

Synthese und Reaktionen von 2,3-Diaryl- und 2,3-Dialkylcyclopropenonimininen

Theophil Eicher,* Richard Graf, Heinz Konzmann, Rigobert Pick

Fachbereich 13 Organische Chemie, Universität des Saarlandes, D-66 Saarbrücken 11, West Germany

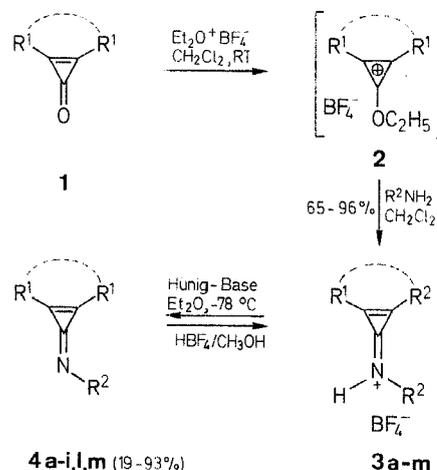
Synthesis and Reactions of 2,3-Diaryl- and 2,3-Dialkylcyclopropenone Imines

A series of 2,3-diaryl- and 2,3-dialkylcyclopropenone iminium cations **3a-m** and cyclopropenone imines **4a-i, l, m** is prepared. The ring-opening reactions of imines **4a, f, i** with some nucleophilic reagents (water, alcohols, pyridine) give rise to products **5-7,10,11,16,17,20**.

Im Gegensatz zur eingehend untersuchten Verbindungsklasse der Cyclopropenone ist über das chemische Verhalten von Cyclopropenonimininen wenig bekannt.¹⁻³ Wir haben nun eine Reihe von 2,3-Diaryl- und 2,3-Dialkyl-*N*-arylcyclopropenonimininen synthetisiert und durch ihre spektroskopischen und chemischen Eigenschaften charakterisiert.

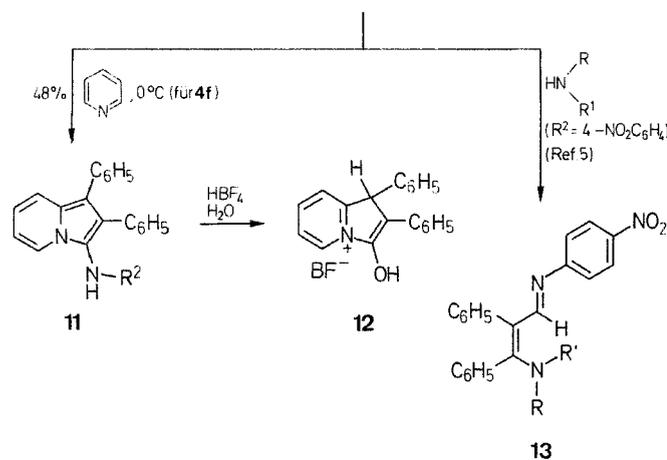
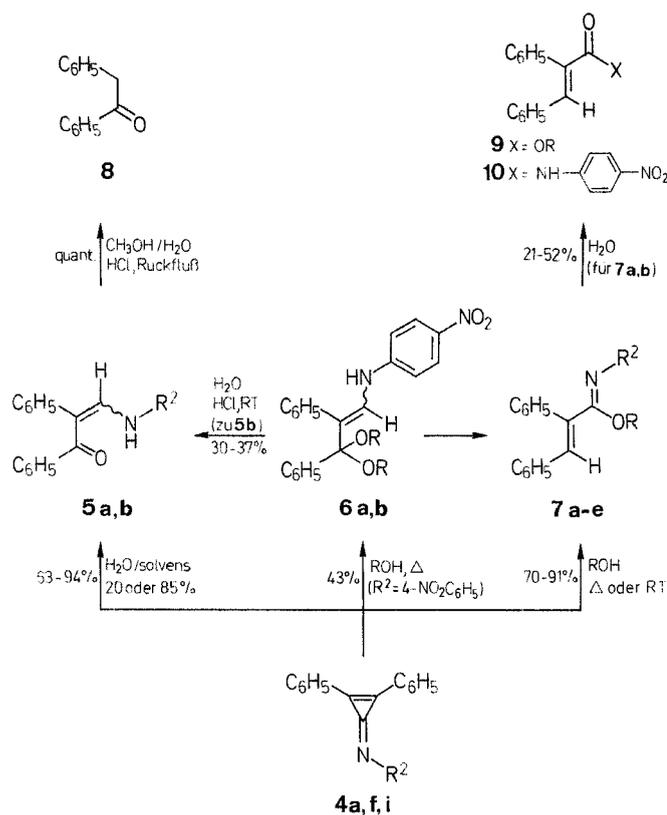
Zur Gewinnung von Cyclopropenonimininen (**4**) werden die Cyclopropenone **1a-e** mit Triethyloxoniumtetrafluorborat zu den 1-Ethoxycyclopropenyl-Kationen **2** alkyliert und diese *in situ* mit primären Aminen umgesetzt.⁴ Man erhält in hohen Ausbeuten *N*-substituierte Cyclopropenonimininium-Kationen (**3a-m**; IR-Spektren: Absorptionen bei ≈ 3275 und ≈ 1900 cm^{-1}), die durch Hünig-Base (Diisopropylethylamin) in Ether zu den Cyclopropenonimininen (**4**) deprotoniert werden (Schema A). Die Cyclopropenonimine (**4**) sind gelbe Verbindungen (UV-Spektren: $\lambda_{\text{max}} \approx 350$ nm), die sich – mit Ausnahme der *N*-(4-nitrophenyl) substituierten Vertreter **4f-h** und **4l, m** – schon bei Raumtemperatur zersetzen und durch ihre spektralen Daten (s. Tabelle), insbesondere ihre intensiven Absorptionen im IR-Spektrum bei ≈ 1840 und ≈ 1600 cm^{-1} (gekoppelte Schwingungen des Cyclopropenonimin-Systems¹) und ihren massenspektrometrischen Zerfall (Cycloreversion des Molekülions zu Alkin- und Isocyanid-Fragment-Ionen analog zur Decarbonylierung von Cyclopropenonen¹), ausgewiesen sind.

Die ausgewählten 2,3-*N*-Triarylcyclopropenonimine **4a, f, i** geben mit Nucleophilen (Wasser, Alkoholen, Aminen) eine Reihe von Ringöffnungsreaktionen, die auf dem ambident-elektrophilen Charakter der Dreiring-C-Atome von **4** beruhen und in Analogie zu den entsprechenden Reaktionen der Cyclopropenone¹⁻⁵ stehen (Schema B).



1, 2	R ¹ oder R ¹ ... R ¹	
a	C ₆ H ₅	
b	4-CH ₃ C ₆ H ₄	
c	4-(CH ₃) ₃ CC ₆ H ₄	
d	-(CH ₂) ₅ -	
e	CH ₃	
3, 4	R ¹ oder R ¹ ... R ¹	R ²
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
b	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄
c	C ₆ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄
d	C ₆ H ₅	4-CF ₃ C ₆ H ₄
e	C ₆ H ₅	4-CNC ₆ H ₄
f	C ₆ H ₅	4-NO ₂ C ₆ H ₄
g	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-NO ₂ C ₆ H ₄
h	4-(CH ₃) ₃ CC ₆ H ₄	4-NO ₂ C ₆ H ₄
i	C ₆ H ₅	2-Pyrimidyl
j	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅
k	C ₆ H ₅	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁
l	-(CH ₂) ₅ -	4-NO ₂ C ₆ H ₄
m	CH ₃	4-NO ₂ C ₆ H ₄

Scheme A



5	R ²	6, 9	R
a	C ₆ H ₅	a	CH ₃
b	4-NO ₂ C ₆ H ₄	b	C ₂ H ₅
7	R ²	R	
a	4-NO ₂ C ₆ H ₄	CH ₃	
b	4-NO ₂ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	
c	C ₆ H ₅	CH ₃	
d	2-Pyrimidyl	C ₂ H ₅	
e	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	

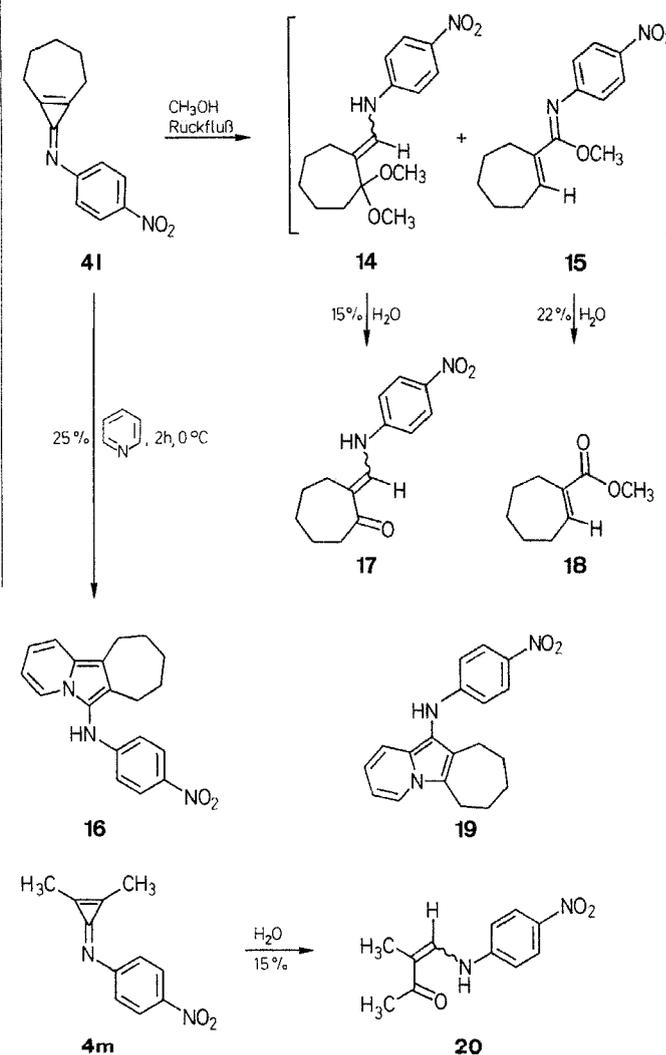
Schema B

So reagieren die Imine **4a, f** mit Wasser *via* C-2-Angriff unter Bildung der Enaminoketone **5a, b** [konstitutionell gesichert durch hydrolytischen Abbau von **5b** zu Desoxybenzoic (**8**)]. Mit Alkoholen (Methanol, Ethanol) reagiert **4f** *via* C-1- und C-2-Angriff unter Bildung der Enaminoacetale **6a, b** (nachgewiesen durch Hydrolyse zum Enaminoketon **5b**) und der Imidoester

7a, b (nachgewiesen durch Hydrolyse zu den Estern **9a, b** und dem Amin **10**). Die Imine **4a, i** dagegen liefern mit Alkoholen unter C-1-Angriff ausschließlich die Imidoester **7c, d**. Mit Pyridin reagiert lediglich das Imin **4f** in definierter Weise zu einem 1:1-Addukt, das durch Hydrolyse mit wäßriger Tetrafluorbor-säure in das (bereits bekannte⁶) 3-Hydroxyindolizinium-Salz **12** übergeführt werden kann und dem somit die Struktur eines 3-(4-Nitrophenylamino)indolizins **11** zukommen dürfte. Die unter ausschließlichem C-2-Angriff verlaufende Umsetzung von **4f** mit primären und sekundären Aminen ((über die wir schon früher⁵ berichtet haben) führt zu den vinylogenen Amidinen **13**.

Auch 2,3-Diaryl-*N*-alkylcyclopropenoniminium-Salze (z. B. **3j, k**) werden nach dem Syntheschema problemlos erhalten; die entsprechenden *N*-Alkylcyclopropenonimine (**4j, k**) konnten jedoch nicht in substantia isoliert, sondern lediglich *in situ* durch Abfangreaktion mit Alkoholen zu Imidoestern (z. B. **4j** mit Ethanol zu **7e**) nachgewiesen werden.

Die 2,3-Dialkylcyclopropenonimine **4l, m** zeigen analoge chemische Reaktionen; so reagiert **4l** bei der Alkoholyse zu **14/15** (nachgewiesen durch die Hydrolyse zu **17/18** unter den Aufarbeitungsbedingungen) und **4m** bei der Hydrolyse zu Verbindung **20**. **4l** bildet mit Pyridin ebenfalls ein 1:1-Addukt vom Indolizinium-Typ, das aufgrund der spektroskopischen Daten (siehe Tabelle) und der Analogie zu **11** die Struktur **16** eines 3-Aminoindolizins besitzen dürfte; um die Alternative **19** auszuschließen, laufen derzeit Versuche zur unabhängigen Synthese von **16**.



Schema C

2,3-Diarylcyclopropeniminium-Salze 3a–k:

Das 2,3-Diarylcyclopropenon **1a–e**⁷ (10.0 mmol) wird unter Stickstoff in wasserfreiem CH₂Cl₂ (10 mL) gelöst und unter Rühren mit Triethylxoniumtetrafluorborat⁸ (2.30 g, 12.0 mmol) versetzt. Nach ca. 20 min. ist **2** auskristallisiert. Zur Suspension wird in 15 min. unter Eiskühlung die Lösung des wasserfreien primärenamins in CH₂Cl₂ (11.0 mmol in 10 mL Solvens) getropft, **2** geht dabei in Lösung. Nach einigen Minuten beginnt das Iminium-Salz **3** auszukristallisieren. Man rührt 2 Stunden bei +20°C, saugt ab und wäscht mit wenig kaltem CH₂Cl₂. Aus der Mutterlauge kann durch Abdestillieren des Solvens im Vakuum und Digerieren des Rückstandes mit MeOH eine weitere Fraktion erhalten werden. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation gereinigt.

2,3-Diphenylcyclopropenimine 4a–i:

Zur intensiv gerührten Suspension von **3** (5.00 mmol) in wasserfreiem Et₂O (50 mL) wird bei –78°C unter Stickstoff Diisopropylethylamin (0.70 g, 5.42 mmol) in wasserfreiem Et₂O (20 mL) getropft. Es wird 2 h bei –78°C gerührt, auf 0°C erwärmt, unter Schutzgas vom Aminhydro-tetrafluorborat abfiltriert und dieses portionsweise mit kaltem wasserfreiem Et₂O (50 mL) gewaschen. Das Solvens und der Aminüberschuß wird bei –20°C im Vakuum abdestilliert und der Rückstand (wenn nicht anders angegeben) durch Tieftemperatur-Kristallisation aus Et₂O gereinigt. Die Imine **4** sind bei –30°C begrenzt haltbar.

2,3-Cyclohepteno-1-(4-nitrophenylamino)-cyclopropenylimtetrafluorborat (3l):

Die Lösung von 2,3-Cycloheptenocyclopropenon⁷ (1.22 g, 10.0 mmol) und Triethylxoniumtetrafluorborat⁸ (2.30 g, 12.0 mmol) in wasserfreiem CH₂Cl₂ (10 mL) wird unter Stickstoff 20 min bei +20°C gerührt und anschließend mit einer Lösung von 4-Nitroanilin (1.38 g, 10.0 mmol) in CH₂Cl₂ (75 mL) versetzt. Nach 2 h Rühren bei +20°C

wird das auskristallisierte Produkt abfiltriert. Aus der Mutterlauge können weitere 1.00 g durch Abdestillieren des Solvens im Vakuum und Digerieren des Rückstandes mit MeOH (20 mL) erhalten werden. Nach Umkristallisation aus MeOH werden 2.96 g (90%) **3l** in farblosen Kristallen isoliert (s. Tabelle).

2,3-Dimethyl-1-(4-nitrophenylamino)-cyclopropenylimtetrafluorborat (3m):

Die Lösung von 2,3-Dimethylcyclopropenon⁷ (0.82 g, 10.0 mmol) und Triethylxoniumtetrafluorborat⁸ (2.30 g, 12.0 mmol) in wasserfreiem CH₂Cl₂ (10 mL) wird 20 min bei +20°C gerührt. Anschließend wird bei 0°C die Suspension von 4-Nitroanilin (1.38 g, 10.0 mmol) in CH₂Cl₂ (30 mL) unter Rühren zugegeben. Das Amin geht in Lösung, das Produkt kristallisiert aus. Nach 2 h Rühren bei 0°C wird abgesaugt und aus 2-Propanol umkristallisiert. Ausbeute 2.03 g (70%) **3m**; farblose Kristalle (s. Tabelle).

N-(4-Nitrophenyl)-2,3-cycloheptenocyclopropenimin (4l):

Die intensiv gerührte Suspension von **3l** (1.65 g, 5.00 mmol) in wasserfreiem MeOH (20 mL) wird unter Stickstoff bei –30°C mit Diisopropylethylamin (0.65 g, 5.00 mmol) versetzt. Das Iminium-Salz geht in Lösung, danach kristallisiert das Imin aus. Es wird 1 h bei –30°C gerührt, abgesaugt und mit kaltem MeOH (5 mL) gewaschen. Ausbeute 1.08 g (89%) **4l**; hellgelbe Kristalle (siehe Tabelle).

Da durch Tieftemperatur-Kristallisation kein analysenreines Produkt erhalten werden kann, wird **4l** zur analytischen Charakterisierung in **3l** übergeführt. Dazu wird **4l** (0.24 g, 1.00 mmol) in CH₃OH (5 mL) gelöst, mit 40%iger wäßriger Tetrafluoroborsäure (10 mL) versetzt und 12 h bei +20°C gerührt. Es kristallisieren 0.31 g (94%) **3l** mit Schmp. 213–215°C aus.

Tabelle. Darstellung und spektroskopische Daten der Verbindungen **3–7**, **10**, **11**, **16**, **17**, **20**

Produkt	Ausbeute (%) Schmp. (°C) ^a (umkrist. aus)	Summenformel ^b (Molmasse)	IR (KBr) ^c ν (cm ⁻¹)	UV (CH ₃ CN) ^d λ_{\max} (nm) (lg ϵ)	¹ H-NMR (Solvens) ^e δ , J (Hz)	MS ^f (70 eV) m/z (Intensität in %)
3a	95 241–243 (Zers.) (MeOH)	C ₂₁ H ₁₆ BF ₄ N (369.2)	3275, 1900, 1120–1000	— ^k	(DMSO- <i>d</i> ₆): 7.4–8.1 (m, 13H); 8.35–8.55 (m, 2H)	— ^g
3b	94 216–218 (MeOH)	C ₂₂ H ₁₈ BF ₄ N (383.2)	3290, 1900, 1130–1000	— ^k	(DMSO- <i>d</i> ₆): 2.45 (s, 3H); 7.6–8.1 (m, 12H); 8.25–8.55 (m, 2H)	— ^g
3c	78 202–204 (MeOH)	C ₃₂ H ₁₈ BF ₄ NO (399.2)	3280, 1900, 1130–1000	— ^k	(DMSO- <i>d</i> ₆): 3.85 (s, 3H); 7.18, 7.50 (d, <i>J</i> = 8, 2H); 7.65–8.1 (m, 8H); 8.25, 8.55 (m, 2H)	— ^g
3d	86 255–257 (MeOH)	C ₂₂ H ₁₅ BF ₇ N (437.2)	3290, 1900, 1120–1070	— ^k	(DMSO- <i>d</i> ₆): 7.6–8.15 (m, 12H); 8.35–8.6 (m, 2H)	— ^g
3e	92 222–224 (MeOH)	C ₂₂ H ₁₅ BF ₄ N ₂ (394.2)	3260, 2240, 1900, 1110– 1030	— ^k	(DMSO- <i>d</i> ₆): 7.3–8.2 (m, 12H); 8.3–8.65 (m, 2H)	— ^g
3f	95 251–253 (MeOH)	C ₂₁ H ₁₅ N ₂ O ₂ BF ₄ (414.2)	3260, 1890, 1090–1070	— ^k	(DMSO- <i>d</i> ₆): 7.70 (s, 3H); 6.62, 7.96 (d, <i>J</i> = 7, 2H); 8.0–8.1 (m, 4H)	— ^g
3g	96 291–293 (MeOH)	C ₂₃ H ₁₉ N ₂ O ₄ BF ₄ (474.2)	3270, 1895, 1090–1060	— ^k	(DMSO- <i>d</i> ₆): 2.43 (s, 6H); 7.48, 7.87 (d, <i>J</i> = 8, 4H); 6.63, 7.96 (d, <i>J</i> = 9, 2H)	— ^g
3h	85 255–257 (MeOH)	C ₂₉ H ₃₁ N ₂ O ₂ BF ₄ (526.4)	3260, 1890, 1110–1090	— ^k	(CDCl ₃): 1.39, 1.43 (s, Zus. 18H); 7.62, 7.65 (d, <i>J</i> = 9, 2H); 7.75, 8.33 (d, <i>J</i> = 7, 4H); 11.53 (s, 1H)	— ^g
3i	80 235–237 (Zers.) (MeOH)	C ₁₉ H ₁₄ BF ₄ N ₃ (371.1)	3220, 1900, 1140–980	— ^k	(DMSO- <i>d</i> ₆): 6.7–7.25 (m, 7H); 7.6–7.9 (m, 4H); 8.07 (d, <i>J</i> = 7, 2H)	— ^g
3j	89 157–158 (MeOH)	C ₂₂ H ₁₈ BF ₄ N (383.2)	3290, 1905, 1130–1000	— ^k	(DMSO- <i>d</i> ₆): 7.2–7.95 (m, 3H); 8.15 (d, <i>J</i> = 6, 2H); 8.0–8.7 (m, 4H); 11.3 (m, 1H)	— ^g
3k	65 193–194 (MeOH)	C ₂₁ H ₂₂ BF ₄ N (375.2)	3270, 1905, 1120–1040	— ^k	(DMSO- <i>d</i> ₆): 1.2–2.3 (m, 11H); 7.6–7.95 (m, 6H); 8.05–8.45 (m, 4H)	— ^g

Tabelle. (Fortsetzung)

Pro- dukt	Ausbeute (%) Schmp. (°C) ^a (umkrist. aus)	Summenformel ^b (Molmasse)	IR (KBr) ^c ν (cm ⁻¹)	UV (CH ₃ CN) ^d λ_{max} (nm) (lg ϵ)	¹ H-NMR (Solvens) ^e δ , J (Hz)	MS ^f (70 eV) m/z (Intensität in %)
3l	234–235 (Zers.) (MeOH)	C ₁₄ H ₁₅ BF ₄ N ₂ O ₄ (330.1)	3285, 1920, 1120–1040	k	(DMSO- <i>d</i> ₆): 1.6–2.2 (m, 6H); 2.85–3.4 (m, 4H); 7.60, 8.38 (d, $J = 8$, 2H); 12.9 (s, br, 1H)	– ^g
3m	214–215 (Zers.) (<i>i</i> -PrOH)	C ₁₁ H ₁₁ BF ₄ N ₂ O ₂ (290.1)	3260, 1910, 1110–1030	– ^k	(DMSO- <i>d</i> ₆): 2.68, 2.85 (s, 3H); 7.58, 8.37 (d, $J = 10$, 2H); 12.7 (s, br, 1H)	– ^g
4a	66 103–105 (Zers.)	C ₂₁ H ₁₅ N ^j (281.3)	1850/1810, 1610	265 (4.25), 300 (4.16), 350 (3.74)	(CDCl ₃): 7.2–7.9 (m, 11H); 8.20 (m, 4H)	281 (10, M ⁺), 178 (100), 152 (6), 114 (6), 105 (21), 103 (5), 77 (21), 51 (16)
4b	30 124–125 (Zers.)	C ₂₂ H ₁₇ N ^j (295.3)	1830, 1600	267 (4.27), 284 (4.20), 352 (3.65)	(CDCl ₃): 2.38 (s, 3H); 7.3–7.9 (m, 10H); 8.2 (m, 4H)	295 (14, M ⁺), 178 (100), 152 (11), 117 (3), 114 (24), 90 (7), 77 (7), 72 (56), 59 (23), 51 (10), 44 (35)
4c	19 92–94 (Zers.)	C ₂₂ H ₁₄ NO ^j (311.3)	1835, 1620	275 (4.25), 295 (4.20), 350 (3.50)	(CDCl ₃): 3.90 (s, 3H); 7.15 (d, $J = 6$, 2H), 7.7 (m, 8H); 8.2 (m, 4H)	311 (6, M ⁺), 178 (100), 152 (11), 129 (7), 114 (35), 86 (12), 77 (9), 74 (17), 72 (69), 70 (8), 59 (21), 44 (67)
4d	56 143–144 (Zers.)	C ₂₂ H ₁₄ F ₃ N ^j (349.3)	1855/1830, 1605	252 (4.33), 289 (4.37), 345 (3.90)	(CDCl ₃): 7.23 (d, $J = 8$, 2H); 7.5–7.7 (m, 10H); 8.1 (m, 2H)	349 (9, M ⁺), 178 (110), 122 (19), 114 (16), 105 (64), 86 (11), 77 (37), 51 (19), 45 (40), 44 (36), 43 (31), 41 (10)
4e	70 121–123 (Zers.)	C ₂₂ H ₁₄ N ^j (306.4)	2220, 1840/1800, 1590	258 (4.15), 303 (4.42), 350 (3.90)	(CDCl ₃): 7.19 (d, $J = 8.5$, 2H); 7.5–7.7 (m, 10H); 8.1 (m, 2H)	306 (9, M ⁺), 178 (100), 176 (15), 152 (12), 128 (8), 76 (5), 51 (6)
4f	91 157–158 (MeOH)	C ₂₁ H ₁₄ N ₂ O ₂ (326.3)	1835, 1600	297 (3.81), 308 (3.79), 358 (3.81)	(CDCl ₃): 7.15, 8.17 (d, $J = 8$, 2H); 7.4–8.1 (m, 10H)	326 (1, M ⁺), 178 (100), 152 (9), 126 (5), 89 (7), 76 (12)
4g	93 199–200 (MeOH)	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₂ (354.4)	1825, 1615	238 (4.41), 305 (4.31), 356 (4.42)	(CDCl ₃): 2.48 (s, 6H); 7.4–8.1 (m, 8H); 7.3, 8.23 (d, $J = 9$, 2H)	354 (1, M ⁺), 178 (6), 138 (78), 108 (43), 92 (42), 65 (100)
4h	85 174–176 (MeOH)	C ₂₀ H ₃₀ N ₂ O ₂ (438.6)	1835, 1610	239 (4.29), 321 (4.28), 356 (4.32)	(CDCl ₃): 1.38 (s, 18H); 7.45–8.0 (m, 8H); 7.15, 8.20 (d, $J = 8$, 2H)	438 (2, M ⁺), 290 (47), 275 (100), 245 (8), 130 (10), 102 (26), 57 (41)
4i ^h	65 101–102 (Zers.) (EtOH)	C ₁₀ H ₁₃ N ₃ · C ₂ H ₅ OH (283.3)	3420, 1865, 1605	250 (4.23), 285 (4.34), 337 (3.88)	(CDCl ₃): 1.24 (t, $J = 7$, 3H); 2.10 (s, 1H); 3.72 (q, $J = 7$, 2H); 6.95 (t, $J = 5$, 1H); 7.6 (m, 6H); 8.2 (m, 4H); 8.67 (d, $J = 5$, 2H)	283 (1, M ⁺), 178 (19), 105 (2), 45 (100), 43 (21)
4i	113–114 (Zers.)	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂ ^j (242.3)	1840, 1595, 755	234 (4.02), 362 (4.22)	(CDCl ₃): 1.90 (m, 6H); 2.80 (m, 4H); 7.20, 8.15 (d, $J = 9$, 2H)	242 (100, M ⁺), 241 (16), 199 (30), 195 (35), 181 (31), 153 (21), 79 (75), 77 (27), 76 (36), 65 (40), 63 (20), 52 (26), 50 (33), 43 (41), 39 (47)
4m	59–60 (Zers.)	C ₁₁ H ₁₀ NO ^j (202.1)	1855, 1600	235 (4.02), 361 (4.20)	(CDCl ₃): 2.47 (s, 6H); 7.20, 8.15 (d, $J = 9$, 2H)	202 (5, M ⁺), 114 (62), 72 (100), 70 (8), 44 (37), 43 (18), 42 (20), 41 (19), 39 (9)
5a	185–186 (Zers.) (Et ₂ O)	C ₂₁ H ₁₇ NO (299.4)	1620, 1570	220 (3.90), 286 (3.78), 294 (3.76)	(CDCl ₃): 6.4–7.6 (m)	299 (1, M ⁺), 297 (25), 180 (17), 179 (15), 178 (100), 105 (77), 89 (13), 77 (56), 51 (19)
5b	207–208 (Zers.) (Et ₂ O)	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O ₃ (344.4)	1640, 1570	250 (4.10), 400 (4.48)	(CDCl ₃): 7.1–7.4 (m, 12H); 7.57 (d, $J = 12$, 1H); 8.24 (d, $J = 9$, 2H); 12.32 (d, $J = 12$, 1H)	344 (73, M ⁺), 343 (100), 297 (18), 193 (13), 165 (12), 105 (49), 77 (48), 51 (11)
6a	165–166 (MeOH)	C ₂₃ H ₂₂ N ₂ O ₄ (390.4)	3330, 1650	270 (4.05), 335 (3.76)	(CDCl ₃): 3.25 (s, 6H); 6.81 (d, $J = 9$, 2H); 6.9–7.7 (m, 12H); 8.15 (d, $J = 9$, 2H)	390 (1, M ⁺), 358 (83), 357 (100), 327 (26), 311 (43), 191 (13), 178 (25), 165 (24), 105 (100), 91 (12), 77 (100)
7c	–	C ₂₂ H ₁₉ NO (313.4)	1660	– ^j	(CDCl ₃): 3.90 (s, 3H); 6.75 (s, 1H); 6.8–7.3 (m, 15H)	– ^j
7d	122–123 (EtOH)	C ₂₁ H ₁₉ N ₃ O (329.4)	1660	220 (4.27), 275 (4.12), 295 (4.31)	(CDCl ₃): 1.24 (t, $J = 7$, 3H); 4.45 (q, $J = 7$, 2H); 6.68 (t, $J = 5$, 1H); 6.88 (s, 1H); 7.2–7.5 (m, 10H); 8.27 (d, $J = 5$, 2H)	329 (27, M ⁺), 300 (20), 273 (18), 270 (11), 253 (17), 252 (100), 224 (48), 179 (43), 178 (51), 122 (17), 79 (22)
7e	66–67 (EtOH)	C ₂₄ H ₂₃ NO (341.4)	1670	– ^j	(CDCl ₃): 1.32 (t, $J = 7$, 3H); 4.34 (q, $J = 7$, 2H); 4.68 (s, 2H); 6.70 (s, 1H); 7.2–7.4 (m, 15H)	– ^j

Tabelle. (Fortsetzung)

Pro- dukt	Ausbeute (%) Schmp. (°C) ^a (umkrist. aus)	Summenformel ^b (Molmasse)	IR (KBr) ^c ν (cm ⁻¹)	UV (CH ₃ CN) ^d λ_{\max} (nm) (lg ϵ)	¹ H-NMR (Solvens) ^e δ , J (Hz)	MS ^f (70 eV) m/z (Intensität in %)
10	205–206 (<i>i</i> -PrOH)	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O ₂ (344.4)	3160, 1665	270 (3.90), 295 (4.10)	(CDCl ₃): 7.2–7.6 (m, 12H); 7.69 (s, 1H); 8.23 (d, J = 9, 2H); 11.1 (s, br, 1H)	344 (5, M ⁺), 207 (48), 179 (100), 178 (49), 152 (6), 77 (9), 51 (8)
11	179–181 (Zers.) (Petrolether)	C ₂₆ H ₁₉ N ₃ O ₂ (405.4)	3365, 1605	275 (4.20), 350 (4.10), 382 (4.20)	(CDCl ₃): 6.5–6.8 (m, 4H); 7.1–7.4 (m, 12H); 8.0–8.2 (m, 3H)	405 (100, M ⁺), 375 (32), 359 (27), 283 (19), 178 (26), 105 (19), 78 (25), 43 (20), 42 (13), 41 (23), 39 (13)
16	172–173 (EtOH)	C ₁₉ H ₁₆ N ₃ O ₂ (321.4)	3335, 1600	244 (4.38), 303 (3.52), 385 (4.07)	(CDCl ₃): 1.80 (m _c , 6H); 2.60 (m _c , 2H); 3.00 (m _c , 2H); 5.95 (s, 1H); 6.5 (m, 2H); 6.52 (d, J = 9, 2H); 7.5 (m, 1H); 7.8 (m, 1H); 8.02 (d, J = 9, 2H)	321 (34, M ⁺), 291 (80), 275 (13), 149 (14), 123 (13), 111 (13), 109 (12), 97 (17), 95 (28), 91 (22), 86 (30), 84 (63), 69 (83), 57 (61), 49 (100), 43 (94), 41 (61), 39 (26)
17	191–192 (EtOH)	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₃ (260.3)	3180, 1645	240 (3.58), 297 (3.60), 320 (3.58)	(CDCl ₃): 1.70 (m _c , 6H); 2.50 (m _c , 4H); 7.00 (d, J = 9, 2H); 7.20 (s, 1H); 8.15 (s, J = 9, 2H); 11.5 (s, br, 1H)	260 (98, M ⁺), 190 (30), 177 (100), 175 (21), 164 (30), 151 (31), 149 (20), 131 (21), 130 (47), 129 (40), 123 (44), 107 (21), 96 (25), 95 (73), 77 (28), 67 (50), 55 (47), 44 (86), 41 (50), 39 (28)
20	229–231 (EtOH)	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₃ (220.2)	3340, 1660, 1515	267 (3.70), 281 (4.00), 367 (4.38)	(CDCl ₃): 2.16, 2.92 (s, 3H); 7.25 (d, J = 9, 2H); 7.57 (s, 1H); 8.15 (d, J = 9, 2H)	220 (65, M ⁺), 205 (27), 159 (71), 138 (29), 131 (21), 130 (48), 65 (41), 49 (22), 43 (100), 39 (30)

^a Die Schmelzpunkte sind mit dem Apparat nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt und nicht korrigiert.

^b Die Mikroanalysen der erhaltenen Produkte stimmen mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C \pm 0.3, H \pm 0.3, N \pm 0.3.

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

^d UV/VIS-Spektren: Spektralphotometer DMS 80 (Fa. Varian Associates).

^e ¹H-NMR-Spektren: Gerät WP 80 (Fa. Bruker), standardisiert gegen TMS_{int}.

^f Massenspektren: Gerät MAT 311 (Fa. Varian Associates).

^g Auf eine Angabe der Massenspektren der Salze **3** wird verzichtet, da lediglich die Massenzahlen und Fragmentierungsschemata der entsprechenden Imine **4** registriert werden.

^h Liegt als 1:1-Kristallsolvat mit Ethanol vor.

ⁱ Von den Verbindungen **7** wurden UV-Spektrum und Massenspektrum lediglich von **7d** aufgenommen, s. Lit.¹².

^j Die Imine **4a–e**, **l**, **m** ergaben infolge ihrer Zersetzlichkeit keine zufriedenstellenden Analysenwerte. Sie wurden durch Behandlung mit HBF₄ (siehe Darstellung von **3l**, **m**) als die entsprechenden Verbindungen **3** mikroanalytisch charakterisiert⁹.

^k Auf eine Wiedergabe der (uncharakteristischen) UV/VIS-Spektren der Salze **3** wird verzichtet.

N-(4-Nitrophenyl)-2,3-dimethylcyclopropenonimin (**4m**):

Die Suspension von **3m** (1.45 g, 5.00 mmol) in wasserfreiem MeOH (20 mL) wird bei –78°C unter Rühren mit Diisopropylethylamin (0.65 g, 5.00 mmol) versetzt. Bei langsamem Erwärmen auf –10°C entsteht eine klare gelbe Lösung, aus der bei erneutem Abkühlen auf –78°C ein gelber Niederschlag ausfällt. Nach 1 h wird abgesaugt und mit kaltem MeOH (5 mL) gewaschen. Ausbeute 0.30 g (30%) **4m**; gelbe Kristalle (s. Tabelle).

Da durch Tieftemperatur-Kristallisation kein analysenreines Produkt erhalten werden kann, wird **4m** zur analytischen Charakterisierung analog der Umsetzung von **4l** zu **3l** in **3m** übergeführt. Ausbeute 0.28 g (96%) **3m**; Schmp. 212–213°C.

Hydrolyse des Imins **4a** zu 1,2-Diphenyl-3-phenylaminopropen-1-on (**5a**):

Das Imin **4a** (0.28 g, 1.00 mmol) wird in einem CH₂Cl₂/H₂O-Gemisch (10 mL/25 mL) 12 h bei +20°C gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (20 mL) extrahiert und das Solvens aus den vereinigten und getrockneten (Na₂SO₄) organischen Phasen im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand kristallisiert beim Anreiben mit Et₂O. Ausbeute 0.28 g (94%) **5a**, Schmp. 184–186°C (Zers.) (s. Tabelle).

Hydrolyse des Imins **4f** zu 3-(4-Nitrophenyl)amino-1,2-diphenylpropen-1-on (**5b**):

Das Imin **4f** (0.65 g, 2.00 mmol) wird in einem 1,2-Dichlorethan/H₂O-Gemisch (25 mL/50 mL) 3 h unter intensivem Rühren auf +85°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird die wässrige Phase abgetrennt und mit CH₂Cl₂ (3 mL je 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet (Na₂SO₄) und die Solventien im Vakuum abdestil-

liert. Der Rückstand wird durch Chromatographie an Kieselgel mit CH₂Cl₂ gereinigt. Ausbeute 0.43 g (63%) **5b**; orangefarbene Kristalle (s. Tabelle).

Spaltung des Enaminoketons **5b**:

Das Enaminoketon **5b** (0.34 g, 1.00 mmol) wird in MeOH/H₂O (20 mL/20 mL) und konz. HCl (8 mL) 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wird mit verdünnter Natronlauge auf pH 8 eingestellt und mit CH₂Cl₂ (3 mL je 25 mL) extrahiert. Nach Trocknen (Na₂SO₄) werden die vereinigten organischen Phasen vom Solvens befreit. Der Rückstand wird über Kieselgel chromatographiert. CH₂Cl₂ eluiert (a) Desoxybenzoin (**8**), 0.20 g (100%) mit Schmp. 55–56°C. (b) 4-Nitroanilin, 0.13 g (94%) mit Schmp. 146–147°C.

Umsetzung des Imins **4f** mit Methanol:

Das Imin **4f** (1.63 g, 5.00 mmol) wird in wasserfreiem MeOH (50 mL) 12 h zum Sieden erhitzt. Die Kristallisation des Produkts wird danach durch Abkühlen auf 0°C vervollständigt. Ausbeute 0.84 g (43%) 3-(4-Nitrophenyl)amino-1,2-diphenylpropen-1-on-dimethylketal (**6a**); orangefarbene Kristalle (s. Tabelle).

Das nicht weiter auftrennbare Produktgemisch der Mutterlauge wird mit 50%iger HCl-Lösung (20 mL) versetzt. Es kristallisiert **5b** (0.52 g, 30%) in orangenen Nadeln mit Schmp. 206–208°C aus. Die Mutterlauge der Kristallisation von **5b** wird durch Zugabe von 2 N NaOH neutralisiert und mit CH₂Cl₂ (3 × 30 mL) extrahiert, die vereinigten Extrakte werden getrocknet (MgSO₄) und das Solvens im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird durch Chromatographie an Kieselgel mit CH₂Cl₂ in folgende Fraktionen getrennt:

- (*E*)-2,3-Diphenylacrylsäuremethylester (**9a**), 0.32 g (19%) mit Schmp. 76–77°C (2-Propanol) (Lit.⁹ Schmp. 75–76°C);
- (*E*)-2,3-Diphenylacrylsäure(4-nitrophenyl)amid (**10**)¹⁰, 0.04 g (2%) (s. Tabelle);
- 4-Nitroanilin, 0.12 g (18%) mit Schmp. 147–148°C (H₂O).

Umsetzung des Imins 4f mit Ethanol:

Das Imin **4f** (1.63 g, 5.00 mmol) wird in wasserfreiem EtOH (50 mL) 12 h unter Rückfluß erhitzt.¹¹ Es wird danach auf +20°C abgekühlt und mit 20%iger HCl-Lösung (20 mL) versetzt. Nach 1 h sind 0.65 g (37%) **5b** in orangen Nadeln mit Schmp. 203–205°C auskristallisiert. Die Mutterlauge wird im Vakuum zur Trockne gebracht und durch Chromatographie an Kieselgel mit CH₂Cl₂ aufgearbeitet.

Man erhält:

- (*E*)-2,3-Diphenylacrylsäureethylester (**9b**), 0.62 g (49%) mit Schmp. 34–35°C (Methanol) (Lit.¹² Schmp. 35–36°C);
- (*E*)-2,3-Diphenylacrylsäure(4-nitrophenyl)amid (**10**), 0.05 g (3%) (s. Tabelle);
- 4-Nitroanilin, 0.52 g (52%) mit Schmp. 146–148°C (H₂O).

Umsetzung des Imins 4a mit Methanol zu 2,3-Diphenyl-N-(phenyl)-imidoacrylsäuremethylester (7c):

Das Imin **4a** (0.56 g, 2.00 mmol) wird in wasserfreiem MeOH (75 mL) 12 h bei +20°C gerührt. Danach wird das Solvens im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und über eine kurze Kieselgel-Säure filtriert. Das nach Abdestillation des Solvens verbleibende Produkt wird durch Vakuumdestillation gereinigt. Ausbeute 0.56 g (90%) **7c**, Sdp. 200–204°C/0.1 Pa (s. Tabelle).¹³

Umsetzung des Imins 4i mit Ethanol zu 2,3-Diphenyl-N-(pyrimidyl)-imidoacrylsäureethylester (7d):

Das Imin **4i** (0.66 g, 2.00 mmol) wird in wasserfreiem EtOH (50 mL) 12 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Solvens im Vakuum abdestilliert und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (Eluens Et₂O) gereinigt. Ausbeute 0.46 g (70%) **7d**, farblose Kristalle (s. Tabelle).

N-Benzyl-(*E*)-2,3-diphenyl-imidoacrylsäureethylester (7e):

Das Salz **3j** (0.77 g, 2.00 mmol) wird in wasserfreiem EtOH (20 mL) bei 0°C unter Rühren mit Diisopropylethylamin (0.26 g, 2.00 mmol) versetzt, anschließend wird 2 h bei +20°C gerührt. Das Solvens wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit wasserfreiem Et₂O (30 mL) digeriert und vom ungelösten Diisopropylethylamin-hydrotetrafluoroborat 0.44 g (100%) abfiltriert. Aus der Et₂O-Lösung erhält man nach Abdestillation des Solvens im Vakuum 0.62 g (91%) **7e**, farblose Kristalle (s. Tabelle).

3-(4-Nitrophenylamino)-1,2-diphenylindolizin (11):

Das Imin **4f** (0.65 g, 2.00 mmol) wird bei 0°C unter Stickstoff 3 h in wasserfreiem Pyridin (30 mL) gerührt. Die Reaktionslösung wird mit H₂O (100 mL) verdünnt und mit Et₂O (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten Et₂O-Extrakte werden getrocknet (Na₂SO₄), das Solvens wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand wird aus Petrolether (40–65°C) umkristallisiert. Ausbeute 0.39 g (48%) **11**, gelbe Kristalle (s. Tabelle).

Umsetzung des Imins 4l mit Methanol:

Das Imin **4l** (1.21 g, 5.00 mmol) wird in wasserfreiem MeOH (50 mL) 2 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Solvens im Vakuum abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit CH₂Cl₂ chromatographiert. Man erhält:

- 1,2-Cyclohepteno-3-(4-nitrophenylamino)propen-1-on (**17**), 0.20 g (15%), orangegelbe Kristalle (s. Tabelle);
- 4-Nitroanilin, 0.16 g (22%) mit Schmp. 146–148°C (H₂O);
- Cyclohept-1-en-1-carbonsäuremethylester (**18**)¹⁴, 0.19 g (25%); farbloses Öl, identifiziert durch IR- und ¹H-NMR-Spektrum nach Lit.¹⁴.

1,2-Pentamethylen-3-(4-nitrophenylamino)indolizin (16):

Das Imin **4l** (1.21 g, 5.00 mmol) wird in wasserfreiem Pyridin (10 mL) 2 h bei 0°C gerührt. Man arbeitet wie vorstehend bei **11** auf und erhält 0.44 g (25%) **16**, gelbe Kristalle mit Schmp. 172–173°C (s. Tabelle).

Hydrolyse des Imins 4m zu 1,2-Dimethyl-3-(4-nitrophenylamino)propen-1-on (20):

Das Imin **4m** (0.40 g, 2.00 mmol) und Pyridin (30 mmol) werden 2 Tage bei +20°C gerührt. Danach verdünnt man mit H₂O (100 mL) und extrahiert mit Et₂O (3 × 50 mL). Die vereinigten Et₂O-Extrakte werden mit H₂O gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und im Vakuum vom Solvens befreit, der Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert. CH₂Cl₂ eluiert 0.06 g (14%) **20**, gelbe Kristalle (s. Tabelle).

Received: 27 February 1987; revised: 29 April 1987

- (1) Eicher, Th., Weber, L.J. *Top. Curr. Chem./Fortschr. Chem. Forsch.* **1975**, 57, 1.
- (2) Krebs, A., Günther, A., Versteyle, S., Schulz, S. *Tetrahedron Lett.* **1984**, 2333.
- (3) Inoue, G., Yasuda, G., Hoyi, T. *Chem. Lett.* **1976**, 1215.
Weiss, R., Hertel, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 223.
Seitz, G., Landau, A., Offermann, G. *Synthesis* **1984**, 686 und dort zitierte frühere Literatur.
- (4) Choi, S.K., Suk, W.K. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1981**, 83.
- (5) Diese Methodik hat sich bereits bei der Synthese anderer funktioneller Cyclopropenon-Derivate bewährt, s. Lit.¹.
- (6) Wadsworth, D.H., Bender, S.L., Smith, D.L., Luss, H.R. *Tetrahedron Lett.* **1981**, 3569.
- (7) Zur Darstellung der Cyclopropenone **1a–e** siehe die Literaturangaben in Lit.¹.
- (8) Meerwein, H., Heinz, G., Hofmann, P., Kroning, E., Pfeil, E. *J. Prakt. Chem.* **1937**, 147, 257.
- (9) Pfeiffer, P., Engelhardt, I., Alfuss, W. *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 467, 158.
- (10) Ein Vergleichsprodukt wurde nach dem in Lit.¹ angegebenen Verfahren (Umsetzung des (*E*)-2,3-Diphenylacrylsäurechlorids mit 4-Nitroanilin) dargestellt, es erwies sich als identisch mit **10** nach Schmelzpunkt sowie IR- und ¹H-NMR-Spektrum.
- (11) Da das Enaminoketal **6b** nicht in reiner Form isoliert werden konnte, wird durch Hydrolyse mit wässriger Salzsäure aufgearbeitet.
- (12) v. Braun, J., Manz, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1929**, 468, 258.
- (13) Der **7c** entsprechende Ethylester zeigt analoge Eigenschaften: Eicher, Th., Ehrhardt, H., Pelz, N. *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4353.
- (14) Brande, E.A., Forces, W.F., Evans, E.A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2202.