

## Zur Reaktion von Diarylcyclopropenonen mit Inaminen

Theophil Eicher\* und Manfred Urban

Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität Dortmund,  
Postfach 500 500, D-4600 Dortmund 50

Eingegangen am 17. April 1979

Bei der Umsetzung von Diphenylcyclopropenon (**1a**) und anderen Diarylcyclopropenonen (**1b–e**) mit Inaminen entstehen die violetten 3-Aminocyclopentadienone **8**, **24**, **28**, als Nebenprodukte in einigen Fällen die blauen 2-Aminocyclopentadienone **35**. Die Konstitution dieser Produkte wird auf spektroskopischem und chemischem Wege (direkte Synthese (**8**, **35**) und/oder Synthese von Hydrolyseprodukten (**26**, **31**), Diels-Alder-Reaktionen zu Benzolderivaten (**20**, **36**, **37**) oder Cycloaddition zu Troponen (**23**) bewiesen. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse ist die Aminocyclopentadienon-Bildung mechanistisch als (2 + 3)-Cycloaddition des Inamins an die Bindung C-1/C-3 der Cyclopropenone zu interpretieren.

### On the Reaction of Diarylcyclopropenones with Ynamines

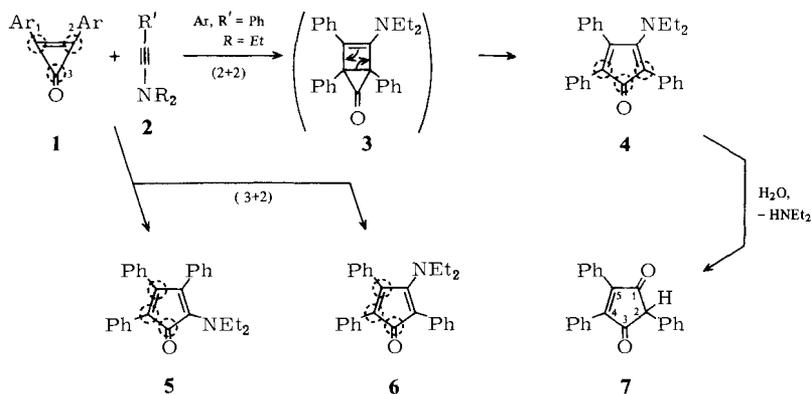
The reaction of diphenylcyclopropenone (**1a**) and other diarylcyclopropenones (**1b–e**) with ynamines leads to the violet 3-aminocyclopentadienones **8**, **24**, **28**, in some cases to the blue 2-aminocyclopentadienones **35** as by-products. The structure of these compounds is proven by means of spectroscopical data and chemical reactions (i. e. independent synthesis of products **8**, **35** and/or synthesis of hydrolysis products (**26**, **31**), Diels-Alder reactions giving benzene derivatives (**20**, **36**, **37**) or cycloaddition reactions leading to tropones (**23**)). The amino cyclopentadienone formation is interpreted in terms of a (2 + 3)-cycloaddition mechanism of the ynamine to the cyclopropenone C-1/C-3 bond.

1966 berichtete Franck-Neumann<sup>1)</sup> über die Umsetzung von Diphenylcyclopropenon (**1a**) mit (Diethylamino)phenylethin. Dabei wurde eine violette Reaktionslösung erhalten, aus der durch säulenchromatographische Aufarbeitung 2,4,5-Triphenyl-4-cyclopenten-1,3-dion (**7**) isoliert werden konnte. Dieser Befund wurde dahingehend interpretiert, daß **1a** mit dem Inamin eine (2 + 2)-Cycloaddition der Dreifachbindung an die Cyclopropenon-C-1/C-2-Bindung eingegangen und das resultierende Cycloaddukt **3** zu 3-Diethylamino-2,4,5-triphenylcyclopentadienon (**4**) valenztautomerisiert war, das unter den Aufarbeitungsbedingungen zum Dion **7** hydrolysierte.

Neuere Ergebnisse zur Reaktivität des Cyclopropenonsystems gegenüber elektronenreichen Mehrfachbindungen<sup>2)</sup> führten nun dazu, als alternativen Bildungsmodus des 3-Aminocyclopentadienons **4** auch eine (formale) (3 + 2)-Cycloaddition der Cyclopropenon-C<sub>3</sub>-Einheit an die Inamindreifachbindung – also eine „Insertion“ der Inamindreifachbindungs-C-atome in die Bindung C-1/C-3 von **1a** gemäß Formulierung **6** – in Betracht zu ziehen. Trifft dieser Alternativmechanismus zu, so sollte außer **4** auch das 2-Aminocyclopentadienon **5** als regioisomeres Cycloadditionsprodukt aus **1a** und dem Inamin entstehen können.

Wir haben daher Diphenylcyclopropenon (**1a**) und andere Diarylcyclopropenone **1b–e** mit Inaminen **2a–c**<sup>3)</sup> umgesetzt, um (a) die als Primärprodukte postulierten

3-Aminocyclopentadienone in Substanz zu isolieren sowie spektroskopisch und chemisch zu charakterisieren, (b) eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Bildungswegen des 3-Aminocyclopentadienon-Systems – Trennung oder Erhaltung der Cyclopropenonbindung C-1/C-2 in den Produkten – herbeizuführen und (c) die Möglichkeit der Bildung von 2-Aminocyclopentadienonen zu prüfen.



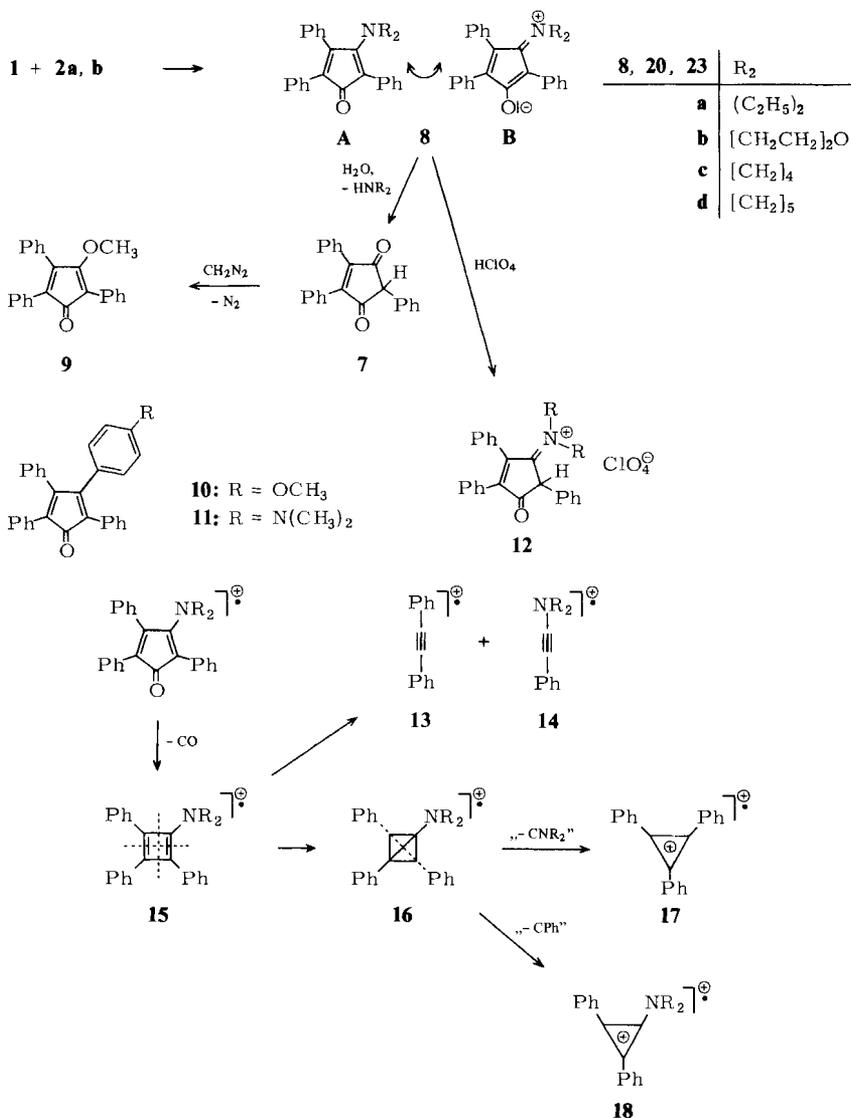
1	Ar	2	R'	R <sub>2</sub>
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
b	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	[CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O
c	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	c	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	[CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O
d	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	d	CH <sub>3</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
e	4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>			

## A. Umsetzungen des Diphenylcyclopropenons

Diphenylcyclopropenon (**1a**) setzte sich mit den Inaminen **2a, b** in siedendem Toluol in einer komplexen Reaktion um. Chromatographische Fraktionierung an mit Triethylamin vorbehandeltem SiO<sub>2</sub> ermöglichte (in mäßigen Reinausbeuten) die Isolierung von violetten 1:1-Addukten, die sich nach ihren spektroskopischen Kriterien und chemischen Reaktionen als die gesuchten 3-Aminocyclopentadienone **8a, b** erwiesen.

Der Konstitutionsbeweis für **8a, b** ließ sich auf chemischem Wege führen: einmal hydrolysierten beide bei Behandlung mit methanolischem HCl nahezu quantitativ zum Dion **7**, zum andern war ihre unabhängige Synthese (sowie die Darstellung anderer 3-Aminocyclopentadienone **8c, d**) aus dem – durch Methylierung von **7** mit Diazomethan leicht zugänglichen<sup>4)</sup> – 3-Methoxycyclopentadienon **9** und den entsprechenden sekundären Aminen mit Ausbeuten von 70–90% möglich.

Die IR- und UV-spektroskopischen Eigenschaften der 3-Aminocyclopentadienone **8** rechtfertigen eine Strukturbeschreibung im Sinne der Cyclomercyanin-Mesomerie **8A, B**<sup>5)</sup>. So ist im IR die Ähnlichkeit zu anderen Cyclopentadienonen (z. B. Tetracyclon: intensive Bande bei 1705 cm<sup>-1</sup>, schwache Banden im Bereich 1500–1700 cm<sup>-1</sup>) wenig ausgeprägt; die Absorptionen bei 1660–1675 cm<sup>-1</sup> und die (besonders intensiven) Banden bei 1550–1580 cm<sup>-1</sup> sind eher als Indikation für ein β-Aminoensystem<sup>6)</sup> zu werten. Im UV ist mit Maxima bei ≈ 515 und ≈ 275 nm

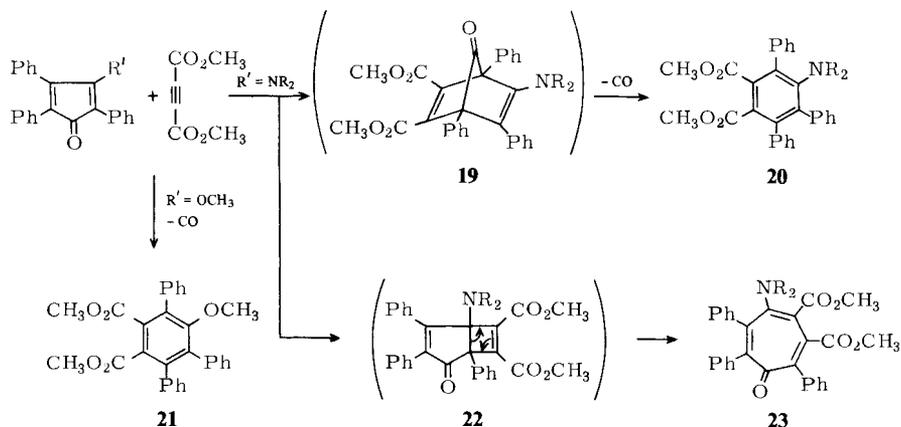


mit einer Schulter bei  $\approx 325$  nm die Analogie zum Tetracyclon ( $\lambda_{\text{max}} = 512, 342$  nm) zwar gegeben, aussagekräftiger ist jedoch der Vergleich mit **9** ( $\lambda_{\text{max}} = 469, 260$  nm) und dem „Phenylogen“-Paar **10, 11**<sup>7)</sup>: der erhebliche bathochrome Shift beider Absorptionsbanden der Aminoverbindungen relativ zu den Methoxyverbindungen (**8, 11** vs. **9, 10**) unterstreicht die Beteiligung der Aminosubstituenten an der  $\pi$ -Elektronendelokalisierung des Cyclopentadienonsystems.

Bei der massenspektrometrischen Fragmentierung zeigen die Verbindungen **8** jedoch das typische Verhalten von Cyclopentadienonen<sup>8)</sup>: es dominiert die CO-Eliminierung ( $m/e = M^+ - 28$ ), die zu einem „Cyclobutadien“-Fragmentation **15** führen sollte, das weiter in ein Inaminbruchstück **14** und ein Tolanfragment **13** mit dessen bekanntem<sup>9)</sup> Zerfallsschema gespalten wird. Bei den relativ intensiven Fragmenten  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_3]^{\oplus}$  und  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_3\text{NR}_2]^{\oplus}$  dürfte es sich um die „Cyclo-

propenylium<sup>+</sup>-Kationen **17**, **18** handeln, deren Entstehung aus **15** durch Abspaltung von  $C_6H_5 - C$  resp.  $R_2N - C$  über eine Tetrahedranzwischenstufe **16** denkbar erscheint.

Die Aminocyclopentadienone **8** wurden durch  $HClO_4$  in gelbe Salze übergeführt, das aus **8d** erhaltene Perchlorat wurde näher untersucht. Es zeigte im IR  $\nu_{C=O}$  bei  $1715\text{ cm}^{-1}$ , im UV Maxima bei 353 und 254 nm; da im  $^1H$ -NMR die  $NCH_2$ -Protonen – im Gegensatz zu **8d** – Anisochronie zeigten und zusätzlich zu den aus **8d** eingebrachten Signalen das Singulett eines benzylichen Protons bei  $\delta = 5.04$  auftrat, dürfte das Produkt einer C-2-Protonierung **12** ( $R_2 = [CH_2]_5$ ) vorliegen. **12** dürfte außerdem die erste Stufe der Hydrolyse von **8** zu **7** im sauren Medium darstellen, da es mit wäßrig-alkoholischem HCl in das Dion **7** überging.

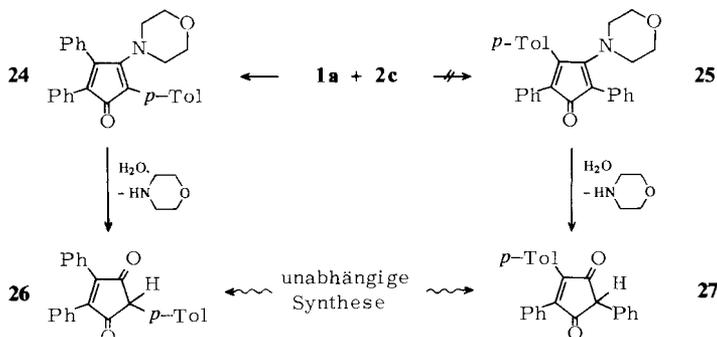


Zur weiteren chemischen Charakterisierung von **8** wurden Umsetzungen mit Acetylenedicarbonsäure-dimethylester (ADE) durchgeführt. Das erwartete Produkt einer Diels-Alder-Reaktion mit nachfolgender Decarbonylierung, der 4-Aminophthalsäureester **20**, entstand aus **8a** ausschließlich, aus **8b** in untergeordneter und aus **8c** in sehr geringer Menge (IR:  $\nu_{C=O} \approx 1765\text{ cm}^{-1}$ ; UV:  $\lambda_{\text{max}} \approx 310\text{ nm}$ ). Hauptprodukt bei **8b, c** und ausschließliches Produkt bei **8d** war jeweils ein rotes 1:1-Addukt aus **8** und ADE, dessen spektroskopische Charakteristika (IR: Ester- $C=O \approx 1730\text{ cm}^{-1}$ , weiteres  $\nu_{C=O} \approx 1635\text{ cm}^{-1}$ ; UV:  $\lambda_{\text{max}} \approx 470-490, \approx 300\text{ nm}$ ; MS: kein Fragment  $m/e = M^+ - \text{CO}$ ) das Vorliegen des Primärprodukts **19** einer  $(4+2)$ -Cycloaddition ausschließen, wohl aber mit der Annahme einer 4-Aminotroponstruktur **23** in Einklang stehen, die durch eine – bei  $\beta$ -Aminoenonen häufig beobachteten<sup>10)</sup> –  $(2+2)$ -Cycloaddition von ADE an die „Enaminbindung“ C-2/C-3 des 3-Aminocyclopentadienon-Systems via **22** und nachfolgende Valenztautomerisierung entstehen kann. Daß lediglich beim 3-Diethylaminocyclopentadienon **8a** die Dienaktivität gegenüber ADE überwiegt, könnte durch die stärkere sterische Abschirmung der C-2/C-3-Bindung im Vergleich zu den mit cyclischen Aminresten 3-substituierten Vertretern **8b–d** bedingt sein; die bevorzugte  $(2+2)$ -Cycloaddition bei **8c, d** gegenüber **8b** beruht vermutlich auf der höheren Basizität der Aminreste.

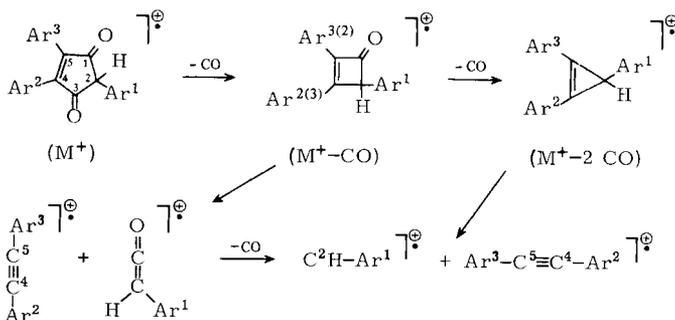
Ausschließlich Diels-Alder-Reaktion mit nachfolgender Decarbonylierung ergibt das 3-Methoxycyclopentadienon **9** mit ADE, dabei wird der 4-Methoxyphthalester **21** erhalten.

Diphenylcyclopropenon (**1a**) setzte sich auch mit dem Inamin **2c** zu einem violetten 1:1-Addukt um, das nach seinen spektroskopischen Daten (IR:  $1685, 1585\text{ cm}^{-1}$ ; UV:

$\lambda_{\max} = 497, 317$  (Schulter),  $273$  nm) und deren Analogie zu den Verbindungen **8** eine 3-Aminocyclopentadienon-Struktur besitzen sollte, für die die Alternativen **24** und **25** in Frage kamen. Zum Konstitutionsbeweis wurde mit alkoholischem HCl hydrolysiert und das erhaltene Produkt (IR:  $1740, 1700$   $\text{cm}^{-1}$ ; z. Vgl. **7**:  $1730, 1680$   $\text{cm}^{-1}$ ) mit den beiden in Analogie zu **7** synthetisierten<sup>11)</sup> Diphenyl(*p*-tolyl)-4-cyclopenten-1,3-dionen **26** (aus Diphenylmaleinsäureanhydrid und *p*-Tolylessigsäure) und **27** (aus Phenyl(*p*-tolyl)maleinsäureanhydrid und Phenylessigsäure) verglichen. Da das „Hydrolysedion“ nach Spektren und Misch.-Schmp. mit **26** identisch war, ist dem Aminocyclopentadienon aus **1a** und **2c** die Konstitution **24** zuzuordnen.



Die Dione **26, 27** sind mit **7** durch ihr völlig gleichartiges Fragmentierungsverhalten im MS strukturell eindeutig korreliert, wie die Gegenüberstellung unten zeigt. Die Entstehung der beobachteten Fragmentionen interpretiert das nachfolgende Fragmentierungsschema.

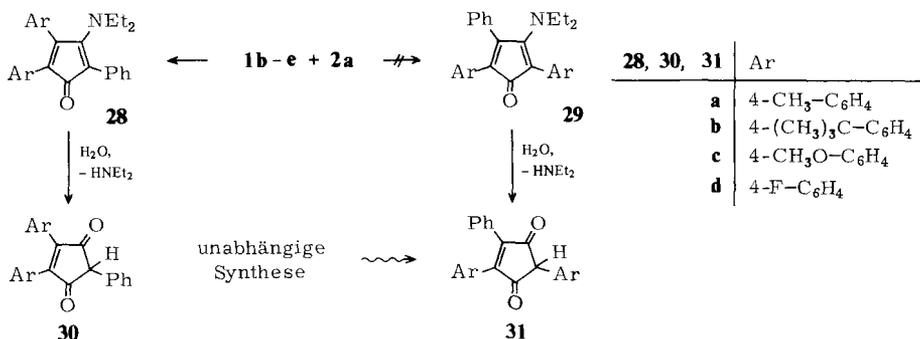


Gegenüberstellung der beim massenspektrometrischen Zerfall von **7, 26, 27, 30d, 31d** entstehenden Fragmentionen

Nr.	$M^+$	$M^+ - \text{CO}$	$M^+ - 2 \text{CO}$	$\text{Ar}^2 - \text{C}^4 - \text{C}^5 - \text{Ar}^3$	$\text{CO} - \text{C}^2\text{H} - \text{Ar}^1$	$\text{C}^2\text{H} - \text{Ar}^1$
<b>7</b>	324	296	268	178	118	90
<b>26</b>	338	310	282	178	132	104
<b>27</b>	338	310	282	192	118	90
<b>30d</b>	360	—	304	214	118	90
<b>31d</b>	360	—	304	196	136	108

## B. Umsetzungen der Diarylcyclopropenone **1b–e** mit dem Inamin **2a**

Auch die Diarylcyclopropenone **1b–e** setzten sich mit Diethylamino(phenyl)ethin (**2a**, als reaktivstem Inamin der Reihe **2**) zu violetten 1:1-Addukten um, die aufgrund ihrer spektroskopischen Daten (IR:  $\beta$ -Aminoenonsystem mit Absorptionen bei  $\approx 1670$  und  $1505\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$ ; UV: 3-Bandensystem bei  $\approx 520$ ,  $320$  und  $275\text{ nm}$ ) und deren Analogie zu **8**, **24** als 3-Aminocyclopentadienone ausgewiesen waren. Zwischen den Strukturmöglichkeiten **28** und **29** entschied die Hydrolyse zugunsten von **28**.



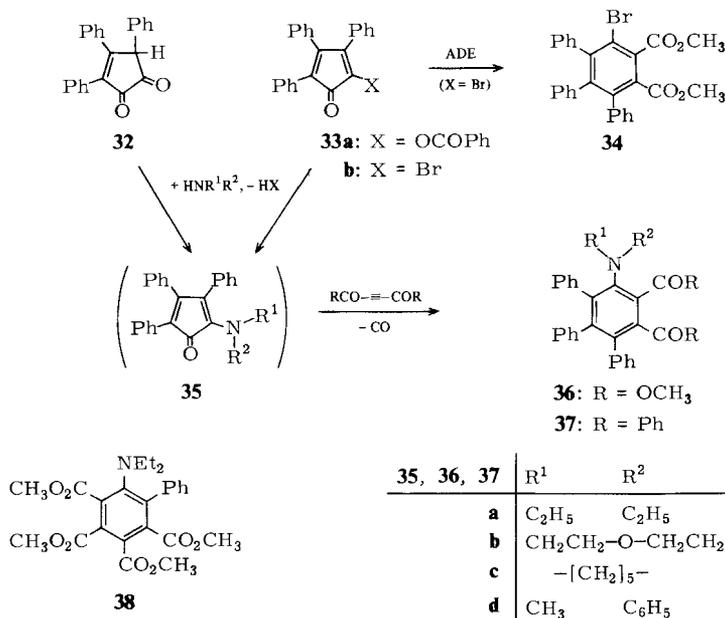
Die 1:1-Addukte wurden durch alkoholisches HCl glatt zu gelben 4-Cyclopenten-1,3-dionen hydrolysiert, die *nicht* mit den erwarteten – nach dem Syntheseprinzip von **7**<sup>11)</sup> aus Arylphenylmaleinsäureanhydrid und Arylessigsäure zu Vergleich dargestellten<sup>12)</sup> – unsymmetrisch substituierten Cyclopentendionen **31** (synthetisiert wurden **31a, c, d**) identisch waren. Ihre symmetrische Konstitution **30** ist aus den NMR-Spektren und dem Fragmentierungsverhalten im MS im Vergleich zu **31** schlüssig herzuleiten.

So erscheinen in den „Hydrolysedionen“ **30a, c** die <sup>1</sup>H-NMR-Signale der CH<sub>3</sub>- resp. OCH<sub>3</sub>-Gruppen in Form eines einzigen Singulets, daher müssen die Arylreste äquivalent und an gleichartig hybridisierten C-Atomen gebunden sein; in den unsymmetrischen Isomeren **31a, c** dagegen, in denen sich die Arylreste an C-Atomen unterschiedlicher Hybridisierung befinden, ergeben die CH<sub>3</sub>- resp. CH<sub>3</sub>O-Gruppen zwei getrennte Signale. Entsprechend weist das *p*-fluorphenylsubstituierte „Hydrolysedion“ **30d** im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum lediglich eine F-Resonanz ( $\delta = -108$ ), das unsymmetrische Isomere **31d** dagegen zwei diskrete F-Resonanzen ( $\delta = -108$  und  $-113$ ) auf. In den Massenspektren aller „Hydrolysedione“ treten intensive Fragmentationen der symmetrischen Diarylacetylene [Ar-C $\equiv$ C-Ar]<sup>+</sup> auf und beweisen damit die Plazierung der beiden Arylreste an direkt benachbarten C-Atomen gemäß Formel **30**, während bei **31** nur unsymmetrische Diarylacetylen-Fragmente [Ph-C $\equiv$ C-Ar]<sup>+</sup> gefunden werden. Der charakteristische Zerfall des 4-Cyclopenten-1,3-dion-Systems (siehe S. 412) wird insbesondere bei den *p*-fluorphenylsubstituierten Vertretern **30d, 31d** beobachtet.

## C. Zur Bildung von 2-Aminocyclopentadienonen

Bei den Umsetzungen von **1a** mit den Inaminen **2a–c** wurden bei der Säulenchromatographie neben den violetten 3-Aminocyclopentadienonen **8**, **24** stets blaue Fraktionen beobachtet, die im UV-VIS-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei ca. 605 nm besaßen. Sie erwiesen sich jedoch als instabil und zersetzten sich bei der weiteren Aufarbeitung in undefinierter Weise.

Die spektroskopische Analogie zu den unlängst von uns dargestellten 2-Amino-3-azacyclopentadienonen<sup>13)</sup> ( $\lambda_{\max} \approx 600$  nm) ließ vermuten, daß die instabilen blauen Spezies die gesuchten 2-Aminocyclopentadienone waren. Daher wurde versucht, a) 2-Amino-3,4,5-triphenylcyclopentadienone auf unabhängigem Wege zu synthetisieren und b) die Bildung von 2-Aminocyclopentadienonen aus **1a** und **2** durch geeignete Abfangreaktionen nachzuweisen.



ad a): Zur Synthese bot sich die Reaktion von 3,4,5-Triphenyl-4-cyclopenten-1,2-dion (**32**<sup>14)</sup>, 2-Benzoyloxy-3,4,5-triphenylcyclopentadienon (**33a**<sup>14)</sup>) und 2-Brom-3,4,5-triphenylcyclopentadienon (**33b**) mit sekundären Aminen an; **33b** wurde durch Bromierung von 2,3,4-Triphenyl-2-cyclopenten-1-on und nachfolgende Dehydrobromierung dargestellt und durch Diels-Alder-Reaktion mit ADE (zu **34**, Spektren siehe exp. Teil) charakterisiert. Man erhielt aus den Umsetzungen von **32** und **33** mit Aminen zwar stets ein blaues Rohprodukt (aus **32** auch als Festkörper), dieses entzog sich allerdings der weiteren Reinigung durch Kristallisation und Chromatographie sowie der sauren Hydrolyse durch undefinierte Zersetzungsreaktionen.

Die blauen Rohprodukte setzten sich jedoch mit Dienophilen wie ADE und Dibenzoylacetylen unter CO-Eliminierung glatt um. Im Falle von ADE erhielt man farblose Verbindungen, denen die Konstitution von 3-Aminophthalsäureestern **36a-d** zugeordnet werden kann: sie entsprechen in den IR- und UV-Spektren ( $\nu_{\text{C=O}} \approx 1730$  cm<sup>-1</sup>;  $\lambda_{\max} \approx 300$  nm) den 4-Aminophthalsäureestern **20**, differieren jedoch von diesen strukturgemäß im <sup>1</sup>H-NMR hinsichtlich der Lage der CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Signale, die in **36** (durch die stärker unterschiedliche chemische Umgebung) um 0.5 ppm, in **20** um 0.05 ppm gegeneinander versetzt sind. Im Falle des Dibenzoylacetylen wurden die gelben Diketone **37a, b** erhalten, die in ihren spektroskopischen Daten ( $\nu_{\text{C=O}} \approx 1660$  cm<sup>-1</sup> (Doppelbande); UV:  $\lambda_{\max} =$

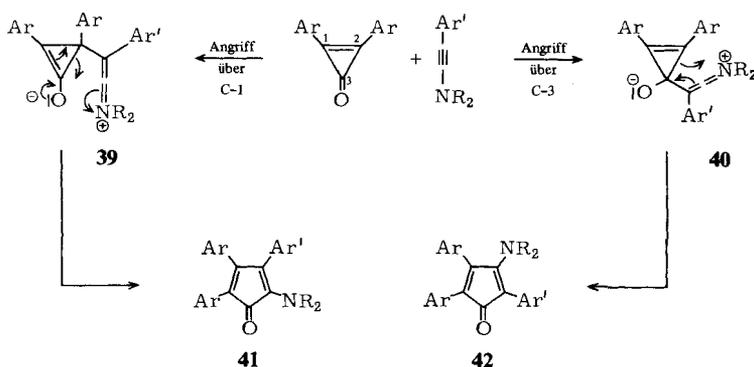
244 nm) dem *o*-Dibenzoylbenzol<sup>15)</sup> entsprechen. Mit der Isolierung und Charakterisierung der Produkte **36**, **37** kann die Entstehung von 2-Aminocyclopentadienonen **35** bei der Reaktion von **32**, **33** mit Aminen als gesichert gelten.

ad b): Aufgrund der Ergebnisse aus a) führte man nun die Umsetzung von Diphenylcyclopropenon (**1a**) mit Diethylamino(phenyl)ethin (**2a**) in Gegenwart von überschüssigem ADE als Abfangreagenz durch. Man isolierte dabei als Hauptprodukt das (bereits beschriebene<sup>16)</sup>) 2:1-Addukt **38** aus ADE und **2a**, daneben aber mit ca. 10% Ausbeute ein Gemisch der 4-Amino- resp. 3-Aminophthalsäureester **20a** resp. **36a**, die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch eindeutig zu identifizieren waren und aus einer Diels-Alder-Reaktion sowohl des 3-Amino- als auch des 2-Amino-triphenylcyclopentadienons (**8a** und **35a**) mit ADE resultieren sollten.

#### D. Zum Mechanismus der Reaktion von Diarylcyclopropenonen **1** mit Inaminen **2**

Die vorstehenden Ergebnisse haben somit den Nachweis erbracht, daß a) aus Diphenylcyclopropenon (**1a**) und den Inaminen **2a**–**c** sowohl 3-Aminocyclopentadienone (**8**, **24**) als auch 2-Aminocyclopentadienone (**35**) gebildet werden und daß b) die Aminocyclopentadienon-Bildung einer „Insertion“ der Inamin-C≡C-Einheit in die Bindung C-1/C-3 von **1a** (und damit einer (2 + 3)-Cycloaddition des Inamins an **1a** analog zu Azomethinen<sup>2)</sup>) entspricht. Die Erhaltung der Cyclopropenon-C-1/C-2-Bindung bei der Bildung der 3-Aminocyclopentadienone ist einmal aus der Entstehung der 2-(*p*-Tolyl)-Verbindung **24** aus **1a** und dem Inamin **2c**, zum andern aus der Entstehung von 4,5-Diarylverbindungen **28** aus den Diarylcyclopropenonen **1b**–**e** und dem Inamin **2a** zu folgern.

Damit ist gezeigt, daß Diphenylcyclopropenon (**1a**) mit dem Inaminsystem nicht, wie ursprünglich angenommen<sup>1)</sup>, im Zuge einer (2 + 2)-Cycloaddition über die Bindung C-1/C-2 reagiert. Vielmehr erscheint aufgrund der Bildung von 2-Amino- und 3-Aminocyclopentadienonen plausibel, daß das Cyclopropenonsystem gegenüber **2** als ambidentes Elektrophil fungiert und sowohl über C-1 (= C-2) als auch über C-3 an der – allgemein elektrophile Angriff zugänglichen<sup>17)</sup> – C-2-Position des Inamins anzugreifen vermag. „Umorganisation“ der dabei resultierenden Betaine **39** bzw. **40** – möglicherweise nach einem electrocyclic Reaktionsmodus – führt dann unter Ringerweiterung zu den 2- bzw. 3-Aminocyclopentadienonen (**41** bzw. **42**).



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Untersuchungen durch die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Apparat nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt und sind nicht korrigiert. UV-Spektren: Spektralphotometer Cary 17 D (Fa. Varian Associates), IR-Spektren: Geräte Acculab 5 (Fa. Beckman) und 157 G (Fa. Perkin Elmer).  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Gerät T 60 und EM 360 A (Fa. Varian Associates).  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren: Gerät R 32 (Fa. Perkin Elmer). Massenspektren: Gerät CH 7 (Fa. Varian MAT). Die Elementaranalysen wurden in der Analytischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg und im Analytischen Laboratorium der Abteilung Chemie der Universität Dortmund ausgeführt. Der Ablauf der Reaktionen wurde durch Dünnschichtchromatographie (DC) auf Kieselgel HF<sub>254</sub> nach Stahl (Fa. Merck) kontrolliert, auch der Fortgang säulenchromatographischer Fraktionierungen (SC) wurde mit Hilfe der DC verfolgt. Für die SC wurde als stationäre Phase stets Kieselgel (Korngröße 0.05–0.20, Fa. Merck) verwandt.

### Umsetzungen der Diarylcyclopropenone **1** mit Inaminen **2**

*Allgemeine Vorschrift (AV 1):* **1a–d** wurden mit **2** im Molverhältnis 1:1.1–1.2 in absol. Toluol (5–10 ml pro mmol **1**) unter Rückfluß erhitzt (**1e** reagierte schon bei 40°C). Danach wurde das Solvens i. Vak. abdestilliert und der Rückstand der SC an (mit Triethylamin vorbehandeltem) SiO<sub>2</sub> unterworfen. Man eluierte die 3-Aminocyclopentadienone als violette Fraktionen durch Cyclohexan/Ether 9:1 (**8a**, **24**, **28b**) oder Ether (**8b**, **28a**, **28c**) und brachte sie durch Digerieren mit Ethanol zur Kristallisation; **28d** wurde durch direkte Kristallisation des Rückstandes aus Ethanol gewonnen (Tab. 1 und 2).

Die eingesetzten Cyclopropenone und Inamine wurden nach Literaturvorschriften dargestellt (**1a–e**<sup>2)</sup>; **2a**<sup>18)</sup>, **2b**, **c**<sup>19)</sup>).

### Unabhängige Synthese von **8** aus 3-Methoxy-2,4,5-triphenyl-2,4-cyclopentadien-1-on (**9**<sup>20)</sup> und sekundären Aminen

*Allgemeine Vorschrift (AV 2):* 0.5 mmol **9** wurden mit 2 ml des sekundären Amins in 10 ml absol. Ethanol unter Rückfluß erhitzt. Die Verbindungen **8** kristallisierten entweder nach Abkühlen direkt aus (**8b**, **d**) oder konnten nach Abziehen des Solvens und überschüssigen Amins i. Vak. durch Aufnehmen in Isopropylalkohol kristallisiert erhalten werden (**8a**, **c**).

### Hydrolyse der 3-Aminocyclopentadienone **8**, **24**, **28** zu den Dionen **7**, **26**, **30**

a) **8**: 0.5 mmol **8** wurden in 10 ml Methanol mit einigen Tropfen 2 N HCl 10 min bei 20°C gerührt. Die gelbe Lösung wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus verd. Essigsäure umkristallisiert; gelbe Kristalle von **7** (80–90%), Schmp. 165–166°C (Lit.<sup>11)</sup> Schmp. 166–167°C).

b) **24**, **28a–c**: 0.5 mmol **24**, **28a–c** wurden in einem Gemisch aus 10 ml Methanol, 2 ml Eisessig und einigen Tropfen 2 N HCl unter Rückfluß erhitzt (**24**, **28a**: 0.5 h, **28b**, **c**: 2 h). Die gelben Hydrolyseprodukte kristallisierten entweder direkt aus (**30a**) oder wurden nach Abziehen der Solventien i. Vak. durch Umkristallisation des Rückstandes aus verd. Essigsäure rein gewonnen (**26**, **30b**, **c**).

c) **28d**: 0.35 g (0.84 mmol) **28d** wurden in 40 ml Ethanol, 10 ml Eisessig und 4 ml 10proz. Salzsäure 1 min unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierte **30d** aus.

Schmelzpunkte, Ausbeuten und spektroskopische Daten der unter b) und c) erhaltenen Produkte s. Tab. 3 und 4.

Tab. 1. 3-Aminocyclopentadienone **8**, **24**, **28**; Cyclopentadienon **9**

-2,4-cyclopentadien-1-on	Reaktionsdauer (a) AV 1, (b) AV 2	Schmp. (°C) Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	Ber. Analysen- Gef. C H N
3-Diethylamino- 2,4,5-triphenyl- ( <b>8a</b> )	(a) 3 h, (b) 5 h	132 – 133 (aus EtOH) (a) 12, (b) 63	C <sub>27</sub> H <sub>25</sub> NO (379.2)	85.45 6.64 3.69 85.42 6.68 3.78
3-Morpholino- 2,4,5-triphenyl- ( <b>8b</b> )	(a) 5 h, (b) 1 h	195 – 196 (aus iPrOH) (a) 10, (b) 80	C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> (393.5)	82.42 5.89 3.56 82.04 5.87 3.55
2,4,5-Triphenyl 3-pyrrolidino- ( <b>8c</b> )	(b) 10 min	172 – 173 (aus EtOH) (b) 90	C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> NO (377.5)	85.91 6.14 3.71 86.23 6.19 3.68
2,4,5-Triphenyl- 3-piperidino- ( <b>8d</b> )	(b) 1 h	195 – 197 (aus EtOH) (b) 91	C <sub>28</sub> H <sub>25</sub> NO (391.5)	85.90 6.44 3.58 86.28 6.52 3.58
3-Methoxy- 2,4,5-triphenyl- ( <b>9</b> )	–	155 – 156 (aus EtOH) 16 (Lit. <sup>4)</sup> )	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> (338.4)	85.18 5.36 85.14 5.37
3-Morpholino- 4,5-diphenyl- 2-( <i>p</i> -tolyl)- ( <b>24</b> )	(a) 5 h	165 – 167 (aus EtOH) (a) 12	C <sub>28</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub> (407.5)	82.53 6.18 3.44 81.98 6.03 3.34
3-Diethylamino- 2-phenyl- 4,5-di-( <i>p</i> -tolyl)- ( <b>28a</b> )	(a) 48 h	148 – 149 (aus EtOH) (a) 37	C <sub>29</sub> H <sub>29</sub> NO (407.2)	85.47 7.17 3.44 85.56 7.17 3.29
3-Diethylamino- 4,5-bis-(4- <i>tert</i> - butylphenyl)- 2-phenyl- ( <b>28b</b> )	(a) 4 h	173 – 175 (aus EtOH) (a) 30	C <sub>35</sub> H <sub>41</sub> NO (491.7)	85.49 8.40 2.85 85.25 8.30 2.77
3-Diethylamino- 4,5-bis-(4-methoxy- phenyl)-2-phenyl ( <b>28c</b> )	(a) 48 h	127 – 128 (aus EtOH) (a) 15	C <sub>29</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>3</sub> (439.2)	79.24 6.65 3.19 79.06 6.52 3.20
3-Diethylamino- 4,5-bis-(4-fluor- phenyl)-2-phenyl ( <b>28d</b> )	(a) 8 h	165 – 166 (aus EtOH) (a) 22	C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> NOF <sub>2</sub> (415.5)	78.05 5.58 3.37 77.95 5.67 3.17

*Synthese der 4-Cyclopenten-1,3-dione 26, 27, 31*

Das K-Salz der Phenylglyoxyssäure<sup>21)</sup> wurde gemäß Lit.<sup>11)</sup> mit den entsprechenden Aryl-essigsäuren in Acetanhydrid zu Phenyl-aryl-maleinsäureanhydriden kondensiert und diese – in Analogie zur Darstellung anderer 2,4,5-Triaryl-4-cyclopenten-1,3-dione<sup>22)</sup> – mit weiterer Aryl-essigsäure durch Perkin-Reaktion mit Na-Acetat und nachfolgende Behandlung mit Na-Methanolat in Methanol (Ansatzgröße 20–40 mmol Diarylmaleinsäureanhydrid) zu den Cyclopentendionen **26**, **27** und **31 a, c, d** umgesetzt (Schmp., Ausbeute und spektroskopische Daten s. Tab. 3 und 4); die einzelnen Syntheseschritte wurden nicht optimiert.

*Diels-Alder-Reaktionen der Cyclopentadienone 8, 9, 35*

a) *Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 8, 9 mit ADE (AV 3)*: 1 mmol **8, 9** wurde mit dem 4–6fachen molaren Überschuß an ADE in 10–20 ml Solvens (**8a, d** in Toluol, **8b, c** und **9** in Benzol) unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde das Solvens i. Vak. abgezogen und der Rückstand entweder (Umsetzung von **8**) einer säulenchromatographischen Fraktionierung unterzogen (Eluens Ether bei **8b, d**, Methylenechlorid bei **8a**, Ether/Petrolether bei **8c**) oder (Umsetzung von **9**) direkt umkristallisiert; man erhielt so die Verbindungen **20** und/oder **23** aus **8** und **21** aus **9** (Tab. 5 und 6).

b) *Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 35 mit ADE (AV 4)*: 3 mmol **32**<sup>14)</sup> wurden in 50 ml absol. Toluol unter Schutzgas zum Rückfluß erhitzt und eine Lösung von 10 mmol des sekundärenamins (Diethylamin, Morpholin, Piperidin, *N*-Methylanilin) in 10 ml absol. Toluol zugetropft. Nach 2 h wurde Reaktionswasser, überschüssiges Amin und ca. 30 ml Solvens abdestilliert.

Tab. 2. Spektroskopische Daten der Cyclopentadienone 8, 9, 24, 28

Verb.	IR (KBr) cm <sup>-1</sup>	UV (CH <sub>3</sub> CN) λ <sub>max</sub> , nm (log ε)	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , TMS, m.c.) δ-Werte	MS (70 eV) m/e (Prozentangaben in Klammer)
<b>8a</b>	1670, 1595, 1570	517 (3.07), 325 (Schulter), 279 (4.33)	7.0–7.6 (m, 15 H, Ph–H), 2.98 (q, J = 7.0 Hz; 4 H, NCH <sub>3</sub> ), 1.02 (t, J = 7.0 Hz; 6 H, CH <sub>3</sub> )	379 (M <sup>+</sup> , 100), 351 (30), 350 (76), 336 (21), 323 (22), 306 (21), 289 (16), 280 (17), 274 (43), 267 (32), 202 (21), 178 (27), 158 (19)
<b>8b</b>	1675, 1630, 1580	520 (3.05), 330 (Schulter), 279 (4.33)	7.2–7.5 (m, 15 H, Ph–H), 3.4–3.75 (m, 4 H, OCH <sub>2</sub> ), 2.9–3.2 (m, 4 H, NCH <sub>2</sub> )	393 (M <sup>+</sup> , 100), 365 (22), 336 (11), 307 (10), 280 (14), 279 (11), 276 (12), 267 (10), 202 (15), 187 (32), 178 (14), 152 (17), 102 (11)
<b>8c</b>	1660, 1595, 1565, 1550	525 (3.17), 280 (4.29)	7.0–7.65 (m, 15 H, Ph–H), 2.84–3.33 (m, 4 H, NCH <sub>2</sub> ), 1.40–1.92 (m, 4 H, CH <sub>3</sub> )	377 (M <sup>+</sup> , 100), 349 (35), 308 (18), 280 (25), 272 (38), 267 (16), 202 (30), 178 (36), 171 (65), 170 (25), 152 (17), 115 (29)
<b>8d</b>	1670, 1630, 1595, 1580	515 (3.05), 325 (Schulter), 278 (4.34)	6.9–7.7 (m, 15 H, Ph–H), 2.65–3.3 (m, 4 H, NCH <sub>2</sub> ), 1.1–1.9 (m, 6 H, CH <sub>2</sub> )	391 (M <sup>+</sup> , 10), 256 (41), 254 (59), 219 (20), 184 (100), 178 (10), 139 (16), 109 (23)
<b>9</b>	1690, 1640, 1590, 1490	469 (2.88), 305 (Schulter), 260 (4.38)	6.9–7.4 (m, 15 H, Ph–H), 3.76 (s, 3 H, OCH <sub>3</sub> )	338 (M <sup>+</sup> , 75), 267 (100), 265 (11), 178 (10), 89 (24)
<b>24</b>	1685, 1635, 1600, 1585	497 (3.07), 317 (Schulter), 273 (4.37)	6.9–7.5 (m, 15 H, Ph–H), 3.4–3.75 (m, 4 H, OCH <sub>2</sub> ), 2.9–3.2 (m, 4 H, NCH <sub>2</sub> ), 2.26 (s, 3 H, <i>p</i> -Tolyl-CH <sub>3</sub> )	407 (M <sup>+</sup> , 100), 379 (16), 350 (8), 294 (8), 288 (7), 281 (6), 278 (6), 201 (7), 190 (10), 187 (8), 178 (7), 167 (6), 153 (7), 129 (6), 115 (7)
<b>28a</b>	1670, 1635, 1600, 1570	521 (3.07), 327 (Schulter), 279 (4.04)	6.7–7.4 (m, 13 H, Ar–H), 2.93 (q, J = 7 Hz; 4 H, NCH <sub>2</sub> ), 2.33, 2.21 (s, 3 H, <i>p</i> -Tolyl-CH <sub>3</sub> ), 0.95 (t, J = 7 Hz; 6 H, CH <sub>3</sub> )	407 (M <sup>+</sup> , 100), 379 (22), 378 (55), 364 (38), 302 (19), 295 (19), 288 (41), 190 (22), 158 (10), 89 (12)
<b>28b</b>	1675, 1635, 1610, 1580	518 (2.97), 325 (Schulter), 278 (4.34)	6.75–7.75 (m, 13 H, Ar–H), 3.00 (q, J = 7 Hz; 4 H, NCH <sub>2</sub> ), 1.33, 1.25 (s, 9 H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 1.00 (t, J = 7 Hz; 6 H, CH <sub>3</sub> )	491 (M <sup>+</sup> , 100), 463 (14), 462 (28), 434 (13), 407 (13), 406 (37), 331 (14), 330 (49), 232 (17), 57 (45)
<b>28c</b>	1670, 1605, 1580, 1505	525 (3.00), 342 (4.03), 274 (4.33)	6.65–7.75 (m, 13 H, Ar–H), 3.88, 3.78 (s, 3 H, OCH <sub>3</sub> ), 3.04 (q, J = 7 Hz; 4 H, NCH <sub>2</sub> ), 1.00 (t, J = 7 Hz; 6 H, CH <sub>3</sub> )	439 (M <sup>+</sup> , 100), 411 (22), 410 (55), 396 (11), 383 (11), 380 (17), 335 (12), 334 (19), 322 (11), 304 (19), 206 (31)
<b>28d</b>	1670, 1640, 1600, 1570	515 (3.10), 330 (Schulter), 280 (4.28)	6.7–7.4 (m, 13 H, Ar–H), 2.95 (q, J = 7 Hz; 4 H, NCH <sub>2</sub> ), 0.95 (t, J = 7 Hz; 6 H, CH <sub>3</sub> )	415 (M <sup>+</sup> , 100), 387 (25), 386 (64), 310 (32), 303 (32), 214 (10), 194 (13), 89 (10)

Tab. 3. 4-Cyclopenten-1,3-dione **26**, **27**, **30**, **31**

-4-cyclopenten- 1,3-dion	Schmp. (°C) aus verd. AcOH	Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	Ber. Analysen- Gef.	
				C	H
4,5-Diphenyl- 2-( <i>p</i> -tolyl)- ( <b>26</b> )	145 – 147	75	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> (338.4)	85.18 85.36	5.36 5.27
2,5-Diphenyl- 4-( <i>p</i> -tolyl)- ( <b>27</b> )	141 – 142	36	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> (338.4)	85.18 85.13	5.36 5.23
2-Phenyl- 4,5-di( <i>p</i> -tolyl)- ( <b>30a</b> )	202 – 203	91	C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> (352.4)	85.20 85.42	5.72 6.08
4,5-Bis(4- <i>tert</i> -butyl- phenyl)-2-phenyl- ( <b>30b</b> )	123 – 124	50	C <sub>31</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> (436.6)	85.28 85.13	7.39 7.08
4,5-Bis(4-methoxyphenyl)- 2-phenyl- ( <b>30c</b> )	146 – 147	68	C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> (384.4)	78.11 78.35	5.24 5.09
4,5-Bis(4-fluorphenyl)- 2-phenyl- ( <b>30d</b> )	152 – 153	93	C <sub>23</sub> H <sub>14</sub> F <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (360.4)	76.66 76.71	3.92 4.10
4-Phenyl- 2,5-di( <i>p</i> -tolyl)- ( <b>31a</b> )	163 – 164	17	C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> (352.4)	85.20 84.92	5.72 5.63
2,5-Bis(4-methoxyphenyl)- 4-phenyl- ( <b>31c</b> )	139 – 140	28	C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> (384.4)	78.11 77.79	5.24 4.97
2,5-Bis(4-fluorphenyl)- 4-phenyl- ( <b>31d</b> )	177 – 178	20	C <sub>23</sub> H <sub>14</sub> F <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (360.4)	76.66 76.64	3.92 3.74

Das blaue Reaktionsgemisch wurde dann mit 10 mmol ADE in 20 ml absol. Toluol versetzt und weitere 30 min unter Rückfluß erhitzt, wobei Entfärbung eintrat. Man zog das Solvens i. Vak. ab und reinigte die verbleibenden Verbindungen **36a – d** durch Umkristallisation.

c) *Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 35 mit Dibenzoylacetylen (AV5): 35a, b* wurden wie unter b) in situ bereitet, mit dem 2–3fachen Überschuß an Dibenzoylacetylen<sup>23)</sup> in 10 ml absol. Toluol versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Danach zog man das Solvens i. Vak. ab, chromatographierte den Rückstand (Eluens Ether/Petrolether 1:4) und reinigte die gelbe Hauptfraktion, die die Produkte **37a, b** enthielt, durch nochmalige SC und Umkristallisation (**37a**) resp. mehrfache Umkristallisation (**37b**).

*Protonierung von 2,4,5-Triphenyl-3-piperidino-2,4-cyclopentadien-1-on (8d):* 0.10 g (0.25 mmol) **8d** in 10 ml Ether wurden mit einigen Tropfen 60proz. Perchlorsäure versetzt. Der resultierende gelbe Niederschlag konnte aus Trifluoressigsäure und Methanol umgefällt werden; 0.11 g (90%) 1-(3-Oxo-2,4,5-triphenyl-4-cyclopentenyliden)piperidinium-perchlorat (**12**, R<sub>2</sub> = [CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>), gelbe Kristalle vom Schmp. 224–225°C. – IR (KBr): 1735, 1635, 1630, 1595 cm<sup>-1</sup>. – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (log ε) = 353 (4.04), 291 (3.87), 254 nm (4.21). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, TMS<sub>int</sub>): δ = 6.9–7.7 (m, 15 H, Ph–H), 5.02 (s, 1 H, CH–Ph), 3.25–4.1 (m, 4 H, NCH<sub>2</sub>), 0.85–2.0 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>).

C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>ClNO<sub>5</sub> (492.0) Ber. C 68.36 H 5.33 N 2.85 Gef. C 67.90 H 5.33 N 2.88

*Darstellung und Charakterisierung von 2-Brom-3,4,5-triphenyl-2,4-cyclopentadien-1-on (33b)*

a) Zu einer auf 40°C erhitzten Lösung von 6.20 g (20 mmol) 2,3,4-Triphenyl-2-cyclopenten-1-on<sup>14)</sup> in 100 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff tropfte man eine Lösung von 6.40 g (40 mmol) Brom in 40 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff innerhalb von 20 min. Danach wurde 6 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung tief dunkel färbte. Man destillierte das Solvens i. Vak. ab, nahm den Rückstand in siedendem Isopropylalkohol auf und filtrierte. Aus dem Filtrat kristallisierten 4.80 g (62%) **33b**, violette Nadeln vom Schmp. 179–180°C. – IR (KBr): 1710, 1600, 1560,

Tab. 4. Spektroskopische Daten der 4-Cyclopenten-1,3-dione **26**, **27**, **30**, **31**

Verb.	IR (KBr) cm <sup>-1</sup>	UV (CH <sub>3</sub> CN) λ <sub>max</sub> , nm (log ε)	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , TMS <sub>int.</sub> ) δ-Werte	MS (70 eV) m/e (Prozentangaben in Klammer)
<b>26</b>	1740, 1700, 1615, 1600	327 (3,96), 241 (4,39)	7,0–7,6 (m, 14 H, Ar–H), 4,25 (s, 1 H, Ph–CH), 2,40 (s, 3 H, <i>p</i> -Tolyl-CH <sub>3</sub> )	338 (M <sup>+</sup> , 100), 310 (8), 282 (7), 267 (13), 178 (49), 132 (17), 104 (15)
<b>27</b>	1740, 1695, 1610	329 (3,97), 232 (4,29)	7,0–7,9 (m, 14 H, Ar–H), 4,19 (s, 1 H, Ph–CH), 2,32 (s, 3 H, <i>p</i> -Tolyl-CH <sub>3</sub> )	338 (M <sup>+</sup> , 100), 310 (5), 282 (12), 268 (5), 265 (5), 193 (9), 192 (48), 191 (26), 189 (13), 165 (9), 133 (5), 118 (7), 90 (12), 89 (8)
<b>30a</b>	1735, 1690, 1610	339 (4,03), 286 (Schulter), 236 (4,31)	7,0–7,8 (m, 13 H, Ar–H), 4,30 (s, 1 H, Ph–CH), 2,43 (s, 6 H, <i>p</i> -Tolyl-CH <sub>3</sub> )	352 (M <sup>+</sup> , 100), 296 (9), 282 (6), 281 (23), 206 (29), 192 (19), 191 (13), 165 (6), 133 (6), 132 (10), 104 (8)
<b>30b</b>	1735, 1695, 1605	—	7,1–7,6 (m, 13 H, Ar–H), 4,22 (s, 1 H, Ph–CH), 1,25 (s, 18 H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	
<b>30c</b>	1735, 1690, 1605	365 (4,07), 247 (4,34)	6,8–7,8 (m, 13 H, Ar–H), 4,23 (s, 1 H, Ph–CH), 3,90 (s, 6 H, OCH <sub>3</sub> )	384 (M <sup>+</sup> , 100), 328 (8), 297 (8), 239 (11), 238 (41), 223 (33), 195 (10), 152 (12), 139 (8), 126 (6), 90 (7)
<b>30d</b>	1740, 1690, 1595	325 (Schulter), 285 (Schulter), 225 (4,31)	6,85–7,55 (m, 13 H, Ar–H), 4,18 (s, 1 H, Ph–CH)	360 (M <sup>+</sup> , 100), 304 (12), 214 (46), 118 (41), 90 (22)
<b>31a</b>	1740, 1690 1605	333 (4,00), 275 (3,80), 227 (4,40)	6,9–7,6 (m, 13 H, Ar–H), 4,20 (s, 1 H, <i>p</i> -Tolyl-CH), 2,36, 2,34 (s, 3 H, <i>p</i> -Tolyl-CH <sub>3</sub> )	352 (M <sup>+</sup> , 100), 296 (7), 231 (15), 192 (38), 191 (19), 189 (9), 165 (6), 133 (28), 104 (17), 103 (8)
<b>31c</b>	1735, 1685, 1605	352 (3,99), 280 (Schulter), 232 (4,36)	6,7–7,8 (m, 13 H, Ar–H), 4,23 (s, 1 H, 4-CH <sub>3</sub> O–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –CH), 3,80, 3,90 (s, 3 H, OCH <sub>3</sub> )	384 (M <sup>+</sup> , 100), 208 (21), 193 (13), 165 (13), 148 (24), 133 (13), 120 (14), 91 (7), 77 (7)
<b>31d</b>	1740, 1700, 1605	355, 335 (Schulter); 310 (3,82), 255 (4,49)	6,95–7,7 (m, 13 H, Ar–H), 4,25 (s, 1 H, 4-F–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –CH)	360 (M <sup>+</sup> , 100), 304 (22), 303 (13), 197 (16), 196 (92), 194 (12), 170 (11), 136 (26), 108 (33)

Tab. 5. Diels-Alder-Reaktionen der Cyclopentadienone **8**, **9**, **35**

Produkt	Edukt	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analysendaten C H N
4-Diethylamino-3,5,6-triphenyl-phthalsäure-dimethylester ( <b>20a</b> )	<b>8a</b>	AV 3:46	154–155 (aus MeOH)	C <sub>32</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>4</sub> (493.6)	Ber. 77.87 6.33 2.84 Gef. 77.79 6.29 2.96
4-Morpholino-3,5,6-triphenyl-phthalsäure-dimethylester ( <b>20b</b> )	<b>8b</b>	AV 2:27	223–224 (aus EtOH)	C <sub>32</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>5</sub> (507.6)	Ber. 75.72 5.76 2.76 Gef. 76.06 6.00 2.71
3-Morpholino-6-oxo-4,5,7-triphenyl-6 <i>H</i> -cycloheptatrien-1,2-dicarbonsäure-dimethylester ( <b>23b</b> )	<b>8b</b>	AV 3:57	194–195 (aus Ether)	C <sub>33</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>6</sub> (535.6)	Ber. 74.00 5.46 2.62 Gef. 74.36 5.57 2.67
6-Oxo-4,5,7-triphenyl-3-pyrrolidino-6 <i>H</i> -cycloheptatrien-1,2-dicarbonsäure-dimethylester ( <b>23c</b> )	<b>8c</b>	AV 3:63	173–174 (aus EtOH)	C <sub>33</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>5</sub> (519.6)	Ber. 76.35 5.63 2.69 Gef. 76.04 5.62 2.68
6-Oxo-4,5,7-triphenyl-3-piperidino-6 <i>H</i> -cycloheptatrien-1,2-dicarbonsäure-dimethylester ( <b>23d</b> )	<b>8d</b>	AV 3:22	155–156 (aus EtOH)	C <sub>34</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>5</sub> (533.6)	Ber. 76.55 5.82 2.63 Gef. 76.29 5.77 2.59
4-Methoxy-3,5,6-triphenyl-phthalsäure-dimethylester ( <b>21</b> )	<b>9</b>	AV 3:88	212–213 (aus Benzol)	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub> (452.5)	Ber. 76.97 5.35 Gef. 77.66 5.38
3-Diethylamino-4,5,6-triphenyl-phthalsäure-dimethylester ( <b>36a</b> )	<b>35a</b>	AV 4:17	154–155 (aus MeOH)	C <sub>32</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>4</sub> (493.6)	Ber. 77.87 6.33 2.84 Gef. 78.47 6.32 3.07
3-Morpholino-4,5,6-triphenyl-phthalsäure-dimethylester ( <b>36b</b> )	<b>35b</b>	AV 4:40	245–246 (aus EtOH)	C <sub>32</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>5</sub> (507.6)	Ber. 75.72 5.76 2.76 Gef. 75.39 5.71 2.60
4,5,6-Triphenyl-3-piperidino-phthalsäure-dimethylester ( <b>36c</b> )	<b>35c</b>	AV 4:29	207–208 (aus MeOH)	C <sub>33</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>4</sub> (505.6)	Ber. 78.39 6.18 2.77 Gef. 77.90 6.16 2.80
3-( <i>N</i> -Methylamino)-4,5,6-triphenyl-phthalsäure-dimethylester ( <b>36d</b> )	<b>35d</b>	AV 4:73	203–204 (aus MeOH)	C <sub>35</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>4</sub> (527.6)	Ber. 79.68 5.54 2.65 Gef. 79.32 5.59 2.69
1,2-Dibenzoyl-3-diethylamino-4,5,6-triphenylbenzol ( <b>37a</b> )	<b>35a</b>	AV 5:17	169–171 (aus iPrOH)	C <sub>42</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>2</sub> (585.7)	Ber. 86.12 6.02 2.39 Gef. 86.16 6.10 2.27
1,2-Dibenzoyl-3-morpholino-4,5,6-triphenylbenzol ( <b>37b</b> )	<b>35b</b>	AV 5:28	256–257 (aus EtOH)	C <sub>42</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>3</sub> (599.7)	Ber. 84.14 5.55 2.33 Gef. 83.94 5.37 2.29

Tab. 6. Spektroskopische Daten der Produkte **20**, **21**, **23**, **36**, **37**

Verb.	IR (KBr) cm <sup>-1</sup>	UV (CH <sub>3</sub> CN) λ <sub>max</sub> nm (log ε)	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , TMS <sub>int.</sub> ) δ-Werte
<b>20a</b>	1730	315 (3.66)	6.7–7.65 (m, 15 H, Ph–H), 3.48, 3.43 (s, 3 H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.40 (q, <i>J</i> = 7 Hz; 4 H, NCH <sub>2</sub> ), 0.53 (t, <i>J</i> = 7 Hz; 6 H, CH <sub>3</sub> )
<b>20b</b>	1730	314 (3.64)	6.85–7.55 (m, 15 H, Ph–H), 3.48, 3.43 (s, 3 H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.9–3.2 (m, 4 H, OCH <sub>2</sub> ), 2.35–2.6 (m, 4 H, NCH <sub>2</sub> )
<b>21</b>	1735, 1725	237 (4.53)	6.9–7.6 (m, 15 H, Ph–H), 3.51, 3.45 (s, 3 H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.06 (s, 3 H, OCH <sub>3</sub> )
<b>23b</b>	1725, 1710, 1640	470 (2.65), 298 (4.21)	6.8–7.3 (m, 15 H, Ph–H), 3.50, 3.00 (s, 3 H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.9–3.7 (m, 8 H, Morpholin-CH <sub>2</sub> )
<b>23c</b>	1725, 1705, 1635	494 (2.77), 307 (4.20)	6.9–7.65 (m, 15 H, Ph–H), 3.65, 3.14 (s, 3 H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.25–3.75 (m, 4 H, NCH <sub>2</sub> ), 1.7–2.2 (m, 4 H, CH <sub>2</sub> )
<b>23d</b>	1725, 1705, 1640	475 (2.99), 302 (4.18)	7.35–6.8 (m, 15 H, Ph–H), 3.45, 2.90 (s, 3 H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.55–2.7 (m, 4 H, NCH <sub>2</sub> ), 1.7–1.1 (m, 6 H, CH <sub>2</sub> )
<b>36a</b>	1730	293 (Schulter), 274 (Schulter), 268 (3.95)	6.55–7.4 (m, 15 H, Ph–H), 3.93, 3.48 (s, 3 H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.82 (q, <i>J</i> = 7 Hz; 4 H, NCH <sub>2</sub> ), 0.89 (t, <i>J</i> = 7 Hz; 6 H, CH <sub>3</sub> )
<b>36b</b>	1725	290 (Schulter), 267 (3.97)	6.5–7.3 (m, 15 H, Ph–H), 3.95, 3.45 (s, 3 H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.2–3.5 (m, 4 H, OCH <sub>2</sub> ), 2.7–3.05 (m, 4 H, NCH <sub>2</sub> )
<b>36c</b>	1735	–	6.8–7.4 (m, 15 H, Ph–H), 3.94, 3.45 (s, 3 H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.55–3.05 (m, 4 H, NCH <sub>2</sub> ), 0.90–1.45 (m, 6 H, CH <sub>2</sub> )
<b>36d</b>	1730	317 (3.78) 245 (4.56)	6.8–7.45 (m, 20 H, Ph–H), 3.46, 2.76 (s, 3 H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
<b>37a</b>	1660	244 (4.57)	6.8–8.05 (m, 25 H, Ph–H), 2.61 (q, <i>J</i> = 7 Hz; 4 H, NCH <sub>2</sub> ), 0.60 (t, <i>J</i> = 7 Hz; 6 H, CH <sub>3</sub> )
<b>37b</b>	1655	243 (4.60)	6.3–8.2 (m, 25 H, Ph–H), 2.9–3.3 (m, 4 H, OCH <sub>2</sub> ), 2.5–2.9 (m, 4 H, NCH <sub>2</sub> )

1480 cm<sup>-1</sup>. – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (log ε) = 505 (2.90), 443 (2.87), 328 (3.84), 260 nm (4.14). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS<sub>int.</sub>): δ = 6.9–7.5 (m, Ph–H). – MS (70 eV): *m/e* (%) = 387 (M<sup>+</sup>, 100), 358 (25), 279 (79), 252 (16), 202 (32), 178 (44), 139 (33), 129 (38), 77 (15).

C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>BrO (387.3) Ber. C 71.33 H 3.90 Gef. C 71.42 H 3.76

b) 0.78 g (2 mmol) **33b** wurden mit 1.40 g (10 mmol) ADE in 20 ml Toluol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde das Solvens i. Vak. abgezogen und der Rückstand durch Anreiben mit Ether zur Kristallisation gebracht; Umkristallisation aus Methanol ergab 0.84 g (84%) **3-Brom-4,5,6-triphenylphthalsäure-dimethylester (34)** in farblosen Kristallen vom Schmp. 189–190°C. – IR (KBr): 1730 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS<sub>int.</sub>): δ = 6.55–7.35 (m, 15 H, Ph–H), 3.97, 3.46 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>BrO<sub>4</sub> (501.4) Ber. C 67.08 H 4.22 Gef. C 67.64 H 4.10

Umsetzung von **1a** und **2a** in Gegenwart von ADE: 0.21 g (1.00 mmol) **1a**, 0.20 g (1.15 mmol) **2a** und 0.60 g (4.30 mmol) ADE wurden in 5 ml absol. Toluol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde das Solvens i. Vak. abdestilliert und der Rückstand der SC unterworfen. Dichlormethan eluierte zunächst 0.15 g (30%) **5-Diethylamino-6-phenyl-1,2,3,4-benzoltetracarbonsäure-tetramethylester (38)** vom Schmp. 138–139°C (Lit. 136–137°C<sup>16</sup>); 140°C<sup>19</sup>). Danach wurden 0.15 g (10%) eines Gemischs aus **20a** und **36a** vom Schmp. 154–156°C isoliert. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS<sub>int.</sub>): δ = 6.55–7.6 (m, 15 H, Ph–H), 3.93, 3.48, 3.43 (s, zus. 6 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.82, 2.40 (q, *J* = 7 Hz; zus. 4 H, NCH<sub>2</sub>), 0.89, 0.53 (t, *J* = 7 Hz; zus. 6 H, CH<sub>3</sub>).

## Literatur

- <sup>1)</sup> M. Franck-Neumann, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 341.
- <sup>2)</sup> Th. Eicher und J. L. Weber, *Top. Curr. Chem./Fortschr. Chem. Forsch.* **57**, 1 (1975).
- <sup>3)</sup> Das Inamin **2d** ergab mit den Cyclopropenonen **1a** – e keine definierten Produkte (*Th. Pfister*, Dissertation, Univ. Würzburg 1975), wohl aber mit Triäfulvenen (siehe nachfolgende Mitteilung).
- <sup>4)</sup> E. Grens und G. Vanags, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser.* **1963**, 233 [*Chem. Abstr.* **60**, 443 g (1964)].
- <sup>5)</sup> Eine aufgrund der Mesomerie **8A, B** postulierbare Anisochronie der NCH<sub>2</sub>-Protonen im <sup>1</sup>H-NMR wird – im Gegensatz zu anderen delokalisierten Aminocyclopentadienonsystemen (z. B. bei 2-Amino-3-azacyclopentadienonen: *Th. Eicher, F. Abdesaken, G. Franke* und *J. L. Weber*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3915) – nicht gefunden. Möglicherweise ist dies auf die nur geringen Unterschiede in der chemischen Umgebung der Aminogruppe in **8** zurückzuführen.
- <sup>6)</sup> J. Dabrowski und U. Dabrowska, *Chem. Ber.* **101**, 2365 (1968); *J. Dabrowski*, *Spectrochim. Acta* **19**, 475 (1963); *J. Dabrowski* und *K. Kamienska-Trela*, ebenda **22**, 211 (1966).
- <sup>7)</sup> M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli und E. I. Becker, *Chem. Rev.* **65**, 261 (1965); *H. Kurreck, W. Richter, H.-T. Grunder, H.-J. Haink* und *W.-D. Waggan*, *Z. Naturforsch., Teil B* **27**, 532 (1972); die Verschiebung der beiden langwelligen Banden in **10, 11** beträgt 58 resp. 38 nm.
- <sup>8)</sup> M. M. Bursej und T. A. Elwood, *Org. Mass Spectrom.* **1968**, 531.
- <sup>9)</sup> R. C. Dougherty, *Tetrahedron* **24**, 6760 (1968).
- <sup>10)</sup> G. A. Berchtold und F. Uhlig, *J. Org. Chem.* **28**, 1459 (1963); *E. Winterfeld*, *Angew. Chem.* **79**, 389 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 423 (1967).
- <sup>11)</sup> C. F. Koelsch und S. Wawzonek, *J. Org. Chem.* **6**, 684 (1941).
- <sup>12)</sup> Die auf die asymmetrischen Dione **31** gerichteten Synthesen waren von der Voraussetzung des in Lit.<sup>1)</sup> angenommenen Bildungsmechanismus der 3-Aminocyclopentadienone ausgegangen.
- <sup>13)</sup> Siehe Lit. in Zitat<sup>5)</sup> und *G. Franke*, Dissertation, Univ. Dortmund 1979.
- <sup>14)</sup> C. F. Koelsch und T. A. Geissmann, *J. Org. Chem.* **3**, 480 (1938).
- <sup>15)</sup> Sadtler Standard Spectra, Sadtler Research Laboratories, IR Nr. 10491, Philadelphia 1973;  $\nu_{C=O}$  als Doppelbande bei 1665 und 1655 cm<sup>-1</sup>.
- <sup>16)</sup> J. Ficini und C. Barabara, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 871.
- <sup>17)</sup> H. G. Viehe, *Chemistry of Acetylenes*, S. 889 ff., Marcel Dekker, New York 1969.
- <sup>18)</sup> J. Ficini und C. Barabara, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 2787.
- <sup>19)</sup> R. Buijle, A. Halleux und H. G. Viehe, *Angew. Chem.* **78**, 593 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 584 (1966).
- <sup>20)</sup> Wegen der knappen Beschreibung von **9** in Lit.<sup>4)</sup> ist seine volle analytische und spektroskopische Charakterisierung in Tab. 1, 2 aufgenommen.
- <sup>21)</sup> B. B. Corson, R. A. Dodge, S. A. Harris und R. K. Hazen, *Org. Synth., Coll. Vol. I*, S. 241, John Wiley & Sons, New York 1941.
- <sup>22)</sup> E. Grens und G. Vanags, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser.* **1963**, 204 (russ. 210) [*Chem. Abstr.* **60**, 11931 g (1964)].
- <sup>23)</sup> E. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 1305 (1923).

[131/79]