

Synthese und Eigenschaften von *o*-hydroxyphenyl- und *o*-acetylaminophenyl-substituierten Cyclopropenonen. Eine neuartige thermische Umwandlung funktionalisierter Diarylcyclopropenone

Theophil Eicher,* Volker Schneider

Fachbereich 13, Organische Chemie, Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken 11, Federal Republic of Germany

Synthesis and Properties of *o*-Hydroxyphenyl- and *o*-Acetylaminophenyl-Substituted Cyclopropenones. A Novel Thermal Transformation of Functionalized Cyclopropenones

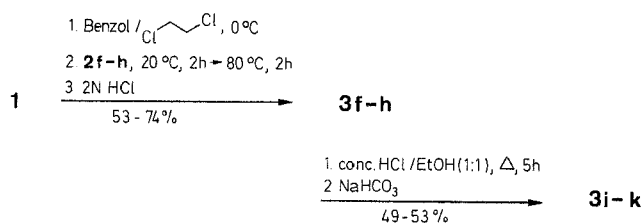
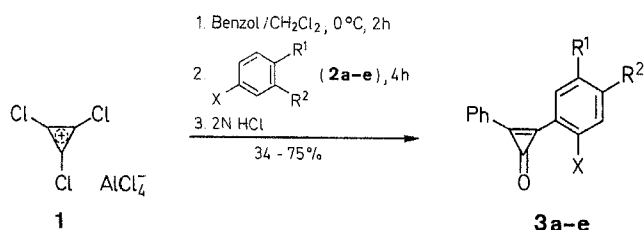
The *ortho*-functionalized arylphenylcyclopropenones **3** are prepared via the West method and their spectroscopic and chemical properties are reported. The cyclopropenones **3** undergo thermal transformation to give heterocycles **7**, **8**, **12**, photochemically they are decarbonylated to give alkynes **9** as main products. The structures of the heterocycles **7**, **8**, **12** are proven by means of spectroscopic data and by independent synthesis. A mechanism for this novel thermal cyclopropenone transformation is discussed.

Cyclopropenone gehen mit nucleophilen Reaktanden (z. B. *O*-, *N*- und *C*-Nucleophilen, elektronenreichen Mehrfachbindungs-Systemen wie Enaminen und Inaminen, Azomethinen verschiedener Provenienz) eine Reihe von präparativ nützlichen Ring-

öffnungs- und Ringerweiterungs-Reaktionen ein¹. Auch durch Thermolyse und Photolyse sind gezielte Cyclopropenon-Umwandlungen möglich; so wird bei der Thermolyse häufig, bei der Photolyse ausschließlich Cycloreversion unter Decarbonylierung zu Alkinen beobachtet, bei der Thermolyse kann auch Dimerisation zu Spirolactonen des Typs **11** auftreten. Nachstehend berichten wir über Synthese und Eigenschaften, insbesondere aber über neuartige thermische Umwandlungen von *o*-hydroxyphenyl- und *o*-acetylaminophenyl-substituierten Diarylcyclopropenonen **3** zu Fünf- und Sechsring-Heterocyclen.

ortho-Funktionalisierte Arylphenylcyclopropenone **3** können durch Zwei-Stufen-Arylierung des Trichlorcyclopropenylium-tetrachloroaluminats **1** nach West² bequem hergestellt werden, indem man zunächst bei 0 °C mit Benzol, danach bei + 20 °C bis

+ 80 °C mit einem zweiten Aromaten **2** umgesetzt und anschließend hydrolysiert. *o*-Hydroxyphenyl-substituierte Diarylcyclopropenone **3a–c** gewinnt man so in mäßigen Ausbeuten (34–50 %) aus den 4-substituierten Phenolen **2a–c**, in besseren Ausbeuten (65–75 %) aus den entsprechenden Methylethern (z. B. **2d, e**) mit nachfolgender Demethylierung durch Bortribromid, *o*-acylaminophenylsubstituierte Diarylcyclopropenone **3f–h** aus den 4-substituierten Acylaminobenzolen **2f–h**³.

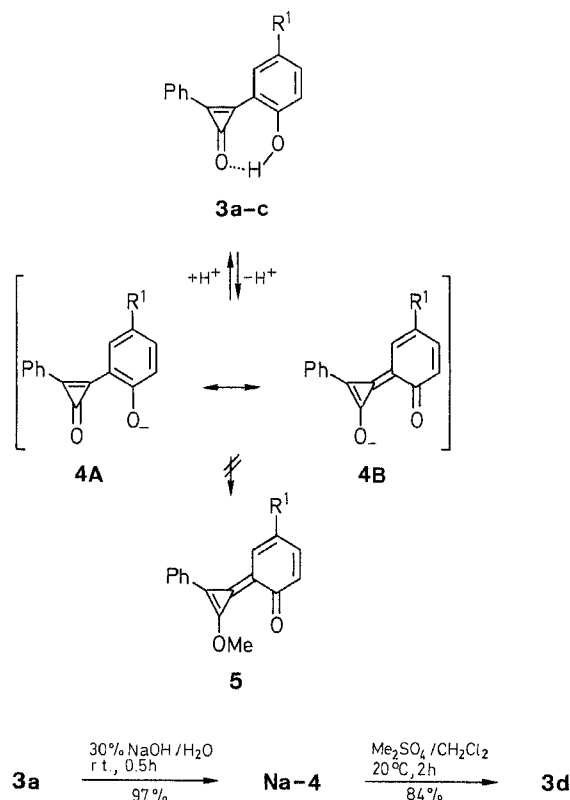


2, 3	X	R ¹	R ²
a	OH	CH ₃	H
b	OH	OMe	H
c	OH	<i>t</i> -Bu	H
d	OMe	CH ₃	H
e	OMe	<i>t</i> -Bu	H
f	NHCOCCl ₃	CH ₃	H
g	NHCOCCl ₃	<i>t</i> -Bu	H
h	NHCOCCl ₃	CH ₃	CH ₃
i	NH ₂	CH ₃	H
j	NH ₂	<i>t</i> -Bu	H
k	NH ₂	CH ₃	CH ₃

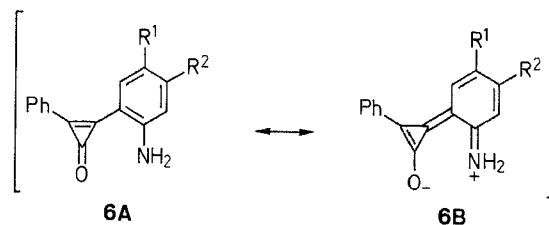
Die Diarylcyclopropenone **3** sind durch ihre analytischen und spektroskopischen Daten (siehe Tab.) charakterisiert. Bemerkenswert ist bei den *o*-hydroxysubstituierten Vertretern **3a–c** die starke – vermutlich intramolekulare – Chelatisierung der OH-Funktion (¹H-NMR: $\delta \approx 10.5$) sowie die von anderen Cyclopropenonen¹ abweichende Stabilität im basischen Medium. Während z. B. Diphenylcyclopropenon durch Natriumhydroxid (0.1 molar in Methanol, + 24 °C, $\tau_{1/2} \approx 5$ min) irreversibel zu 2,3-Diphenylacrylsäure ringgeöffnet wird⁴, werden **3a–c** durch Natriumhydroxid (30 proz. in Wasser, + 100 °C, 5 min) auch bei kurzzeitigem Erhitzen nicht gespalten, sondern lediglich zu den gelben Anionen **4** deprotoniert und beim Ansäuern quantitativ zurückgewonnen. Wir führen die Stabilität der Anionen **4** auf ihre – auch in den UV-Spektren (z. B. **3a**: $\lambda_{\max} = 286$ nm; **4** (R = CH₃): $\lambda_{\max} = 447$ nm) manifeste – Delokalisierung im Sinne der Mesomerie **4A** ↔ **4B** zurück.

Die (als Na-Salze isolierbaren) Anionen **4** werden durch Dimethylsulfat nicht zu 2-Oxo-3,5-cyclohexadienylidencyclopropenen **5**, sondern zu *o*-Methoxyarylcyclopropenonen alkylert, so das Anion von **3a** zu **3d**.

Bei den Cyclopropenonen **3f–h** kann durch Behandlung mit HCl in Wasser/Ethanol die Trichloracetyl-Gruppe abgespalten

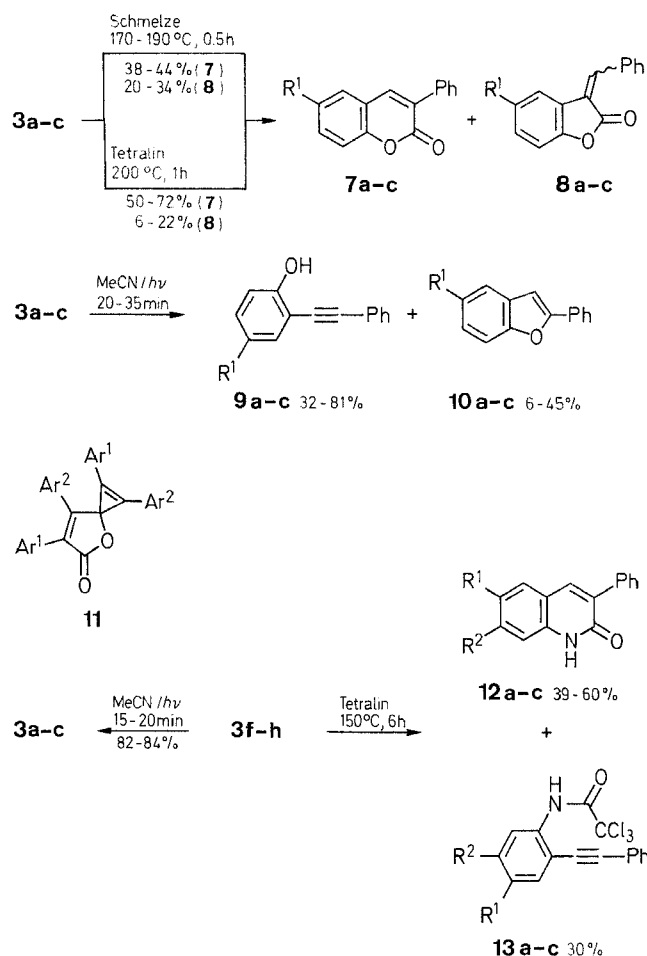


werden. Man erhält die – direkt aus **1** und **2f–h** nicht zugänglichen³ – gelben *o*-aminophenylsubstituierten Diarylcyclopropenone **3i–k**, deren Hydrolysestabilität und Absorptionsverhalten im UV (vgl. Tab.) ihre zu **4** isoelektronische Merocyanin-Struktur in der Mesomeriebeschreibung **6A** ↔ **6B** reflektieren.



Die *o*-hydroxyphenylsubstituierten Diarylcyclopropenone **3a–c** isomerisieren beim Erhitzen in der Schmelze oder in Tetralin (170–200 °C) in Ausbeuten von ca. 60–80 % zu einem – chromatographisch trennbaren – Gemisch der farblosen 3-Phenylcumarine **7a–c** und der gelben (*E/Z*-isomeren) 3-Benzyliden-2-oxo-2,3-dihydro-1-benzofurane **8a–c**. Bei der Thermolyse wird weder Decarbonylierung (zu Alkinen **9**) noch Dimerisation (zu Spirolactonen des Typs **11**) beobachtet. Dagegen lassen sich die Cyclopropenone **3a–c** erwartungsgemäß¹ photochemisch glatt decarbonylieren, es entstehen so die Alkine **9a–c** und (als deren Folgeprodukte⁵) die 2-Phenylbenzofurane **10a–c**.

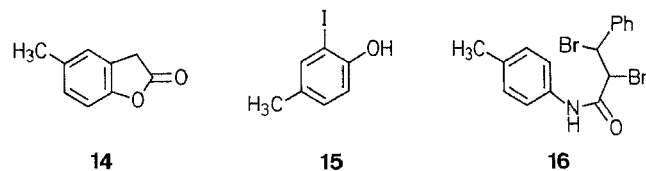
Dementsprechend werden die *o*-acetylaminosubstituierten Diarylcyclopropenone **3f–h** beim Erhitzen in siedendem Tetralin (unter Verlust der Trichloracetyl-Gruppe bei der nachfolgenden Aufarbeitung, vgl. dazu exp. Teil) in Ausbeuten von ca. 40–60 % in die 3-Phenyl-2-chinolone **12a–c** umgewandelt, in untergeordnetem Maße wird auch Decarbonylierung beobachtet; bei der Belichtung entstehen dagegen erwartungsgemäß¹ und ausschließlich die Diarylacetylene **13a–c**.



7-10	R ¹	12, 13	R ¹	R ²
a	CH ₃	a	CH ₃	H
b	OMe	b	<i>t</i> -Bu	H
c	<i>t</i> -Bu	c	CH ₃	CH ₃

Die Heterocyklen **7**, **8**, **10** und **12** sind durch ihre spektroskopischen Daten (siehe Tab.) ausgewiesen. Zur Struktursicherung werden die Vertreter **7a**, **8a**, **10a** und **12a** auf unabhängigem Wege nach literaturbekannten Methoden synthetisiert, und zwar

7a durch *O*-Acylierung von Salicylaldehyd mit Phenylacetylchlorid und nachfolgende intramolekulare Aldol-Kondensation⁶, **8a** (als *E/Z*-Gemisch) durch Kondensation von Benzaldehyd mit dem 5-Methyl-2-oxo-2,3-dihydro-benzofuran (**14**)⁷, **10a** aus 2-Iod-4-methylphenol (**15**) und Cu-Phenylacetylid⁵ und **12a** durch Cyclisierung des *N*-(*p*-Tolyl)-2,3-dibrom-3-phenylpropionamids (**16**) mit AlCl₃ unter Phenylwanderung⁸.



Die Umwandlung **3** → **7**, **8**, **12** kann mit Hilfe von bekannten¹ Cycloproponon-Reaktionen mechanistisch interpretiert werden. Die phenolische OH-Gruppe (in **3a-c**) resp. der Acylamino-Stickstoff (in **3f-h**) greifen dabei – wohl unterstützt durch H-Brücken-Bindung zum Carbonyl-Sauerstoff (gemäß **17**) – intramolekular an C-1 des Cycloproponon-Systems an, wobei primär

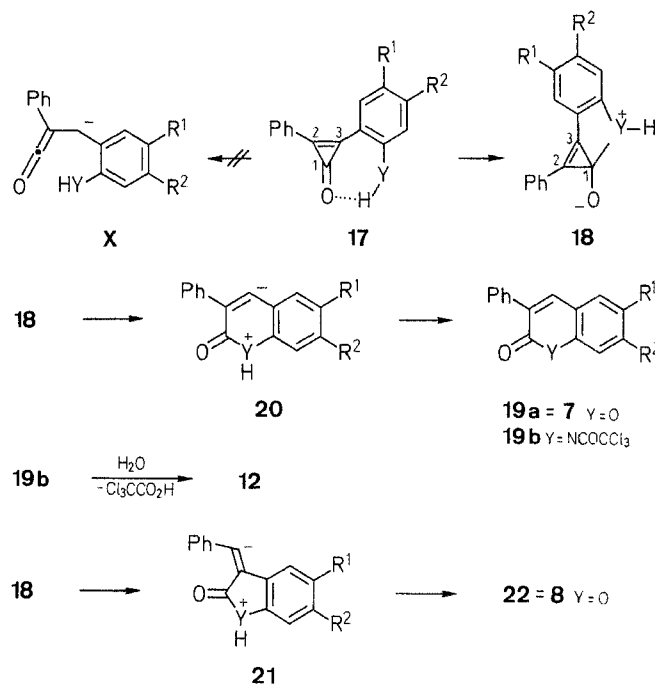


Tabelle. Charakterisierung der Produkte **3**, **7-10**, **12**, **13**

Produkt	Summenformel ^a (Molmasse)	IR (KBr) ^b ν (cm ⁻¹)	UV (CH ₃ CN) ^c λ _{max} (nm) (lg ε)	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS) ^d δ, J (Hz)
3a	C ₁₆ H ₁₂ O ₂ (236.3)	3500, 1855, 1610	215 (4.15); 227 (4.16); 286 (4.24) ^e	2.30 (s, 3H, CH ₃); 6.99 (d, 1H, J ₂ = 8.4, H _{arom}); 7.27 (dd, 1H, J ₁ = 2.0, J ₂ = 8.4, H _{arom}); 7.55 (d, 1H, J ₁ = 2.0, H _{arom}); 7.60 (m, 3H, H _{arom}); 8.07 (m, 2H, H _{arom}); 10.73 (s, 1H, OH)
3b	C ₁₆ H ₁₂ O ₃ (252.3)	3500, 1855, 1610	221 (4.22); 241 (3.90); 285 (4.28) ^f	3.80 (s, 3H, OCH ₃); 7.02 (d, 2H, J = 1.7, H _{arom}); 7.21 (t, 1H, J = 1.7, H _{arom}); 7.56 (m, 3H, H _{arom}); 8.09 (m, 2H, H _{arom}); 10.24 (s, 1H, OH) ^h
3c	C ₁₉ H ₁₈ O ₂ (278.4)	3500, 1845, 1615	227 (4.25); 287 (4.31); 296 (4.23) ^g	1.32 (s, 9H, C(CH ₃) ₃); 7.04 (d, 1H, J ₂ = 8.6, H _{arom}); 7.48 (dd, 1H, J ₁ = 2.5, J ₂ = 8.6, H _{arom}); 7.58 (m, 3H, H _{arom}); 7.68 (d, 1H, J ₁ = 2.5, H _{arom}); 8.07 (m, 2H, H _{arom}); 10.67 (s, 1H, OH) ^h
3d	C ₁₇ H ₁₄ O ₂ (250.3)	1845, 1630	219 (4.32); 285 (4.38); 313 (4.12)	2.31 (s, 3H, CH ₃); 3.94 (s, 3H, OCH ₃); 6.91 (d, 1H, J ₂ = 8.4, H _{arom}); 7.31 (dd, 1H, J ₁ = 1.9, J ₂ = 8.4, H _{arom}); 7.51 (m, 3H, H _{arom}); 7.67 (d, 1H, J ₁ = 1.9, H _{arom}); 7.97 (m, 2H, H _{arom})
3e	C ₂₀ H ₂₀ O ₂ (292.4)	1845, 1630	229 (4.24); 284 (4.28); 328 (4.01)	1.35 (s, 9H, C(CH ₃) ₃); 3.97 (s, 3H, OCH ₃); 7.00 (d, 1H, J ₂ = 8.8, H _{arom}); 7.53 (m, 3H, H _{arom}); 7.57 (dd, 1H, J ₁ = 2.6, J ₂ = 8.8, H _{arom}); 7.90 (d, 1H, J ₁ = 2.6, H _{arom}); 8.00 (m, 2H, H _{arom})

Tabelle. (Fortsetzung)

Pro- dukt	Summenformel ^a (Molmasse)	IR (KBr) ^b ν (cm ⁻¹)	UV (CH ₃ CN) ^c $\lambda_{\max}$ (nm) (lg ϵ)	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS) ^d δ , J (Hz)
3f	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₃ NO ₂ (380.6)	3315, 1850, 1625, 1730	223 (4.40); 295 (4.37); 345 (sh, 3.85)	2.48 (s, 3H, CH ₃); 7.44 (d, 1H, $J_2 = 1.9$, H _{arom}); 7.49 (dd, 1H, $J_1 = 8.6$, $J_2 = 1.9$, H _{arom}); 7.63 (m, 3H, H _{arom}); 7.98 (m, 2H, H _{arom}); 8.41 (d, 1H, $J_1 = 8.6$, H _{arom}); 9.58 (s, 1H, NH) ^h
3g	C ₂₁ H ₁₈ Cl ₃ NO ₂ (422.7)	3290, 1860, 1610, 1730	221 (4.37); 293 (4.73); 343 (sh, 3.93)	1.42 (s, 9H, C(CH ₃) ₃); 7.63 (m, 3H, H _{arom}); 7.22 (dd, 1H, $J_1 = 8.8$, $J_2 = 2.4$, H _{arom}); 7.98 (m, 3H, H _{arom}); 8.46 (d, 1H, $J_1 = 8.8$, H _{arom}); 9.59 (s, 1H, NH)
3h	C ₁₉ H ₁₄ Cl ₃ NO ₂ (394.7)	3320, 1850, 1620, 1720	223 (4.27); 291 (4.70); 341 (sh, 3.81)	3.38, 3.40 (s, je 3H, CH ₃); 7.62 (m, 3H, H _{arom}); 7.58 (s, 1H, H _{arom}); 7.98 (m, 2H, H _{arom}); 8.33 (s, 1H, H _{arom}); 9.56 (s, 1H, NH)
3i	C ₁₆ H ₁₃ NO (235.3)	3300, 1850, 1640	220 (4.39); 290 (4.25); 396 (4.06)	2.31 (s, 3H, CH ₃); 4.95 (s, 2H, NH ₂); 6.69 (d, 1H, $J_2 = 8.3$, H _{arom}); 7.15 (dd, 1H, $J_1 = 1.8$, $J_2 = 8.3$, H _{arom}); 7.46 (d, 1H, $J_1 = 1.8$, H _{arom}); 7.57 (m, 3H, H _{arom}); 7.95 (m, 2H, H _{arom})
3j	C ₁₉ H ₁₉ NO (277.4)	3300, 1865, 1640	219 (4.42); 289 (4.24); 392 (4.02)	1.34 (s, 9H, C(CH ₃) ₃); 4.97 (s, 2H, NH ₂); 6.74 (d, 1H, $J_2 = 8.7$, H _{arom}); 7.40 (dd, 1H, $J_1 = 2.3$, $J_2 = 8.7$, H _{arom}); 4.57 (m, 3H, H _{arom}); 4.67 (d, 1H, $J_1 = 2.3$, H _{arom}); 7.97 (m, 2H, H _{arom})
3k	C ₁₇ H ₁₅ NO (249.3)	3350, 1850, 1630	218 (4.29); 290 (4.23); 388 (4.07)	2.20, 2.21 (s, je 3H, CH ₃); 4.95 (s, 2H, NH ₂); 6.57, 7.38 (s, je 1H, H _{arom}); 7.55 (m, 3H, H _{arom}); 7.92 (m, 2H, H _{arom})
7a	C ₁₆ H ₁₂ O ₂ (236.3)	1730	223 (4.14); 297 (4.15); 329 (4.10)	2.42 (s, 3H, CH ₃); 7.28 (m, 1H, H _{arom}); 7.34 (m, 2H, H _{arom}); 7.44 (m, 3H, H _{arom}); 7.70 (m, 2H, H _{arom}); 7.77 (s, 1H, H _{Vinyl})
7b	C ₁₆ H ₁₂ O ₃ (252.2)	1700	225 (4.39); 296 (4.18); 349 (3.97)	3.86 (s, 3H, OCH ₃); 7.00 (m, 1H, H _{arom}); 7.15 (d, 1H, $J = 2.6$, H _{arom}); 7.43 (m, 4H, H _{arom}); 7.73 (m, 2H, H _{arom}); 7.80 (s, 1H, H _{Vinyl})
7c	C ₁₉ H ₁₈ O ₂ (278.4)	1735	220 (4.33); 299 (4.15); 328 (4.10)	1.58 (s, 9H, C(CH ₃) ₃); 7.35–7.6 (m, 6H, H _{arom}); 7.65–7.75 (m, 2H, H _{arom}); 7.82 (s, 1H, H _{Vinyl})
8a	C ₁₆ H ₁₂ O ₂ (236.3)	1790, 1770, 1640, 1625	214 (4.05); 238 (3.99); 325 (4.07); 400 (sh)	2.28, 2.40 (s, zus. 3H, CH ₃); 6.98, 7.02 (d, zus. 1H, $J_2 = 8.2$, H _{arom}); 7.12, 7.14 (dd, zus. 1H, $J_1 = 2.0$, $J_2 = 8.2$, H _{arom}); 7.35, 7.38 (d, zus. 1H, $J_1 = 2.0$, H _{arom}); 7.49 (m, 3H, H _{arom}); 7.59, 7.84 (s, zus. 1H, <i>Z</i> -Vinyl-H/ <i>E</i> -Vinyl-H); 7.67, 8.17 (m, zus. 2H, <i>E</i> / <i>Z</i> -Phenyl-H/ <i>Z</i> / <i>o</i> -Phenyl-H) ⁱ
8b	C ₁₆ H ₁₂ O ₃ (252.2)	1780, 1765, 1640, 1600	213 (4.18); 240 (3.92); 325 (4.12); 405 (sh)	3.70, 3.85 (s, zus. 3H, CH ₃); 7.11–8.14 (m, 9H, H _{arom} , H _{Vinyl})
8c	C ₁₉ H ₁₈ O ₂ (278.4)	1790, 1770, 1640, 1630	214 (4.05); 238 (4.04); 326 (4.07); 400 (sh)	1.24, 1.30 (s, zus. 9H, C(CH ₃) ₃); 6.80–8.20 (m, 9H, H _{arom} , H _{Vinyl})
9a	C ₁₅ H ₁₂ O (208.3)	3400, 1605	231 (4.08); 282 (4.11); 312 (4.08)	2.28 (s, 3H, CH ₃); 5.67 (s, 1H, OH); 6.87 (d, 1H, $J_2 = 8.4$, H _{arom}); 7.07 (dd, 1H, $J_1 = 2.0$, $J_2 = 8.4$, H _{arom}); 7.23 (d, 1H, $J_1 = 2.0$, H _{arom}); 7.37 (m, 3H, H _{arom}); 7.53 (m, 2H, H _{arom})
9b	C ₁₅ H ₁₂ O ₂ (224.3)	3450, 1615	216 (4.29); 286 (4.31); 326 (4.07)	3.78 (s, 3H, CH ₃); 5.51 (s, 1H, OH); 6.90 (m, 3H, H _{arom}); 7.38 (m, 3H, H _{arom}); 7.54 (m, 2H, H _{arom})
9c	C ₁₈ H ₁₈ O (250.3)	3540, 1610	220 (4.22); 283 (4.26); 311 (4.10)	1.30 (s, 9H, C(CH ₃) ₃); 5.70 (s, 1H, OH); 6.90 (d, 1H, $J_2 = 8.5$, H _{arom}); 7.25 (d, 1H, $J_1 = 2.3$, H _{arom}); 7.32–7.60 (m, 6H, H _{arom})
10a	C ₁₅ H ₁₂ O (208.3)	1605	227 (4.09); 305 (4.12)	2.44 (s, 3H, CH ₃); 6.95 (s, 1H, H _{Vinyl}); 7.08 (dd, 1H, $J_1 = 8.4$, $J_2 = 2.1$, H _{arom}); 7.35 (m, 6H, H _{arom}); 7.85 (d, 1H, $J_1 = 8.4$, H _{arom})
10b	C ₁₅ H ₁₂ O ₂ (224.3)	1610	220 (4.20); 298 (4.28)	3.86 (s, 3H, OCH ₃); 6.69 (dd, 1H, $J_1 = 2.6$, $J_2 = 8.4$, H _{arom}); 6.97 (s, 1H, H _{Vinyl}); 7.04 (d, 1H, $J_1 = 2.6$, H _{arom}); 7.41 (m, 4H, H _{arom}); 7.84 (m, 2H, H _{arom})
10c	C ₁₈ H ₁₈ O (250.3)	1610	220 (4.05); 299 (4.13)	1.39 (s, 9H, C(CH ₃) ₃); 6.99 (s, 1H, H _{Vinyl}); 7.3–7.9 (m, 8H, H _{arom})
12a	C ₁₆ H ₁₃ NO (235.3)	3450, 1660	232 (4.44); 289 (4.11); 348 (4.00)	2.41 (s, 3H, CH ₃); 7.28 (s, 2H, H _{arom}); 7.36 (m, 2H, H _{arom}); 7.45 (m, 2H, H _{arom}); 7.76 (m, 2H, H _{arom}); 7.81 (s, 1H, H _{Vinyl}); 11.70 (s, 1H, NH) ^h
12b	C ₁₉ H ₁₉ NO (277.4)	3435, 1655	232 (4.56); 289 (4.10); 346 (4.01)	1.37 (s, 9H, C(CH ₃) ₃); 7.35 (m, 1H, H _{arom}); 7.40 (m, 1H, H _{arom}); 7.48 (m, 2H, H _{arom}); 7.55 (m, 2H, H _{arom}); 7.82 (m, 2H, H _{arom}); 7.92 (s, 1H, H _{Vinyl}); 12.08 (s, 1H, NH)
12c	C ₁₇ H ₁₅ NO (249.3)	3435, 1660	231 (4.49); 292 (4.12); 348 (4.09)	2.31, 2.34 (s, je 3H, CH ₃); 7.13 (s, 1H, H _{arom}); 7.35 (m, 2H, H _{arom}); 7.42 (m, 2H, H _{arom}); 7.75 (m, 2H, H _{arom}); 7.78 (s, 1H, H _{Vinyl}); 11.49 (s, 1H, NH) ^h
13a	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₃ NO ₂ (352.7)	3360, 1725	206 (4.32); 267 (4.35); 283 (4.33)	2.34 (s, 3H, CH ₃); 7.20 (dd, 1H, $J_1 = 8.5$, $J_2 = 1.6$, H _{arom}); 7.38 (m, 4H, H _{arom}); 7.51 (m, 2H, H _{arom}); 8.23 (d, 1H, $J_1 = 8.5$, H _{arom}); 9.40 (s, 1H, NH)
13b	C ₂₀ H ₁₈ Cl ₃ NO (394.8)	3360, 1725	214 (4.27); 266 (4.33); 284 (4.32)	1.34 (s, 9H, C(CH ₃) ₃); 7.38 (m, 3H, H _{arom}); 7.45 (dd, 1H, $J_1 = 8.7$, $J_2 = 2.3$, H _{arom}); 7.54 (m, 2H, H _{arom}); 7.58 (d, 1H, $J_2 = 2.3$, H _{arom}); 8.28 (d, 1H, $J_1 = 8.7$, H _{arom}); 9.42 (s, 1H, NH)
13c	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₃ NO (366.7)	3360, 1725	207 (4.35); 261 (4.20); 285 (4.14)	2.25, 2.32 (s, je 3H, CH ₃); 7.32 (s, 1H, H _{arom}); 7.37 (m, 3H, H _{arom}); 7.50 (m, 2H, H _{arom}); 8.17 (s, 1H, H _{arom}); 9.37 (s, 1H, NH)

^a Zufriedenstellende Mikroanalysen erhalten: C $\pm$ 0.3, H $\pm$ 0.3, N $\pm$ 0.3. Die Massenspektren (aufgenommen mit dem Gerät MAT 311, Fa. Varian) zeigen korrekte Molmassen, auf ihre vollständige Wiedergabe wird verzichtet.

^b IR-Spektren: Gerät Acculab 8 (Fa. Beckman).

^c UV-Spektren: Gerät DMS 80 (Fa. Varian).

^d ¹H-NMR-Spektren: Gerät AM 400 (Fa. Bruker).

^e UV-Spektrum in Gegenwart von überschüssiger Base (10 mg KOH/mL CH₃CN): 221 (4.27), 267 (4.09), 293 (4.05), 447 (4.06).

^f UV-Spektrum in Gegenwart von Base (wie in e): 221 (4.26), 268 (4.14), 285 (4.17), 462 (3.87).

^g UV-Spektrum in Gegenwart von Base (wie in e): 221 (4.30), 259 (4.12), 284 (4.11), 439 (4.03).

^h Gemessen in CDCl₃/DMSO.

ⁱ *E/Z*-Zuordnung gemäß Korrelation mit Lit. ¹⁴.

(in formaler Analogie zum Angriff externer Nucleophile¹) die Betain-Zwischenstufe **18** zu postulieren ist⁹. Diese kann sich nun durch Öffnung entweder der Dreiring-Bindung C-1/C-3 via **20** oder der Dreiring-Bindung C-1/C-2 via **21** stabilisieren und unter Protonen-Wanderung in die Produkte **19**, **22** übergehen. Die Bildung von **12** aus **19b** erfordert zusätzliche Deacylierung (die wahrscheinlich bei der Aufarbeitung eintritt); ungeklärt ist ferner, warum bei Y = O beide Strukturtypen **19**, **22** ($\equiv$ **7**, **8**) gefunden werden, bei Y = N-Acyl jedoch keine Folgeprodukte des Fünfring-Strukturtyps **22**.

Die intramolekulare Dreiring-Öffnung¹⁰ *ortho*-funktionalisierter Arylcyclopropenone ist bislang auf schwach nucleophile Gruppen wie OH- und Cl₃CCONH-Gruppen beschränkt, weder die Phenolate **4** noch die Cyclopropenone mit freier NH₂-Funktion **3i–k** sind zur thermischen Umwandlung in die Heterocyclen **7**, **8**, **12** befähigt.

Die Schmelzpunkte sind mit dem Gerät nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt und nicht korrigiert. Reaktionsabläufe und Produktreinheit werden durch Dünnschichtchromatographie (DC) auf Kieselgelfolie (Kieselgel HF₂₅₄ nach Stahl, Fa. Merck) kontrolliert. Für die Säulenchromatographie wird Kieselgel 60 (Fa. Macherey & Nagel, Korngröße 0.063–0.20 mm) verwendet.

Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV) zur Herstellung der Diarylcyclopropenone 3:

AAV 1. Herstellung der Cyclopropenone **3a–e**:

Zur Suspension von **1**², hergestellt aus Tetrachlorcyclopropen¹¹ (1.78 g, 10.0 mmol) und AlCl₃ (1.33 g, 10.0 mmol) in wasserfreiem CH₂Cl₂ (50 mL), tropft man unter Rühren bei 0 °C langsam eine Lösung von wasserfreiem Benzol (0.78 g, 10.0 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) und rührt 2 h bei 0 °C. Danach tropft man die Lösung des Phenols **2a–c** resp. des Phenolethers **2d, e** (10.0 mmol) in CH₂Cl₂ (25 mL) zu und rührt bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung (ca. 4 h). Man hydrolysiert durch Zutropfen von 2 N HCl (100 mL), trennt die organische Phase ab und extrahiert die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (2 × 100 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, das Solvens wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand durch Umkristallisation gereinigt.

AAV 2. Herstellung der Cyclopropenone **3f–h**:

Die Suspension von **1** (10.0 mmol, bereitet wie in AAV 1) in wasserfreiem 1,2-Dichlorethan (90 mL) wird mit Benzol (0.78 g, 10.0 mmol) in 1,2-Dichlorethan (10 mL) bei 0 °C umgesetzt. Man trägt unter Rühren das Trichloracetanilid **2f–h**¹³ (jeweils 10.0 mmol) ein, rührt 2 h bei +20 °C und erhitzt dann auf +80 °C, bis die HCl-Entwicklung beendet ist (ca. 2 h). Nach Abkühlen auf +20 °C wird wie in AAV 1 aufgearbeitet.

AAV 3. Herstellung der Cyclopropenone **3i–k**:

Das trichloracetylgeschützte Cyclopropenon (**3f–h**, jeweils 1.00 mmol) wird in einem Gemisch aus konz. HCl und EtOH (jeweils 10 mL) 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird durch Zugabe von festem NaHCO₃ neutralisiert und mit CH₂Cl₂ (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über MgSO₄ getrocknet, das Solvens wird unter Vakuum abdestilliert und der Rückstand durch Säulenchromatographie (SiO₂, Eluens EtOAc) gereinigt.

3-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2-phenylcyclopropenon (3a):

(a) Umsetzung von **1** (10.0 mmol) mit Benzol und 4-Methylphenol (1.08 g, 10.0 mmol) gemäß AAV 1; Ausbeute: 0.90 g (38 %) **3a**; farblose Kristalle, mp 169–170 °C dec (EtOAc).

(b) **3d** (1.25 g, 3.00 mmol) und BBr₃ (3.13 g, 12.5 mmol) werden in wasserfreiem CH₂Cl₂ (50 mL) unter N₂-Atmosphäre 3 h bei +20 °C gerührt. Danach tropft man Eiswasser (50 mL) zu, trennt die organische Phase ab, extrahiert die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (2 × 75 mL) und trocknet die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄. Das Solvens wird unter Vakuum abdestilliert, der Rückstand aus EtOAc umkristallisiert; Ausbeute: 1.10 g (100 %) **3a**, farblose Kristalle, mp 169–170 °C (dec).

3-(2-Hydroxy-5-methoxyphenyl)-2-phenylcyclopropenon (3b):

Umsetzung von **1** (10.0 mmol) mit Benzol und 4-Methoxyphenol (1.24 g, 10.0 mmol) gemäß AAV 1; Ausbeute: 1.26 g (50 %) **3b**; gelbliche Kristalle, mp 182–183 °C dec (EtOAc).

3-(2-Hydroxy-5-tert-butylphenyl)-2-phenylcyclopropenon (3c):

(a) Umsetzung von **1** (10.0 mmol) mit Benzol und 4-tert-Butylphenol (1.50 g, 10.0 mmol) gemäß AAV 1; Ausbeute: 0.95 g (34 %) **3c**; farblose Kristalle, mp 177–179 °C dec (EtOAc).

(b) **3e** (1.25 g, 5.00 mmol) und BBr₃ (3.13 g, 12.5 mmol) werden wie voranstehend (**3a**, Vorschrift (b)) umgesetzt und aufgearbeitet; Ausbeute: 1.39 g (100 %) **3c**, farblose Kristalle, mp 177–179 °C dec (EtOAc).

3-(2-Methoxy-5-methylphenyl)-2-phenylcyclopropenon (3d):

(a) Umsetzung von **1** (10.0 mmol) mit Benzol und 4-Methoxytoluol (1.22 g, 10.0 mmol) gemäß AAV 1; Ausbeute: 1.87 g (75 %) **3d**; farblose Kristalle, mp 121–122 °C (EtOAc).

(b) Alkylierung des Na-Salzes **4** (R¹ = CH₃) mit Me₂SO₄: Die Suspension von **3a** (0.24 g, 1.01 mmol) in H₂O (10 mL) wird mit 30 proz. wässriger NaOH (5 mL) versetzt und 30 min gerührt. Das auskristallisierte gelbe Salz wird abgesaugt, mit Eiswasser (20 mL) und Et₂O (20 mL) gewaschen und i. Vak. über P₂O₅ getrocknet; Ausbeute: 0.25 g (97 %); IR (KBr): 1815, 1610 cm⁻¹. Das Na-Salz (0.25 g) wird in wasserfreiem CH₂Cl₂ (10 mL) suspendiert, Me₂SO₄ (0.14 g, 1.05 mmol) zugesetzt und 2 h bei +20 °C gerührt. Danach fügt man H₂O (20 mL) zu, extrahiert mit CH₂Cl₂ (2 × 10 mL) und trocknet über MgSO₄. Das Solvens wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus EtOAc umkristallisiert; Ausbeute: 0.21 g (84 %) **3d**, mp 121–122 °C.

3-(5-tert-Butyl-2-methoxyphenyl)-2-phenylcyclopropenon (3e):

Umsetzung von **1** (10.0 mmol) mit Benzol und 1-tert-Butyl-4-methoxybenzol¹² (1.64 g, 10.0 mmol) gemäß AAV 1; Ausbeute: 1.90 g (65 %) **3e**; farblose Kristalle, mp 138–139 °C (EtOAc).

3-(5-Methyl-2-trichloracetylaminophenyl)-2-phenylcyclopropenon (3f):

Umsetzung von **1** (10.0 mmol) mit Benzol und N-(4-Methylphenyl)trichloracetamid¹³ (2.53 g, 10.0 mmol) gemäß AAV 2; Ausbeute: 2.02 g (53 %) **3f**; farblose Kristalle, mp 182–183 °C dec (EtOAc).

3-(5-tert-Butyl-2-trichloracetylaminophenyl)-2-phenylcyclopropenon (3g):

Umsetzung von **1** (10.0 mmol) mit Benzol und N-(4-tert-Butylphenyl)trichloracetamid¹³ (2.95 g, 10.0 mmol) gemäß AAV 2; Ausbeute: 3.12 g (74 %) **3g**; farblose Kristalle, mp 197–198 °C dec (EtOAc).

3-(4,5-Dimethyl-2-trichloracetylaminophenyl)-2-phenylcyclopropenon (3h):

Umsetzung von **1** (10.0 mmol) mit Benzol und N-(3,4-Dimethylphenyl)trichloracetamid¹³ (2.82 g, 10.0 mmol) gemäß AAV 2; Ausbeute: 2.21 g (56 %) **3h**; farblose Kristalle, mp 191–192 °C dec (EtOAc).

3-(2-Amino-5-methylphenyl)-2-phenylcyclopropenon (3i):

3f (0.38 g, 1.00 mmol) wird gemäß AAV 3 umgesetzt; Ausbeute: 0.09 g (52 % bez. auf umges. **3f**) **3i**; gelbe Kristalle, mp 149–150 °C dec (EtOH). Daneben erhält man 0.10 g (26 %) **3f**, mp 182–183 °C, zurück.

3-(2-Amino-5-tert-butylphenyl)-2-phenylcyclopropenon (3j):

3g (0.42 g, 1.00 mmol) wird gemäß AAV 3 umgesetzt; Ausbeute: 0.08 g (49 %) **3j**; gelbe Kristalle, mp 155–156 °C dec (EtOH). Daneben erhält man 0.17 g (40 %) **3g**, mp 197–198 °C, zurück.

3-(2-Amino-4,5-dimethylphenyl)-2-phenylcyclopropenon (3k):

3h (0.40 g, 1.01 mmol) wird gemäß AAV 3 umgesetzt; Ausbeute: 0.10 g (53 %) **3k**; gelbe Kristalle, mp 200–201 °C dec (EtOH). Daneben erhält man 0.11 g (27 %) **3h**, mp 190–192 °C, zurück.

Thermolyse von 3a zu 6-Methyl-2-oxo-3-phenyl-2H-1-benzopyran (7a) und 3-Benzyliden-5-methyl-2-oxo-2,3-dihydro-1-benzofuran (8a):

(a) *In der Schmelze:* **3a** (0.50 g, 2.12 mmol) wird unter N₂-Atmosphäre 30 min auf +170 °C erhitzt. Nach dem Erkalten wird in CH₂Cl₂ (30 mL) aufgenommen und durch Chromatographie (SiO₂, Eluens CH₂Cl₂) aufgetrennt. Die erste (gelbe) Fraktion (0.17 g (34 %), mp 90–95 °C) besteht aus dem E/Z-Gemisch von **8a**¹⁴. Die zweite (farblose) Fraktion wird aus EtOH umkristallisiert; Ausbeute: 0.22 g (44 %) **7a**; mp 149–150 °C.

(b) *In Tetralin:* **3a** (0.50 g, 2.12 mmol) wird in wasserfreiem Tetralin (10 mL) unter N₂-Atmosphäre 1 h auf +200 °C erhitzt. Das Solvens wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand durch Chromatographie (SiO₂, Eluens CH₂Cl₂) aufgetrennt. Man erhält 0.03 g (6 %) **8a**, gelbe Kristalle, mp 90–95 °C (E/Z-Gemisch) und 0.36 g (72 %) **7a**, farblose Kristalle, mp 149–150 °C (EtOH).

(c) *In Cyclohexanol:* **3a** (0.50 g, 2.12 mmol) wird in wasserfreiem Cyclohexanol (10 mL) 3 h auf +150 °C erhitzt. Man arbeitet wie in (b) auf und erhält 0.04 g (8 %) **8a**, mp 90–95 °C (E/Z-Gemisch), und 0.35 g (70 %) **7a**, mp 148–150 °C (EtOH).

Thermolyse von 3b zu 6-Methoxy-2-oxo-3-phenyl-2H-1-benzopyran (7b) und 3-Benzyliden-5-methoxy-2-oxo-2,3-dihydro-1-benzofuran (8b):

(a) *In der Schmelze:* **3b** (0.50 g, 1.98 mmol) wird unter N₂-Atmosphäre 30 min auf +185°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird wie voranstehend (Thermolyse von **3a**) aufgearbeitet; Ausbeute: 0.10 g (20%) **8b**; gelbe Kristalle, mp 106–108°C (*E/Z*-Gemisch, keine weitere Auftrennung möglich), und 0.21 g (42%) **7b**, farblose Kristalle, mp 150–151°C.

(b) *In Tetralin:* **3b** (0.50 g, 1.98 mmol) wird in wasserfreiem Tetralin (10 mL) unter N₂-Atmosphäre 1 h auf +200°C erhitzt und wie voranstehend (Thermolyse von **3a**) aufgearbeitet; Ausbeute: 0.07 g (14%) **8b**, mp 106–108°C (*E/Z*-Gemisch), und 0.35 g (70%) **7b**, mp 150–151°C (EtOH).

Thermolyse von 3c zu 6-tert-Butyl-2-oxo-3-phenyl-2H-1-benzopyran (7c) und 3-Benzyliden-5-tert-butyl-2-oxo-2,3-dihydro-1-benzofuran (8c):

(a) *In der Schmelze:* **3c** (0.56 g, 2.01 mmol) wird unter N₂-Atmosphäre 30 min auf +190°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird wie voranstehend (Thermolyse von **3a**) aufgearbeitet; Ausbeute: 0.15 g (27%) **8c**, gelbliche Kristalle, mp 94–96°C (*E/Z*-Gemisch), und 0.21 g (38%) **7c**, farblose Kristalle, mp 84–85°C (*i*-PrOH).

(b) *In Tetralin:* **3c** (0.56 g, 2.01 mmol) wird in wasserfreiem Tetralin (10 mL) unter N₂-Atmosphäre auf +200°C erhitzt und wie voranstehend (Thermolyse von **3a**) aufgearbeitet; Ausbeute: 0.12 g (22%) **8c**, mp 94–96°C (*E/Z*-Gemisch), und 0.28 g (50%) **7c**, mp 84–85°C (*i*-PrOH).

Photolyse von 3a zu 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-1-phenylethin (9a) und 5-Methyl-2-phenyl-1-benzofuran (10a):

3a (0.47 g, 2.00 mmol) wird in wasserfreiem CH₃CN (150 mL) unter N₂-Atmosphäre 20 min belichtet (Umlaufapparat aus Duranglas, wassergekühlter Quarztauschsacht, HPK/125 W/Hochdruckbrenner Fa. Phillips, Duran-Filter). Danach wird das Solvens unter Vakuum abdestilliert und der Rückstand durch Chromatographie (SiO₂, Eluens CHCl₃) aufgearbeitet. Man erhält 0.05 g (12%) **10a**, farblose Kristalle, mp 125–126°C (EtOH), und 0.34 g (81%) **9a**, farblose Kristalle, mp 67–68°C (EtOH).

Führt man die Belichtung (Ansatz wie oben) 1 h durch, so erhält man 0.26 g (63%) **10a**, mp 125–126°C (EtOH), und 0.09 g (22%) **9a**, mp 67–68°C (EtOH).

Photolyse von 3b zu 2-(2-Hydroxy-5-methoxyphenyl)-1-phenylethin (9b) und 5-Methoxy-2-phenyl-1-benzofuran (10b):

3b (0.50 g, 1.98 mmol) wird in wasserfreiem CH₃CN (150 mL) unter N₂-Atmosphäre 35 min belichtet (Apparatur wie voranstehend). Nach analoger Aufarbeitung erhält man 0.20 g (45%) **10b**, farblose Kristalle, mp 129–130°C (EtOH), und 0.14 g (32%) **9b**, farblose Kristalle, mp 78–79°C (EtOH).

Photolyse von 3c zu 2-(5-tert-Butyl-2-hydroxyphenyl)-1-phenylethin (9c) und 5-tert-Butyl-2-phenyl-1-benzofuran (10c):

3c (0.56 g, 2.01 mmol) wird in wasserfreiem CH₃CN (150 mL) unter N₂-Atmosphäre 25 min belichtet (Apparatur wie voranstehend). Nach analoger Aufarbeitung erhält man 0.03 g (6%) **10c**, farblose Kristalle, mp 102–103°C (EtOH), und 0.39 g (78%) **9c**, farbloses Öl.

Thermolyse von 3f zu 6-Methyl-3-phenyl-2-chinolon (12a) und 1-Phenyl-2-(2-trichloracetyl-amino-5-methylphenyl)ethin (13a):

3f (0.50 g, 1.31 mmol) wird unter N₂-Atmosphäre in wasserfreiem Tetralin (10 mL) 6 h bei +150°C erhitzt. Nach Abdestillation des Solvens unter Vakuum wird der Rückstand¹⁵ an SiO₂ chromatographiert: CH₂Cl₂ eluiert 0.14 g (30%) **13a**, farblose Kristalle, mp 83–84°C (Cyclohexan); Et₂O eluiert 0.10 g (39%) **12a**, mp 218–219°C (EtOH).

Thermolyse von 3g zu 6-tert-Butyl-3-phenyl-2-chinolon (12b) und 1-Phenyl-2-(2-trichloracetyl-amino-5-tert-butylphenyl)ethin (13b):

3g (0.50 g, 1.18 mmol) wird unter N₂-Atmosphäre in wasserfreiem Tetralin (10 mL) 6 h bei +150°C erhitzt. Aufarbeitung¹⁵ wie voranstehend (Thermolyse von **3f**) ergibt aus der Dichlormethan-Fraktion 0.12 g (30%) **13b**, farblose Kristalle, mp 124–125°C (Cyclohexan), aus der Diethylether-Fraktion 0.15 g (54%) **12b**, farblose Kristalle, mp 221–222°C (EtOH). Durch weitere Elution mit EtOAc werden 0.08 g (16%) **3g**, mp 196–198°C, zurückgewonnen.

Thermolyse von 3h zu 6,7-Dimethyl-3-phenyl-2-chinolon (12c) und 1-Phenyl-2-(2-trichloracetyl-amino-4,5-dimethylphenyl)ethin (13c):

3h (0.25 g, 0.63 mmol) wird unter N₂-Atmosphäre in wasserfreiem Tetralin (10 mL) 6 h bei +150°C erhitzt. Aufarbeitung¹⁵ wie voranstehend (Thermolyse von **3f**) ergibt aus der Dichlormethan-Fraktion 0.07 g (30%) **13c**, farblose Kristalle, mp 119–120°C (EtOH), aus der Diethylether-Fraktion 0.09 g (60%) **12c**, farblose Kristalle, mp 244–245°C (*i*-PrOH).

Photolyse von 3f zu 13a:

3f (0.50 g, 1.31 mmol) wird in wasserfreiem CH₃CN (150 mL) unter N₂-Atmosphäre 15 min belichtet (Apparatur wie bei Photolyse von **3a**). Das Solvens wird unter Vakuum abdestilliert und der Rückstand durch Chromatographie (SiO₂, Eluens Et₂O) gereinigt; Ausbeute: 0.39 g (84%) **13a**; farblose Kristalle, mp 83–84°C (Cyclohexan).

Photolyse von 3g zu 13b:

3g (0.50 g, 1.18 mmol) wird in wasserfreiem CH₃CN (150 mL) unter N₂-Atmosphäre 20 min belichtet (Apparatur wie bei Photolyse von **3a**). Aufarbeitung wie voranstehend (Photolyse von **3f**) ergibt 0.39 g (83%) **13b**, farblose Kristalle, mp 124–125°C (Cyclohexan).

Photolyse von 3h zu 13c:

3h (0.25 g, 0.63 mmol) wird in wasserfreiem CH₃CN (150 mL) unter N₂-Atmosphäre 20 min belichtet (Apparatur wie bei Photolyse von **3a**). Aufarbeitung wie voranstehend (Photolyse von **3f**) ergibt 0.19 g (82%) **13c**, farblose Kristalle, mp 119–120°C (EtOH).

Unabhängige Synthese von 7a:

Die Lösung von 2-Hydroxy-5-methylbenzaldehyd¹⁶ (1.36 g, 10.0 mmol) und Phenylsessigsäurechlorid (3.09 g, 20.0 mmol) in wasserfreiem Aceton (100 mL) wird mit wasserfreiem K₂CO₃ (5.00 g) versetzt und 5 h unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Danach destilliert man das Solvens unter Vakuum ab, versetzt den Rückstand mit Eiswasser (100 mL), saugt ab und kristallisiert aus EtOH um; Ausbeute: 1.70 g (72%) **7a**; farblose Kristalle, mp 149–150°C (EtOH); Identifikation durch Misch-Schmelzpunkt und spektroskopische Daten.

Unabhängige Synthese von 8a:

5-Methyl-2-oxo-2,3-dihydro-1-benzofuran¹⁷ (**14**; 0.74 g, 5.00 mmol), Benzaldehyd (0.53 g, 5.00 mmol) und wasserfreies NEt₃ (0.50 g, 5.00 mmol) werden 1 h auf +100°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird in CH₂Cl₂ (30 mL) aufgenommen und durch Chromatographie (SiO₂, Eluens CH₂Cl₂) aufgearbeitet; Ausbeute: 0.37 g (64%) **8a** (*E/Z*-Gemisch); gelbe Kristalle, mp 103–106°C; Identifikation durch spektroskopische Daten.

Unabhängige Synthese von 10a:

2-Iod-5-methylphenol¹⁸ (**15**; 0.47 g, 2.00 mmol) und Kupfer(I)phenylacetylid¹⁹ (0.33 g, 2.00 mmol) werden in wasserfreiem DMF (20 mL) 15 h auf +120°C erhitzt. Danach wird das Solvens unter Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Et₂O (30 mL) aufgenommen und durch Chromatographie (SiO₂, Eluens Et₂O) aufgearbeitet; Ausbeute: 0.24 g (58%) **10a**; farblose Kristalle, mp 125–126°C (EtOH); Identifikation durch Misch-Schmelzpunkt und spektroskopische Daten.

Unabhängige Synthese von 12a:

N-(4-Methylphenyl)-2,3-dibrom-3-phenylpropionamid⁸ (**16**; 3.97 g, 10.0 mmol) und wasserfreies AlCl₃ (6.60 g, 50.0 mmol) werden in wasserfreiem PhCl (200 mL) 5 h auf +95°C erhitzt. Man destilliert das Solvens unter Vakuum ab und versetzt den Rückstand mit 2 N HCl von 0°C (150 mL). Man extrahiert mit CH₂Cl₂ (2 × 150 mL), trocknet die vereinigten Extrakte über MgSO₄, destilliert das Solvens unter Vakuum ab und reinigt den Rückstand durch Chromatographie (SiO₂, Eluens EtOAc/CHCl₃, 1:1). Man erhält 1.25 g (53%) **12a**, farblose Kristalle, mp 218–219°C (EtOH); Identifikation durch Misch-Schmelzpunkt und spektroskopische Daten.

Received: 16 August 1988; revised: 21 November 1988

(1) Eicher, T., Weber, L.J. *Top. Curr. Chem.* **1975**, 57, 1.

(2) West, R., Zecher, D.C., Tobey, S.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 168.

- (3) Die Umsetzung von **1** mit den *N*-ungeschützten Anilin-Derivaten **2i–k** führt (in mäßigen Ausbeuten) zu Trisanilino-cyclopropenyl-lum-Kationen (Konzmann, H., unveröffentlichte Versuche, Saarbrücken, 1986).
- (4) Bird, C.W., Harmer, A.F. *J. Chem. Soc. C* **1969**, 959.
- (5) Stephens, R.D., Castro, C.E. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3313.
- (6) In Analogie zu: Pulla Rao, P., Srimannarayana, G. *Synthesis* **1981**, 887.
- (7) In Analogie zu: Walter, R., Zimmer, H. *J. Heterocycl. Chem.* **1964**, *1*, 205.
- (8) Siehe dazu: Natarjan, M., Manimaran, T., Ramakrishnan, V.T. *Indian J. Chem. Sect. B* **1984**, *23*, 529.
- (9) Produktbildung über ein Ketencarben **X** erscheint wenig wahrscheinlich, da in Cyclohexanol die gleichen Thermolyse-Produkte entstehen wie in Tetralin und zusätzlich keine Abfangprodukte von **X** gefunden werden; vergleiche dazu: Eicher, T., Weber, J.L., Chatila, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1203.
- (10) Siehe dazu: Eicher, T., Lerch, D. *Tetrahedron Lett.* **1980**, 3751; Lerch, D. *Dissertation*, Dortmund, 1983.
- (11) Sepiol, J., Soulen, R.L. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3791.
- (12) Olson, W.T., Hipsher, H.F., Buess, C.M., Goodman, I.A., Hart, J., Lamneck, J.H., Gibbons, L.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2451.
- (13) Nach der allgemeinen Vorschrift in: *Org. Synth. Coll. Vol.* **5** **1973**, 1074.
- (14) Durch wiederholte Chromatographie (SiO_2 , Eluens CH_2Cl_2) und fraktionierende Kristallisation (EtOH) können die *E/Z*-Isomeren nicht vollständig getrennt, sondern lediglich bis zu einem Gehalt von ca. 90% angereichert werden; das Produkt vom mp 90–95°C ist ein 4:1-(*E/Z*)-Gemisch (Schneider, V., unveröffentlichte Versuche). *E/Z*-Zuordnung kann über die Korrelation mit 3-Benzyliden-2-oxo-2,3-dihydroindol (Coda, A.C., Invernizzi, A.G., Righetti, P.P., Tacconi, G., Gatti, G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 615) mit Hilfe der ^1H -NMR-Daten (Vinyl-H und *o*-Phenyl-H) erfolgen.
- (15) Der Rückstand zeigt im IR (KBr) eine Doppelbande bei 1725 und 1750 cm^{-1} . Da die Bande bei 1725 cm^{-1} nach der Chromatographie jeweils in den Produkten **13** wiedergefunden wird, sehen wir im Auftreten der Bande bei 1750 cm^{-1} vor der Chromatographie ein Indiz für das primäre Vorhandensein von Thermolyse-Produkten des Typs **19b**, die während der Chromatographie unter Abspaltung von Trichloressigsäure zu **12** hydrolysieren. Versuche der präparativen Isolierung von **19b** waren ohne Erfolg.
- (16) Casiraghi, G., Casnati, G., Puglia, G., Sartori, G., Terenghi, G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1980**, 1862.
- (17) Aubert, O., Augdahl, E., Berner, E. *Acta Chem. Scand.* **1952**, *6*, 433.
- (18) Suter, G.M., Schuetz, R.D. *J. Org. Chem.* **1951**, *16*, 1117.
- (19) Castro, C.E., Gaughan, E.J., Owsley, D.C. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 4071.