

Kathodische Reduktion von 2-Azido-2,4-pentadien-1-onen Elektrolytische Untersuchungen an Vinylaziden, 9. Mitt.

Bernd Geist und Dierk Knittel*

Institut für physikalische Chemie, Universität Hamburg,
D-2000 Hamburg 13, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 8. April 1987. Angenommen 16. Juni 1987)

Electrolytic Investigations of 2-Azido-2,4-pentadien-1-ones

Cathodic reduction of 2-azido-2,4-pentadien-1-ones under slightly protic conditions result in aminodienones, whereas under acetylating conditions only the methyl-N,N-diacetylaminodienoates could be prepared in reasonable yields. The low reduction potential of the N,N-diacetylaminodienones leads to a mixture of by-products. The N,N-diacetylaminodienoates were studied as a model of the reduction of the azidodienes at higher reduction potentials. Dimerisation, reduction of the double-bonds and elimination of the N,N-diacetylamino group are possible reactions. The mechanism of reduction under acetylating conditions is discussed.

(Keywords: Cathodic reduction; 2-Azido-2,4-pentadien-1-ones; 2-Amino-2,4-pentadien-1-ones and derivatives)

Einleitung

In vorherigen Arbeiten konnte gezeigt werden, daß Enazidoverbindungen sich kathodisch selektiv zu den entsprechenden Enaminen bzw. acetylierend zu N,N-Diacylenaminen reduzieren lassen. So konnten aus den α -Azidozimtsäureestern [1, 2] und den α -Azidoacrylsäureestern [3] in hoher Ausbeute die entsprechenden Enaminoderivate erhalten werden. Auch die 2-Aminopropenone [4] sind noch einfach darstellbar, während das niedrig liegende Reduktionspotential der 2-N,N-Diacetylpropenone deren einstufige Synthese verhindert.

Daher wurde anhand des 2-Azidopentadien-1-onsystems untersucht, ob solche multifunktionellen Azide noch dasselbe elektrochemische Verhalten wie die einfachen Enazide zeigen oder ob bevorzugt Reduktionen des ungesättigten Systems auftreten.

* Dzt. Anschrift: Deutsches Textilforschungszentrum, Frankenring 2, D-4150 Krefeld, Bundesrepublik Deutschland.

Die bei der Reduktion der Azidogruppe erwarteten 2-Amino-2,4-pentadien-1-enderivate, die sonst nur schwer darstellbar wären, sind nützliche Ausgangsprodukte für die Synthese von Hetero- und Carbocyclen [5].

Ergebnisse und Diskussion

Die cyclovoltametrischen Kurven der 2-Azido-2,4-pentadien-1-one (Abb. 1, s. Schema 1) weisen in Acetonitril (AN) mit Tetraethylammoniumbromid (TEAB) einen irreversiblen Peak (P1) im Bereich von -1.25 V auf, der auf der Reduktion der Azidogruppe mit anschließender sehr schneller Stickstoffabspaltung beruht [6] und zwei oder drei nicht näher untersuchten kathodischer liegenden Peaks (P2—P4, s. Tabelle 1). Nach dem Zusatz von Protonendonatoren oder Acetanhydrid als Abfänger für Radikalanionen beobachtet man für den ersten Peak entsprechend der *Randles-Sevcik*-Gleichung anhand des Anstiegs des Peakstroms auf nahezu den dreifachen Wert den Übergang vom Ein- zum Zweielektro-

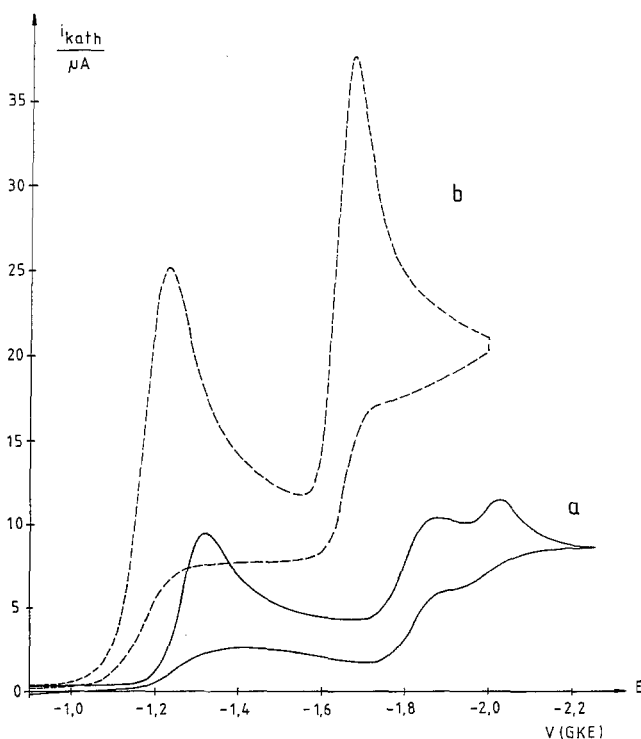


Abb. 1. Cyclovoltammogramm des Azidodiens **1d**, a $c = 2$ mM, $v = 100$ mV/s, HMDE; b Zusatz von 10 mM 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylphenol

$$\begin{array}{c}
 \text{Ph} \\
 | \\
 \text{R}^1 - \text{C} = \text{C} = \text{C}(\text{N}_3) - \text{C}(=\text{O})\text{R}^2 \\
 \downarrow + e^-, -\text{N}_2 \\
 \left[\text{Ph} - \text{C} = \text{C} = \text{C}(\text{N}^-) - \text{C}(=\text{O})\text{R}^2 \right] \xrightarrow{+e^-, +2\text{H}^+} \text{Ph} - \text{C} = \text{C} = \text{C}(\text{NH}_2) - \text{C}(=\text{O})\text{R}^1 \\
 \text{1a-e} \qquad \qquad \qquad \text{2a-e} \qquad \qquad \qquad \text{3a-e}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{1a: R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{OMe} \\
 \text{1b: R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{OMe} \\
 \text{1c: R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Me} \\
 \text{1d: R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{Me} \\
 \text{1e: R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{Dimer} \\
 \text{12}
 \end{array}
 \xrightarrow{\text{Ac}_2\text{O}} \left[\text{Ph} - \text{C} = \text{C} = \text{C}(\text{N}^-\text{Ac}) - \text{C}(=\text{O})\text{R}^2 \right] \xrightarrow{+e^-} \left[\text{Ph} - \text{C} = \text{C} = \text{C}(\text{N}^-\text{Ac}) - \text{C}(=\text{O})\text{R}^2 \right]$$

$\text{4a-e} \qquad \qquad \qquad \text{5a-e}$

$$\begin{array}{c}
 \text{5a-e} \xrightarrow{\text{Ac}_2\text{O}} \text{Ph} - \text{C} = \text{C} = \text{C}(\text{N}^-\text{Ac}) - \text{C}(=\text{O})\text{R}^2 \\
 \text{6a-e}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{5e} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Ph} - \text{C} = \text{C} = \text{C}(\text{NHAc}) - \text{C}(=\text{O})\text{R}^2 + \text{Ph} - \text{C} = \text{C} = \text{C}(\text{NH}_2) - \text{C}(=\text{O})\text{R}^2 \\
 \text{7a} \qquad \qquad \qquad \text{7b}
 \end{array}$$

nenprozeß. Ein typisches Cyclovoltammogramm zeigt Abb. 1 am Beispiel des 3-Azido-6,6-diphenyl-3,5-hexadien-2-ons (**1 c**). Hierbei wurde 2,5-Di-*t*-butyl-4-methylphenol als besonders effektiver Protonendonator zugesetzt, der in dem angewendeten Potentialbereich selbst nicht reduziert wird. Im kathodischeren Bereich des Cyclovoltammogramms beobachtet man unter diesen Bedingungen nur noch einen Peak, der der Reduktion des intermediär gebildeten 2-Aminodiens (Abb. 1, s. Schema 1) zugeordnet werden kann.

Tabelle 1. *Cyclovoltametrische Reduktion der Azidodiene 1 a—c in AN/TEAB: HMDE, $v = 100 \text{ mV/s}$, $c = 2 \text{ mmol/l}$*

	1 a	1 b	1 c	1 d	1 e
	– V(GKE)				
$E_{p,1}$	1.35	1.28	1.27	1.23	1.17
$E_{p,2}$	1.93	1.65	1.75	1.78	1.76
$E_{p,2a}$	—	—	1.68	1.62	—
$E_{p,3}$	2.01	1.78	1.97	1.93	1.92
$E_{p,4}$	2.08	1.98			

Sofern Acetanhydrid als Abfänger für Radikalanionen eingesetzt wird, erhält man ähnliche Cyclovoltammogramme wie beim Zusatz des Phenols. Aus diesen cyclovoltametrischen Kurven kann der Reduktionsmechanismus abgeleitet werden (s. Schema 1). Wie bei der Reaktion ohne Acetanhydridzusatz folgt dem Elektronentransfer eine sehr schnelle N_2 -Abspaltung zum Radikalanion **2 a—e**, das anschließend acetyliert wird. Da der Peakstrom nach dem Acetanhydridzusatz ansteigt, kann erst das hierbei erhaltene Zwischenprodukt **4 a—e** ein weiteres Elektron aufnehmen, um schließlich nach nochmaliger Acetylierung das Diacetylaminodien **6 a—e** zu ergeben. Somit erfolgt die kathodische Reduktion nach einem ECCEC-Mechanismus. Für die Reduktion unter protonierenden Bedingungen sind so weitreichende Aussagen nicht möglich, da hierbei der zweite Protonierungsschritt vor oder nach dem zweiten Elektronentransfer stattfinden kann; außerdem könnte bei den relativ hohen Säurekonzentrationen bei präparativen Elektrolysen schon dem ersten Ladungstransfer ein Protonierungsgleichgewicht vorgelagert sein [7]. Daher wären in diesem Falle weitere Aussagen über den Mechanismus nur mit aufwendigen kinetischen Messungen zu erhalten.

Die Ergebnisse der präparativen Elektrolysen beim 1. Reduktionspotential sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Unter protonierenden Bedingungen werden die 2-Amino-2,4-pentadien-1-one **3 a—e** in hohen Aus-

Tabelle 2. Reduktion der Azide **1a—e** zu den Amino- und *N,N*-Diacetylaminoverbindungen **3a—e** und **6a—e**

Edukt	AcOH-Zusatz — <i>E</i> ^a	Ausbeute ^b	Pro- dukt	Ac ₂ O-Zusatz — <i>E</i> ^a	Ausbeute ^b	Pro- dukt
1a	1.26	73 (77)	3a	1.25	77 (83)	6a
1b	1.26	77 (85)	3b	1.25	68 (74)	6b
1c	1.25	15 (88)	3c	1.25	— (39) ^c	6c
1d	1.20	56 (78)	3d	1.20	19 (27)	6d
1e	1.20	71 (89)	3e	1.00	— ^d	—

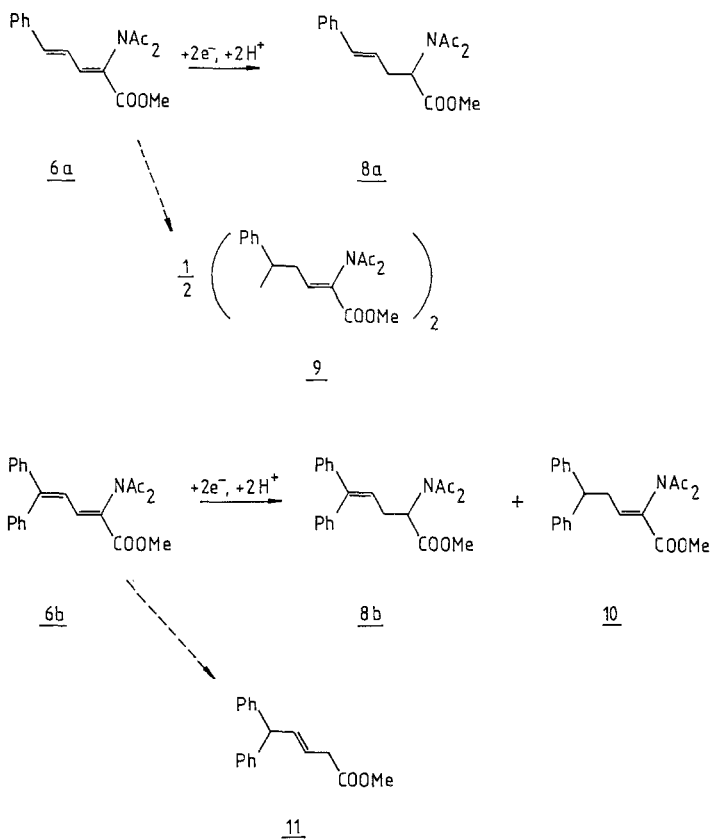
^a Elektrolysepotential in V gegen GKE^b Isolierte Ausbeuten, in Klammern chromatographische Ausbeuten, jeweils in % d. Th.^c Außerdem 10% (18%) des Dimers 12^d Statt dessen werden die Monoacetylverbindungen isoliert: **7a** (*Z*) 6% (9%); **7b** (*E*) 25% (55%).

beuten erhalten. Bei Elektrolysen unter acetylierenden Bedingungen erhält man nur noch die 2-Aminopentadiensäureester **3a—b** in guten Ausbeuten, da die *N,N*-Diacetylaminoketone **3c—e** beim Potential der Azidogruppenreduktion selbst schon reduziert werden können. Dementsprechend lassen sich die angegebenen Ausbeuten auch nur bei kleinen Umsätzen erzielen. Die Elektrolyse des Azidodiens **1c** ergab außerdem noch eine dimere Verbindung, während bei der kathodischen Reduktion des Triarylazidodiens **1e** nur die Monoacetylverbindungen **7a** und **7b** zu erhalten waren. Das hierfür nötige Proton wird wahrscheinlich während eines *Hofmann*-Abbaus vom Leitsalz abstrahiert. Die Struktur des *E*- und des *Z*-Isomers konnte mittels der vicinalen Kopplung zwischen dem Carbonylgruppenkohlenstoffatom C-1 und dem Wasserstoffatom H-3 zugeordnet werden [8]. Da hierbei zur Konformerenzuordnung beide Isomere nötig sind, wurde außerdem versucht, mittels der geminalen Kopplung zwischen den Atomen C-2 und H-3 die Zuordnung durchzuführen, da diese Kopplungen mit einem von *von Philipsborn* und Mitarb. angegebenen Inkrementsystem [9] berechnet werden können; jedoch war selbst mit Doppelresonanzexperimenten keine Zuordnung der Signale der ¹³C-2-Satelliten möglich.

Elektrolysen beim zweiten Reduktionspotential: Elektrolysen bei kathodischeren Potentialen ergeben meist komplexe und nicht mehr trennbare Reduktionsgemische, egal ob die Azidodiene direkt beim zweiten Potential reduziert werden oder ob Aminodiene bzw. *N,N*-Diacetylaminodiene elektrolysiert werden. Als Modell für die Reduktion bei diesem

Potential wurden die N,N-Diacetylaminooester **6a** und **6b** untersucht, da diese unter protonierenden Bedingungen weniger Produkte liefern (s. Schema 2).

Schema 2. Kathodische Reduktion der N,N-Diacetylmino-2,4-pentadiensäureester **6a** und **6b**



Bei beiden Estern beobachtet man die Reduktion der Doppelbindung an C-2 zu den Verbindungen **8a** und **8b**, während nur für die Diacetylverbindung **6b** auch die Reduktion der Doppelbindung an C-4 nachgewiesen wurde. Außerdem wurden noch das dimere Produkt **9** bei der Reduktion von **6a** und der Pentensäureester **11** bei der Elektrolyse von **6b** isoliert. Da die neue C—C-Bindung des Dimers zwischen den Kohlenstoffatomen C-5 und C-5' geknüpft wird, ist aufgrund sterischer Hinderung bei der Reduktion der N,N-Diacetylverbindung **6b** keine Dimerenbildung zu erwarten. Die erhaltenen Amino- bzw. N,N-Diacetylaminodiene sind auf

anderem Wege sicherlich nur schwer zugänglich. Demnächst soll über die verbesserte Darstellung der N,N-Diacetylaminodiene durch indirekte Elektrolysen und Zweiphasenelektrolysen zur Darstellung der Aminodiene berichtet werden.

Experimenteller Teil

Sofern nicht anders vermerkt, wurden die Chemikalien in käuflicher „p.a.“-Qualität eingesetzt. Acetonitril (Merck p.a. zur Rückstandsanalyse) wurde kurz vor der Verwendung über eine Säule mit Aluminiumoxid (Fa. Woelm B-Super I) filtriert. Die Azidopentadienone wurden nach Lit. [11] (Ester) bzw. Lit. [12] (Ketone) dargestellt.

Für die elektrochemischen Untersuchungen wurde das PAR-Electrochemistry-System 170 benutzt. Alle Potentiale beziehen sich auf eine gesättigte Kalomelektrode, die mit einer katholytgefüllten Salzbrücke mit der Elektrolysezelle verbunden war.

Die Elektrolysen wurden in einer schon eher beschriebenen [12] kleinen Laborelektrolysezelle (13 cm² Hg-Kathode) durchgeführt. Als Katholyt dienten jeweils 20 cm³ AN bzw. 15 cm³ AN und 5 cm³ Ac₂O mit 0.1 M TEAB. Der Anolyt bestand aus einer gesättigten TEAB-Lösung in AN mit 5% Cyclohexen. Vor der eigentlichen Elektrolyse wird mit N₂ gespült und eine Vorelektrolyse durchgeführt, bei der der Strom unter 10 mA sinkt. Anschließend wird das Azid in Portionen von 0.5 mmol zudosiert und auselektrolysiert, bis ein Umsatz von 3 bis 5 mmol erreicht ist. Bei protischen Elektrolysen wird pro Azidodienzugabe 90 µl Essigsäure mit zudosiert.

Ein Ansatz wird aufgearbeitet, indem nach dem Abziehen des Acetonitrils in Essigester aufgenommen und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen wird. Anschließend werden die Produkte durch Umkristallisation oder säulenchromatographisch (Flash-Chromatographie Kieselgel 40 µm, Fa. Baker) mit Gemischen aus Essigester, Petrolether und Diisopropylether gereinigt. HPLC-Analysen wurden mit einer Kieselgelsäule 25 cm × 6 mm (Nucleosil 100-7, Fa. Macherey & Nagel) mit UV-Detektion (254 nm) durchgeführt. ¹H-NMR-Spektren sind, sofern nicht anders vermerkt, in CDCl₃/TMS bei 60 MHz, IR-Spektren als KBr-Preßlinge bzw. zwischen NaCl-Platten und Massenspektren bei 70 eV Ionisierung registriert.

2-Azido-5-phenyl-2,4-pentadiensäuremethylester (**1 a**)

Die Verbindung **1 a** wird mit 45% d. Th. aus Zimtaldehyd und Azidoessigester erhalten. C₁₂H₁₁N₃O₂ (229.24). Schmp.: 63–65 °C (MeOH). ¹H-NMR (δ/ppm): 3.80 (s, 3 H), 6.5–7.0 (mc, 3 H), 7.28 (mc, 5 H). IR: 2130, 1715 cm⁻¹. MS [*m/e* (%): 229 (*M*⁺, 4), 201 (27), 170 (13), 169 (28), 156 (16), 142 (44), 141 (25), 140 (22), 115 (100).

2-Azido-5,5-diphenyl-2,4-pentadiensäuremethylester (**1 b**)

Verbindung **1 b** kann aus 3,3-Diphenylpropenal und Azidoessigester mit 61% d. Th. erhalten werden. C₁₈H₁₅N₃O₂ (305.34). Schmp.: 78–80 °C (MeOH). ¹H-NMR (δ/ppm): 3.73 (s, 3 H), 6.53 (d, 1 H, ³*J* = 11 Hz), 7.02 (d, 1 H), 7.28 (mc, 10 H). IR: 2120, 1705 cm⁻¹. MS [*m/e* (%): 305 (*M*⁺, 1, 3), 277 (60), 246 (19), 218 (83), 191 (27), 165 (32), 140 (90), 115 (27), 105 (34).

3-Azido-6-phenyl-3,5-hexadien-2-on (1 c)

Die Verbindung **1 c** wurde mit 19% d. Th. aus Zimtaldehyd und Azidoaceton erhalten. Das Produkt zersetzt sich in dem Reaktionsansatz recht schnell zum 2-Acetyl-5-phenylpyrrol. $C_{12}H_{11}N_3O$ (213.24). Schmp.: 105–106 °C (Zers., MeOH). 1H -NMR (δ /ppm): 2.40 (s, 3 H), 6.4–7.1 (mc, 3 H), 7.2–7.6 (mc, 5 H). IR: 2 120, 1 670 cm^{-1} . MS [m/e (%)]: 213 (M^+ , 1, 5), 185 (47), 170 (70), 143 (35), 116 (18), 115 (75), 43 (100).

2-Acetyl-5-phenylpyrrol

$C_{12}H_{11}NO$ (185.23). Schmp.: 154 °C (MeOH). 1H -NMR (270 MHz, δ /ppm): 2.44 (s, 3 H), 6.55 [dd, 1 H, H-3, J (H-4) = 4.0 Hz, J (NH) = 2.6 Hz], 6.96 [dd, 1 H, H-4, J (NH) = 2.2 Hz], 7.2–7.7 (mc, 5 H), 10.27 (1 H, NH). IR: 3 290, 1 630 cm^{-1} . MS [m/e (%)]: 185 (M^+ , 75), 170 (100), 142 (7), 115 (62).

3-Azido-6,6-diphenyl-3,5-hexadien-2-on (1 d)

Diese Verbindung wird mit einer Ausbeute von 78% d. Th. aus 3,3-Diphenylpropenal und Azidoaceton dargestellt. $C_{18}H_{15}N_3O$ (289.34). Schmp.: 83–84 °C (Zers., MeOH, DIP). 1H -NMR (δ /ppm): 2.15 (s, 3 H), 6.37 (d, 1 H, J = 11 Hz), 7.13 (d, 1 H), 7.1–7.6 (mc, 10 H). IR: 2 110, 1 670 cm^{-1} . MS [m/e (%)]: 289 (M^+ , 0.3), 261 (54), 246 (41), 219 (87), 218 (50), 217 (21), 191 (31), 189 (20), 165 (21), 140 (47), 116 (15), 115 (17), 43 (100).

2-Azido-5,5-diphenyl-1-(p-tolyl)-2,4-pentadien-1-on (1 e)

Verbindung **1 d** wird mit 83% d. Th. aus 3,3-Diphenylpropenal und ω -Azido-p-methylacetophenon hergestellt. $C_{24}H_{19}N_3O$ (365.44). Schmp.: 110–111 °C (Zers., MeOH). 1H -NMR (δ /ppm): 2.37 (s, 3 H), 6.18 (d, 1 H, J = 11 Hz), 7.10 (d, 1 H), 6.9–7.5 (mc, 14 H). IR: 2 120, 1 630 cm^{-1} . MS [m/e (%)]: M^+ (365) fehlt, 337 ($M^+ - N_2$, 11), 119 (100), 91 (37), 65 (13).

2-Amino-5-phenyl-2,4-pentadiensäuremethylester (3 a)

$C_{12}H_{13}NO_2$ (203.24). Schmp.: 75–76 °C (MeOH). 1H -NMR (δ /ppm): 3.85 (s, 3 H), 4.02 (2 H, NH_2), 6.27–7.7 (mc, 8 H). IR: 3 490, 3 390, 1 710 cm^{-1} . MS [m/e (%)]: 203 (M^+ , 92), 188 (16), 186 (14), 170 (13), 155 (18), 144 (97), 143 (100), 127 (21), 116 (40), 115 (75).

2-Amino-5,5-diphenyl-2,4-pentadiensäuremethylester (3 b)

$C_{18}H_{17}NO_2$ (279.34). Schmp.: 141 °C (MeOH). 1H -NMR (δ /ppm): 3.60 (s, 3 H), 4.02 (2 H, NH_2), 6.15 (d, 1 H, J = 12 Hz), 6.65 (d, 1 H), 7.0–7.5 (mc, 10 H). IR: 3 410, 3 380, 1 690 cm^{-1} . MS [m/e (%)]: 279 (M^+ , 79), 262 (27), 247 (8), 231 (24), 220 (100), 203 (32), 191 (43), 165 (21), 115 (35), 88 (23).

2-Amino-5-phenyl-3,5-hexadien-2-on (3 c)

$C_{12}H_{13}NO$ (187.24). Schmp.: 113–114 °C (MeOH). 1H -NMR (δ /ppm): 2.15 (s, 3 H), 4.08 (2 H, NH_2), 6.37 (d, 1 H, J = 10 Hz), 7.1–7.5 (mc, 10 H). IR: 3 450, 3 360, 1 650 cm^{-1} . MS [m/e (%)]: 187 (M^+ , 86), 172 (27), 170 (27), 144 (100), 143 (44), 127 (42), 117 (29), 115 (42), 110 (16), 91 (10), 43 (31).

3-Amino-5,5-diphenyl-3,5-hexadien-2-on (3d)

$C_{18}H_{17}NO$ (263.34). Schmp.: 69—70 °C (*MeOH*). 1H -NMR (δ /ppm): 2.15 (s, 3 H), 4.10 (2 H, NH_2), 6.37 (d, 1 H, $J = 11$ Hz), 7.13 (d, 1 H), 7.1—7.5 (mc, 10 H). IR: 3 430, 3 300, 1 690 cm^{-1} . MS [m/e (%)]: 263 (M^+ , 100), 248 (7), 246 (11), 231 (14), 220 (86), 203 (24), 202 (26), 186 (41), 178 (8), 165 (9), 115 (15), 62 (13), 45 (41), 44 (16), 43 (28).

2-Amino-5,5-diphenyl-1-(p-tolyl)-2,4-pentadien-1-on (3a)

$C_{24}H_{21}O$ (339.44). Schmp.: 113 °C. 1H -NMR (δ /ppm): 2.35 (s, 3 H), 4.33 (2 H, NH_2), 6.00 (d, H-4, $J = 12$ Hz), 6.93 (d, H-3), 7.30 (4 H, AA'BB', $J = 8.5$ Hz), 7.1—7.5 (mc, 10 H). IR: 3 490, 3 370, 1 635 cm^{-1} . MS [m/e (%)]: 339 (80, M^+), 322 (11), 262 (44), 220 (100), 203 (16), 202 (26), 165 (10), 143 (10), 119 (84), 115 (30), 65 (29).

2-N,N-Diacetylamino-5-phenyl-2,4-pentadiensäuremethylester (6a)

$C_{16}H_{17}O_4$ (287.32). Schmp.: 186 °C (*EE*, *PE*). 1H -NMR (δ /ppm): 2.37 (s, 6 H), 3.83 (s, 3 H), 6.6—7.7 (mc, 8 H). IR: 1 730 cm^{-1} . MS [m/e (%)]: 287 (6, M^+), 245 (40), 213 (25), 204 (10), 203 (10), 144 (27), 143 (88), 116 (11), 115 (24), 43 (100).

2-N,N-Diacetylamino-5,5-diphenyl-2,4-pentadiensäuremethylester (6b)

$C_{22}H_{21}NO_4$ (363.41). Schmp.: 124 °C (*MeOH*). 1H -NMR (δ /ppm): 2.38 (s, 6 H), 3.70 (s, 3 H), 6.48 (d, 1 H), 7.40 (d, 1 H), 7.0—7.4 (mc, 10 H). IR: 1 710, 1 700 cm^{-1} . MS [m/e (%)]: 363 (9, M^+), 321 (46), 290 (2), 279 (7), 261 (51), 219 (36), 191 (17), 165 (6), 43 (100).

3-Diacetylamino-5-phenyl-3,5-hexadien-2-on (6c)

$C_{16}H_{17}NO_3$ (271.32). Schmp.: 73 °C (*MeOH*). 1H -NMR (270 MHz, δ /ppm): 2.34 (s, 6 H), 2.47 (s, 3 H), 6.75 [dd, 1 H, H-5, $J(H-6) = 15.3$ Hz, $J(H-4) = 11.0$ Hz], 7.13 (d, 1 H, H-6), 7.3—7.6 (mc, 5 H), 7.49 (d, 1 H, H-4). IR: 1 710, 1 700, 1 660 cm^{-1} . MS [m/e (%)]: 271 (3, M^+), 229 (24), 212 (6), 187 (24), 186 (22), 172 (10), 170 (11), 144 (43), 115 (13), 43 (11).

3-N,N-Diacetylamino-6,6-diphenyl-3,5-hexadien-2-on (6d)

$C_{22}H_{21}NO_3$ (347.42). Schmp.: 111 °C (*MeOH*). 1H -NMR (δ /ppm): 2.25 (s, 3 H), 2.37 (s, 6 H), 6.68 (d, 1 H, $J = 11$ Hz), 7.2—7.7 (mc, 11 H). IR: 1 715, 1 670 cm^{-1} . MS [m/e (%)]: 347 (13, M^+), 305 (15), 288 (11), 263 (10), 262 (11), 246 (19), 231 (17), 220 (36), 203 (12), 186 (12), 115 (8), 43 (100).

E-2-N-Acetylamino-5,5-diphenyl-1-(p-tolyl)-2,4-pentadien-1-on (7a)

In 6% isolierter Ausbeute (HPLC: 9%) aus **1e**. $C_{26}H_{23}NO_2$ (381.48). Schmp.: 180 °C (*MeOH*). 1H -NMR (270 MHz, δ /ppm): 1.92 (s, 3 H), 2.42 (s, 3 H), 6.55 [d, 1 H, H-4, $J(H-3) = 12.2$ Hz], 6.91 (d, 1 H, H-3), 6.91 (AA'BB', 2 H, $J_{AB} = 8.0$ Hz), 7.0—7.5 (mc, 10 H), 7.61 (1 H, NH), 7.80 (AA'BB', 2 H). ^{13}C -NMR (100 MHz, δ /ppm): 190.76 [C-1, $J(H-3) = 8.7$ Hz]. IR: 3 270, 1 660 cm^{-1} . MS [m/e (%)]: 381 (64, M^+), 339 (18), 322 (45), 262 (36), 220 (50), 119 (100), 115 (17), 91 (77), 65 (26), 43 (60).

Z-2-N-Acetylamino-5,5-diphenyl-1-(p-tolyl)-2,4-pentadien-1-on (7b)

In 25% Ausbeute (HPLC: 55%) Ausbeute aus **1e**. $C_{26}H_{23}NO_2$ (381.48). Schmp.: 164 °C (MeOH). 1H -NMR (270 MHz, δ /ppm): 2.19 (s, 3 H), 2.35 (s, 3 H), 6.74 [d, 1 H, H-3, J (H-4) = 11.5 Hz], 6.89 (d, 1 H, H-4), 7.12 (AA'BB', 2 H, J_{AB} = 7.9 Hz), 7.2—7.4 (mc, 10 H), 7.54 (AA'BB', 2 H), 7.77 (1 H, NH). ^{13}C -NMR (100 MHz, δ /ppm): 191.07 [C-1, J (H-3) = 2.6 Hz]. IR: 3 230, 1 650, 1 640 cm^{-1} . MS [m/e (%): 381 (63, M^+), 339 (20), 322 (59), 307 (10), 262 (53), 220 (81), 203 (15), 202 (15), 191 (14), 119 (100), 115 (17), 91 (59), 65 (18), 43 (38).

2-(N,N-Diacetylamino)-5-phenyl-4-pentensäuremethylester (8a)

In 16% isolierter Ausbeute aus **6a**. $C_{16}H_{19}NO_4$ (289.33). Öl. 1H -NMR (270 MHz, δ /ppm): 2.38 (s, 6 H), 2.83 [dddd, 1 H, H-3 a, J (H-3 b) = 14.5 Hz, J (H-2) = 9.5 Hz, J (H-4) = 8.4 Hz, J (H-5) = 1.1 Hz], 3.12 [dddd, 1 H, H-3 b, J (H-2) = 5.1 Hz, J (H-4) = 6.6 Hz, J (H-5) = 1.4 Hz], 3.76 (s, 3 H), 4.59 (dd, 1 H, H-2), 6.14 (ddd, 1 H, H-4), 6.45 (ddd, 1 H, H-5), 7.1—7.4 (mc, 5 H). IR: 1 740, 1 700, 1 690, 1 660 cm^{-1} . MS [m/e (%): M^+ (289) fehlt, 247 (2), 216 (3), 188 (76), 129 (100), 117 (26), 115 (21), 91 (13), 88 (23), 43 (85).

2-N,N-Diacetylamino-5,5-diphenyl-4-pentensäuremethylester (8b)

In 8% isolierter Ausbeute aus **6b**. $C_{22}H_{23}NO_4$ (365.43). Öl. 1H -NMR (270 MHz, δ /ppm): 2.29 (s, 6 H), 2.86 [ddd, 1 H, H-3 a, J (H-2) = 9.2 Hz, J (H-3 b) = 15.1 Hz, J (H-4) = 9.0 Hz], 3.02 [ddd, 1 H, H-3 b, J (H-2) = 5.4 Hz, J (H-4) = 6.9 Hz], 4.63 (dd, 1 H, H-2), 6.03 (dd, 1 H, H-4), 7.1—7.5 (mc, 10 H). IR: 1 740, 1 700 cm^{-1} . MS [m/e (%): 365 (M^+ , 0.2), 323 (1), 220 (5), 205 (100), 204 (44), 203 (15), 193 (13), 178 (13), 167 (11), 165 (10), 115 (33), 91 (15), 43 (64).

2,8-Bis-(diacetylamino)-5,6-diphenyl-2,7-decadiendisäuredimethylester (9)

In 23% isolierter Ausbeute aus **6b**. $C_{23}H_{36}N_2O_8$ (576.65). Schmp.: 180 °C (MeOH). 1H -NMR (270 MHz, δ /ppm): 1.70 (s, 6 H), 2.08 [dd, 4 H, H-4 + H-7, J (H-4, H-3) = 7.6 Hz, J (H-4, H-5) = 6.2 Hz], 2.25 (s, 6 H), 2.87 (mc, 2 H, H-5 + H-6), 3.68 (s, 6 H), 6.72 (t, 2 H, H-3 + H-8), 7.1—7.5 (mc, 10 H). IR: 1 720, 1 690 cm^{-1} . MS [m/e (%): 576 (M^+ , 0.3), 492 (2), 461 (1), 378 (2), 336 (6), 304 (7), 288 (5), 246 (44), 214 (21), 204 (8), 172 (11), 156 (11), 144 (15), 114 (20), 91 (8), 54 (10), 43 (100).

2-N,N-Diacetylamino-5,5-diphenyl-2-pentensäuremethylester (10)

In 40% isolierter Ausbeute aus **6b**. $C_{22}H_{23}NO_4$ (365.43). Öl. 1H -NMR (270 MHz, δ /ppm): 2.18 (s, 3 H), 2.88 [dd, 2 H, H-4, J (H-3) = 7.2 Hz, J (H-5) = 8.0 Hz], 3.73 (s, 3 H), 4.08 (t, 1 H, H-6), 6.97 (t, 1 H, H-3), 7.1—7.4 (mc, 10 H). MS [m/e (%): 365 (M^+ , 3), 323 (5), 292 (2), 220 (3), 167 (100), 165 (17), 156 (12), 152 (9), 114 (10), 54 (5), 43 (45).

5,5-Diphenyl-3-pentensäuremethylester (11)

In 9% isolierter Ausbeute aus **6b**. $C_{18}H_{18}O_2$ (266.34). Öl. 1H -NMR (270 MHz, δ /ppm): 3.12 [dd, 2 H, H-2, J (H-3) = 7.1 Hz, J (H-4) = 1.4 Hz], 3.65 (s, 3 H), 4.72 [dd, 1 H, H-5, J (H-3) = 1.0 Hz, J (H-4) = 7.1 Hz], 5.56 [tdd, 1 H, H-3, J (H-4) = 15.6 Hz], 6.06 (ddt, 1 H, H-4), 7.1—7.4 (mc, 10 H). IR: 1 730 cm^{-1} . MS [m/e (%): 266 (M^+ , 45), 234 (7), 220 (9), 206 (47), 205 (42), 193 (57), 192 (100), 191 (31), 178 (25), 165 (24), 129 (22), 128 (21), 115 (54), 91 (39), 77 (13).

Dank

Wir danken dem Fonds der chemischen Industrie für die gewährte finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] *Knittel D* (1984) *Monatsh Chem* 115: 1335
- [2] *Knittel D* (1986) *Monatsh Chem* 117: 491
- [3] *Knittel D* (1985) *Monatsh Chem* 116: 1133
- [4] *Knittel D, Rao VSN* (1986) *Monatsh Chem* 117: 1185
- [5] *Hickmott PW* (1984) *Tetrahedron* 40: 2989
- [6] *Knittel D* (1984) *Monatsh Chem* 115: 523
- [7] *Knittel D*, unveröffentlichte Ergebnisse
- [8] *Kalinowsky SO, Berger S, Braun S* (1984) ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Thieme, Stuttgart; *Vögeli U, Philipsborn W von* (1975) *Org Magn Reson* 7: 617
- [9] *Vögeli U, Herz D, Philipsborn W von* (1980) *Org Magn Res* 13: 200
- [10] *Hemetsberger H, Knittel D, Weidmann H* (1969) *Monatsh Chem* 100: 1599
- [11] *Hemetsberger H, Knittel D, Weidmann H* (1970) *Monatsh Chem* 101: 157
- [12] *Knittel D, Henning A* (1984) *Monatsh Chem* 115: 391