

Zur Reaktion von Cycloproponen mit Enaminen, I

Diphenylcycloproponen und Enamine

Theophil Eicher* und Siegfried Böhm

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Am Hubland

Eingegangen am 28. Januar 1974

Die Reaktion von Diphenylcycloproponen (**1**) mit den Enaminen **9** führt bei 0–20°C zu den 2-Azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en-3-olaten **10**, bei 80°C zu den 2,4-Pentadienamiden **25** als Hauptprodukten; die Verbindungen **10** werden bei 80°C zu den Amiden **25** isomerisiert. Die Struktur der Betaine **10** wird aus ihren spektroskopischen Daten, ihrer C-Protonierung (zu **17**), ihrer O-Alkylierung (zu **19**) und ihrer Ringöffnung mit nucleophilen Agentien wie Wasser, Alkoholen und Aminen (zu **20**, **23**, **24**) bewiesen. Der Konstitutionsbeweis der Amide **25** wird über ihre Spektren und über die unabhängige Synthese von Tetrahydroderivaten **26** geführt. Als Nebenprodukte der Reaktion von **1** mit einigen Enaminen **9** werden zu **25** isomere β -Enaminoketone **30** und α -Aminocyclopentenone **31** isoliert. Deren Konstitution wird durch Spektren und Abbaureaktionen gesichert. Aufgrund der ermittelten Konstitutionen **10**, **25**, **30**, **31** werden einige Aspekte des Mechanismus der Reaktion von Diphenylcycloproponen mit Enaminen erörtert.

Reaction of Cyclopropones with Enamines, I

Diphenylcycloproponone and Enamines

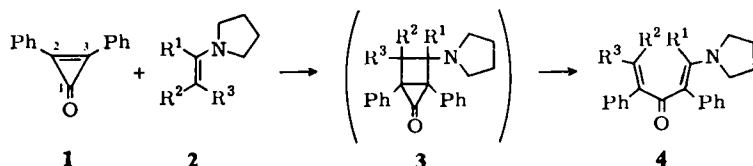
Diphenylcycloproponone (**1**) reacts with the enamines **9** at 0–20°C to yield the 2-azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en-3-olates **10**, whereas at 80°C the main products of the reaction are the 2,4-pentadienamides **25**; compounds **10** are isomerized to the amides **25** at 20°C. The structure of the betaines **10** is deduced from their spectral data, their C-protonation (leading to **17**), their O-alkylation (leading to **19**), and their ring opening reactions with nucleophiles such as water, alcohols, and amines (leading to **20**, **23**, **24**). The structure of the amides **25** is proven by means of spectral data and independent synthesis of the tetrahydro derivatives **26**. The reaction of **1** with some enamines **9** produces as by-products the β -amino ketones **30** and α -amino cyclopentenones **31**, which are isomeric with **25**. Their structure is confirmed by means of spectra and chemical degradation reactions. Some aspects of the mechanism of the reaction of diphenylcycloproponone with enamines are discussed on the basis of the constitution of the products **10**, **25**, **30**, and **31**.

Vor einiger Zeit berichteten Ciabattoni und Berchtold^{1,2)} über die Reaktion einiger cyclischer und acyclischer Pyrrolidin-enamine **2** mit Diphenylcycloproponen (**1**). Den erhaltenen 1:1-Addukten wurde aufgrund ihrer spektroskopischen Daten die

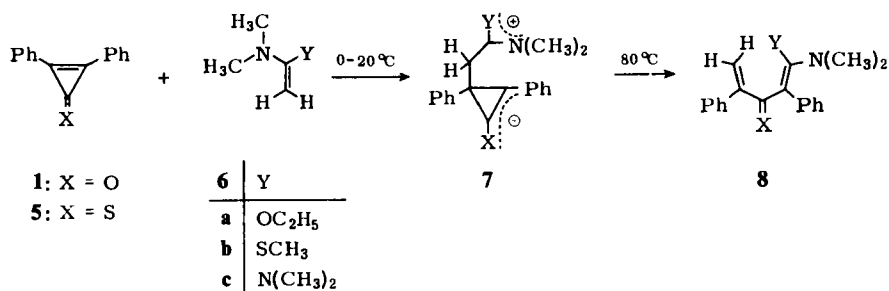
¹⁾ J. Ciabattoni und G. A. Berchtold, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1404 (1965).

²⁾ J. Ciabattoni und G. A. Berchtold, J. Org. Chem. **31**, 1336 (1966).

Struktur **4** von gekreuzt konjugierten vinylogenen Säureamiden zugeordnet, die aus einer (2 + 2)-Cycloaddition des Enamins an die C²=C³-Doppelbindung von **1** über die Zwischenstufe **3** resultieren sollten.



Sauer und Krapf³⁾ konnten zeigen, daß bei der Reaktion von Ketenacetalen wie **6a–c** mit **1** und seinem Thioanalogen **5** primär dipolare 1:1-Addukte („Betaine“) **7** gebildet werden, die thermisch zu isomerisieren vermögen; für die Sekundärprodukte wurde in Analogie zu **4** die Struktur **8** postuliert.



Unlängst haben Dreiding und Mitarbb.^{4–6)} die Reaktion von Cyclopropenonen mit Enaminen erneut untersucht und die früheren Ergebnisse^{1–3)} einer Revision unterzogen. Unabhängig davon haben wir Umsetzungen von Enaminen verschiedener Provenienz mit den Cyclopropenonen **1** und **5** sowie mit Methylphenyl- und Phenylcyclopropenon durchgeführt. Wir berichten nachstehend über die Ergebnisse am Diphenylcyclopropenon (**1**)⁷⁾, in den folgenden Mitteilungen über die Umsetzungen der anderen Cyclopropenone.

A. Die Primär-1:1-Addukte

Bringt man äquimolare Mengen von Diphenylcyclopropenon (**1**) und der Enamine **9a–e** in benzolischer Lösung bei 0–20°C zur Reaktion, so kristallisieren nach kurzer Zeit farblose, in den gebräuchlichen Solventien schwerlösliche Produkte aus. Sie sind analytisch als 1:1-Addukte aus **1** und **9** charakterisiert („Primär-1:1-Addukte“⁸⁾), aufgrund ihrer spektroskopischen Daten und ihres chemischen Verhaltens schreiben wir ihnen die Konstitution **10** von 2-Azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en-3-olaten zu.

³⁾ J. Sauer und W. Krapf, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 341.

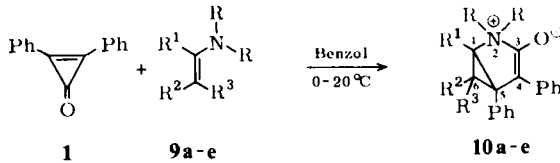
⁴⁾ M. A. Steinfels und A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **55**, 702 (1972).

⁵⁾ V. Bilinski, M. A. Steinfels und A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1075 (1972).

⁶⁾ V. Bilinski und A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1271 (1972).

⁷⁾ Ein Teil dieser Ergebnisse liegt bereits als Kurzmitteilung vor: Th. Eicher und S. Böhm, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2603.

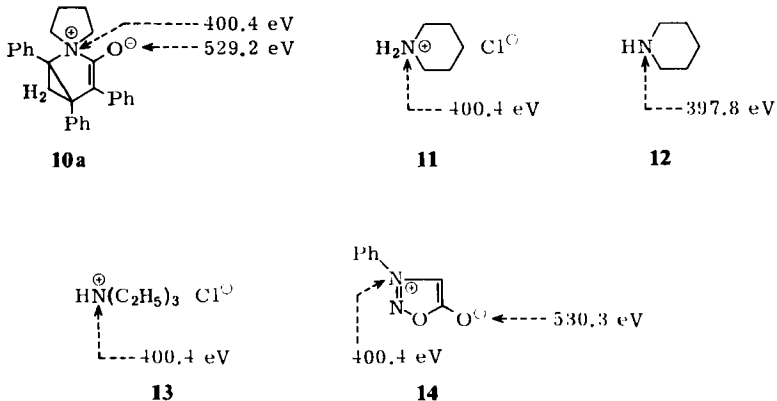
⁸⁾ Wir nennen die bei 0–20°C erhaltenen Produkte in Anlehnung an Lit.³⁾ „Primär-1:1-Addukte“, da sie (siehe B) thermisch zu Produkten isomerisieren, die auch aus **1** und **9** bei höherer Temperatur direkt entstehen und demnach als „Sekundär-1:1-Addukte“ zu bezeichnen sind.



	R ¹	R ²	R ³	NR ₂
a	Ph	H	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂
b	Ph	H	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂ O
c	Ph	H	H	N(CH ₃) ₂
d	H	CH ₃	CH ₃	N(CH ₂ CH ₂) ₂
e	H	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂

1) Spektroskopische Eigenschaften der Primär-1:1-Addukte

Der Betain-Charakter der Verbindungen **10** geht aus dem N-1s- und O-1s-ESCA-Spektrum von **10a** hervor: man beobachtet Bindungsenergien von N-1s = 400.4 und O-1s = 529.2 eV, die — mit den N- und O-Werten der Referenzsysteme **11**–**14**^{9,10} korreliert — das Vorhandensein von Ammoniumstickstoff und Enolatsauerstoff nachweisen.

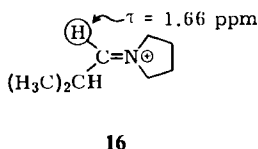
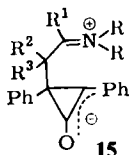


Im IR-Spektrum weisen die Betaine **10** Absorptionen im Bereich von 1695 bis 1720 cm⁻¹, im UV-Spektrum ein Maximum bei 302–305 nm auf. Wie der Vergleich von **10a–c** mit den Ketenacetal-Addukten³⁾ aus **1** und **6a–c** (IR: 1690–1710 cm⁻¹, UV: 300 nm) zeigt, müssen strukturverwandte Systeme vorliegen, da außer IR und UV auch die chemische Verschiebung der CH₂-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum (2 Dubletts vom AB-Typ im Bereich von $\tau = 7.5–7.7$ und 8.2–8.4 ppm) übereinstimmt.

⁹⁾ R. Nordberg, Ark. Kemi **28**, 257 (1967).

¹⁰⁾ M. Patsch und P. Thieme, Angew. Chem. **83**, 588 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 569 (1971).

Daß eine in Analogie zu **7** zu postulierende Struktur **15** der Enamin-Addukte nicht zutreffen kann, legt schon das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Betaine **10d,e** nahe: auch unter Annahme starker Wechselwirkung mit dem negativen Zentrum dürfte der in α -Stellung zum Stickstoff befindliche Wasserstoff als Aldimoniumproton (**15d,e**) nicht bei der gefundenen Hochfeldposition (**10d**: $\tau = 7.30$, **10e**: 7.45 ppm) auftreten, wie der Vergleich mit dem Imoniumkation **16**¹¹⁾ lehrt; diese ist jedoch durch Platzierung des α -Aminoprotons an einem Cyclopropanring plausibel¹²⁾.



Schließlich weist die Untersuchung der Betaine **10a–c** durch hochauflösende IR-Spektroskopie (Details siehe exp. Teil) darauf hin, daß auch die vorhandene CH_2 -Gruppe Bestandteil eines Cyclopropanrings ist, da die für C-H -Valenzschwingungen von Cyclopropan- CH_2 -Gruppen¹³⁾ typischen Absorptionen bei $\approx 3080\text{ cm}^{-1}$ gefunden werden¹⁴⁾.

2) Reaktionen der Primär-1:1-Addukte mit Elektrophilen

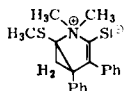
a) Protonierung

Die Betaine **10a–e** lösen sich glatt in Trifluoressigsäure, wobei sich das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in aufschlußreicher Weise verändert: es erscheint in allen Fällen das Signal eines zusätzlichen Protons (**10a–c**: $\tau = 3.95\text{--}4.10$, **10d,e**: $\tau = 4.90$ ppm). Bei **10a–c** ist dieses mit $J = 2$ Hz dublettisiert, zusätzlich ist der Tieffeldast des CH_2 -AB-Systems mit $J = 2$ Hz aufgespalten.

Daraus ist zu folgern, daß das neu eingetretene Proton (a) C^α zur CO -Gruppierung und zum Cyclopropanring besetzen sollte und (b) mit der geminalen CH_2 -Gruppe über eine „long-range-Kopplung“ in Wechselwirkung steht. Für die protonierte Spezies bietet sich dann die konfiguratив eindeutig fixierte Struktur **17** an, die dem beobachteten Aufspaltungsmodus (**17a–c**) als „W-Kopplung“ über vier Bindungen¹⁵⁾ gerecht wird. Das (hydrolyseempfindliche) Protonierungsprodukt des Betains **10a** ist als Trifluoracetat oder Pikrat isolierbar.

¹¹⁾ N. J. Leonard und J. V. Paukstelis, *J. Org. Chem.* **28**, 3021 (1962).

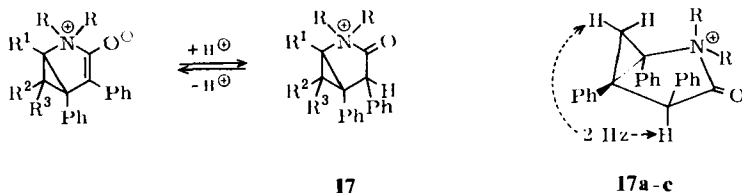
¹²⁾ Da für das Primär-1:1-Addukt aus **5** und **6b** inzwischen durch Röntgenstrukturanalyse die Konstitution eines 2-Azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en-3-thiolats (untenstehend) ermittelt wurde, ist auch die Konstitution **7** der Ketenacetaladdukte im Sinne des Strukturtyps **10** berichtigt (J. Sauer, private Mitteil.; die Strukturanalyse wurde von E. Carstensen-Oeser (Darmstadt) durchgeführt, die Ergebnisse werden in Kürze in Chem. Ber. publiziert).



¹³⁾ J. D. Roberts und V. C. Chambers, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 5030 (1951).

¹⁴⁾ Des weiteren wird bei $\approx 1020\text{ cm}^{-1}$ eine Absorption mäßiger Intensität gefunden, die der „Gerüstschwingung“ des Cyclopropanrings zugeordnet werden kann: siehe dazu Lit. 12).

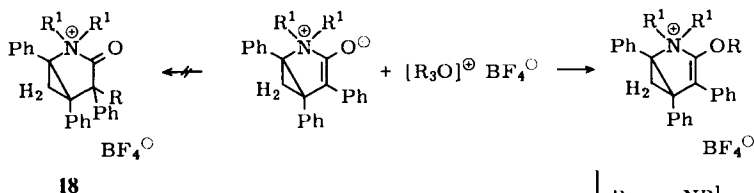
¹⁵⁾ M. Barfield, *J. Chem. Phys.* **41**, 3825 (1962).



Das Vorliegen der Acylammoniumstruktur **17** – und damit die C-Protonierung der Betaine **10** – manifestiert sich auch im IR-Spektrum der Protonierungsprodukte durch eine ungewöhnlich kurzwellige Absorption bei $\approx 1840\text{ cm}^{-1}$, die der Carbonylgruppe des Strukturelements $-\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{C}}=\text{O}$ zuzuschreiben ist¹⁶⁾.

b) Alkylierung

Die Betaine **10a–c** werden durch Trialkyloxonium-tetrafluoroborate glatt alkyliert. Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Alkylierungsprodukte (OCH_2 : $\tau \cong 5.8$, OCH_3 : $\tau \cong 6.15$ ppm) folgt sofort, daß im Gegensatz zur Protonierung Angriff des Elektrophils am Betainsauerstoff erfolgt ist¹⁷⁾ und den Alkylierungsprodukten somit Struktur **19** zukommt.



	R	NR ₂
19a	C ₂ H ₅	N(CH ₂ CH ₂) ₂
b	CH ₃	N(CH ₂ CH ₂) ₂
c	C ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂
d	CH ₃	N(CH ₃) ₂

Das ESCA-Spektrum von **19a** und der Vergleich mit **10a** bestätigt, daß die positive Ladung des Stickstoffs erhalten geblieben ist (N-1s-Bindungsenergie: **10a** = 400.4 eV, **19a** = 400.8 eV), während das Sauerstoffatom keine Ladung mehr besitzen sollte (O-1s-Bindungsenergie: **10a** = 529.2 eV, **19a** = 531.8 eV; vgl. dazu **14**¹⁰⁾). Da den Alkylierungsprodukten im IR-Bereich von 1800–1900 cm^{-1} jede Absorption fehlt, ist die Möglichkeit **15** einer Strukturalternative der Betaine weiter entkräftet¹⁸⁾.

¹⁶⁾ Die Zuordnung erfolgte in Analogie zum Pyrrolinon-imonium-System nach G. V. Boyd und K. Heatherington, J. C. S. Chem. Commun. **1971**, 346.

¹⁷⁾ Die gefundene chemische Verschiebung liegt in dem für OCH₂- und OCH₃-Protonen charakteristischen Bereich: L. M. Jackman und S. Sternhell, Applications of NMR-spectroscopy in organic chemistry, 2nd edition, S. 132, Pergamon Press, Oxford 1972.

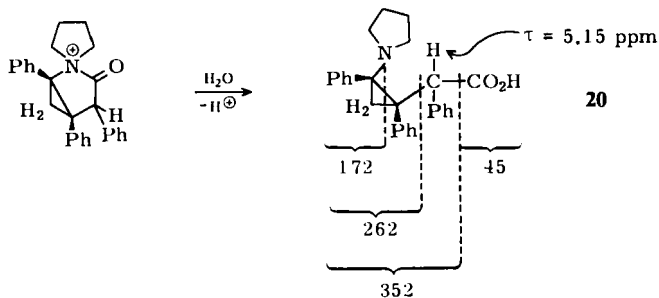
¹⁸⁾ Für die durch O-Alkylierung von **15** gebildeten Cyclopropenyläther ist eine intensive Absorption in diesem Spektralbereich zu fordern: Th. Eicher und A. Hansen, Chem. Ber. **102**, 319 (1969).

3) Reaktionen der Primär-1:1-Addukte mit Nucleophilen

Die Betaine **10** setzen sich in Gegenwart von Säure glatt mit Nucleophilen wie Wasser, Alkoholen und sekundären Aminen um. Die Notwendigkeit der Säurekatalyse legt nahe, daß diese Umsetzungen über die protonierten Spezies **17** ablaufen, diese also strukturgemäß als potentielle „Acylierungsmittel“ fungieren können.

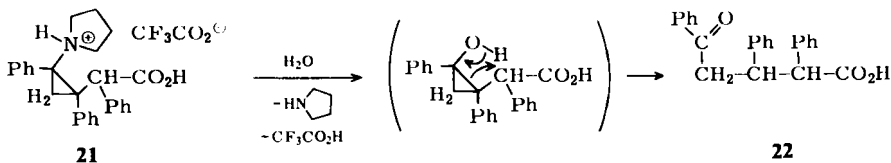
a) Hydrolyse

Behandelt man das Betain **10a** in Gegenwart von Trifluoressigsäure mit wasserhaltigem Äther, so wird der Fünfring des Bicyclus hydrolytisch geöffnet, und die (1,2-Diphenyl-2-pyrrolidinocyclopropyl)phenylelessigsäure (**20**) gebildet.



Ihre Konstitution geht außer aus IR-, UV- und NMR-Daten (siehe exp. Teil) aus dem Fragmentierungsschema im Massenspektrum hervor. Die dem Molekülpeak ($m/e = 397$) folgenden Bruchstücke $m/e = 379$ ($M^+ - 18$) und 352 ($M^+ - 45$) entsprechen der bei Carbonsäuren häufig beobachteten¹⁹⁾ Abspaltung von H_2O bzw. CO_2H ; das als Basispeak auftretende Fragment $m/e = 262$ entspricht dem substituierten Cyclopropanring, das Fragment $m/e = 172$ der strukturell unveränderten Enamineinheit (**9a**), die — wie für cyclische Amine charakteristisch²⁰⁾ — um ein Proton reduziert ist.

Das Trifluoacetat **21** der Aminosäure **20** verliert beim Erhitzen in wäßrigem Glycolmonomethyläther die Aminofunktion. Das Reaktionsprodukt ist durch seine Spektren und den Vergleich mit einer authentischen Probe eindeutig als *erythro*-Form der 5-Oxo-2,3,5-triphenylpentansäure (**22**)²¹⁾ zu identifizieren, deren Bildung der bekanntermaßen²²⁾ leicht erfolgenden Hydrolyse quartärisierter Aminocyclopropane zu Cyclopropanolen und deren Isomerisierung zu ringgeöffneten Ketoverbindungen folgt.



¹⁹⁾ G. P. Happ und D. W. Stewart, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4404 (1952).

²⁰⁾ A. M. Duffield, H. Budzikiewicz, D. H. Williams und C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 810 (1965).

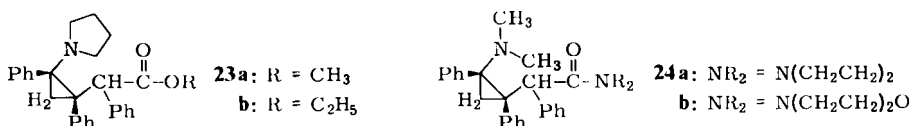
²¹⁾ S. Avery und G. C. Jorgensen, J. Chem. Soc. **52**, 3630 (1930).

²²⁾ J. M. van Tilborg, Th. J. de Boer, J. R. van der Vecht und H. Steinberg, Tetrahedron Lett. **1972**, 1681; siehe auch C. H. DePuy, Fortschr. Chem. Forsch. **40**, 74 (1973).

Durch die Hydrolyse zur Ketosäure **22** ist die Konstitution der Aminosäure **20** endgültig gesichert und gleichzeitig der chemische Strukturbeweis für das Betain **10a** erbracht. Des weiteren erscheint die Annahme gerechtfertigt, die (eindeutige) *cis*-Konfiguration der Phenylgruppen am Dreiring des protonierten Betains **17a** auch nach Öffnung des bicyclischen Fünfrings für die Aminocyclopropan-carbonsäure **20** zu übernehmen.

b) Alkohololyse und Aminolyse

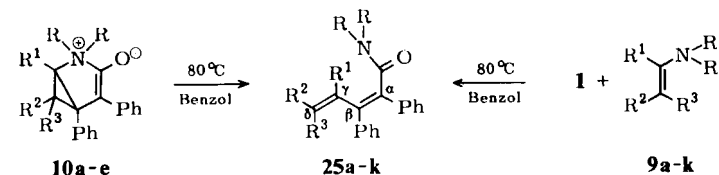
In Analogie zur Reaktion mit Wasser werden aus den Betainen **10a** mit Methanol und Äthanol bzw. **10c** mit Pyrrolidin und Morpholin²³⁾ in Gegenwart von Trifluoressigsäure Ester **23** bzw. Amide **24** der (2-Aminocyclopropyl)phenylelessigsäure erhalten.



Ihre ¹H-NMR-Daten sind mit denen der Säure **20** konsistent, wie die chemische Verschiebung des Benzylprotons in α -Stellung zum Dreiring (**20**: $\tau = 5.15$, **23a, b**: 5.2, **24a, b**: 4.85–5.00 ppm) und die Kopplungskonstante der Cyclopropan-CH₂-Gruppe ($J = 5.5$ Hz bei **20, 23, 24**) dokumentiert; desgleichen entsprechen sich die Fragmentierungsschemata im Massenspektrum (siehe exp. Teil) vollständig.

B. Die Sekundär-1:1-Addukte

Erhitzt man die „Primär-1:1-Addukte“ **10a–e** in Benzol auf 80°C, so werden sie quantitativ in wohldefinierte Isomere („Sekundär-1:1-Addukte“) umgewandelt, für die aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften und ihres chemischen Verhaltens die Struktur **25a–e** von Amidinen der *cis*-2,3-Diphenyl-2,4-pentadiensäure abzuleiten ist.



	R ¹	R ²	R ³	NR ₂		R ¹	R ²	R ³	NR ₂
a	Ph	H	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂	f	H	C ₂ H ₅	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂
b	Ph	H	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂ O	g	H	Ph	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂
c	Ph	H	H	N(CH ₃) ₂	h	Ph	CH ₃	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂
d	H	CH ₃	CH ₃	N(CH ₂ CH ₂) ₂	i	Ph	CH ₃	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂ O
e	H	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	k	Ph	CH ₃	H	N(CH ₃) ₂

²³⁾ Sekundäre Ar:ine reagieren mit den Betainen **10a–c** – im Gegensatz zu Wasser und Alkoholen – auch ohne Säurezusatz zu Isomeren von **24**, die diesen in den spektroskopischen Datenschr ähnlich sind und in denen die *trans*-Stereoisomeren (bezüglich der Phenylgruppen am Dreiring) der Amide **24** vermutet werden. Ihre Struktur und Bildungsweise bedarf jedoch weiterer experimenteller Klärung.

Die gleichen Verbindungen entstehen als Hauptprodukte in Ausbeuten von 30 bis 70%, wenn die Enamine **9a–e** mit **1** in siedendem Benzol umgesetzt werden (entsprechend Lit.1,2)).

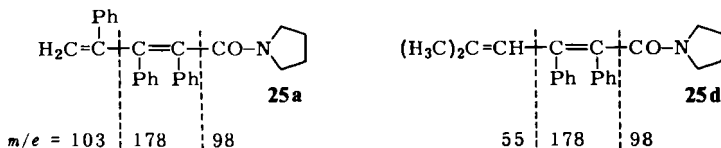
Unter den gleichen Bedingungen werden aus den Enaminen **9f–k** die Sekundär-1:1-Addukte **25f–k** erhalten, bei 20°C konnten jedoch dabei keine Betaine isoliert werden.

1) Spektroskopische Eigenschaften der Sekundär-1:1-Addukte

Allen Sekundär-1:1-Addukten **25** ist eine sehr intensive IR-Absorption bei $\approx 1620\text{ cm}^{-1}$ gemeinsam, die auch in Lit.1,2) bei allen 1:1-Addukten beobachtet wurde. Schon dieser IR-Befund steht im Widerspruch zu der postulierten Struktur **4**, da für das β -Aminoenon-Strukturelement zwei Banden bei ca. 1620 und 1550 cm^{-1} als charakteristisch angesehen werden^{24–27)}.

Entscheidende Strukturmerkmale enthüllt die massenspektrometrische Analyse, wofür die Produkte **25a** und **25d**²⁸⁾ exemplarisch stehen sollen. Beobachtet werden als Hauptfragmente die Massen $m/e = 98, 178$ und 103 (bzw. 55), deren Zusammensetzung durch „peak-matching“ als $[\text{CO}-\text{NC}_4\text{H}_9]^+$, $[\text{Ph}-\text{C}=\text{C}-\text{Ph}]^+$ und $[\text{H}_2\text{C}=\text{CPh}]^+$ bzw. $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}]^+$ festgelegt ist und die aus einer Fragmentierung des 2,4-Pentadiensystems **25** an den C–C-Einfachbindungen resultieren.

Die Sekundär-1:1-Addukte konstituieren sich demnach formal durch Einschubung des Dreikohlenstoff-Fragments von **1** in die Bindung des Enaminstickstoffs zur Doppelbindung („C–N-Insertion“⁴⁾).



Über die Konfiguration der Doppelbindungen $\text{C}^\alpha=\text{C}^\beta$ und $\text{C}^\gamma=\text{C}^\delta$ sind aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren einiger Dienamide **25** Aussagen möglich. So liegen in den – nur an C^α und C^β phenylsubstituierten²⁹⁾ – Dienamiden **25d–f** die Phenylprotonen als diskrete Singulets vor und diagnostizieren damit Anordnung der Phenylgruppen wie im *cis*-Stilben³⁰⁾. Da in **25f** die beiden Vinylprotonen ($\text{C}^\gamma, \text{C}^\delta$) als Dublett mit der Kopplungskonstante $J = 16\text{ Hz}$ auftreten, erscheint nicht nur die *cis*-Stellung der Phenyle aus **1** ($\text{C}^\alpha=\text{C}^\beta$), sondern auch die *trans*-Konfiguration des Enamins **9f**³¹⁾ beibehalten³²⁾.

24) ^{24a)} N. H. Cromwell, F. A. Miller, A. R. Johnson, R. L. Frank und D. J. Wallace, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3337 (1949). — ^{24b)} N. J. Leonard und J. A. Adamcik, ebenda **81**, 595 (1949).

25) G. Opitz und E. Tempel, Liebigs Ann. Chem. **699**, 68 (1966).

26) C. A. Grob und H. J. Wilkes, Helv. Chim. Acta **50**, 725 (1967).

27) J. A. Cone, R. H. Garner und A. W. Hayes, J. Org. Chem. **37**, 4436 (1972).

28) Diese Verbindung ist in Lit.1,2) mit der Struktur **4** ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$) beschrieben.

29) Die Konfigurationszuordnung $\text{C}^\alpha=\text{C}^\beta$ ist bei den Dienamiden **25a–c** und **25h–k** durch den zusätzlichen Phenylsubstituenten nicht ganz eindeutig.

30) N. S. Bhacca, L. F. Johnson und J. N. Shoolery, N. M. R. Spectra Catalog, Vol. I, Nr. 305, Varian Associates, Palo Alto, Calif. 1962.

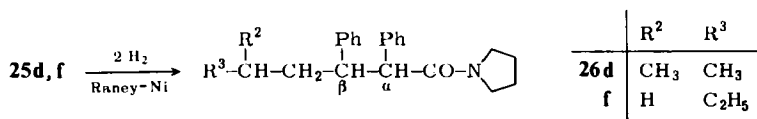
31) J. Sauer und H. Prahl, Chem. Ber. **102**, 1917 (1969).

32) P. Laszlo und P. R. von Schleyer, Bull. Soc. Chim. France **1964**, 87.

Auch beim Einsatz der unsymmetrisch substituierten Enamine **9h–k** wurden keine hinsichtlich der Doppelbindung $C^{\gamma}=C^{\delta}$ stereoisomeren 2,4-Pentadienamide gebildet: wie die 1H -NMR-Analyse auswies (jeweils ein Quadruplett im Vinylbereich und ein Dublett im Allylbereich), lagen in **25h–k** stereochemisch einheitliche Produkte vor, die in Analogie zu **25f** wie die Ausgangsenamine³³⁾ somit also an $C^{\gamma}=C^{\delta}$ *E*-konfiguriert sein sollten.

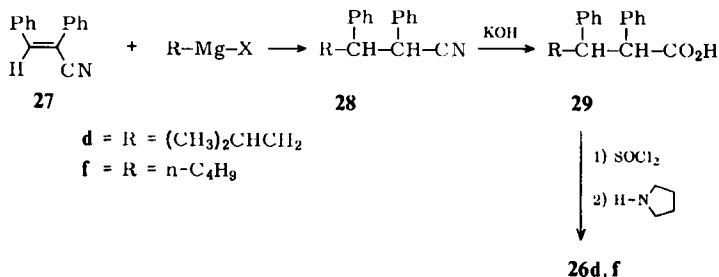
2) Chemischer Strukturbeweis der Sekundär-1:1-Addukte

Die 2,4-Pentadienamide **25d** und **f** lassen sich unter Atmosphärendruck mit hochaktivem Raney-Nickel als Katalysator glatt hydrieren. Unter Aufnahme von zwei Moläquvv. Wasserstoff entstehen wohldefinierte Produkte, denen aufgrund des stereospezifischen *cis*-Mechanismus der Wasserstoffaddition³⁴⁾ die Struktur **26d,f** mit *erythro*-Konfiguration an den C-Atomen α und β zukommen sollte.



Es gelang nun, die Hydrierungsprodukte **26d,f** auf unabhängigem Wege zu synthetisieren.

α -Phenylzimsäure-nitril (**27**) addiert primäre Grignard-Verbindungen im Gegensatz zu anderen α,β -ungesättigten Nitrilen ausschließlich in 1,4-Stellung³⁵⁾. Aus Isobutyl- bzw. Butylmagnesiumbromid und **27** werden so die 1,2-Diphenylhexan- und -heptan-nitrile **28d,f** gebildet, die durch KOH in Glycol in die den tertiären Amiden **26** zugrunde liegenden Carbonsäuren **29d,f** übergeführt werden können. *Schotten-Baumann*-Reaktion der Säurechloride von **29d,f** mit Pyrrolidin in Pyridin/Chloroform ergibt die entsprechenden Pyrrolidide, die mit den bei der Hydrierung von **25d,f** erhaltenen *erythro*-Diastereomeren **26d,f** in allen Belangen identisch sind³⁶⁾.



Damit ist am Beispiel der Produkte **25d,f** bewiesen, daß die von *Ciabattoni* und *Berchtold*^{1,2)} postulierte Struktur gekreuzt konjugierter β -Aminoenone **4** für die „Sekundär-1:1-Addukte“ aus **1** und **9** nicht zutrifft und im Sinne der Konstitution von 2,3-Diphenyl-2,4-pentadienamiden **25** revidiert werden muß.

³³⁾ L. Duhamel, P. Duhamel, S. Combrisson und P. Siret, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3603.

³⁴⁾ G. Schiller in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/2, S. 254, Thieme, Stuttgart 1962.

³⁵⁾ J. P. Kohler, *Amer. Chem. J.* **35**, 386 (1905).

³⁶⁾ Welche der beiden möglichen *erythro*-Konfigurationen in den Produkten **26d,f** vorliegt, ist aufgrund der spektroskopischen Daten (siehe exp. Teil) nicht zu entscheiden.

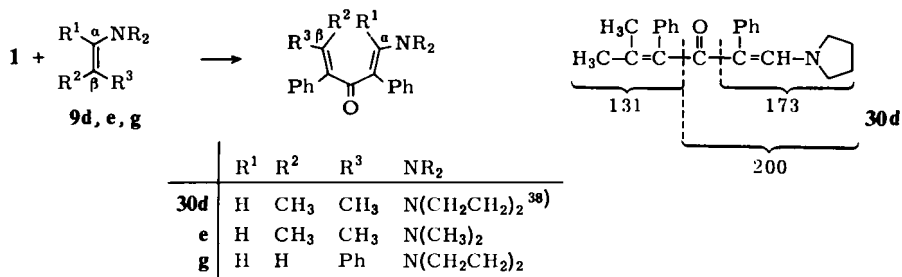
Zum gleichen Resultat sind auch *Dreiding* und Mitarbb.^{4,5)} bei ihren eingangs zitierten Untersuchungen gelangt, in denen sie Konstitution und Konfiguration von 2,4-Pentadienamiden aus Pyrrolidino-cyclododecen und einer Reihe von Cyclopropenonen durch detaillierte spektroskopische Analyse, chemischen Abbau und Synthese von Abbauprodukten im Sinne der Formulierung **25** (R¹ und R² als Bestandteile des Zwölfrings) aufklären konnten³⁷⁾.

C. Nebenprodukte der Reaktion von **1** mit Enaminen

1) β -Enaminoketone

Aus den Enaminen **9d, e, g** erhält man neben den Amiden **25d, e, g** in Ausbeuten von 5–10% definierte 1:1-Addukte, die im IR-Spektrum zwei Banden bei 1625 und 1560 cm⁻¹, im ¹H-NMR-Spektrum ein als Singulett auftretendes Proton ($\tau \approx 2.3$ ppm) enthalten. Diese spektroskopischen Kriterien weisen auf das Strukturelement eines β -H-substituierten β -Enaminoketons^{24–27)} hin; da in dem Produkt aus **9g** die beiden – im Enamin direkt benachbarten – Protonen nicht mehr koppeln, müssen die C-Atome der Enamindoppelbindung getrennt worden sein.

Dies bestätigen auch die Massenspektren: ihre Hauptfragmente entsprechen nicht mehr (wie in **25**) dem unveränderten Enamin-C-Gerüst, sondern legen Spaltung an den Einfachbindungen der gekreuzt konjugierten β -Enaminoketon-Struktur **30** nahe (z. B. **30a**: $m/e = 131, 200, 173$), in der formal die Dreiring-C-Atome von **1** zwischen C ^{α} und C ^{β} des Enamins eingeschoben sind („C–C-Insertion“⁴⁾).



Nach Aussage der Spektren liegen also „echte“ *Ciabattoni-Berchtold*-Produkte des Typs **4** vor, deren Konstitution an anderen Beispielen (siehe nachstehende Mitteilung) auch auf chemischem Wege zu beweisen ist. Die (oben formulierte) *s-trans*-Form des β -Aminoenteils in **30** ist aufgrund der IR-Daten wahrscheinlich³⁹⁾.

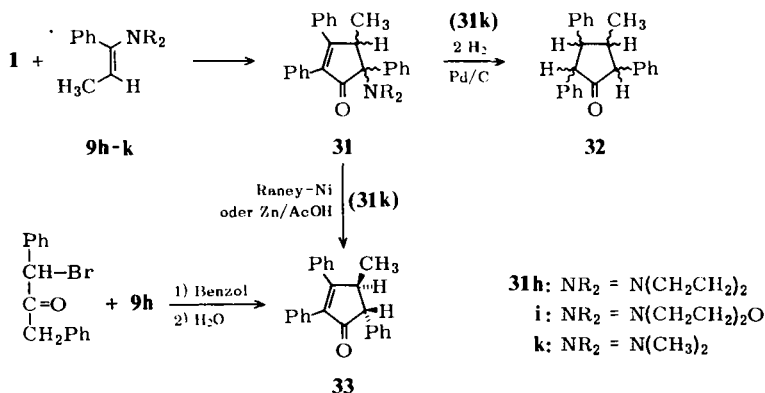
2) α -Aminocyclopentenone

Einen dritten Typ von 1:1-Addukten isoliert man mit 30–40% Ausbeute bei der Umsetzung mit den β -Methylstyrol-enaminen **9h–k** neben den Amiden **25h–k**.

³⁷⁾ Auch für die Sekundär-1:1-Addukte **8** aus **1/5** und Ketenacetalen **6** wurde inzwischen die Struktur von 2,4-Pentadienamiden gesichert (*J. Sauer*, private Mitteil.; siehe auch *M. A. Steinfels, H. W. Krapf, P. Riedl, J. Sauer* und *A. S. Dreiding*, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1759 (1972)).

³⁸⁾ *Bilinski* und *Dreiding*⁶⁾ haben das gleiche Produkt isoliert und ihm aus Spektren und Hydrolyse ebenfalls Konstitution **30d** zugeordnet.

Wir ordnen diesen Produkten, die sich durch ihre Spektren spezifisch von den isomeren Produkttypen **25** und **30** unterscheiden, die Konstitution **31** von α -Aminocyclopentenonen⁵⁾ aus folgenden Gründen zu:



1) Die Verbindung **31k** wird durch Wasserstoff/Raney-Nickel oder Zink/Eisessig reaktiv desaminiert, wobei 4-Methyl-2,3,5-triphenyl-2-cyclopenten-1-on (**33**) entsteht. Dessen Struktur ist durch Synthese aus α -Bromdibenzylketon und Enamin **9h** gesichert, laut $^1\text{H-NMR}$ ($J = 2 \text{ Hz}$) nehmen die beiden Wasserstoffe an C^4/C^5 *trans*-Stellung zueinander ein²⁾.

In den α -Aminocyclopentenonen **31** selbst geht allerdings – wie in dem aus **31k** mit Palladium/Kohle als Hydrierungskatalysator erhaltenen Produkt **32** reductiver Desaminierung – die Konfiguration an C^4/C^5 aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten nicht eindeutig hervor.

2) Während die spektroskopischen Daten von **31** und **33** lediglich das Vorliegen eines Cyclopentenons (IR: $1695 (\text{C}=\text{O})$, $1620 \text{ cm}^{-1} (\text{C}=\text{C})$) und Erhaltung der Enaminsubstitution (>CHCH_3) signalisieren, erlaubt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **33** auf Zusatz eines Verschiebungsreagens (1,1,1,2,2,3,3-Heptafluor-7,7-dimethyloctandionatoeuropium(III)) klare Strukturzuordnung: da das dem komplexbildenden Zentrum ($\text{C}=\text{O}$) am nächsten gelegene Proton durch das Verschiebungsreagenz am stärksten beeinflusst wird, muß das Benzylproton (Verschiebung von $\tau = 6.55$ nach 4.91 ppm) die Position C^α , das Methinproton (Verschiebung von $\tau = 6.52$ nach 6.00 ppm) die Position C^β zur Carbonylgruppe einnehmen⁴⁰⁾.

D. Diskussion des Reaktionsmechanismus

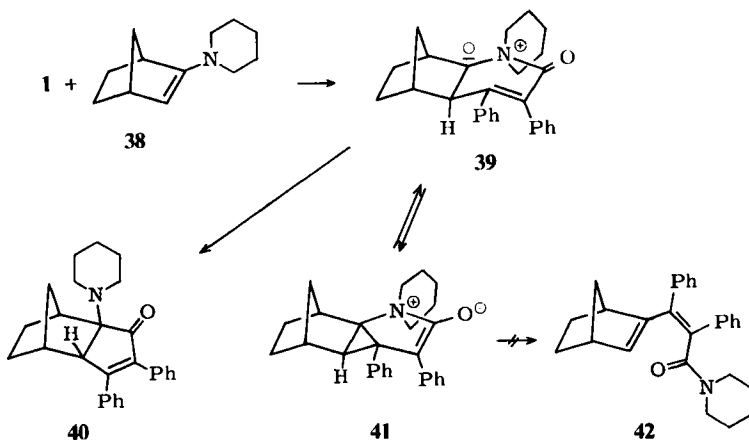
Die Konstitutionsermittlung der Hauptprodukte (Betaine **10** bei „tiefen“, 2,4-Pentadienamide **25** bei „höheren“ Temperaturen) sowie der Nebenprodukte (β -Enaminoketone **30** und α -Aminocyclopentenone **31**) erlaubt folgende Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reaktion von Diphenylcycloproponen mit Enaminen:

³⁹⁾ J. Dabrowski und U. Dabrowski, Chem. Ber. **101**, 2365, 3392 (1968).

⁴⁰⁾ Ein ähnliches Beispiel ist von M. D. Gheorghiu, C. Draghici, L. Stanescu und M. Avram, Tetrahedron Lett. **1973**, 9, beschrieben worden.

4) Die Entstehung der α -Aminocyclopentenone **31** erscheint bei den untersuchten Systemen nur aus der Acyl-ylidvorstufe **36** — und nicht aus dem Betain **10** — heraus möglich, da man bei der Thermolyse von **10** stets quantitativ 2,4-Pentadienamide **25** erhielt. Die Kontraktion des Acyl-ylid-Sechsrings zum Fünfring von **31** durch Wanderung der Acylgruppierung zum ylidischen C-Atom in **36** steht in formaler Analogie zur *Stevens-Umlagerung*.

Interessanterweise isomerisiert das Primär-1:1-Addukt **39** aus **1** und 2-Piperidino-2-norbornen (**38**) thermisch ausschließlich zum α -Aminocyclopentenon **40** und nicht zum Dienamid **42**⁴³. Die Ursache für dieses — von unseren Betainen **10** abweichende — Verhalten eines Primär-1:1-Addukts sollte in den sterischen Besonderheiten des tricyclischen Betains **41** zu suchen sein, die seine Äquilibrierung mit dem Acyl-ylid **39** und dessen Umlagerung zu **40** gegenüber der Umwandlung in das Dienamid **42** begünstigen können. Auch dieser Aspekt ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit durch die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln. Herrn Prof. Dr. A. S. Dreiding und Herrn Prof. Dr. J. Sauer sind wir für die Kommunikation und Diskussion ihrer Ergebnisse vor der Publikation zu besonderem Dank verbunden. Herrn Dr. W. Brügel, BASF AG, Ludwigshafen/Rhein, schulden wir Dank für die Aufnahme der ESCA-Spektren, Herrn Prof. Dr. E. Fahr für die Unterstützung bei der Durchführung der hochauflösenden IR-Spektroskopie, Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren. Fräulein E. Ottmann danken wir für ihre geschickte präparative Mitarbeit.

⁴³ M. V. Rose, I. Fengler und G. Bonet, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 949.

Experimenteller Teil

A. Allgemeines

Die Schmelzpunkte sind mit dem Apparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi bestimmt und unkorrigiert.

UV-Spektren: Spektralphotometer 124 der Fa. Perkin-Elmer und Cary 14 der Varian GmbH; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Geräte A 60 und T 60 der Varian GmbH; IR-Spektren: Spektrophotometer IR 137 und 157 sowie IR 157 G der Fa. Perkin-Elmer; Massenspektren: Geräte SM 1-BH und CH-7 der Fa. Varian-MAT. ESCA-Spektren: Gerät IEE 15 der Fa. Varian GmbH mit angeschlossenem Datenverarbeitungssystem DATA 620/i. Zur hochauflösenden IR-Spektroskopie (**10a**–**c**, **19c**, **23a**) wurde der Bereich zwischen 3200 und 2800 cm^{-1} (ca. 3proz. Lösungen in CDCl_3 , 1-mm-Infrasilküvetten) in Kompensation mit dem Gerät IR 10 der Fa. Beckman Instruments aufgenommen (Geräteeinstellung: gain = 5, mode = slow, Spaltbreite 4) und auf einen angeschlossenen 10"-Recorder der Fa. Beckman Instruments übertragen. Die Abscissendehnung erfolgte durch Wechsel der Papiervorschubgeschwindigkeit, die Ordinatendehnung mit einem stufenlos regulierbaren Scale-Expander der Fa. Beckman Instruments. Als Eichbande diente die Polystyrolbande bei 2489.9 cm^{-1} .

Ablauf von Reaktionen und Fortgang säulenchromatographischer Fraktionierungen (SC) wurde dünnenschichtchromatographisch (DC) (Kieselgel HF₂₅₄ nach Stahl der Fa. Merck) kontrolliert. Für die SC verwendete man als stationäre Phase Kieselgel der Korngröße 0.05–0.2 mm der Fa. Merck.

Alle Reaktionen mit Enaminen wurden unter hochgereinigtem Stickstoff und unter Abschluß von Feuchtigkeit durchgeführt.

B. Allgemeine Arbeitsvorschriften

1) *Primär-1:1-Addukte 10* (Tab. 1, 2): Zur Suspension von 5.0 mmol **14**⁴⁾ in 2 ml wasserfreiem Benzol werden in 5 min unter Rühren bei Raumtemp. oder unter Eiskühlung 5.5 mmol des Enamins **9**⁴⁵⁾ in 2 ml wasserfreiem Benzol getropft. Man läßt danach 12 h bei Raumtemp. stehen, gibt 2 ml wasserfreien Äther zu, läßt nochmals 2 h stehen und saugt den farblosen Niederschlag von **10** ab. Zur Reinigung löst man in wenig Chloroform und fällt durch vorsichtige Zugabe von Äther.

2) *Alkylierte Betaine 19* (Tab. 3,4): Man löst 1.0 mmol des Betains **10** unter Feuchtigkeitsabschluß in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan, gibt 1.1 mmol Triäthyl- oder Trimethyloxoniumtetrafluoroborat zu, rührt 1 h, zieht das Solvens i. Vak. ab und nimmt den öligen Rückstand in 5 ml wasserfreiem Äthanol auf. Die in Form farbloser Kristalle anfallenden Alkylierungsprodukte **19** werden aus Äthanol umkristallisiert.

3) *Sekundär-1:1-Addukte 25 durch thermische Isomerisierung von 10* (Tab. 5,6): Die Suspension von 1.0 mmol **10** in wasserfreiem Benzol wird zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit geht das Betain in Lösung. Gemäß DC-Kontrolle ist die Umlagerung zu **25** in der Regel nach ca. 1 h beendet. Nach Abziehen des Solvens verbleiben farblose Harze, die in den meisten Fällen beim Anreiben mit Petroläther (50–70°C) kristallisieren und aus n-Hexan oder Äthanol umkristallisiert werden können.

⁴⁴⁾ R. Breslow, Th. Eicher, R. A. Peterson, A. Krebs und J. Posner, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1320 (1965).

⁴⁵⁾ Die Enamine **9** wurden wie folgt dargestellt: **9a,c,e,g** nach D. Pocar, R. Stradi und B. Gioia, Gazz. Chim. Ital. **98**, 969 (1968); **9b,h** nach G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Smuskovicz und R. Terrel, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 207 (1963); **9d,f** nach C. Mannich und H. Davidsen, Ber. Deut. Chem. Ges. **69**, 2106 (1936); **9i** nach Th. Eicher und Th. Born, Liebigs Ann. Chem. **762**, 127 (1972).

4) *Sekundär-1:1-Addukte 25 aus 1 und 9* (Tab. 5, 6): 10 mmol **1** und 20 mmol **9** werden in 50 ml wasserfreiem Benzol unter N₂-Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Die Umsetzung läßt sich IR-spektroskopisch am Verschwinden der Cyclopropenon-Bande bei 1840 cm⁻¹ verfolgen und ist meist erst nach ca. 48 h beendet. Danach schüttelt man dreimal mit 5 ml 2 N HCl und einmal mit 5 ml einer gesätt. NaCl-Lösung aus und trocknet über Natriumsulfat. Das nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Harz wird über Kieselgel (Eluens Dichlormethan oder Dichlormethan/Äther 1:1) säulenchromatographisch fraktioniert. Man erhält die Amide **25** als farblose Harze, die auf Zugabe von Petroläther (50–70°C) kristallisieren und aus n-Hexan oder Äthanol umkristallisiert werden.

5) *β-Enaminoketone 30* (Tab. 7, 8): Die wäbr. salzsaure Phase der Arbeitsvorschrift 4) wird dreimal mit je 5 ml Dichlormethan extrahiert und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung der nach Abziehen des Solvens erhaltenen Rohprodukte **30** erfolgt durch präparative DC (Kieselgel HF₂₅₄) mit Dichlormethan als Laufmittel oder durch SC über Kieselgel (0.05–0.2 mm) mit Dichlormethan/Äther (1:1) als Eluens.

6) *α-Aminocyclopentenone 31* (Tab. 7, 8): Fortsetzung der säulenchromatographischen Aufarbeitung gemäß Arbeitsvorschrift 4) ergibt bei den Umsetzungen von **1** mit den Enaminen **9h–k**⁴⁶⁾ nach den Amidn **25h–k** eine weitere, gelbe Fraktion, aus der nach Abziehen des Solvens und Digerieren mit Petroläther (50–70°C) die α-Aminocyclopentenone **31** in orangefarbenen Kristallen erhalten werden.

C. Protonierte Betaine **17** und ihre Reaktionen mit Nucleophilen

1) Protonierung des Betains **10a**

a) *Mit Pikrinsäure: 3-Oxo-1,4,5-triphenyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexan-2-spiro-1'-pyrrolidinium-pikrat (17a-Pikrat)*: 0.38 g (1.0 mmol) **10a** werden in 5 ml wasserfreiem Äther unter N₂-Atmosphäre suspendiert. Bei 20°C wird die Lösung von 0.25 g (1.1 mmol) Pikrinsäure in 1 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran zugefügt. Es kristallisiert ein hellgelber Niederschlag aus, der nach 15 min abgesaugt und mit Äther gewaschen wird; 0.31 g (51 %) hellgelbe Kristalle, Schmp. 160–161°C.

IR (KBr): 1840 (CO), 1630, 1610, 1560 (NO), 1320 (NO), 1080 cm⁻¹. — UV (Acetonitril): λ_{max} (log ε) = 374 (4.27), 430 nm (sh). — ¹H-NMR (CF₃CO₂H): identisch mit dem NMR-Spektrum von **10a** in CF₃CO₂H (siehe Tab. 2). — MS (70 eV): m/e = 379 (49%, M⁺ – 1), 338 (17%), 274 (56%), 260 (17%), 232 (23%), 219 (100%), 203 (46%), 201 (40%), 178 (13%), 119 (20%), 77 (23%).

[C₂₇H₂₆NO]C₆H₂N₃O₇ (608.6) Ber. C 65.13 H 4.64 N 9.21 Gef. C 65.40 H 4.78 N 9.20

b) *Mit Trifluoressigsäure*: Zur Suspension von 0.10 g (0.25 mmol) **10a** in 1 ml CDCl₃ werden einige Tropfen CF₃CO₂H gegeben, wobei das Betain sofort in Lösung geht. Nach Abziehen des Lösungsmittels an der Ölpumpe (0.01 Torr) verbleibt ein farbloses Harz (0.12 g), das nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. — IR (Film): 1840 (CO), 1680, 1220 bis 1140 cm⁻¹ (Trifluoressigsäure). — ¹H-NMR (CF₃CO₂H): identisch mit dem NMR-Spektrum von **10a** in CF₃CO₂H (siehe Tab. 2), es liegt also **17a**-Trifluoressigsäure vor.

2) *(cis-1,2-Diphenyl-2-pyrrolidinocyclopropyl)phenylessigsäure (20)*: 0.10 g (0.25 mmol) **10a** werden in 3 ml Trifluoressigsäure gelöst. Das Solvens wird im Ölpumpenvakuum abgezogen und der Rückstand in wasserhaltigem Äther aufgenommen. Aus der äther. Lösung kristallisieren beim Stehenlassen farblose Nadeln; 0.17 g (43%), Schmp. 141–143°C (Äthanol).

⁴⁶⁾ Die Umsetzung von **1** mit **9k** ist erst nach 14 d Stehenlassen bei Raumtemperatur beendet, Dabei kristallisiert ein schwerlösliches Produkt der Zusammensetzung 2 × **9k**/1 × **1** aus (37% Ausb.), dessen Strukturaufklärung noch nicht abgeschlossen ist.

Tab. 1. Betaine 10

Verbindung	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Analyse
1,4,5-Triphenyl-2-azabicyclo- [3.1.0]hex-3-en-2-spiro-1'-pyrro- lidinium-3-olat (10a)	62	115—116	C ₂₇ H ₂₃ NO (379.5) Ber. C 85.45 H 6.64 N 3.69 Gef. C 84.40 H 6.33 N 3.59
1,4,5-Triphenyl-2-azabicyclo- [3.1.0]hex-3-en-2-spiro-4'-morpho- linium-3-olat (10b)	36	106—107	C ₂₇ H ₂₃ NO ₂ (395.5) Ber. C 81.99 H 6.37 N 3.54 Gef. C 80.80 H 6.69 N 3.41
2,2-Dimethyl-1,4,5-triphenyl- 2-azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en- 3-olat (10c)	61	123—124	C ₂₅ H ₂₃ NO (353.4) Ber. C 84.95 H 6.56 N 3.96 Gef. C 84.24 H 6.89 N 3.73
6,6-Dimethyl-4,5-diphenyl-2-aza- bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-spiro-1'- pyrrolidinium-3-olat (10d)	17	115—116	C ₂₃ H ₂₃ NO (331.4) Ber. C 83.34 H 7.60 N 4.23 Gef. C 82.40 H 7.26 N 4.42
2,2,6,6-Tetramethyl-4,5-diphenyl- 2-azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en- 3-olat (10e)	2	118—119	Die Substanz konnte wegen ihrer Thermolabilität nicht analysen- rein erhalten werden.

Tab. 2. Spektroskopische Daten der Betaine 10 (α, β = Pyrrolidinprotonen)

	IR (KBr) (cm^{-1})	UV (Solvens) $\lambda_{\text{max}}, \log \epsilon$	CDCl_3 ($\text{TMS}_{\text{ext.}}$)	$^1\text{H-NMR}$	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ($\text{TMS}_{\text{int.}}$)
10a	1695, 1590, 1020	(Acetonitril) 305 nm (4.13)	$\tau = 2.35\text{--}3.18$ ppm (m, 15H, Ph) 5.63–6.66 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 7.60 (d, 1H, $J = 5.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-AB}$), 7.70–8.35 (m, 3H, $\text{CH}_2(\beta)$), 8.20 (d, 1H, $J = 5.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-AB}$), 8.85–9.80 (m, 1H, $\text{CH}_2(\beta)$)	$\tau = 2.45, 2.55, 2.75$ ppm (s, je 5H, Ph), 4.15 (d, 1H, $J = 2$ Hz, Benzyl-H), 5.55–6.15 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 7.25 (dd, 1H, $J_{\text{AB}} = 9, J_{\text{W}} = 2$ Hz), 7.80 (d, 1H, $J = 9$ Hz, $\text{CH}_2\text{-AB}$), 7.55 bis 8.50 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$)	
10b	1720, 1580, 1020	(Acetonitril) 303 nm (4.18)	$\tau = 2.32\text{--}3.20$ ppm (m, 15H, Ph), 5.61–7.05 (m, 8H, NCH_2OCH_2), 7.55, 8.15 (d, je 1H, $J = 5.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-AB}$)	$\tau = 2.45, 2.55, 2.75$ ppm (s, je 5H, Ph), 3.95 (d, 1H, $J = 2$ Hz, Benzyl-H), 4.85–6.70 (m, 8H, NCH_2OCH_2), 7.22 (dd, 1H, $J_{\text{AB}} = 9, J_{\text{W}} = 2$ Hz), 7.73 (d, 1H, $J = 9$ Hz, $\text{CH}_2\text{-AB}$)	
10c	1695, 1585, 1020	(Acetonitril) 305 nm (4.15)	$\tau = 2.30\text{--}3.20$ ppm (m, 15H, Ph), 6.95, 7.10 (s, je 3H, NCH_3), 7.60, 8.20 (d, je 1H, $J = 5.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-AB}$)	$\tau = 2.55, 2.60, 2.75$ ppm (s, je 5H, Ph), 4.10 (d, 1H, $J = 2$ Hz, Benzyl-H), 6.70 (s, 6H, NCH_3), 7.35 (dd, 1H, $J_{\text{AB}} = 9, J_{\text{W}} = 2$ Hz), 8.05 (d, 1H, $J = 9$ Hz, $\text{CH}_2\text{-AB}$)	
10d	1695, 1595, 1020	(Acetonitril) 305 nm (4.09)	$\tau = 2.35\text{--}3.20$ ppm (m, 10H, Ph), 5.55–7.00 (m, 3H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 7.30 (s, 1H, >CH), 7.45–8.20 (m, 5H, $\text{CH}_2(\alpha + \beta)$), 8.45, 8.55 (s, je 3H, CH_3)	$\tau = 2.50, 2.52$ ppm (s, je 5H, Ph), 4.90 (s, 1H, Benzyl-H), 6.25 (s, 1H, >CH), 5.60–7.40 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 7.15–7.80 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$), 8.50, 8.85 (s, je 3H, CH_3)	
10e	1700, 1585, 1020	(CDCl_3) 302 nm (3.81)	$\tau = 2.15\text{--}3.30$ ppm (m, 10H, Ph), 6.75, 7.05 (s, je 3H, NCH_3), 7.45 (s, 1H, >CH), 8.45, 8.65 (s, je 3H, CH_3)	$\tau = 2.70$ ppm (s, 10H, Ph), 4.90 (s, 1H, Benzyl-H), 6.30 (s, 1H, >CH), 6.35, 6.60 (s, je 3H, NCH_3), 8.50, 8.85 (s, je 3H, CH_3)	

Tab. 3. Alkylierte Betaine 19

Verbindung	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Analyse
3-Äthoxy-1,4,5-triphenyl-2-azabicyclo- [3.1.0]hex-3-en-2-spiro-1'-pyrrolidinium- tetrafluorborat (19a)	92	161—162	[C ₂₉ H ₃₀ NO]BF ₄ (495.4) Ber. C 70.31 H 6.10 N 2.82 Gef. C 69.95 H 5.91 N 2.75
3-Methoxy-1,4,5-triphenyl-2-azabicyclo- [3.1.0]hex-3-en-2-spiro-1'-pyrrolidinium- tetrafluorborat (19b)	83	180—181	[C ₂₈ H ₂₈ NO]BF ₄ (481.3) Ber. C 69.87 H 5.87 N 2.91 Gef. C 69.23 H 5.63 N 2.74
3-Äthoxy-2,2-dimethyl-1,4,5-triphenyl- 2-azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en-tetra- fluorborat (19c)	67	208—209	[C ₂₇ H ₂₈ NO]BF ₄ (469.3) Ber. C 69.10 H 6.01 N 2.99 Gef. C 69.28 H 6.24 N 2.69
3-Methoxy-2,2-dimethyl-1,4,5-triphenyl- 2-azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en-tetra- fluorborat (19d)	68	203—204	[C ₂₆ H ₂₆ NO]BF ₄ (455.3) Ber. C 68.59 H 5.76 N 3.08 Gef. C 68.29 H 5.72 N 3.27

Tab. 4. Spektroskopische Daten der alkylierten Betaine **19** (α , β = Pyrrolidinprotonen)

IR (KBr) (cm^{-1})	UV (Acetonitril) λ_{max} , $\log \epsilon$	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMSext.)	MS (70eV)
19a 1690, 1120–1000 (BF_4)	250 nm (4.00)	$\tau = 2.33$ – 2.55 ppm (m, 10H, Ph), 3.00 (s, 5H, Ph), 5.45–6.35 (m, 6H, $\text{OCH}_2/\text{CH}_2(\alpha)$), 7.38, 7.58 (d, je 1H, $J = 7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-AB}$), 5.51–8.27 (m, 3H, $\text{CH}_2(\beta)$), 8.83 (t, 3H, CH_3), 8.50–9.47 (m, 1H, $\text{CH}_2(\beta)$)	$m/e = 407$ (8%, $\text{M}^+ - 1$), 379 (100%), 363 (8%), 362 (8%), 338 (6%), 320 (14%), 274 (68%), 260 (20%), 203 (26%), 178 (8%), 172 (4%), 105 (10%)
19b 1690, 1120–1000 (BF_4)	255 nm (4.21)	$\tau = 2.33$ – 2.55 ppm (m, 10H, Ph), 2.95 (s, 5H, Ph), 5.45–6.10 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 6.20 (s, 3H, OCH_3), 7.20, 7.58 (d, je 1H, $J = 7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-AB}$), 7.07–7.25 (m, 3H, $\text{CH}_2(\beta)$), 8.60–9.50 (m, 1H, $\text{CH}_2(\beta)$)	$m/e = 393$ (26%, $\text{M}^+ - 1$), 379 (23%), 362 (29%), 324 (100%), 309 (23%), 282 (15%), 274 (17%), 265 (15%), 203 (25%), 103 (6%)
19c 1690, 1120–1040 (BF_4)	252 nm (4.04)	$\tau = 2.45$ – 3.20 ppm (m, 15H, Ph), 5.87 (q, 2H, OCH_2), 6.50, 6.80 (s, je 3H, NCH_3), 7.40, 7.55 (d, je 1H, $J = 7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-AB}$), 8.70 (t, 3H, CH_3)	$m/e = 381$ (50%, $\text{M}^+ - 1$), 353 (100%), 352 (98%), 203 (13%), 178 (5%), 128 (15%), 105 (8%), 77 (5%)
19d 1690, 1120–1020 (BF_4)	252 nm (4.15)	$\tau = 2.42$ – 3.21 ppm (m, 15H, Ph), 6.15 (s, 3H, OCH_3), 6.50, 6.80 (s, je 3H, NCH_3), 7.38, 7.52 (d, je 1H, $J = 7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-AB}$)	$m/e = 367$ (13%, $\text{M}^+ - 1$), 353 (85%), 336 (27%), 248 (81%), 234 (54%), 203 (100%), 178 (27%), 105 (68%), 77 (54%)

Tab. 5. 2,4-Pentadienamide **25**

Verbindung	A	Ausb.	B ^{a)}	Schmp. (°C)	Analyse
2,3,4-Triphenyl-2,4-pentadienpyrrolidid (25a)	100		71	166—167 (Äthanol)	C ₂₇ H ₂₅ NO (379.5) Ber. C 85.45 H 6.64 N 3.69 Gef. C 85.05 H 6.53 N 3.67
2,3,4-Triphenyl-2,4-pentadienmorpholid (25b)	100		73	190—191 (Äthanol)	C ₂₇ H ₂₅ NO ₂ (395.5) Ber. C 81.99 H 6.37 N 3.54 Gef. C 81.64 H 5.94 N 3.60
<i>N,N</i> -Dimethyl-2,3,4-triphenyl-2,4-pentadienamid (25c)	100		—	151—152 (<i>n</i> -Hexan)	C ₂₅ H ₂₃ NO (353.4) Ber. C 84.95 H 6.56 N 3.96 Gef. C 84.85 H 6.37 N 3.79
5-Methyl-2,3-diphenyl-2,4-hexadienpyrrolidid (25d) ²⁾	100		54	96—97 (<i>n</i> -Hexan)	
<i>N,N</i> -5-Trimethyl-2,3-diphenyl-2,4-hexadienamid (25e)	—		9 ^{b)}	Öl	nach DC einheitlich, durch die Spektren (Tab. 6) charakterisiert.
2,3-Diphenyl-2,4-heptadienpyrrolidid (25f)	—		31	118—119 (<i>n</i> -Hexan)	C ₂₃ H ₂₃ NO (331.5) Ber. C 83.34 H 7.60 N 4.23 Gef. C 83.26 H 7.56 N 4.31
2,3,5-Triphenyl-2,4-pentadienpyrrolidid (25g)	—		32	145—146 (<i>n</i> -Hexan)	C ₂₇ H ₂₅ NO (379.5) Ber. C 85.45 H 6.64 N 3.69 Gef. C 85.20 H 6.95 N 3.85
2,3,4-Triphenyl-2,4-hexadienpyrrolidid (25h)	—		56	152—153 (<i>n</i> -Hexan)	C ₂₈ H ₂₇ NO (393.5) ³⁾ Ber. C 85.46 H 6.92 N 3.56 Gef. C 85.38 H 7.19 N 3.69
2,3,4-Triphenyl-2,4-hexadienmorpholid (25i)	—		51	139—140 (<i>n</i> -Hexan)	C ₂₈ H ₂₇ NO ₂ (409.5) Ber. C 82.12 H 6.65 N 3.42 Gef. C 81.90 H 6.90 N 3.63
<i>N,N</i> -Dimethyl-2,3,4-triphenyl-2,4-hexadienamid (25k)	—		6 ^{c)}	142—143 (<i>n</i> -Hexan)	C ₂₆ H ₂₅ NO (367.5) Ber. C 84.98 H 6.86 N 3.81 Gef. C 84.79 H 6.71 N 3.86

a) A = dargestellt nach B 3)

B = dargestellt nach B 4)

b) Erhalten neben 10e nach B 1) (chromatographische Aufarbeitung der Mutterlauge von 10e gemäß B 3).

c) Siehe dazu B 6).

Tab. 6. Spektroskopische Daten der 2,4-Pentadienamide **25** (α , β = Pyrrolidinprotonen)

	IR (KBr) (cm^{-1})	UV (Acetonitril) λ_{max} , $\log \epsilon$	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{ext})	MS (70 eV)
25a	1620 (CO)	230 (4.33), 290 nm (sh)	$\tau = 2.20$ – 3.81 ppm (m, 15H, Ph), 4.30, 4.73 (d, je 1H, $J = 1.5$ Hz, Vinyl-H), 6.50–7.10 und 8.15–8.50 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)/\text{CH}_2(\beta)$)	$m/e = 379$ (90%, M^+), 274 (100%), 260 (25%), 203 (38%), 178 (18%), 103 (17%), 98 (14%) Peak-matching: $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}$ Ber. 98.0606 Gef. 98.0604 C_8H_7 Ber. 103.0551 Gef. 103.0548 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ Ber. 178.0783 Gef. 178.0782
25b	1620 (CO)	220 (4.16), 235 (4.18), 280 nm (sh)	$\tau = 2.50$ – 3.25 ppm (m, 15H, Ph), 4.38, 4.65 (d, je 1H, $J = 1.5$ Hz, Vinyl-H), 6.40–7.10 (m, 8H, $\text{OCH}_2/\text{NCH}_2$)	—
25c	1625 (CO)	232 (4.32), 290 nm (sh)	$\tau = 2.35$ – 2.90 ppm (m, 15H, Ph), 4.41, 4.65 (d, je 1H, $J = 1.5$ Hz, Vinyl-H), 7.18 (s, 6H, NCH_3)	—
25d	1620 (CO)	223 (sh), 312 nm (4.38)	$\tau = 2.88$, 2.95 ppm (s, je 5H, Ph), 3.88 (m, 1H, Vinyl-H), 6.17–6.83 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 7.95–8.38 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$), 8.18, 8.72 (d, je 3H, $J = 1.5$ Hz, CH_3)	$m/e = 331$ (100%, M^+), 316 (92%), 261 (30%), 240 (15%), 233 (42%), 218 (13%), 203 (10%), 178 (10%), 155 (10%), 105 (15%), 98 (17%)
25e	1615 (CO) (Film)	—	$\tau = 2.80$, 2.95 ppm (s, je 5H, Ph), 3.95 (q, 1H, $J = 1.5$ Hz, Vinyl-H), 6.90 (s, 6H, NCH_3), 8.15, 8.70 (d, je 3H, $J = 1.5$ Hz, CH_3)	—
25f	1620 (CO)	216 (4.36), 283 nm (4.24)	$\tau = 2.95$, 2.98 ppm (s, je 5H, Ph), 3.57 (td, 1H, $J_{\text{AB}} = 16$, $J_{\text{AC}} = 1.5$ Hz, Vinyl-H), 4.47 (td, 1H, $J_{\text{AB}} = 16$, $J_{\text{BC}} = 7$ Hz, Vinyl-H), 6.15–6.88 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 7.58–8.30 (m, 6H, $\text{CH}_2(\beta)/\text{CH}_2$), 9.05 (t, 3H, $J = 7$ Hz, CH_3)	—

Tab. 6 (Fortsetzung)

	IR (KBr) (cm^{-1})	UV (Acetonitril) λ_{max} , $\log \epsilon$	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{ext.}}$)	MS (70 eV)
25g	1620 (CO)	206 (4.43) 230 (sh) 318 nm (4.50)	$\tau = 2.45$ – 3.30 ppm (m, 16H, Ph/Vinyl-H), 3.70 (d, 1H, $J = 16$ Hz, Vinyl-H), 6.15–6.85 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 8.02–8.45 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$)	—
25h	1620 (CO)	210 (4.57), 235 (4.37), 280 nm (4.07)	$\tau = 2.40$ – 3.15 ppm (m, 15H, Ph), 4.21 (q, 1H, $J = 7$ Hz, Vinyl-H), 6.60–6.95, 7.05–7.40 (m, je 2H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 8.30 (d, 3H, $J = 7$ Hz, CH_3), 8.15–8.75 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$)	$m/e = 393$ (100%, M^+), 378 (98%), 323 (14%), 316 (8%), 302 (8%), 295 (50%), 280 (16%), 178 (8%), 117 (6%), 98 (12%)
25i	1620 (CO)	200 (4.60), 226 (4.37), 280 nm (4.06)	$\tau = 2.45$ – 3.40 ppm (m, 15H, Ph), 4.17 (q, 1H, $J = 7$ Hz, Vinyl-H), 6.35–6.70 (m, 4H, OCH_2), 6.80–7.15 (m, 4H, OCH_2), 8.25 (d, 3H, $J = 7$ Hz, CH_3)	—
25k	1620 (CO)	198 (4.61), 228 (4.34), 280 nm (4.05)	$\tau = 2.40$ – 3.20 ppm (m, 15H, Ph), 4.14 (q, 1H, $J = 7$ Hz, Vinyl-H), 7.25, 7.40 (s, je 3H, NCH_3), 8.15 (d, 3H, $J = 7$ Hz, CH_3)	—

Tab. 7. β -Enaminoketone **30** und α -Aminocyclopentenone **31**

Verbindung	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Analyse
5-Methyl-2,4-diphenyl-1-pyrrolidino-1,4-hexadien-3-on (30d)	5	143—144 (Cyclohexan)	C ₂₃ H ₂₅ NO (331,4) Ber. C 83,34 H 7,60 Gef. C 83,49 H 7,54
1-Dimethylamino-5-methyl-2,4-diphenyl-1,4-hexadien-3-on (30e)	4	nicht kristallin	nach DC einheitlich, durch die Spektren (Tab. 8) charakterisiert
1,2,4-Triphenyl-5-pyrrolidino-1,4-pentadien-3-on (30g)	10	nicht kristallin	nach DC einheitlich, durch die Spektren (Tab. 8) charakterisiert
4-Methyl-2,3,5-triphenyl-5-pyrrolidino-2-cyclopenten-1-on (31h)	31	128—129 (n-Hexan)	C ₂₈ H ₂₇ NO (393,5) Ber. C 85,46 H 6,92 N 3,56 Gef. C 85,38 H 7,14 N 3,70
4-Methyl-5-morpholino-2,3,5-triphenyl-2-cyclopenten-1-on (31i)	36	152—153 (n-Hexan)	C ₂₈ H ₂₇ NO ₂ (409,5) Ber. C 82,12 H 6,65 N 3,42 Gef. C 81,76 H 6,85 N 3,38
5-Dimethylamino-4-methyl-2,3,5-triphenyl-2-cyclopenten-1-on (31k)	35	153—154 (n-Hexan)	C ₂₆ H ₂₅ NO (367,5) Ber. C 84,98 H 6,86 Gef. C 84,20 H 7,01

Tab. 8. Spektroskopische Daten der β -Enaminoketone **30** und der α -Aminocyclopentenone **31** (α , β = Pyrrolidinoprotonen)

	IR (KBr) (cm^{-1})	UV (Acetonitril) λ_{max} , $\log \epsilon$	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{ext})	MS (70 eV)
30d	1625, 1560	223 (sh), 312 nm (4.38)	τ = 2.30 ppm (s, 1H, Vinyl-H), 2.65–3.25 (m, 10H, Ph), 6.75–7.25 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 8.07–8.55 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$), 8.15, 8.35 (s, je 3H, CH_3)	m/e = 331 (66%, M^+), 316 (8%), 261 (91%), 247 (11%), 200 (100%), 173 (72%), 170 (22%), 131 (19%), 116 (19%), 115 (19%), 103 (15%), 102 (11%), 91 (34%), 84 (46%), 70 (72%)
30e	1625, 1570 (Film)	—	τ = 2.35 ppm (s, 1H, Vinyl-H), 2.55–3.05 (m, 10H, Ph), 7.25 (s, 6H, NCH_3), 8.00, 8.25 (s, je 3H, CH_3)	m/e = 305 (60%, M^+), 261 (100%), 251 (40%), 228 (10%), 207 (12%), 174 (82%), 146 (10%), 133 (40%), 131 (45%), 116 (30%), 105 (45%), 91 (40%), 77 (33%)
30g	1620, 1565 (Film)	—	τ = 2.25 ppm (s, 1H, Vinyl-H), 2.70–3.20 (m, 15H, Ph), 3.30 (s, 1H, Vinyl-H), 6.70–7.15 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 8.05–8.45 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$)	m/e = 379 (8%, M^+), 310 (20%), 306 (20%), 200 (12%), 179 (28%), 178 (28%), 173 (15%), 105 (100%) Peak-matching: $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{NO}$ Ber. 379.1936 Gef. 379.1920
31h	1695 (CO), 1620 (C=C)	204 (4.49) 226 (4.26) 290 nm (4.06)	τ = 2.20–3.00 ppm (m, 15H, Ph), 6.20 (q, 1H, J = 7 Hz, Allyl-H), 6.70–7.65 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 8.01–8.45 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$), 9.35 (d, 3H, J = 7 Hz, CH_3)	m/e = 393 (26%, M^+), 378 (28%), 365 (6%), 357 (4%), 336 (8%), 324 (100%), 309 (6%), 186 (48%), 158 (10%), 130 (16%), 117 (8%), 70 (26%)
31i	1695 (CO), 1620 (C=C)	204 (4.48) 226 (4.28) 292 nm (4.06)	τ = 2.30–3.05 ppm (m, 15H, Ph), 6.05–6.40 (m, 4H, OCH_2), 6.45 (q, 1H, J = 7 Hz, Allyl-H), 7.05–7.65 (m, 4H, NCH_2), 9.35 (d, 3H, J = 7 Hz, CH_3)	—
31k	1695 (CO), 1610 (C=C)	290 (4.03), Ausläufer bis 420 nm	τ = 2.25–3.05 ppm (m, 15H, Ph), 6.45 (q, 1H, J = 7 Hz, Allyl-H), 7.30 (s, 6H, NCH_3), 8.15 (d, 3H, J = 7 Hz, CH_3)	—

IR (KBr): 3500–3100 (OH), 3080–2800 (OH-Brücken), 1680 (CO), 1020 cm^{-1} . — UV (Acetonitril): keine Absorption über 200 nm. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{ext}): $\tau = -1.60$ ppm (s, 1H, OH), 2.50–3.25 (m, 15H, Ph), 5.15 (s, 1H, Benzyl-H), 5.70–6.50 (m, 1H, CH_2 (Pyrrolidin- α -H)), 6.95–7.45 (m, 4H, 3 $\text{CH}_2(\alpha)$ + 1 CH_2 -AB), 8.00 (d, 1H, $J = 5.5$ Hz, CH_2 -AB), 8.25–8.80 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$). — MS (70 eV): $m/e = 397$ (2%, M^+), 379 (2%), 352 (2%), 299 (1%), 274 (3%), 262 (100%), 174 (8%), 172 (14%), 137 (6%), 130 (3%), 115 (14%), 105 (9%), 91 (24%), 77 (6%).

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ (397.5) Ber. C 81.58 H 6.85 N 3.52 Gef. C 80.94 H 6.96 N 3.34

3) 1-[2-(α -Carboxybenzyl)-*cis*-1,2-diphenylcyclopropyl]pyrrolidinium-trifluoacetat (**21**): Löst man 0.38 g (1.0 mmol) **10a** in 3 ml Trifluoressigsäure und verdünnt sofort mit wasserhaltigem Äther, so kristallisieren nach einigen min farblose Nadeln aus; 0.34 g (67%), Schmp. 129 bis 130°C.

IR (KBr): 3500–3100 (OH), 2800–2500 (OH-Brücken), 1710 (CO), 1680, 1230–1130 (Trifluoroacetat), 1020 cm^{-1} . — UV (Acetonitril): keine Absorption über 200 nm. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, TMS_{int}): $\tau = 1.25$ ppm (s breit, 1H, $\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}$), 2.80–3.60 (m, 15H, Ph), 5.30 (s, 1H, Benzyl-H), 6.00–7.40 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 7.65 (s breit, 2H, CH_2), 7.90–8.65 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$). — MS (70 eV): $m/e = 397$ (2%, M^+), 379 (2%), 352 (1%), 299 (1%), 274 (3%), 262 (100%), 174 (6%), 172 (9%), 137 (7%), 130 (3%), 115 (17%), 105 (11%), 91 (21%), 77 (10%).

$[\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{NO}_2]\text{C}_2\text{F}_3\text{O}_2$ (511.5) Ber. C 68.09 H 5.51 Gef. C 67.35 H 5.58

4) Hydrolyse von **21**: erythro-5-Oxo-2,3,5-triphenylpentensäure (**22**): Erhitzt man 0.25 g (0.50 mmol) **21** in 10 ml Glycolmonomethyläther 15 min zum Sieden, so kristallisieren beim Abkühlen 0.13 g (60%) farbloses **22** vom Schmp. 258–260°C aus.

IR (KBr): 3500–3100 (OH), 2800–2500 (OH-Brücken), 1695 (CO), 1250 cm^{-1} (COC). — UV (Acetonitril): λ_{max} (log ϵ) = 240 nm (4.09). — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, TMS_{ext}): $\tau = 2.70$ –3.40 ppm (m, 16H, Ph + OH), 6.10–6.50 (m, 2H, Benzyl-H), 7.10–7.40 (m, 2H, CH_2). — MS (70 eV) $m/e = 344$ (5%, M^+), 326 (8%), 299 (2%), 224 (9%), 209 (13%), 179 (25%), 178 (20%), 118 (22%), 105 (100%), 77 (19%).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (344.4) Ber. C 80.21 H 5.85 Gef. C 80.95 H 6.21

Ein nach Lit.²¹⁾ dargestelltes Vergleichsprodukt (Schmp. 260–261°C, Eisessig) ist gemäß Misch-Schmp. (ohne Depression) und spektroskopischen Daten mit **22** identisch.

5) (*cis*-1,2-Diphenyl-2-pyrrolidinocyclopropyl)phenylelessigsäure-methylester (**23a**): Zu 0.38 g (1.0 mmol) **10a** in 2 ml Trifluoressigsäure gibt man 2 ml wasserfreies Methanol, läßt 1 h stehen, gießt dann in 50 ml Wasser und extrahiert zweimal mit je 10 ml Dichlormethan. Die organische Phase wird mit Hydrogencarbonatlösung entsäuert, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abziehen des Solvens verbleibende Öl kristallisiert auf Zugabe von 10 ml Petroläther (50–70°C); 0.37 g (89%) farblose Nadeln, Schmp. 164–166°C (Äthanol).

IR (KBr): 1725 (CO), 1140 (COC), 1020 cm^{-1} . — UV (Acetonitril): keine Absorption über 200 nm. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{ext}): $\tau = 2.55$ –3.20 ppm (m, 15H, Ph), 5.21 (s, 1H, Benzyl-H), 6.48 (s, 3H, OCH_3) 7.00–7.70 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 7.17, 8.13 (d, je 1H, $J = 5.5$ Hz, CH_2 -AB), 8.25–8.70 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$). — MS (70 eV): $m/e = 411$ (7%, M^+), 380 (2%), 352 (23%), 262 (12%), 172 (100%), 158 (8%), 115 (5%), 103 (12%), 70 (10%).

$\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{NO}_2$ (411.5) Ber. C 81.72 H 7.10 N 3.40 Gef. C 82.14 H 6.83 N 3.41

6) (*cis*-1,2-Diphenyl-2-pyrrolidinocyclopropyl)phenylelessigsäure-äthylester (**23b**): Wie vorstehend mit 2 ml wasserfreiem Äthanol. Ausb. 0.20 g (47%) farblose Nadeln, Schmp. 144 bis 145°C (Äthanol).

IR (KBr): 1710 (CO), 1145 (COC), 1015 cm^{-1} . — UV (Acetonitril): keine Absorption über 200 nm. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3, \text{TMS}_{\text{ext}}$): $\tau = 2.55\text{--}3.40$ ppm (m, 15H, Ph), 5.25 (s, 1H, Benzyl-H), 5.70–6.35 (m, 2H, OCH_2), 7.10–7.55 (m, 4H, CH_2 (Pyrrolidin- α -H)), 7.20, 8.15 (d, je 1H, $J = 5.5$ Hz, CH_2 -AB), 8.25–8.60 (m, 4H, CH_2 (β)), 8.80 (t, 3H, $J = 7$ Hz, CH_3).

$\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{NO}_2$ (425.6) Ber. C 81.84 H 7.34 N 3.29 Gef. C 81.85 H 7.62 N 3.24

7) (2-Dimethylamino-cis-1,2-diphenylcyclopropyl)phenylacetopyrrolidid (**24a**): 0.35 g 10c (1.0 mmol) in 5 ml wasserfreiem Chloroform werden mit 0.30 g (2.5 mmol) Trifluoressigsäure protoniert. In diese Lösung tropft man langsam unter Rühren 1 ml wasserfreies Pyrrolidin, wobei unter exothermer Reaktion eine tiefgelbe Farbe auftritt. Man läßt 15 min rühren, zieht das Solvens i. Vak. ab, digeriert mit 10 ml Äther und filtriert das ausgefallene Pyrrolidinium-trifluoacetat ab. Beim Einengen der Ätherlösung scheiden sich farblose Kristalle aus; 0.37 g (87%), Schmp. 175–176°C (Äthanol).

IR (KBr): 1625 (CO), 1020 cm^{-1} . — UV (Acetonitril): keine Absorption über 200 nm. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3, \text{TMS}_{\text{ext}}$): $\tau = 2.85, 2.95, 3.15$ ppm (s, je 5H, Ph), 5.00 (s, 1H, Benzyl-H), 6.05–6.90 (m, 4H, CH_2 (Pyrrolidin- α -H)), 7.60 (s, 6H, NCH_3), 7.85–8.25 (m, 4H, CH_2 (β)), 7.95, 8.50 (d, je 1H, $J = 5.5$ Hz, CH_2 -AB). — MS (70 eV): $m/e = 422$ (6%, $\text{M}^+ - 2$), 326 (16%), 236 (100%), 203 (8%), 178 (20%), 146 (14%), 98 (12%).

$\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}$ (424.6) Ber. C 82.15 H 7.60 N 6.61 Gef. C 82.01 H 7.68 N 6.47

8) (2-Dimethylamino-cis-1,2-diphenylcyclopropyl)phenylacetomorpholid (**24b**): Die Reaktion wurde analog zu 7) mit 1 ml wasserfreiem Morpholin durchgeführt. Ausb. 0.29 g (67%) farblose Kristalle vom Schmp. 180–181°C (Äthanol).

IR (KBr): 1640 (CO), 1120 (COC), 1020 cm^{-1} . — UV (Acetonitril): keine Absorption über 200 nm. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3, \text{TMS}_{\text{ext}}$): $\tau = 2.75\text{--}3.05$ ppm (m, 10H, Ph), 3.15 (s, 5H, Ph), 4.85 (s, 1H, Benzyl-H), 5.95–7.25 (m, 8H, $\text{OCH}_2/\text{NCH}_2$), 7.60 (s, 6H, NCH_3), 7.90, 8.50 (d, je 1H, $J = 5.5$ Hz, CH_2 -AB). — MS (70 eV): $m/e = 438$ (1%, $\text{M}^+ - 2$), 326 (9%), 236 (100%), 203 (3%), 196 (4%), 178 (12%), 146 (6%), 114 (4%), 103 (4%).

$\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ (440.6) Ber. C 79.05 H 7.32 N 6.35 Gef. C 79.48 H 7.60 N 6.08

D. Hydrierungsprodukte **26d,f** und ihre unabhängige Synthese

1) Hydrierung des Dienamids **25d**: 5-Methyl-2,3-diphenylhexanpyrrolidid (**26d**): 0.33 g (1.0 mmol) **25d** werden in 50 ml Äthanol mit frisch bereitetem Raney-Nickel als Katalysator bei Raumtemp. und Atmosphärendruck hydriert. Nach 3 h kommt die Hydrierung nach Aufnahme von 2 Äquiv. Wasserstoff zum Stillstand. Der Katalysator wird abfiltriert und das Solvens i. Vak. abgezogen; es hinterbleiben 0.33 g (100%) farblose Nadeln vom Schmp. 200–201°C (Äthanol).

IR (KBr): 1610 cm^{-1} (CO). — UV (Acetonitril): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 212 (4.28), 260 nm (sh). — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3, \text{TMS}_{\text{ext}}$): $\tau = 2.27\text{--}3.05$ ppm (m, 10H, Ph), 6.15–6.48 (m, 2H, Benzyl-H), 6.50–7.18 (m, 4H, CH_2 (Pyrrolidin- α -H)), 8.10–9.10 (m, 4H, CH_2 (β)), 8.60–9.55 (m, 9H, $\text{CH}_2 + \text{CH} + \text{CH}_3$). — MS (70 eV): $m/e = 335$ (14%, M^+), 292 (3%), 189 (100%), 119 (8%), 105 (6%), 98 (28%), 91 (40%), 55 (12%).

$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{NO}$ (335.5) Ber. C 82.34 H 8.71 N 4.17 Gef. C 82.51 H 8.56 N 4.23

2) Hydrierung des Dienamids **25f**: 2,3-Diphenylheptanpyrrolidid (**26f**): 1.0 mmol **25f** wurde wie in 1) hydriert. Nach 3 h waren 2 Äquiv. Wasserstoff aufgenommen. Die Aufarbeitung ergab 0.31 g (93%) farblose Kristalle vom Schmp. 200–201°C (Äthanol).

IR (KBr): 1610 cm^{-1} (CO). — UV (Acetonitril): λ_{max} (log ϵ) = 212 (4.10), 260 nm (sh). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{ext.}}$): τ = 2.30–3.17 ppm (m, 10H, Ph), 6.17 (d, 1H, J = 10 Hz, 2-H), 6.30–7.18 (m, 5H, CH_2 (Pyrrolidin- α -H) + 3-H), 8.07–9.60 (m, 13H, CH_2 + CH_3). — MS (70 eV): m/e = 335 (13%, M^+), 292 (1%), 278 (2%), 189 (100%), 118 (7%), 98 (20%), 55 (14%).

$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{NO}$ (335.5) Ber. C 82.34 H 8.71 N 4.17 Gef. C 82.46 H 8.46 N 4.04

3) Synthese von **26d**

a) *5-Methyl-2,3-diphenylhexannitril* (**28d**): Zur siedenden Grignard-Lösung aus 41.1 g (0.30 mol) Isobutylbromid und 7.29 g (0.30 mol) Magnesiumspänen in 130 ml wasserfreiem Äther gibt man in kleinen Portionen eine Suspension von 27.5 g (0.20 mol) α -Phenylzimtsäure-nitril (**27**)⁴⁷⁾ in 150 ml wasserfreiem Äther. Es erfolgt lebhaftige Reaktion, die Lösung färbt sich allmählich dunkelbraun. Nach beendeter Zugabe destilliert man 120 ml Äther ab und erhitzt 3 h zum Sieden. Danach tropft man unter Eiskühlung 150 ml 2 N HCl zu, filtriert und trennt die Ätherphase ab. Sie wird dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Solvens i. Vak. abgezogen. Es hinterbleiben 46.1 g (91%) **28d** als DC-einheitliches Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte und ohne weitere Reinigung zur Säure weiterverarbeitet wurde.

IR (Film): 2125 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{ext.}}$): τ = 2.45–3.15 ppm (m, 10H, Ph), 6.01 (d, J = 8 Hz, 1H, 2-H), 6.75–7.10 (m, 1H, 3-H), 7.75–9.40 (m, 9H, CH_2 + CH_3).

b) *5-Methyl-2,3-diphenylhexansäure* (**29d**): 42.5 g (0.17 mol) des Nitrils **28d** werden mit 20 g (0.36 mol) Kaliumhydroxid in 200 ml Glycol zum Sieden erhitzt. Es erfolgt kräftige Ammoniakentwicklung, die nach ca. 5 h nachläßt. Man gießt die klare braune Lösung in 1 Liter Eiswasser, filtriert und säuert das Filtrat mit konz. Salzsäure an. Es kristallisiert ein farbloser Niederschlag, der abgesaugt und aus Äthanol/Wasser (10:1) umkristallisiert wird; 16.6 g (35%), Schmp. 170–172°C.

IR (KBr): 3400–3200 (OH), 2700–2300 (OH-Brücken), 1695 cm^{-1} (CO). — UV (Acetonitril): λ_{max} (log ϵ) = 262 nm (3.11). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{ext.}}$): τ = –1.38 ppm (s, 1H, OH), 2.28–3.28 (m, 10H, Ph), 6.30 (d, 1H, J = 10 Hz, 2-H), 6.37–6.95 (m, 1H, 3-H), 7.93–9.55 (m, 9H, CH_2 + CH_3).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (282.4) Ber. C 80.82 H 7.85 Gef. C 80.35 H 7.69

c) *Pyrrolidid 26d*: 2.00 g (7.0 mmol) **29d** werden mit 10 ml wasserfreiem Chloroform und 5 ml Thionylchlorid unter Rückfluß erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Das nach Abziehen des Solvens und des überschüss. Thionylchlorids erhaltene rohe Säurechlorid wird in 15 ml wasserfreiem Chloroform gelöst. Bei 5–8°C wird in 10 min die Lösung von 7 ml Pyrrolidin und 15 ml Pyridin in 10 ml Chloroform zugetropft. Man läßt 15 min stehen, gibt weitere 10 ml Chloroform zu, extrahiert zweimal mit je 10 ml 2 N HCl und wäscht mit Wasser. Nach Trocknen (Natriumsulfat) und Abziehen des Solvens i. Vak. verbleibt ein gelbliches Öl, das auf Zugabe von 5 ml Petroläther (50–70°C) kristallisiert; 1.53 g (64%) farblose Nadeln vom Schmp. 200–201°C (Äthanol). Der Misch-Schmp. mit dem Hydrierungsprodukt aus 1) ergibt keine Depression, die spektroskopischen Daten (IR, UV, NMR) sind identisch.

4) Synthese von **26f**

a) *2,3-Diphenylheptansäure* (**29f**): Man bereitet zunächst das Nitril **28f** durch Umsetzung von 27.5 g (0.14 mol) α -Phenylzimtsäure-nitril mit einer Grignard-Lösung aus 28.0 g (0.20 mol) *n*-Butylbromid und 4.86 g (0.20 mol) Magnesium in 100 ml Äther analog zu

⁴⁷⁾ E. Knövenagel, Liebigs Ann. Chem. **281**, 25 (1894).

3/a). Nach entsprechender Aufarbeitung erhielt man 37.1 g (98%) **28f** (dunkles Öl, DC-einheitlich, IR, Film: 2130 cm^{-1} , $\text{C}\equiv\text{N}$), das ohne weitere Reinigung durch Erhitzen mit 20 g (0.36 mol) Kaliumhydroxid in 200 ml Glycol analog 3/b) verseift wurde. Man erhielt 25.9 g (46%) **29f**, farblose Kristalle vom Schmp. $113-114^\circ\text{C}$ (Äthanol/Wasser 10:1).

IR (KBr): $3600-3300$ (OH), $2700-2200$ (OH-Brücken), 1700 cm^{-1} (CO). — UV (Acetonitril): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 260 nm (2.84). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{ext}): $\tau = -1.10$ ppm (s, 1H, OH), 2.40–3.15 (m, 10H, Ph), 6.20 (d, 1H, $J = 10$ Hz, 2-H), 6.42–7.00 (m, 1H, 3-H), 7.91–9.45 (m, 9H, $\text{CH}_2 + \text{CH}_3$).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (282.4) Ber. C 80.81 H 7.85 Gef. C 81.34 H 7.53

b) *Pyrrolidid 26f*: Darstellung wie bei Versuch 3/c). Ausb. 1.38 g (60%), Schmp. 200 bis 201°C (Äthanol). Der Misch-Schmp. mit dem Hydrierungsprodukt aus 2) ergab keine Depression, die spektroskopischen Daten (IR, UV, NMR) waren identisch.

E. β -Enaminoketone **30** und α -Aminocyclopentenone **31** (Tab. 7, 8)

Reaktionen der α -Aminocyclopentenone **31**

1) Reduktive Desaminierung von **31k**

a) *Durch katalytische Hydrierung*: 0.36 g (1.0 mmol) **31k** werden in 50 ml Äthanol mit Raney-Nickel als Katalysator hydriert. Nach 1 h ist die Wasserstoffaufnahme unter Verbrauch von 1 Äquiv. Wasserstoff beendet. Danach wird vom Katalysator abfiltriert und das Solvens i. Vak. abgezogen; es hinterbleiben 0.29 g (86%) **33** in farblosen Kristallen vom Schmp. $142-143^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 1695 (CO), 1620 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). — UV (Acetonitril): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 268 nm (3.15). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{ext}): $\tau = 2.68, 2.73$ ppm (s, zusammen 15H, Ph), 6.52 (dq, 1H, $J_{\text{AB}} = 7, J_{\text{BC}} = 2$ Hz, Allyl-H), 6.55 (s, 1H, 5-H), 8.65 (d, $J = 7$ Hz, 3H, CH_3). — $^1\text{H-NMR}$ (unter Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$, siehe S. 2196): $\tau = 1.90-2.25, 2.28-2.60$ (m, 2H, *o*-Ph-H), 2.65–3.55 (*m* + *p*-Ph-H, Ph), 4.91 (d, 1H, $J = 2$ Hz, 5-H), 6.00 (dq, 1H, $J_{\text{AB}} = 7, J_{\text{BC}} = 2$ Hz, Allyl-H), 8.65 (d, $J_{\text{AB}} = 7$ Hz, 3H, CH_3). — MS (70 eV): $m/e = 324$ (100%, M^+), 309 (50%), 296 (4%), 295 (5%), 282 (13%), 233 (4%), 219 (6%), 205 (21%), 191 (7%), 178 (22%), 146 (3%), 117 (7%), 109 (15%).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}$ (324.4) Ber. C 88.86 H 6.22 Gef. C 89.08 H 6.28

b) *Durch Reduktion mit Zink/Eisessig*: 1.0 mmol **31k** wird mit 0.50 g Zinkstaub in 10 ml Eisessig 3 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird in 50 ml Wasser gegossen, dreimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase mit Hydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Solvens erhält man ein farbloses Öl, aus dem auf Zugabe von 2 ml Äther 0.26 g (81%) DC-einheitliches **33** kristallisieren, Schmp. $141-143^\circ\text{C}$ (n-Hexan).

In analoger Weise kann **33** aus den α -Aminocyclopentenonen **31h** (73%) und **31i** (75%) erhalten werden.

2) *Synthese von 33*: 1.26 g α -Bromdibenzylketon⁴⁸⁾ (4.2 mmol) werden unter N_2 -Atmosphäre in 10 ml wasserfreiem Benzol gelöst und unter Rühren 0.84 g (3.8 mmol) β -Methyl- α -pyrrolidinostyrol (**9h**) zugetropft. Danach erhitzt man 12 h unter Rückfluß, gibt 10 ml Wasser zu und erhitzt weitere 4 h zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird mit 100 ml Äther versetzt und die Ätherphase dreimal mit je 10 ml 2 N HCl extrahiert. Man wäscht die orga-

48) A. C. B. Smith und N. Wilson, J. Chem. Soc. 1955, 1342.

nische Phase mit Hydrogencarbonatlösung und mit Wasser und trocknet sie über Natriumsulfat. Nach Abziehen des Solvens verbleibt ein dunkles Öl, aus dem nach SC an 100 g Kieselgel (Eluens Dichlormethan) 0.83 g (61%) **33** gewonnen werden; farblose Kristalle, Schmp. 142–143°C (n-Hexan). Der Misch-Schmp. mit dem Produkt aus 1a/b ergibt keine Depression, die spektroskopischen Daten sind identisch.

3) *Katalytische Hydrierung von 31 k mit Palladium als Katalysator*: 0.36 g (1.0 mmol) **31 k** werden in 50 ml Äthanol mit 0.10 g Palladium auf Kohle als Katalysator hydriert. Nach 1 h sind zwei Äquiv. Wasserstoff aufgenommen. Man filtriert vom Katalysator ab und erhält nach Abziehen des Solvens 0.27 g (83%) **32** in farblosen Kristallen, Schmp. 208–210°C (Äthanol).

IR (KBr): 1730 (CO), 1600 cm^{-1} (C=C). — UV (Acetonitril): λ_{max} (log ϵ) = 290 nm (4.02). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{ext}): τ = 2.40–3.10 ppm (m, 15H, Ph), 5.82 (d, 1H, J = 12 Hz, Benzyl-H), 6.42–6.90 (m, 2H, Benzyl-H), 6.95–7.85 (m, 1H, tert. CH), 8.95 d, 3H, J = 7 Hz, CH_3). — MS (70 eV): m/e = 326 (82%, M^+), 208 (23%), 180 (100%), 165 (15%), 145 (8%), 118 (11%), 117 (11%), 115 (8%).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}$ (326.4) Ber. C 88.31 H 6.79 Gef. C 87.48 H 6.60

[26/74]