

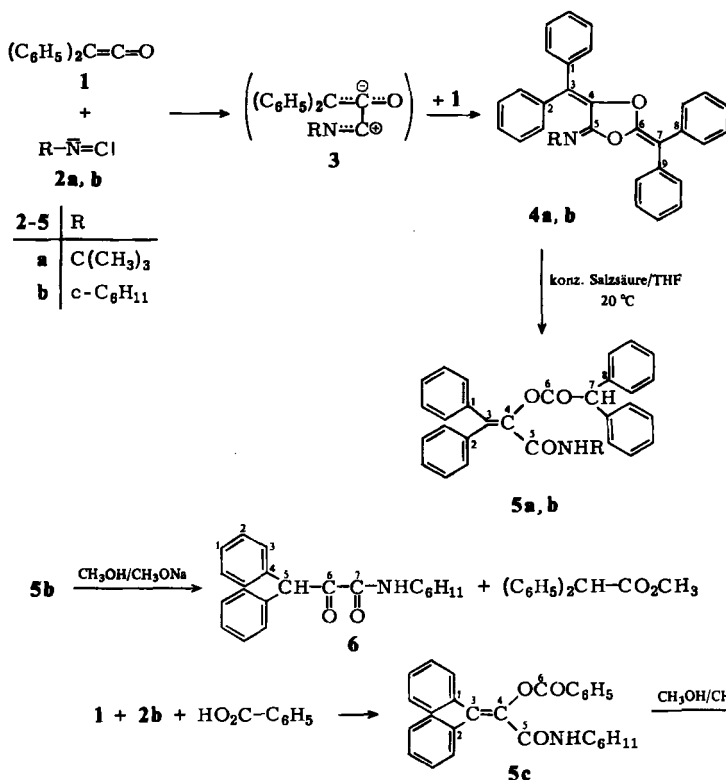
Notiz zur Konstitutionsermittlung der Umsetzungsprodukte von Diphenylketen mit Isonitrilen

Tarek ElGomati, Joachim Firl und Ivar Ugi*

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

Eingegangen am 29. Juli 1976

1961 berichteten wir¹⁾ über die Umsetzung von Diphenylketen mit Isonitrilen, welche zu 2:1-Addukten führt, sowie über 1:1:1-Tripeladdukte aus Diphenylketen, Isonitrilen und Carbonsäuren. Rosendahl²⁾ diskutierte neben der in der Publikation vorgeschlagenen 1-Imino-2,4-cyclopentandion-Struktur der 2:1-Addukte Alternativvorschläge. Die publizierte Konstitution stützte sich damals vornehmlich auf die IR-Absorption zwischen 1710 und 1740 cm^{-1} , welche als νCO -Schwingung interpretiert wurde. Jetzt haben wir abschließend mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektren festgestellt, daß die fraglichen Produkte eine andere Konstitution besitzen als wir ursprünglich annahmen¹⁾.



¹⁾ I. Ugi und K. Rosendahl, Chem. Ber. 94, 2233 (1961).

²⁾ K. Rosendahl, Dissertation, Univ. München 1962.

Die Umsetzung von Diphenylketen (**1**) mit Isonitrilen **2** verläuft, wie jetzt ermittelt wurde, unter Bildung von **4**, wobei wahrscheinlich der Dipol **3** durchlaufen wird, welcher sich an die C=O-Doppelbindung des zweiten Diphenylketen-Moleküls unter Bildung des Cycloadduktes **4** anlagert.

Die Konstitutions-Zuordnung der Addukte **4a**, **b** stützt sich auf die folgenden Meßdaten. Das am stärksten entschirmte Signal in den ^{13}C -NMR-Spektren von **4a** bzw. **4b** liegt bei 151.2 ppm. Damit können Konstitutionen der 2:1-Addukte, die eine Keto- oder Estercarbonylgruppe enthalten¹⁾, mit Sicherheit ausgeschlossen werden³⁾. Ferner werden in den off-resonance-entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren von **4a**, **b** im Bereich zwischen 152 und 92 ppm neun Singulets beobachtet. Im Unterschied zu allen anderen denkbaren isomeren Konstitutions-Alternativen besitzt nur die angegebene Struktur neun konstitutionell bzw. stereochemisch nichtäquivalente und daher NMR-spektroskopisch unterscheidbare C-Atome ($\text{C}^1 - \text{C}^9$). **4** enthält als Partialstrukturen sowohl eine β -Diphenylenolether- als auch eine β -Diphenylketen-acetal-Einheit. Die β -C-Atome von Enolethern bzw. Ketenacetalen zeichnen sich durch besonders stark Abschirmung im ^{13}C -NMR-Spektrum aus⁴⁾. Im Einklang damit findet man die Resonanzen von C^3 (**4a**: 121.7, **4b**: 121.9 ppm) und insbesondere C^7 (**4a**: 92.4, **4b**: 92.6 ppm) bei ungewöhnlich hohem Feld. Für die Diphenylketen-acetal-Einheit ist im IR-Spektrum eine Bande bei 1730 cm^{-1} charakteristisch⁵⁾. Auch bei **4a**, **b** wird eine Bande in diesem Bereich beobachtet [**4a**: 1725, **4b**: 1715 cm^{-1} (KBr)].

Bei Behandlung mit wäßriger konz. Salzsäure/THF (1:10) bei Raumtemperatur werden die Verbindungen **4a**, **b** hydrolysiert. Die saure Hydrolyse von **4** sollte über eine Protonierung des β -Kohlenstoffs der Ketenacetal-Struktur und anschließende Ringöffnung zu Produkten der Struktur **5a**, **b** führen.

Dies läßt sich anhand der spektroskopischen Daten eindeutig bestätigen. Im Einklang mit der angegebenen Konstitution der Hydrolyseprodukte und im Gegensatz zum früheren Konstitutions-Vorschlag¹⁾ werden in den ^{13}C -NMR-Spektren von **5a**, **b** im Bereich zwischen 172 und 135 ppm sieben Signale quartärer C-Atome ($\text{C}^1 - \text{C}^6$, C^8) beobachtet. Besonders charakteristisch sind die Resonanzen bei 171.4 (**5a**) und 171.2 ppm (**5b**) sowie 162.1 (**5a**) und 161.9 (**5b**) für die Ester- bzw. Amidcarbonyl-C-Atome (C^6 bzw. C^5), welche zusammen mit dem Signal des Methin-C-Atoms C^7 und den IR-Daten (s. exp. Teil) die Anwesenheit des Diphenylacetoxyrestes und der Amidgruppierung belegen.

In Einklang mit der angegebenen Konstitution liefert **5b** bei Behandlung mit Natriummethylat in Methanol Diphenylelessigsäure-methylester¹⁾ und das α -Ketocarboxamid **6**, dessen Konstitution neben den IR-Daten insbesondere durch das Signal des Ketocarbonyl-C-Atoms (C^6) bei 196.8 ppm neben dem des Amidcarbonyl-C-Atoms (C^7) bei 159.0 ppm und dem C^5 -H des Diphenylacetylrestes bei 55.2 ppm gesichert ist.

Bei der Umsetzung von Diphenylketen (**1**) mit Cyclohexylisonitril (**2b**) in Gegenwart von Carbonsäuren wird der intermediäre Dipol **3** unter Bildung von „Tripeladdukten“¹⁾ abgefangen. So liefert die Reaktion von **1** mit **2b** in Gegenwart von Diphenylelessigsäure ein Produkt, das mit dem Hydrolyseprodukt aus **4b** identisch ist¹⁾ und demzufolge die Konstitution **5b** besitzt. Bei Reaktion der gleichen Komponenten mit Benzoesäure entsteht **5c**, dessen zu **5b** analoge Konstitution aus der Ähnlichkeit der ^{13}C -NMR- und IR-Spektren sowie aus der Identität des Methanolyseproduktes **6** hervorgeht.

Wir danken für die Förderung der vorliegenden Untersuchungen durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie*.

³⁾ J. B. Stothers, *Carbon- ^{13}C -NMR-Spectroscopy*, S. 282ff., Academic Press, New York 1972.

⁴⁾ M. Herberhold, G. O. Wiedersatz und C. G. Kreiter, *Z. Naturforsch.*, Teil B 31, 35 (1976).

⁵⁾ G. F. Koser und Shwn-Meei Yu, *J. Org. Chem.* 40, 1167 (1976).

Experimenteller Teil

^{13}C -NMR-Spektren: Bruker HX-90-15 NMR-Spektrometer, in CDCl_3 als Lösungsmittel, TMS interner Standard. — ^1H -NMR-Spektren: Varian A 60, in CDCl_3 . — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell Infracord, in KBr. — Die Darstellung und physikalischen Eigenschaften der Verbindungen **4b**, **5b**, **c** und **6**, die hiermit als Isomere der ursprünglich¹¹ angegebenen Strukturen identifiziert werden, wurden bereits beschrieben¹¹.

4-tert-Butylimino-2,5-bis(diphenylmethyl)-1,3-dioxolan (4a): Eine Lösung von 0.405 g (5 mmol) *tert*-Butylisocyanid (**2a**) in 10 ml trockenem Ether wird bei -20°C mit 1.94 g (10 mmol) Diphenylketen (**1**) versetzt. Nach 1 h wird i. Vak. eingeeengt und der Rückstand mit wenig kaltem Isopropylalkohol digeriert. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und aus Benzol/Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 2.06 g (88%), Schmp. $167-169^\circ\text{C}$. — IR: 1725, 1662, 1630 cm^{-1} . — ^{13}C -NMR: $\delta = 137.6, 137.1, 136.9, 136.3, (\text{C}^1, \text{C}^2, \text{C}^8, \text{C}^9), 121.7 (\text{C}^3), 135.4 (\text{C}^4), 139.1 (\text{C}^5), 151.2 (\text{C}^6), 92.4\text{ ppm} (\text{C}^7)$.

$\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{NO}_2$ (471.6) Ber. C 84.05 H 6.20 N 2.90 Gef. C 83.71 H 5.89 N 2.99

2,2-Diphenylessigsäure-[1-(tert-butylcarbamoyl)-2,2-diphenylvinylester] (5a): 0.47 g **4a** (1.0 mmol) in 5 ml THF werden bei 20°C mit 0.25 ml konz. Salzsäure versetzt. Nach 10 h wird i. Vak. eingeeengt und der Rückstand aus Benzol/Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 0.44 g (90%), Schmp. $142-144^\circ\text{C}$. — IR: 3380, 1735, 1670 cm^{-1} . — ^1H -NMR: $\delta = 7.14-6.9$ (m), 5.10 (s), 1.05 ppm (s). — ^{13}C -NMR: $\delta = 138.0, 137.4 (\text{C}^1, \text{C}^2), 135.0, 139.7 (\text{C}^3, \text{C}^4), 162.1 (\text{C}^5), 171.4\text{ ppm} (\text{C}^6)$.

$\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{NO}_3$ (489.6) Ber. C 80.96 H 6.38 N 2.68 Gef. C 80.81 H 6.42 N 2.97

N-Cyclohexyl-2-oxo-3,3-diphenylpropionamid (6): 8 mg Natrium werden in 8.8 ml durch Destillation über Magnesiummethylat getrocknetem Methanol gelöst. Man gibt 1.27 g (0.003 mmol) **5b** zu und erhitzt 1 h unter Rückfluß. Nach Einengen der Lösung auf 3 ml scheiden sich 389 mg (40%) farblose Prismen vom Schmp. $98-100^\circ\text{C}^{11}$ ab. — ^{13}C -NMR: $\delta = 127.3 (\text{C}^1), 129.2, 128.7 (\text{C}^2, \text{C}^3), 137.5 (\text{C}^4), 55.2 (\text{C}^5), 196.8 (\text{C}^6), 159.0\text{ ppm} (\text{C}^7)$.

[341/76]