

Zur Reaktion von Cyclopropenonen mit Ketenacetalen, III¹⁾

Thermische Umwandlung der labilen 1 : 1-Addukte aus Diphenylcyclopropenon bzw. Diphenylcyclopropenthion und Ketenacetalen^{2,3)}

Heinz Krapp, Peter Riedl und Jürgen Sauer*

Institut für Chemie der Universität Regensburg,
D-8400 Regensburg, Universitätsstr. 31

Eingegangen am 18. Juni 1975

Bei höherer Temperatur setzen sich Diphenylcyclopropenon (1) und Diphenylcyclopropenthion (2) mit Ketenacetalen 3 bzw. 7 zu stabilen 1 : 1-Addukten um, denen die Konstitution von *cis*-2,4-Pentadienamiden 6 bzw. 8 zukommt. Die früher beschriebenen thermolabilen 1 : 1-Addukte (2-Azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en-3-olate bzw. -thiolate) sind Zwischenprodukte der Reaktion. Die Konstitution 6 wird durch Hydrolyse-, Ozonolyse- und Hydrierungsreaktionen bewiesen. In zwei Fällen unterliegen die *cis*-2,4-Pentadienamide 6 thermischen *cis-trans*-Isomerisierungen zu 9.

Reaction of Cyclopropenones with Ketene Acetals, III¹⁾

Thermal Rearrangement of the Labile 1 : 1-Adducts from Diphenylcyclopropenone and Diphenylcyclopropenthione with Ketene Acetals^{2,3)}

Diphenylcyclopropenone (1) and diphenylcyclopropenthione (2) react with ketene acetals 3 and 7 at elevated temperature to give stable 1 : 1-adducts with the structure of *cis*-2,4-pentadienamides 6 and 8. 2-Azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en-3-olates, earlier described thermally unstable 1 : 1-adducts, are intermediates in these reactions. The structure of 6 has been proven by hydrolysis, ozonolysis, and hydrogenation. In two cases the *cis*-2,4-pentadienamides 6 isomerize to the *trans*-isomers 9.

Die Reaktion von Diphenylcyclopropenon (1) bzw. Diphenylcyclopropenthion (2) mit offenkettigen Ketenacetalen 3 liefert bei Raumtemperatur thermolabile 1 : 1-Addukte 4, wie die Röntgenstrukturanalyse für einen repräsentativen Vertreter sowie spektroskopische Daten und chemische Reaktionen beweisen. Beim Erwärmen dieser labilen 1 : 1-Primäraddukte erhält man isomere Verbindungen („Sekundäraddukte“), denen ursprünglich aufgrund der Analogie spektroskopischer Daten mit den aus Diphenylcyclopropenon und Enaminen erhaltenen Produkten⁴⁾ die Konstitution 5 zugeschrieben worden war⁵⁾. Eine Neuinterpretation der spektroskopischen Eigenschaften führte für die Sekundär-

¹⁾ II. Mittel.: M. Hirth, H. Krapp, P. Riedl und J. Sauer, Chem. Ber. 109, 562 (1976), vorstehend.

²⁾ Aus der Dissertation H. Krapp, Univ. München 1970.

³⁾ Aus der Dissertation P. Riedl, Univ. Regensburg 1974.

⁴⁾ J. Ciabattini und G. A. Berchtold, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1404 (1965); J. Org. Chem. 31, 1336 (1966).

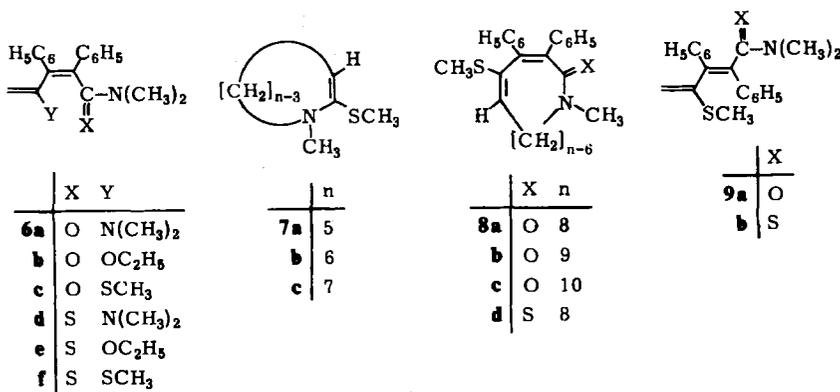
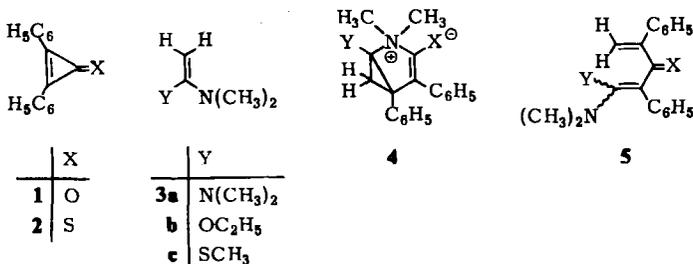
⁵⁾ J. Sauer und H. Krapp, Tetrahedron Lett. 1969, 4279.

addukte zum Strukturvorschlag **6**, 4-substituierten *N,N*-Dimethyl-2,3-diphenyl-2,4-pentadienamiden (bzw. -thioamiden)⁶⁾.

Über die Bildung der Sekundäraddukte sowie den Konstitutionsbeweis mit Hilfe chemischer Reaktionen wird nachstehend berichtet.

A. Thermische Umwandlung der Primäraddukte in die Sekundäraddukte

Erhitzt man Diphenylcyclopropenon (**1**) und offenkettige Ketenacetale **3** bzw. cyclische Keten-*N,S*-acetale **7** in Benzol unter Rückfluß, so gelangt man zu den stabilen 1:1-Sekundäraddukten **6** bzw. **8** der Edukte; die Ausbeuten an Reinprodukt überschreiten in der Regel 50%.



Da bei Raumtemperatur aus den Edukten die thermolabilen 1:1-Primäraddukte entstehen¹⁾, ist es sinnvoll, anzunehmen, daß sich die Sekundäraddukte aus diesen durch thermische Umwandlung bilden. Im Falle des Primärproduktes aus **1** und **3c** konnten wir durch NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigen, daß die Umwandlung Primäraddukt → Sekundäraddukt ohne Nebenprodukte abläuft; kinetische Messungen an einer Reihe weiterer Primäraddukte bestätigen dieses Ergebnis⁷⁾. Im Regelfall ist es jedoch experimentell einfacher, die Sekundäraddukte direkt aus **1** und Ketenacetalen in siedendem Benzol zu gewinnen. Im System **1** + **3c** allerdings liefert diese direkte

⁶⁾ M. A. Steinfels, H. Krapf, P. Riedl, J. Sauer und A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1759 (1972).

⁷⁾ H. Krapf und J. Sauer, unveröffentl. Ergebnisse.

Umsetzung zum Sekundäraddukt neben dem gewünschten Produkt **6c** in geringeren Ausbeuten zwei Nebenprodukte ($C_{20}H_{21}NOS$, etwa 2%, farblose Nadeln, Schmp. 221–223°C, Zers.; $C_{34}H_{27}NO_2$, etwa 14%, gelbe Kristalle, Schmp. 218–220°C, Zers.), die sich nur chromatographisch von **6c** abtrennen lassen (s. exp. Teil). Über die Konstitution dieser und weiterer Nebenprodukte wird im Zusammenhang mit kinetischen Untersuchungen⁷⁾ ausführlich berichtet.

Die Sekundäraddukte **6a–c** bzw. **8a–c** weisen im IR-Spektrum recht lagekonstant eine CO-Streckfrequenz bei 1620–1625 cm^{-1} auf, im Einklang mit der Säureamidstruktur; das UV-Spektrum in Äthanol zeigt den für diese Verbindungsklasse charakteristischen Chromophor mit Absorptionen um 273–284 nm (ϵ etwa 11000–12000) und 225–229 nm (ϵ etwa 17000–27000). Die NMR-Spektren von **6a–c** enthalten je zwei Singulett-Signale für die anisochronen Methylgruppen der $CON(CH_3)_2$ -Funktion sowie zwei olefinische Protonen, die nicht (**6a, c**) bzw. nur sehr schwach (**6b**, $J = 2.4$ Hz) miteinander koppeln. Für eine ausführliche Diskussion der spektroskopischen Daten sei auf Lit.⁶⁾ verwiesen.

Bei den analogen Umsetzungen des Diphenylcyclopropenthions (**2**) mit **3a–c** und **7a** erwies es sich überwiegend als vorteilhafter, von den in dieser Reihe thermostabileren Primäraddukten auszugehen, die leicht und in guten Ausbeuten aus den Edukten bei Raumtemperatur erhalten werden¹⁾. Beim Erhitzen dieser Primäraddukte in wasserfreiem Benzol oder Toluol unter Rückfluß entstehen meist stark verfärbte Reaktionslösungen, aus denen sich die Sekundäraddukte **6e, f** und **8d** durch manchmal etwas verlustreiche Reinigungsoperationen in 30–63proz. Ausbeute rein isolieren lassen; **6d** konnte aus den teerigen Mischungen nicht gewonnen werden. Die spektroskopischen Daten entsprechen in befriedigender Weise denen der Sauerstoffanaloga¹⁾. Man kann somit annehmen, daß alle Sekundäraddukte in der Sauerstoff- und Schwefelreihe dem gleichen Strukturtyp **6** bzw. **8** angehören.

Zu analogen Schlußfolgerungen hinsichtlich der Struktur der Sekundäraddukte kamen die Arbeitskreise um Dreiding⁸⁾ und Eicher⁹⁾ bei den Umsetzungen der Cyclopropenonderivate **1** und **2** mit Enaminen.

Erwärmt man die Reaktionsansätze der Umsetzung von **1** mit dem Keten-*N,S*-acetal **3c** zu lange oder erhitzt man das reine Sekundäraddukt **6c** im inerten Solvens (z. B. Nitrobenzol), so findet eine Isomerisierung statt. Nach etwa 15 Minuten bei 158°C hat sich ein Gleichgewicht eingestellt; die Ähnlichkeit der Spektren (s. exp. Teil) ließ vermuten, daß es sich um das *trans*-Isomere **9a** handelt. Die Abtrennung des reinen Isomeren **9a** aus der Gleichgewichtsmischung gelang durch fraktionierte Kristallisation; die Gleichgewichtslage (**6c**:**9a** = 44:56 \pm 2% bei 158°C) konnte ausgehend von beiden reinen Isomeren erreicht werden.

Bei der Umsetzung des Cyclopropenthions **2** mit Keten-*N,S*-acetal **3c** kann man nur bei vorsichtiger Reaktionsführung und Aufarbeitung das reine **6f** isolieren, das wesentlich leichter als **6c** (z. B. bereits sehr langsam bei Raumtemperatur, rascher beim Erwärmen in $CDCl_3$) in das *trans*-Isomere **9b** übergeht (Gleichgewichtslage bei 80°C in $CDCl_3$:

⁸⁾ M. A. Steinfels und A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **55**, 702 (1972); V. Bilinski, M. A. Steinfels und A. S. Dreiding, ebenda **55**, 1075 (1972); V. Bilinski und A. S. Dreiding, ebenda **55**, 1271 (1972).

⁹⁾ Th. Eicher und S. Böhm, *Chem. Ber.* **107**, 2186, 2215, 2238 (1974).

6f:9b = 55:45 ± 3%). Leider gelang infolge der relativ ähnlichen Löslichkeiten von **6f** und **9b** und der raschen gegenseitigen Umwandlung nur eine Anreicherung von **9b**, nicht dagegen seine Reingewinnung.

Ein zusätzlicher Beweis für das Vorliegen von *cis-trans*-Isomeren wird unter Abschnitt B und D durch chemische Abbaureaktionen geführt.

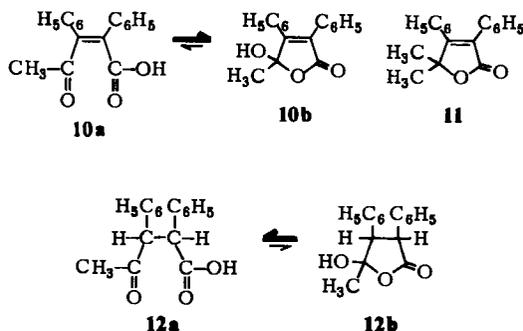
B. Hydrolysereaktionen der Sekundäraddukte

Die Sekundäraddukte **6** und **8** enthalten als Strukturelemente Enamin-, Enoläther- bzw. Enolthioäthergruppierungen, die zum Teil recht leicht hydrolytisch spaltbar sind, sowie die schwerer hydrolysierbare Carbonsäureamid-Funktion. Wir haben daher versucht, durch hydrolytische Abbaureaktionen weitere Beweise für die Richtigkeit der Strukturvorschläge **6** bzw. **8** zu erbringen. Dabei beschränkten wir uns auf Umsetzungen mit offenkettigen Sekundäraddukten **6**, um möglichst zu bekannten bzw. leicht unabhängig synthetisierbaren Abbauprodukten zu gelangen.

1. Totale Hydrolyse der Sekundärprodukte

Erhitzt man **6a–c** oder das Isomerengemisch **6f/9b** mit wäßriger methanolischer Salzsäure, so fällt ein gelbes Öl an, das mit verdünnter Natronlauge Dimethylamin entwickelt. Beim Ansäuern der Reaktionslösung konnte eine Verbindung $C_{17}H_{14}O_3$ gewonnen werden (Ausbeuten 13–87%, s. exp. Teil). Die Tatsache, daß ausgehend von Sekundäraddukten der Sauerstoff- und Schwefelreihe das gleiche Abbauprodukt erhalten wird, bestätigt die Annahme, daß *alle* eingesetzten Sekundäraddukte dem gleichen Strukturtyp angehören.

Die spektroskopischen Daten des Abbauproduktes [IR (KBr): 3280(OH), 1720 (CO eines Fünfring-Lactons); UV in Dioxan: λ_{\max} (lg ϵ) = 285 (4.053), 220 (4.253); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 8.36 (s, 3H, CH_3), ca. 5 (breites Singulett, 1H, OH), 2.35–2.93 (m, 10H, Ph)] legen die Konstitution der Ketocarbonsäure **10** nahe, die offensichtlich vollständig in der cyclischen Lactonform **10b** vorliegt. **10b** konnten wir aus Diphenylmaleinsäureanhydrid mit einem Äquivalent Methylolithium bei tiefer Temperatur neben **11** auf unabhängigem Weg synthetisieren; **10** geht mit Methylolithium-Überschuß in **11** über. Das Abbauprodukt **10** nimmt in Gegenwart von PtO_2 bei Raumtemperatur in Äthanol ein Moläquivalent Wasserstoff auf; mit 83% Ausbeute läßt sich **12** isolieren, das laut NMR- und IR-Spektrum in der offenkettigen Form **12a** vorliegt. **12** war auch durch Umsetzung von *meso*-Diphenylbernsteinsäureanhydrid mit cadmiumorganischer Ver-

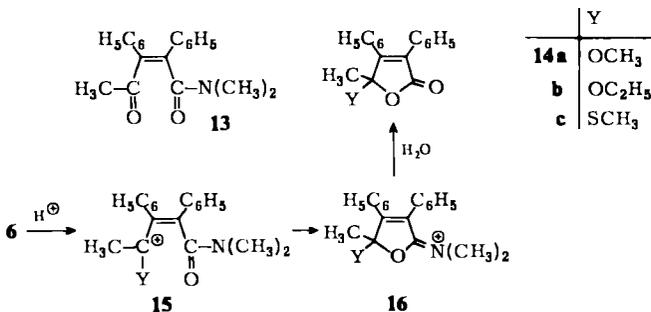


bindung zugänglich. Durch diese Abbaureaktionen ist die Konstitution des totalen Hydrolyseproduktes **10** der offenkettigen Sekundäraddukte **6** eindeutig gesichert.

2. Partielle Hydrolyse der Sekundäraddukte

Versetzt man das Sekundäraddukt **6a** in äthanolischer Lösung mit einigen Tropfen konz. Salzsäure, so findet bereits bei Raumtemperatur eine rasche Hydrolyse der Enamin-Gruppierung statt, die Amid-Funktion bleibt erhalten. In 59proz. Ausbeute ließ sich eine Verbindung $C_{19}H_{19}NO_2$ isolieren, der aufgrund der Spektren [IR (KBr): 1621, 1673 cm^{-1} ; NMR ($CDCl_3$): $\tau = 7.85$ (s, 3H, CH_3), 7.09, 7.00 (s, je 3H, $(CH_3)_2NCO$)] die Konstitution **13** zukommen muß; die weitere Hydrolyse mit äthanolischer Natronlauge und anschließende Umsetzung mit verdünnter Salzsäure liefert **10**. Führt man die Reaktion von **6a** mit äthanolischer HCl in der Siedehitze durch, so isoliert man eine Verbindung $C_{34}H_{22}O_3$ noch unbekannter Konstitution.

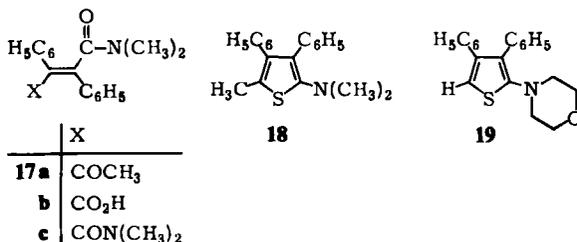
Bringt man die aus Keten-*N,O*-acetal **3b** bzw. Keten-*N,S*-acetal **3c** erhaltenen Sekundäraddukte **6b** bzw. **c** wie **6a** bei Raumtemperatur mit äthanolischer HCl zur Reaktion, so isoliert man nicht die **13** analogen Produkte, sondern die Pseudoester **14b** bzw. **c**. Der Konstitutionsvorschlag gründet sich auf die Spektren einerseits sowie auf die mit äthanolisch-wäßriger Natronlauge erfolgende weitere Hydrolyse zu **10**, das seinerseits mit Methanol oder Äthanol in **14a** oder **b** übergeführt werden kann. Allen Verbindungen **14** ist eine CO-Streckfrequenz zwischen 1745 und 1755 cm^{-1} eigen, die auch bei ähnlich gebauten α,β -ungesättigten fünfgliedrigen Lactonen gefunden wird¹⁰⁾. Im UV-Spektrum beobachtet man im Bereich um 280–290 nm eine starke Absorptionsbande ($\epsilon \approx 10000$). Die Verbindung **11** fügt sich mit ihren spektroskopischen Daten in dieses Bild ein. Die unterschiedlichen Reaktionsprodukte aus **6a–c** unter gleichen Reaktionsbedingungen führen wir darauf zurück, daß Enamine außerordentlich leicht hydrolytisch gespalten werden; dagegen könnte bei der Hydrolyse der Sekundäraddukte **6b, c** mit Enoläther bzw. Enolthioäther-Struktur möglicherweise das Carbonsäureamidelement einen Nachbargruppeneffekt ausüben, wie dies in Reaktionsfolge **6** → **15** → **16** → **14** dargestellt ist.



Den thermisch aus **6c** bzw. **f** erhaltenen Isomeren wurde in Abschnitt A die Konfiguration der *trans*-Isomeren **9** zugeschrieben. Wir konnten diesen Konstitutionsvorschlag durch Abbaureaktionen weiter stützen; der einleitende Schritt war wiederum eine Hydrolysereaktion.

¹⁰⁾ M. S. Newman und G. R. Kahle, J. Org. Chem. **23**, 666 (1968); G. Rio und J. C. Hardy, Bull. Soc. Chim. France **1970**, 3572.

Erhitzt man **9a** mit äthanolischer HCl unter Rückfluß, so läßt sich eine Verbindung $C_{19}H_{19}NO_2$ isolieren, die im IR-Bereich zwei Carbonylfrequenzen ($1670, 1620\text{ cm}^{-1}$), im NMR-Spektrum (in C_6D_6) neben einer Methylfunktion bei $\tau = 8.33$ zwei weitere Methylsingulets bei $\tau = 7.96$ und 7.67 aufweist; das aromatische Multipllett entspricht 10 Protonen. Bei Temperaturerhöhung bzw. in $CDCl_3$ als Solvens kollabieren die beiden Singulets bei tieferem Feld. Der Strukturvorschlag **17a** wird diesen Daten sowie weiteren Abbaureaktionen gerecht.



Das Amid **17a** war auch unter verschärften Bedingungen (Erhitzen in 85proz. Phosphorsäure) nicht hydrolysierbar, der Versuch einer Jodoformreaktion führte zu keinen eindeutigen Ergebnissen. Dagegen kann mit Brom in Gegenwart von Natronlauge in 56proz. Ausbeute das Fumarsäurederivat **17b** erhalten werden, das sich über das Säurechlorid zu 71% in das noch nicht beschriebene Diamid **17c** umwandeln läßt. Dieses stellten wir ausgehend von Diphenylfumarsäure *via* Diphenylfumaroylchlorid mit insgesamt 10% Ausbeute auf unabhängigem Weg her.

Zur Gewinnung der Diphenylfumarsäure bewährte sich in unseren Händen die Methode von *Rammart-Lucas* und *Hoch*¹¹⁾ der photochemischen Isomerisierung von Diphenylmaleinsäureester mit anschließender Hydrolyse des *cis-trans*-Gemisches. Dagegen gelang uns die Hydrolyse des leicht zugänglichen Diphenylfumaronitrils¹²⁾ infolge von Nebenreaktionen nicht (s. exp. Teil).

Die Hydrolyse des *cis-trans*-Gemisches **6f/9b** verlief unerwartet. Nach Erhitzen mit äthanolischer HCl konnten in 31proz. Ausbeute farblose Nadeln der Zusammensetzung $C_{19}H_{19}NS$ isoliert werden; da die Mutterlaugen laut Dünnschichtchromatogramm mindestens acht weitere Verbindungen enthielten, wurde auf eine Aufarbeitung verzichtet. Das isolierte Abbauprodukt weist im UV-Spektrum bei 246 nm eine starke Absorption auf ($\epsilon = 24400$ in Dioxan). Im Massenspektrum ist der Molekülpeak mit Abstand der intensivste, was auf eine hohe Stabilität hinweist (aromatischer Zustand). Das ¹H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) enthält neben einem 10 Protonen entsprechenden Multipllett noch zwei Singulett-Signale bei $\tau = 7.70$ (3H) bzw. 7.42 (6H). Wir schreiben insbesondere wegen der Analogie des UV-Spektrums mit der Verbindung **19**¹³⁾ unserem Abbauprodukt die Konstitution des Thiophenderivates **18** zu. Über die Bildung von **18** kann man sich vorerst nur spekulativ äußern; möglicherweise übt das Thionamidstrukturelement bei dieser Reaktion, die in summa einen Reduktionsschritt beinhaltet, wiederum einen Nachbargruppeneffekt aus, wie er bei den Sauerstoffanalogen für die Bildung der Verbindungen **14** bereits diskutiert wurde.

¹¹⁾ M. Rammart-Lucas und M. J. Hoch, Ann. Chim. (Paris) 13, 385 (1930).

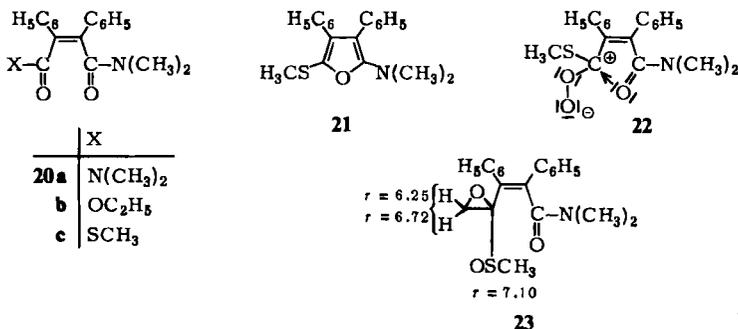
¹²⁾ C. L. Reimer, Ber. Deut. Chem. Ges. 13, 742 (1887).

¹³⁾ H. Hartmann und R. Mayer, Z. Chem. 6, 28 (1966).

C. Ozonolysereaktionen der Sekundäraddukte

Da durch spektroskopische Daten die strukturelle Verwandtschaft aller Sekundäraddukte der Sauerstoff- und Schwefelreihe nahegelegt und durch die totale Hydrolyse erhärtet worden war, beschränkten wir uns bei den Ozonolysen auf die drei offenkettigen Sekundäraddukte **6a**–**c** der Sauerstoffreihe. In allen Fällen erfolgte unter milden Bedingungen nur ein Angriff an der endständigen Doppelbindung; sie ist zugleich die elektronenreichste und unterliegt damit dem Angriff durch das elektrophile Ozon am raschesten.

Die Ozonolyse von **6a** und **b** verlief bei -70°C in Methanol glatt. Die anschließende oxidative Aufarbeitung mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCO}_2\text{H}$ führte erwartungsgemäß zu **20a** bzw. **b**. Die Werte der Elementaranalyse sowie die spektroskopischen Daten (s. exp. Teil) beweisen die Strukturvorschläge ebenso wie die zu Diphenylmaleinsäureanhydrid führende Hydrolyse.



Die Ozonolyse von **6c** lieferte je nach Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen verschiedene Produkte. Die Ozonolyse bei -70°C in ätherischer Lösung mit anschließender reduktiver Aufarbeitung mit Dimethylsulfid erlaubte nach säulenchromatographischer Trennung die Isolierung von zwei Produkten. Nur zu 9% erhielt man das erwartete Produkt **20c**, das wiederum zu Diphenylmaleinsäureanhydrid hydrolysiert werden konnte. Als Hauptprodukt (36%) isolierten wir eine Verbindung der Summenformel $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NOS}$, die im IR-Spektrum keine Carbonylfunktion erkennen läßt. Unter allen Meßbedingungen (Temperaturerniedrigung, anisotrope Solventien) sind die Methylgruppen der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Funktion isochron. UV- und Massenspektrum sind wenig typisch. Daß es sich bei der gefaßten Verbindung um das Furanderivat **21** handelt, konnten wir mit Hilfe der oxidativen Ringöffnung mit Brom nach Lutz und Welstead¹⁴⁾ beweisen, die aus Tetraphenylfuran *cis*-Dibenzoylstilben erhielten. Die Verbindung **21** lieferte mit Brom in Wasser zu 50% Diphenylmaleinsäureanhydrid; die Methylthio- und die Dimethylaminofunktion müssen somit die Positionen 2 und 5 des Furankerns besetzt haben.

Für die Bildung von **21** kann man annehmen, daß das aus **6c** gebildete Primärozonoid in bekannter Weise¹⁵⁾ zu einer Carbonylverbindung (Formaldehyd) und dem Zwitterion **22** zerfällt, das unter Nachbargruppenbeteiligung des Säureamidcarbonyls und gleichzeitiger Sauerstoffabspaltung **21** liefert.

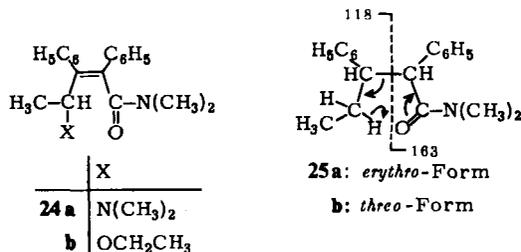
¹⁴⁾ R. E. Lutz und W. J. Welstead, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 755 (1963).

¹⁵⁾ R. W. Murray, Acc. Chem. Res. **1**, 313 (1968); P. S. Bailey, Chem. Rev. **58**, 925 (1958).

Um evtl. die Ausbeute an gewünschtem Ozonolyseprodukt erhöhen zu können, verwendeten wir auch Trimethylphosphit bei der reduktiven Aufarbeitung. In 58proz. Ausbeute konnte eine Verbindung $C_{20}H_{21}NO_3S$ isoliert werden, um zwei Sauerstoffatome reicher als das Edukt **6c**. Die spektroskopischen Daten sprechen dafür, daß dieser Verbindung die Epoxid-Struktur **23** zukommt. Die Signale der olefinischen Protonen von **6c** sind bei **23** um etwa 1.7 ppm nach höherem Feld verschoben und erscheinen als AB-System ($J = 6.0$ Hz); die chemische Verschiebung dieser Protonen sowie die Kopplungskonstante sind vergleichbar den an anderen Oxiranen gefundenen Werten¹⁶⁾. Die Tieffeldverschiebung des Methylthio-Signals um nahezu 1 ppm wird durch die Sulfoxidgruppierung und den elektronegativen Sauerstoff des Oxiranrings verursacht. Epoxid-Bildungen bei Ozonolysen werden insbesondere für sterisch gehinderte 1,1-disubstituierte Alkene beobachtet¹⁵⁾; die Verbindung **6c** dürfte diesem Kriterium genügen.

D. Hydrierung der Sekundäraddukte

Auch die mit **6a–c** durchgeführten Hydrierungsexperimente bestätigten die Strukturvorschläge. **6a, b** nehmen bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin bei Normaldruck ein Moläquivalent Wasserstoff auf, wobei laut Auskunft der Spektren die endständige Doppelbindung reagiert. Insbesondere die NMR-Spektren der Reaktionsprodukte (s. exp. Teil) sprechen für die Konstitutionen **24a, b**. Die Methylenprotonen der Äthoxy-Gruppe sind diastereotop, da diese funktionelle Gruppe an einem Chiralitätszentrum steht¹⁷⁾.



Die Hydrierung des schwefelhaltigen Sekundäradduktes **6c** bzw. seines *trans*-Isomeren **9a** führten wir mit Raney-Nickel durch. Dabei findet neben der vollständigen Hydrierung der olefinischen Doppelbindungen auch eine reduktive Entschwefelung statt. Das *cis*-Isomere **6c** liefert bevorzugt die *erythro*-Form **25a**, die *trans*-Verbindung **9a** das *threo*-Isomere **25b**; die Reaktion verläuft also in Übereinstimmung mit Literaturangaben¹⁸⁾ nicht stereospezifisch. Neben den ¹H-NMR-Spektren (s. exp. Teil) ist für die Konstitution von **25** vor allem auch das Massenspektrum beweisend, das die intensivsten Peaks für die McLafferty-Umlagerung aufweist, wie in obiger Formel angedeutet.

Über mechanistische Details der Bildung und Umwandlung der aus Diphenylcyclopropenon und Diphenylcyclopropenthion erhaltenen Primäraddukte wird im Zusammenhang mit kinetischen Untersuchungen und der Strukturaufklärung einer Reihe von Nebenprodukten berichtet⁷⁾.

¹⁶⁾ K. L. Williamson, C. A. Lanford und C. A. Nicholson, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 762 (1964).

¹⁷⁾ H. Günther, NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

¹⁸⁾ G. R. Pettit und E. E. van Tamelen, Org. React. **12**, 356 (1962).

Der *Fonds der Chemischen Industrie* und die *BASF Aktiengesellschaft* haben durch Sachmittel- und Chemikalienspenden diese Untersuchung gefördert, wofür herzlich gedankt sei. Den Herren Professoren *A. S. Dreiding* und *Th. Eicher* danken wir für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse und anregende Diskussionen.

Experimenteller Teil

A. *Allgemeines* siehe loc. cit.¹⁾

B. Darstellung der Sekundäraddukte

1. *Methode A*: Äquimolare Mengen an Diphenylcyclopropenon (1) und Ketenacetal 3 bzw. 7 wurden in wasserfreiem Benzol erwärmt (Konzentrationen und Reaktionszeiten s. Tab. 1). Nach Abziehen des Solvens i. Vak. konnte in der Regel der ölige Rückstand durch Zugabe von etwas wasserfreiem Diäthyläther zur Kristallisation gebracht werden, die durch Kühlung vervollständigt wurde. Sollte sich das Reaktionsgemisch während der Umsetzung sehr stark verfärbt haben, so empfiehlt es sich, die abgesaugten Kristalle mit wenig(!) kaltem Äther zu waschen. Das so erhaltene Rohprodukt, in der Regel schon recht rein, wurde dann zur Analyse umkristallisiert (Tab. 1); die spektroskopischen Daten finden sich in Tab. 2.

2. *Methode B*: Das nach Lit.¹⁾ erhaltene Primäraddukt aus den Cyclopropenonen 1 bzw. 2 und Ketenacetalen wurde in wasserfreiem Benzol oder Toluol erwärmt (s. Tab. 1). Aus dem nach Abziehen des Solvens i. Vak. verbleibenden Rückstand, in der Regel dunklen Ölen, wurde durch Digerieren mit Äther oder Toluol ein kristallines Rohprodukt erhalten, das aus den in Tab. 1 angegebenen Solventien umkristallisiert wurde.

3. *Reaktion von Diphenylcyclopropenon (1) mit Keten-N,S-Acetal 3c*: 24.72 g (120 mmol) 1 und 14.62 g (125 mmol) 3c wurden in 200 ml absol. Benzol gelöst; das ausgefallene Primäraddukt ging beim anschließenden 2stdg. Rückflußkochen in Lösung. Das Benzol wurde i. Vak. entfernt, der feste, braune Rückstand getrocknet (38.87 g). Der dünnstschichtchromatographische Test (z. B. Kieselgel, Essigester/Chloroform/Aceton 3:2:1 oder Äther/Essigester 4:1) zeigte die Anwesenheit von mindestens 3 Verbindungen, wobei 6c das Hauptprodukt darstellte.

Die Auftrennung gelang durch Chromatographie an Kieselgel, (Säule 40 × 5.5 cm, Laufmittel Äther/Essigester 4:1); man fing in 20–50-ml-Portionen auf und verfolgte den Trennungsvorgang durch Dünnschichtchromatographie. Man erhielt drei Verbindungen in der Reihenfolge:

Unbekannte Verbindung I: 4.060 g (14%). Aus Aceton/Essigester, dann aus Chloroform kleine, gelbe Kristalle mit Zers.-P. 218–220°C. – IR (KBr): 1700 cm⁻¹ (CO). – UV (Äthanol): λ_{max} (lg ε) = 301 (4.343), 228 nm (4.559). – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int}): τ = 7.59 (s, 6H, N(CH₃)₂), 5.55 (s, 1H), 2.0–2.9 (m, 20H, Ph).

C₃₄H₂₇NO₂ (481.6) Ber. C 84.80 H 5.65 N 2.91

Gef. C 84.65 H 5.73 N 2.98 Mol.-Masse 475 (Benzol)

N,N-Dimethyl-4-methylthio-2,3-diphenyl-2-cis-4-pentadienamid (6c): 21.45 g (55%); das aus der Chromatographie erhaltene Produkt wurde aus Cyclohexan, dann aus Essigester umkristallisiert. Farblose Nadelchen, Schmp. 119.5–122.5°C (Zers.). Analytische und spektroskopische Daten finden sich in Tab. 1 und 2.

Unbekannte Verbindung II: 0.787 g (2.0%); es wurde zweimal aus Cyclohexan/Chloroform (25:1) umkristallisiert; farblose Nadeln, Schmp. 221–223°C (Zers.). – IR (KBr): 1660 und 1590 cm⁻¹ (CO). – UV (Äthanol, Dioxan, Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 284, 281, 283 nm (4.454, 4.467, 4.477).

¹H-NMR (τ-Werte, TMS_{int}):

Tab. 1. Darstellung der Sekundäraddukte **6** und **8**

Verbindung	Methode	mmol 1 bzw. 2	mmol 3 bzw. 7	Solvens (ml) (Reaktions- temp., °C)	Reaktions- zeit (h)	% Ausb. (Schmp., °C) umkristallisiert aus	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
4-Dimethylamino- <i>N,N</i> - dimethyl-2,3-diphenyl- 2- <i>cis</i> ,4-pentadienamid (6a)	A	14,6 1	15,8 3a	Benzol (45) (20) ^a	15	99 (147,5–149) Petroläther 40–80°C/ Essigester (10:1)	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O (320,4)	Ber. 78,71 7,55 8,74 Gef. 79,04 7,51 8,83 Mol.-Masse 323 (C ₆ H ₆)
4-Äthoxy- <i>N,N</i> -dimethyl- 2,3-diphenyl-2- <i>cis</i> ,4-pen- tadienamid (6b)	A	6,00 1	6,87 3b	Benzol (30) (80)	2	63 (100–102,5) Petroläther 40–80°C/ Chloroform (8:1)	C ₂₁ H ₂₃ NO ₂ (321,4)	Ber. 78,47 7,21 4,36 Gef. 78,28 7,26 4,44 Mol.-Masse 330 (C ₆ H ₆)
<i>N,N</i> -Dimethyl-4-methyl- thio-2,3-diphenyl-2- <i>cis</i> ,4- pentadienamid (6c)	A	20,0 1	21,0 3c	Benzol (60) (80)	2	77 ^b (119,5–122,5) Cyclohexan, Essigester	C ₂₀ H ₂₁ NOS (323,4)	Ber. 74,28 6,55 4,33 Gef. 74,15 6,43 4,11 Mol.-Masse 323 (MS)
1-Methyl-5-methylthio- 3,4-diphenyl-1- <i>aza</i> -3,5- cyclooctadien-2-on (8a)	A	19,4 1	21,7 7a	Benzol (55) (80)	3	69 (150–153) Essigester/ Äther	C ₂₁ H ₂₁ NOS (335,4)	Ber. 75,20 6,31 4,18 Gef. 75,13 6,37 3,92 Mol.-Masse 343 (C ₆ H ₆)
1-Methyl-5-methylthio- 3,4-diphenyl-1- <i>aza</i> -3,5- cyclooctadien-2-on (8b)	A	19,4 1	21,0 7b	Benzol (60) (80)	4	62 (160–163) Essigester	C ₂₂ H ₂₃ NOS (349,4)	Ber. 75,62 6,63 4,01 Gef. 75,79 6,70 3,89 Mol.-Masse 354 (CHCl ₃)
1-Methyl-5-methylthio- 3,4-diphenyl-1- <i>aza</i> -3,5- cyclooctadien-2-on (8c)	A	5,00 1	5,10 7c	Benzol (50) (80)	47	46 (179–180) Essigester	C ₂₃ H ₂₅ NOS (363,4)	Ber. 76,00 6,93 3,85 Gef. 76,16 7,03 3,63 Mol.-Masse 363 (CHCl ₃)

Tab. I (Fortsetzung)

Verbindung	Methode	mmol Primäraddukt	Solvens (ml) (Reaktions-temp., °C)	Reaktionszeit (h)	% Ausb. (Schmp., °C) umkristallisiert aus	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
4-Äthoxy-N,N-dimethyl-2,3-diphenyl-2-cis,4-pentadithioamid (6e)	B	2.27 Primäraddukt aus 2 und 3b	Benzol (25) (80)	0.25	30 (103–105) ^{e)}	C ₂₁ H ₂₃ NOS (337.4)	Ber. 74.75 6.87 4.15 Gef. 74.39 6.89 4.19 Mol.-Masse 355 (C ₆ H ₆)
N,N-Dimethyl-4-methylthio-2,3-diphenyl-2-cis,4-pentadithioamid (6f)	B	1.14 Primäraddukt aus 2 und 3c	Toluol (220) (140–150) ^{d)}	^{d)}	55 (126–128, Zers.) ^{e)}	C ₂₀ H ₂₁ NS ₂ (339.4)	Ber. 70.78 6.24 4.13 Gef. 70.86 6.41 3.93 Mol.-Masse 348 (C ₆ H ₆)
1-Methyl-5-methylthio-3,4-diphenyl-1-aza-3,5-cyclooctadien-2-thion (8d)	B	0.70 Primäraddukt aus 2 und 7a	Benzol (10) (80)	3	63 (189–190, Zers.) Essigester	C ₂₁ H ₂₁ NS ₂ (351.4)	Ber. 71.78 6.02 3.99 Gef. 71.71 6.01 4.07 Mol.-Masse 359 (C ₆ H ₆)

^{a)} Das Reaktionsgemisch erwärmt sich infolge der exothermen Reaktion auf etwa 40°C.

^{b)} Das Rohprodukt wurde durch das Waschen mit wenig Äther von den unbekannteren Verbindungen I und II befreit, das isolierte Produkt enthält noch etwas unbekanntes Verbindung II (ca. 3%), die sich durch Umkristallisieren aus Essigester abtrennen läßt. Siehe auch B 3.

^{c)} Das Rohprodukt scheidet, in Methylenchlorid gelöst, nach Zusatz von n-Hexan ein zähes Öl aus, das verworfen wurde. Der Rückstand dieser Lösung läßt sich verlustreich aus Essigester + wenig n-Hexan umkristallisieren, man isoliert ein braunes Pulver.

^{d)} Man taucht die Suspension in ein 140–150°C heißes Ölbad, das Primäraddukt geht in etwa 6 min in Lösung, man hält dann noch 8 min bei Rückflußtemp., kühlt sofort ab und zieht das Solvens i. Vak. bei 20–30°C ab.

^{e)} Das Rohprodukt wird durch Digerieren mit absol. Aceton (3 mal) von unumgesetztem Edukt abgetrennt; die Acetonlösung von 6f wird zur Trockne eingeeignet, der Rückstand in CHCl₃ aufgenommen und vorsichtig mit Äther versetzt. 6f kristallisiert aus, gebildetes 9b bleibt in Lösung; Ausb., bezogen auf Umsatz, 24% Edukt lassen sich aus den Acetonextrakten rückisolieren.

Tab. 2. Spektroskopische Daten der Sekundäraddukte 6 und 8

Verbin- dung	IR (KBr) C=O (cm ⁻¹)	UV (Äthanol) λ _{max} (nm) (lg ε)	¹ H-NMR in CDCl ₃ (TMS _{int}) Chemische Verschiebung in τ-Werten	
6a	1625	275 (4.041, Schulter) 227 (4.428)	7.35 (s, 6H, N(CH ₃) ₂), 7.17, 7.06 (s, je 3H, N(CH ₃) ₂), 6.09, 5.99 (s, je 1H, =CH ₂), 2.88, 2.84 (Pseudosingulets, 10H, Ph)	
6b	1620	284 (4.082) 227 (4.219, Schulter)	8.69 (t, 3H, J = 7.0 Hz, CH ₃ CH ₂ O), 7.08, 7.05 (s, je 3H, N(CH ₃) ₂), 6.18 (q, 2H, J = 7.0 Hz, CH ₃ CH ₂ O), 5.98, 5.67 (AB-System, je 1H, J = 2.4 Hz, =CH ₂), 2.93, 2.87 (Pseudosingulets, 10H, Ph)	
6c	1620	280 (4.000) 225 (4.312)	7.74 (s, 3H, CH ₃ S), 7.02 (s, 6H, N(CH ₃) ₂), 4.85, 4.56 (s, je 1H, =CH ₂), 2.89, 2.84 (Pseudosingulets, 10H, Ph)	
8a	1625	277 (4.041) 228 (4.318)	7.93 (s, 3H, CH ₃ S), 7.09 (s, 3H, NCH ₃), 6.73 – 7.50 (m, 3H, Methylen-H), 5.50 – 6.17 (m, 1H, Methylen-H), 4.03 (Pseudotriplett, 1H, olefin. H), 2.54 – 2.94 (m, 10H, Ph)	
8b	1620	278 (4.064) 255 (4.079, Schulter) 229 (4.393)	7.80 (s, 3H, CH ₃ S), 6.70 – 8.62 (m, 5H, Methylen-H), 7.08 (s, 3H, NCH ₃), 6.10 – 6.55 (m, 1H, Methylen-H), 4.08 (Pseudotriplett, 1H, olefin. H), 2.61 – 2.93 (m, 10H, Ph)	
8c	1620	273 (4.061, Schulter) 256 (4.107, Schulter) 227 (4.403)	7.73 (s, 3H, CH ₃ S), 7.22 – 9.10 (m, 7H, Methylen-H), 7.14 (s, 3H, NCH ₃), 5.74 – 6.43 (m, 1H, Methylen-H), 3.94 – 4.37 (m, 1H, olefin. H), 2.67 – 3.03 (m, 10H, Ph)	
6e	–	289 (4.161, Schulter) 263 (4.245)	8.71 (t, 3H, J = 7.0 Hz, CH ₃ CH ₂ O), 6.79, 6.58 (s, je 3H, N(CH ₃) ₂), 6.20 (q, 2H, J = 7.0 Hz, CH ₃ CH ₂ O), 6.00, 5.65 (AB-System, je 1H, J = 2.4 Hz, =CH ₂), 2.55 – 3.10 (m, 10H, Ph)	
6f	–	375 (2.982, Schulter) 298 (4.158, Schulter) 244 (4.318)	7.74 (s, 3H, CH ₃ S), 6.70, 6.57 (s, je 3H, N(CH ₃) ₂), 4.84, 4.53 (s, je 1H, =CH ₂), 2.86 (m, 10H, Ph)	
8d ^{a, b)}	–	367 (2.799, Schulter) 265 (4.309) 221 (4.385, Schulter)	7.89 (s, 3H, CH ₃ S), 6.57 (s, 3H, NCH ₃), 6.2 – 7.3 (m, 3H, Methylen-H), 5.0 – 5.6 (m, 1H, Methylen-H), 4.0 – 4.3 (m, 1H, olefin. H), 2.25 – 2.85 (m, 10H, Ph)	

^{a)} UV in Dioxan.^{b)} NMR in flüss. SO₂ bei –40°C.

Solvens	s, 3H, SCH ₃	s, 3H, NCH ₃	s, 3H, NCH ₃	s, 1H	s, 1H	m, 10H, Ph
CDCl ₃	8.17	7.43	7.06	5.70	4.63	2.18–2.83
Chinolin	7.98	—	7.60	—	4.26	verdeckt
Nitrobenzol	8.02	7.48	7.05	5.40	4.45	verdeckt

C₂₀H₂₁NOS (323.4) Ber. C 74.28 H 6.55 N 4.33

Gef. C 74.02 H 6.62 N 4.09 Mol.-Masse 323 (MS)

Die Umsetzung von **1** mit **3c** wurde auch in einer Reihe anderer Lösungsmittel untersucht. Man vereinigte dazu ca. 0.5 mmol **1** mit 0.5–0.8 mmol **3c** in der entsprechenden Menge der verschiedenen Solventien der Tab. 3. Das Lösungsmittel wurde nach den angegebenen Reaktionszeiten i. Vak. möglichst vollständig entfernt, der feste Rückstand in CDCl₃ gelöst und durch ¹H-NMR-Spektroskopie (gedehnte und verstärkte Signale für N(CH₃)₂ und SCH₃-Gruppen) analysiert. In jedem Ansatz wurde die Anwesenheit der Verbindungen zusätzlich durch Dünnschichtchromatographie nachgewiesen, die Ergebnisse wurden durch Doppelansatz überprüft.

Tab. 3. Einfluß der Solvensvariation auf die relative Produktausbeute

Solvens	Reaktionsbedingungen		Produktausbeute, rel. Mol.-%		
	Temp. (°C)	Zeit (h)	6c	Verb. I	Verb. II
Toluol	110	2.5	83	8	9
Benzol	80	2	88	8	4
Dioxan	101	1	85	12	3
Acetonitril	82; 50	2.5; 6	≈quantitat.	—	—
DMF	100; 153	2; 0.75	≈quantitat.	—	—

4. Umlagerung des Primäradduktes aus **1** und **3c** zu **6c**: Eine konzentrierte Lösung des analysenreinen Primäradduktes aus **1** und **3c** in CDCl₃ wurde im zugeschmolzenen NMR-Röhrchen unter Stickstoff auf 60°C erhitzt; man verfolgte die Bildung von **6c** am Verschwinden der Signale des Primäradduktes und Entstehen derjenigen von **6c** (55 min: 50% **6c**; 120 min: 80% **6c**). Außer den Signalen des Eduktes und des Produktes waren keine weiteren Signale vorhanden, die definierten Produkten zugeordnet werden können. Nach **4d** bei Raumtemp. waren nur noch Spuren des Eduktes nachweisbar; innerhalb der Grenze der Empfindlichkeit der NMR-Messungen (<2–5%) waren außer **6c** keine definierten Produkte nachweisbar (sehr kleine Peaks bei τ = 6.93 und 8.05).

Die Umlagerung Primär- → Sekundäraddukt wurde auch in Nitrobenzol (60°C), Benzol (80°C) und Toluol (110°C) mit der gleichen Technik, gekoppelt mit qualitativer Dünnschichtchromatographie, untersucht. In allen Fällen verlief die Reaktion sehr sauber, bei höherer Temperatur schloß sich die *cis-trans*-Isomerisierung **6c** ⇌ **9a** an.

C. *cis-trans*-Isomerisierungen **6c** ⇌ **9a** und **6f** ⇌ **9b**

1. *N,N*-Dimethyl-4-methylthio-2,3-diphenyl-2-*trans*,4-pentadienamid (**9a**): 4.79 g (14.8 mmol) **6c** erhitzte man in 80 ml frisch dest. Nitrobenzol 1 h auf 170°C. Das Solvens wurde i. Vak. abdestilliert, der feste braune Rückstand enthielt laut NMR 53% **6c** und 47% **9a**. Beim Digerieren mit Äther geht **6c** in Lösung, das zurückbleibende **9a** wird aus Essigester umkristallisiert: 1.03 g (3.19 mmol, 22%), Schmp. 146–147.5°C. Das aus den Filtraten und Mutterlaugen erhaltliche Gemisch **6c/9a** kann für weitere Isomerisierungen verwendet werden (43% rückgewonnen).

IR (KBr): 1620 und 1610 cm⁻¹ (CO). — UV (Äthanol): λ_{max} (lg ε) = 276 (4.127), 227 nm (4.260, Schulter). — ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int}): τ = 7.85 (s, 3H, CH₃S), 7.25, 7.18 (s, je 3H, N(CH₃)₂), 5.06, 4.85 (s, je 1H, =CH₂), 2.30–2.80 (m, 10H, Ph).

Sowohl mit reinem **6c** wie mit **9a** konnte in Nitrobenzol bei 158°C nach 15–20 min das Gleichgewicht eingestellt werden, das sich bei raschem Abkühlen auf Raumtemp. einfrieren ließ. Die Isomerisierung verläuft unter leichter Braunfärbung der Lösung, im NMR-Spektrum kann keine Nebenreaktion beobachtet werden. Zur Auswertung wurden für beide Isomeren die Signale der olefinischen Protonen sowie die der $N(CH_3)_2$ - und SCH_3 -Funktion herangezogen. Gleichgewichtslage **6c**:**9a** = 44:56 ($\pm 2\%$).

2. *N,N*-Dimethyl-4-methylthio-2,3-diphenyl-2-trans,4-pentadienthioamid (**9b**): Hält man die Bedingungen der Tab. 1 genau ein, so kann reines **6f** isoliert werden; das Rohprodukt enthält bereits kleine Mengen an **9b**. Erhitzt man eine Probe von **6f** in $CDCl_3$ auf 80°C, so hat sich bereits nach 1 h das Gleichgewicht **6f** \rightleftharpoons **9b** = 55:45 ($\pm 3\%$) eingestellt. Eine Trennung der beiden Isomeren z. B. durch Chromatographie oder fraktionierte Kristallisation ist nicht möglich, da die *cis-trans*-Isomerisierung bereits bei Raumtemp. hinreichend rasch abläuft. Man kann ein Gemisch der beiden Isomeren, in dem **9b** angereichert ist (**6f**:**9b** = 40:60), wie folgt erhalten:

4.00 mmol **2** und 4.10 mmol **3c** wurden in 40 ml trockenem Toluol vereinigt, das Primäraddukt fiel innerhalb von 3 min aus, die vorher gelbe Lösung färbte sich braun. Das Reaktionsgemisch wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt, dabei ging das Primäraddukt nach etwa 30 min in Lösung. Das Solvens entfernte man i. Vak., der schwarze teerige Rückstand schied beim Anreiben mit Äther 1.30 mmol (33%) eines **6f/9b**-Gemisches ab, das dreimal aus Essigester/Äther schonend umkristallisiert wurde. Das dabei erhaltene grau-grünliche Kristallpulver (Zusammensetzung s. oben) zeigte folgendes UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} (lg ϵ): 370 (2.955, Schulter), 286 (4.161, Schulter), 249 nm (4.276). Durch Subtraktion der NMR-Signale für **6f** kommt man zum Spektrum von **9b**: 1H -NMR ($CDCl_3$, TMS_{int}): τ = 7.84 (s, 3H, CH_3S), 6.80, 6.76 (s, je 3H, $N(CH_3)_2$), 5.08, 4.89 (s, je 1H, = CH_2), 2.3–3.0 (m, 10H, Ph).

Das Stereoisomerengemisch ergab richtige Werte bei der Elementaranalyse:

$C_{20}H_{21}NS_2$ (339.4) Ber. C 70.78 H 6.24 N 4.13
Gef. C 70.60 H 6.13 N 3.97 Mol.-Masse 336 (C_6H_6)

Erhitzt man das Isomerengemisch **6f/9b** in deuteriertem Toluol auf 110°C, so bildet sich langsam ein weiteres Isomeres (unbekannte Verbindung III). Die Bildung von III kann anhand des NMR-Spektrums verfolgt werden. Da die Isomerisierung **6f** \rightleftharpoons **9b** sehr rasch ist, kann man keine Aussagen machen, aus welchem Stereoisomeren III entsteht. Nach 42 h ist laut NMR-Spektrum nur noch die unbekannte Verbindung III vorhanden.

UV (Äthanol): λ_{max} (lg ϵ) = 385 (2.415), 285 (3.819, Plateau), 245 nm (4.356). — 1H -NMR ($CDCl_3$, TMS_{int}): τ = 7.94 (s, 3H), 7.39 (s, 6H), 6.24 (s, 2H), 2.89 (m, 10H, Ph).

$C_{20}H_{21}NS_2$ (339.4) Ber. C 70.78 H 6.24 N 4.13
Gef. C 70.79 H 6.22 N 3.91 Mol.-Masse 336 (Aceton), 339 (MS)

D. Hydrolyse der Sekundäraddukte **6a–c**

1. *Totale Hydrolyse zu 5-Hydroxy-5-methyl-3,4-diphenyl-2,5-dihydro-2-furanon* (**10b**): Die Lösung von 1–2 mmol der Sekundäraddukte **6a–c** und **6f/9b** in 20 ml Methanol und 5 ml 2 N HCl wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Versetzen mit 10 ml 2 N NaOH und 20 min Rückflußkochen entwickelte sich Dimethylamin. Man entfernte i. Vak. einen Teil des Solvens, säuerte mit 2 N HCl an (Abscheidung eines Öls) und extrahierte erschöpfend mit Äther. Der Rückstand der Ätherextrakte wurde aus Cyclohexan/Äther umkristallisiert. In allen Fällen entstand das gleiche Produkt, aus **6a–c** zu 60–87%, aus **6f/9b** zu 13% (hier ließ sich Verbindung **10b** von einer Reihe weiterer Produkte nur durch präparative Dünnschichtchromatographie abtrennen: Kieselgel, Methylenchlorid/Essigester = 4:1). Schmp. 150–152°C.

IR (KBr): 3280 (OH), 1720 cm^{-1} (C=O). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 285 (4.053), 220 nm (4.253); Das UV-Spektrum in Äthanol ist fast identisch. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{int.}}$): τ = 8.36 (s, 3H, CH_3), ca. 5 (breites s, etwa 1H, OH), 2.35–2.93 (m, 10H, Ph).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (266.3) Ber. C 76.67 H 5.30 Gef. C 76.81 H 5.24 Mol.-Masse 266 (MS)

2. Partielle Hydrolysen der Sekundäraddukte 6a–c und von 9a, b

a) *Reaktion von 6a in siedendem Äthanol zur unbekanntenen Verbindung IV*: Die Lösung von 3.00 g (9.37 mmol) 6a in 100 ml 96proz. Äthanol versetzte man mit 8–10 Tropfen konz. Salzsäure und erhitzte 4 h unter Rückfluß. Unter Dunkelfärbung schied sich ein gelber Niederschlag aus. Man engte das Solvens etwas ein und vervollständigte die Kristallisation durch Kühlen: 1.50 g feine gelbe Nadeln, Schmp. 246–247°C (Zers.).

IR (KBr): 1715, 1670 und 1615 cm^{-1} . – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 373 (4.485), 275 (4.204), 2.44 (4.235), 210 nm (4.577). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{int.}}$): τ = 5.94 (s, 2H), 2.46–2.96 (m, 20H). – MS (70 eV): m/e (%) = 478 (100, M^+), 450 (20), 449 (23), 433 (8), 422 (12), 206 (19), 205 (49), 179 (13), 178 (49), 105 (22).

$\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (478.5) Ber. C 85.33 H 4.63 Gef. C 85.48 H 4.45

b) *Reaktion von 6a in Äthanol bei Raumtemperatur zu N,N-Dimethyl-4-oxo-2,3-diphenyl-2-cis-pentenamid (13)*: 800 mg (2.50 mmol) 6a wurden in 70 ml 96proz. Äthanol und 5 Tropfen konz. Salzsäure 3 d bei Raumtemp. aufbewahrt. Den vom Solvens befreiten Rückstand digerierte man mit Äther, die abgeschiedenen Kristalle ergaben aus Äther/Petroläther (40–80°C) analysenreines 13: 430 mg (59%), Schmp. 112–113°C.

IR (KBr): 1673, 1621 cm^{-1} (C=O). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 282 (3.987), 225 nm (4.243, Schulter). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{int.}}$): τ = 7.85 (s, 3H, CH_3), 7.09, 7.00 (s, je 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.54–3.04 (m, 10H, Ph). – MS (70 eV): m/e (%) = 293 (15, M^+), 278 (69), 250 (17), 249 (57), 179 (35), 178 (46), 174 (40), 72 (81), 44 (58), 43 (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (293.3) Ber. C 77.79 H 6.53 N 4.77 Gef. C 77.93 H 6.47 N 4.85

c) *Reaktion von 6b zu 5-Äthoxy-5-methyl-3,4-diphenyl-2,5-dihydro-2-furanon (14b)*: Eine Lösung von 250 mg (0.78 mmol) 6b in 60 ml 96proz. Äthanol und 3 Tropfen konz. Salzsäure wurde nach dreitägigem Stehenlassen bei Raumtemp. i. Vak. vom Solvens befreit, der ölige Rückstand aus Petroläther/Äther umkristallisiert: 190 mg (83%) farblose, tafelförmige Kristalle vom Schmp. 107–109°C (von 30 mg $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ wurde abfiltriert).

IR (KBr): 1755 cm^{-1} (C=O). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 292 (3.995), 222 nm (4.199). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{int.}}$): τ = 8.68 (t, 3H, J = 6.90 Hz, OCH_2CH_3), 8.30 (s, 3H, CH_3), 6.32 (m, 2H, OCH_2CH_3), 2.55 (m, 10H, Ph). – MS (70 eV): m/e (%) = 294 (80, M^+), 279 (9), 265 (15), 251 (3), 249 (18), 223 (15), 221 (8), 178 (94), 152 (8), 43 (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (294.3) Ber. C 77.53 H 6.16 Gef. C 77.80 H 6.02

d) *Reaktion von 6b zu 5-Methoxy-5-methyl-3,4-diphenyl-2,5-dihydro-2-furanon (14a)*: Analog D. 2c mit 400 mg (1.25 mmol) 6b in 80 ml Methanol und 3 Tropfen konz. Salzsäure. Ausb. 79% grobe, blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 112–113°C (aus Äther/Petroläther).

IR (KBr): 1754 cm^{-1} (C=O). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 290 (4.021), 222 nm (4.247). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{int.}}$): τ = 8.32 (s, 3H, CH_3), 6.57 (s, 3H, CH_3O), 2.61 (m, 10H, Ph). – MS (70 eV): m/e (%) = 280 (95, M^+), 265 (33), 249 (22), 248 (15), 237 (70), 194 (25), 178 (100), 115 (15), 43 (97).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (280.3) Ber. C 77.12 H 5.75 Gef. C 76.85 H 5.73

e) *Reaktion von 6c zu 5-Methyl-5-methylthio-3,4-diphenyl-2,5-dihydro-2-furanon (14c)*: Analog D. 2c wurden 320 mg (0.99 mmol) 6c in 60 ml 96proz. Äthanol und einigen Tropfen konz. Salzsäure

nach dreitägigem Stehenlassen bei Raumtemp., Abziehen des Solvens i. Vak. und Umlösen aus Cyclohexan/Petroläther mit 81 % Ausb. in **14c** übergeführt: blaßgelbe Kristalle, Schmp. 95–97°C.

IR (KBr): 1745 cm^{-1} (C=O). — UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 278 (4.000), 223 nm (4.276). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{int.}}$): τ = 8.25 (s, 3 H, CH_3), 7.93 (s, 3 H, CH_3S), 2.00–2.75 (m, 10 H, Ph). — MS (70 eV): m/e (%) = 296 (18, M^+), 250 (40), 249 (99), 179 (19), 178 (42), 152 (8), 151 (7), 43 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (296.3) Ber. C 72.96 H 5.44 Gef. C 72.98 H 5.41

f) *Reaktion von 9a zu N,N-Dimethyl-4-oxo-2,3-diphenyl-2-trans-pentenamid (17a)*: 600 mg (1.85 mmol) **9a** erhitze man in 50 ml 96proz. Äthanol mit 5 Tropfen konz. Salzsäure 4 h unter Rückfluß; das nach Vertreiben des Solvens i. Vak. verbleibende Öl kristallisierte langsam (520 mg, 95 %), aus Cyclohexan 430 mg (79 %), farblose Tafeln, Schmp. 125–126°C.

IR (KBr): 1670, 1620 cm^{-1} (C=O). — UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 262 nm (4.158). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $\text{TMS}_{\text{int.}}$): τ = 8.33 (s, 3 H, CH_3), 7.96, 7.67 (s, je 3 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); in CDCl_3 : τ = 8.00 (s, 3 H, CH_3), 7.27 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.26–2.80 (m, 10 H, Ph). — MS (70 eV): m/e (%) = 293 (14, M^+), 278 (30), 250 (13), 249 (33), 179 (13), 178 (22), 72 (59), 45 (9), 44 (25), 43 (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (293.3) Ber. C 77.79 H 6.53 N 4.77 Gef. C 78.08 H 6.34 N 4.81

g) *Reaktion von 6f/9b zu 2-Dimethylamino-5-methyl-3,4-diphenylthiophen (18)*: 600 mg (1.77 mmol) des Stereoisomerengemisches **6f/9b** wurden in 40 ml 96proz. Äthanol mit 5 Tropfen konz. Salzsäure 4 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich farblose Nadeln ab; man engte die Lösung etwas ein und gab Wasser bis zur Trübung zu: 160 mg (31 %) schwach-braunes **18**, das aus Äthanol mit Aktivkohle analysenrein wurde, Schmp. 116–117°C. In den Mutterlaugen konnten durch Dünnschichtchromatographie mindestens 8 zusätzliche Verbindungen nachgewiesen werden.

UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 246 nm (4.387). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{int.}}$): τ = 7.70 (s, 3 H, CH_3), 7.42 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.65–3.14 (m, 10 H, Ph). — MS (70 eV): m/e (%) = 293 (100, M^+), 278 (8), 263 (10), 245 (10), 202 (4), 147 (4), 59 (14).

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NS}$ (293.3) Ber. C 77.79 H 6.53 N 4.77 Gef. C 78.06 H 6.62 N 4.85

h) *Totale Hydrolyse von partiellen Hydrolysenprodukten 13, 14a–c zu 10b*: Man löste 1.00 mmol der Verbindungen **13**, **14a–c** in 50 ml Äthanol und erhitze nach Zusatz von 10 ml 2 N NaOH 7 h unter Rückfluß. Nach Ansäuern mit 2 N HCl wurde die ölige Abscheidung in Äther aufgenommen, der Rückstand der Ätherextrakte aus Cyclohexan umkristallisiert. Man erhielt in 56–85proz. Ausb. **10b**, identisch in allen spektroskopischen Daten, Schmp. und Misch-Schmp. mit einer unabhängig synthetisierten Probe.

i) *Umwandlung von 10b in 14b*: 200 mg (0.75 mmol) **10b** wurden in 50 ml absol. Äthanol mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure 10 h unter Rückfluß gekocht. Die Säure neutralisierte man durch Zugabe von festem NaHCO_3 , entfernte das Solvens weitgehend i. Vak. und extrahierte mit Äther. Eine Trennung in saure und neutrale Anteile mit 2 N NaOH ergab 60 mg (30 % Rückgewinnung) Edukt **10b**, Schmp. 149–151°C, und 70 mg (32 %) rohes **14b**, aus Äther/Petroläther Schmp. 105–108°C, identisch in allen spektroskopischen Daten mit dem unter D. 2c gewonnenen Produkt.

E. Reaktionen der Sekundäraddukte **6a–c** mit Ozon

1. *Reaktion von 6a mit Ozon zu N,N,N',N'-Tetramethyl-2,3-diphenylmaleamid (20a)*: 2.00 g (6.24 mmol) **6a** wurden in 100 ml absol. Methanol bei –70°C solange mit einem Ozon-Strom zur Reaktion gebracht, bis in einer hinter dem Reaktionsgefäß befindlichen sauren Kaliumjodidlösung Jod ausgeschieden wurde. Man leitete bei –70°C zur Entfernung überschüssigen Ozons Stickstoff in die Reaktionsmischung, ließ auf Raumtemp. auftauen, goß in eine Lösung von 25 ml Ameisensäure und 12 ml 30proz. H_2O_2 -Lösung und erwärmte 30 min unter Rückfluß. Flüchtige

Anteile zog man weitgehend i. Vak. ab, extrahierte 5 mal mit je 25 ml Äther und schüttelte mit NaHCO_3 -Lösung aus. Aus dem Rückstand der Ätherextraktion konnten 600 mg (30%) des Amids **20a** gewonnen werden: farblose Kristalle, Schmp. 198–200°C.

IR (KBr): 1635 cm^{-1} (C=O). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 267 (4.037), 226 nm (4.346). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{int.}}$): τ = 7.07 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.82 (Pseudosingulett, 10H, Ph). – MS (70 eV): m/e (%) = 324 (4), 322 (3, M^+), 279 (56), 278 (73), 251 (8), 250 (6), 234 (4), 179 (9), 178 (16), 174 (11), 72 (100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (322.4) Ber. C 74.51 H 6.88 N 8.69 Gef. C 74.67 H 6.94 N 8.65

2. Reaktion von **6b** mit Ozon zu *N,N*-Dimethyl-2,3-diphenylmaleamidsäure-äthylester (**20b**): 1.50 g (4.67 mmol) **6b** wurden in 50 ml absol. Methanol analog E. 1 ozonolysiert. Das so erhaltene Rohprodukt lieferte bei der säulenchromatographischen Trennung (Al_2O_3 neutral, Durchmesser 2 cm, Länge 30 cm, Laufmittel Chloroform) nach Zersetzungsprodukten in den ersten Fraktionen 700 mg (47%) **20b**, aus Äther/Petroläther farblose Tafeln, Schmp. 107–108°C.

IR (KBr): $1700, 1637\text{ cm}^{-1}$ (C=O). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 272 (4.049), 222 nm (4.294). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{int.}}$): τ = 8.78 (t, 3H, J = 7.0, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 7.08, 7.00 (s, je 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 5.78 (q, 2H, J = 7.0, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 2.85 (Pseudosingulett, 10H, Ph). – MS (70 eV): m/e (%) = 323 (46, M^+), 279 (20), 278 (73), 251 (100), 250 (35), 223 (50), 195 (17), 179 (22), 178 (52), 72 (42), 44 (17).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ (323.4) Ber. C 74.28 H 6.55 N 4.33 Gef. C 74.15 H 6.59 N 4.32

3. Reaktion von **6c** mit Ozon in Äther

a) Reduktive Aufarbeitung mit Dimethylsulfid: Eine Lösung von 1.50 g (4.65 mmol) **6c** in 50 ml absol. Äther wurde wie bei E. 1 ozonolysiert (–70°C). Man gab unter Stickstoff 10 ml Dimethylsulfid zu; bei Erwärmen auf Raumtemp. fiel intermediär ein feiner, farbloser Niederschlag aus. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemp. wurde das Solvens i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand kristallisierte beim Anreiben mit Methanol: 350 mg (36%) 2-Dimethylamino-5-methylthio-3,4-diphenylfuran (**21**), Schmp. 106–107°C. Aus dem Rückstand der Mutterlaugen konnten an Al_2O_3 , Aktivitätsstufe III (Durchmesser 2 cm, Länge 30 cm, Benzol/Essigester 6:1) in den ersten Fraktionen noch weitere 160 mg stark verunreinigtes **21** gewonnen werden, das gemeinsam mit der ersten Kristallfraktion aus Methanol umgelöst wurde: Gesamtausbe. 36%. In den nächsten Fraktionen waren 9% *N,N*-Dimethyl-2,3-diphenylthiomaleamidsäure-*S*-methyl-ester (**20c**) enthalten, nach dreimaligem Umlösen aus Benzol/Petroläther analysenrein: blaßgelbe Nadeln, Schmp. 145–147°C.

Verbindung **21**: UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 296 (3.977), 232 nm (4.262). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{int.}}$): τ = 7.72 (s, 3H, CH_3S), 7.28 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.83, 2.90 (zwei breite s, insgesamt 10H, Ph). – MS (70 eV): m/e (%) = 309 (91, M^+), 294 (100), 265 (22), 234 (37), 221 (13), 204 (7), 178 (22), 121 (11), 88 (80), 72 (7).

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NOS}$ (309.3) Ber. C 73.76 H 6.19 N 4.53 Gef. C 73.93 H 6.21 N 4.47

Verbindung **20c**: IR (KBr): $1658, 1630\text{ cm}^{-1}$ (C=O). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 295 (4.140), 226 nm (4.231, Schulter). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{int.}}$): τ = 7.70 (s, 3H, CH_3S), 7.06, 6.97 (s, je 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.84, 2.75 (zwei breite s, insgesamt 10H, Ph). – MS (70 eV): m/e (%) = 325 (1, M^+), 278 (93), 250 (17), 179 (10), 178 (40), 176 (13), 152 (7), 91 (7), 88 (6), 72 (100), 44 (9).

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ (325.3) Ber. C 70.14 H 5.89 N 4.31 Gef. C 70.17 H 6.10 N 4.49

b) Reduktive Aufarbeitung mit Trimethylphosphit: Die Ozonolyse von 800 mg (2.48 mmol) **6c** wurde, wie unter 3. a beschrieben, durchgeführt, die reduktive Aufarbeitung bei –70°C unter Stickstoff mit 5.0 ml Trimethylphosphit vorgenommen (15 min). Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde das Solvens i. Vak. abgezogen. Der Rückstand kristallisierte beim Anreiben mit Äther, man isolierte 480 mg praktisch völlig reines Produkt, das einmal zur Analyse aus Benzol/Äther

umkristallisiert wurde: 58% *N,N*-Dimethyl-3-(2-methylsulfinyl-2-oxiran-yl)-2,3-diphenylacrylamid (**23**), Schmp. 131–134°C.

IR (KBr): 1628 cm⁻¹ (C=O). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 282 (3.939), 229 nm (4.238). – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int.}): τ = 7.32, 7.28 (angespaltenes s, 6H, N(CH₃)₂), 7.10 (s, 3H, CH₃S), 6.72, 6.25 (AB-System, J = 6.0 Hz, Oxiran-H), 2.50–3.08 (m, 10H, Ph).

C₂₀H₂₁NO₃S (355.4) Ber. C 67.59 H 5.96 N 3.94

Gef. C 67.81 H 6.24 N 3.98 Mol.-Masse 355 (Benzol)

4. *Hydrolyse von 20a–c zu Diphenylmaleinsäureanhydrid*: Die Aufschlammungen von je 1.0 mmol der Ozonolyseprodukte **20a–c** in 20 ml 2 N H₂SO₄ wurden jeweils 6 h unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen kristallisierten feine, gelbe Nadeln mit Schmp. 156–158°C aus, Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat ¹⁹⁾ 156–157°C. Die IR-Spektren waren untereinander sowie mit dem der DMS-Kartei identisch. Ausb. 67, 73, 85%.

5. *Reaktion von 21 mit Brom zu Diphenylmaleinsäureanhydrid*: 200 mg (0.65 mmol) **21** in 10 ml Äther wurden mit 1.0 ml einer Lösung von 1.0 g Brom in 31 ml Wasser versetzt und 1 h heftig bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung der äther. Phase ergab 80 mg (50%) Diphenylmaleinsäureanhydrid, identifiziert durch Schmp., Misch-Schmp. und IR-Vergleich von authent. Material.

F. Hydrierung der Sekundäraddukte

1. *Hydrierung der Sekundäraddukte 6a, b*: Eine Lösung von 5.0 mmol des Sekundäradduktes in 200 ml Äthanol wurde mit 100 mg PtO₂ bei Normaldruck bis zur Aufnahme von 1 Moläquiv. Wasserstoff hydriert; die Reaktion kam hier zum Stillstand. Nach Abziehen des Solvens reinigte man das verbleibende Öl durch Kristallisation.

4-Dimethylamino-*N,N*-dimethyl-2,3-diphenyl-2-cis-pentenamid (**24a**): Reaktionszeit 24 h bei Raumtemp., Ausb. 81%, Schmp. 100–102°C (aus Petroläther). – IR (KBr): 1638 cm⁻¹ (C=O). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 255 nm (4.021, Schulter). – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int.}): τ = 8.34 (d, 3H, J = 6.60 Hz, CH₃), 7.64 (s, 6H, N(CH₃)₂), 7.08, 7.00 (s, je 3H, CON(CH₃)₂), 6.78 (q, 1H, J = 6.60 Hz, CHN), 2.94, 2.80 (zwei verbreiterte s, 10H, Ph). – MS (70 eV): m/e (%) = 322 (40, M⁺), 307 (3), 277 (62), 261 (32), 250 (40), 249 (40), 235 (20), 234 (13), 191 (11), 179 (5), 178 (12), 172 (40), 72 (100), 56 (40), 44 (13).

C₂₁H₂₆N₂O (322.4) Ber. C 78.22 H 8.13 N 8.69 Gef. C 78.34 H 8.24 N 9.40

4-Äthoxy-*N,N*-dimethyl-2,3-diphenyl-2-cis-pentenamid (**24b**): Reaktionszeit 4 h bei Raumtemp., Ausb. 72%, Schmp. 101–101.5°C (aus Äther/Petroläther). – IR (KBr): 1628 cm⁻¹ (C=O). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 247 nm (4.017, Schulter). – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int.}): τ = 8.83 (d, 3H, J = 6.40 Hz, CH₃CH), 8.75 (t, 3H, J = 7.00 Hz, CH₃CH₂O), 7.07, 7.01 (s, je 3H, N(CH₃)₂), 6.05–6.64 (m, 2H, CH₃CH₂O), 5.60 (q, 1H, J = 6.40 Hz, CH₃CH), 2.96, 2.86 (zwei verbreiterte s, 10H, Ph). – MS (70 eV): m/e (%) = 323 (55, M⁺), 308 (4), 294 (11), 279 (6), 250 (23), 249 (87), 205 (34), 179 (30), 178 (34), 72 (76), 46 (90), 45 (86), 44 (100).

C₂₁H₂₅NO₂ (323.4) Ber. C 77.98 H 7.79 N 4.33 Gef. C 77.70 H 7.73 N 4.31

2. *Hydrierung der Sekundäraddukte 6c und 9a*: Die Suspension von 3.0 mmol der Sekundäraddukte in 100 ml absol. Äthanol wurde mit 15 g frisch hergestelltem Raney-Nickel 90 min unter Rückfluß erhitzt. Man filtrierte vom Katalysator ab und reinigte den Rückstand der Äthanollösung durch Kristallisation. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Rohprodukte zeigte, daß die Reaktion nicht stereospezifisch abläuft (jeweils etwa 25% des anderen Stereoisomeren als Beimengung). Das *erythro*-Isomere **25a** konnte durch Digerieren mit Äther von **25b** abgetrennt

¹⁹⁾ S. Wawzonek und D. Wearing, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2067 (1959); L. Denivelle und D. Razavi, C. R. Acad. Sci. **237**, 570 (1953).

werden. Die reine *threo*-Form **25b** erhielt man nur bei äußerst langsamer Kristallisation aus Äther/Petroläther und anschließende mechanische Kristallauslese; **25a** bildet dabei verfilzte Nadeln, **25b** kristallisiert in groben Prismen.

erythro-N,N-Dimethyl-2,3-diphenylpentanamid (25a): Ausb. 54%, Schmp. 171–172°C (aus Äther/Methylenchlorid). – IR (KBr): 1630 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int.}): τ = 9.45 (t, 3H, J = 6.80 Hz, CH₃), 8.37–8.95 (m, 2H, CH₂), 7.40, 7.20 (s, je 3H, N(CH₃)₂), 6.32–6.95 (m, 1H, 3-H, bei Entkopplung der Methylengruppe wird das Multipllett zu einem Dublett = AB-System der beiden tertiären Protonen), 6.02 (Tiefeldast eines AB-Systems, 1H, J = 10.4, 2-H), 2.40–3.05 (m, 10H, Ph). – MS (70 eV): m/e (%) = 281 (17, M⁺), 252 (2), 179 (4), 178 (5), 163 (100), 134 (5), 119 (9), 118 (8), 91 (45), 72 (31).

threo-N,N-Dimethyl-2,3-diphenylpentanamid (25b): Ausb. 17%, Schmp. 82–84°C (aus Äther/Petroläther). – IR (KBr): 1628 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int.}): τ = 9.28 (t, 3H, J = 7.20 Hz, CH₃), 7.64–8.77 (m, 2H, CH₂), 7.08, 7.02 (s, je 3H, N(CH₃)₂), 6.38–6.94 (m, 1H, Teil des ABX₂-Systems, 3-H), 6.13 (Tiefeldast eines AB-Systems, 1H, J = 10.4 Hz, 2-H), 2.78 bis 3.28 (m, 10H, Ph). – MS (70 eV): m/e (%) = 281 (15, M⁺), 179 (3), 178 (3), 163 (100), 134 (3), 119 (7), 118 (7), 117 (13), 91 (44), 72 (37).

C₁₉H₂₃NO (281.4) Ber. C 81.10 H 8.24 N 4.98

25a: Gef. C 81.34 H 8.15 N 4.99

25b: Gef. C 81.27 H 8.20 N 5.19

G. Weitere Abbaureaktionen und Synthesen von Vergleichsverbindungen

1. *Reaktion von Diphenylmaleinsäureanhydrid mit 1 Moläquivalent Methyllithium zu 10b*: Eine Lösung von 800 mg (3.20 mmol) Diphenylmaleinsäureanhydrid in 300 ml absol. Toluol wurde bei –60°C unter kräftigem Rühren langsam mit 3.20 mmol Methyllithium in 15 ml Äther versetzt. Nach einstündigem Rühren bei –60°C ließ man im Dewar-Gefäß während etwa 6 h auf Raumtemp. kommen. Nach Ansäuern (150 ml Wasser, 20 ml 2 N HCl) fiel eine milchige Emulsion an. Deshalb wurde noch dreimal mit je 80 ml Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen hinterließen ein Gemisch an Edukt und **10b**. Eine teilweise Trennung gelang sehr mühsam durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Chloroform/Essigester (8:1). Nach zweimaligem Umlösen des rohen **10b** aus Cyclohexan/Äther erhielt man 170 mg (20%) reines **10b**, Schmp. 149–151°C, identisch laut Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit dem unter D. 1 gewonnenen Produkt.

2. *Reaktion von Diphenylmaleinsäureanhydrid mit Methyllithium-Überschuß zu 5,5-Dimethyl-3,4-diphenyl-2,5-dihydro-2-furanon (11)*: Zu 2.00 g (8.00 mmol) Diphenylmaleinsäureanhydrid in 300 ml Äther wird bei –78°C eine Lösung von 12 mmol Methyllithium getropft. Nach zwei-stündigem Rühren bei –78°C ließ man innerhalb von 5–6 h auf Raumtemp. aufwärmen. Die Aufarbeitung wie unter G. 1 lieferte 1.15 g rohes **11** (Schmp. 150–153°C), aus Cyclohexan/Äther Schmp. 154–155°C.

IR (KBr): 1733 cm⁻¹ (C=O). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 263 nm (2.975). – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int.}): τ = 8.43 (s, 6H, (CH₃)₂C), 2.36–2.92 (verbreitertes s, 10H, Ph).

C₁₈H₁₆O₂ (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 81.24 H 6.10 Mol.-Masse 264 (MS)

3. *Katalytische Hydrierung von 10b zu 4-Oxo-2,3-diphenylpentansäure (12a)*: 500 mg (1.88 mmol) **10b** wurden in 50 ml Äthanol 4 h bei Raumtemp. und Atmosphärendruck mit Wasserstoff und PtO₂ reduziert (Aufnahme 1 Moläquiv. H₂). Nach Filtern konnten aus der Reaktionslösung 420 mg (83%) feine, farblose Nadeln, Schmp. 168–170°C (aus Benzol/Petroläther), gewonnen werden.

IR (KBr): 3650–3000 (OH), 1725, 1690 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (D_3CCOCD_3 , $\text{TMS}_{\text{int.}}$): $\tau = 8.09$ (s, 3H, CH_3), 5.50, 5.19 (AB-System, 2H, $J = 12.2$ Hz, CHCH), 2.23–2.75 (m, 10H, Ph). — MS (70 eV): m/e (%) = 268 (13, M^+), 250 (6), 226 (5), 207 (4), 181 (48), 180 (100), 179 (27), 178 (25), 165 (8), 107 (25), 105 (18), 103 (23), 91 (61), 67 (25), 43 (73).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (268.3) Ber. C 76.10 H 6.01 Gef. C 75.86 H 5.88

4. *Unabhängige Synthese von 12a*: Eine Lösung von 1.00 g (4.00 mmol) Diphenylmaleinsäureanhydrid in 100 ml Essigester wurde nach Zusatz von einigen Tropfen Trifluoressigsäure 2 d bei 80 at im Autoklaven mit Pt als Katalysator hydriert. Die normale Aufarbeitung lieferte nach Umkristallisation aus Benzol/Petroläther 790 mg (79%) *meso*-Diphenylbernsteinsäureanhydrid, Schmp. 117–119°C (Lit.²⁰) 156°C; für die DL-Verbindung wird ein Schmp. von 118°C angegeben, die IR- und NMR-Daten für diese Verbindung stimmen jedoch nicht mit denen unserer *meso*-Verbindung überein.

IR (CHCl_3): 1865, 1785 cm^{-1} (C=O); keine Bande bei 835 cm^{-1} , die laut Lit.²⁰) für die DL-Verbindung charakteristisch sein soll. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{int.}}$): $\tau = 5.30$ (s, 2H, tert. H), 2.70–3.30 (m, 10H, Ph).

Zu 20 mmol einer Lösung von Methylcadmiumchlorid in Benzol tropfte man in der Siedehitze 200 mg (0.80 mmol) *meso*-Diphenylbernsteinsäureanhydrid in 25 ml Benzol. Nach zweistündigem Rückflußkochen wurde mit 2N HCl hydrolysiert, und die Säureanteile wurden aufgearbeitet. Man erhielt 120 mg Rohprodukt, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther 60 mg reines 12a, Schmp. 168–170°C, identisch in allen Eigenschaften (IR, NMR, MS; R_F -Wert) und Misch-Schmp. mit dem als Abbauprodukt erhaltenen Präparat.

5. *Abbau von 17a zu N,N,N',N'-Tetramethyldiphenylfumaramid (17c)*: 600 mg (2.05 mmol) 17a in 6 ml Dioxan tropfte man unter kräftigem Rühren zu 2.5 mmol einer auf 0°C gekühlten Lösung von 4.80 g (30 mmol) Brom und 4.00 g (100 mmol) NaOH in 20 ml Wasser (Temp. <10°C). Nach einstündigem Rühren bei Raumtemp. wurde überschüss. Brom mit Natriumhydrogensulfidlösung reduziert und die Reaktionslösung angesäuert. Extraktion mit Methylchlorid und Umkristallisation des Rückstandes dieser Extrakte aus Äther/Essigester lieferte 340 mg (56%) *N,N*-Dimethyldiphenylfumaramidsäure (17b), farblose Tafeln, Schmp. 207–209°C.

IR (KBr): 3500–2400 (OH), 1720, 1595 cm^{-1} (C=O). — UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 261 nm (4.223). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{int.}}$): $\tau = 7.32$, 7.28 (zwei s, insgesamt 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.35–2.95 (m, 10H, Ph), 0.15 (breites s, 1H, OH; Signal verschwindet auf Zusatz von Trifluoressigsäure). — MS (70 eV): m/e (%) = 295 (8, M^+), 251 (90), 250 (25), 223 (22), 195 (14), 179 (40), 178 (100), 174 (32), 72 (50), 45 (60), 44 (60), 40 (45).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ (295.3) Ber. C 73.20 H 5.80 N 4.74 Gef. C 73.27 H 5.82 N 4.72

360 mg (1.22 mmol) des Abbauproduktes 17b wurden in 10 ml sauberem Thionylchlorid insgesamt 3 h unter Rückfluß erhitzt (klare Lösung). Das Chlorierungsmittel wurde i. Vak. entfernt, zu dem kristallisierenden Rückstand gab man einen Überschub äther. Dimethylaminlösung. Unter heftiger Reaktion schied sich das Hydrochlorid des Dimethylamins ab. Die Aufarbeitung der ätherischen Reaktionsmischung auf Neutralverbindungen lieferte aus Äther/Methylchlorid 280 mg (71%) 17c in feinen, farblosen Kristallen, Schmp. 223–225°C.

IR (KBr): 1630 cm^{-1} (C=O). — UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 259 nm (4.149). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\tau = 7.72$, 7.64 (s, je 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); in CDCl_3 : $\tau = 7.28$ (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.16–2.90 (m, 10H, Ph). — MS (70 eV): m/e (%) = 322 (1, M^+), 279 (15), 278 (19), 250 (3), 178 (6), 72 (100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (322.4) Ber. C 74.51 H 6.88 N 8.69 Gef. C 74.26 H 6.76 N 8.62

²⁰) E. v. Dehmlow, Chem. Ber. 100, 3260 (1967).

6. *Unabhängige Synthese von 17c*: Aus 2-Brom-2-phenylelessigsäure-äthylester wurde Diphenylmaleinsäure-diäthylester gewonnen. Die photochemische Isomerisierung¹¹⁾ (HPK 125 W-Brenner, Pyrexapparat) in Äthanol unter Zusatz einer Spur Brom führte nach 20 h zu einem Gemisch von 40% Edukt und 60% Diphenylfumarsäure-diäthylester (NMR). 5.00 g dieses Isomerengemisches wurden mit 2 N NaOH (50 ml, Zusatz von Äthanol, bis homogene Lösung erreicht ist) hydrolysiert (6 h Rückfluß). Beim Ansäuern entstand ein Gemisch von Diphenylmaleinsäureanhydrid und Diphenylfumarsäure, letztere ist in Benzol unlöslich und kann abgetrennt werden: 25% Diphenylfumarsäure, aus Eisessig Schmp. 272–273°C (Zers.). – IR (KBr): 3300–2400 (OH), 1690 cm^{-1} (C=O). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 261 nm (4.041).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (268.3) Ber. C 71.63 H 4.51 Gef. C 71.62 H 4.44 Mol.-Masse 268 (MS)

Die so erhaltene Säure (600 mg, 2.24 mmol) wurde durch Rückflußkochen in 10 ml sauberem Thionylchlorid (5 h) ins Säurechlorid und dieses, wie unter G. 5 beschrieben, mit ätherischer Dimethylaminlösung ins Diamid **17c** (70%) übergeführt, Schmp. 223–225°C, Misch-Schmp. ohne Depression. Die unabhängig synthetisierte Probe war identisch mit dem unter G. 5 erhaltenen Abbauprodukt (IR, UV, NMR).

Diphenylfumaronitril ließ sich zwar mit 85proz. Phosphorsäure ins Diamid überführen, dieses widersetzte sich jedoch einer Hydrolyse zu Diphenylfumarsäure auch unter schärfsten Hydrolysebedingungen. Eine Desaminierung mit NaNO_2 in 80proz. Schwefelsäure lieferte eine Dinitrodiphenylfumarsäure; wir nehmen an, daß die beiden Nitrogruppen sich jeweils in *p*-Position befinden.

[263/75]