

Neue Synthese und Cycloreaktionen der α -Acyl- und α -Sulfonylketenimine

Lilly Capuano*, Peter Mörsdorf und Horst Scheidt

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

Eingegangen am 3. Juni 1982

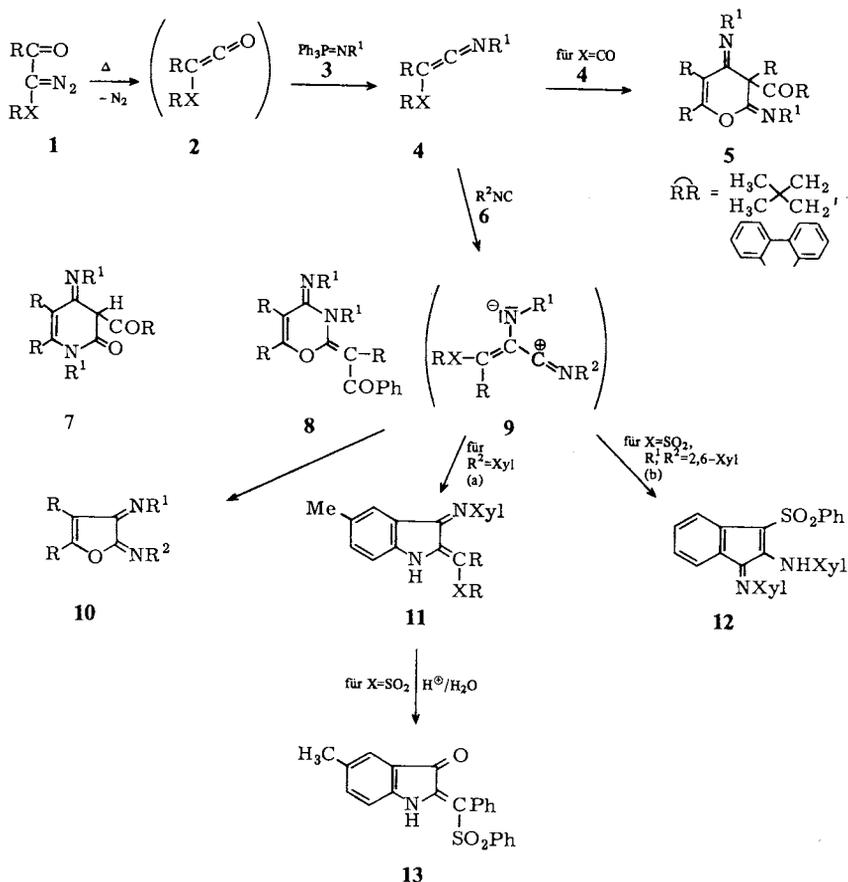
Die Titelverbindungen **4** werden durch Thermolyse der 2-Diazo-1,3-diketone bzw. 2-Diazo-2-sulfonylketone **1** mit Triphenylphosphanimiden dargestellt. Die Acylketenimine addieren Isonitrile **6** zu den noch nicht bekannten 2,3-Dihydro-2,3-diiminofuranen **10**. Dimroth-Umlagerung zu den 3-Imino-2-pyrrolon-Derivaten **15**, **16** findet nicht statt¹⁾. Diese werden ausgehend von 2-Pyrrolon erhalten. Analog **10** bilden das Imidoylketenimin **18** und das Imidoylketen **21** mit **6** das 4,5-Diimino-2-pyrrolin **19** bzw. das Isatin-2-imid **22**. Dagegen reagieren C- bzw. N-(Arylsulfonyl)ketenimine mit **6** unter Anellierung, wobei das 3-Iminoindolin **11** bzw. das 1-Iminoindene **12** gebildet werden.

A New Synthesis and Cycloreactions of α -Acyl- and α -Sulfonylketene Imines

The title compounds **4** are prepared by the thermolysis of 2-diazo-1,3-diketones and 2-diazo-2-sulfonylketones **1** with triphenylphosphane imides. Isonitriles **6** add to the acylketene imines to give the hitherto unknown 2,3-dihydro-2,3-diiminofurans **10**. Dimroth rearrangement into the 3-imino-2-pyrrolone derivatives **15**, **16** does not occur¹⁾. The latter are available from 2-pyrrolone. In analogy to **10**, the imidoylketene imine **18** and the imidoylketene **21** react with **6** to afford the 4,5-diimino-2-pyrroline **19** and the isatin 2-imide **22**, respectively. In contrast, addition of **6** to C- or N-(arylsulfonyl)ketene imines leads to anellation to give the 3-iminoindoline **11** and the 1-iminoindene **12**, respectively.

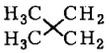
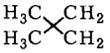
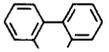
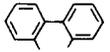
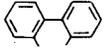
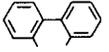
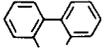
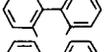
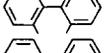
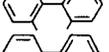
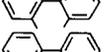
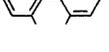
α -Acylketenimine sind bereits seit einiger Zeit bekannt²⁾, doch ist ihre Chemie, namentlich die in Analogie zu den Acylketenen¹⁾ präparativ interessante Cycloadditionsreaktivität, nur wenig untersucht worden.

Im folgenden wird eine neue, allgemein anwendbare Synthese der α -Acyl- und der bisher noch nicht bekannten α -Monosulfonylketenimine **4** durch eine erweiterte Staudinger-Meyer-Reaktion³⁾ aus Triphenylphosphanimiden **3** und Acyl- bzw. Sulfonylketenen **2** beschrieben. Bei diesem Verfahren wird **2** durch thermische Wolff-Umlagerung der 2-Diazo-1,3-diketone bzw. der 2-Diazo-2-sulfonylketone **1** in Gegenwart von **3** erzeugt. Die Ausbeuten liegen zwischen 50 und 90%. Die offenkettigen Vertreter **4a–c**, **g**, **h** sind isolierbar und unter Feuchtigkeitsausschluß stabil. Sie sind im IR-Spektrum durch eine Kumulenbande bei 2020–2055, die Acylderivate durch CO-Signale bei 1620–1638, die Sulfonylderivate durch Sulfonylbanden bei 1304–1310 und 1138–1142 cm^{-1} charakterisiert. Dagegen gehen die durch den Einbau in ein Ringsystem *s-cis*-fixierten **4d–f** leicht Diels-Alder-Dimerisierung ein; sie lassen sich aber in situ umsetzen.



Für die Dimeren wird die 2,4-Diiminopyran-Struktur 5 angenommen. In der Tat zeigen diese Verbindungen im Massenspektrum neben dem Molekülpeak noch ein starkes 4-Fragment: Durch diese Fragmentierung scheiden die formal durch Dimroth-Umlagerung möglichen 4-Imino-2-pyridone 7 aus. Andererseits spricht das IR-Spektrum des Dimeren von 4d auch gegen die 4-Imino-1,3-oxazin-Struktur 8: das Dimere zeigt neben der CO-Bande bei 1740 zwei Banden bei 1685 und 1645, von denen die erste der Iminoether-Gruppe, keine der beiden jedoch einer Amidin-Gruppe ($1590 - 1624 \text{ cm}^{-1}$)⁴⁾ zugeordnet werden kann.

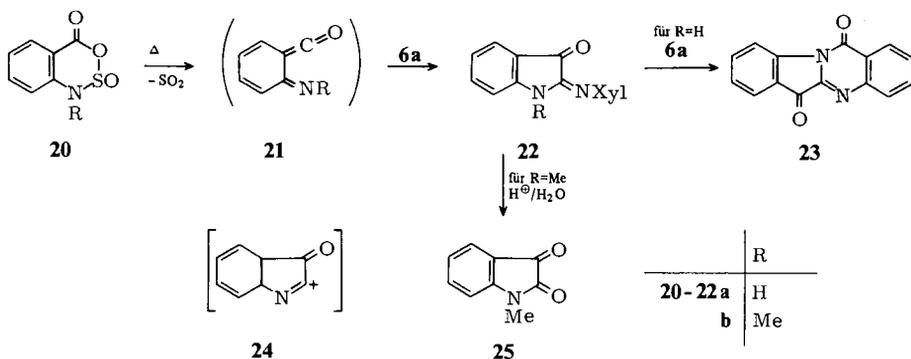
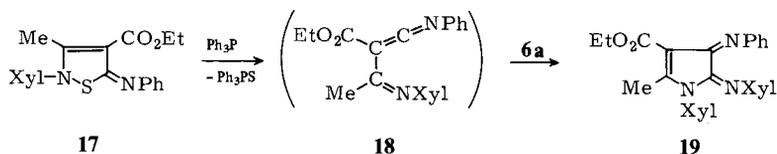
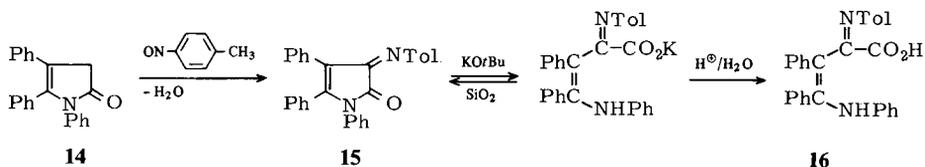
Sowohl isolierte als auch in situ erzeugte Acylketenimine addieren Isonitrile 6 zu den noch nicht beschriebenen orangefarbenen bis roten 2,3-Diiminofuranen 10 in guter bis sehr guter Ausbeute. Diese sind bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß stabil; in der Hitze aber spalten sie Isonitril ab. Die Verbindungen dieser Reihe zeigen im IR-Spektrum neben einer starken aufgespaltenen Bande um 1600 eine mittelstarke Bande zwischen 1683 und 1708 cm^{-1} , die der cyclischen Iminoethergruppe zugeordnet wird⁵⁾. Im Massenspektrum spalten sie die Bruchstücke der Cycloreversion [4] und [6] ab. Dieses Verhalten spricht gegen die isomere 3-Imino-2-pyrrolonstruktur 15 der Produkte der

	X	R(\overline{RR})		X	R(\overline{RR})	R ¹	
1, 2a	CO	Ph		4a	CO	Ph	<i>p</i> -Tol
b	CO	4-CH ₃ OC ₆ H ₄		b	CO	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	<i>p</i> -Tol
c	CO	4-ClC ₆ H ₄		c	CO	4-ClC ₆ H ₄	<i>p</i> -Tol
d	CO			d	CO		<i>p</i> -Tol
e	CO			e	CO		<i>p</i> -Tol
f	SO ₂	Ph		f	CO		2,6-Xyl
				g	SO ₂	Ph	<i>p</i> -Tol
				h	SO ₂	Ph	2,6-Xyl
	R ¹			R(\overline{RR})	R ¹	R ²	
3a	<i>p</i> -Tol			10a	Ph	<i>p</i> -Tol	2,6-Xyl
b	2,6-Xyl			b	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	<i>p</i> -Tol	2,6-Xyl
		\overline{RR}	R ¹	c	Ph	<i>p</i> -Tol	Ph
5a		<i>p</i> -Tol		d	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	<i>p</i> -Tol	Ph
b		<i>p</i> -Tol		e	Ph	<i>p</i> -Tol	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁
c		2,6-Xyl		f	4-ClC ₆ H ₄	<i>p</i> -Tol	2,6-Xyl
				g		<i>p</i> -Tol	2,6-Xyl
				h		<i>p</i> -Tol	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁
				i		<i>p</i> -Tol	Ph
				j		<i>p</i> -Tol	
				k		2,6-Xyl	2,6-Xyl
	R ²			X	R		
6a	2,6-Xyl			11a	CO	4-ClC ₆ H ₄	
b	Ph			b	SO ₂	Ph	
c	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁						
d							

Dimroth-Umlagerung. Auch ist das auf eindeutigem Weg aus 1,2,3-Triphenyl-2-pyrrolin-5-on (**14**) und 4-Nitrosotoluol dargestellte 1,4,5-Triphenyl-3-(*p*-tolylimino)-2-pyrrolon (**15**) vom isomeren **10c** verschieden: Die MS-Fragmentierung von **15** ($M - CO$) und $[PhN = CPh]$ und die basekatalysierte Ringöffnung zur 3,4-Diphenyl-2-(tolylimino)-3-butensäure **16** sowie deren Recyclisierung zu **15** an der Kieselgelsäule stehen vielmehr in Analogie zu dem schon früher beobachteten Verhalten der 2,3-Pyrroldione¹⁾ und können als Kriterien zur Unterscheidung zwischen der 2-Iminofuran- und der 2-Pyrrolonstruktur dienen.

Aus **4c** und 2,6-Xylylisocyanid (**6a**) fällt neben **10f** noch ein violettes 2-Alkyliden-3-iminoindolin **11a** an, das möglicherweise aus einer gemeinsamen acyclischen Vorstufe **9** durch Anellierung des *N*-Arylrests (Weg a) gebildet wird.

Aus dem Sulfonylketenimin **4g**, das mit Isonitrilen keinen Furanring bilden kann, wird unter analogen Bedingungen das Alkylideniminoindolin **11b** als einzig isolierbares Hauptprodukt erhalten. Für die erfolgte Anellierung spricht das Auftreten eines NH-Signals in den IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3) bei 3285 bzw. 3400 cm^{-1} und $\delta = 12.14$ bzw. 9.86. In den Massenspektren sind die Fragmente $[\text{M} - \text{RX}]$ ($\text{X} = \text{CO}$, SO_2) charakteristisch. Setzt man dagegen **4h**, das im *N*-Arylrest zwei blockierte *ortho*-Stellungen besitzt, mit Isonitril um, so erfolgt Anellierung des *C*-Arylrests (Weg b), und man erhält das 3-(Phenylsulfonyl)-2-(xylylamino)-1-(xylylimino)indin (**12**) (im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, CDCl_3 , NH-Signal bei $\delta = 8.55$).



In Erweiterung der beschriebenen Cycloaddition der Acylketenimine schien es interessant, auch das Verhalten der Imidoalketenimine und Imidoalketene gegenüber Isonitrilen zu studieren. Setzt man exemplarisch das aus 3-Methyl-5-(phenylimino)-2-xylyl-3-isothiazolin-4-carbonsäure-ethylester (**17**) in situ zugängliche Imidoalketenimin **18**⁶⁾ mit Xylylisocyanid um, so erhält man in guter Ausbeute 2-Methyl-4-(phenylimino)-1-xylyl-5-(xylylimino)-2-pyrrolin-3-carbonsäure-ethylester (**19**), dessen Konstitution aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (DMSO, CH_3 bei $\delta = 0.68$ (t), 1.98, 2.12, 2.28; CH_2 bei 3.42 (q); aromatische Signale bei 6.40–7.37 im richtigen Flächenverhältnis) hervorgeht. Dagegen führt die Reaktion des aus 1,4-Dihydro-4-oxo-3,2,1-benzoxathiazin-2-

oxid (**20a**) in situ erzeugten Ketens **21a**⁷⁾ mit Xylylisocyanid zum bekannten 6,12-Dihydro-6,12-dioxoindolo[2,1-*b*]chinazolin (**23**)⁷⁾, das als Folgeprodukt des primär gebildeten 2-Xylylimino-3-indolons (**22a**) mit überschüssigem Isonitril gebildet wird. Die Folgereaktion kann durch Substitution der 1-Stellung in **22** unterbunden werden: Die Thermolyse von **20b** in Gegenwart von Xylylisocyanid liefert das noch nicht beschriebene 1-Methyl-2-(xylylimino)-3-indolon (**22b**), dessen Struktur durch die saure Hydrolyse bereits an der Kieselsäure zu *N*-Methylisatin (**25**) bzw. spektrometrisch erwiesen ist (im IR-Spektrum CO-Bande bei 1718 cm^{-1} ; im ¹H-NMR-Spektrum NCH₃-Signal bei $\delta = 3.40$; im Massenspektrum neben [M] die Fragmente [M - CH₃]; [M - CO]; [M - **6a**] und [**24**], das auch von **23** abgespalten wird). Die Reaktion besitzt als Grundlage einer Einstufensynthese der bisher aufwendiger zugänglichen Isatin-2-imide präparatives Interesse.

Tab. 1. Die wichtigsten NMR-Daten der erstmalig hergestellten Verbindungen (δ -Werte)^{a)}

Nr.	Aromat. H	CH ₃	CH ₂	CH	NH	OH
3b	6.58 – 7.87	1.95; 1.98	–	–	–	–
4a	7.14 – 7.90	2.36	–	–	–	–
4b	6.78 – 8.00	2.38; 3.81; 3.83	–	–	–	–
4c	7.18 – 7.97	2.39	–	–	–	–
4g	7.17 – 8.09	2.40	–	–	–	–
4h	7.09 – 7.98	2.46 (6H)	–	–	–	–
5a	6.49 – 7.27	0.94; 0.98; 1.26; 1.30; 2.32 (6H)	2.02 – 3.08; 1.63	–	–	–
10a	6.82 – 7.64	2.05 (6H); 2.32	–	–	–	–
10b	6.52 – 7.59	2.30; 3.72; 3.82	–	–	–	–
10c	6.45 – 7.82	2.12/2.34	–	–	–	–
10d	6.42 – 7.74	2.12/2.34; 3.72; 3.75	–	–	–	–
10e	6.70 – 7.72	2.34	1.05 – 2.17	3.95	–	–
10f	6.40 – 7.59	2.04 (6H); 2.23/2.30	–	–	–	–
10g	6.90 – 9.49	2.06 (6H); 2.39	–	–	–	–
10h	6.86 – 9.42	2.44	1.30 – 2.20	4.10	–	–
10i	7.06 – 9.52	2.44	–	–	–	–
10j	7.00 – 9.36	2.44	–	–	–	–
10k	6.79 – 9.60	2.00 (6H); 2.21 (6H)	–	–	–	–
11a	6.04 – 7.32	1.80 (6H); 2.00	–	–	12.14	–
11b	6.14 – 8.03	1.80 (6H); 2.02	–	–	9.86	–
12	6.00 – 8.17	1.76 (6H); 2.30 (6H)	–	–	8.55	–
13	6.77 – 7.81	2.28	–	–	9.26	–
15	6.62 – 7.48	2.17/2.21	–	–	–	–
16	6.50 – 7.56	2.07	–	–	7.48	8.17
19	6.40 – 7.37	0.68 (t); 1.98; 2.12; 2.28	3.42 (q)	–	–	–
22b	6.92 – 7.92	2.09 (6H); 3.40	–	–	–	–

^{a)} **16**, **19** in DMSO; **10a** – **c**, **e**, **g**, **h** in CCl₄; alle anderen in CDCl₃.

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

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizblock nach Tottoli. – IR-Spektren: Beckman IR-4230. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A-60. – Massenspektren: Varian MAT 311.

α -Acyl- und α -Sulfonylketenimine 4. – Allgemeine Vorschrift (AV)

Die Mischung äquimolarer Mengen 2-Diazo-1,3-diketon bzw. 2-Diazo-2-sulfonylketon **1** und Triphenylphosphanimid **3** in Xylol (4 ml/mmol) wird die jeweils angegebene Zeit (bis zu beendeter Stickstoffentwicklung) auf 100 °C erhitzt. Nach Zugabe von Petrolether (1.5 ml/mmol) wird zuerst auf 0 °C gekühlt, vom ausgefallenen Triphenylphosphanoxid abfiltriert und danach einige h bei –20 °C stehengelassen, wobei **4** auskristallisiert.

3-(4-Methylphenylimino)-1,2-diphenyl-2-propen-1-on (4a): Dargestellt nach der AV aus 2.5 g (10 mmol) Dibenzoyldiazomethan (**1a**) und 3.7 g (10 mmol) *N*-(4-Methylphenyl)triphenylphosphanimid (**3a**) durch 20 min Erhitzen. Ausb. 2.7 g (86%) gelbe Kristalle, Schmp. 98 °C (aus Benzol).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}$ (311.4) Ber. C 84.86 H 5.50 N 4.50

Gef. C 84.50 H 5.61 N 4.41 Molmasse 311 (MS)

1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-3-(4-methylphenylimino)-2-propen-1-on (4b): Dargestellt nach der AV aus 5.6 g (20 mmol) Bis(4-methoxybenzoyl)diazomethan (**1b**) und 7.4 g (20 mmol) **3a** durch 20 min Erhitzen. Ausb. 6.8 g (91%) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 118 °C (aus Benzol/Benzin F 1:3).

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ (371.4) Ber. C 77.60 H 5.70 N 3.77

Gef. C 77.84 H 5.76 N 3.83 Molmasse 371 (MS)

1,2-Bis(4-chlorphenyl)-3-(4-methylphenylimino)-2-propen-1-on (4c): Dargestellt nach der AV aus 3.2 g (10 mmol) Bis(4-chlorbenzoyl)diazomethan (**1c**) und 3.7 g (10 mmol) **3a** durch 30 min Erhitzen. Ausb. 2.0 g (52%) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 100 °C (aus Toluol/Benzin F 2:3).

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NO}$ (380.3) Ber. C 69.49 H 3.98 N 3.68

Gef. C 69.55 H 3.92 N 3.62 Molmasse 379/381 (MS)

***N*-(4-Methylphenyl)-2-phenyl-2-(phenylsulfonyl)ethenimin (4g)**: Dargestellt nach der AV aus 2.9 g (10 mmol) Benzoyl(phenylsulfonyl)diazomethan (**1f**) und 3.7 g (10 mmol) **3a** durch 1 h Erhitzen. Ausb. 2.6 g (74%) cremefarbene Kristalle, Schmp. 109 °C (aus Toluol).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$ (347.4) Ber. C 72.61 H 4.93 N 4.03

Gef. C 72.90 H 4.96 N 4.02 Molmasse 347 (MS)

***N*-(2,6-Dimethylphenyl)triphenylphosphanimid (3b)**: Zu 52.4 g (0.20 mol) Triphenylphosphan in 350 ml Ether werden 30.0 g (0.20 mol) 2,6-Xylylazid in 60 ml Ether getropft. Nach beendeter Gasentwicklung und anschließend 3 h Kühlen bei 0 °C wird der Niederschlag abgesaugt. Ausb. 61.0 g (80%) cremefarbene Kristalle, Schmp. 149 °C (aus Ether).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{NP}$ (381.5) Ber. C 81.86 H 6.34 N 3.67

Gef. C 81.78 H 6.36 N 3.67 Molmasse 381 (MS)

***N*-(2,6-Dimethylphenyl)-2-phenyl-2-(phenylsulfonyl)ethenimin (4h)**: Dargestellt nach der AV aus 2.90 g (10 mmol) **1f** und 3.85 g (10 mmol) **3b** durch 1 h Erhitzen. Ausb. 2.40 g (66%) gelbe Kristalle, Schmp. 101 °C (aus Toluol/Benzin F).

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ (361.4) Ber. C 73.11 H 5.30 N 3.88 Gef. C 73.13 H 5.38 N 3.80

4',5',6',7'-Tetrahydro-4,4,6',6'-tetramethyl-2',4'-bis(4-methylphenylimino)spiro[cyclopentan-1,3'(2'H)-cyclopenta[b]pyran]-2-on (5a): Die Mischung von 1.4 g (10 mmol) 2-Diazodimedon (**1d**) und 3.7 g (10 mmol) **3a** wird in 40 ml Xylol 15 min gekocht. Nach Kühlen auf 0 °C wird von ausgefallenem Triphenylphosphanoxid abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und der

ölige Rückstand durch Anreiben mit wenig Ether kristallisiert. Ausb. 1.2 g (26%) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 182 °C (aus Essigester).

$C_{30}H_{34}N_2O_2$ (454.6) Ber. C 79.26 H 7.54 N 6.16 Gef. C 79.25 H 7.54 N 6.18

2',4'-Bis(4-methylphenylimino)spiro[phenanthren-9(10H),3'(4'H)-[2H]phenanthro[9,10-b]pyran]-10-on (5b): Die Mischung von 1.25 g (5.0 mmol) 6-Diazo-6*H*-dibenzo[*a,c*]cyclohepten-5,7-dion (**1e**) und 1.85 g (5.0 mmol) **3a** in 20 ml Xylol wird 1 h bei 100 °C erhitzt. Nach Zugabe von 4 ml Petrolether und Kühlen auf -20 °C werden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt. Ausb. 1.25 g (80%). Allmähliches Schmelzen unter Schwarzfärbung ab 265 bis 278 °C (aus Dimethylsulfoxid).

$C_{44}H_{30}N_2O_2$ (618.7) Ber. C 85.41 H 4.89 N 4.53
Gef. C 85.10 H 4.89 N 4.51 Molmasse 618 (MS)

2',4'-Bis(2,6-dimethylphenylimino)spiro[phenanthren-9(10H),3'(4'H)-[2H]phenanthro[9,10-b]pyran]-10-on (5c): Darstellung analog **5b** aus 0.74 g (3.0 mmol) **1e** und 1.14 g (3.0 mmol) **3b** in 10 ml Xylol. Nach Kühlen auf 0 °C scheiden sich 330 mg (34%) **5c** ab, Schmp. 230 °C unter Verfärbung.

$C_{46}H_{34}N_2O_2$ (646.8) Ber. C 85.42 H 5.30 N 4.33 Gef. C 85.55 H 5.53 N 4.09

2,3-Furandiimine **10**. Allgemeine Vorschrift

AV 1. *Monocyclische Vertreter 10a – f*: 10 mmol **4** und 10 mmol Isocyanid **6** werden unter Rühren in 30 – 40 ml Xylol gelöst. Am nächsten Tag wird das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft, feste Rückstände werden in Ether aufgeschlämmt und abgesaugt; ölige Rückstände werden durch Kühlen und Anreiben mit dem jeweils angebenen Lösungsmittel kristallisiert.

AV 2. *Phenanthrocondensierte Vertreter 10g – k*: Die Mischung von 2.5 g (10 mmol) **1e**, 10 mmol **3** und 10 mmol **6** wird in 50 ml Xylol 1 h bei 100 °C bis zur beendigten Stickstoffentwicklung gerührt. Wenn nicht anders vermerkt, wird auf 0 °C gekühlt und der gebildete kristalline Niederschlag abgesaugt.

N²-(2,6-Dimethylphenyl)-N³-(4-methylphenyl)-4,5-diphenyl-2,3-furandiimin (10a): Dargestellt nach der AV 1 aus 3.1 g **4a** und 1.3 g 2,6-Xylylisocyanid (**6a**). Ausb. 4.2 g (95%) rote Kristalle, Schmp. 179 °C (aus Essigester/Benzin F 4:5).

$C_{31}H_{26}N_2O$ (442.5) Ber. C 84.13 H 5.92 N 6.33
Gef. C 83.87 H 5.87 N 6.27 Molmasse 442 (MS)

N²-(2,6-Dimethylphenyl)-4,5-bis(4-methoxyphenyl)-N³-(4-methylphenyl)-2,3-furandiimin (10b): Dargestellt nach der AV 1 aus 3.7 g **4b** und 1.3 g **6a**. Ausb. 3.8 g (75%) rote Kristalle, Schmp. 153 °C (aus Essigester/Petrolether 2:3).

$C_{33}H_{30}N_2O_3$ (502.6) Ber. C 78.86 H 6.02 N 5.57
Gef. C 78.59 H 6.03 N 5.58 Molmasse 502 (MS)

N³-(4-Methylphenyl)-N²,4,5-triphenyl-2,3-furandiimin (10c): Dargestellt nach der AV 1 aus 3.1 g **4a** und 1.05 g Phenylisocyanid (**6b**). Ausb. nach Anreiben mit Essigester 2.0 g (48%) dunkelrote Kristalle, Schmp. 152 °C (aus Essigester/Petrolether 1:2).

$C_{29}H_{22}N_2O$ (414.5) Ber. C 84.03 H 5.35 N 6.76
Gef. C 83.89 H 5.31 N 6.77 Molmasse 414 (MS)

4,5-Bis(4-methoxyphenyl)-N³-(4-methylphenyl)-N²-phenyl-2,3-furandiimin (10d): Dargestellt nach der AV 1 aus 3.7 g **4b** und 1.05 g **6b**. Ausb. nach Anreiben mit Ether und Kühlen 2.9 g (61%) orangerote Kristalle, Schmp. 177 °C (aus Essigester/Ether 1:1).

$C_{31}H_{26}N_2O_3$ (474.5) Ber. C 78.46 H 5.52 N 5.90
Gef. C 78.59 H 5.62 N 5.86 Molmasse 474 (MS)

*N*²-Cyclohexyl-*N*³-(4-methylphenyl)-4,5-diphenyl-2,3-furandiimin (**10e**): Dargestellt nach der AV1 aus 3.1 g **4a** und 1.1 g Cyclohexylisocyanid (**6c**). Ausb. 2.5 g (59%) rote Kristalle, Schmp. 153 °C (aus Tetrachlormethan).

C₂₉H₂₈N₂O (420.5) Ber. C 82.82 H 6.71 N 6.66
Gef. C 83.01 H 6.81 N 6.73 Molmasse 420 (MS)

1,2-Bis(4-chlorphenyl)-2-[1,3-dihydro-3-(4-methylphenylimino)-5-methyl-2H-indol-2-yliden]ethanon (**11a**) und 4,5-Bis(4-chlorphenyl)-*N*²-(2,6-dimethylphenyl)-*N*³-(4-methylphenyl)-2,3-furandiimin (**10f**): 3.80 g **4c** werden mit 1.31 g **6a** nach der AV1 umgesetzt. Nach Anreiben mit Ether und Kühlen kristallisieren 3.7 g eines Gemisches von **10f** und **11a** aus, das abgesaugt und aus 30 ml Essigester/Petrolether (1 : 1) fraktioniert umkristallisiert wird: Die erste Fraktion beträgt 0.52 g (10%) violettes **11a**, Schmp. 221 °C (aus Chloroform).

C₃₁H₂₄Cl₂N₂O (511.4) Ber. C 72.81 H 4.73 N 5.48
11a: Gef. C 72.52 H 4.75 N 5.41 Molmasse 510/512 (MS)
10f: Gef. C 72.66 H 4.66 N 5.31 Molmasse 510/512 (MS)

Aus der Mutterlauge kristallisieren nach 1 d Kühlen auf -20 °C 2.6 g (50%) dunkelrotes **10f**, Schmp. 95 °C (aus Methylenchlorid/Ether 1 : 5).

*N*²-(2,6-Dimethylphenyl)-*N*³-(4-methylphenyl)phenanthro[9,10-*b*]furan-2,3-diimin (**10g**): Dargestellt nach der AV2 aus 2.5 g **1e**, 3.7 g **3a** und 1.3 g **6a**. Nach Zugabe von 20 ml Petrolether und Kühlen auf 0 °C Ausb. 3.3 g (75%) rote Kristalle, Schmp. 217 °C (aus Benzin F).

C₃₁H₂₄N₂O (440.5) Ber. C 84.52 H 5.49 N 6.36
Gef. C 84.43 H 5.55 N 6.19 Molmasse 440 (MS)

*N*²-Cyclohexyl-*N*³-(4-methylphenyl)phenanthro[9,10-*b*]furan-2,3-diimin (**10h**): Dargestellt nach der AV2 aus 2.5 g **1e**, 3.7 g **3a** und 1.1 g **6c**. Nach Einengen der Reaktionslösung und Kühlen auf -20 °C Ausb. 1.9 g (45%) orangefelbe Kristalle, Schmp. 167 - 168 °C (aus Toluol).

C₂₉H₂₆N₂O (418.5) Ber. C 83.22 H 6.26 N 6.69
Gef. C 83.49 H 6.13 N 6.56 Molmasse 418 (MS)

*N*³-(4-Methylphenyl)-*N*²-phenylphenanthro[9,10-*b*]furan-2,3-diimin (**10i**): Dargestellt nach der AV2 aus 2.5 g **1e**, 3.7 g **3a** und 1.05 g **6b**. Ausb. 3.8 g (92%) rote Kristalle, Schmp. 219 °C (aus Xylol).

C₂₉H₂₀N₂O (412.5) Ber. C 84.44 H 4.89 N 6.79
Gef. C 84.18 H 4.85 N 6.79 Molmasse 412 (MS)

*N*³-(4-Methylphenyl)-*N*²-(3-pyridinyl)phenanthro[9,10-*b*]furan-2,3-diimin (**10j**): Dargestellt nach der AV2 aus 2.5 g **1e**, 3.7 g **3a** und 1.05 g 3-Pyridinylisocyanid (**6d**). Es kristallisieren zunächst 0.90 g **10j**, die abgesaugt werden. Nach Einengen der Mutterlauge und Abfiltrieren von ausgefallenem Triphenylphosphanoxid werden durch Anreiben mit Ether und Kühlen noch 0.60 g erhalten (Gesamtausb. 36%). Rote Kristalle, Schmp. 211 °C (aus Toluol/Essigester 1 : 4).

C₂₈H₁₉N₃O (413.5) Ber. C 81.33 H 4.63 N 10.16
Gef. C 81.49 H 4.58 N 10.17 Molmasse 413 (MS)

*N*²,*N*³-Bis(2,6-dimethylphenyl)phenanthro[9,10-*b*]furan-2,3-diimin (**10k**): Dargestellt nach der AV2 aus 2.5 g **1e**, 3.8 g **3b** und 1.3 g **6a**. Ausb. 2.8 g (61%) rote Kristalle, Schmp. 260 °C (aus Toluol).

C₃₂H₂₆N₂O (454.5) Ber. C 84.55 H 5.77 N 6.16
Gef. C 84.50 H 5.84 N 6.13 Molmasse 454 (MS)

N-(2,6-Dimethylphenyl)-1,2-dihydro-5-methyl-2-[phenyl(phenylsulfonyl)methylen]-3H-indol-3-imin (**11b**): Zu 0.87 g (2.5 mmol) **4g** in 10 mmol Toluol werden unter Rühren 0.33 g (2.5 mmol) **6a** gegeben. Am nächsten Tag wird der gebildete Niederschlag abgesaugt und an Kieselgel/

Methylenchlorid chromatographiert. Ausb. 0.97 g (81%) orangefarbene Kristalle, Schmp. 198°C (aus Toluol).

$C_{30}H_{26}N_2O_2S$ (478.5) Ber. C 75.29 H 5.48 N 5.85
Gef. C 75.63 H 5.44 N 5.72 Molmasse 478 (MS)

1,2-Dihydro-5-methyl-2-[phenyl(phenylsulfonyl)methylen]-3H-indol-3-on (**13**): 200 mg (ca. 0.4 mmol) **11b** werden mit 10 ml Ethanol/Wasser (9:1) unter Zugabe von 2 Tropfen konz. Salzsäure 1 h gekocht. Nach Kühlen auf 0°C kristallisieren 100 mg (66%) rotes **13** aus, Schmp. 203°C.

$C_{22}H_{17}NO_3S$ (375.4) Ber. C 70.38 H 4.56 N 3.73
Gef. C 70.40 H 4.63 N 3.70 Molmasse 375 (MS)

N-(2,6-Dimethylphenyl)-1-(2,6-dimethylphenylimino)-3-(phenylsulfonyl)-1H-inden-2-amin (**12**): Zu 1.5 g (4.2 mmol) **4h** in 15 ml Toluol werden unter Rühren 0.55 g (4.2 mmol) **6a** gegeben. Am nächsten Tag wird das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. Der ölige Rückstand kristallisiert in der Kälte. Ausb. 1.73 g (83%) braunrote Kristalle, Schmp. 192°C (aus Essigester/Benzin F 1:1).

$C_{31}H_{28}N_2O_2S$ (492.6) Ber. C 75.59 H 5.73 N 5.69
Gef. C 75.59 H 5.76 N 5.61 Molmasse 492 (MS)

2-(4-Methylphenylimino)-3,4-diphenyl-4-(phenylamino)-3-butensäure (**16**): In die Mischung von 0.50 g (1.6 mmol) 1,3-Dihydro-1,4,5-triphenyl-2H-pyrrol-2-on (**14**) und 0.22 g (1.8 mmol) 4-Nitrosotoluol in 20 ml Benzol werden portionsweise 0.18 g (1.6 mmol) Kalium-*tert*-butylat eingetragen. Nach 3 h wird das gebildete blaßgelbe Kaliumsalz von **16** abgesaugt. Rohausb. 0.65 g. Von diesem werden 0.40 g in 30 ml Methanol bei 50°C gelöst. Nach Zugabe von 60 ml Wasser und verd. Salzsäure bis zur sauren Reaktion wird ausgeäthert, die ether. Phase mit Wasser gewaschen und i. Vak. eingedampft. Ausb. 0.37 g (85%) cremefarbene Kristalle, Schmp. 172°C (aus Methanol).

$C_{29}H_{24}N_2O_2$ (432.5) Ber. C 80.53 H 5.59 N 6.48
Gef. C 80.50 H 5.61 N 6.4 Molmasse 432 (MS)

1,3-Dihydro-3-(4-methylphenylimino)-1,4,5-triphenyl-2H-pyrrol-2-on (**15**)

a) Aus der ether. Mutterlauge von **16** kristallisieren beim Einengen 21 mg (3%) rote Kristalle, Schmp. 179°C (aus Essigester/Ether 1:1).

$C_{29}H_{22}N_2O$ (414.5) Ber. C 84.03 H 5.35 N 6.76
Gef. C 84.21 H 5.48 N 6.77 Molmasse 414 (MS)

b) 0.60 g (1.4 mmol) **16** werden an Kieselgel mit Essigester/Methylenchlorid (1:9) chromatographiert. Die erste rote Fraktion liefert 0.35 g (61%) **15**, IR-identisch mit dem bei a) beschriebenen.

1-(2,6-Dimethylphenyl)-5-(2,6-dimethylphenylimino)-4,5-dihydro-2-methyl-4-(phenylimino)-3-pyrrolcarbonsäure-ethylester (**19**): Zu der Lösung von 1.88 g (5.0 mmol) 2-(2,6-Dimethylphenyl)-3-methyl-5-phenylimino-3-isothiazolin-4-carbonsäure-ethylester (**17**)⁶⁾ in 20 ml Methylenchlorid werden 1.31 g (5 mmol) Triphenylphosphan gegeben. 5 min nach der Zugabe wird das Lösungsmittel i. Vak. bei 0°C abgedampft, der zurückbleibende Kristallbrei in 20 ml Petrolether aufgenommen und die vom ausgeschiedenen Triphenylphosphansulfid abfiltrierte Lösung mit 0.65 g (5 mmol) **6a** versetzt. Am nächsten Tag wird die rote Lösung zur Trockene gedampft und der harzige Rückstand durch Anreiben mit wenig Ether kristallisiert. Ausb. 0.66 g (28%) dunkelrote Kristalle, Schmp. 138°C (aus Ether/Petrolether).

$C_{30}H_{31}N_3O_2$ (465.6) Ber. C 77.39 H 6.71 N 9.03
Gef. C 77.40 H 6.68 N 8.9 Molmasse 465 (MS)

*Indolof*2,1-*b*]chinazolin-6,12-dion (**23**): Die Mischung von 1.70 g (9.3 mmol) 3,2,1-Benzoxathiazin-4(1*H*)-on-2-oxid (**20a**)⁷⁾ und 1.00 g (7.6 mmol) **6a** wird in 50 ml Benzol 2 h unter Stickstoff gekocht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird der harzige Rückstand durch Anreiben mit Ether und Kühlen auf -20°C kristallisiert. Ausb. 0.76 g (40%) gelbe Nadeln, IR-identisch mit authent. **23**.

2-(2,6-Dimethylphenylimino)-1,2-dihydro-1-methyl-3*H*-indol-3-on (**22b**): Die Mischung von 5.0 g (ca. 25 mmol) rohem 1-Methyl-3,2,1-benzoxathiazin-4(1*H*)-on-2-oxid (**20b**)⁷⁾ und 2.00 g (15.2 mmol) **6a** in 50 ml Benzol wird 2 h unter Stickstoff gekocht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird der rote ölige Rückstand an Kieselgel mit Methylenchlorid chromatographiert. Aus der roten Zone wird eine erste Fraktion gewonnen, die nach Eindampfen 0.80 g (20%) dunkelrotes **22b** liefert. Schmp. 80°C (aus Ether/*n*-Pentan 1:1).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (264.3) Ber. C 77.25 H 6.10 N 10.60
Gef. C 77.14 H 6.06 N 10.39 Molmasse 264 (MS)

Aus der zweiten Fraktion werden 0.49 g (20%) 1-Methyl-1*H*-indol-2,3-dion (**25**) erhalten, IR-identisch mit authent. **25**.

¹⁾ L. Capuano und Th. Tammer, Chem. Ber. **114**, 456 (1981); hier weitere Lit.

²⁾ R. B. Woodward und D. J. Woodman, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3169 (1966).

³⁾ H. Staudinger und J. Meyer, Helv. Chim. Acta **2**, 635 (1919).

⁴⁾ J. Fabian und M. Legrand, Bull. Soc. Chim. Fr. **1956**, 1461.

⁵⁾ D. Dolphin und A. Wick, Tabulation of Infrared Spectral Data, S. 144, John Wiley & Sons, New York 1977.

⁶⁾ J. Goerdeler, J. Haag, Ch. Lindner und R. Losch, Chem. Ber. **107**, 502 (1974).

⁷⁾ T. Kametani, T. Higa, C. Van Loc, M. Ikara, M. Koizumi und K. Fukumoto, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6186 (1976).

[174/82]