhr und E. Müller, *Tetrahedron* 24, 2307 (1965);