

Cycloreaktionen von α -Acylketenen mit Phosphinyldiazoalkanen und Isonitrilen

Lilly Capuano* und Thomas Tammer

Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 30. Mai 1980

Die Thermolyse der 2-Diazo-1,3-diketone **1** mit den Phosphinyldiazoalkanen **3** führt in Abhängigkeit der Halbwertszeiten beider Reaktionspartner über die Acylketene **2** zu dem bisher noch nicht bekannten Oxaphosphorinon **6**, den Furanonen **7**, Pyrazolonen **9**, **11** bzw. dem Vinylketon **10**. **2** addiert Isonitrile **14** zu den noch nicht beschriebenen 2-Imino-3-furanonen **16**: diese gehen leicht Ringspaltungs- und -umlagerungsreaktionen bzw. [4 + 2]- und [2 + 2]-Cycloadditionen ein und bilden die 2,3-Pyrroldione **12**, Alkylidenbrenztraubensäureamide **13**, 2-Hydrazonopyrrole **24**, 3-Pyrazolcarboxamide **25**, Spiro[furan-oxazine] **17** und ein Furylidenamidin **23** in präparativer Ausbeute.

Cycloreactions of α -Acylketenes with Phosphinyldiazoalkanes and Isonitriles

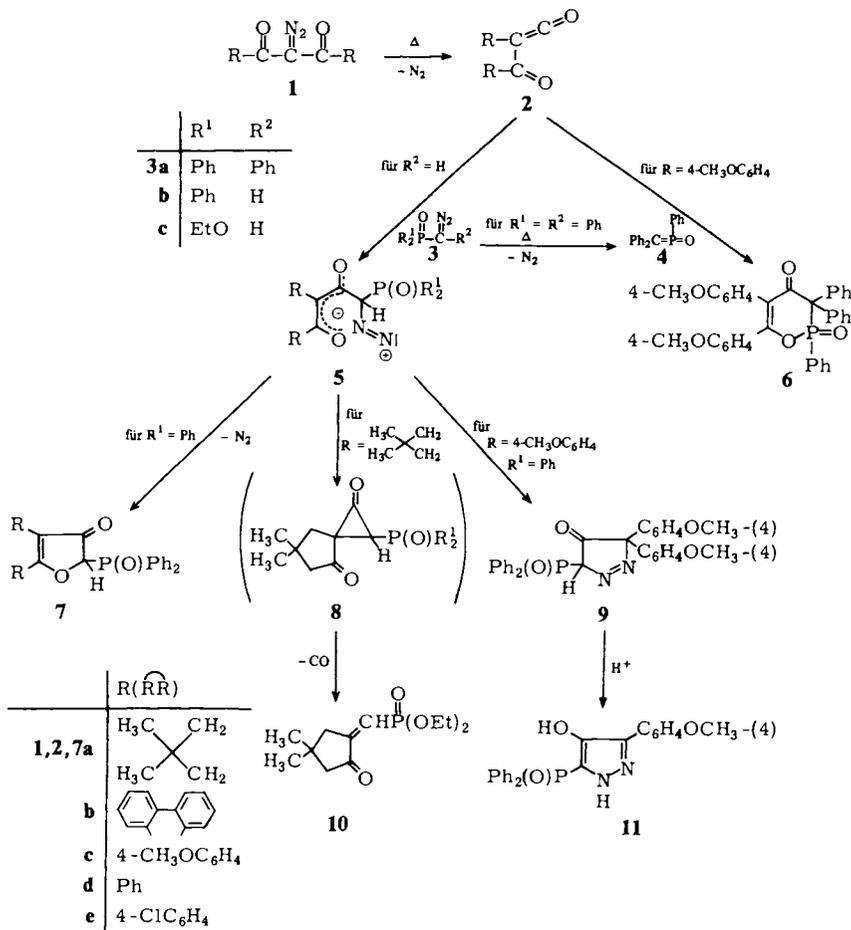
Depending on the half life times of both reactands, thermolysis of 2-diazo-1,3-diketones **1** with phosphinyldiazoalkanes **3** leads via the acylketenes **2** to the formation of the hitherto unknown oxaphosphorinone **6**, furanones **7**, pyrazolones **9**, **11**, and vinyl ketone **10**, resp. Isonitriles **14** add to **2** affording the 2-imino-3-furanones **16**; these have not yet been described. **16** readily undergo ring opening and rearrangements as well as [4 + 2]- and [2 + 2]-cycloadditions to yield 2,3-pyrroldiones **12**, alkylidenepyruvamide **13**, 2-hydrazonopyrroles **24**, 3-pyrazolecarboxamides **25**, spiro[furan-oxazines] **17**, and a furylideneamidine **23** in preparative rate.

In früheren Mitteilungen wurden 1,4-Cyclisierungen mit α -Acylketenen **2**, die durch thermische Wolff-Umlagerungen der 2-Diazo-1,3-diketone **1** erzeugt werden, beschrieben^{1–4)}. Im folgenden war geplant, durch [4 + 2]-Cycloaddition von **2** mit den Phosphenen **4** Phosphor in den Ring einzuführen. Phosphene entstehen bei der Wolff-Umlagerung von Phosphinyldiazoalkanen **3**⁵⁾. Doch wird die Reaktion von **1** mit **3** durch die thermische Stabilität beider Reaktanden bestimmt (Tab. 1)⁶⁾: **3a**, dessen Stabilität mit der von **1** am ehesten vergleichbar ist, liefert mit **1c** das Oxaphosphorin **6**, das in der vorliegenden Oxidationsstufe noch nicht beschrieben ist. Das gelbe **6** fluoresziert gelb im UV-Licht und zeigt im IR-Spektrum eine CO-Bande bei 1660 cm^{-1} . Aufschlußreich ist im Massenspektrum das Fragment $[\text{PhPO}_2]$, das auf erfolgte Wolff-Umlagerung von **3** nach **4** deutet.

Tab. 1. Halbwertszeiten von **1a**–**c** und **3a**–**c** bei 100°C (min)⁶⁾

1a	126	3a	39
b	14	b	> 2100
c	3	c	> 2100

Schema 1

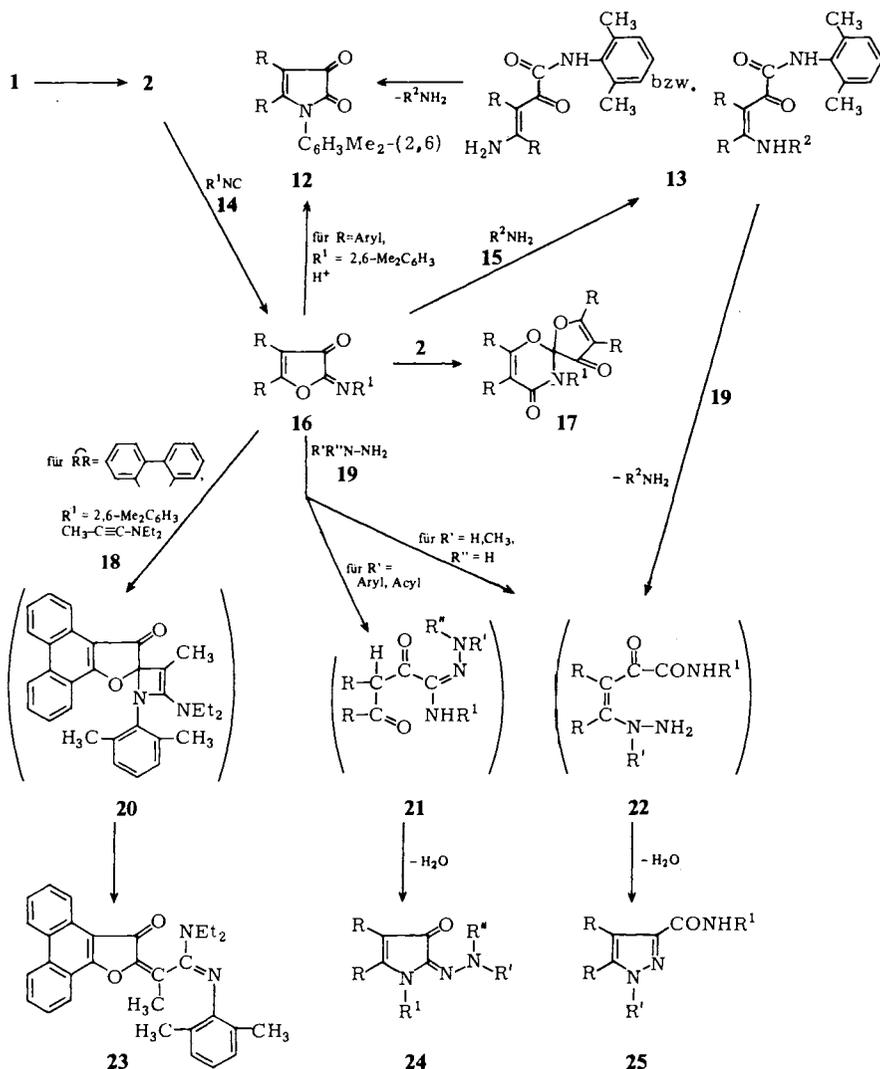


Die im Vergleich zu **1** thermisch viel stabileren **3b, c** dagegen bilden mit **1a, b** die 2-Phosphinyl-3-furanone **7**, charakterisiert bei aromatischer Kernsubstitution durch blaue Fluoreszenz im UV-Licht, sowie im Falle von **1a** das um eine CO-Gruppe ärmere (Phosphorylviny)keton **10**. Die Konstitution von **7** ist im Massenspektrum durch das Fragment [POPh₂], im ¹H-NMR-Spektrum durch das CH-Dublett bei $\tau = 4.13$ ($J_{\text{PH}} = 8$ Hz) (**7a**, CDCl₃) bzw. 3.14 ($J_{\text{PH}} = 4$ Hz) (**7b**, (CD₃)₂SO) belegt; dieses ist nach Deuterierung verschwunden. **10** zeigt im ¹H-NMR-Spektrum ein Methinsignal, das infolge P-H- und Allylkopplung in zwei Triplets bei 3.36 und 3.64 aufspaltet. Dieses Produkt könnte aus einer Cyclopropanon-Vorstufe **8** entstanden sein. Bei der Umsetzung von **3b** mit dem sehr instabilen **1c** schließlich erhält man neben dem in reinem Zustand nicht isolierten, jedoch auf Grund der Fluoreszenz und der Analogie der IR-Spektren erkennbaren **7c** säulenchromatographisch das Pyrazolon **11**, das durch Hydrolyse eines 1:1-Addukts **9** von **2c** mit **3b** ohne N₂-Verlust entstanden sein muß. **11** zeigt grüne

FeCl₃-Reaktion, im IR- eine breite OH/NH-Bande um 3140 cm⁻¹ und im ¹H-NMR-Spektrum ((CD₃)₂SO) die NH- und OH-Signale um $\tau = -3.70$ (breit) bzw. 1.02 (scharf), die nach Deuterierung verschwunden sind. Die Bildung von 7–9 kann über eine stickstoffhaltige zwitterionische Vorstufe 5 formuliert werden (vgl. Lit.¹⁾; Schema 1).

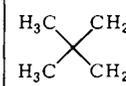
Im Gegensatz zu 3 besitzen die Isonitrile 14 formalen Carbencharakter ohne die Möglichkeit, Konkurrenzreaktionen einzugehen. In der Tat liefert die Thermolyse der Diaroyldiazomethane 1b–e mit 14 in hoher Ausbeute die noch nicht beschriebenen, gelben bis orangefarbenen 2-Imino-3-furanone 16. Sie zeigen im IR-Spektrum eine

Schema 2



meist aufgespaltene CO-Bande um 1700 cm^{-1} und in dem exemplarisch für **16c** aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3) das CO-Signal bei $\delta = 172.3$. In der Hitze spalten sie Isonitril ab. Während die 3-ständige Carbonylgruppe keinerlei Reaktivität aufweist, sind in den 2- und 5-Stellungen Ringspaltungen und -umlagerungen, an der Iminogruppe Cycloadditionen möglich. Die folgenden Reaktionen bieten aufgrund der hohen Ausbeuten präparatives Interesse:

1. Sauer katalysierte Dimroth-Umlagerung der *N*-arylstituierten Vertreter führt zu den nur wenig bekannten 1-substituierten 2,3-Pyrroldionen **12** (IR-Spektrum: CO-Signal für α,β -ungesättigte Lactame bei $1700\text{--}1715$ und vinyloge Imide bei $1740\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$; Massenspektrum: Fragmente $[\text{M} - \text{CO}]$ und $[\text{R}^1\text{NCR}]$). Die *N*-alkylsubstituierten **16** werden durch Luftfeuchtigkeit zersetzt.

	R($\overline{\text{RR}}$)	R	R ²		R($\overline{\text{RR}}$)	R ¹
12a	Ph	13a	Ph	H	16a	Ph
b	4-ClC ₆ H ₄	b	Ph	c-C ₆ H ₁₁	b	4-CH ₃ OC ₆ H ₄
		c	4-ClC ₆ H ₄	c-C ₆ H ₁₁	c	Ph
					d	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃
					e	4-CH ₃ OC ₆ H ₄
					f	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃
					g	4-ClC ₆ H ₄
					h	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃
					i	4-CH ₃ OC ₆ H ₄
					j	c-C ₆ H ₁₁
					k	4-ClC ₆ H ₄
					l	c-C ₆ H ₁₁
	R ¹		R ²		R ¹	
14a	Ph	15a	PhCH ₂		Ph	TosCH ₂
b	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	b	H		4-CH ₃ OC ₆ H ₄	TosCH ₂
c	TosCH ₂	c	c-C ₆ H ₁₁		4-CH ₃ OC ₆ H ₄	c-C ₆ H ₁₁
d	c-C ₆ H ₁₁				j	c-C ₆ H ₁₁
					k	c-C ₆ H ₁₁
					l	c-C ₆ H ₁₁
	R($\overline{\text{RR}}$)	R ¹		R($\overline{\text{RR}}$)	R ¹	R'
17a	Ph	c-C ₆ H ₁₁		24a	Ph	Ph
b		2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃		b	Ph	COPh
				c	Ph	CONHPh
				d	Ph	COPh
				e	Ph	Tos
				f	Ph	2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃
				g	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	COPh
				h	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	Ph
				i	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃
				j	Ph	Ph
				24a-i: R'' = H 24j: R' = CH₃		
	R'	R''		R	R'	R ¹
19a	CH ₃	H		25a	Ph	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃
b	H	H		b	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃ 2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃
c	Ph	H		c	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃ TosCH ₂
d	Ph	CH ₃				
e	2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃	H				
f	PhCO	H				
g	Tos	H				
h	PhNHCO	H				

2. Aminolyse von **16** liefert die Aminoalkylden-brenztraubensäureamide **13**. Von diesen liegen die am Enaminstickstoff substituierten **13b,c** in der *cis*-Form vor (IR-Bande bei 3250 bzw. 3230, nicht jedoch um 3420 cm^{-1} ; NMR-Spektrum, CDCl_3 , NH-Dublett bei $\tau = -2.60$), das unsubstituierte **13a** besitzt die *trans*-Form (3250 und 3430 cm^{-1} ; NH-Dublett hochfeldverschoben bei $\tau = 1.70^7$). Diese Verbindungen spalten das Amin leicht wieder ab – mitunter schon an der Kieselgelsäule – und gehen in **12** über, die auf diesem Umweg reiner anfallen als nach 1.

3. Mit (Methyl)Hydrazin (**19a,b**) werden über die hypothetischen (Hydrazinoalkylden)brenztraubensäure-amide **22** die 3-Pyrazolcarboxamide **25** gewonnen, die auch aus **13** und **19a,b** zugänglich sind⁸). Ihre Konstitution ergibt sich aus dem IR-(scharfes NH-Signal bei 3335–3380 und im Falle des 1-unsubstituierten **25a** zweite NH-Bande bei 3200; CO-Signal bei 1655 (**25a**) bzw. 1680 cm^{-1} (**25b,c**)) und Massenspektrum (Fragmente $[\text{M} - \text{R}^1\text{NH}]$ und $[\text{R}^1\text{NH}]$).

4. Mit Aryl- und Acylhydrazinen **19c–h** entstehen anstelle der erwarteten 3-Hydrazono-2-furanone die orange- bis tiefweinroten 2-Hydrazono-3-pyrrolone **24**. Charakteristisch für die H-Brücke in **24a–i** sind im IR-Spektrum das Fehlen der NH-Absorption um 3300 und die in der Regel unterhalb 1640 cm^{-1} auftretenden CO-Banden; im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) das tieffeldverschobene NH-Signal bei $\tau = -5.10$ bis -2.85 ; im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **24c,e,h,i** das CO-Signal der Säureamide bei $\delta = 178.5$ und im Massenspektrum das Fragment $[\text{R}^1\text{NCR}]$. Die Stellung der Seitenkette und bevorzugte Oxohydrazono- vor der Hydroxyazo-Form sind für **24b** röntgenstrukturanalytisch bewiesen⁹). Diese Stoffklasse ist bisher nur durch Azokupplung der 3-Pyrrolone zugänglich. Für ihre Entstehung aus **16** wird Primärangriff von **19** an der 2-Stellung von **16**, Ringspaltung zu der Zwischenstufe **21** und Recyclisierung durch Wasserabspaltung angenommen.

5. Primäre $[2 + 2]$ -Cycloaddition von 1-Diethylamino-1-propin (**18**) erfolgt spontan an der Iminogruppe von **16f** und führt möglicherweise über eine nicht isolierte Spiroverbindung **20** zum (3-Oxo-2-furyliden)propionamidin **23**. Dessen Konstitution ist durch IR- (1690 (CO) und 1620 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ bzw. $\text{C}=\text{C}=\text{N}$)), $^1\text{H-NMR}$ - (CDCl_3 , 5 Methylgruppen bei $\tau = 7.30$ (3H); 7.75 (6H); 8.70 (t; 3H) und d 8.90 (t; 3H); 2 Methylengruppen bei 6.00–7.00) und Massenspektrum ($[\text{M}]$; $[\text{M} - \text{NEt}_2]$; $[\text{M} - \text{NEt}_2 - \text{CO}]$) sowie das Amidinbruchstück **202**) begründet.

6. Durch $[4 + 2]$ -Cycloaddition von **2** an der Iminogruppe von **16** werden die Spiro[furan-2(3*H*),2'-(2*H*)[1,3]oxazine] **17** gebildet. Ihre Konstitution ergibt sich aus den IR- (zwei CO-Banden um 1680 und 1720 cm^{-1}), $^{13}\text{C-NMR}$ - (CDCl_3 , zwei CO-; zwei $\text{C}=\text{C}$ - und ein Spiran-C-Signal bei $\delta = 191.5$; 178.9; 161.9/113.5; 156.4/113.2; 106.9 (**17a**) bzw. 195.3; 182.8; 164.5/116.5; 159.4/113.9; 109.4 (**17b**)) und Massenspektren ($[\text{M}]$; $[\text{16}]$; $[\text{2}]$).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät Fus-O-mat von Heraeus. – Elementaranalysen: nach *Walisch*¹⁰⁾. – IR-Spektren: Beckman IR-4230. – ¹H-NMR-Spektren: Varian A-60. – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WH-90. – Massenspektren: Varian MAT 311.

Tab. 2. Die wichtigsten NMR-Daten der erstmalig hergestellten Verbindungen (τ -Werte)^{a)}

Nr.	Aromat. H	CH ₃	CH ₂	CH	NH	OH
6	2.00–3.40	6.20; 6.22	–	–	–	–
7a	1.85–2.65	8.86; 9.08	7.75; 7.96	4.13(d; 8 Hz)	–	–
b	0.90–2.52	–	–	3.14(d; 4 Hz)	–	–
10	–	8.65(t); 8.86	5.85(m); 7.08(d; 3 Hz); 7.16(d; 3 Hz); 7.72	3.36(t; 3 Hz); 3.64(t; 3 Hz)	–	–
11	1.85–3.10	6.15	–	–	–3.70 ^{b)}	1.02
16a	2.15–2.70	–	–	–	–	–
b	2.15–3.15	6.12	–	–	–	–
c	2.20–2.95	7.75	–	–	–	–
d	2.25–3.25	6.13; 6.16; 7.77	–	–	–	–
e	2.30–2.95	7.78	–	–	–	–
f	1.00–2.85	7.75	–	–	–	–
g	1.96–2.80	7.56	4.32; 4.82	–	–	–
h	1.95–3.20	6.10; 6.12; 7.56	4.32; 4.82	–	–	–
i	2.05–3.20	6.13; 6.15	7.95–8.82	c)	–	–
j	1.00–2.65	–	7.85–9.10	5.85 ^{b)}	–	–
12a	2.65–3.00	7.78	–	–	–	–
b	2.58–3.08	7.80	–	–	–	–
13a	2.65–3.00	7.90	–	–	1.70 ^{b)} ; 2.25	–
b	2.70–3.00	7.90	8.00–9.20	6.82 ^{b)}	–2.60 ^{b)} ; 2.15	–
c	2.60–3.05	7.85	8.00–9.00	6.85 ^{b)}	–2.60 ^{b)} ; 1.95	–
17a	2.10–2.85	–	7.33–9.10	6.80 ^{b)}	–	–
b	2.87	8.73; 8.74; 8.78; 8.87	7.33–8.00	–	–	–
23	1.10–2.90	7.30; 7.75; 8.70(t); 8.90(t)	6.00–7.00(m)	–	–	–
24a	2.40–3.00	–	7.15–9.25	6.34 ^{b)}	–4.15 ^{b)}	–
b	1.80–2.82	–	7.00–9.30	6.34 ^{b)}	–4.80 ^{b)}	–
c	2.35–3.00	–	7.30–9.50	6.34 ^{b)}	–2.85; 1.85	–
d	1.90–2.70	7.75	4.72	–	–3.90	–
e	2.15–3.15	7.58	–	–	–1.66 ^{b)}	–
f	0.70–3.00	7.80	–	–	–5.08 ^{b)}	–
g	1.80–3.30	6.06; 6.22	7.00–9.30	6.30 ^{b)}	–4.88 ^{b)}	–
h	2.18–3.35	6.20; 6.22; 7.58	–	–	nicht sichtbar	–
i	1.85–3.40	6.16; 6.24; 7.80	–	–	–4.70	–
j	2.40–3.00	6.15	7.16–9.20	6.25 ^{b)}	–	–
25a	2.64–2.90	7.75	–	–	–3.40; 2.30	–
b	2.60–3.90	6.18; 6.20; 6.90; 7.80	–	–	0.45	–
c	2.08–3.40	6.22; 6.30; 7.57	5.20(d; 7 Hz)	–	1.20(t; 7 Hz)	–

^{a)} **7b**, **11**, **12c**, **25b**, **c** in (CD₃)₂SO; alle anderen in CDCl₃. – ^{b)} Breit. – ^{c)} Überlagert mit CH₃.

2,3-Dihydro-5,6-bis(4-methoxyphenyl)-2,3,3-triphenyl-4H-1,2-oxaphosphorin-4-on-2-oxid (6): Die Mischung von 3.1 g (10 mmol) Bis(4-methoxybenzoyl)diazomethan (**1c**) und 0.64 g (2.0 mmol) (α -Diazobenzyl)diphenylphosphanoxid (**3a**) in 40 ml Xylol wurde 30 min auf 100°C erhitzt. Nach Erkalten wurden 1.23 g (40%) nicht umgesetztes **3a** abgesaugt, das Filtrat wurde i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand mit 25 ml Ether und 2 ml Methylenchlorid gerührt. Nach Absaugen eines farblosen Niederschlags (Dimerisierungsprodukte des (4-Methoxybenzoyl)-4-(methoxyphenyl)ketens (**2c**)) wurde die Mutterlauge eingedampft und der Rückstand an SiO₂¹¹/Methylenchlorid chromatographiert. Die zweite, auf der DC-Platte¹²) gelb fluoreszierende Fraktion hinterließ nach Eindampfen ein Öl, das aus wenig Ether/Essigester (4:1) nach 15 h kristallisierte. Ausb. 350 mg (30%) gelbe Kristalle, Schmp. 200°C (aus Essigester/Petrolether).

C₃₆H₂₉O₅P (572.6) Ber. C 75.5 H 5.11 Gef. C 75.5 H 5.14 Molmasse 572 (MS)

2-(Diphenylphosphinyl)-5,6-dihydro-5,5-dimethyl-4H-cyclopenta[b]furan-3(2H)-on (7a): Die Lösung von 1.7 g (10 mmol) 2-Diazodimedon (**1a**) und 2.4 g (10 mmol) (Diazomethyl)diphenylphosphanoxid (**3b**) in 100 ml Xylol wurde unter Rühren innerhalb 30 min zu 50 ml auf 130°C erhitztem Xylol getropft. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der ölige Rückstand in 20 ml Ether/Petrolether (1:1) aufgenommen und die Lösung 1 Woche bei -20°C gekühlt. Die gebildeten Kristalle wurden abgesaugt. Ausb. 1.0 g (28%), Schmp. 180°C (aus Essigester). Blaue Fluoreszenz auf der DC-Platte.

C₂₁H₂₁O₃P (352.4) Ber. C 71.57 H 6.01 Gef. C 71.7 H 5.91 Molmasse 352 (MS)

2-(Diphenylphosphinyl)phenanthro[9,10-b]furan-3(2H)-on (7b): 2.5 g (10 mmol) 6-Diazo-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten-5,7(6H)-dion (**1b**) und 2.6 g (10 mmol) **3b** wurden in 100 ml Xylol 1 h auf 100°C erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand erst mit 10 ml Ether gerührt und nach Abgießen des Etherextrakts durch Verreiben mit 20 ml Methylenchlorid kristallisiert. Ausb. 920 mg (21%), Schmp. 234°C (aus Essigester). Blaue Fluoreszenz auf der DC-Platte.

C₂₈H₁₉O₃P (434.4) Ber. C 77.42 H 4.41 Gef. C 77.2 H 4.50 Molmasse 434 (MS)

(4,4-Dimethyl-2-oxocyclopentylidene)methylphosphonsäure-diethylester (10): Die Lösung von 1.7 g (10 mmol) **1a** und 1.8 g (10 mmol) Diazomethylphosphonsäure-diethylester (**3c**) in 90 ml Xylol wurde innerhalb 30 min bei 130°C zu 20 ml Xylol getropft. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der ölige Rückstand chromatographiert (SiO₂, Methylenchlorid/Essigester 4:1). Die erste Fraktion lieferte 800 mg (31%) Öl, Sdp. 97–98°C/0.02 Torr.

C₁₂H₂₁O₄P (260.3) Ber. C 55.37 H 8.13

Gef. C 55.0 H 7.92 Molmasse 260 (MS)

5-(Diphenylphosphinyl)-3-(4-methoxyphenyl)pyrazol-4-ol (11): Die Lösung von 3.1 g (10 mmol) **1c** in 100 ml Toluol wurde innerhalb 30 min zu einer siedenden Lösung von 2.6 g (10 mmol) **3b** getropft. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der ölige Rückstand chromatographiert (SiO₂, Benzol/Methanol 100:3). Die erste Fraktion zeigte die blaue Fluoreszenz eines Furanons, das jedoch nicht kristallisierte. Der Abdampfückstand der zweiten Fraktion wurde in Ether/Petrolether (1:1) aufgenommen und durch Zugabe von wenig Methylenchlorid zur Auflösung von Harzen kristallisiert. Ausb. 216 mg (5%) vom Schmp. 238°C (aus Essigester). Grüne FeCl₃-Reaktion in Ethanol.

C₂₂H₁₉N₂O₃P (390.4) Ber. C 67.69 H 4.91 N 7.18

Gef. C 67.4 H 4.87 N 7.4 Molmasse 390 (MS)

2-Imino-3(2H)-furanone 16

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 10 mmol 2-Diazo-1,3-diketon **I** wurden mit 10 mmol Isonitril **14** in 20–30 ml Xylol 0.5–1 h auf 100°C erhitzt. Nach Erkalten wurden die gebildeten Niederschlä-

ge abgesaugt. Beim Ausbleiben einer Fällung wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft, feste Rückstände wurden in Ether aufgeschlämmt und abgesaugt, ölige durch Anreiben mit wenig Ether kristallisiert und abgesaugt.

4,5-Diphenyl-2-(phenylimino)-3(2H)-furanon (16a): Aus Dibenzoyldiazomethan (**1d**) und Phenylisocyanid (**14a**). Ausb. 1.7 g (52%) gelbe Kristalle, Schmp. 182 – 183 °C (Zers.) (aus Essigester).

$C_{22}H_{15}NO_2$ (325.4) Ber. C 81.21 H 4.65 N 4.31
Gef. C 81.2 H 4.74 N 4.5 Molmasse 325 (MS)

4,5-Bis(4-methoxyphenyl)-2-(phenylimino)-3(2H)-furanon (16b): Aus **1c** und **14a**. Ausb. 2.8 g (72%) orangefarbene Kristalle, Schmp. 198 °C (Zers.) (aus Acetonitril).

$C_{24}H_{19}NO_4$ (385.4) Ber. C 74.79 H 4.97 N 3.63
Gef. C 74.5 H 4.93 N 3.6 Molmasse 385 (MS)

2-(2,6-Dimethylphenylimino)-4,5-diphenyl-3(2H)-furanon (16c): Aus **1d** und 2,6-Dimethylphenylisocyanid (**14b**). Ausb. 2.8 g (79%) goldgelbe Kristalle, Schmp. 135 °C (Zers.) (aus Ethanol).

$C_{24}H_{19}NO_2$ (353.4) Ber. C 81.56 H 5.42 N 3.96
Gef. C 81.2 H 5.35 N 4.0 Molmasse 353 (MS)

2-(2,6-Dimethylphenylimino)-4,5-bis(4-methoxyphenyl)-3(2H)-furanon (16d): Aus **1c** und **14b**. Ausb. 4.0 g (96%) orangegelbe Kristalle, Schmp. 178 °C (Zers.) (aus Essigester).

$C_{26}H_{23}NO_4$ (413.5) Ber. C 75.53 H 5.61 N 3.39
Gef. C 75.7 H 5.48 N 4.0 Molmasse 413 (MS)

4,5-Bis(4-chlorphenyl)-2-(2,6-dimethylphenylimino)-3(2H)-furanon (16e): Aus Bis(4-chlorphenyl)diazomethan (**1e**) und **14b**. Ausb. 1.7 g (40%) gelbe Kristalle, Schmp. 136 °C (Zers.) (aus Petroether).

$C_{22}H_{17}Cl_2NO_2$ (422.3) Ber. C 68.26 H 4.06 N 3.32
Gef. C 68.3 H 4.01 N 3.2 Molekülpeaks 420, 422 (MS)

2-(2,6-Dimethylphenylimino)phenanthro[9,10-b]furan-3(2H)-on (16f): Aus **1b** und **14b**. Ausb. 2.8 g (79%) goldgelbe Kristalle, Schmp. 230 °C (Zers.) (aus Ethanol).

$C_{24}H_{17}NO_2$ (351.4) Ber. C 82.03 H 4.88 N 3.99
Gef. C 82.0 H 4.89 N 4.3 Molmasse 351 (MS)

4,5-Diphenyl-2-(tosylmethylimino)-3(2H)-furanon (16g): Aus **1d** und Tosylmethylisocyanid (**14c**). Ausb. 3.1 g (74%) zitronengelbe Kristalle, Schmp. 181 °C (Zers.) (aus Essigester).

$C_{24}H_{19}NO_4S$ (417.4) Ber. C 69.06 H 4.59 N 3.36
Gef. C 69.0 H 4.63 N 3.1 Molmasse 417 (MS)

4,5-Bis(4-methoxyphenyl)-2-(tosylmethylimino)-3(2H)-furanon (16h): Aus **1c** und **14c**. Ausb. 4.0 g (83%) gelbe Kristalle, Schmp. 189 – 191 °C (Zers.) (aus Benzol).

$C_{26}H_{23}NO_6S$ (477.5) Ber. C 65.40 H 4.86 N 2.93
Gef. C 65.5 H 4.82 N 3.0 Molmasse 477 (MS)

2-(Cyclohexylimino)-4,5-bis(4-methoxyphenyl)-3(2H)-furanon (16i): Aus **1c** und Cyclohexylisocyanid (**14d**). Ausb. 2.1 g (53%) gelbe Kristalle, Schmp. 156 °C nach Sintern (aus Acetonitril).

$C_{24}H_{25}NO_4$ (391.5) Ber. C 73.63 H 6.44 N 3.58
Gef. C 73.5 H 6.26 N 3.5 Molmasse 391 (MS)

2-(Cyclohexylimino)phenanthro[9,10-b]furan-3(2H)-on (16j): Aus **1b** und **14d**. Ausb. 2.4 g (73%) gelbe Kristalle, Schmp. 183 °C (Zers.) (aus Ethanol).

$C_{22}H_{19}NO_2$ (329.4) Ber. C 80.22 H 5.81 N 4.25
Gef. C 80.0 H 5.71 N 4.1 Molmasse 329 (MS)

4,5-Bis(4-chlorphenyl)-2-(cyclohexylimino)-3(2H)-furanon (16k): Aus **1e** und **14d**. Ausb. 2.0 g (50%) zitronengelbe Kristalle, Schmp. 134 °C (Zers.) (aus Benzol/Petrolether).

$C_{22}H_{19}Cl_2NO_2$ (400.3) Ber. C 65.98 H 4.78 N 3.50
Gef. C 66.2 H 4.72 N 3.4 Molekülpeaks 398, 400 (MS)

2-(Cyclohexylimino)-4,5-diphenyl-3(2H)-furanon (16l): Aus **1d** und **14d** nur als nicht analysenreines gelbes Öl, das für die unten beschriebenen Synthesen verwendet wurde.

1-(2,6-Dimethylphenyl)-4,5-diphenyl-2,3-pyrroldion (12a): 700 mg (2.0 mmol) **16c** wurden in 10 ml 90proz. Ethanol mit einer kleinen Spatelspitze Ammoniumchlorid 1 h gekocht und die tiefrote Lösung noch heiß filtriert. Nach Erkalten hatte sich aus dem Filtrat ein Niederschlag ausgeschieden, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Ausb. 350 mg (50%) weinrote Kristalle, Schmp. 176 °C (aus Ethanol).

$C_{24}H_{19}NO_2$ (353.4) Ber. C 81.56 H 5.42 N 3.96
Gef. C 81.5 H 5.37 N 4.0 Molmasse 353 (MS)

4,5-Bis(4-chlorphenyl)-1-(2,6-dimethylphenyl)-2,3-pyrroldion (12b): Aus 840 mg (2.0 mmol) **16e** wie bei **12a**. Ausb. 400 mg (47%) rote Kristalle, Schmp. 253 °C (aus Ethanol).

$C_{24}H_{17}Cl_2NO_2$ (422.3) Ber. C 68.26 H 4.06 N 3.32
Gef. C 68.2 H 4.05 N 3.3 Molekülpeaks 421, 423, 425 (MS)

4-Amino-2-oxo-3,4-diphenyl-3-butensäure-(2,6-dimethylanilid) (13a): In die Suspension von 3.5 g (10 mmol) **16c** wurde 3 h Ammoniak (**15b**) eingeleitet. Es hatten sich dann 2.5 g Kristalle ausgeschieden, die nach Absaugen und Waschen mit Ether analysenrein waren. Aus der Mutterlauge kristallisierten nach Einengen und Anreiben noch 0.5 g (Gesamtausb. 81%), Schmp. 169 °C (Rotfärbung) (aus Essigester/Petrolether).

$C_{24}H_{22}N_2O_2$ (370.4) Ber. C 77.81 H 5.99 N 7.56
Gef. C 77.9 H 5.95 N 7.5 Molmasse 370 (MS)

4-(Cyclohexylamino)-2-oxo-3,4-diphenyl-3-butensäure-(2,6-dimethylanilid) (13b): 0.50 g (1.4 mmol) **16c** wurden in 10 ml Ether mit 0.14 g (1.4 mmol) Cyclohexylamin (**15c**) 15 h gerührt, der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und mit kaltem Ether gewaschen. Ausb. 450 mg (71%), Schmp. 191 °C (aus Essigester).

$C_{30}H_{32}N_2O_2$ (452.6) Ber. C 79.61 H 7.13 N 6.19
Gef. C 79.6 H 7.13 N 6.2 Molmasse 452 (MS)

3,4-Bis(4-chlorphenyl)-4-(cyclohexylamino)-2-oxo-3-butensäure-(2,6-dimethylanilid) (13c): Aus 0.42 g (1.0 mmol) **16e** und 0.20 g (2.0 mmol) **15c** analog **13b**. Ausb. 470 mg (90%), Schmp. 223 °C (aus Essigester).

$C_{30}H_{30}Cl_2N_2O_2$ (521.5) Ber. C 69.10 H 5.80 N 5.37
Gef. C 69.2 H 5.81 N 5.3 Molekülpeaks 519, 522 (MS)

2-(2,3-Dihydro-3-oxophenanthro[9,10-b]furan-2-yliden)-N'-(2,6-dimethylphenyl)-N,N-diethylpropionamidin (23): Zu 0.50 g (1.42 mmol) **16f** in 10 ml Methylenchlorid wurden 0.30 ml (2.17 mmol) 1-Diethylamino-1-propin (**18**) gegeben. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand chromatographiert (SiO₂/Methylenchlorid). Der Abdampfrückstand der 2. Fraktion kristallisierte aus Ether. Ausb. 300–400 mg (45–60%) gelbe Nadeln, Schmp. 181 °C (aus Acetonitril).

$C_{31}H_{30}N_2O_2$ (462.6) Ber. C 80.49 H 6.58 N 6.06
Gef. C 80.8 H 6.65 N 6.1 Molmasse 462 (MS)

2-Hydrazono-1,2-dihydro-3H-pyrrol-3-one 24

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Äquimolare Mengen **16** und Hydrazin **19** wurden in 25 ml A. = Ethanol; B. Methylenchlorid; C. Ethanol unter Zusatz von 2 Tropfen konz. Schwefelsäure bzw. D. Methylenchlorid/Eisessig (5 : 1) in der Regel 15 h gerührt. a) Gebildete Niederschläge wurden abgesaugt und mit Ethanol gewaschen; b) beim Ausbleiben der Fällung wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft, der Rückstand in wenig Essigester oder Ethanol suspendiert und abgesaugt bzw. c) chromatographiert (SiO₂/Methylenchlorid, rote Fraktion).

1-Cyclohexyl-1,2-dihydro-4,5-diphenyl-2-(phenylhydrazono)-3H-pyrrol-3-on (24a): Aus rohem **16 l** und 1.1 g (10 mmol) Phenylhydrazin (**19 c**) nach Ca). Ausb. 1.4 g (33%), für die Analyse Reinigung nach c). Rote Kristalle, Schmp. 224 °C (aus Essigester).

C₂₈H₂₇N₃O (421.5) Ber. C 79.78 H 6.46 N 9.97
Gef. C 79.4 H 6.51 N 9.7 Molmasse 421 (MS)

2-(Benzoylhydrazono)-1-cyclohexyl-1,2-dihydro-4,5-diphenyl-3H-pyrrol-3-on (24b): Aus rohem **16 l** und 1.0 g (7.4 mmol) Benzohydrazid (**19 f**) nach Cc). Ausb. 1.4 g (31%), weinrote Kristalle, Schmp. 120 °C (aus Ethanol).

C₂₉H₂₇N₃O₂ (449.5) Ber. C 77.48 H 6.05 N 9.35 Gef. C 77.5 H 6.05 N 9.3

1-Cyclohexyl-1,2-dihydro-4,5-diphenyl-2-(4-phenylsemicarbazono)-3H-pyrrol-3-on (24c): Aus rohem **16 l** und 1.25 g (8.3 mmol) 4-Phenylsemicarbazid (**19 h**) nach Aa). Ausb. 2.60 g (56%) ziegelrotes Produkt, das für die Analyse nach c) gereinigt wurde. Schmp. 231 °C (aus Essigester).

C₂₉H₂₈N₄O₂ (464.6) Ber. C 74.97 H 6.28 N 12.06
Gef. C 74.68 H 6.05 N 12.08 Molmasse 464 (MS)

2-(Benzoylhydrazono)-1,2-dihydro-4,5-diphenyl-1-(tosylmethyl)-3H-pyrrol-3-on (24d): Aus 0.80 g (1.91 mmol) **16 g** und 0.26 g (1.91 mmol) **19 f** nach Ba). Ausb. 0.80 g (78%) orangerotes Produkt, Schmp. 222 °C (aus Essigester).

C₃₁H₂₅N₃O₄S (535.5) Ber. C 69.52 H 4.71 N 7.84 Gef. C 69.5 H 4.75 N 7.9

1,2-Dihydro-1,4,5-triphenyl-2-(tosylhydrazono)-3H-pyrrol-3-on (24e): Aus 1.00 g (3.0 mmol) **16 a** und 0.58 g (3.1 mmol) Tosylhydrazin (**19 g**) nach Ca), Aufarbeitung nach 1 h. Ausb. 1.40 g (94%) weinrote Kristalle, Schmp. 180–185 °C (Zers.) (aus Acetonitril).

C₂₉H₂₃N₃O₃S (493.5) Ber. C 70.58 H 4.70 N 8.52 Gef. C 70.6 H 4.80 N 8.2

1-(2,6-Dimethylphenyl)-2-(2,4-dinitrophenylhydrazono)-1,2-dihydro-4,5-diphenyl-3H-pyrrol-3-on (24f): Aus 0.60 g (1.7 mmol) **16 c** und 0.34 g (1.7 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin (**19 e**) nach Db). Ausb. 0.70 g (77%) weinrote Kristalle, die bis 300 °C nicht schmelzen (aus Acetonitril).

C₃₀H₂₃N₅O₅ (533.5) Ber. C 67.53 H 4.35 N 13.13
Gef. C 67.3 H 4.29 N 12.7 Molmasse 533 (MS)

2-(Benzoylhydrazono)-1-cyclohexyl-1,2-dihydro-4,5-bis(4-methoxyphenyl)-3H-pyrrol-3-on (24g): Aus 1.35 g (3.45 mmol) **16 i** und 0.47 g (3.45 mmol) **19 f** nach Cb). Aufarbeitung nach 2 h. Ausb. 1.60 g (91%) tief weinrote Kristalle, Schmp. 191 °C (aus Ethanol).

C₃₁H₃₁N₃O₄ (509.6) Ber. C 73.06 H 6.13 N 8.25
Gef. C 72.8 H 6.02 N 8.1 Molmasse 509 (MS)

3'-(2,6-Dimethylphenyl)-5,6,6',7'-tetrahydro-5,5,6',6'-tetramethylspiro[2H-cyclopenta[b]furan-2,2'(3'H)-cyclopent[e][1,3]oxazin]-3,4'(4H,5'H)-dion (17b): Die Mischung von 1.7 g (10 mmol) **1 a** und 1.3 g (10 mmol) **14 b** wurde in 25 ml Xylol 30 min auf 130 °C erhitzt. Der

ölige Abdampfrückstand kristallisierte nach Anreiben. Nach Aufnahme in wenig Ether und Absaugen Ausb. 1.5 g (73%), Schmp. 178 °C (Zers.) (aus Essigester).

$C_{25}H_{29}NO_4$ (407.5) Ber. C 73.68 H 7.17 N 3.44
Gef. C 73.9 H 7.30 N 3.5 Molmasse 407 (MS)

1,2-Dihydro-4,5-bis(4-methoxyphenyl)-1-phenyl-2-(tosylhydrazono)-3H-pyrrrol-3-on (**24h**): Aus 1.55 g (4.03 mmol) **16b** und 0.75 g (4.03 mmol) **19g** nach Ca) und Reinigung nach c). Ausb. 1.70 g (76%) weinrote Kristalle, Schmp. 165–170 °C (Zers.) (aus Acetonitril).

$C_{31}H_{27}N_3O_5S$ (553.6) Ber. C 67.26 H 4.92 N 7.59 Gef. C 66.9 H 4.94 N 7.3

2-(Benzoylhydrazono)-1-(2,6-dimethylphenyl)-1,2-dihydro-4,5-bis(4-methoxyphenyl)-3H-pyrrrol-3-on (**24i**): Aus 500 mg (1.21 mmol) **16d** und 165 mg (1.21 mmol) **19f** nach Ca) und Reinigung nach c). Ausb. 450 mg (70%) tief weinrote Kristalle, Schmp. 171 °C (aus Benzol/Petrolether).

$C_{33}H_{29}N_3O_4$ (531.6) Ber. C 74.56 H 5.50 N 7.91
Gef. C 74.8 H 5.55 N 7.7 Molmasse 531 (MS)

3'-Cyclohexyl-4,5,5',6'-tetraphenylspiro[furan-2(3H),2'-[2H][1,3]oxazin]-3,4'(3'H)-dion (**17a**) und *1-Cyclohexyl-1,2-dihydro-2-(methylphenylhydrazono)-4,5-diphenyl-3H-pyrrrol-3-on* (**24j**): Aus rohem **16l** und 1.22 g (10 mmol) *N*-Methyl-*N*-phenylhydrazin (**19d**) nach C. Nach 1 Woche wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und der ölige Rückstand chromatographiert (SiO₂/Methylenchlorid). Der Abdampfrückstand der zweiten, bei 366 nm gelbgrün fluoreszierenden Fraktion kristallisierte aus Methylenchlorid/Benzin (Sdp. 100–140 °C) nach freiwilligem Verdunsten. Ausb. 0.80 g (28%) **17a**, Schmp. 200 °C (aus Essigester/Petrolether).

$C_{37}H_{31}NO_4$ (553.7) Ber. C 80.26 H 5.64 N 2.53
Gef. C 80.5 H 5.66 N 2.5 Molmasse 553 (MS)

Die dritte rote Fraktion lieferte ein Öl, das aus wenig Essigester kristallisierte. Ausb. 0.23 g (5%) rotes **24j**, Schmp. 203 °C (aus Essigester).

$C_{29}H_{29}N_3O$ (435.6) Ber. C 79.96 H 6.71 N 9.65
Gef. C 80.2 H 6.81 N 9.7 Molmasse 435 (MS)

N-(2,6-Dimethylphenyl)-4,5-diphenyl-3-pyrazolcarboxamid (**25a**)

a) 500 mg (1.42 mmol) **16c** wurden mit 1.0 ml (25 mmol) 80proz. Hydrazinhydrat (**19b** · H₂O) in 20 ml Ethanol 15 h gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der ölige Rückstand in Methylenchlorid gelöst, die Lösung mit Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase eingedampft. Durch Anreiben mit wenig Ether kristallisierten 400 mg (76%) Produkt, Schmp. 240 °C (aus Essigester).

$C_{24}H_{21}N_3O$ (367.4) Ber. C 78.45 H 5.76 N 11.44
Gef. C 78.3 H 5.79 N 11.3 Molmasse 367 (MS)

b) 1.1 g (2.4 mmol) **13b** wurden mit 2.0 ml 80proz. **19b** · H₂O (50 mmol) in 20–30 ml Methanol aufgekocht und 15 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in Ether aufgenommen. Es wurde abgesaugt und mit Ether gewaschen. Ausb. 0.70 g (79%). IR-identisch mit dem bei a) beschriebenen **25a**.

N-(2,6-Dimethylphenyl)-4,5-bis(4-methoxyphenyl)-1-methyl-3-pyrazolcarboxamid (**25b**): 500 mg (1.21 mmol) **16d** wurden mit 60 mg (1.32 mmol) Methylhydrazin (**19a**) in 20 ml Ethanol 2–3 h gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und mit Ethanol gewaschen. Ausb. 400 mg (75%), Schmp. 207 °C (aus Acetonitril).

$C_{27}H_{27}N_3O_3$ (441.5) Ber. C 73.45 H 6.16 N 9.52
Gef. C 73.7 H 6.07 N 9.6 Molmasse 441 (MS)

4,5-Bis(4-methoxyphenyl)-1-methyl-N-(tosylmethyl)-3-pyrazolcarboxamid (25c): Aus 500 mg (1.05 mmol) 16h und 64 mg (1.4 mmol) 19a wie bei 25b. Ausb. 400 mg (74%), Schmp. 178 °C (aus Essigester).

$C_{27}H_{27}N_3O_5S$ (505.5) Ber. C 64.15 H 5.38 N 8.31

Gef. C 63.9 H 5.33 N 8.3 Molmasse 505 (MS)

-
- ¹⁾ L. Capuano, R. Zander und P. Zenner, Chem. Ber. **112**, 3753 (1979).
 - ²⁾ L. Capuano, H. R. Kirn und R. Zander, Chem. Ber. **109**, 2456 (1976).
 - ³⁾ L. Capuano, Th. Tammer und R. Zander, Chem. Ber. **109**, 3497 (1976).
 - ⁴⁾ L. Capuano, W. Fischer, H. Scheidt und M. Schneider, Chem. Ber. **111**, 2497 (1978).
 - ⁵⁾ M. Regitz, Angew. Chem. **87**, 259 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 222 (1975).
 - ⁶⁾ M. Regitz, Diazoalkane, S. 40, 44, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1977; Th. Tammer, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1980.
 - ⁷⁾ Vgl. die *cis-trans*-Isomerie der Benzoylenamine, A. Hauser, H. Köppel, T. Forner, K.-D. Schleinitz und H. Henning, J. Prakt. Chem. **319**, 263 (1977).
 - ⁸⁾ Vgl. R. Gompper und R. Sobotta, Synthesis **1979**, 385.
 - ⁹⁾ R. Hoge, in Vorbereitung.
 - ¹⁰⁾ W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).
 - ¹¹⁾ Macherey-Nagel Kieselgel 60.
 - ¹²⁾ Macherey-Nagel Sil G-25 UV 254.

[175/80]