

N-Acylketenimine

Lilly Capuano* und Keramatollah Djokar

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

Eingegangen am 29. Dezember 1980

N-Acylketenimines

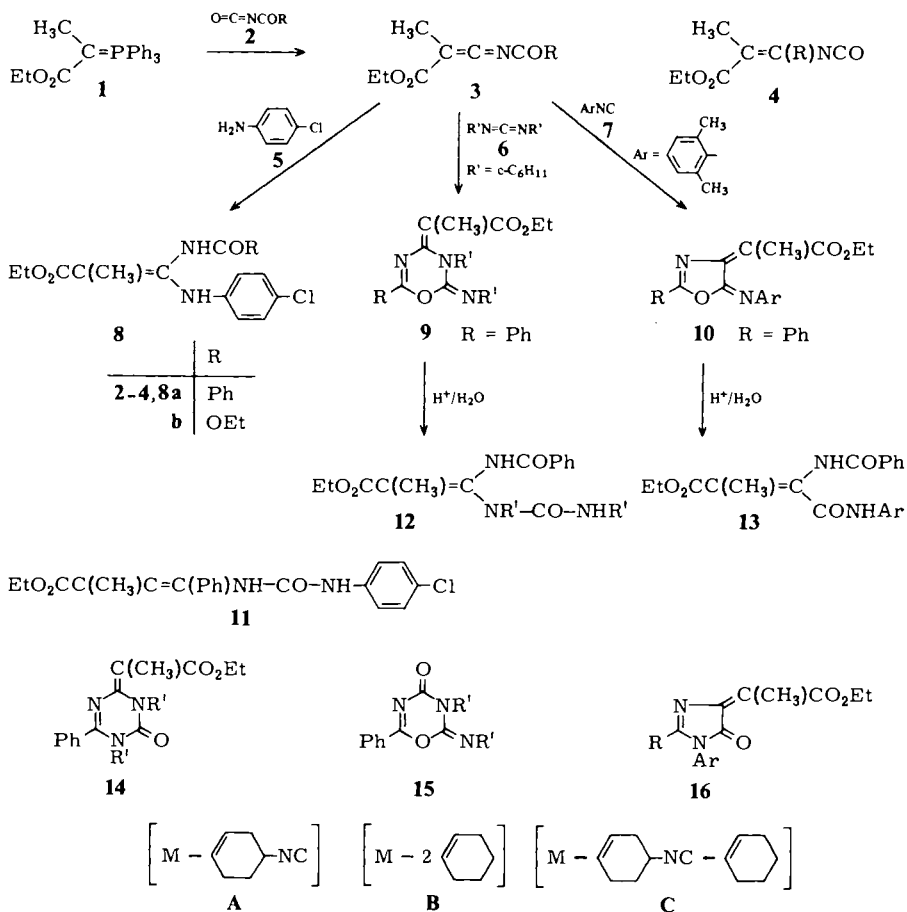
The title compounds **3** are prepared via Wittig reaction from disubstituted methylenephosphoranes **1** and acyl isocyanates **2**. Compounds **3** react with aromatic amines, carbodiimides, and isonitriles to afford *N*-Acyl-enamines **8**, alkyliden-oxadiazinimines **9**, or alkyliden-oxazolimes **10**, respectively.

Phosphor-Ylide, die am Ylid-Kohlenstoff ein H-Atom besitzen, addieren Benzoylisocyanat zu stabilen α -(Benzoylcarbamoyl)alkylidenphosphoranen¹⁾. Es schien interessant, die Reaktion von Acylisocyanaten mit am C-Atom disubstituierten Methylenphosphoranen zu studieren, da bei diesen die Möglichkeit einer Isocyanataddition nicht mehr gegeben ist, wohl aber die einer Wittig-Reaktion: diese könnte zu den nur wenig bekannten *N*-Acylketeniminen führen²⁾. Wir setzten 2-(Triphenylphosphoranyliden)propionsäure-ethylester (**1**) mit Benzoyl- (**2a**) bzw. Ethoxycarbonylisocyanat (**2b**) in Benzol unter Stickstoff um und erhielten Lösungen der noch nicht beschriebenen 2-[(Acylimino)methylen]propionsäure-ethylester **3**, die ersten präparativ interessanten *N*-Acylketenimine. Ihre Konstitution ist durch die im folgenden beschriebenen Reaktionsprodukte und im IR-Spektrum durch eine Kumulenbande bei 2080 bzw. 2075 cm^{-1} belegt; diese erreicht ihr Maximum bei gleichzeitigem Verschwinden der Isocyanatbande bei 2250 bzw. 2280 cm^{-1} 20–30 min nach Beginn der Umsetzung. Die zu diesem Zeitpunkt optimalen Ausbeuten lassen sich aus den Abfangprodukten zu 76 (**3a**) bzw. 50% (**3b**) schätzen. Die Kumulenbande nimmt dann schnell ab und ist nach 6h verschwunden.

Die neuen Kumulene bieten drei Möglichkeiten der Reaktion: Addition protischer Reagenzien an der C = N-Doppelbindung zu polyfunktionellen Enaminen; 1,4-Cycloaddition von Dienophilen (Carbodiimiden) über den C = N-Kohlenstoff und den Acylsauerstoff zu 6-gliedrigen bzw. von Isonitrilen zu 5-gliedrigen Heteroringen. Exemplarisch wurden für diese drei Reaktionstypen die folgenden Umsetzungen durchgeführt:

1. Die Addition von 4-Chloranilin (**5**) an **3a, b** führt zu den 3-Acylamino-3-amino-2-methylacrylsäure-estern **8**: Diese zeigen im IR-Spektrum zwei NH-Banden bei 3200–3220 bzw. 3165–3170 cm^{-1} ; im ¹H-NMR-Spektrum ((CD₃)₂SO) zwei NH-Signale bei $\tau = -3.54$ und -0.20 bzw. 0.20 und $2.09 - 2.75$; im Massenspektrum ein intensives Fragment [M – RCO]; letzteres schließt ein hypothetisches Addukt **11** aus **5** und dem mit **3a** isomeren Vinylisocyanat **4a**, das formal gleichfalls aus **1** und **2** gebildet werden könnte, aus.

2. Die Umsetzung von **3a** mit Dicyclohexylcarbodiimid (**6**) liefert in einer [4 + 2]-Cycloaddition 2-[3-Cyclohexyl-2-(cyclohexylimino)-2,3-dihydro-6-phenyl-4*H*-1,3,5-oxadiazin-4-yliden]propionsäure-ethylester (**9**). Dessen Konstitution wird im Massenspektrum durch die Fragmente **A, B** (Basispeak) und C bestätigt. Dagegen ist diese Fragmentierung nicht mit einem isomeren 4-Alkyl-



den-1,3,5-triazin-2-on **14** vereinbar, das durch Dimroth-Umlagerung aus **9** entstehen könnte. **9** hydrolysiert mit wäßriger Säure zum 3-(Benzoylamino)-3-ureido-2-methylacrylsäure-ester **12** [^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): NH-Singulett bei $\tau = -1.24$ und -Dublett bei 4.96]. Vor einiger Zeit wurde 3-Cyclohexyl-2-(cyclohexylimino)-2,3-dihydro-6-phenyl-4*H*-1,3,5-oxadiazin-4-on (**15**) aus **2a** und **6** hergestellt³⁾: **9** steht zu **15** in demselben Alkylden-Oxo-Analogieverhältnis wie **3** zu **2**.

3. Durch Einbau des C-Atoms von 2,6-Dimethylphenylisocyanid (**7**) in **3a** wird 2-[5-(2,6-Dimethylphenylimino)-2-phenyl-4(5*H*)-oxazolinylden]propionsäure-ethylester (**10**) gebildet [^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): Signale bei $\tau = 1.89 - 2.98$; 7.33; 7.82; 8.55(t) und 5.54(q) im Flächenverhältnis 8:3:6:3:2]. Für die Konstitution von **10** und gegen die eines isomeren 5-Alkylden-3,5-dihydro-4*H*-imidazol-4-ons **16** spricht im Massenspektrum das Fragment [7]. Die hydrolytische Ringspaltung erfolgt bereits an der Kieselgelsäule zu 3-(Benzoylamino)-3-[(2,6-dimethylphenyl)carbamoyl]-2-methylacrylsäure-ethylester (**13**) [^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): zwei NH-Signale bei $\tau = -2.00$ und 2.60]. 4-Alkylden-5(4*H*)-oxazolone sind schon länger bekannt, doch sind die 5-Imine dieser Reihe noch nicht beschrieben.

Tab. 1. Die wichtigsten NMR-Daten der neuen Verbindungen (τ -Werte)^{a)}

Nr.	Aromat. H	CH ₃	CH ₂	CH	NH
8a	1.72 – 3.21	8.48; 8.72(t)	5.72(q)	–	– 3.54; – 0.20
8b	2.05 – 2.75	8.45 – 8.97(9H)	5.62 – 6.28(4H)	–	0.20; unter aromat. H
9	1.80 – 2.60	7.94; 8.62(t)	5.65(q); 7.85 – 9.10	6.13 ^{b)} ; 6.80 ^{b)}	–
10	1.89 – 2.98	7.33(3H); 7.82(6H); 8.55(t)	5.54(q)	–	–
12	1.80 – 2.66	8.08; 8.66(t)	5.68(q); 7.72 – 9.10	6.26 ^{b)}	– 1.24; 4.96(d)
13	1.84 – 2.96	7.62(6H); 7.90(3H); 8.66(t)	5.70(q)	–	– 2.00; 2.60

a) **8b** in (CD₃)₂SO; alle anderen in CDCl₃. – b) Breit.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Friedrich-Naumann-Stiftung* für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sach- und Personalmittel.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizblock Dr. Tottoli. – Elementaranalysen nach *Walisch*⁴⁾. – IR-Spektren: Beckman IR 4230. – ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60. – Massenspektren: Varian MAT 311

2-[(Benzoylimino)methylen]propionsäure-ethylester (3a): 1.81 g (5.0 mmol) 2-(Triphenylphosphoranyliden)propionsäure-ethylester (**1**) in 30 ml Benzol wurden unter Stickstoff mit 0.74 g (5.0 mmol) Benzoylisocyanat (**2a**) versetzt. Die benzolische Lösung zeigt den maximalen Gehalt an **3a** (IR-Spektrum, $\nu_{C=C=N} = 2080 \text{ cm}^{-1}$) nach 20 – 30 min.

2-[(Ethoxycarbonylimino)methylen]propionsäure-ethylester (3b): Analog **3a** aus 1.81 g **1** und 0.58 g (5.0 mmol) Ethoxycarbonylisocyanat (**2b**). Maximale Kumulenbande im IR-Spektrum bei 2075 cm^{-1} nach 20 – 30 min.

3-Acylamino-3-(4-chloranilino)-2-methylacrylsäure-ethylester 8

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Frisch dargestellte benzolische Lösungen von **3** wurden mit je 0.64 g (5.0 mmol) 4-Chloranilin (**5**) in 5 ml Benzol versetzt. Nach 1 h wurde das Reaktionsgemisch i. Vak. auf das halbe Volumen eingengt und durch Zugabe von 80 ml Petrolether das gebildete Triphenylphosphanoxid zunächst als Öl gefällt, das allmählich kristallisierte. Nach 15 h wurde der Niederschlag abgesaugt, das Filtrat i. Vak. zur Trockene gedampft und der ölige Rückstand durch Anreiben mit wenig Methanol und 2 – 3stdg. Kühlen kristallisiert.

3-(Benzoylamino)-3-(4-chloranilino)-2-methylacrylsäure-ethylester (8a): Aus **3a**. Ausb. 1.25 g (69%), Schmp. 100°C unter Gelbfärbung (aus Petrolether).

C₁₉H₁₉ClN₂O₃ (358.8) Ber. C 63.60 H 5.34 N 7.81
Gef. C 63.5 H 5.19 N 7.6 Molmasse 358 (MS)

3-(4-Chloranilino)-3-(ethoxycarbonylamino)-2-methylacrylsäure-ethylester (8b): Aus **3b**. Ausb. 0.83 g (50%), Schmp. 100°C unter Gelbfärbung (aus Petrolether).

C₁₅H₁₉ClN₂O₄ (326.8) Ber. C 55.13 H 5.86 N 8.57
Gef. C 54.9 H 5.69 N 8.6 Molmasse 326 (MS)

2-[3-Cyclohexyl-2-(cyclohexylimino)-2,3-dihydro-6-phenyl-4H-1,3,5-oxadiazin-4-yliden]propionsäure-ethylester (9): In die benzolische Lösung von **3a** wurden unter Rühren 1.03 g (5.0 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid (6) in 5 ml Benzol portionsweise eingetragen. Nach 1.75 h wurde das Reaktionsgemisch i. Vak. auf das halbe Vol. eingengt, durch Zugabe von 60 ml Petrolether das Triphenylphosphanoxid ausgefällt und abgesaugt. Das Filtrat wurde i. Vak. eingedampft, der ölige Rückstand durch Anreiben mit wenig Essigester kristallisiert und abgesaugt. Ausb. 1.50 g (68 %) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 137 °C (aus Petrolether).

$C_{26}H_{35}N_3O_3$ (437.6) Ber. C 71.36 H 8.06 N 9.60
Gef. C 71.5 H 8.05 N 9.6 Molmasse 437 (MS)

2-[5-(2,6-Dimethylphenylimino)-2-phenyl-4(5H)-oxazolinylden]propionsäure-ethylester (10): Zu einer frisch dargestellten benzolischen Lösung von **3a** wurden 0.53 g (4.0 mmol) 2,6-Dimethylphenylisocyanid (7) in 10 ml Benzol gegeben. Am nächsten Tag wurde das Reaktionsgemisch i. Vak. auf das halbe Vol. eingengt, mit 80 ml Petrolether versetzt und das Triphenylphosphanoxid abgesaugt. Das Filtrat wurde i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand durch Anreiben mit wenig Methanol kristallisiert. Ausb. 1.10 g (76 %) gelbe Kristalle, Schmp. 92 °C (aus Petrolether).

$C_{22}H_{22}N_2O_3$ (362.4) Ber. C 72.91 H 6.12 N 7.73
Gef. C 73.0 H 6.07 N 7.7 Molmasse 362 (MS)

3-(Benzoylamino)-3-(N,N'-dicyclohexylureido)-2-methylacrylsäure-ethylester (12): 1.2 g (2.7 mmol) **9** wurden an einer Kieselgelsäule mit Methylenchlorid chromatographiert. Ausb. 0.60 g (48 %), Schmp. 115 °C (aus Petrolether). – MS: $m/e = 330$ (M – $c-C_6H_{11}NCO$).

$C_{26}H_{37}N_3O_4$ (455.6) Ber. C 68.54 H 8.19 N 9.22 Gef. C 68.3 H 8.04 N 9.4

3-(Benzoylamino)-3-[(2,6-dimethylphenyl)carbamoyle]-2-methylacrylsäure-ethylester (13): Die Mischung von 0.70 g (2.0 mmol) **10** in 5 ml Ether und 1 ml 2N HCl wurde unter Rühren 1 h gekocht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der ölige Rückstand durch Anreiben mit Petrolether kristallisiert. Ausb. 0.60 g (78 %), Schmp. 206 °C (aus Essigester/Petrolether).

$C_{22}H_{24}N_2O_4$ (380.4) Ber. C 69.45 H 6.36 N 7.36
Gef. C 69.3 H 6.33 N 7.6 Molmasse 380 (MS)

¹⁾ Y. Ohshiro, Y. Mori, K. Komatsu und T. Agawa, J. Org. Chem. **36**, 2029 (1971).

²⁾ N-Benzoylphenylketenimin entsteht bei der Blitzpyrolyse von 4-Benzyliden-2-phenyl-5(4H)-oxazolone als instabile Zwischenstufe, C. Wentrup und W. Reicher, Helv. Chim. Acta **59**, 2615 (1976).

³⁾ O. Tsuge und K. Sakai, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 1534 (1972).

⁴⁾ W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).