

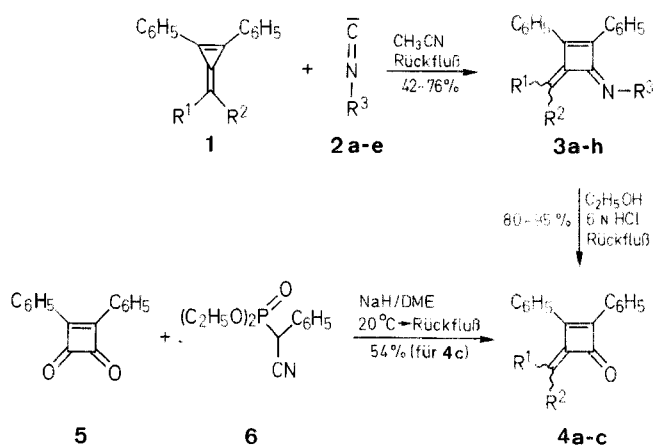
# Zur Reaktion von Triäfulvenen mit Isonitrilen. Eine einfache Synthese von diphenylsubstituierten funktionalisierten Cyclobuten-Derivaten und deren Folgeprodukten

Theophil Eicher,\* Uwe Stapperfenne<sup>1</sup>

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

**Reaction of Triäfulvenes with Isonitriles. A Simple Synthesis of Diphenyl-Substituted Functionalized Cyclobutene Derivatives and Related Products**  
The reactions of triäfulvenes **1a–e** with a series of isonitriles **2a–e** are investigated. From **1a–e** in aprotic media 2-methylenecyclobutene-1-one imines (**3a–h**) are formed in good yields, which are characterized by spectral data, hydrolysis to 2-methylenecyclobutene-1-ones **4** and independent synthesis of a selected hydrolysis product (**4c**). In protic media the products **3**, e.g. **3b, e**, incorporate a solvent molecule to give *N*-alkyl pyrroles **7, 8**. Triäfulvenes **1d** and **1e** give other types of products, whose structures are likely to be **12–15**. A mechanism for the reaction of triäfulvenes with isonitriles is presented, in which an allenic ketene intermediate plays a central role for the formation of all products obtained.

Wie seit längerem bekannt<sup>2</sup> reagieren Cyclopropenone mit Isonitrilen zu Cyclobuten-1-on-2-iminen bzw. Cyclopenten-1-on-2,3-bisiminen. Im Zuge unserer Untersuchungen über Cyclopropenone und Triäfulvene als C<sub>3</sub>-Bausteine zur Synthese cyclischer Verbindungen<sup>3</sup> haben wir geprüft, ob auch Triäfulvene mit Isonitrilen eine entsprechende Ringerweiterung zu Vier- bzw. Fünfring-Carbocyclen eingehen könnten. Wir berichten nachstehend über die Ergebnisse der Umsetzungen einer Reihe von 1,2-diphenylsubstituierten Triäfulvenen **1a–e** mit den Isonitrilen **2a–e**.



DME = Dimethoxyethan

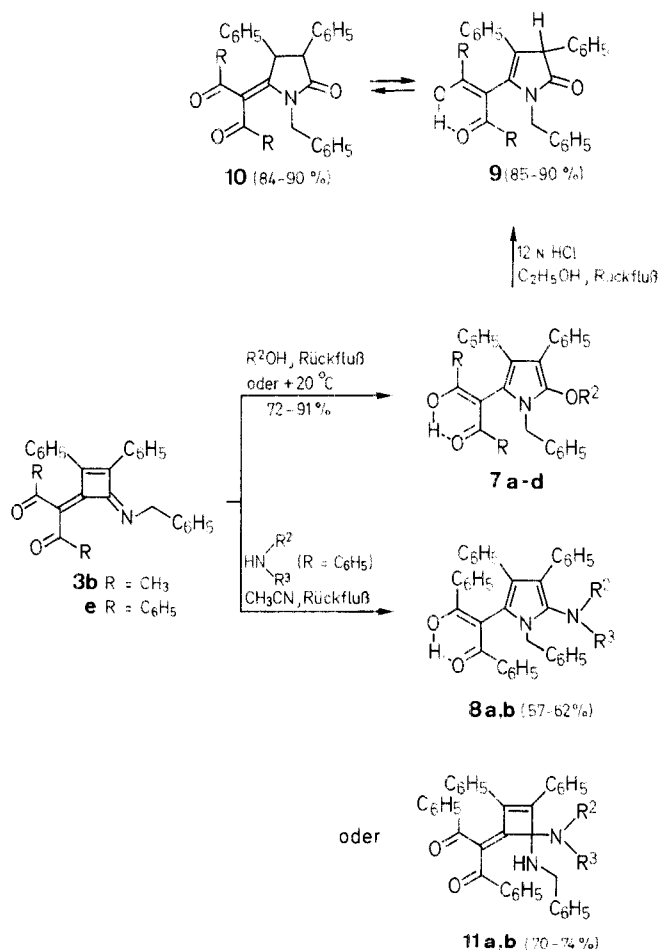
| 1, 4 | R <sup>1</sup>                  | R <sup>2</sup>                  | 2 | R <sup>3</sup>                                                                           |
|------|---------------------------------|---------------------------------|---|------------------------------------------------------------------------------------------|
| a    | COCH <sub>3</sub>               | COCH <sub>3</sub>               | a | <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                                                  |
| b    | COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | b | <i>cyclo</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                                             |
| c    | CN                              | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | c | CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                            |
| d    | CN                              | COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | d | CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> - <i>p</i> |
| e    | CN                              | CN                              | e | CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                            |

Schema A

Die 4,4-Diäcyldiäfulvene **1a, b** und das 4-Cyano-4-phenyltriäfulven **1c** reagieren mit den Isonitrilen **2a–e** im aprotischen Medium (wie Acetonitril) in Ausbeuten von 50–75% erwartungsgemäß zu gelben 1:1-Addukten, den 2-Methylenecyclobuten-1-oniminen **3a–h** (s. Schema A). Konstitutionsbeweisend sind erstens die spektroskopischen Daten (siehe Tabelle), zweitens die außerordentlich leicht erfolgende Hydrolyse mit ethanolischer Salzsäure zu 2-Methylenecyclobuten-1-onen **4a–c**

und drittens die unabhängige Synthese des Hydrolyseprodukts **4c** durch Carbonyl-Olefinierung nach Horner aus 3,4-Diphenylcyclobuten-1,2-dion (**5**)<sup>4</sup> und dem Phosphonat **6** in Gegenwart von Natriumhydrid.

Im protischen Medium (wie Methanol oder Ethanol) ergeben die 4,4-Diäcyldiäfulvene **1a, b** mit dem Isonitril **2c** in Ausbeuten von 70–90% orange Produkte, die durch ihre spektroskopischen Daten (s. Tabelle) als 2-Alkoxy-*N*-benzylpyrrole **7a–d** ausgewiesen sind. Ihre Bildung *via* 2-Methylenecyclobuten-1-onimine **3** und zusätzliche Solvensaddition wird durch die glatte Überführung von **3b, e** in **7a–d** mittels Methanol bzw. Ethanol belegt (s. Schema B). Die 2-Alkoxy-*N*-benzylpyrrole **7a–d** werden durch Ethanol/Salzsäure unter Hydrolyse der Enol-ether-Funktion in farblose Carbonyl-Verbindungen umgewandelt; diese besitzen im Falle der Diäcyldiäfulven-Verbindung die Pyrrolin-2-on-Struktur **9** (R = CH<sub>3</sub>; IR: ν<sub>CO</sub> = 1700 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR: Benzyl-Proton δ ≈ 5 ppm, chelatisiertes OH δ ≈ 17 ppm), im Falle der Dibenzoyl-Verbindung die tautomere 2-Pyrrolidon-Struktur **10** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; IR: ν<sub>CO</sub> = 1690 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR: AB-System zweier *vicinaler* Benzyl-Protonen δ ≈ 5–6 ppm, *J* = 2 Hz). Bemerkenswerterweise ergibt das Triäfulven **1c** in Alkoholen als Solvens die gleichen Produkte (**3g, h**) wie in Acetonitril.



Schema B

Tabelle. Umsetzungen der Triäthylene 1a-e mit den Isonitrilen 2a-e

| Produkt                                                                                                                                                                             | Edukte (mg/mmol)<br>AAV; Solvens (ml);<br>Reaktionszeit (h)                                                                                | Ausbeute (g/%)                                      | Schmp. (°C) <sup>a</sup><br>(umkrist. aus) | Summenformel <sup>b</sup><br>(Molmasse)                      | IR (KBr) <sup>c</sup><br>$\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) | UV (CH <sub>3</sub> CN) <sup>d</sup><br>$\lambda_{\max}$ (nm) (lg $\epsilon$ ) | <sup>1</sup> H-NMR<br>(CDCl <sub>3</sub> /TMS) <sup>e</sup><br>$\delta$ (ppm), $J$ (Hz)                          | MS (70 eV)<br>$m/z$ (Intensität in %) <sup>f</sup>                                                                                                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>3a</b><br>R <sup>1</sup> = COCH <sub>3</sub><br>R <sup>2</sup> = COCH <sub>3</sub><br>R <sup>3</sup> = <i>cyclo</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                              | <b>1a</b> (0.58/2.01)<br><b>2b</b> (0.35/3.02)<br>AAV1; 5/2                                                                                | 0.51/64                                             | 120–122<br>(Acetonitril)                   | C <sub>27</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub><br>(397.5)   | 1710 (C=N)<br>1695 (C=O)                           | 224 (4.34)<br>266 (4.24)                                                       | 1.0–2.3 (m, 10H);<br>2.35, 2.83 (s, 3H); 3.7–<br>3.8 (m, 1H); 6.9–7.4<br>(m, 10H)                                | 397 (17, M <sup>+</sup> ), 315 (13),<br>273 (27), 320 (14), 178<br>(24), 105 (12), 83 (10),<br>60 (19), 55 (29), 43<br>(100), 41 (30)                        |
| <b>3b</b><br>R <sup>1</sup> = COCH <sub>3</sub><br>R <sup>2</sup> = COCH <sub>3</sub><br>R <sup>3</sup> = CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                             | <b>1a</b> (0.58/2.01)<br><b>2c</b> (0.35/2.99)<br>AAV1; 5/2                                                                                | 0.46/56                                             | 128–129<br>(Acetonitril)                   | C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub><br>(405.5)   | 1710 (C=N)<br>1670 (C=O)                           | 226 (4.32)<br>272 (4.21)                                                       | 2.08, 2.83 (s, 3H); 4.84<br>(s, 2H); 7.1–7.4 (m,<br>15H)                                                         | 405 (1, M <sup>+</sup> ), 274 (14),<br>231 (10), 217 (17), 202<br>(14), 178 (57), 149 (20),<br>122 (19), 105 (100), 91<br>(76), 77 (65), 51 (28), 43<br>(82) |
| <b>3c</b><br>R <sup>1</sup> = COCH <sub>3</sub><br>R <sup>2</sup> = COCH <sub>3</sub><br>R <sup>3</sup> = CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | <b>1a</b> (0.58/2.01)<br><b>2e</b> (0.34/3.00)<br>AAV1; 5/4                                                                                | 0.38/47                                             | 123–124<br>(Acetonitril)                   | C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub><br>(401.5)   | 1750 (C=O)<br>1715 (C=N)<br>1700 (C=O)             | 225 (4.36)<br>296 (4.28)                                                       | 1.24 (t, $J$ = 7, 3H);<br>2.09, 2.83 (s, 3H); 4.15<br>(q, $J$ = 7, 2H); 4.40 (s,<br>2H); 7.0–7.4 (m, 10H)        | 401 (7, M <sup>+</sup> ), 358 (12),<br>273 (12), 217 (13), 202<br>(13), 105 (27), 77 (16),<br>58 (16), 43 (100)                                              |
| <b>3d</b><br>R <sup>1</sup> = COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub><br>R <sup>2</sup> = COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub><br>R <sup>3</sup> = <i>cyclo</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>  | <b>1b</b> (0.82/2.00)<br><b>2b</b> (0.33/3.02)<br>AAV1; 5/3                                                                                | 0.67/64                                             | 143–144<br>(Acetonitril)                   | C <sub>37</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>2</sub><br>(521.7)   | 1705 (C=N)<br>1680 (C=O)                           | 249 (4.50)<br>322 (4.17)                                                       | 0.7–1.7 (m, 10H); 3.1–<br>3.3 (m, 1H); 7.0–8.2<br>(m, 20H)                                                       | 521 (4, M <sup>+</sup> ), 334 (13),<br>105 (100), 77 (42), 43<br>(41), 41 (21)                                                                               |
| <b>3e</b><br>R <sup>1</sup> = COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub><br>R <sup>2</sup> = COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub><br>R <sup>3</sup> = CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | <b>1b</b> (0.82/2.00)<br><b>2c</b> (0.35/3.00)<br>AAV1; 5/2                                                                                | 0.80/76                                             | 127–129<br>(Acetonitril)                   | C <sub>38</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub><br>(529.6)   | 1715 (C=N)<br>1670 (C=O)                           | 249 (4.52)<br>320 (4.17)                                                       | 4.43, 4.68 (s, zus. 2H,<br><i>syn/anti</i> -NCH <sub>3</sub> ); 6.7–<br>8.3 (m, 25H)                             | 529 (7, M <sup>+</sup> ), 105 (100),<br>91 (49), 77 (45), 44 (22),<br>42 (27)                                                                                |
| <b>3f</b><br>R <sup>1</sup> = COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub><br>R <sup>2</sup> = COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub><br>R <sup>3</sup> = CH <sub>2</sub> Ios <sup>g</sup>              | <b>1b</b> (0.82/2.00)<br><b>2d</b> (0.59/3.02)<br>AAV1; 5/5                                                                                | 0.84/69                                             | 174–176<br>(Acetonitril)                   | C <sub>39</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>4</sub> S<br>(607.7) | 1710 (C=N)<br>1680 (C=O)                           | 248 (4.50)<br>315 (4.20)                                                       | 2.39, 2.45 (s, zus. 3H);<br>4.63, 4.80 (s, zus. 2H,<br><i>syn/anti</i> -NCH <sub>3</sub> ); 6.8–<br>8.1 (m, 24H) | 607 (1, M <sup>+</sup> ), 452 (22),<br>105 (100), 91 (19), 77<br>(43), 65 (10)                                                                               |
| <b>3g</b><br>R <sup>1</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub><br>R <sup>2</sup> = CN<br>R <sup>3</sup> = C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                             | <b>1c</b> (0.45/1.47)<br><b>2a</b> (0.16/1.92)<br>AAV1; 10/12                                                                              | 0.24/42                                             | 154–156<br>(Zers.)<br>(Methanol)           | C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub><br>(388.5)    | 2200 (C≡N)<br>1700 (C=N)                           | 236 (4.30)<br>286 (4.27)                                                       | 1.15, 1.24 (s, zus. 9H,<br><i>syn/anti</i> -NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> );<br>6.6–8.2 (m, 15H)             | 388 (1, M <sup>+</sup> ), 332 (87),<br>305 (50), 255 (37), 227<br>(19), 215 (20), 77 (12),<br>57 (100), 51 (16), 41 (57)                                     |
| <b>3h</b><br>R <sup>1</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub><br>R <sup>2</sup> = CN<br>R <sup>3</sup> = <i>cyclo</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                                 | <b>1c</b> (0.45/1.47)<br><b>2b</b> (0.18/1.65)<br>AAV1; 10/17                                                                              | 0.38/63                                             | 145–147<br>(Zers.)<br>(Ethanol)            | C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub><br>(414.6)    | 2220 (C≡N)<br>1710 (C=N)                           | 237 (4.33)<br>289 (4.27)                                                       | 0.8–2.7 (m, 10H); 3.6–<br>3.8 (m, 1H); 7.0–7.6<br>(m, 13H); 7.8–8.3 (m,<br>2H)                                   | 414 (7, M <sup>+</sup> ), 332 (30),<br>305 (37), 149 (48), 99<br>(21), 95 (23), 85 (36), 83<br>(25), 69 (58), 57 (100),<br>43 (88), 41 (84)                  |
| <b>4a</b><br>R <sup>1</sup> = COCH <sub>3</sub><br>R <sup>2</sup> = COCH <sub>3</sub>                                                                                               | <b>3a</b> (0.20/0.50)<br><b>3b</b> (0.20/0.49)<br><b>3c</b> (0.20/0.49)<br>jeweils AAV 3                                                   | 0.15/95<br>0.14/90<br>0.13/82                       | 123–124<br>(Essigsäure-<br>ethylester)     | C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub><br>(316.4)    | 1780, 1700<br>1660                                 | 230 (4.09)<br>319 (4.40)                                                       | 2.01, 2.73 (s, 3H); 7.2–<br>7.8 (m, 10H)                                                                         | 316 (32, M <sup>+</sup> ), 288 (16),<br>274 (46), 245 (20), 231<br>(32), 217 (36), 215 (20),<br>202 (27), 77 (10), 41<br>(100)                               |
| <b>4b</b><br>R <sup>1</sup> = COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub><br>R <sup>2</sup> = COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                                                   | <b>3d</b> (0.30/0.57)<br><b>3e</b> (0.15/0.28)<br><b>3f</b> (0.25/0.41)<br><b>9a</b> (0.25/0.41)<br><b>9b</b> (0.25/0.40)<br>jeweils AAV 3 | 0.25/85<br>0.10/80<br>0.17/95<br>0.17/95<br>0.18/98 | 163–164<br>(Essigsäure-<br>ethylester)     | C <sub>31</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub><br>(440.5)    | 1770, 1670<br>1630                                 | 251 (4.42)<br>332 (4.38)                                                       | 7.2–8.3 (m)                                                                                                      | 440 (6, M <sup>+</sup> ), 335 (12),<br>105 (100), 77 (28)                                                                                                    |

Tabelle. (Fortsetzung)

| Produkt                                                                                           | Edukte (mg:mmol)<br>AAV; Solvens (ml);<br>Reaktionszeit (h)                                         | Ausbeute (g %)     | Schmp. (°C) <sup>a</sup><br>(umkrist. aus) | Summenformel <sup>b</sup><br>(Molmasse)                                  | IR (KBr) <sup>c</sup><br>$\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) | UV (CH <sub>3</sub> CN) <sup>d</sup><br>$\lambda_{\max}$ (nm) (lg $\epsilon$ ) | <sup>1</sup> H-NMR<br>(CDCl <sub>3</sub> /TMS) <sup>e</sup><br>$\delta$ (ppm), $J$ (Hz)                                                                                                                                       | MS (70 eV)<br>$m/z$ (Intensität in %) <sup>f</sup>                                                                                    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>4c</b><br>R <sup>1</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub><br>R <sup>2</sup> = CN                | <b>3g</b> (0.20/0.51)<br><b>3h</b> (0.20/0.48)<br>jeweils AAV 3                                     | 0.15/90<br>0.14/90 | 213–215<br>(Essigsäure-<br>ethylester)     | C <sub>24</sub> H <sub>15</sub> NO<br>(333.4)                            | 2220 (C≡N)<br>1780 (C=O)                           | 236 (5.19)<br>326 (5.49)                                                       | 6.9–7.5 (m, 13 H); 7.7–<br>8.0 (m, 2 H)                                                                                                                                                                                       | 333 (21, M <sup>+</sup> ), 305 (100),<br>227 (13), 171 (33), 138<br>(13), 107 (24), 91 (77),<br>65 (39), 58 (12), 51 (16),<br>42 (12) |
| <b>7a</b><br>R = CH <sub>3</sub><br>R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub>                              | <b>1a</b> (0.58/2.01)<br><b>2c</b> (0.47/4.01)<br>AAV 2; 20 ml<br>Methanol/1.5<br><b>3b</b> ; AAV 4 | 0.77/88            | 164–165<br>(Methanol)                      | C <sub>30</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub><br>(437.5)               | 1750–1140<br>(C=O chelat.)                         | 240 (4.36)<br>273 (4.23)<br>345 (2.60)                                         | 1.61 (s, 6H); 3.66 (s,<br>3H); 4.88 (s, 2H); 6.8–<br>7.5 (m, 15H); 16.80 (s,<br>1H)                                                                                                                                           | 437 (26, M <sup>+</sup> ), 380 (15),<br>105 (23), 31 (100), 77<br>(16), 43 (25)                                                       |
| <b>7b</b><br>R = CH <sub>3</sub><br>R <sup>2</sup> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                | <b>1a</b> (0.58/2.01)<br><b>2c</b> (0.47/4.01)<br>AAV 2; 20 ml Ethanol/1.5<br><b>3b</b> ; AAV 4     | 0.65/72            | 124–125<br>(Methanol)                      | C <sub>30</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>3</sub><br>(451.6)               | 1760–1150<br>(C=O chelat.)                         | 240 (4.32)<br>274 (4.18)<br>342 (2.73)                                         | 1.22 (t, $J$ = 7, 3H);<br>1.56 (s, 6H); 3.85 (q, $J$<br>= 7, 2H); 4.86 (s,<br>2H); 6.9–7.4 (m,<br>15H); 16.79 (s, 1H)                                                                                                         | 451 (9, M <sup>+</sup> ), 380 (8),<br>290 (2), 178 (9), 122<br>(22), 105 (100)                                                        |
| <b>7c</b><br>R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub><br>R <sup>2</sup> = OCH <sub>3</sub>               | <b>1b</b> (0.82/2.00)<br><b>2c</b> (0.47/4.01)<br>AAV 2; 20 ml Methanol/1<br><b>3c</b> ; AAV 4      | 0.92/82            | 175–177<br>(Methanol)                      | C <sub>39</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>3</sub><br>(561.7)               | 1750–1150<br>(C=O chelat.)                         | 242 (4.46)<br>304 (4.20)<br>441 (3.46)                                         | 3.49 (s, 3H); 4.44 (s,<br>2H); 6.5–7.2 (m,<br>25H); 18.32 (s, 1H)<br><sup>13</sup> C-NMR<br>(CDCl <sub>3</sub> /TMS): 45.96,<br>62.34, 102.22, 107.49,<br>121.30–130.66,<br>134.05, 135.12, 136.66,<br>137.15, 144.81, 189.67 | 561 (14, M <sup>+</sup> ), 105 (100),<br>91 (87), 77 (54)                                                                             |
| <b>7d</b><br>R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub><br>R <sup>2</sup> = OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | <b>1b</b> (0.82/2.00)<br><b>2c</b> (0.47/4.01)<br>AAV 2; 20 ml Ethanol/2<br><b>3f</b> ; AAV 4       | 0.83/72<br>84      | 135–136<br>(Methanol)                      | C <sub>40</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>3</sub><br>(575.7)               | 1750–1150<br>(C=O chelat.)                         | 243 (4.47)<br>304 (4.19)<br>445 (3.52)                                         | 1.11 (t, $J$ = 7, 3H);<br>3.75 (q, $J$ = 7, 2H);<br>4.50 (s, 2H); 6.4–7.5<br>(m, 25H); 18.38 (s,<br>1H)                                                                                                                       | 575 (1, M <sup>+</sup> ), 105 (100),<br>91 (10), 77 (46), 51 (14),<br>43 (5)                                                          |
| <b>8a</b><br>R <sup>2</sup> = H<br>R <sup>3</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | <b>3e</b> (0.20/0.38)<br>AAV 5                                                                      | 0.15/62            | 185–186<br>(Ethanol)                       | C <sub>44</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(622.8) | 3410 (NH)<br>1700–1150<br>(C=O chelat.)            | 243 (4.59)<br>332 (4.11)<br>431 (3.30)                                         | 4.51 (s, 2H); 5.15 (s,<br>1H); 6.3–7.5 (m,<br>30H); 18.41 (s, 1H)                                                                                                                                                             | 622 (17, M <sup>+</sup> ), 621 (28),<br>531 (10), 530 (32), 517<br>(11), 105 (40), 91 (14),<br>77 (15), 58 (30), 44 (14),<br>42 (100) |
| <b>8b</b><br>R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub><br>R <sup>3</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | <b>3e</b> (0.53/1.00)<br>AAV 5                                                                      | 0.36/57            | 230–232<br>(Ethanol)                       | C <sub>45</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(636.8) | 1700–1100<br>(C=O chelat.)                         | 245 (4.61)<br>323 (4.06)<br>428 (3.30)                                         | 2.65 (s, 3H); 4.16–<br>4.54 (d, $J$ = 15, 2H);<br>6.3–7.6 (m, 30H);<br>18.37 (s, 1H)                                                                                                                                          | 636 (26, M <sup>+</sup> ), 635 (55),<br>531 (26), 335 (16), 105<br>(100), 91 (29), 77 (34),<br>43 (17), 40 (43)                       |
| <b>9</b><br>R = CH <sub>3</sub>                                                                   | <b>7a</b> (0.22/0.50)<br><b>7b</b> (0.23/0.50)<br>jeweils AAV 6                                     | 0.17/80<br>0.18/85 | 167–168<br>(Isopropanol)                   | C <sub>28</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub><br>(423.5)               | 1700 (C=O)<br>1750–1200<br>(C=O chelat.)           | 258 (4.10)<br>289 (4.15)                                                       | 1.50, 1.93 (s, 3H);<br>4.47, 4.65 (d, $J$ = 14,<br>2H); 4.78 (s, 1H); 7.0–<br>7.3 (m, 15H); 16.90 (s,<br>1H)                                                                                                                  | 423 (26, M <sup>+</sup> ), 290 (50),<br>203 (10), 149 (29), 122<br>(22), 105 (58), 91 (64),<br>77 (48), 65 (11), 51 (18),<br>43 (100) |
| <b>10</b><br>R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                                    | <b>7c</b> (0.28/0.50)<br><b>7d</b> (0.29/0.50)<br>jeweils AAV 6                                     | 0.23/84<br>0.25/90 | 225–226<br>(Isopropanol)                   | C <sub>38</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>3</sub><br>(547.7)               | 1690, 1680<br>1660                                 | 249 (4.49)<br>280 (4.12)                                                       | 4.34, 5.06 (d, $J$ = 12,<br>2H); 5.47, 5.85 (d, $J$<br>= 2 Hz, 2H); 6.7–7.8<br>(m, 25H)                                                                                                                                       | 547 (3, M <sup>+</sup> ), 456 (12),<br>323 (12), 105 (100), 91<br>(72), 77 (42), 65 (12), 51<br>(9)                                   |

Tabelle. (Fortsetzung)

| Produkt                                                                                                                | Edukte (mg/mmol)<br>AAV; Solvens (ml)/<br>Reaktionszeit (h)                     | Ausbeute (g/%) | Schmp. (°C) <sup>a</sup><br>(umkrist. aus) | Summenformel <sup>b</sup><br>(Molmasse)                                  | IR (KBr) <sup>c</sup><br>$\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) | UV (CH <sub>3</sub> CN) <sup>d</sup><br>$\lambda_{\text{max}}$ (nm) (lg $\epsilon$ ) | <sup>1</sup> H-NMR<br>(CDCl <sub>3</sub> /TMS) <sub>m</sub> <sup>e</sup><br>$\delta$ (ppm), $J$ (Hz)                                                                                                                                                                           | MS (70 eV)<br>$m/z$ (Intensität in %) <sup>f</sup>                                                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>11a</b><br>R <sup>2</sup> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub><br>R <sup>3</sup> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>         | <b>3c</b> (0.53/1.00)<br>AAV5                                                   | 0.45/74        | 153–154<br>(Acetonitril)                   | C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(602.8) | 3220 (NH)<br>1650, 1620                            | 230 (4.40)<br>282 (4.31)<br>350 (3.62)                                               | 0.72, 1.10 (t, $J$ = 7, 3H); 2.64 (q, $J$ = 7, 4H); 4.54 (d, $J$ = 7, 2H); 6.03 (t, $J$ = 7, 1H); 6.9–7.7 (m, 25H)                                                                                                                                                             | 602 (2, M <sup>+</sup> ), 105 (100), 91 (33), 77 (25), 73 (17), 58 (83), 43 (29), 41 (11)                                          |
| <b>11b</b><br>R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> =<br>–(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> – | <b>3e</b> (0.53/1.00)<br>AAV5                                                   | 0.43/70        | 171–173<br>(Acetonitril)                   | C <sub>42</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(616.8) | 3320 (NH)<br>1660, 1630                            | 230 (4.37)<br>285 (4.30)<br>360 (3.26)                                               | 2.6–2.8 (m, 4H), 3.2–3.4 (m, 4H); 4.47 (d, $J$ = 7, 2H); 5.76 (t, $J$ = 7, 1H); 6.9–7.7 (m, 25H)                                                                                                                                                                               | 616 (1, M <sup>+</sup> ), 105 (24), 87 (63), 86 (21), 57 (100), 56 (30), 42 (19)                                                   |
| <b>12b</b><br>R <sup>3</sup> = <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                                                 | <b>1e</b> (0.45/1.77)<br><b>2a</b> (0.37/4.45)<br>1 <sup>e</sup> , 10/6 Tage    | 0.60/81        | 140–141<br>(Methanol)                      | C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub><br>(420.6)                | 2230 (C≡N)<br>1650 (C=N)                           | 250 (4.07)<br>310 (4.05)<br>350 (4.22)                                               | 1.07, 1.35 (s, 9H); 6.9–7.5 (m, 10H)<br><sup>13</sup> C-NMR<br>(CDCl <sub>3</sub> /TMS): 29.96, 31.00, 58.79, 59.56, 111.94, 113.76, 127.80–130.05, 130.40, 134.31, 151.74, 152.23, 154.34, 160.05                                                                             | 420 (1, M <sup>+</sup> ), 308 (48), 77 (24), 57 (100), 41 (48)                                                                     |
| <b>13a</b><br>R <sup>3</sup> = <i>cyclo</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                                            | <b>1d</b> (0.33/1.00)<br><b>2b</b> (0.27/2.47)<br>AAV1 <sup>b</sup> , 10/6 Tage | 0.36/65        | 254–256<br>(Zers.)<br>(Isopropanol)        | C <sub>38</sub> H <sub>37</sub> N <sub>3</sub> O<br>(551.7)              | 2220 (C≡N)                                         | 244 (4.31)<br>407 (4.32)                                                             | 0.7–2.3 (m, 20H); 2.5–2.6 (m, 1H); 5.2–5.3 (m, 1H); 6.9–7.5 (m, 13H); 7.7–7.9 (m, 2H)<br><sup>13</sup> C-NMR<br>(CDCl <sub>3</sub> /TMS): 24.27, 25.91, 26.07, 26.61, 30.01, 34.79, 54.33, 55.10, 99.72, 113.25, 123.46–130.64, 134.84, 138.05, 139.35, 144.40, 152.56, 153.16 | 551 (1, M <sup>+</sup> ), 469 (100), 426 (31), 412 (56), 387 (61), 199 (20), 105 (45), 77 (27), 67 (21), 55 (18), 54 (18), 41 (25) |
| <b>13b</b><br>R <sup>3</sup> = CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                           | <b>1d</b> (0.66/1.98)<br><b>2c</b> (0.52/4.44)<br>AAV1 <sup>b</sup> , 10/3 Tage | 0.57/50        | 200–202<br>(Zers.)<br>(Acetonitril)        | C <sub>40</sub> H <sub>39</sub> N <sub>3</sub> O<br>(567.7)              | 2210 (C≡N)                                         | 244 (4.34)<br>407 (4.37)                                                             | 3.85, 5.65 (s, 2H); 6.9–7.5 (m, 23H); 7.7–7.9 (m, 2H)<br><sup>13</sup> C-NMR<br>(CDCl <sub>3</sub> /TMS): 46.30, 52.98, 112.78, 124.44–129.36, 131.24, 134.58, 137.27, 141.46, 143.13, 145.46, 152.31, 153.82                                                                  | 567 (2, M <sup>+</sup> ), 477 (100), 398 (12), 105 (54), 91 (93), 77 (36), 65 (15)                                                 |

Tabelle. (Fortsetzung)

| Produkt                                                                      | Edukte (mg/mmol)<br>AAV; Solvens (ml)/<br>Reaktionszeit (h)                      | Ausbeute (g/%)     | Schmp. (°C) <sup>a</sup><br>(umkrist. aus) | Summenformel <sup>b</sup><br>(Molmasse)                                  | IR (KBr) <sup>c</sup><br>$\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) | UV (CH <sub>3</sub> CN) <sup>d</sup><br>$\lambda_{\max}$ (nm) (lg $\epsilon$ ) | <sup>1</sup> H-NMR<br>(CDCl <sub>3</sub> /TMS) <sup>e</sup><br>$\delta$ (ppm), $J$ (Hz)                                                                                                                                                                                                               | MS (70 eV)<br>$m/z$ (Intensität in %) <sup>f</sup>                                                               |
|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>14a</b><br>R <sup>3</sup> = cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>          | <b>13a</b> (0.25/0.45) <sup>j</sup><br><b>13a</b> (0.10/0.18) <sup>j</sup>       | 0.16/75<br>0.06/70 | 214–215<br>(Isopropanol)                   | C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O<br>(489.6)              | 3340 (NH)<br>2220 (C≡N)                            | 224 (4.34)<br>369 (4.37)                                                       | 1.0–2.1 (m, 10H); 4.0–<br>4.1 (m, 1H); 4.47 (d, $J$<br>= 8, 1H); 7.0–7.5 (m,<br>13H); 8.1–8.2 (m, 2H)<br><sup>13</sup> C-NMR<br>(CDCl <sub>3</sub> /TMS): 24.67,<br>25.79, 32.99, 49.66,<br>87.67, 107.02, 113.95,<br>119.66, 126.08–<br>131.00, 134.76, 135.14,<br>143.84, 154.83, 157.22,<br>159.86 | 469 (100, M <sup>+</sup> ), 426 (29),<br>412 (42), 387 (45), 199<br>(22), 105 (44), 77 (27),<br>55 (12), 41 (14) |
| <b>14b</b><br>R <sup>3</sup> = CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | <b>13b</b> (0.20/0.35) <sup>k</sup>                                              | 0.14/83            | 238–240<br>(Ethanol)                       | C <sub>33</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O<br>(477.6)              | 3440 (NH)<br>2230 (C≡N)                            | 224 (4.40)<br>364 (4.45)                                                       | 4.72 (d, $J$ = 6, 2H);<br>4.92 (t, $J$ = 6, 1H);<br>7.0–7.6 (m, 18H); 8.1–<br>8.2 (m, 2H)<br><sup>13</sup> C-NMR<br>(CDCl <sub>3</sub> /TMS): 45.78,<br>87.85, 107.81, 113.85,<br>119.74, 126.14–<br>130.97, 134.56, 134.85,<br>139.18, 144.18, 155.12,<br>157.63, 159.83                             | 477 (100, M <sup>+</sup> ), 386 (12),<br>105 (39), 91 (54), 77<br>(35), 43 (30)                                  |
| <b>15a</b><br>R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                              | <b>1e</b> (0.51/2.00)<br><b>2c</b> (0.58/4.95)<br>AAV 1 <sup>l</sup> ; 10/5 Tage | 0.56/58            | 242–243<br>(Essigsäure-<br>ethylester)     | C <sub>34</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub><br>(486.6)                | 2230 (C≡N)                                         | 256 (4.25)<br>297 (4.46)<br>605 (2.34)                                         | 5.03 (s, 2H); 6.6–7.6<br>(m, 20H)                                                                                                                                                                                                                                                                     | 486 (5, M <sup>+</sup> ), 91 (100),<br>59 (25), 43 (61)                                                          |
| <b>15b</b><br>R = CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | <b>1e</b> (0.51/2.00)<br><b>2e</b> (0.49/4.40)<br>AAV 1 <sup>m</sup> ; 15/1 Tag  | 0.41/43            | 219–221<br>(Methanol)                      | C <sub>39</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub><br>(478.5) | 2220 (C≡N)<br>1755 (C=O)<br>1745 (C=O)             | 256 (4.21)<br>298 (4.52)<br>576 (2.38)                                         | 1.25, 1.42 (t, $J$ = 7,<br>3H); 4.20, 4.39 (q, $J$<br>= 7, 2H); 4.90 (s,<br>2H); 7.1–7.5 (m, 10H)<br><sup>13</sup> C-NMR<br>(CDCl <sub>3</sub> /TMS): 14.13,<br>48.70, 62.05, 62.26,<br>110.12, 112.03,<br>128.16–130.51,<br>137.91, 139.28, 139.70,<br>140.66, 147.31, 156.34,<br>159.11, 166.65     | 478 (100, M <sup>+</sup> ), 332 (15),<br>318 (23), 254 (10), 91<br>(16), 57 (14), 45 (13), 44<br>(48), 41 (29)   |

<sup>a</sup> Die Schmelzpunkte sind mit dem Apparat nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt und nicht korrigiert.

<sup>b</sup> Die Mikroanalysen der erhaltenen Produkte stimmen mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C  $\pm$  0.3, H  $\pm$  0.3, N  $\pm$  0.3.

<sup>c</sup> IR-Spektren: Gerät Acculab (Fa. Beckman).

<sup>d</sup> UV/VIS-Spektren: Spektrophotometer DMS 80 (Fa. Varian Associates).

<sup>e</sup> <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Gerät WP 80 (Fa. Bruker).

<sup>f</sup> Massenspektren: Gerät MAT 311 (Fa. Varian Associates).

<sup>g</sup> Edukte in wasserfreiem Dichlormethan bei +20 °C rühren, Solvens im Vakuum abziehen. Rückstand in Petrolether (40–65 °C, 20 ml) heiß aufnehmen, Produkt kristallisiert aus.

<sup>h</sup> Umsetzung bei +20 °C, Produkt kristallisiert aus.

<sup>i</sup> **13a** in Ethanol (10 ml) und konzentrierter Salzsäure (3 ml) 12 Stunden bei +20 °C rühren, die Lösung im Vakuum von den Solventen befreien und den Rückstand in Methanol aufnehmen, Produkt kristallisiert aus.

<sup>j</sup> 3 Stunden in Xylol (10 ml) unter Rückfluß erhitzen. Solvens im Vakuum abdestillieren, Rückstand aus Methanol (3 ml) umkristallisieren.

<sup>k</sup> **13b** in Ethanol (10 ml) und konzentrierter Salzsäure (3 ml) 24 Stunden bei +20 °C rühren, Produkt kristallisiert aus.

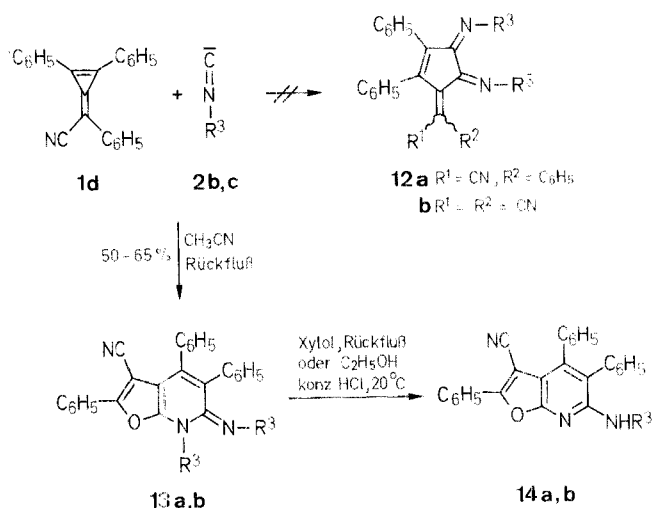
<sup>l</sup> Umsetzung wie in <sup>j</sup>; in Methanol (5 ml) aufnehmen, Produkt kristallisiert aus.

<sup>m</sup> Umsetzung wie in <sup>g</sup>, jedoch in wasserfreiem 1,2-Dichlorethan unter Erhitzen zum Rückfluß; in 2-Propanol aufnehmen, Produkt kristallisiert aus.

<sup>n</sup> Tos = *p*-Toluolsulfonyl.

Das 2-Dibenzoylmethylencyclobuten-1-onimin (**3e**) ist auch zur Addition von Aminen befähigt. Mit aromatischen Aminen (wie Anilin und *N*-Methylanilin) werden (analog zur Reaktionsweise mit Alkoholen) 2-Amino-*N*-alkylpyrrole **8a, b** gebildet. Mit aliphatischen Aminen (wie Diethylamin und Morpholin) entstehen jedoch unter Erhalt des Vierlings 1,1-Diamino-2-methylencyclobutene **11a, b** die als Aminale in Ethanol/Salzsäure zum 2-Dibenzoylmethylencyclobuten-1-on **4b** hydrolysieren.

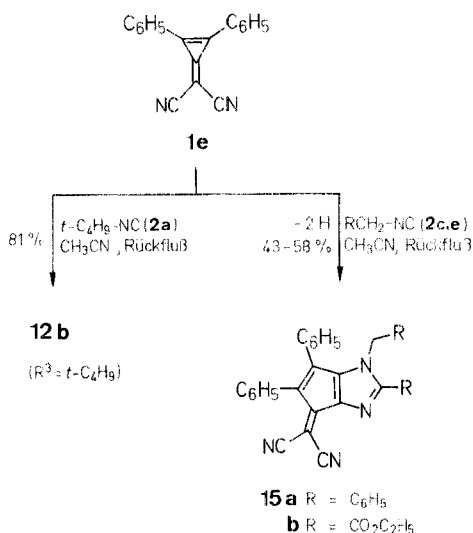
Andere Produkttypen erhält man aus den Triäfulvenen **1d** und **1e**. So entstehen aus dem 4-Benzoyl-4-cyanotriäfulven **1d** und den Isonitrilen **2b, c** gelbe 1:2-Addukte, für die eine in Analogie zu den entsprechenden Cyclopropenon-Umsetzungen<sup>2</sup> erwartete – 1-(Benzoylcyanomethylen)cyclopenten-2,3-bisimin-Struktur **12a** ausgeschlossen werden kann (s. Schema C). Ihre spektroskopischen Daten (s. Tabelle, indikativ ist neben  $\lambda_{\max} = 407$  nm im UV-Spektrum das Fehlen einer C=O-Bande im IR-Spektrum und von Signalen oberhalb von  $\delta = 150$  ppm im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum) und deren Analogie zu früheren Ergebnissen an Cyclopenta[*b*]furanen<sup>6</sup> legen die Struktur von Furo[2.3-*b*]-[7*H*]-pyridin-6-iminen (**13a, b**) nahe, die mit der thermisch oder mittels Salzsäure glatt erfolgenden *N*-Entalkylierung zu farblosen Furo[2.3-*b*]pyridinen **14a, b** (UV-Spektrum:  $\lambda_{\max} \approx 365$  nm) in Einklang steht.<sup>7</sup>



Schema C

Das 4,4-Dicyanotriäfulven **1e** liefert mit dem Isonitril **2a** ein orangefarbenes 1:2-Addukt, dem (vgl. die spektralen Daten der Tabelle und Lit.<sup>2</sup>) die Struktur eines Cyclopentenonbisimins **12b** zukommen dürfte (s. Schema D). Mit **2c, e** erhält man jedoch violette Produkte, die aus zwei Molekülen Isonitril und einem Molekül Triäfulven unter Dehydrierung (–2H) zusammengesetzt sind. Für diese erscheint aufgrund der Spektren (s. Tabelle), insbesondere aber der Analogie ihrer UV-Daten ( $\lambda_{\max} = 605$  nm) mit den von uns eingehend untersuchten Aminofulvenen<sup>8</sup> die Konstitution von 4-Dicyanomethylencyclopent-5-en[2.3-*b*]imidazol-Derivaten (**15**) indiziert. Die Erbringung weiterer Strukturbeweise sowie Versuche zur unabhängigen Synthese dieses bislang unbekannten heterobicyclischen Systems sind Gegenstand laufender Untersuchungen.

Die Bildung der Produkte **3, 7, 8** und **11–15** aus den Triäfulvenen **1a–e** und Isonitrilen kann unter Anwendung des für die Reaktionsweise von Cyclopropenonen mit Isonitrilen akzeptierten Mechanismus<sup>2</sup> interpretiert werden. Gemeinsame und zentrale Zwischenstufe dürfte das Allenketenimin **18** sein, das



Schema D

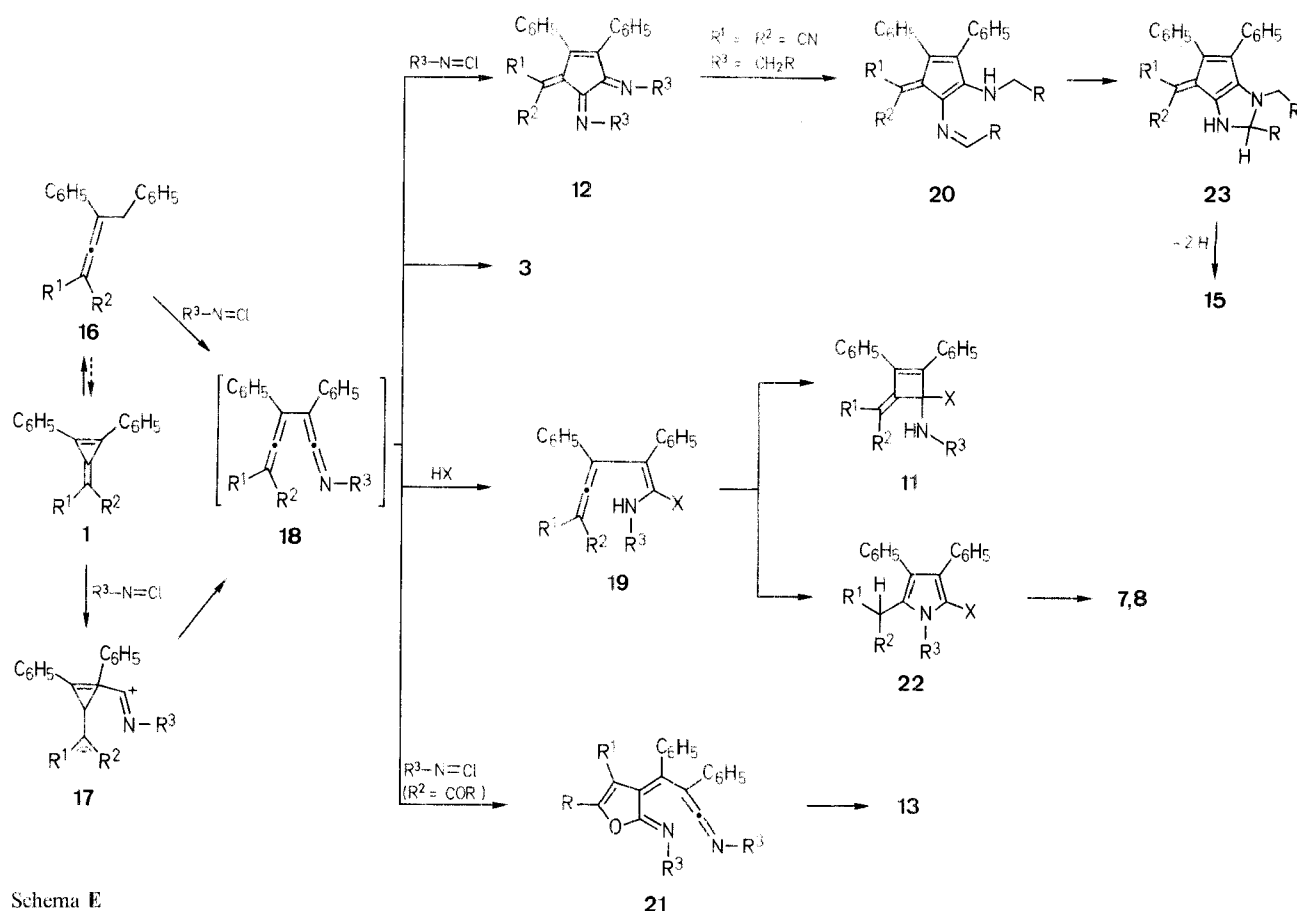
aus den Triäfulvenen **1** entweder *via* Betain **17** oder *via* Allen-carben **16**<sup>9</sup> entstehen kann. Das Allenketenimin **18** ergibt dann (wie die Produktbildung im aprotischen Medium lehrt) unter elektrocyclischem Ringschluß 2-Methylencyclobuten-1-onimine **3**. [4+1]-Cycloaddition mit einem weiteren Molekül Isonitril zu Cyclopentenonbisiminen **12** (wie bei Cyclopropenonen durchgehend realisiert) wird lediglich bei der Umsetzung von **1e** mit **2a** beobachtet. Im protischen Medium addiert sich HX (Alkohol oder Amin) an die Ketenimin-Funktion von **18** unter Bildung des Ketenaminals **19**, das nachfolgend entweder Ringschluß über die Allen-Funktion (*via* **22**) zu den *N*-Alkylpyrrolen **7, 8** oder Electrocyclisierung zu den Cyclobutenominalen **11** eingeht. Für die Entstehung der 4-Dicyanomethylencyclopent-5-en[2.3-*b*]imidazole (**15**) dürfte eine Tautomerisierung<sup>10</sup> von primär gebildeten Bisiminen **12** zu Fulvenen **20** und deren Cyclisierung zu **23** mit nachfolgender Dehydrierung verantwortlich sein. Schließlich kann die Bildung der Furo[2.3-*b*]-[7*H*]-pyridin-6-imine (**13**) durch eine pericyclische „Tandem-Reaktion“ eines weiteren Moleküls Isonitril mit dem acylsubstituierten Allenketenimin **18** (R<sup>2</sup> = COR) im Zuge einer [4+1]-Cycloaddition an die Acylallen-Funktion zu **21** und dessen Electrocyclisierung zum Furopyridin-System plausibel gemacht werden (s. Schema E).

**Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV) für die Umsetzungen der Triäfulvene 1a–e und für die Umwandlungsreaktionen der erhaltenen Produkte AAV 1. Umsetzungen der Triäfulvene 1a–e<sup>11</sup> mit den Isonitrilen 2a–e<sup>12</sup> in Acetonitril:** Die Edukte werden in wasserfreiem Acetonitril unter Rückfluß erhitzt (Ansatzgröße, Solvensmenge und Reaktionsdauer siehe Tabelle; Kontrolle durch DC). Es wird auf –30 °C abgekühlt, das Produkt **3** abgesaugt und umkristallisiert.

**AAV 2. Umsetzungen von Triäfulvenen 1a–e mit den Isonitrilen 2a–e in Alkoholen:** Die Edukte werden in wasserfreiem Solvens (10 ml pro mmol Triäfulven) unter Rückfluß erhitzt (Reaktionsdauer siehe Tabelle, Kontrolle durch DC). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert das Produkt **7** aus, es wird abgesaugt und durch Umkristallisation gereinigt.

**AAV 3. Hydrolyse der Methylencyclobutenimine 3:** Eine Lösung des Methylencyclobutenimins **3** (0.50 mmol) in Ethanol (10 ml) und 6 N Salzsäure (5 ml) wird 15 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Danach wird auf 0 °C abgekühlt; das auskristallisierte Produkt **4** wird abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert.

**AAV 4. Reaktion der Methylencyclobutenimine 3 mit Alkoholen:** Das Methylencyclobutenimin **3** wird in wasserfreiem Alkohol (10 ml pro 0.5 mmol) suspendiert und 3 Stunden bei +20 °C gerührt, wobei ein Farbumschlag von gelb nach orange auftritt. Das Solvens wird im Vakuum abgezogen und anschließend der Rückstand (**7**) durch Umkristallisation gereinigt.



Schema E

**AAV 5. Reaktionen des Methylencyclobutenimins 3e mit Aminen:** Das Methylencyclobutenimin 3e wird mit wasserfreiem Acetonitril (5 ml pro 0.50 mmol) und wasserfreiem Amin (5 ml pro 0.5 mmol) 5 Minuten unter Rückfluß erhitzt (DC-Kontrolle). Das nach Abkühlen auf Raumtemperatur auskristallisierte Produkt 11 wird umkristallisiert. Erfolgt keine Kristallisation, wie bei den Verbindungen 8, so wird das Solvens im Vakuum abgezogen und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (Eluens Dichlormethan) gereinigt.

**AAV 6. Hydrolyse der N-Benzyl-2-alkoxypyrrole 7:** Das Pyrrol-Derivat 7 (0.50 mmol) wird mit Ethanol (10 ml) und 12 N Salzsäure (3 ml) 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Aus den farblosen Lösungen kristallisieren nach Abkühlen auf 0°C direkt oder nach Verdünnen mit Wasser (ca. 5 ml) die Hydrolyseprodukte 9 bzw. 10 aus, die abgesaugt und aus Isopropanol umkristallisiert werden.

#### Umsetzungen von Triafulven 1a

- mit Isonitril 2b in Acetonitril zu 1-Cyclohexylimino-2-diacetylmethylen-3,4-diphenylcyclobuten (3a): s. Tabelle
- mit Isonitril 2c in Acetonitril zu 1-Benzylimino-2-diacetylmethylen-3,4-diphenylcyclobuten (3b): s. Tabelle
- mit Isonitril 2e in Acetonitril zu 2-Diacetylmethylen-1-(ethoxycarbonylmethylimino)-3,4-diphenylcyclobuten (3c): s. Tabelle.
- mit Isonitril 2c in Methanol zu 1-Benzyl-5-(2-hydroxy-4-oxopent-2-en-3-yl)-2-methoxy-3,4-diphenylpyrrol (7a): s. Tabelle
- mit Isonitril 2c in Ethanol zu 1-Benzyl-2-ethoxy-5-(2-hydroxy-4-oxopent-2-en-3-yl)-3,4-diphenylpyrrol (7b): s. Tabelle

#### Umsetzungen von Triafulven 1b

- mit Isonitril 2b in Acetonitril zu 1-Cyclohexylimino-4-dibenzoylmethylen-2,3-diphenylcyclobuten (3d): s. Tabelle
- mit Isonitril 2c in Acetonitril zu 1-Benzylimino-4-dibenzoylmethylen-2,3-diphenylcyclobuten (3e): s. Tabelle
- mit Isonitril 2d in Acetonitril zu 4-Dibenzoylmethylen-2,3-diphenyl-1-(p-toluolsulfonylmethylimino)-cyclobuten (3f): s. Tabelle
- mit Isonitril 2c in Methanol zu 1-Benzyl-5-(1,3-diphenyl-3-hydroxy-1-oxo-2-propen-2-yl)-2-methoxy-3,4-diphenylpyrrol (7c): s. Tabelle
- mit Isonitril 2c in Ethanol zu 1-Benzyl-(1,3-diphenyl-3-hydroxy-1-oxo-2-propen-2-yl)-2-ethoxy-3,4-diphenylpyrrol (7d): siehe Tabelle

#### Umsetzungen von Triafulven 1c

- mit Isonitril 2a in Acetonitril zu 1-(tert-Butylimino)-2-(cyano-phenyl)-methylen-2,3-diphenylcyclobuten (3g): s. Tabelle
- mit Isonitril 2b in Acetonitril zu 2-(Cyano-phenyl)methylen-1-cyclohexylimino-3,4-diphenylcyclobuten (3h): s. Tabelle

#### Umsetzungen von Triafulven 1d

- mit Isonitril 2b zu 3-Cyano-7-cyclohexyl-6-cyclohexylimino-2,4,5-triphenylfuro[2,3-b]-[7H]-pyridin (13a): s. Tabelle
- mit Isonitril 2c zu 7-Benzyl-6-benzylimino-3-cyano-2,4,5-triphenylfuro[2,3-b]-[7H]-pyridin (13b): s. Tabelle

#### Umsetzungen von Triafulven 1e

- mit Isonitril 2a zu 1,2-Bis-(tert-butylimino)-3-dicyanomethylen-4,5-diphenylcyclopenten (12b): s. Tabelle
- mit Isonitril 2c zu 1-Benzyl-4-dicyanomethylen-2,5,6-triphenylcyclopent-5-en[2,3-b]imidazol (15a): s. Tabelle
- mit Isonitril 2e zu 4-Dicyanomethylen-3-ethoxycarbonyl-1-ethoxycarbonylmethyl-5,6-diphenylcyclopent-5-en[2,3-b]imidazol (15b): s. Tabelle

**Hydrolyse der Produkte 3a–c zu 2-Diacetylmethylen-3,4-diphenylcyclobuten-1-on (4a):** s. Tabelle

**Hydrolyse der Produkte 3d–f und 11a, b zu 2-Dibenzoylmethylen-3,4-diphenylcyclobuten-1-on (4b):** s. Tabelle

**Hydrolyse der Produkte 3g, h zu 2-(Cyano-phenyl)methylen-3,4-diphenylcyclobuten-1-on (4c):** s. Tabelle

#### Umsetzungen des Produktes 3b

- mit Methanol zu 7a: s. Tabelle
- mit Ethanol zu 7b: s. Tabelle

#### Umsetzungen des Produktes 3e

- mit Methanol zu 7c: s. Tabelle
- mit Ethanol zu 7d: s. Tabelle
- mit Anilin zu 1-Benzyl-5-(1,3-diphenyl-3-hydroxy-1-oxopropen-2-yl)-3,4-diphenyl-2-(phenylamino)-pyrrol (8a): s. Tabelle
- mit N-Methylanilin zu 1-Benzyl-5-(1,3-diphenyl-3-hydroxy-1-oxopropen-2-yl)-2-(methylphenylamino)-3,4-diphenylpyrrol (8b): s. Tabelle

- mit Diethylanilin zu 1-Benzylamino-2-dibenzoylmethylen-1-diethylamino-3,4-diphenylcyclobuten (**11a**): s. Tabelle
- mit Morpholin zu 1-Benzylamino-2-dibenzoylmethylen-1-morpholino-3,4-diphenylcyclobuten (**11b**): s. Tabelle

**Hydrolyse der Produkte 7a, b zu 1-Benzyl-5-(2-hydroxy-4-oxopent-2-en-3-yl)-2-oxo-3,4-diphenyl-4-pyrrolin (9, R = CH<sub>3</sub>): s. Tabelle**

**Hydrolyse der Produkte 7c, d zu 1-Benzyl-5-dibenzoylmethylen-2-oxo-3,4-diphenylpyrrolidin (10, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): s. Tabelle**

**Umwandlung der Produkte 13a bzw. 13b in 3-Cyano-6-cyclohexylamino-2,4,5-triphenylfuro[2,3-b]pyridin (14a) bzw. 6-Benzylamino-3-cyano-2,4,5-triphenylfuro[2,3-b]pyridin (14b): s. Tabelle**

#### Unabhängige Synthese von 4c:

Zur Suspension von Natriumhydrid (0.07 g, 1.45 mmol) in wasserfreiem Dimethoxyethan (10 ml) wird unter Rühren bei +20°C die Lösung von Diethyl(α-cyano)benzylphosphonat (**6**; 0.31 g, 1.22 mmol)<sup>13</sup> in Dimethoxyethan (2 ml) getropft. Nach beendeter Wasserstoff-Entwicklung (ca. 1 Stunde) wird eine Lösung von 3,4-Diphenylcyclobuten-1,2-dion (**5**; 0.29 g, 1.22 mmol)<sup>4</sup> in Dimethoxyethan (5 ml) zugegeben, 12 Stunden bei +20°C gerührt und anschließend 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von Wasser (20 ml) wird mit Ether extrahiert, die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Solvens im Vakuum abdestilliert. Das zurückbleibende braune Öl wird durch Chromatographie an Kieselgel (Eluens Dichlormethan) gereinigt. Nach Kristallisation aus Ethanol kann **4c** in Form von gelben Nadeln erhalten werden. Ausbeute 0.22 g (54%); Schmp. 213–215°C. Das Produkt ist nach IR und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit dem Hydrolyseprodukt von **3g, h**, der Mischschmelzpunkt ist ohne Depression.

Eingang: 10. November 1986  
(Überarbeitete Fassung: 5. Februar 1987)

(1) Aus der Dissertation Stapperferne, U., Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1986.

- (2) (a) Obata, N., Takizawa, T. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 3403  
(b) Obata, N., Takizawa, T. *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2231  
(c) Chickos, J. S. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 3643  
(d) Thimme, M., Diplomarbeit, Universität Dortmund, 1978.
- (3) Siehe dazu: Eicher, Th., Krause, D. *Synthesis* **1986**, 889.  
Eicher, Th., Freihoff, W. *Synthesis* **1986**, 908.  
Eicher, Th., Abel, M. *Synthesis* **1987**, 542.
- (4) Blomquist, A. L., La Lancette, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1387.  
Garratt, P. J., Vollhardt, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 1023.
- (5) Diese Umsetzungen stehen exemplarisch für die analoge Reaktionsweise anderer Triäfulvene **1** mit Isonitrilen **2**; siehe dazu: Stapperferne, U., Dissertation, Universität des Saarlandes, 1986.
- (6) Eicher, Th., Born, Th. *Liebigs Ann. Chem.* **1972**, 762, 127.
- (7) Produkte des Typs **14** entstehen auch bei Umsetzungen der Triäfulvene **1a, b** und der 2-Diäcylmethylen-cyclobuten-1-one **4a, b** mit *t*-Butylisonitril (**2a**).
- (8) Eicher, Th., Urban, M. *Chem. Ber.* **1980**, 408.  
Eicher, Th., Pfister, Th. *Chem. Ber.* **1980**, 113, 424.
- (9) Zur Problematik der bifunktionellen Cyclopropen- und Triäfulven-Valenztautomeren siehe:  
Eicher, Th., Weber, J. L., Chatila, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1203.  
Eicher, Th., Weber, J. L., Kopf, J. *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1222.
- (10) Eine Tautomerisierung dieses Typs wurde bereits bei Umsetzungsprodukten von Diphenylcyclopropenon mit den Isonitrilen **2c, e** beobachtet:  
Stapperferne, U., Diplomarbeit, Universität Dortmund 1982; s. auch Lit.<sup>2c</sup>.
- (11) **1a**: Eicher, Th., Löschner, A. *Z. Naturforsch. B21* **1966**, 899.  
**1b**: Pfister, Th., Dissertation, Universität Würzburg, 1975.  
**1c**: Wagner, H. U., Seidl, R., Fauß, H. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3883.  
**1d**: siehe Lit.<sup>5</sup>.  
**1e**: Eicher, Th., Pfister, Th., Krüger, N. *Org. Prep. Proced. Int.* **1974**, 6, 63.
- (12) Die Isonitrile **2a–d** sind käuflich; **2e**: Tietze, L.-F., Eicher, Th. *Synthesen und Reaktionen im organisch-chemischen Praktikum*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1981, S. 468.
- (13) Devlin, C. J., Walker, B. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1973**, 1428.

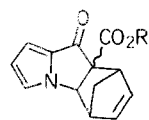
# Errata and Addenda 1987

Hall, G., Sugden, J. K., Waghela, M. B.

Page 10. Line 3 of the Abstract should read: dropyrolizines ...

Page 14. The first word of Section 3.11. should be: Benzo[*b*]pyrrolizines.

Page 15. Formula 27 should be:



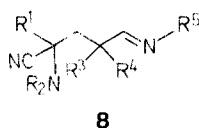
27

Page 15. The product referred to in Section 4.6., lines 4-5, should be: 10*H*-pyrrolizino[1,2-*b*]quinoline

Page 17. In Section 7., line 4 of the second paragraph should read: 34.<sup>182</sup> ...

Ahlbrecht, H., von Daacke, A.

Page 24. Formula 8 should be:



8

Costisella, B., Keitel, I.

Page 45. In the heading of the experimental procedure, 6 should read 3 and 8 should read 7.

Stoss, P., Merrath, P., Schlüter, G.

Page 174. Numbers 1 and 3 should be exchanged in formula 2a-f.

Singh, G., Deb, B., Ila, H., Junjappa, H.

Page 286. Compounds 1 are 2-aryl-2-arylthio ketene dithioacetals.

Asaad, F. M., Becher, J., Möller, J., Varma, K. S.

Page 301. Under the reaction scheme, the X group in compounds 3b,d and 4b,d should be CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Legrel, P., Baudy-Floc'h, M., Robert, A.

Page 306. The title should read: A One-Pot Synthesis of  $\alpha$ -Halohydrazides from 2,2-Dicyanooxiranes.

Page 306. In the table under the reaction scheme, the second heading R<sup>1</sup> should be R<sup>2</sup>.

van der Goorbergh, J. A. M., van der Steeg, M., van der Gen, A.

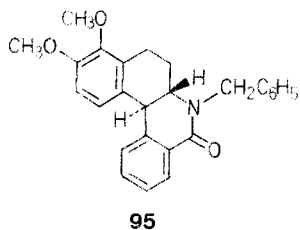
Pages 314-317. The systematic names for the heterocycles involved are: 4,5-dioxo-3,4-dihydro-2*H*,5*H*-thiopyrano[3,2-*c*][1]benzopyrans 4 (RF 24756), 4,5-dioxo-2*H*,5*H*-thiopyrano[3,2-*c*][1]benzopyrans 7 (RF 24756), and 4,5-dioxo-1,3,4,4a,5,10b-hexahydro-2*H*-[1]benzopyrano[4,3-*b*]pyridines 8 (RF 24539).

Attanasi, O. A., Filippone, P., Santensanio, S., Serra-Zanetti, F.

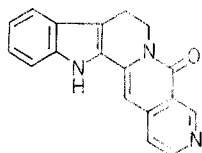
Page 382. In the table under the reaction scheme, R<sup>3</sup> for 1b should be CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> and R<sup>3</sup> for 1c should be CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

Campbell, A. I., Lenz, G. R.

Pages 428 and 446. Formulae 95 and 298 should be:



95

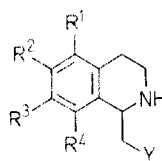


298

Page 437. The heading for Table 3 should be: Intermolecular ...

Pelletier, J. C., Cava, M. P.

Page 476. Formula 1a-m should be:



1a-m

L'abbé, G.

Page 528. Compound 45 should be named: 3-(2-pyridyl)-2,4-dithioxo-3,4-dihydro-2*H*-pyrido[1,2-*a*][1,3,5]triazine (RF 9177).

Evans, R. D., Schauble, J. H.

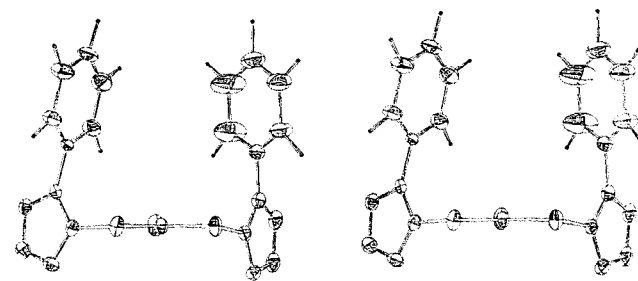
Page 551. Compounds 10 and 11 are tricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptane derivatives.

Takeda, K., Tsuboyama, K., Hoshino, M., Kishino, M., Ogura, H.

Page 559. The Y-group for 2g and 2j should be furfuryloxy.

Takeda, K., Tsuboyama, K., Takayanagi, H., Ogura, H.

Page 560. The following figure should appear after the 4th paragraph:

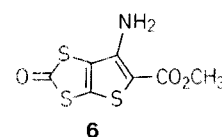


Eicher, T., Stapperferne, U.

Page 625. Compounds 13a,b are 6,7-dihydrofuro[2,3-*b*]pyridines (RF 7431), and compounds 15a,b are 1,4-dihydrocyclopentimidazoles (RF 5892).

Dölling, W., Augustin, M., Ihrke, R.

Page 655. Formula 6 should be:



6

Mikolajczyk, M., Balczewski, P.

Page 661. The second paragraph of ref. 21 should be ref. 22; refs. 22 and 23 should be 23 and 24, respectively.

Rösch, W., Regitz, M.

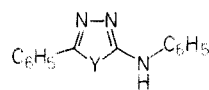
Page 692. Compounds 21a,b are 2*H*-1,2,3-diazaphospholes.

Tietze, L.-F., Brumby, T., Pretor, M.

Page 702. Compounds 8 and 9 are 4a,10b-dihydro-4*H*,5*H*-pyrano[3,4-*c*][1]benzopyran-2-carboxylic esters.

Wamhoff, H., Zahran, M.

Page 877. Formula 18a,b should be:



18a,b

Castaldi, G., Giordano, C.

Page 1039. The target compounds 3 are 1-bromoalkyl aryl ketones.