

# Modellreaktionen zur Bildung und Öffnung von Furanen nebeneinander unter Verwendung von Diazocarbonyl-Verbindungen

Model Reaction on Parallel Formation and Ring Opening of Furans by Means of Diazocarbonyl Compounds

Wolfgang Rühl, Friedrich Bölsing\* und Edgar Hofer\*\*

Institut für Organische Chemie der Universität Hannover, Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover 1  
Z. Naturforsch. **42b**, 1487–1491 (1987); eingegangen am 27. April 1987

Furans, Dihydrofurans, Acetylenic Olefinic Aldehydes, Ketocarbenes

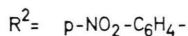
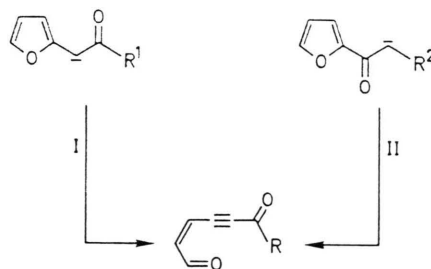
In a photochemical decomposition reaction of the  $\alpha$ -Diazoketone **1** in the presence of toluene ring-opening of the adjacent furanoyl substituent occurs as well as conversion of a norcaradiene intermediate thus forming the acetylenic olefinic aldehyde **4** and the dihydrobenzofuran **3**. Reaction pathways are derived from the corresponding ketocarbenoaxirene equilibrium in which surprisingly the *secondary* ketocarbene **B-1** gives rise to the formation of the aldehyde **4**! No Wolff rearrangement product could be detected.

Ringschlußreaktionen unter Bildung des Furan-Grundgerüsts wie auch die zugehörigen Ringöffnungen sind von erheblicher präparativer Bedeutung; in beiden Fällen hat in jüngerer Zeit die Chemie der Diazocarbonylverbindungen neue Wege eröffnet [1].

So ist es bekannt, daß sich bei der kupferkatalysierten Zersetzung von Diazobrenztraubensäureester in Gegenwart eines Alkins substituierte Furan-2-carbonsäureester darstellen lassen; der Ringschluß zum Furan erfolgt hier unter Beteiligung eines Ketocarbens [2].

Andererseits kann eine Ketocarbenstruktur an einem Furanring zur Ringöffnung unter Bildung eines substituierten Alkins führen, wie am Beispiel des 2-Furyldiazoessigesters gezeigt werden konnte; die Reaktion verläuft analog der Umsetzung von 1-Diazo-1-(2-furyl)-alkanen, d. h. sie wird ausgelöst durch ein Carben-Kohlenstoffatom in Nachbarstellung zum Furanring [3] (Weg I, Schema 1).

Wie im folgenden gezeigt wird, lassen sich Modellreaktionen konstruieren, in denen nebeneinander ein Furangerüst gebildet und ein anderes geöffnet wird; die Ringöffnungsreaktion wird in diesem Fall überraschend induziert durch ein Carben-Kohlenstoffatom, das in  $\beta$ -Stellung zum Furanring steht (Weg II, Schema 1).



Schema 1. Furanringöffnung ausgehend von zwei strukturisomeren Diazocarbonyl-Verbindungen.

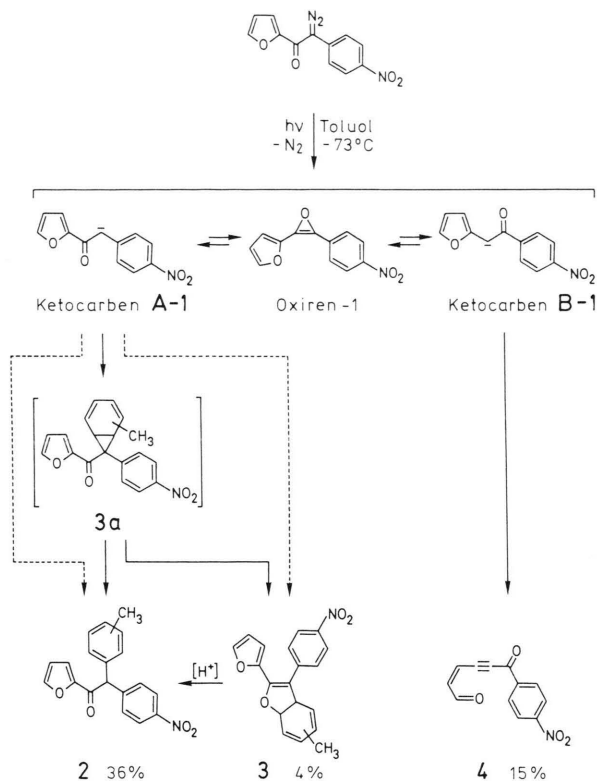
Das bisher noch nicht beschriebene (4-Nitrophenyl)-(furan-2-carbonyl)-diazomethan (**1**), das sich aus (2-Furyl)-(4-nitrobenzyl)-keton (**7**) durch Diazo-gruppenübertragung nach M. Regitz [4] darstellen läßt, liefert bei der Photolyse in Toluol bei  $-73^\circ\text{C}$  unter Argon-Schutzgas-Atmosphäre als Ergebnis der Öffnung eines Furanringes das Alkin **4** wie auch das Dihydrobenzofuran **3** mit einem neu entstandenen Furanringgerüst.

Daneben lassen sich als Folgeprodukte von **3** das (2-Furyl)-( $\alpha$ -hydroxy- $\alpha$ -tolyl-(4-nitrobenzyl))-keton (**5**) und das (4-Nitrophenyl)-tolylketon (**6**) in 7- bzw. 6-proz. Ausbeute isolieren.

Dem Reaktionsgeschehen liegt offensichtlich ein Ketocarben-Oxiren-Gleichgewicht zugrunde [5] (Schema 2).

\* Sonderdruckerfordernungen an Professor Dr. Friedrich Bölsing.

\*\*  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren.



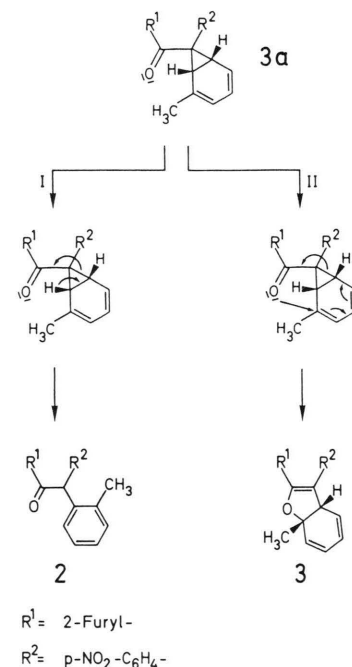
Schema 2. Reaktionsprodukte aus der Photolyse von **1** in Toluol.

Danach entsteht nach der üblichen Auffassung aus dem primären Ketocarben **A-1** zunächst in einem Cycloadditionsschritt mit dem Lösungsmittel Toluol das Norcaradienintermediat **3a**; das in einer Umlagerungsreaktion das Dihydrobenzofuran **3** in Form eines Methyl-Isomerengemisches liefert. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 7a-Methyl-Isomeren von **3** zeigt ein Doppeldublett bei  $\delta = 4,06$  ppm für nur ein Brückenkopfproton (3a-H), sowie getrennte Signale für die olefinischen Protonen bei  $\delta = 5,73$  ppm (4-H), 5,79 ppm (7-H), 5,92 ppm (5-H) und 6,05 ppm (6-H), deren Zuordnung durch Doppelresonanzexperimente gelang.

Die Signale für die Furylprotonen erscheinen bei  $\delta = 6,45$ , 6,61 und 7,37 ppm, die für die Protonen des 4-Nitrophenylrestes bei  $\delta = 7,52$  und 8,16 ppm als AA'BB'-System. Neben dem 7a-Methyl-Isomeren ließ sich nur noch das 6-Methyl-Isomere nachweisen; beide liegen im Verhältnis 7:1 mit Methylsignalen bei  $\delta = 1,58$  und 1,88 ppm vor. Einen eindeutigen Beweis für die Stellung der Methylgruppe am 7a-Brückenkopf-C-Atom liefert das  $^{13}\text{C-NMR}$ -

Spektrum von **3**: Während im Falle des 6-Methyl-Isomeren die an der chemischen Verschiebung bei  $\delta = 45,51$  ppm (C-3a) und 78,07 ppm (C-7a) erkennbaren Signale für die Brückenkopf-C-Atome als Dubletts registriert werden, tritt beim 7a-Methyl-Isomeren das wegen der Nachbarstellung zum Sauerstoff zu tieferem Feld verschobene Signal des 7a-C-Atoms als Singulett bei  $\delta = 83,62$  ppm auf; das bei hohem Feld ( $\delta = 52,28$  ppm) erscheinende Signal für das C-Atom in der 3a-Position belegt als Dublett zudem die Existenz nur eines tertiären Brückenkopfprotons (3a-H) im Falle des 7a-Methyl-Isomeren (weitere spektroskopische Daten im Experimentellen Teil).

Der spektroskopische Nachweis der Stellung der Methylgruppe am Brückenkopf-C-Atom im Falle des 7a-Methyl-Isomeren von **3** ist aus mechanistischer Sicht insofern von Bedeutung, als dadurch der Weg zu den isomeren Dihydrobenzofuranen über einen an sich naheliegenden Angriff des Carbonylsauerstoffs auf einen Brückenkopf des Norcaradiens **3a** im Verlauf der zugrundeliegenden oxoanalogen Vinylcyclopropan-Umlagerung wenig wahrscheinlich ist. Umgekehrt belegt der Nachweis des 7a-Methyl-Isomeren den in Schema 3, Weg II vorgestellten Me-



Schema 3. Norcaradienintermediat **3a** als Vorstufe für **3** und **2**.

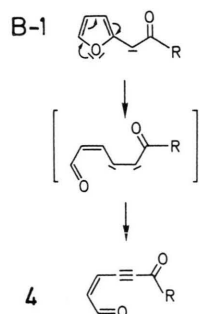
chanismus, dessen Formulierung in Übereinstimmung steht mit der Auffassung von B. M. Trost und P. L. Kinson über die Bildung von 4,5-Methano-9,10-phenanthro[d]benzo[b]furan aus 9-Diazo-10-keto-4,5-methanophenanthren; ein 1,3-dipolarer Cycloadditionsmechanismus kann jedoch auch in diesem Zusammenhang nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden [6] (im Schema 2 durch gestrichelte Linie gekennzeichnet).

Es gibt keine Hinweise dafür, daß **3** aus Stereoisomeren besteht; mit Hilfe der NOE-Differenzspektroskopie konnte gezeigt werden, daß der 5- und der 6-Ring *cis*-verknüpft sind. Einstrahlen in die Resonanzfrequenz des C-3  $\alpha$ -Protons bewirkt eine Intensitätserhöhung des C-7  $\alpha$ -Methylsignals um *ca.* 5%.

**3** geht bereits unter den Bedingungen der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in **2** sowie **5** und **6** über, und man darf annehmen, daß hierin der Grund zu suchen ist für die relativ geringe Ausbeute an isoliertem **3**, nämlich etwa 4% im Gegensatz zu **2**, von dem 36% gefunden werden, in dem die Methyl-Isomeren im Verhältnis 3:2 vorliegen. In reiner Form gewonnenes **3** läßt sich im übrigen durch Zusatz von verdünnter Säure leicht in **2**, in Gegenwart von Luftsauerstoff an Kieselgel daneben auch in die Folgeprodukte **5** und **6**, überführen.

Entsprechend der geringen Wanderungstendenz des 4-Nitrophenyl- wie auch des 2-Furylrestes [7, 8] wurde kein Wolff-Umlagerungsprodukt gefunden; auch Folgeprodukte einer Wechselwirkung des sekundären Ketocarbens **B-1** mit Toluol ließen sich nicht nachweisen.

Das Ketocarben **B-1** reagiert ausschließlich intramolekular zum Alkin **4**, das in 15-proz. Ausbeute anfällt (Schema 4).



Schema 4. Bildung von **4** aus dem sekundären Ketocarben **B-1** über ein formales Diazocarben.

R = *p*-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heitzschmikroskop; unkorrigiert. – Elementaranalysen: Heraeus CHN-Rapid-Analysator. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 590. – NMR-Spektren: Bruker WH 90, <sup>1</sup>H, 90 MHz, WP 80, <sup>13</sup>C sowie WP 200 SY, <sup>1</sup>H, 200 MHz und <sup>13</sup>C (Tetramethylsilan als innerer Standard). – UV-Spektren: Unicam Sp 1800. – Massenspektren: Finnigen MAT 312.

Die Photolysen des Diazoketons **1** wurden unter Argon ausgeführt, die ebenfalls unter Argon destillierten bzw. aufbewahrten Lösungsmittel waren absolut wasserfrei.

### (2-Furyl)-(4-nitrobenzyl)-keton (**7**)

Die Friedel-Crafts-Reaktion von 4-Nitrophenyl-essigsäurechlorid mit Furan in einer Methylenchlorid/Aluminiumchlorid-Suspension lieferte bei 0 °C direkt das Keton **7**. Nach der wäßrigen Aufarbeitung unter Zusatz von Diethylether, Abtrennen der voluminösen Polymeren, Säulenfiltration (Alox B, II–III/Ether) und Kristallisation aus Ethanol wurden farblose Kristalle erhalten. Ausbeute 15%, Schmp. 117 °C aus Ethanol. – IR (KBr): 1690 cm<sup>-1</sup> (CO).

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub> (231,0)

Ber. C 62,34 H 3,92 N 6,06,

Gef. C 62,23 H 3,95 N 6,16.

### (4-Nitrophenyl)-(furan-2-carbonyl)-diazomethan (**1**)

Die Darstellung erfolgte durch Diazogruppenübertragung mit *p*-Tosylazid nach M. Regitz [4] aus (2-Furyl)-(4-nitrobenzyl)-keton (**7**). Die Umsetzung von **7** in dem System Tetrahydrofuran/Ethanol/konzentrierte Ammoniaklösung (3:1:1 Vol.) bei R.T. führte bereits wenige Minuten nach der Zugabe des *p*-Tosylazids zum Auskristallisieren des gelben Diazoketons **1**. Ausbeute 86%, Schmp. 139 °C (Zers.). – IR (KBr): 1610 (CO), 2100 cm<sup>-1</sup> (CN<sub>2</sub>). – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 237 (4,0), 283 (3,8), 337 nm (4,1).

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (257,0)

Ber. C 56,04 H 2,74 N 16,34,

Gef. C 55,91 H 2,78 N 16,16.

### Photolysen von **1**

Die photochemischen Umsetzungen wurden in einem modifizierten Photoreaktor nach E. Warburg aus Pyrexglas bei konstanter Temperatur, –73 °C (Kryostat), durchgeführt. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberhochdrucklampe der Fa. Philips vom Typ HPK 125 W.

Ansatz: 514 mg (2.00 mmol) **1** in 500 ml Toluol. Nach vollständiger Zersetzung (DC-, UV-, N<sub>2</sub>-Kontrolle) und Abschalten der Tauchlampe wurde unter Rühren auf R.T. erwärmt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Die Trennung des Produktgemisches erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel 60 der Fa. Merck, Korngröße: 0,040–0,063 mm mit Methylenchlorid/Pentan = 2:1. Analysendaten und Spektren der Photolyseprodukte sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen.

(2-Furyl)-(α-tolyl-(4-nitrobenzyl))-keton (**2**)

Methyl-Isomerengemisch, o:p = 3:2, trennbar durch präparative DC, beschichtete Glasplatten mit Kieselgel G/UV<sub>254</sub> Fa. Macherey und Nagel, mehrfach entwickeln mit Methylenchlorid/Pentan = 2:1. – IR (CCl<sub>4</sub>): 1680 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 90 MHz: *ortho*-Methyl-Isomeres δ = 2,36 (s; 3H), 6,11 (s), 6,51 (dd), 7,22 (dd), 7,52 (dd), 7,20 (m; 4H), 7,37 und 8,16 (AA'BB'; 4H); *para*-Methyl-Isomeres δ = 2,31 (s; 3H), 5,91 (s), 6,52 (dd), 7,26 (dd), 7,55 (dd), 7,45 und 8,14 (AA'BB'; 4H). – MS (70 eV): *m/e* = 321 (11%, M<sup>+</sup>), 226 (20%), 95 (100%). M<sup>+</sup>-Massenhochauflösung: M<sup>+</sup> = 321,1001 (Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub> = 321,1001).

2-(2-Furyl)-methyl-3-(4-nitrophenyl)-3a,7a-dihydrobenzofuran (**3**)

7a-/6-Methyl-Isomerengemisch, Verhältnis aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum über die Integration der Methylgruppensignale zu 7:1 ermittelt, gelbe Kristalle aus Methylenchlorid/Pentan, Schmp. 125–126 °C. – IR (KBr): 1650 (C=C). – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 262 (4,2), 390 nm (3,7). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 200 MHz: 7a-Methyl-Isomeres δ = 1,58 (s; 3H), 4,06 (dd, *J* = 4 Hz, *J* = 2 Hz; 3a-H), 5,73 (ddtr, *J* = 9 Hz, *J* = 4 Hz, *J* = 1 Hz; 4-H), 5,79 (d breit, *J* = 9 Hz; 7-H), 5,92 (dddd, *J* = 9 Hz, *J* = 5,5 Hz, *J* = 2 Hz, *J* = 1 Hz; 5-H), 6,05 (ddd, *J* = 9 Hz, *J* = 5,5 Hz, *J* = 1 Hz; 6-H), 6,45 (dd, *J* = 3,5 Hz, *J* = 1,8 Hz; 4'-H), 6,61 (d, *J* = 3,5 Hz; 3'-H), 7,37 (dd, *J* = 1,8 Hz, *J* = 1 Hz; 5'-H), 7,52 und 8,16 (AA'BB', *J*<sub>AB</sub> = 9 Hz, *J*<sub>AA'}</sub> = 2 Hz; *p*-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-). Zuordnung durch Doppelresonanzexperimente gesichert. 6-Methyl-Isomeres δ = 1,88 (s; 3H), 4,27 (m; 3a-H und 7a-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 146,71 (s), 143,83 (d), 142,29 (s; C-2), 129,82 (d; 2C), 129,60 (s), 127,71 (d), 125,63 (d), 124,29 (d), 124,02 (d; 2C), 123,34 (s), 122,00 (d), 166,53 (s; C-3), 112,16 (d), 111,94 (d), 83,62 (s; C-7a), 52,28 (d; C-3a), 29,32 (q; -CH<sub>3</sub>). 6-Methylisomeres δ = 78,07 (d; C-7a), 45,51 (d; C-3a), 22,33 (q; -CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 321

(24%, M<sup>+</sup>), 152 (100%). M<sup>+</sup>-Massenhochauflösung: M<sup>+</sup> = 321,1001 (Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub> = 321,1001). – Behandlung von **3** mit Säure führt zum α-Tolylketon **2**, *o*-/*p*-Methyl-Isomerengemisch.

5-Oxo-5-(4-nitrophenyl)-1-penten-3-in-carbaldehyd (**4**)

Farblose Kristalle aus Methylenchlorid/Pentan, Schmp. 133 °C (Zers.). – IR (KBr): 1645 (CO), 1690 (CO), 2200 cm<sup>-1</sup> (C≡C). – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 230 (4,0), 276 nm (4,3). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 90 MHz: δ = 6,71 und 9,71 (m; 2H und 1H, ABX, -C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>-CHO), 8,27 und 8,39 (AA'BB'; 4H). Auch im 400-MHz-Spektrum keine Bestimmung der Kopplungskonstanten des ABX-Systems möglich. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 191,13 (d; -CHO), 175,01 (s; C-5), 151,37 (s), 143,32 (d; C-2), 140,27 (s), 130,53 (d; 2C), 126,91 (d; C-1), 124,01 (d; 2C), 95,96 (s; C-3), 88,51 (s; C-4). – MS (70 eV): *m/e* = 229 (65%, M<sup>+</sup>), 200 (51%), 79 (100%). M<sup>+</sup>-Massenhochauflösung: M<sup>+</sup> = 229,0375 (Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>4</sub> = 229,0375).

(2-Furyl)-(α-hydroxy-α-tolyl-(4-nitrobenzyl))-keton (**5**)

*ortho*-/*para*-Methyl-Isomerengemisch. – IR (CCl<sub>4</sub>): 1670 (CO), 3440 und 3510 cm<sup>-1</sup> (-OH). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 90 MHz: δ = 2,30 bzw. 2,32 (s; 3H), 6,48 (dd), 7,16 (m; 4H), 7,38 (dd), 7,54 (dd), 7,65 und 8,16 (AA'BB'; 4H), 9,13 bzw. 9,61 (s breit; -OH). – MS (70 eV): *m/e* = 337 (1%, M<sup>+</sup>), 242 (58%), 150 (83%), 120 (24%), 119 (100%), 95 (44%), 91 (71%), 65 (39%). M<sup>+</sup>-Massenhochauflösung: M<sup>+</sup> = 337,0951 (Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>5</sub> = 337,0950). Bei der Behandlung von **5** mit verdünnter Säure wird das Keton **6** erhalten. Die Oxidation des Dihydrobenzofurans **3** in Lösung mit Sauerstoff liefert das Keton **5**.

(4-Nitrophenyl)-tolylketon (**6**)

*ortho*-/*para*-Methyl-Isomerengemisch. – IR (CCl<sub>4</sub>): 1670 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 90 MHz: *ortho*-Methyl-Isomeres δ = 2,38 (s; 3H), 7,24–7,49 (m; *o*-H<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7,92 und 8,30 (AA'BB'; *p*-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-). *para*-Methyl-Isomeres δ = 2,45 (s; 4H), 7,30 und 7,71 (AA'BB'; *p*-H<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7,90 und 8,33 (AA'BB'; *p*-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-). – MS (70 eV): *m/e* = 241 (32%, M<sup>+</sup>), 150 (9%), 119 (100%).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

- [1] Vgl. z.B. G. Maas, Transition Metal Catalysed Decomposition of Aliphatic Diazo Compounds – New Results and Applications in Organic Synthesis in Topics in Current Chemistry **137**, 75ff., Springer Verlag, Berlin (1987).
- [2] E. Wenkert, M. E. Alonso, B. L. Buckweiler und E. L. Sanchez, J. Am. Chem. Soc. **105**, 2021 (1983).
- [3] R. V. Hoffmann und H. Shechter, J. Am. Chem. Soc. **100**, 7934 (1978).
- [4] M. Regitz, Chem. Ber. **98**, 1210 (1965); vgl. hierzu auch A. Melzer, Dissertation, Universität Freiburg i.B. (1967).
- [5] Vgl. z.B. W. Rühl, F. Bölsing, E. Hofer, D. Speer und M. Jansen, Z. Naturforsch. **41b**, 772 (1986).
- [6] B. M. Trost und P. L. Kinson, J. Am. Chem. Soc. **97**, 2438 (1975).
- [7] G. Maier, H. P. Reisenauer und T. Sayrac, Chem. Ber. **115**, 2192 (1982).
- [8] H. Martin, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1978).