

Zur Reaktion von Cyclopropenonen mit Enaminen, 2¹⁾

Methylphenyl- und Phenylcyclopropenon 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 Methylphenylcyclopropenon (2) mit den Enaminen 4a–d und Phenylcyclopropenon (3) mit den Enaminen 4a, c, h bei 20°C führt zu 2-Azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en-3-olaten 6, die thermisch zu 2,4-Pentadienamiden 8 isomerisieren. Diese werden bei 80°C auch direkt aus 2, 3 und Enaminen 4 gebildet und sind in einigen Fällen (Enamine 4g, h) von β -Enaminoketonen (5a–c) begleitet. Konstitution und Konfiguration dieser „1:1-Addukte“ wird aus spektroskopischen Kriterien und chemischen Reaktionen abgeleitet. Bei der Umsetzung von 3 mit Enaminen 4 entstehen als Hauptprodukte „2:1-Addukte“, für die aufgrund spektroskopischer und chemischer Befunde die Struktur von Spirolactonen 20, 21 anzunehmen ist. Einige Aspekte zum Bildungsmechanismus dieser Produkte werden diskutiert.

Reaction of Cyclopropenones with Enamines, 2¹⁾

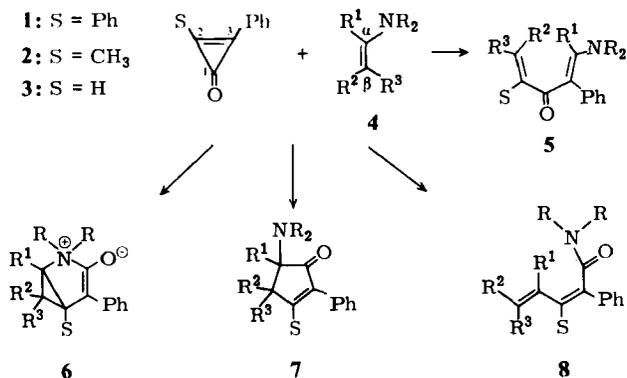
Methylphenyl- and Phenylcyclopropenone and Enamines

The reaction of methylphenylcyclopropenone (2) with enamines 4a–d and phenylcyclopropenone (3) with enamines 4a, c, h at 20°C leads to 2-azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en-3-olates 6, which are isomerized thermally to 2,4-pentadienamides 8. These are also formed directly from 2, 3 and enamines 4 at 80°C and are accompanied in some cases (enamines 4g, h) by β -enaminoketones (5a–c). The constitution and configuration of these „1:1-adducts“ is derived from spectral and chemical evidence. The reaction of 3 with enamines 4 yields as main products „2:1-adducts“, for which the structure of spiro-lactones 20, 21 is assumed on the basis of spectroscopic and chemical data. Some aspects of the mode of formation of these products are discussed.

In der voranstehenden Mitteilung¹⁾ haben wir über die Konstitutionsermittlung der bei der Reaktion von Diphenylcyclopropenon (1) mit Enaminen 4 entstehenden 1:1-Addukte (2-Azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en-3-olate 6, 2,4-Pentadienamide 8, β -Enaminoketone 5 und α -Aminocyclopentenone 7 mit S = Ph) und über einige Aspekte zum Mechanismus dieser Reaktion berichtet.

Es erschien nun von Interesse, auch die Reaktionsweise von Methylphenylcyclopropenon (2) und Phenylcyclopropenon (3) mit Enaminen 4 kennenzulernen, da durch die Variation der Cyclopropenonsubstituenten weitere Aussagen zur Stereochemie der Produkte und zum Reaktionsmechanismus zu erwarten waren.

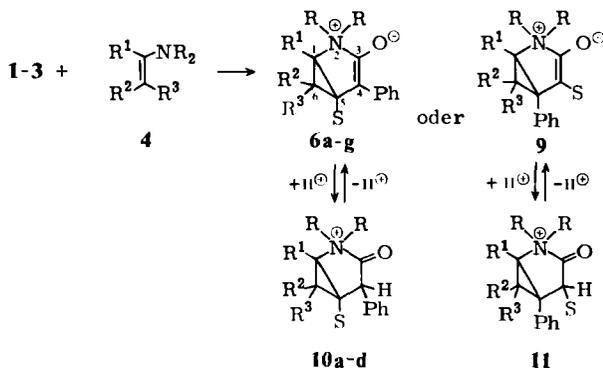
¹⁾ 1. Mittel.: Th. Eicher und S. Böhm, Chem. Ber. 107, 2186 (1974), vorstehend.



A. 1:1-Addukte aus 2, 3 und Enaminen

1) Primär-1:1-Addukte

Umsetzung äquimolarer Mengen von **2** mit den Enaminen **4a–d** und von **3** mit den Enaminen **4a,c,h** in Benzol bei 0–20°C ergab die 2-Azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en-3-olate **6**:



	R ¹	R ²	R ³	NR ₂
4a	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	Ph	CH ₃	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂
e	Ph	CH ₃	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂ O
f	Ph	CH ₃	H	N(CH ₃) ₂
g	H	Ph	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂
h	H	CH ₃	CH ₃	N(CH ₂ CH ₂) ₂
i	H	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂
k	Ph	CH ₃	CH ₃	N(CH ₂ CH ₂) ₂ O

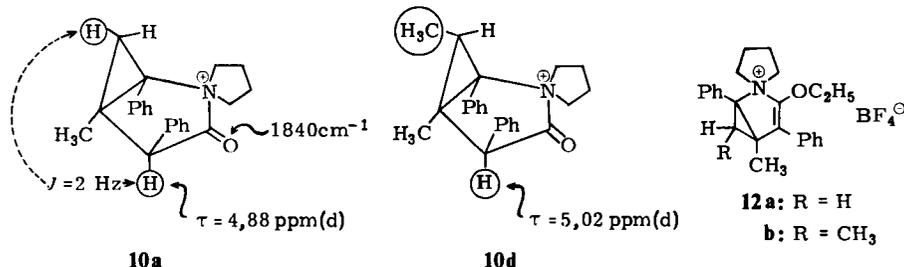
	S	R ¹	R ²	R ³	NR ₂
6, 10a	CH ₃	Ph	H	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂
b	CH ₃	Ph	H	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂ O
c	CH ₃	Ph	H	H	N(CH ₃) ₂
d	CH ₃	Ph	CH ₃	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂
e	H	Ph	H	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂
f	H	Ph	H	H	N(CH ₃) ₂
g	H	H	CH ₃	CH ₃	N(CH ₂ CH ₂) ₂

IR-, UV- und $^1\text{H-NMR}$ -Charakteristika stimmen mit den „Betainen“ aus 1 und 4 überein: man findet Absorptionen im Bereich von $1680\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$, λ_{max} im Bereich von $302\text{--}310\text{ nm}$, die CH_2 -Gruppe spaltet als Bestandteil des Cyclopropanrings zum AB-System ($J = 5.5\text{ Hz}$) auf.

Darüber hinaus liefern die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren eindeutige Informationen über die Stellung des Substituenten S (CH_3, H) und über die Existenz des Cyclopropanrings im Bicyclus 6. Während in 6a–d die Position des Methylsubstituenten erst nach Protonierung (siehe unten) festgelegt werden kann, ist der aus dem Cyclopropanon 3 eingebrachte Wasserstoff in 6e–g an C^5 zu lokalisieren: in 6e, f ist er Bestandteil eines Dreispinnsystems vom ABX-Typ (Details siehe exp. Teil), was nur bei direkter Nachbarschaft zur CH_2 -Gruppe möglich ist; in 6g (d $\tau = 7.45$ und 7.85 ppm , $J = 7.5\text{ Hz}$) spaltet er mit 1-H zum Dublett auf, was die Verknüpfung $\text{C}^1\text{--C}^5$ zum Cyclopropanring voraussetzt. Die a priori denkbare Strukturalternative 9 für die Primär-1:1-Addukte ist damit ausgeschlossen.

Bei Protonierung der Betaine 6a–d, die beim Auflösen in Trifluoressigsäure eintritt, ist die Stellung der Methylgruppe an C^5 sofort erkennbar: das zusätzliche Benzylproton (NMR: $\tau \approx 4.8\text{--}5.0\text{ ppm}$, C^α zur $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe) ist in 10a–c lediglich durch W-Kopplung mit der Cyclopropan- CH_2 -Gruppe ($J = 2\text{ Hz}$ wie in den Phenylanalogen), jedoch nicht durch die CH_3 -Gruppe aufgespalten; da diese umgekehrt als Singulett auftritt, kann die protonierte Spezies nur die Struktur 10 und nicht Struktur 11 besitzen.

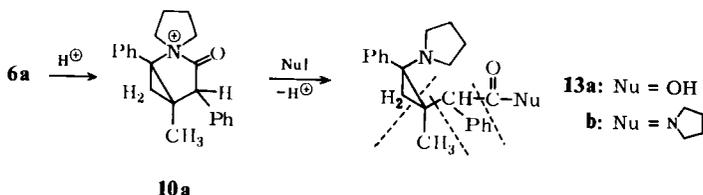
Im protonierten Betain 10d ist eine „long-range“-Kopplung des neu eingetretenen 4-H mit 6-H nicht nachzuweisen. Dies kann nur bedeuten, daß die 6-Methylgruppe die für eine W-Kopplung notwendige Position einnimmt, ihre sterische Anordnung also einer „anti“-Konfiguration von 6d und 10d entspricht.



Das protonierte Betain 10a kann als Pikrat in Substanz isoliert werden und zeigt im IR-Spektrum die charakteristische Bande des Acylammonium-Systems¹⁾ bei 1840 cm^{-1} .

Wie ihre Phenylanaloga können Betaine 6 nicht nur am C^4 des Enolatsystems protoniert, sondern auch am Sauerstoff alkyliert werden. So entstehen aus 6a, d und Triäthylxonium-tetrafluoroborat die Alkylierungsprodukte 12a, b (spektroskopische Daten siehe exp. Teil).

Schließlich wurde zur Struktursicherung das Betain 6a auch mit nucleophilen Agentien wie Wasser und Pyrrolidin umgesetzt. In Gegenwart von Trifluoressigsäure erfolgte glatte Reaktion unter Öffnung des Betainfünfrings und Erhaltung des Dreirings zu den Cyclopropyl-phenylessigsäure-Derivaten 13a, b:

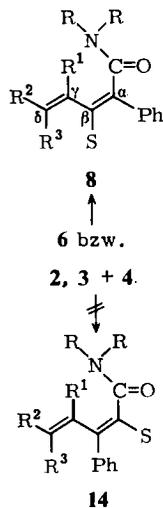


Deren spektroskopische Daten, insbesondere die Fragmentierung im Massenspektrum (siehe exp. Teil), stimmen mit den phenylsubstituierten Analogen¹⁾ völlig überein.

2) Sekundär-1:1-Addukte und β -Aminoketone

Die Primär-1:1-Addukte **6a, b, d, e** erweisen sich erwartungsgemäß als thermolabil: sie werden in siedendem Benzol quantitativ zu farblosen Isomeren umgewandelt, die aufgrund ihrer spektroskopischen Daten (z.B. IR: 1610–1620 cm^{-1}) die Struktur **8a–c, i** von 2,4-Pentadienamiden besitzen müssen¹⁾; die gleichen Produkte erhält man durch direkte Umsetzung von **2,3** mit den Enaminen **4a, b, d** bei 80°C. Desgleichen ergeben die Enamine **4e, f, h, i** mit **2** und das Enamin **4g** mit **3** 1:1-Addukte des Amidtyps **8** (**8d, e, g, h, k**), ohne daß bei niedriger Temperatur die Isolierung von Primär-1:1-Addukten gelingt.

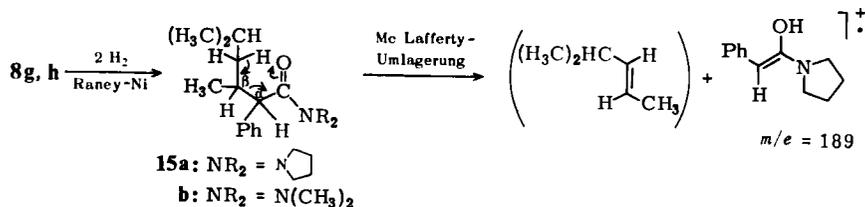
	S	R ¹	R ²	R ³	NR ₂
8a	CH ₃	Ph	H	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂
b	CH ₃	Ph	H	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂ O
c	CH ₃	Ph	CH ₃	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂
d	CH ₃	Ph	CH ₃	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂ O
e	CH ₃	Ph	CH ₃	H	N(CH ₃) ₂
f	CH ₃	H	Ph	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂
g	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	N(CH ₂ CH ₂) ₂
h	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂
i	H	Ph	H	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂
k	H	H	Ph	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂



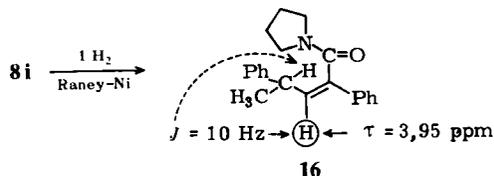
Hydrierung der Sekundär-1:1-Addukte **8g, h, i** erlaubt die Lokalisierung des aus dem Cyclopropenon (**2,3**) eingebrachten Substituenten S am β -C-Atom des 2,4-Pentadiensystems **8** aus ¹H-NMR- und massenspektrometrischen Daten.

Bei der Hydrierung von **8g, h** werden mit Raney-Nickel als Katalysator beide Doppelbindungen abgesättigt und die Produkte **15a, b** gebildet. Diese besitzen im ¹H-NMR-Spektrum ein dublettisiertes Benzylprotonensignal ($\tau \approx 6.6$ ppm) mit durch die zusätzliche α -Stellung zur C=O-Gruppe verstärkter Tieffeldposition, die nur aus **8**, jedoch nicht aus der Alternativstruktur **14** plausibel ist. Im Massenspektrum von

15a erscheint neben dem Säureamidfragment ($m/e = 98$ $[\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]^+$) als Basispeak ein Bruchstück $m/e = 189$, das aufgrund einer McLafferty-Fragmentierung von **15a** interpretiert werden kann²⁾; wenn C^α nicht die Phenyl-, sondern die Methylgruppe tragen würde, müßte dem resultierenden Hauptfragment die „Masse“ $m/e = 127$ zukommen, die aber nicht gefunden wird.

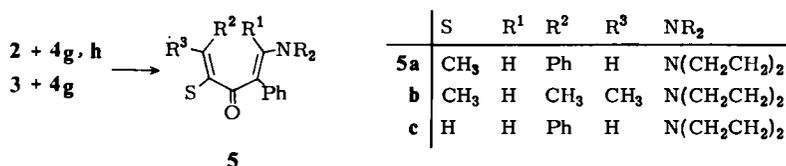


Bei der Hydrierung von **8i** mit Raney-Nickel als Katalysator wird die $\text{C}^\gamma=\text{C}^\beta$ -Doppelbindung selektiv erfaßt. Da das an der $\text{C}^\alpha=\text{C}^\beta$ -Doppelbindung befindliche Proton im Hydrierungsprodukt zum Dublett aufgespalten ist ($^1\text{H-NMR}$: $\tau = 3.95$ ppm, $J = 10$ Hz), muß es sich gemäß Struktur **16** am C^β befinden.



Im Gegensatz zu **1** werden bei den Umsetzungen der Cyclopropenone **2,3** keine α -Aminocyclopentenone (**7**) erhalten.

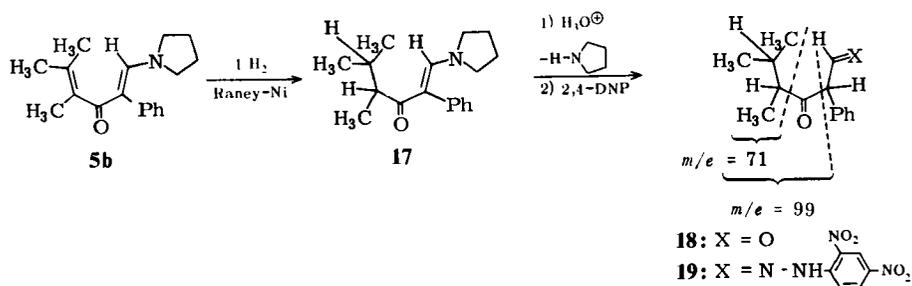
Bei der Reaktion von **2** mit **4g, h** und **3** mit **4g** entstehen jedoch neben den Dienaminen **8f, g** bzw. **8k** die gelben β -Enaminoketone **5** (IR: 1600 und 1540 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: β -Enamino-H im Bereich von $\tau = 2.0 - 2.2$ ppm):



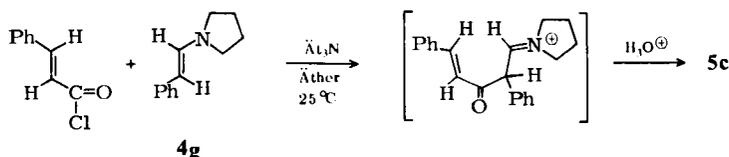
Die bei den Phenylanalogen¹⁾ lediglich aus den spektroskopischen Daten abgeleitete β -Aminoenonstruktur konnte nun an **5b** durch partielle Hydrierung und Hydrolyse des Hydrierungsprodukts — die Enone **5** selbst erwiesen sich als überraschend hydrolysebeständig — und an **5c** durch unabhängige Synthese sichergestellt werden.

5b geht bei der Behandlung mit $\text{H}_2/\text{Raney-Ni}$ unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff und Erhaltung des β -Aminoenon-Strukturelements (IR: 1610 und 1570 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: β -H $\tau = 2.18$ ppm) in **17** über, das beim Erhitzen mit Salzsäure zum β -Ketoaldehyd **18** hydrolysiert; dieser ist als 2,4-Dinitrophenylhydrazon **19** und dessen Fragmentierung im Massenspektrum ($m/e = 71, 99$) charakterisiert.

²⁾ Siehe dazu *W. Benz*, Massenspektrometrie organischer Verbindungen, S. 129, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt 1969.



5c entsteht mit 23% Ausbeute³⁾ bei der Acylierung von β -Pyrrolidinostyrol (**4g**) mit *trans*-Zimtsäurechlorid nach Hünig und Hoch⁴⁾. Der Syntheseweg bestätigt die schon aus dem ¹H-NMR-Spektrum von **5c** (zwei Dubletts $\tau = 2.45$ und 3.35 ppm, $J = 16$ Hz) zu folgernde *trans*-Konfiguration der Styryl-Gruppierung.



B. Die 2:1-Addukte aus **3** und Enaminen

Bei den Umsetzungen von Phenylcyclopropenon (**3**) mit den Enaminen **4b, c, e, g, k** erhält man als Hauptprodukte farblose Verbindungen der Zusammensetzung 2 mol Cyclopropenon/1 mol Enamin, die bei den Cyclopropenonen **1, 2** nicht beobachtet werden. Für diese 2:1-Addukte ist aufgrund der nachfolgenden spektroskopischen und chemischen Befunde die Konstitution **20, 21** von Spirolactonen (in jeweils zwei Diastereomerenpaaren A/B) zur Diskussion zu stellen.

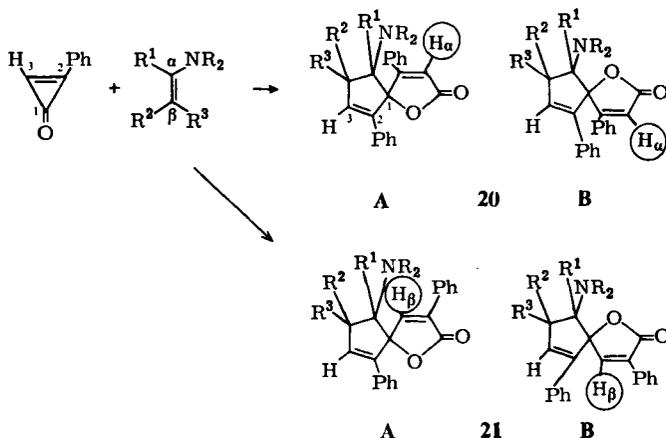
a) In den 2:1-Addukten ist das Enamingerüst in offenbar unveränderter Strukturierung enthalten, da bei der massenspektrometrischen Fragmentierung stets ein Bruchstück der Massenzahl des eingesetzten Enamins auftritt. Nach Aussage der ¹H-NMR-Spektren [z. B. **20c**: ABX-System aus einem Vinylproton ($m_c \tau = 3.65$ ppm, $J = 2$ Hz) und zwei Allylprotonen (zwei AB-Dubletts $\tau = 6.60$ und 7.10 ppm, $J = 18$ Hz, jeweils mit $J = 3$ Hz aufgespalten)] ist dabei C ^{β} der Enamineinheit an C³ des Dreikohlenstoff-Fragments aus **3** gebunden.

b) Die intensive IR-Absorption der 2:1-Addukte bei ≈ 1750 cm⁻¹ erlaubt den Schluß, daß das zweite Molekül **3** in einen α, β -ungesättigten γ -Lactonring eingebaut ist; dieser sollte dann entsprechend der Elementarzusammensetzung mit dem in a) formulierten Strukturelement zu einer Spirostruktur verknüpft sein.

c) Die Umsetzung von **4b** mit **3** liefert ein Gemisch zweier isomerer Lactone, die durch fraktionierte Kristallisation trennbar sind und sich spektroskopisch signifikant

³⁾ Zur Problematik der Reaktion von α, β -ungesättigten Säurechloriden mit Enaminen siehe P. W. Hickmott, G. J. Miles, G. Sheppard, R. Urbani und Ch. T. Yoxall, J.C.S. Perkin I **1973**, 1514.

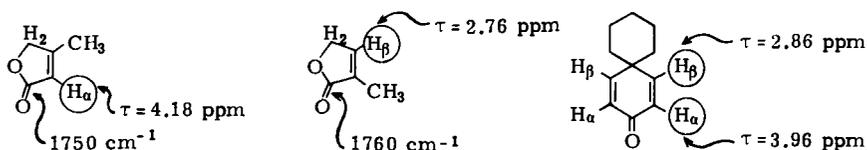
⁴⁾ S. Hünig und H. Hoch, Chem. Ber. **105**, 2197 (1972).



	R ¹	R ²	R ³	NR ₂
20a	Ph	H	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂ O
b	Ph	CH ₃	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂ O
c	Ph	H	H	N(CH ₃) ₂
d	Ph	CH ₃	CH ₃	N(CH ₂ CH ₂) ₂ O

	R ¹	R ²	R ³	NR ₂
21a	Ph	H	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂ O
b	Ph	CH ₃	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂ O
c	H	Ph	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂

(siehe exp. Teil) nur in der Lage des — auch bei den anderen 2:1-Addukten stets als Singulett im NMR auftretenden — Vinylprotonen am Lactonring unterscheiden. Wie der Vergleich mit den Systemen ^{5,6)}



lehrt, erscheinen an einer α,β -ungesättigten Carbonylgruppierung $-\text{CO}-\overset{\alpha}{\text{C}}=\overset{\beta}{\text{C}}-\text{H}$ die Protonen in α -Stellung bei höherer Feldstärke als die Protonen in β -Stellung, so daß man dem Lacton mit „Hochfeld-Vinylproton“ ($\tau = 3.15$ ppm) Strukturtyp **20**, dem Lacton mit „Tiefeld-Vinylproton“ ($\tau = 2.35$ ppm) Strukturtyp **21** zuordnen kann (**20a**, **21a**).

Nach den gleichen Kriterien erfolgte die Strukturzuordnung der Lactone **20b–d** und **21b, c**.

Bei der Umsetzung von **4e** mit **3** erhält man ebenfalls zwei isomere 2:1-Addukte, in denen aufgrund der „Tiefeldposition“ der Lactonvinylprotonen ($\tau = 2.10$ und 2.00 ppm) die beiden Diastereomeren **A** und **B** des Strukturtyps **21b** vorliegen müssen. Exakte Zuordnung zu einem diskreten Stereoisomeren **A** oder **B** ist jedoch anhand der vorliegenden spektroskopischen Daten nicht möglich.

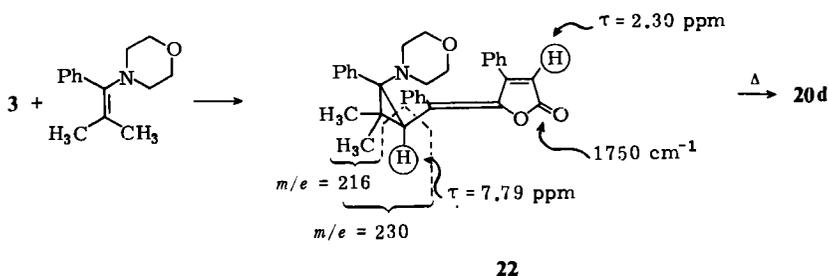
⁵⁾ A. Loeffler, F. Norris, W. Taub, K. L. Svanholt und A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **53**, 403 (1970).

⁶⁾ G. Farges und A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **49**, 552 (1966).

d) Die 2:1-Addukte sind thermisch nicht beständig. So werden, wie durch $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zu zeigen ist, beide isomeren Lactone **20a/21a** bei kurzem Erhitzen in Äthanol in das gleiche 1:1-Gemisch beider Komponenten übergeführt. Unter den gleichen Bedingungen wandelt sich jedes der beiden Stereoisomeren **21b** zu einem 4-Komponenten-Gleichgewichtsgemisch um, aus dem ein neues Isomeres durch seine Schwerlöslichkeit abgetrennt werden kann; es besitzt nach der chemischen Verschiebung seines Lactonvinylprotons ($\tau = 3.15$ ppm) die Konstitution **20b**. Das vierte Isomere konnte nicht in reiner Form erhalten werden.

Diese qualitativen Versuche lassen erkennen, daß sowohl die beiden Lactontypen **20** und **21** als auch ihre Stereoisomerenpaare **A** und **B** thermisch äquilibrierbar sind.

e) Die Umsetzung des Enamins **4k** mit **3** führt nach drei Tagen Reaktionsdauer mit 71% Ausbeute zum Spirolacton **20d** (IR: 1750 cm^{-1} , NMR: Vinylprotonen $\tau = 2.56$ und 3.91 ppm). Arbeitet man schon nach 16 h auf, so ist **20d** nicht nachzuweisen. Stattdessen isoliert man ein 2:1-Addukt, das wie **20d** eine α,β -ungesättigte Lacton-gruppierung (IR: 1750 cm^{-1} , NMR: Vinylproton $\tau = 2.30$ ppm), anstelle des zweiten Vinylprotons jedoch ein Proton bei $\tau = 7.79$ ppm aufweist. Da das Massenspektrum neben dem Enaminfragment ($m/e = 216$) mit der intensiven Massenzahl $m/e = 230$ – in Analogie zu **13a,b** – auf das Vorliegen einer Cyclopropaneinheit hindeutet, bietet sich Struktur **22** eines Vinylcyclopropan für das isomere 2:1-Addukt an:

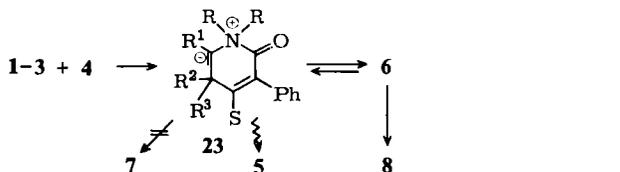


Beim Stehenlassen in Lösung lagert sich **22** quantitativ in das Spirolacton **20d** um.

C. Reaktionsmechanismen

a) Die Entstehung von 1:1-Addukten des Typs **5**, **6**, **8** aus den Cycloproponen **2**, **3** bestätigt den aus der Reaktion von **1** mit Enaminen hergeleiteten Reaktionsmechanismus¹⁾.

Für die Produkte der „C–C-Insertion“ (**5**) bzw. der „C–N-Insertion“ (**8**)⁷⁾ von **2**, **3** an die Enamine **4** ist wieder das „Acyl-ylid“ **23** als plausible Vorstufe zu postulieren; dabei ist in den Dienamiden **8** wie in den Betainen **6** das Dreikohlenstoff-Fragment aus den Cycloproponen (**2**, **3**) in der Sequenz C¹–C³–C² eingebaut.

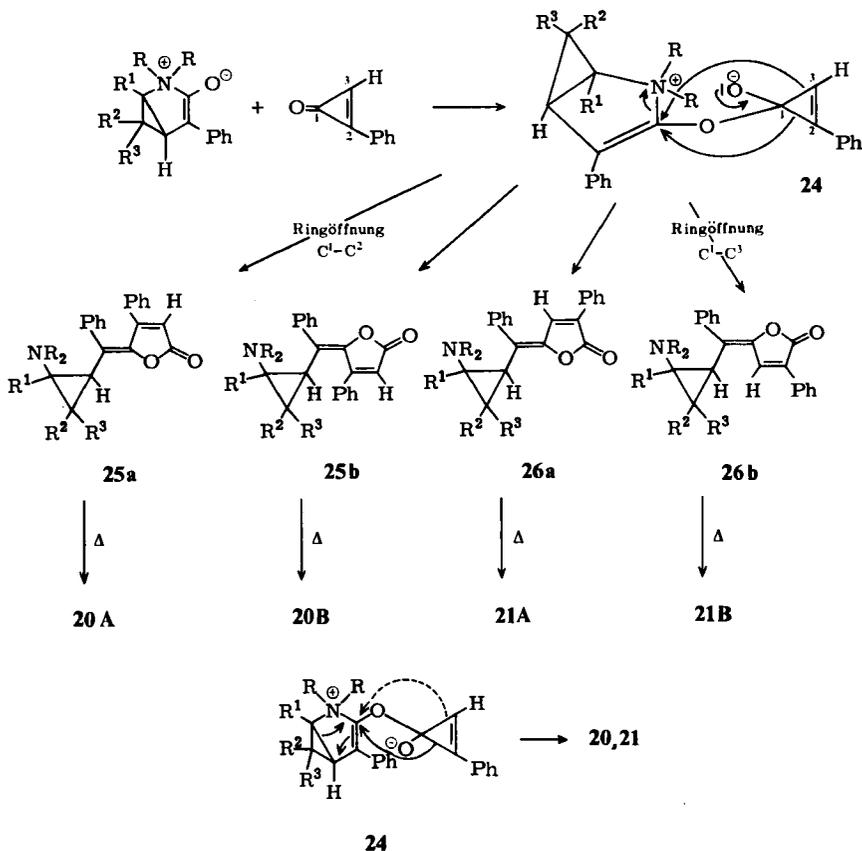


⁷⁾ M. A. Steinfels und A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **55**, 702 (1972).

Das Ausbleiben der Bildung von α -Aminocyclopentenonen (**7**) ist bislang ungeklärt.

b) Für die Bildungsweise der Spirolactone **20**, **21** scheinen zwei Befunde von signifikanter Bedeutung zu sein: 1) Das Betain **6f** reagiert mit dem Cyclopropenon **3** ausschließlich zu dem — aus zwei mol **3** und **4c** direkt erhaltenen — Lacton **20c**. 2) Das Enamin **4k** reagiert mit **3** (siehe S. 2222) primär nicht zum Lacton (**20d**), sondern zu einem Vinylcyclopropanderivat (**22**).

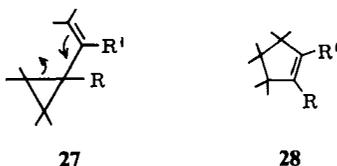
Daraus läßt sich folgender Bildungsmechanismus der 2:1-Addukte entwickeln:



Die Verknüpfung des Betainsauerstoffs mit C^1 der zweiten Cyclopropenoneinheit in den Spirolactonen fordert im Primärschritt Angriff von **3** über C^1 an **6**. In der Zwischenstufe **24** kann nun der Dreiring über zwei Bindungen (C^1-C^3 bzw. C^1-C^2) unter Assistenz der benachbarten negativen Ladung⁸⁾ geöffnet und wieder zum Lactonfünfring geschlossen werden; da die Geometrie von **24** zwei Möglichkeiten des Ringschlusses bietet, können aus **24** vier doppelbindungsisomere Vinylcyclopropane (**25a, b** bzw. **26a, b**) hervorgehen. Aus diesen können sich dann die Stereoisomeren-

⁸⁾ Th. Eicher und A. Hansen, Chem. Ber. **102**, 319 (1969).

paare A/B der Spirolactone **20**, **21** durch thermische Isomerisierung nach Maßgabe der an einer Reihe von Beispielen^{9,10} verifizierten „Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung“ **27** → **28** bilden.



Da nur in einem Fall (**22**) ein Vinylcyclopropan als Vorstufe zum Lacton (**20d**) nachgewiesen wurde, muß offenbleiben, ob die Spirolactone **20,21** nicht auch alternativ in einem konzertierten Prozeß von Bindungsumordnungen direkt aus **24** entstehen können. Dazu und zur mechanistischen Deutung der thermischen Äquilibrierbarkeit der Spirolactone sind die Ergebnisse weiterer Untersuchungen abzuwarten.

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; ¹H-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.

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 Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt.

B. Umsetzungen des Methylphenylcyclopropenons (2)

1. Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Primär- und Sekundär-1:1-Addukte **6a–d**, **8a–h** und β -Enaminoketone **5a, b**

a) *Betaine* **6a–d** (Tab. 1, 2): 5.0 mmol **2**¹¹) werden in 2 ml wasserfreiem Benzol suspendiert und unter Rühren bei Raumtemp. oder unter Eiskühlung in 5 min 5.5 mmol des in 2 ml wasserfreiem Benzol befindlichen Enamins **4**¹²) zugetropft. Man läßt danach 12 h bei Raumtemp. stehen, gibt 2 ml wasserfreien Äther zu, läßt nochmals 2 h stehen, saugt den farblosen Niederschlag von **6** ab, löst in wenig Chloroform und fällt durch vorsichtige Zugabe von Äther. Die *Betaine* sind in den gebräuchlichen Solventien schwerlöslich.

⁹) M. C. Flowers und H. M. Frey, J. Chem. Soc. **1961**, 3547.

¹⁰) R. Breslow in Molecular Rearrangements, Vol. 1, S. 233, Interscience Publishers, New York—London—Sidney 1964.

¹¹) A. Krebs, private Mitteil.; für die Überlassung der Darstellungsvorschrift sind wir Herrn Prof. Dr. A. Krebs, Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg, zu Dank verbunden.

¹²) Zur Darstellung der Enamine **4** siehe Lit.¹⁾ und A. G. Cook, Enamines, S. 55ff., M. Dekker, New York 1969.

Tab. 1. Betaine 6a - d

Verbindung	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Analyse
5-Methyl-1,4-diphenyl-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-spiro-1'-pyrrolidinium-3-olat (6a)	66	110—111	C ₂₂ H ₂₃ NO (317.4) Ber. C 83.24 H 7.30 N 4.41 Gef. C 82.02 H 7.62 N 4.38
5-Methyl-1,4-diphenyl-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-spiro-4'-morpholinium-3-olat (6b)	21	119—120	C ₂₂ H ₂₃ NO ₂ (333.4) Ber. C 79.25 H 6.95 N 4.20 Gef. C 78.49 H 6.82 N 4.07
2,2,5-Trimethyl-1,4-diphenyl-2-azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en-3-olat (6c)	6	123—124	C ₂₀ H ₂₁ NO (291.4) Ber. C 82.44 H 7.26 N 4.81 Gef. C 81.25 H 7.23 N 4.89
5,6-Dimethyl-1,4-diphenyl-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-spiro-1'-pyrrolidinium-3-olat (6d)	32	152—153	C ₂₃ H ₂₅ NO (331.5) Ber. C 83.34 H 7.60 Gef. C 82.66 H 7.74

Tab. 2. Spektroskopische Daten der Betaine **6a**—**d** (α,β = Pyrrolidinprotonen)

IR (KBr) (cm^{-1})	UV (Solvens) λ_{max} , $\log \epsilon$	CDCl_3 (TMS _{ext.})	$^1\text{H-NMR}$	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (TMS _{int.})
6a 1695, 1590, 1020	(Äthanol) 202 (4.14), 305 nm (4.12)	$\tau = 2.20$ — 3.10 ppm (m, 10H, Ph), 5.65 bis 6.80 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 7.75—8.20 (m, 3H, $\text{CH}_2(\beta)$), 8.45, 8.60 (d, je 1H, $J = 5.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-AB}$), 8.63 (s, 3H, CH_3), 8.90—9.52 (m, 1H, $\text{CH}_2(\beta)$)	$\tau = 2.25$, 2.50 ppm (s, je 5H, Ph), 4.88 (d, 1H, $J = 2$ Hz, Benzyl-H), 5.50—6.40 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 7.60—8.10 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$), 8.00 (s, 1H, CH_2), 8.30 (d, 1H, $J = 2$ Hz, CH_2), 8.40 (s, 3H, CH_3)	$\tau = 2.25$, 2.50 ppm (s, je 5H, Ph), 4.88 (d, 1H, $J = 2$ Hz, Benzyl-H), 5.50—6.40 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 7.60—8.10 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$), 8.00 (s, 1H, CH_2), 8.30 (d, 1H, $J = 2$ Hz, CH_2), 8.40 (s, 3H, CH_3)
6b 1720, 1585, 1010	(Acetonitril) 302 nm (4.12)	$\tau = 2.30$ — 2.95 ppm (m, 10H, Ph), 6.00 bis 6.65 (m, 8H, $\text{OCH}_2/\text{NCH}_2$), 8.52, 8.67 (d, je 1H, $J = 5.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-AB}$), 8.57 (s, 3H, CH_3)	$\tau = 2.25$, 2.40 ppm (s, je 5H, Ph), 4.80 (d, 1H, $J = 2$ Hz, Benzyl-H), 5.30—6.40 (m, 8H, $\text{OCH}_2/\text{NCH}_2$), 8.05 (d, 1H, $J_{\text{AB}} = 8$ Hz, $\text{CH}_2\text{-AB}$), 8.25 (dd, 1H, $J_{\text{AB}} = 8$, $J_{\text{BC}} = 2$ Hz, $\text{CH}_2\text{-AB}$), 8.50 (s, 3H, CH_3)	$\tau = 2.25$, 2.40 ppm (s, je 5H, Ph), 4.80 (d, 1H, $J = 2$ Hz, Benzyl-H), 5.30—6.40 (m, 8H, $\text{OCH}_2/\text{NCH}_2$), 8.05 (d, 1H, $J_{\text{AB}} = 8$ Hz, $\text{CH}_2\text{-AB}$), 8.25 (dd, 1H, $J_{\text{AB}} = 8$, $J_{\text{BC}} = 2$ Hz, $\text{CH}_2\text{-AB}$), 8.50 (s, 3H, CH_3)
6c 1680 1020	(Acetonitril) 308 nm (4.13)	$\tau = 2.20$ — 3.20 ppm (m, 10H, Ph), 7.10, 7.20 (s, je 3H, NCH_3), 8.45, 8.65 (d, je 1H, $J = 5.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-AB}$)	$\tau = 2.20$ — 2.80 ppm (m, 10H, Ph), 4.85 (d, 1H, $J = 2$ Hz, Benzyl-H), 6.70, 6.72 (s, je 3H, NCH_3), 8.30 (d, 1H, $J = 2$ Hz, CH_2), 8.27 (s, 1H, CH_2), 8.40 (s, 3H, CH_3)	$\tau = 2.20$ — 2.80 ppm (m, 10H, Ph), 4.85 (d, 1H, $J = 2$ Hz, Benzyl-H), 6.70, 6.72 (s, je 3H, NCH_3), 8.30 (d, 1H, $J = 2$ Hz, CH_2), 8.27 (s, 1H, CH_2), 8.40 (s, 3H, CH_3)
6d 1690, 1580, 1020	(Äthanol) 298 nm (4.13)	$\tau = 2.35$ — 3.20 ppm (m, 10H, Ph), 5.55—6.85 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 7.70—8.40 (m, 3H, $\text{CH}_2(\beta)$), 8.51 (q, 1H, $J = 7$ Hz, >CH), 8.60 (s, 3H, CH_3), 9.00 (d, 3H, $J = 7$ Hz, CH_3), 8.80 bis 9.50 (m, 1H, $\text{CH}_2(\beta)$)	$\tau = 2.50$, 2.75 ppm (s, je 5H, Ph), 5.02 (s, 1H, Benzyl-H), 5.70—6.65 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 7.75—8.70 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$), 8.35 (q, 1H, $J = 7$ Hz, >CH), 9.00 (d, 3H, $J = 7$ Hz, CH_3)	$\tau = 2.50$, 2.75 ppm (s, je 5H, Ph), 5.02 (s, 1H, Benzyl-H), 5.70—6.65 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 7.75—8.70 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$), 8.35 (q, 1H, $J = 7$ Hz, >CH), 9.00 (d, 3H, $J = 7$ Hz, CH_3)

b) **2,4-Pentadienamide 8** durch *thermische Isomerisierung* von **6** (Tab. 3, 4): Die Suspension von 1.0 mmol **6** in 20 ml wasserfreiem Benzol wird zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit geht das Betain in Lösung. Gemäß DC-Kontrolle ist die Umlagerung zu **8** in der Regel nach ca. 1 h beendet. Nach Abziehen des Solvens i. Vak. 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.

c) **8 aus 2 und 4** (Tab. 3, 4): 10 mmol **2** und 20 mmol **4** in 50 ml wasserfreiem Benzol werden unter N₂-Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Die Umsetzung läßt sich IR-spektroskopisch am Verschwinden der Cyclopropenon-Bande bei 1840 cm⁻¹ verfolgen und ist zumeist erst nach ca. 48 h beendet. Danach schüttelt man die benzolische Lösung dreimal mit je 5 ml 2N HCl und einmal mit 5 ml einer gesätt. NaCl-Lösung aus und trocknet über Natriumsulfat. Das nach Abziehen des Solvens i. Vak. verbleibende Harz wird über Kieselgel (Eluens Dichlormethan oder Dichlormethan/Äther 1:1) säulenchromatographisch fraktioniert. Man erhält die Amide **8** als farblose Harze, die auf Zugabe von Petroläther (50–70°C) kristallisieren und aus n-Hexan oder Äthanol umkristallisiert werden.

d) *β-Enaminoketone 5a, b* (Tab. 3, 4): Bei der Umsetzung von **2** mit **4g, h** wird die wäbr. salzsaure Phase der Arbeitsvorschrift 1c) dreimal mit je 5 ml Dichlormethan extrahiert und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung der nach Abziehen des Solvens erhaltenen Rohprodukte **5a, b** erfolgt durch präparative DC (Kieselgel HF₂₅₄) mit Dichlormethan als Laufmittel oder durch SC über Kieselgel mit Dichlormethan/Äther (1:1) als Eluens.

2. Umwandlungen der Primär-1-Addukte (Protonierung, Alkylierung, Ringöffnung)

a) **5-Methyl-1,4-diphenyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexan-2-spiro-1'-pyrrolidinium-pikrat (10a-Pikrat)**: Zur Suspension von 0.15 g (0.50 mmol) des Betains **6a** in 5 ml wasserfreiem Äther wird unter intensivem Rühren die Lösung von 0.13 g (0.60 mmol) Pikrinsäure in 1 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran getropft. Nach 5 min wird der gelbe Niederschlag abgesaugt; 0.17 g (63%), Schmp. 142–143°C.

IR (KBr): 1840 (CO), 1630, 1610, 1560 (NO), 1320 cm⁻¹ (NO). — UV (Acetonitril): λ_{max} (log ε) = 308 (4.09), Ausläufer bis 470 nm. — ¹H-NMR (CF₃CO₂H, TMS_{int.}): identisch mit dem ¹H-NMR-Spektrum von **6a** in CF₃CO₂H (siehe Tab. 2).

[C₂₂H₂₄NO]C₆H₂N₃O₇ (546.5) Ber. C 61.53 H 4.80 N 10.25

Gef. C 61.85 H 4.56 N 10.48

b) **3-Äthoxy-5-methyl-1,4-diphenyl-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-spiro-1'-pyrrolidinium-tetrafluoroborat (12a)**: 0.32 g (1.0 mmol) **6a** in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan werden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß mit 0.20 g (1.1 mmol) Triäthylxonium-tetrafluoroborat versetzt. Nach 1 h wird das Solvens i. Vak. abgezogen und der ölige Rückstand mit 2 ml Äthanol digeriert; man erhält 0.21 g (47%) farblose Kristalle vom Schmp. 145–146°C (Äthanol).

IR (KBr): 1695, 1120–1000 cm⁻¹ (BF₄). — UV (Acetonitril): λ_{max} (log ε) = 250 nm (3.99). — ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{ext.}): τ = 2.47 ppm (mc, 10H, Ph), 6.01 (mc, 6H, OCH₂/CH₂ (Pyrrolidin-α-H)), 7.90 (mc, 4H, CH₂(β) + 1 CH₂-AB), 8.45 (d, 1H, J = 7 Hz, CH₂-AB), 8.60–9.30 (m, 1H, CH₂(β)), 8.80 (s, 3H, CH₃), 8.80 (t, 3H, J = 7 Hz, CH₃).

[C₂₄H₂₈NO]BF₄ (433.3) Ber. C 66.53 H 6.51 N 3.23 Gef. C 66.49 H 6.75 N 3.46

c) **3-Äthoxy-5,6-dimethyl-1,4-diphenyl-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-spiro-1'-pyrrolidinium-tetrafluoroborat (12b)**: Wie vorstehend werden 0.33 g (1.0 mmol) **6d** mit 0.20 g (1.1 mmol) Triäthylxonium-tetrafluoroborat alkyliert. Ausb. 0.17 g (39%) farblose Kristalle, Schmp. 137–138°C (Äthanol).

Tab. 3. 2,4-Pentadienamide **8a—h**, β -Enaminoketone **5a, b**

Verbindung	A	Ausb.	B ^{*)}	Schmp. (°C)	Analyse
3-Methyl-2,4-diphenyl-2,4-pentadienpyrrolidid (8a)	100	—	49	121—122 (n-Hexan)	C ₂₂ H ₂₃ NO (317.4) Ber. C 83.24 H 7.30 N 4.41 Gef. C 82.92 H 7.50 N 4.25
3-Methyl-2,4-diphenyl-2,4-pentadienmorpholid (8b)	100	—	40	104—106 (n-Hexan)	C ₂₂ H ₂₃ NO ₂ (333.4) Ber. C 79.25 H 6.95 N 4.20 Gef. C 78.62 H 7.17 N 4.13
3-Methyl-2,4-diphenyl-2,4-hexadienpyrrolidid (8c)	100	—	41	82—83 (n-Hexan)	C ₂₃ H ₂₅ NO (331.5) Ber. C 83.34 H 7.60 N 4.23 Gef. C 83.04 H 7.45 N 4.31
3-Methyl-2,4-diphenyl-2,4-hexadienmorpholid (8d)	—	—	51	Öl	nach DC einheitlich, durch die Spektren (Tab. 4) charakterisiert
3,N,N-Trimethyl-2,4-diphenyl-2,4-hexadienamid (8e)	—	—	77	76—77 (n-Hexan)	C ₂₁ H ₂₃ NO (305.4) Ber. C 82.58 H 7.59 N 4.59 Gef. C 82.69 H 7.55 N 4.68
3-Methyl-2,5-diphenyl-2,4-pentadienpyrrolidid (8f)	—	—	37	122—123 (n-Hexan)	C ₂₂ H ₂₃ NO (317.4) Ber. C 83.24 H 7.30 N 4.41 Gef. C 82.70 H 7.69 N 4.61
3,5-Dimethyl-2-phenyl-2,4-hexadienpyrrolidid (8g)	—	—	31	60—61 (n-Hexan)	C ₁₈ H ₂₃ NO (269.4) Ber. C 80.25 H 8.61 N 5.20 Gef. C 79.69 H 8.55 N 5.28
3,5,N,N-Tetramethyl-2-phenyl-2,4-hexadienamid (8h)	—	—	42	75—76 (n-Hexan)	C ₁₆ H ₂₁ NO (243.3) Ber. C 78.97 H 8.70 N 5.76 Gef. C 79.08 H 8.72 N 5.57
2-Methyl-1,4-diphenyl-5-pyrrolidino-1,4-pentadien-3-on (5a)	—	—	32	Öl	nach DC einheitlich, durch die Spektren (Tab. 4) charakterisiert
4,5-Dimethyl-2-phenyl-1-pyrrolidino-1,4-hexadien-3-on (5b)	—	—	3	Öl	nach DC einheitlich, durch die Spektren (Tab. 4) charakterisiert

^{*)} A = dargestellt nach B 1 b)
B = dargestellt nach B 1 c)

Tab. 4. Spektroskopische Daten der 2,4-Pentadienamide **8a–h** und der β -Enaminoketone **5a, b** (α, β = Pyrrolidinprotonen)

	IR (KBr) (cm^{-1})	UV (Acetonitril) λ_{max} , log ϵ	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS $_{\text{ext}}$)	MS (70 eV)
8a	1610 (CO)	245 nm (sh)	$\tau = 2.33 - 2.83$ ppm (m, 10H, Ph), 4.53, 4.65 (d, je 1H, $J = 2$ Hz, Vinyl-H), 6.53 bis 6.98 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 8.05 (s, 3H, CH_3), 8.10–8.45 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$)	—
8b	1620 (CO)	245 nm (4.13)	$\tau = 2.40 - 2.90$ ppm (m, 10H, Ph), 4.60, 4.80 (d, je 1H, $J = 2$ Hz, Vinyl-H), 6.35 bis 7.00 (m, 8H, $\text{OCH}_2/\text{NCH}_2$), 8.20 (s, 3H, CH_3)	—
8c	1610 (CO)	242 nm (4.15)	$\tau = 2.70$ ppm (s, 10H, Ph), 4.13 (q, 1H, $J = 7$ Hz, Vinyl-H), 6.50–7.30 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 8.00–8.70 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$), 8.13 (s, 3H, CH_3), 8.36 (d, 3H, $J = 7$ Hz, CH_3)	—
8d	1620 (CO) (Film)	—	$\tau = 2.60$ ppm (s, 10H, Ph), 4.10 (q, 1H, $J = 7$ Hz, Vinyl-H), 6.35 (s, 4H, OCH_2), 6.95 (s, 4H, NCH_2), 8.25 (d, 3H, $J = 7$ Hz, CH_3), 8.20 (s, 3H, CH_3)	—
8e	1620 (CO)	252 nm (4.15)	$\tau = 2.60 - 3.10$ ppm (m, 10H, Ph), 4.30 (q, 1H, $J = 7$ Hz, Vinyl-H), 7.35, 7.45 (s, je 3H, NCH_3), 8.35 (s, 3H, CH_3), 8.45 (d, 3H, $J = 7$ Hz, CH_3)	—

Tab. 4 (Fortsetzung)

	IR (KBr) (cm^{-1})	UV (Acetonitril) λ_{max} , log ϵ	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{ext.}}$)	MS (70 eV)
8f	1620 (CO)	212 (sh), 236 (sh), 308 nm (4.22)	$\tau = 2.35 - 2.80$ ppm (m, 10H, Ph), 2.85, 3.23 (d, je 1H, $J = 16$ Hz, Vinyl-H), 6.20 bis 6.53, 6.55 - 6.90 (m, je 2H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 7.90 - 8.35 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$), 7.95 (s, 3H, CH_3)	$m/e = 317$ (77% M^+), 302 (22%), 247 (32%), 240 (23%), 219 (82%), 204 (100%), 203 (66%), 201 (49%), 141 (22%), 129 (9%), 115 (34%), 103 (6%), 102 (6%), 101 (7%), 98 (21%), 77 (12%), 70 (22%)
8g	1610 (CO)	242 nm (4.15)	$\tau = 2.70$ ppm (s, 5H, Ph), 4.11 (s, 1H, Vinyl-H), 6.70 - 7.10 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 8.00 - 8.45 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$), 8.15 (s, 3H, CH_3), 8.25 (s, 6H, CH_3)	—
8h	1610 (CO)	246 nm (4.13)	$\tau = 2.85$ ppm (s, 5H, Ph), 4.15 (s, 1H, Vinyl-H), 7.15 (s, 6H, NCH_3), 8.10 (s, 3H, CH_3), 8.20 (s, 6H, CH_3)	—
5a	1600, 1550 (Film)	—	$\tau = 2.20$ ppm (s, 1H, Vinyl-H), 2.70 (s, 10H, Ph), 3.30 (q, 1H, $J = 1$ Hz, Vinyl-H), 6.60 - 7.05 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 7.90 (d, 3H, $J = 1$ Hz, CH_3), 7.80 - 8.35 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$)	$m/e = 317$ (100% M^+), 302 (6%), 248 (25%), 247 (23%), 240 (5%), 200 (2%), 117 (2%)
5b	1605, 1570 (Film)	—	$\tau = 2.37$ ppm (s, 1H, Vinyl-H), 2.85 (s, 5H, Ph), 6.85 - 7.15 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 8.00 - 8.55 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$), 8.25 (s, 6H, CH_3), 8.35 (s, 3H, CH_3)	Peak-matching: $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}$ Ber. 317.1780 Gef. 317.1799 $m/e = 269$ (62% M^+), 254 (16%), 226 (9%), 215 (18%), 200 (41%), 199 (45%) 173 (100%), 70 (41%), 69 (12%) Peak-matching: $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}$ Ber. 269.1779 Gef. 269.1783

IR (KBr): 1695, 1150–1030 cm^{-1} (BF_4). — UV (Acetonitril): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 250 nm (3.97). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{ext}): τ = 2.75 ppm (mc, 10H, Ph), 5.95 (mc, 6H, OCH_2/CH_2 (Pyrrolidin- α -H)), 7.80 (mc, 3H, $\text{CH}_2(\beta)$), 8.50 (q, 1H, J = 7 Hz, >CH), 8.80 (d, 3H, J = 7 Hz, CH_3), 8.80 (s, 3H, CH_3), 8.90–9.55 (m, 1H, $\text{CH}_2(\beta)$).

$[\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{NO}]\text{BF}_4$ (447.3) Ber. C 67.12 H 6.76 N 3.13 Gef. C 67.36 H 6.87 N 3.33

d) (*1-Methyl-2-phenyl-2-pyrrolidinocyclopropyl*)phenyllessigsäure (**13a**): Zur Suspension von 0.32 g (1.0 mmol) **6a** in 1 ml Acetanhydrid wird bei Raumtemp. 56proz. Jodwasserstoffsäure bis zur völligen Auflösung von **6a** getropft. Nach kurzem Stehenlassen fallen durch Zugabe von Äther 80 mg (25%) farblose Kristalle, Schmp. 188–189°C.

IR (KBr): 1685 cm^{-1} (CO). — UV (Acetonitril): keine Absorption über 200 nm. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{ext}): τ = 2.35–3.00 ppm (m, 11H, Ph + OH), 5.85 (s, 1H, Benzyl-H), 7.15–7.60 (m, 4H, CH_2 (Pyrrolidin- α -H)), 8.00, 9.00 (d, je 1H, J = 5.5 Hz, CH_2 -AB), 8.20–8.60 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$), 9.25 (s, 3H, CH_3). — MS (70 eV): m/e = 335 (14%, M^+), 334 (14%), 317 (11%), 290 (46%), 200 (37%), 195 (6%), 172 (100%), 158 (22%), 130 (12%), 115 (2%), 103 (33%), 70 (30%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ (334.5) Ber. C 78.78 H 7.51 Gef. C 78.18 H 7.64

e) (*1-Methyl-2-phenyl-2-pyrrolidinocyclopropyl*)phenylacetopyrrolidid (**13b**): 0.32 g (1.0 mmol) **6a** werden in 5 ml wasserfreiem Chloroform suspendiert, mit 0.15 g (1.5 mmol) Trifluoressigsäure protoniert und die Lösung mit 1 ml wasserfreiem Pyrrolidin versetzt. Nach kurzem Stehenlassen wird das Solvens i. Vak. abgezogen und Pyrrolidin-trifluoacetat durch Digerieren des Rückstands mit Äther abgetrennt. Aus der Ätherlösung kristallisieren beim Einengen 0.26 g (67%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 190–191°C (Äthanol).

IR (KBr): 1630 cm^{-1} (CO). — UV (Acetonitril): keine Absorption über 200 nm. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{ext}): τ = 2.65 ppm (s, 10H, Ph), 5.80 (s, 1H, Benzyl-H), 6.45, 7.55 (mc, 4H, CH_2 (Pyrrolidin- α -H)), 8.23, 8.50 (mc, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$), 9.05 (s, 3H, CH_3), 8.95, 9.35 (d, je 1H, J = 5.5 Hz, CH_2 -AB). — MS (70 eV): m/e = 388 (1%, M^+), 387 (1%), 290 (14%), 200 (100%), 172 (11%), 158 (20%), 130 (3%), 104 (4%), 103 (5%), 98 (2%), 91 (6%), 70 (5%).

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}$ (388.5) Ber. C 80.37 H 8.30 N 7.21 Gef. C 80.51 H 8.24 N 6.93

3. Hydrierungsprodukte **15**, Umwandlungen des β -Enaminoketons **5a**

a) *Hydrierung des Amids 8g*: 3,5-Dimethyl-2-phenylhexanpyrrolidid (**15a**): 0.27 g (1.0 mmol) **8g** in 50 ml Äthanol werden mit Raney-Nickel als Katalysator bei Raumtemp. hydriert.

Nach 3 h sind 2 Äquiv. Wasserstoff aufgenommen. Man filtriert den Katalysator ab und verjagt das Solvens i. Vak., es hinterbleiben 0.27 g (100%) farblose Kristalle, Schmp. 124–125°C (n-Hexan).

IR (KBr): 1610 cm^{-1} (CO). — UV (Acetonitril): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 202 nm (4.12). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{ext}): τ = 2.60 ppm (s, 5H, Ph), 6.10–6.70 (m, 4H, CH_2 (Pyrrolidin- α -H)), 6.75 (d, J = 10 Hz, 1H, Benzyl-H), 7.10–8.80 (m, 8H, $\text{CH}_2(\beta)$ + CH_2 + CH), 8.95, 9.20, 9.25 (d, je 3H, J = 7 Hz, CH_3). — MS (70 eV): m/e = 273 (2%, M^+), 258 (3%), 230 (5%), 216 (5%), 202 (2%), 189 (100%), 160 (4%), 118 (16%), 105 (9%), 98 (88%), 91 (30%), 70 (11%), 55 (39%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}$ (273.4) Ber. C 79.07 H 9.95 N 5.12 Gef. C 78.74 H 9.76 N 5.17

b) *Hydrierung des Amids 8h*: 3,5,N,N-Tetramethyl-2-phenylhexanamid (**15b**): Man hydriert 0.24 g (1.0 mmol) **8h** wie im voranstehenden Versuch. Nach entsprechender Aufarbeitung erhielt man ein farbloses Harz, das durch präparative DC (Dichlormethan/Äther 20:1) gereinigt wurde: 0.18 g (73%) farbloses, DC-einheitliches Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

IR (Film): 1610 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{ext.}}$): $\tau = 2.65$ ppm (s, 5H, Ph), 6.55 (d, 1H, $J = 10$ Hz, Benzyl-H), 6.90, 7.03 (s, je 3H, NCH_3), 7.25–8.85 (m, 4H, $\text{CH}_2 + \text{CH}$), 9.00, 9.20, 9.25 (d, je 3H, $J = 7$ Hz, CH_3).

c) *Hydrierung von 5b*: 4,5-Dimethyl-2-phenyl-1-pyrrolidino-1-hexen-3-on (17): Analog zu 3a) werden 0.27 g (1.0 mmol) 5b hydriert. Nach 3 h ist die Wasserstoffaufnahme (1 Äquiv.) beendet. 0.27 g (100%) farbloses, DC-einheitliches Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

IR (Film): 1610, 1570 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{ext.}}$): $\tau = 2.18$ ppm (s, 1H, Vinyl-H), 2.80 (s, 5H, Ph), 7.00–7.50 (m, 4H, CH_2 (Pyrrolidin- α -H)), 7.80 (q, $J = 7$ Hz, 1H, CH), 7.95–8.50 (m, 5H, $\text{CH}_2(\beta) + \text{CH}$), 9.10, 9.15, 9.17 (d, je 3H, $J = 7$ Hz, CH_3).

d) *Hydrolyse von 17*: 3-Oxo-4,5-dimethyl-2-phenylhexanal und dessen 1-(2,4-Dinitrophenylhydrazon) (18, 19): 0.15 g (0.50 mmol) 17 werden in 10 ml 2N HCl 1 h zum Sieden erhitzt. Danach gießt man in 50 ml Wasser, extrahiert zweimal mit je 10 ml Dichlormethan, entsäuert die organische Phase mit Hydrogencarbonatlösung, wäscht mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach Abziehen des Solvens hinterbleiben 80 mg farbloses Öl (DC-einheitlich, IR (Film): 1600 cm^{-1} , wahrscheinlich 18 (73%)), das in 2 ml Äthanol aufgenommen und mit 1 ml einer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 70proz. Perchlorsäure versetzt wird. Man erhitzt kurz zum Sieden, nach Abkühlen kristallisieren 31 mg (22%) 19, tiefrote Kristalle vom Schmp. 145–146°C (Äthanol).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5$ Ber. 398.1590 Gef. 398.1586 (massenspektrometrisch). — IR (KBr): 3260 (NH), 1700 (CO), 1615 (CN), 1570 (NO), 1360 cm^{-1} (NO). — UV (Acetonitril): λ_{max} (log ϵ) = 258 (4.13), 380 (4.16). Ausläufer bis 530 nm. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{ext.}}$): $\tau = -0.95$ ppm (s, 1H, NH), 0.95 (d, 1H, $J = 2.5$ Hz, $\text{CH}=\text{N}$), 1.55–1.90 (m, 1H, *o*-Ar-H), 2.10 (s, 1H, *m*-Ar-H), 2.20–2.40 (m, 1H, *m*-Ar-H), 2.65 (s, 5H, Ph), 5.30 (mc, 1H, Benzyl-H), 7.35–8.30 (m, 2H, CH), 8.75–9.35 (m, 9H, CH_3). — MS (70 eV): $m/e = 398$ (4%, M^+), 327 (6%), 282 (16%), 265 (11%), 117 (30%), 99 (30%), 71 (100%), 43 (90%).

C. Umsetzungen des Phenylcyclopropenons (3)

1. Umsetzung von 3 mit α -Pyrrolidinostyrol (4a)

a) 1,4-Diphenyl-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-spiro-1'-pyrrolidinium-3-olat (6e): Zu 1.70 g (10 mmol) 4a in 20 ml wasserfreiem Äther wird bei 0°C innerhalb von 30 min unter intensivem Rühren eine Lösung von 0.65 g (5.0 mmol) 3¹³⁾ in 5 ml wasserfreiem Äther getropft. Der entstandene farblose Niederschlag wird 10 min nachgerührt, abgesaugt und aus Chloroform/Äther umgefällt; farblose Nadeln, 0.29 g (19%), Schmp. 119–120°C.

IR (KBr): 1710, 1030 cm^{-1} . — UV (Acetonitril): λ_{max} (log ϵ) = 310 nm (4.33). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{ext.}}$): $\tau = 2.15$ –3.25 ppm (m, 10 H, Ph), 5.65–6.95 (m, 4H, CH_2 (Pyrrolidin- α -H)), 7.10–7.40 (m, 1H, CH, X-Teil), 7.70–8.30 (m, 3H, $\text{CH}_2(\beta)$), 8.30–9.20 (m, 3H, AB-Teil, 2H, mit $J_{\text{AB}} = 5$, $J_{\text{BX}} = 4.2$, $J_{\text{AX}} = 6.4$ Hz + 1H, $\text{CH}_2(\beta)$). Protonierung mit Trifluoressigsäure: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{TMS}_{\text{int.}}$): $\tau = 2.30$, 2.55 ppm (s, je 5H, Ph), 4.60 (dd, 1H, $J_{\text{XY}} = 5$, $J_{\text{AY}} = 2$ Hz, Benzyl-H), 5.70–6.35 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 6.85–7.25 (m, 1H, X-Teil), 7.45–8.70 (m, 6H, $\text{CH}_2(\beta) + \text{AB-Teil}$ mit $J_{\text{AB}} = 9$, $J_{\text{AX}} = 9$, $J_{\text{BX}} = 5$ Hz).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}$ (303.4) Ber. C 83.13 H 6.97 N 4.62 Gef. C 83.18 H 7.29 N 4.83

b) 2,4-Diphenyl-2,4-pentadienpyrrolidid (8i): 0.15 g (0.50 mmol) 6e werden in 10 ml wasserfreiem Benzol gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift B 1b) thermisch isomerisiert. Ausb. quantit., Schmp. 94–95°C (n-Hexan).

¹³⁾ N. Pelz, Dissertation, Univ. Würzburg 1974.

IR (KBr): 1620 cm^{-1} (CO). — UV (Acetonitril): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 250 (4.21), 278 nm (4.10), — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{ext.}}$): τ = 2.35–2.90 ppm (m, 10H, Ph), 3.20, 4.42 (d, je 1H, J = 1 Hz, Vinyl-H), 4.30 (t, 1H, J = 1 Hz, Vinyl-H), 6.35–6.95 (m, 4H, Pyrrolidin- α -H)), 8.00–8.40 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}$ (303.4) Ber. C 83.13 H 6.97 N 4.62 Gef. C 83.40 H 7.09 N 4.86

c) *Hydrierung des Amids 8i: 2,4-Diphenyl-2-pentenpyrrolidid (16)*: 0.10 g (0.30 mmol) **8i** werden in 20 ml Äthanol mit Raney-Nickel als Katalysator bei 20°C und Atmosphärendruck hydriert. Nach 5 min ist 1 Äquiv. Wasserstoff aufgenommen; man filtriert den Katalysator ab, zieht das Solvens i. Vak. ab und reinigt den Rückstand durch präparative DC (Laufmittel Dichlormethan/Äther 5:1). Man erhält 40 mg (ca. 40%) farbloses Harz, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}$ Ber. 305.1779 Gef. 305.1780 (massenspektrometrisch). — IR (Film): 1625 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{ext.}}$): τ = 2.60–3.15 ppm (m, 10H, Ph), 3.95 (d, 1H, J = 10 Hz, Vinyl-H), 6.15–7.45 (m, 5H, CH_2 (Pyrrolidin- α -H) + Benzyl-H), 8.15–8.75 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$), 8.70 (d, 3H, J = 7 Hz, CH_3). — MS (70 eV): m/e = 305 (100%, M^+), 234 (42%), 207 (17%), 200 (30%), 191 (17%), 129 (16%), 105 (40%), 98 (37%), 77 (20%), 70 (31%).

2. Umsetzung von **3** mit α -Dimethylaminostyrol (**4c**)

a) *2,2-Dimethyl-1,4-diphenyl-2-azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en-3-olat (6f)*: Zu 0.75 g (5.0 mmol) **4c** in 10 ml wasserfreiem Äther wird bei 0°C innerhalb von 30 min die Lösung von 0.35 g (2.5 mmol) **3** in 5 ml Äther getropft. Nach beendeter Zugabe läßt man noch 30 min rühren, filtriert den Niederschlag ab und fällt aus Chloroform/Äther um; 0.51 g (74%) feine Nadeln vom Schmp. 139–140°C.

IR (KBr): 1700, 1690 cm^{-1} . — UV (Acetonitril): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 312 nm (4.22). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{ext.}}$): τ = 2.15–3.20 ppm (m, 10H, Ph), 6.95, 7.25 (s, je 3H, NCH_3), 7.05–7.70, 8.40–8.65, 8.68–8.90 (m, je 1H, CH_2 + CH). Protonierung mit Trifluoressigsäure: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{TMS}_{\text{int.}}$): τ = 2.35, 2.55 ppm (s, je 5H, Ph), 4.70 (dd, 1H, $J_{\text{XY}} = 5$, $J_{\text{AY}} = 2$ Hz, Benzyl-H), 6.80, 7.00 (s, je 3H, NCH_3), 6.85–7.20 (m, 1H, X-Teil), 7.90–8.40 (m, 1H, $J_{\text{AB}} = 9$, $J_{\text{AX}} = 9$, $J_{\text{AY}} = 2$ Hz, A-Teil), 8.45–8.75 (m, 1H, $J_{\text{AB}} = 9$, $J_{\text{BX}} = 5$ Hz, B-Teil).

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}$ (277.4) Ber. C 82.28 H 6.90 N 5.05 Gef. C 81.60 H 7.43 N 5.18

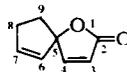
b) *9-Dimethylamino-4,6,9-triphenyl-1-oxaspiro[4.4]nona-3,6-dien-2-on¹⁴⁾ (20c)*: 0.35 g (2.5 mmol) **3** in 2 ml wasserfreiem Benzol werden bei 25°C in 5 min mit der Lösung von 0.40 g (2.8 mmol) **4c** versetzt. Nach 3 h gibt man 2 ml wasserfreien Äther zu, läßt 2 h stehen, saugt das farblose Kristallinat ab und reinigt durch Umfällen aus Benzol/Äther; 0.36 g (68%), Schmp. 133–134°C.

IR (KBr): 1745 (CO), 1170 cm^{-1} (COC). — UV (Acetonitril): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 245 nm (4.22). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{ext.}}$): τ = 2.20–2.95 ppm (m, 15H, Ph), 3.15 (s, 1H, Vinyl-H), 3.55–3.75 (m, 1H, X-Teil), 6.60 (mc, 1H, $J_{\text{AB}} = 18$, $J_{\text{AX}} = 3$ Hz, A-Teil), 7.10 (mc, 1H, $J_{\text{AB}} = 18$, $J_{\text{BX}} = 2.5$ Hz, B-Teil), 7.65 (s, 6H, NCH_3).

$\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ (407.5) Ber. C 82.53 H 6.18 N 3.44 Gef. C 81.95 H 6.06 N 3.98

c) *20c aus dem Betain 6f*: Zur Lösung von 0.14 g (0.50 mmol) **6f** in 15 ml wasserfreiem Chloroform gibt man bei 20°C 0.65 g (0.50 mmol) **3**. Nach 30 min zieht man das Solvens

¹⁴⁾ Bezifferung der Spirolactone **20**, **21**:



i. Vak. ab und nimmt den Rückstand in 2 ml wasserfreiem Äther auf; es kristallisieren 0.11 g (52%) **20c**, Schmp. 131–132°C; der Misch-Schmp. mit dem Produkt aus b) ist ohne Depression, die Spektren sind identisch.

3. Umsetzung von **3** mit α -Morpholinostyrol (**4b**)

9-Morpholino-4,6,9-triphenyl-1-oxaspiro[4.4]nona-3,6-dien-2-on (**20a**) und 9-Morpholino-3,6,9-triphenyl-1-oxaspiro[4.4]nona-3,6-dien-2-on (**21a**): 0.65 g (5.0 mmol) **3** in 2 ml wasserfreiem Benzol werden bei 25°C innerhalb von 5 min mit der Lösung von 1.00 g (5.2 mmol) **4b** versetzt. Nach 18 h gibt man 2 ml wasserfreien Äther zu, läßt 2 h stehen, saugt das farblose Kristallisat ab (0.69 g, 62%, Schmp. ca. 190°C, Zers.) und trennt das Gemisch **20a/21a** durch fraktionierte Kristallisation. **21a** wird in reiner Form durch Umkristallisation des Rohprodukts aus Äthanol gewonnen, Schmp. 191–192°C (Zers.).

IR (KBr): 1750 (CO), 1110 cm^{-1} (COC). – UV (Acetonitril): λ_{max} (log ϵ) = 247 nm (4.32). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{ext.}}$): τ = 2.20–2.85 ppm (m, 15 H, Ph), 2.35 (s, 1 H, Vinyl-H), 3.50 (mc, 1 H, X-Teil), 6.15–6.45 (m, 4 H, OCH_2), 6.60 (mc, Teil des A-Teils), 6.95 (mc, Teil des B-Teils), 7.20–7.60 (m, 4 H, NCH_2)¹⁵⁾.

$\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{NO}_3$ (449.5) Ber. C 80.15 H 6.05 N 3.12 Gef. C 79.80 H 6.25 N 3.29

20a erhält man aus der Mutterlauge der Umkristallisation von **21a**, indem man das Solvens i. Vak. abzieht und den verbleibenden öligen Rückstand in 2 ml Äther aufnimmt. Es kristallisiert farblos, perlmuttglänzende Blättchen, Schmp. 190–192°C.

IR (KBr): 1750 (CO), 1110 cm^{-1} (COC). – UV (Acetonitril): λ_{max} (log ϵ) = 250 nm (4.29). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{ext.}}$): τ = 2.10–2.85 ppm (m, 15 H, Ph), 3.15 (s, 1 H, Vinyl-H), 3.65 (mc, 1 H, X-Teil), 6.00–6.50 (m, 4 H, OCH_2), 6.65 (mc, Teil des A-Teils), 6.85 (mc, Teil des B-Teils), 6.90–7.85 (m, 4 H, NCH_2).

$\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{NO}_3$ (449.5) Ber. C 80.15 H 6.05 N 3.12 Gef. C 79.82 H 6.09 N 3.10

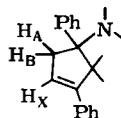
Zur Ermittlung des Isomerengleichgewichts wurden 0.10 g des Isomerengemischs bzw. 0.050 g **20a** bzw. 0.020 g **21a** in 10 ml Äthanol 15 min zum Sieden erhitzt, das Solvens i. Vak. abgezogen und der Rückstand in CDCl_3 aufgenommen und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch vermessen. Die Lage des Gleichgewichts wurde durch mehrmalige Integration der Vinylprotonensignale (τ = 2.35/3.15 ppm) jeweils zu 1:1 ermittelt und änderte sich auch bei fünfständigem Erhitzen nicht mehr. Längeres Erhitzen bewirkte Zersetzung.

4. Umsetzung von **3** mit 1-(2-Methyl-1-propenyl)pyrrolidin (**4h**)

6,6-Dimethyl-4-phenyl-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-spiro-1'-pyrrolidinium-3-olat (**6g**): Zu 0.62 g (5.0 mmol) **4h** in 10 ml wasserfreiem Äther wird bei 0°C unter intensivem Rühren während 30 min die Lösung von 0.65 g (5.0 mmol) **3** getropft. Nach 15 min Nachrühren wird der gebildete Niederschlag abgesaugt; 0.08 g (7%) **6g**. Das Produkt konnte zwar nicht durch Umfällen oder Umkristallisieren gereinigt werden, ist aber durch seine Spektren eindeutig charakterisiert, Schmp. 138–139°C.

IR (KBr): 1710 cm^{-1} . – UV (Acetonitril): λ_{max} (log ϵ) = 305 nm (3.80). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{ext.}}$): τ = 2.25–3.20 ppm (m, 5 H, Ph), 5.75–6.45, 6.50–7.15 (m, je 2 H, CH_2 (Pyrrolidino- α -H)), 7.45 (d, 1 H, J = 7.5 Hz, NCH), 7.85 (d, 1 H, J = 7.5 Hz, CH), 7.65–8.05 (m, 4 H, $\text{CH}_2(\beta)$), 8.75, 8.80 (s, je 3 H, CH_3).

¹⁵⁾ Die Bezeichnungen A,B,X beziehen sich auf das System



5. Umsetzung von **3** mit β -Methyl- α -morpholinostyrol (**4e**)

a) *8-Methyl-9-morpholino-3,6,9-triphenyl-1-oxaspiro[4.4]nona-3,6-dien-2-on* (**21b**, I/II): 0.65 g (5.0 mmol) **3** in 2 ml wasserfreiem Benzol werden bei 25°C innerhalb von 5 min mit der Lösung von 0.55 g (2.7 mmol) **4e** in 2 ml Benzol versetzt. Nach 16 h gibt man 2 ml wasserfreien Äther zu, läßt 2 h stehen und trennt die ausgeschiedenen Kristalle mechanisch, da sie unterschiedlichen Habitus aufweisen. Das Isomere **21b**/I kristallisiert in langen Nadelbüscheln an der Gefäßwand und kann mit dem Spatel abgehoben werden; 0.13 g (11%), Schmp. 175 bis 176°C (Zers.).

IR (KBr): 1750 (CO), 1160 (COC), 1115 cm⁻¹ (COC). — UV (Acetonitril): λ_{\max} (log ϵ) = 260 nm (4.17). — ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{ext.}): τ = 2.10 ppm (s, 1H, Vinyl-H), 2.15–2.70 (m, 15H, Ph), 3.95 (d, 1H, J_{BC} = 2 Hz, Vinyl-H), 5.95 (dq, 1H, J_{AB} = 7, J_{BC} = 2 Hz, Allyl-H), 6.20–6.50 (m, 4H, OCH₂), 6.80–7.05 (m, 4H, NCH₂), 9.30 (d, 3H, J_{AB} = 7 Hz, CH₃). — MS (70 eV): m/e = 463 (51%, M⁺), 448 (28%), 434 (1%), 419 (3%), 376 (5%), 255 (5%), 215 (26%), 202 (100%), 158 (12%), 117 (26%), 91 (16%), 86 (13%).

C₃₁H₂₉NO₃ (463.6) Ber. C 80.32 H 6.31 N 3.02 Gef. C 80.86 H 6.75 N 3.13

Das Isomere **21b**/II sammelt sich als feinkristalliner Niederschlag auf dem Gefäßboden; 0.42 g (28%), Schmp. 175–176°C (Zers.).

IR (KBr): 1745 (CO), 1160 (COC), 1110 cm⁻¹ (COC). — UV (Acetonitril): λ_{\max} (log ϵ) = 255 nm (4.10). — ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{ext.}): τ = 2.00 ppm (s, 1H, Vinyl-H), 1.90–2.80 (m, 15H, Ph), 4.10 (d, 1H, J_{BC} = 2 Hz, Vinyl-H), 6.20–6.50 (m, 5H, OCH₂ + CH), 6.85 bis 7.15 (m, 4H, NCH₂), 9.16 (d, 3H, J_{AB} = 7 Hz, CH₃).

C₃₁H₂₉NO₃ (463.6) Ber. C 80.32 H 6.31 N 3.02 Gef. C 80.46 H 6.70 N 3.18

b) *8-Methyl-9-morpholino-4,6,9-triphenyl-1-oxaspiro[4.4]nona-3,6-dien-2-on* (**20b**): Erhitzt man 50 mg der Isomeren **21b**/I bzw. **21b**/II in 3 ml Äthanol, so kristallisiert nach wenigen min aus der siedenden Lösung **20b** aus; 30 mg, Schmp. 196–197°C (Zers.).

IR (KBr): 1750 (CO), 1155 (COC), 1110 cm⁻¹ (COC). — UV (Acetonitril): λ_{\max} (log ϵ) = 250 nm (4.27). — ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{ext.}): τ = 2.20–2.85 ppm (m, 15H, Ph), 3.15 (s, 1H, Vinyl-H), 3.77 (d, 1H, J_{BC} = 2 Hz, Vinyl-H), 5.95 (dq, 1H, J_{AB} = 7, J_{BC} = 2 Hz, Allyl-H), 6.20–6.50 (m, 4H, OCH₂), 6.65–7.50 (m, 4H, NCH₂), 8.55 (d, 3H, J_{AB} = 7 Hz, CH₃).

C₃₁H₂₉NO₃ (463.6) Ber. C 80.32 H 6.31 Gef. C 79.91 H 6.62

Zur Äquilibrierung in Lösung wurden 0.20 g **21b**/II bzw. 0.050 g **21b**/I bzw. 0.020 g **20b** in 5 ml Äthanol zum Sieden erhitzt. Das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen der vier entstehenden Isomeren wurde wie in 3) bestimmt und beträgt **21b**/I:**21b**/II:**20b**:X = 1.0:4.5:3.5:1.5 (Integration der Vinyl- und Methylsignale).

Das vierte Isomere „X“ konnte nicht in Substanz rein isoliert, sondern nur NMR-spektroskopisch in Lösung nachgewiesen werden: τ = 3.55 ppm (d, J = 2 Hz, Vinyl-H), 8.45 (d, J = 7 Hz, CH₃).

6. Umsetzung von **3** mit β -Pyrrolidinostyrol (**4g**)

0.65 g (5.0 mmol) **3** in 2 ml wasserfreiem Benzol werden bei 25°C innerhalb von 5 min mit der Lösung von 0.95 g (5.0 mmol) **4g** versetzt. Nach 16 h wird das Solvens i. Vak. abgezogen und der Rückstand über 100 g Kieselgel (Eluens Dichlormethan/Äther 5:1) chromatografiert.

a) *3,6,8-Triphenyl-9-pyrrolidino-1-oxaspiro[4.4]nona-3,6-dien-2-on* (**21c**): Als 1. Fraktion erhält man ein gelbes Harz, aus dem beim Digerieren mit Äther 0.060 g (5%) farblose Nadeln vom Schmp. 164–165°C kristallisieren.

IR (KBr): 1745 (CO), 1140 cm^{-1} (COC). — UV (Acetonitril): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 246 nm (4.49). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{ext.}}$): τ = 2.20 ppm (s, 1 H, Vinyl-H), 2.00–2.90 (m, 15 H, Ph), 3.95 (d, 1 H, J_{BC} = 2 Hz, Vinyl-H), 5.80 (dd, J_{AB} = 8, J_{BC} = 2 Hz, 1 H, Allyl-H), 6.10 (d, 1 H, J_{AB} = 8 Hz, CH), 7.35–7.75 (m, 4 H, CH_2 (Pyrrolidino- α -H)), 8.20–8.55 (m, 4 H, CH_2 (β)). — MS (70 eV): m/e = 433 (46%, M^+), 404 (1%), 389 (12%), 356 (5%), 328 (3%), 312 (6%), 274 (7%), 230 (11%), 215 (8%), 186 (100%), 172 (40%), 115 (17%), 70 (14%).

$\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ (433.5) Ber. C 83.11 H 6.28 N 3.23 Gef. C 83.16 H 6.07 N 3.68

b) 2,5-Diphenyl-2,4-pentadienpyrrolidid (**8k**): Als 2. Fraktion wird ein orangefarbenes Harz eluiert, das in wenig siedendem n-Hexan aufgenommen wird; beim Abkühlen kristallisieren 0.14 g (9%) farblose Blättchen vom Schmp. 108–109°C.

IR (KBr): 1620 cm^{-1} (CO). — UV (Acetonitril): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 204 (4.34), 232 (4.02), 320 (sh), 332 nm (4.63). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{ext.}}$): τ = 2.35–2.90 ppm (m, 10 H, Ph), 3.00–3.25 (m, 3 H, Vinyl-H), 6.05–6.50, 6.60–6.95 (m, je 2 H, CH_2 (Pyrrolidino- α -H)), 7.90–8.35 (m, 4 H, CH_2 (β)).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}$ (303.2) Ber. C 83.13 H 6.97 N 4.62 Gef. C 82.80 H 6.84 N 4.77

c) 2,5-Diphenyl-1-pyrrolidino-1,4-pentadien-3-on (**5c**): Als 3. Fraktion wurde ein intensiv gelbes Harz eluiert, das nach weiterer Reinigung durch präparative DC (Laufmittel Dichlormethan) zwar DC-einheitlich erhalten werden konnte, jedoch nicht zur Kristallisation zu bringen war. 0.20 g (13%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}$ Ber. 303.1623 Gef. 303.1615 (massenspektrometrisch). — IR (Film): 1600, 1530 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{ext.}}$): τ = 2.00 ppm (s, 1 H, Vinyl-H), 2.70 (mc, 10 H, Ph), 2.45, 3.35 (d, je 1 H, J = 16 Hz, Vinyl-H), 6.45–7.05 (m, 4 H, CH_2 (Pyrrolidino- α -H)), 7.95–8.40 (m, 4 H, CH_2 (β)). — MS (70 eV): m/e = 303 (3%, M^+), 302 (3%), 200 (44%), 172 (11%), 131 (100%), 103 (88%), 117 (46%), 77 (49%), 70 (44%).

d) *Synthese von 5c auf unabhängigem Wege*: Zur Lösung von 0.87 g (5.0 mmol) **4g** und 1.55 g (15 mmol) Triäthylamin in 30 ml wasserfreiem Äther tropft man bei 0°C innerhalb von 3 h die Lösung von 0.88 g (5 mmol) *trans*-Zimtsäurechlorid in 10 ml Äther. Die Lösung färbt sich langsam orange und Triäthylamin-hydrochlorid fällt aus. Man rührt 12 h nach, filtriert und zieht das Solvens i. Vak. ab. Der ölige Rückstand wird durch SC (100 g Kieselgel, Eluens Dichlormethan/Äther 5:1) und weiter durch dreimalige präparative DC (Laufmittel Dichlormethan) gereinigt. Man erhält so 0.32 g (23%) **5c** als gelbes, nicht kristallisierendes Harz, das nach DC völlig einheitlich und mit dem Produkt aus c) nach spektroskopischen Daten und R_F -Wert identisch ist.

7. Umsetzung von **3** mit β,β -Dimethyl- α -morpholinostyrol (**4k**)

a) 5-[α -(2,2-Dimethyl-3-morpholino-3-phenylcyclopropyl)benzyliden]-4-phenyl-2,5-dihydro-2-furanon (**22**): 0.65 g (5 mmol) **3** und 1.10 g (5.0 mmol) **4k** werden in 2 ml wasserfreiem Benzol 16 h zur Reaktion gebracht. Danach wird das Solvens i. Vak. abgezogen und der Rückstand in Äther aufgenommen; es kristallisieren 0.62 g (52%) **22**, Schmp. 154–155°C.

IR (KBr): 1750 (CO), 1120, 1110, 1080 cm^{-1} . — UV (Acetonitril): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 235 (4.29), 300 nm (sh). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{ext.}}$): τ = 1.90–2.90 ppm (m, 15 H, Ph), 2.30 (s, 1 H, Vinyl-H), 6.65–7.05 (m, 4 H, OCH_2), 7.79 (s, 1 H, Cyclopropyl-H), 7.90–8.25 (m, 4 H, NCH_2), 8.65 (s, 3 H, CH_3), 8.80 (s, 3 H, CH_3). — MS (70 eV): m/e = 477 (100%, M^+), 462 (8%), 434 (3%), 433 (1%), 330 (1%), 230 (19%), 216 (7%), 174 (10%), 131 (5%), 117 (13%).

$\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{NO}_3$ (477.6) Ber. C 80.48 H 6.52 N 2.93 Gef. C 80.08 H 6.63 N 3.10

b) *8,8-Dimethyl-9-morpholino-4,6,9-triphenyl-1-oxaspiro[4.4]nona-3,6-dien-2-on (20d)*: Läßt man **3** mit **4k** wie in a), jedoch **3d** bei Raumtemp. reagieren, so erhält man bei gleicher Aufarbeitung 0.84 g (71 %) farblose Kristalle vom Schmp. 194–195°C.

IR (KBr): 1750 (CO), 1110 cm^{-1} . — UV (Acetonitril): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 340 nm (3.98). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{ext}): τ = 2.05–2.85 ppm (m, 15 H, Ph), 2.56, 3.91 (s, je 1 H, Vinyl-H), 6.20–7.60 (m, 8 H, $\text{OCH}_2/\text{NCH}_2$), 8.35, 9.00 (s, 3 H, CH_3). — MS (70 eV): m/e = 477 (26%, M^+), 434 (4%), 433 (4%), 418 (2%), 376 (7%), 390 (2%), 216 (24%), 174 (11%), 131 (13%), 105 (100%), 77 (68%).

$\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{NO}_3$ (477.6) Ber. C 80.48 H 6.52 N 2.93 Gef. C 80.16 H 6.57 N 3.27

Läßt man das Lacton **22** in Chloroformlösung 24 h stehen, so zeigt die NMR-spektroskopische Untersuchung quantitative Umwandlung in **20d**. Dieses erweist sich beim Erwärmen in Chloroform oder Äthanol als thermisch stabil.

[27/74]