

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

116. JAHRGANG · HEFT 5 · SEITE 1691–2048

Dieses Heft wurde am 3. Mai 1983 ausgegeben.

Heterocyclische β -Enaminoester, 30¹⁾

Darstellung sowie Cycloadditions-Ringerweiterungs-Sequenz von Iminophosphoranen heterocyclischer β -Enaminoester: 6,7-Dihydrooxepine, -thiepine und 3,4-Dihydro-2*H*-thiocine

*Heinrich Wamhoff**, *Günter Haffmanns*²⁾ und *Harald Schmidt*³⁾

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 30. August 1982

Die heterocyclischen β -Enaminoester **1a–d**, **2a–c**, **5** und **6** reagieren im System Triphenylphosphan/Hexachlorethan/Triethylamin in hohen Ausbeuten zu den resonanzstabilisierten Iminophosphoranen **3a–d**, **4a–c**, **7** und **8**. Alkyljodide greifen in **3a–d** am elektronenreichen C- β an; die so erhaltenen Phosphoniumsalze **11a–h** spalten mit Alkali zu den Iminen **12a–h**. Mit Acetylen-carbonsäureestern entstehen aus **3a–d**, **4a–c**, **7** und **8** in hohen Ausbeuten in einer Cycloadditions-Ringerweiterungs-Sequenz Dihydrooxepine **14a–h**, **15a–c**, **e–g**, Dihydrothiepine **16a, b**, bzw. Dihydro-2*H*-thiocine **17a, b**. Säurekatalysierte Hydrolyse von **14c, d** ergibt die Enaminoester **19a, b**.

Heterocyclic β -Enamino Esters, 30¹⁾

Synthesis and Cycloaddition-Ring Expansion Sequence of Iminophosphoranes of Heterocyclic β -Enamino Esters: 6,7-Dihydrooxepins, -thiepins, and 3,4-Dihydro-2*H*-thiocins

The heterocyclic β -enamino esters **1a–d**, **2a–c**, **5**, and **6** react in the system triphenylphosphane/hexachloroethane/triethylamine in high yields to afford the resonance-stabilized iminophosphoranes **3a–d**, **4a–c**, **7**, and **8**. Alkyl iodides attack the electron-rich C- β in **3a–d**; the phosphonium salts **11a–h** thus obtained split with alkaline into the imines **12a–h**. With acetylenecarboxylic esters in a cycloaddition-ring expansion sequence from **3a–d**, **4a–c**, **7**, and **8** dihydrooxepins **14a–h**, **15a–c**, **e–g**, dihydrothiepins **16a, b**, and dihydro-2*H*-thiocins **17a, b**,

Chem. Ber. **116**, 1691–1707 (1983)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983

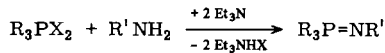
0009–2940/83/0505–1691 \$ 02.50/0

respectively, are formed in high yields. Acid-catalyzed hydrolysis of **14c, d** leads to the enamino esters **19a, b**.

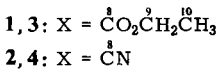
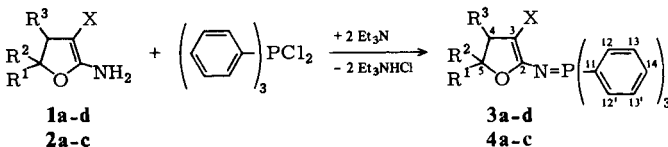
Kürzlich haben wir über Reaktionen aktivierter Dreifachbindungen mit heterocyclischen β -Enaminoestern vom Typ der 4,5-Dihydrofurane berichtet⁴⁾; dem Synthoncharakter dieser Verbindungsklasse entsprechend entstanden dabei je nach Substitution und Reaktivität der Acetylenester Furo[2,3-*b*]pyridine, Vinylcyclopropanester und auch in geringen Ausbeuten (10%) 6,7-Dihydrooxepine. Verwandte Reaktionen sind später von *Gollnick* und *Fries*⁵⁾ beschrieben worden.

I. Darstellung der Iminotriphenylphosphorane **3a–d, 4a–c, 7 und 8**

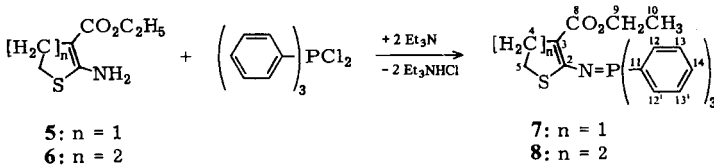
Ein bequemer und allgemein anwendbarer Weg zur Darstellung von Iminophosphoranen besteht in der Reaktion von primären Aminen mit Dihalogentriphenylphosphoranen in Gegenwart von tertiären Aminen⁶⁾.



Heterocyclische β -Enaminoester vom Typ der 4,5-Dihydrofurane (**1a–d**), der 4,5-Dihydrothiophene (**5**), des 5,6-Dihydro-4*H*-thiopyrans (**6**) sowie der Enaminonitrile **2a–c** reagieren trotz ihrer nur schwach nucleophilen 2-Aminogruppe⁷⁾ im System Triphenylphosphan/Hexachlorethan/Triethylamin⁸⁾ unter milden Bedingungen und in hohen Ausbeuten zu den Iminophosphoranen **3a–d, 4a–c, 7 und 8**.



1, 2, 3, 4	R¹	R²	R³
a	$\overset{6}{\text{C}}\text{H}_3$	$\overset{7}{\text{C}}\text{H}_3$	H
b	$\overset{6}{\text{C}}\text{H}_3$	H	$\overset{7}{\text{C}}\text{H}_3$
c	$\overset{6}{\text{C}}\text{H}_3$	H	H
d	H	H	H



Während *N*-Alkyliminophosphorane bereits beim Stehenlassen an der Luft zu Amin und Triphenylphosphanoxid zersetzt werden⁹⁾, zeigen **3a–d, 4a–c, 7 und 8** eine bemerkenswerte Stabilität, selbst in siedendem Wasser; katalytische Mengen H^+ führen hingegen zur raschen Hydrolyse im obigen Sinne¹⁰⁾.

Die Konstitutionen von **3, 4, 7 und 8** werden durch ihre ¹³C-NMR-Spektren gestützt; den ¹H-breitbandentkoppelten Spektren kann man ¹³C-³¹P-Heterokopplungen entnehmen. Da ³J_{C-P} > ²J_{C-P}¹¹⁾, sind die aromatischen C-Atome leicht zuzuordnen; durch Kopplung über das N-Atom

Tab. 1. ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **3a-d**, **4a-c**, **7** und **8** (CDCl_3 , TMS als innerer Standard; δ -Werte, J -Werte [Hz] in Klammern, * = $J_{\text{C-P}}$)

Verb.	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14
3a	166.80 d (8.6*)	80.22 d (14.3*)	42.32 t	81.91 s	27.89 q	27.89 q	168.28 s	57.88 t	14.54 q	129.80 d (100*)	133.31 dd (10.3*)	128.70 dd (12.6*)	132.30 dd (2.9*)
3b	166.32 d (8.5*)	87.97 d (12.8*)	38.86 d	78.43 d	14.80 q	14.13 q	167.39 s	57.73 t	14.61 q	129.30 d (100.7*)	132.79 dd (10.4*)	135.55 dd (12.2*)	131.87 dd (3.1*)
3c	166.98 d (8.6*)	80.59 d (14.3*)	36.80 t	75.64 d	22.00 q	—	168.94 s	58.44 t	15.02 q	130.10 d (102*)	133.74 dd (10.3*)	129.23 dd (12.6*)	132.80 dd (2.9*)
3d	166.66 d (8.5*)	80.13 d (13.4*)	29.30 t	67.29 t	—	—	167.57 s	57.94 t	14.74 q	130.53 d (100.7*)	132.79 dd (10.3*)	128.34 dd (12.2*)	131.95 dd (2.4*)
4a	168.55 d (6.7*)	56.44 d (15.9*)	41.97 t	84.01 s	27.63 q	27.63	122.73 s	—	—	128.80 d (102.5*)	132.57 dd (10.4*)	128.30 dd (12.2*)	132.12 dd (3.0*)
4b	168.84 d (6.7*)	64.59 d (14.6*)	38.80 d	79.33 d	14.74 q	14.28 q	122.71 s	—	—	128.77 d (102.6*)	132.51 dd (10.4*)	128.33 dd (12.8*)	132.04 dd (3.0*)
4c	169.41 d (6.7*)	56.40 d (15.4*)	36.19 t	76.82 d	21.38 q	—	122.64 s	—	—	128.87 d (102.0*)	132.66 dd (10.4*)	128.48 dd (12.5*)	132.71 dd (3.1*)
7	163.37 d (4.9*)	101.44 d (18.3*)	30.61 t	34.07 t	—	—	165.55 s	58.45 t	14.74 q	129.70 d (102.5*)	132.60 dd (10.4*)	128.66 dd (12.2*)	132.31 dd (3.0*)
8	154.88 s	103.05 d (17.1)	30.68 t	23.78 t	26.44 t	—	167.44 s	58.70 t	14.72 q	130.51 d (104.4*)	132.84 dd (10.4*)	128.22 dd (12.2)	131.54 dd (2.4)

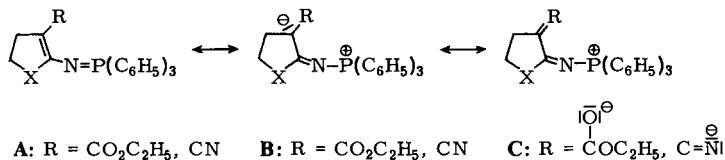
Tab. 2. UV-, IR- und ¹H-NMR-Daten der Verbindungen **3a**–**d**, **4a**–**c**, **7** und **8**

Verb.	UV ^{a)} λ _{max} [nm] (lg ε)	IR [cm ⁻¹] (KBr)	4-H	5-H	6-H	9-H	10-H	Aromaten-H	R ¹	R ²	R ³
3a	305 (3.49)	–	1638	1585	–	–	–	–	–	–	–
	272 (3.38)	–	–	–	–	4.13 q (7.0)	1.31 t (7.0)	7.25–7.85 m	1.08 s	1.08 s	–
	265 (3.31)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3b	310 (3.75)	–	1637	1578	–	–	–	–	–	–	–
	273 (3.31)	–	–	–	–	4.16 q (7.0)	1.35 t (7.0)	7.25–7.85 m	1.07 d (7.0)	–	1.05 d (7.5)
	265 (3.27)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3c	305 (3.52)	–	1635	1579	–	–	–	–	–	–	–
	274 (3.41)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	268 (3.31)	–	–	–	–	4.17 q (7.0)	1.37 t (7.0)	7.25–7.85 m	1.10 d (7.3)	–	–
3d	304 (3.47)	–	1680	1575	–	–	–	–	–	–	–
	273 (3.39)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	267 (3.35)	–	–	–	–	4.21 q (6.8)	1.40 t (6.8)	7.25–7.86 m	–	–	–
4a	287 (4.11)	2180	–	1590	–	–	–	–	–	–	–
	273 (4.23)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	267 (4.27)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
4b	290 (3.97)	2170	–	1600	–	–	–	–	–	–	–
	273 (4.08)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	267 (4.13)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
4c	285 (3.99)	2170	–	1590	–	–	–	–	–	–	–
	273 (4.11)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	267 (4.16)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
7	320 (4.15)	–	1670	1585	–	–	–	–	–	–	–
	275 (3.98)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	267 (3.98)	–	–	–	–	4.12 q (7.1)	1.27 t (7.1)	7.29–7.95 m	–	–	–
8	312 (4.15)	–	1675	1585	–	–	–	–	–	–	–
	275 (4.04)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	267 (4.02)	–	–	–	–	4.08 q (7.2)	1.13 t (7.2)	7.29–8.00 m	–	–	–

a) **3a**–**d** in CH₃OH, **4a**–**c**, **7** und **8** in CHCl₃. – b) ABX-System mit J_{AB} = 12 Hz, J_{AX} = 6.4 Hz und J_{BX} = 8.8 Hz.

hinweg sind auch die Resonanzsignale von C-2 (C- α) und C-3 (C- β) in Dubletts aufgespalten. Ähnlich den ^{13}C -NMR-Daten heterocyclischer β -Enaminoester und -nitrile¹²⁾ signalisieren die chemischen Verschiebungen eine hohe Elektronendichte am C-3 und ein carbonylähnliches Elektronendefizit am C-2. Das C-3-Signal reagiert dabei besonders auf Substituenteneinflüsse, wie z. B. durch die Natur des Heteroatoms (siehe Tab. 1).

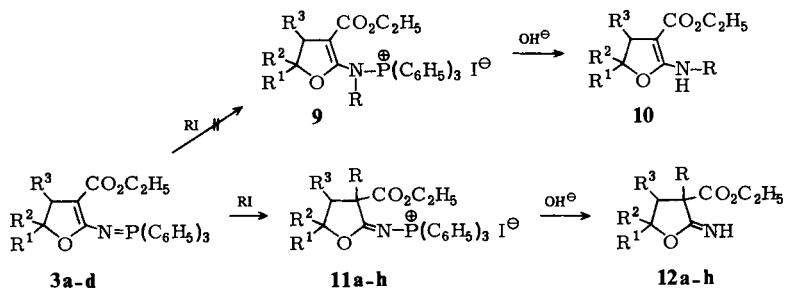
Als Konsequenz lassen sich **3**, **4**, **7**, **8** in Form mehrerer dipolarer Grenzformen **A** – **C** darstellen, d. h. das Enaminocarbonyl(nitril)-System wird nach Einführung des Triphenylphosphoranyliden-Restes erheblich erweitert und stabilisiert.



Diese Befunde werden ferner durch UV-, IR- und ^1H -NMR-Daten sinngemäß bestätigt (s. Tab. 2).

II. Reaktionen von **3a** – **d** mit Alkyljodiden

Normalerweise reagieren Iminotriphenylphosphorane mit Alkylhalogeniden zu (Alkylamino)phosphoniumsalzen, die sodann gezielt zu sekundären Aminen hydrolysierbar sind¹³⁾. Alkylierungsexperimente an **3a** – **d** führen jedoch ausschließlich zur Substitution am elektronenreichen C- β , dem nucleophilen Zentrum des erweiterten β -Enaminoester-Chromophors; dabei werden die Phosphoniumsalze **11a** – **h** gebildet. Alkalische Hydrolyse von **11a** – **h** führt zu den Iminen **12a** – **h**.

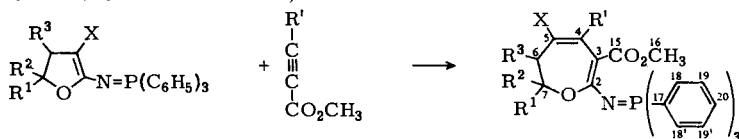


11, 12	R^1	R^2	R^3	R	11, 12	R^1	R^2	R^3	R
a	CH_3	CH_3	H	CH_3	e	CH_3	CH_3	H	C_2H_5
b	CH_3	H	CH_3	CH_3	f	CH_3	H	CH_3	C_2H_5
c	CH_3	H	H	CH_3	g	CH_3	H	H	C_2H_5
d	H	H	H	CH_3	h	H	H	H	C_2H_5

III. Cycloadditions-Ringerweiterungs-Sequenz mit Acetylen-carbonsäureestern

Wie bereits erwähnt, ergeben 2-Amino-4,5-dihydro-3-furancarbonsäure-ethylester mit Propiolester und Acetylen-carbonsäureester komplexe Produktgemische, aus

denen 6,7-Dihydrooxepine durch Chromatographie isolierbar sind⁴). Hingegen reagieren **3a–d**, **4a–c** und **7** mit Acetylcyclohexadien in eindeutiger Weise. Unter milden Reaktionsbedingungen entstehen in ausgezeichneten Ausbeuten die kristallinen, gelben Dihydrooxepine **14a–h**, **15a–c**, **e–g** und in analoger Weise die Dihydrothiopyridine **16a, b**. Aus **8** entsteht in analoger Weise das neuartige Gerüst der 3,4-Dihydro-2*H*-thiocin-5-carbonsäureester **17a, b**.



3a–d: X = CO₂C₂H₅

13a: R¹ = H

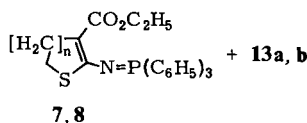
14a–h: X = ¹⁰CO₂¹¹CH₂¹²CH₃

4a–c: X = CN

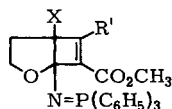
b: R¹ = CO₂CH₃

15a–c, e–g: X = ¹⁰CN

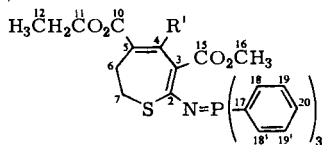
14, 15	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	14, 15	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	⁸ CH ₃	⁹ CH ₃	H	H	e	⁸ CH ₃	⁹ CH ₃	H	¹³ CO ₂ ¹⁴ CH ₃
b	⁸ CH ₃	H	⁹ CH ₃	H	f	⁸ CH ₃	H	⁹ CH ₃	¹³ CO ₂ ¹⁴ CH ₃
c	⁸ CH ₃	H	H	H	g	⁸ CH ₃	H	H	¹³ CO ₂ ¹⁴ CH ₃
d	H	H	H	H	h	H	H	H	¹³ CO ₂ ¹⁴ CH ₃



7, 8

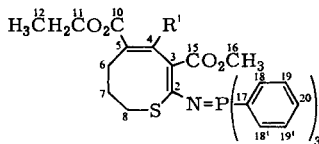


18



16a: R¹ = H

b: R¹ = ¹³CO₂¹⁴CH₃



17a: R¹ = H

b: R¹ = ¹³CO₂¹⁴CH₃

Eine gleichfalls denkbare Cycloaddition an die P=N-Gruppierung, ähnlich *Cookson* et al.¹⁴), wird nicht beobachtet, spielt jedoch bei Iminotriphenylphosphoranen heteroaromatischer β -Enaminoester eine Rolle¹⁵).

Ringerüste dieser Art entstehen in einem Cycloadditions-Ringerweiterungs-Prozeß, indem zunächst eine ionische Cycloaddition⁴) zum Bicyclus **18** erfolgt. Auch die Ringaufweitungsreaktion dürfte nicht konzentriert, sondern in mehreren Schritten erfolgen¹⁶).

Reinhoudt et al.¹⁷) sowie *Reid* et al.¹⁸) erprobten dieses Cycloadditions-Ringerweiterungs-Prinzip bereits an einfachen heterocyclischen Enaminen und Enaminolactonen und erhielten gleichfalls 7- und 8-gliedrige Heterocyclen. Im Fall der vorliegenden polyfunktionellen Iminotriphenylphosphoran-enaminoester interessierte uns jedoch die Weiterreaktion der gebildeten 7- und 8-gliedrigen Heterocyclen, z. B. zu neuartigen bicyclischen 7:6- und 8:6-Kombinationen und deren Folgeprodukte¹⁹).

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **14a-h**, **15a-c**, **e-g**, **16a, b** und **17a, b** (die Bezeichnung der C-Atome von **17a, b** stimmt nicht mit den IUPAC-Regeln überein)
(CDCl_3 , TMS als innerer Standard, δ -Werte, J -Werte [Hz] in Klammern (* = $J_{\text{C-P}}$, ** = $J_{\text{C-H}}$)

Verb.	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12
14a	170.52 d (7.3*)	99.57 d (11.3*)	143.91 dd (2.3*)	127.23 s	48.98 t	78.46 s	29.50 q	28.89 q	172.49 s	61.12 t	14.80 q
14b	171.90 d (7.3*)	89.90 d (14.9*)	136.82 d (2.3*)	119.08 s	38.43 d	77.66 d	17.58 q	12.71 q	170.95 s	59.29 t	14.05 q
14c	172.20 d (7.3*)	90.90 dd (14.8*)	138.39 dd (2.3*)	112.64 s	37.48 t	76.82 d	20.14 q	—	171.00 s	59.65 t	14.31 q
14d	173.60 d (7.3*)	90.03 dd (14.6*)	138.00 dd (2.3*)	114.11 s	30.93 t	69.03 t	—	—	170.23 s	59.71 t	14.57 q
14e	165.92 d (7.3*)	94.22 d (16.9*)	143.30 d (3.1*)	119.94 s	41.13 t	90.00 s	27.17 q	27.17 q	170.02 s	60.41 t	14.17 q
14f	167.99 d (7.3*)	91.60 d (17.4*)	139.66 d (2.9*)	120.27 s	39.95 d	78.17 d	18.12 q	12.02 q	170.90 s	60.16 t	14.21 q
14g	168.38 d (6.9*)	92.60 d (16.1*)	143.21 d (2.9*)	121.79 s	36.28 t (126.5**)	83.77 d (146.5**)	19.77 q (127.0**)	—	170.72 s	60.43 t (147.0**)	13.65 q (126.5**)
14h	169.14 d (8.0*)	92.42 d (16.1*)	142.52 d (2.9*)	122.32 s	31.11 t	74.64 t	—	—	170.29 s	60.59 t	14.14 q
15a	167.48 d (8.5*)	93.34 d (15.3*)	142.34 dd (3.0)	88.77 s	42.92 t	79.52 s	25.99 t	25.99 t	124.46 s	—	—
15b	171.40 d (8.5*)	89.96 d (14.6*)	140.49 dd (1.8*)	97.63 s	41.16 d	77.76 d	17.01 q	12.95 q	123.52 s	—	—
15c	171.21 d (8.5*)	90.47 d (15.9*)	142.04 dd (1.8*)	90.87 s	39.19 t	75.70 d	19.68 q	—	123.67 s	—	—
15e	166.10 d (7.9*)	93.00 d (16.5*)	148.14 d (3.5)	99.00 s	43.56 t	88.11 s	26.84 q	26.84 q	120.77 s	—	—
15f	168.79 d (7.3*)	90.61 d (16.5*)	146.54 s	102.31 s	40.98 d	81.79 d	16.53 q	12.43 q	119.91 s	—	—
15g	169.12 d (8.5*)	90.79 d (15.5*)	148.00 s	98.45 s	39.10 t	80.37 d	19.71 q	—	120.39 s	—	—
16a	168.77 d (5.5*)	108.75 d (20.2*)	138.51 d	121.48 s	31.92 t	33.92 t	—	—	169.01 s	59.94 t	14.27 q
16b	161.38 d (6.1*)	109.36 d (21.4*)	142.08 s	135.26 s	29.97 t	43.53 t	—	—	168.55 s	60.92 t	13.83 q
17a	159.60 s	110.26 d (18.3*)	138.88 d	123.40 s	25.57 t	22.96 t	31.53 t	—	167.93 s	59.97 t	14.39 q
17b	159.65 d (6.7*)	111.77 d (20.14*)	137.94 s	137.45 s	30.95 t	23.85 t	31.53 t	—	169.98 s	60.96 t	14.11 q

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verb.	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20
14a	—	—	169.31 s	51.50 q	127.35 d (100*)	131.49 dd (10.3*)	128.89 dd (12.8*)	121.47 dd (2.3*)
14b	—	—	168.98 s	50.71 q	128.70 d (102*)	133.30 dd (10.3*)	128.70 dd (12.6*)	132.60 dd (2.3*)
14c	—	—	169.60 s	50.89 q	129.00 d (102*)	133.30 dd (10.3*)	129.20 dd (12.6*)	132.90 dd (2.3*)
14d	—	—	168.96 s	51.60 q	128.50 d (101.6*)	133.00 dd	128.90 dd (12.8*)	132.60 dd (2.3*)
14e	169.38 s	51.94 q	167.99 s	51.09 q	129.20 d (100.7*)	133.12 dd (10.5*)	128.70 dd (12.4*)	132.50 dd (2.7*)
14f	168.23 s	51.99 q	167.75 s	51.51 q	132.02 d (102*)	132.80 dd (10.1*)	128.80 dd (12.4*)	132.50 dd (2.4)
14g	169.49 s	51.78 q (146.0**)	168.86 s	50.15 q	129.15 d (100.1*)	133.21 dd (10.2*)	129.02 dd (12.6*)	132.80 d
14h	169.02 s	51.01 q	167.90 s	52.03 q	128.60 d (101.8*)	133.04 dd (10.3*)	128.90 dd (13.2*)	132.53 dd (2.9*)
15a	—	—	168.70 s	59.28 q	128.13 d (103*)	132.63 dd (10.4*)	128.58 dd (12.2*)	132.29 d
15b	—	—	169.43 s	50.73 q	127.67 d (102.5*)	132.66 dd (10.4*)	128.72 dd (12.8*)	132.53 dd (2.4*)
15c	—	—	169.21 s	50.78 q	127.93 d (101.9*)	132.66 dd (10.4*)	128.94 dd (12.8*)	132.62 d
15e	168.76 s	52.33 q	167.73 s	51.06 q	128.75 d (103*)	132.94 dd (10.4*)	128.75 dd (12.8*)	132.48 dd (3.0*)
15f	169.51 s	52.18 q	169.12 s	50.90 q	127.73 d (103*)	132.54 dd (10.4*)	128.78 dd (12.8*)	132.68 dd (3.0*)
15g	168.59 s	52.18 q	168.21 s	50.81 q	127.86 d (103*)	132.66 dd (10.4*)	129.42 dd (12.8*)	132.60 dd (5.5*)
16a	—	—	169.95 s	51.00 q	129.61 d (105*)	133.02 dd (10.4*)	128.67 dd (12.8*)	129.61 dd (2.4*)
16b	168.51 s	51.82 q	166.15 s	50.57 q	129.42 d (103*)	133.13 dd (9.8*)	128.61 dd (12.2*)	132.51 dd (3.0*)
17a	—	—	168.72 s	51.07 q	130.13 d (103.8*)	132.96 dd (10.4*)	128.45 dd (12.8*)	131.94 dd
17b	169.16 s	52.01 q	166.83 s	50.82 q	130.57 d (102.3*)	133.36 dd (9.8*)	128.72 dd (12.2*)	132.04 dd (3.1*)

Tab. 4. UV-, IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **14a-h**, **15a-c**, **e-g**, **16a, b** und **17a, b**
 (Die Bezifferung der H-Atome von **17a, b** stimmt nicht mit den IUPAC-Regeln überein)

Verb.	UV ^{a)} λ_{max} [nm] (lg ϵ)	IR [cm^{-1}] (KBr)		$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS als innerer Standard, J -Werte [Hz] in Klammern)											Aromaten-H
		CO	CC	CN	4-H	6-H	7-H	8-H	9-H	11-H	12-H	14-H	16-H		
14a	365 (4.28)	1700	1600		8.17 s	2.58 s	—	0.87 s	0.87 s	4.16 q (7.2)	4.16 q (7.2)	—	—	3.83 s	7.33–7.93 m
14b	367 (4.42) 277 (4.07) 267 (4.10)	1695	1587		8.20 s	2.82 m	4.33 m	0.57 d (7.5)	0.80 d (7.5)	4.20 q (7.2)	4.20 q (7.2)	—	—	3.85 s	7.33–7.93 m
14c	365 (4.46) 280 (4.11) 272 (4.10)	1695	1595		8.20 s	2.61 m	4.26 d (8.2)	0.58 d (8.2)	—	4.18 q (7.2)	4.18 q (7.2)	—	—	3.85 s	7.33–7.93 m
14d	363 (4.39) 280 (4.16) 272 (4.18)	1695	1600		8.12 s	2.55 t (5.5)	3.68 t (5.5)	—	—	4.10 q (7.2)	4.10 q (7.2)	—	—	3.80 s	7.33–7.93 m
14e	350 (4.26) 275 (4.03) 260 (4.05)	1735	1570		—	2.56 s	—	0.76 s	0.76 s	4.13 q (7.3)	4.13 q (7.3)	1.22 t (7.3)	3.75 s	3.80	7.30–7.91 m
14f	385 (4.43) 270 (4.08) 275 (4.03)	1735	1570		—	2.91 m	4.18 m	0.63 d (7.0)	0.83 d (7.9)	4.15 q (7.3)	4.15 q (7.3)	1.20 t (7.3)	3.70 s	3.80 s	7.30–7.91 m
14g	350 (4.26) 270 (3.84) 260 (3.83)	1735	1580		—	2.58 m	4.17 m	0.72 d (6.4)	—	4.22 q (7.3)	4.22 q (7.3)	1.24 t (7.3)	3.80 s	3.88 s	7.30–7.91 m
14h	354 (4.23) 270 (4.00)	1730	1585		—	2.61 t (5.7)	3.66 t (5.7)	—	—	4.15 q (7.2)	4.15 q (7.2)	1.20 t (7.2)	3.75 s	3.80 s	7.30–7.91 m
15a	364 (4.42) 274 (4.05) 268 (4.02)	1650	1595	2180	7.89 s	2.40 s	—	0.87 s	0.87 s	—	—	—	—	3.76 s	7.40–7.86 m

Tab. 4 (Fortsetzung)

Verb.	UV ^a) λ_{max} [nm] (lg ϵ)	IR [cm ⁻¹] (KBr)			¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS als innerer Standard, J-Werte [Hz] in Klammern)							Aromaten-H		
		CO	CC	CN	4-H	6-H	7-H	8-H	9-H	11-H	12-H		14-H	16-H
15b	362 (4.40)	1650	1590	2180	7.79 s	2.39 q (7.0)	4.36 q (6.7)	0.52 d (6.7)	0.91 d (7.0)	—	—	—	3.78 s	7.33–7.96 m
	275 (4.09)													
	270 (4.06)													
15c	346 (4.43)	1650	1600	2180	7.91 s	2.44 d (8.0)	4.13– 4.44 m	0.54 d (6.4)	—	—	—	—	3.76 s	7.40–7.80 m
	275 (4.09)													
	267 (4.08)													
15e	372 (4.31)	1720	1590	2200	—	2.45 s	—	0.82 s	0.82 s	—	—	3.70 s	3.84 s	7.42–7.93 m
	295 (3.87)	1645												
	275 (4.29)													
15f	371 (4.39)	1720	1580	2190	—	2.62 m	4.04 m	0.63 d (7.2)	0.95 d (6.6)	—	—	3.71 s	3.84 s	7.41–7.93 m
	298 (3.93)	1645												
	275 (3.90)													
15g	368 (4.34)	1725	1580	2180	—	2.46 m ^b)	4.02 m ^b)	0.70 d (6.0)	—	—	—	3.70 s	3.83 s	7.38–7.94 m
	298 (3.94)	1675												
	275 (3.94)													
16a	383 (4.29)	1695	1605	—	7.94 s	2.85 m	2.85 m	—	—	4.17 q (7.1)	1.25 t (7.1)	—	3.72 s	7.33–7.93 m
	275 (4.02)	1675												
	267 (3.99)													
16b	355 (4.19)	1730	1585	—	—	2.47–2.92 m	—	—	—	4.15 q (7.2)	1.23 t (7.2)	3.65 s	3.72 s	7.32–8.09 m
	314 (4.07)	1710												
	276 (3.90)	1660												
17a	353 (4.20)	1720	1615	—	7.76 s	2.33– 2.83 m	1.53 m	2.33– 2.83 m	—	4.17 q (7.1)	1.27 t (7.1)	—	3.70 s	7.33–8.12 m
	275 (3.93)	1700												
	267 (3.95)													
17b	343 (4.09)	1730	1585	—	—	1.51–2.93 m	—	—	—	4.24 q (6.7)	1.25 t (6.7)	3.66 s	3.72 s	7.31–8.11 m
	309 (4.12)	1705												
	276 (3.99)	1660												

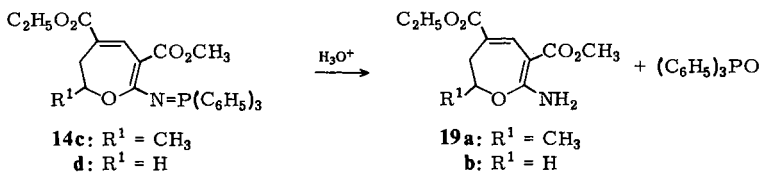
a) **14** in CH₃OH; **15**, **16** und **17** in CHCl₃. – b) ABX-System mit $J_{AB} = 16$ Hz; $J_{AX} = 6.0$ Hz und $J_{BX} = 6.0$ Hz.

Die Konstitutionen von **14a–h**, **15a–c**, **e–g**, **16a, b** und **17a, b** werden durch ihre spektroskopischen Daten sowie durch hydrolytischen Abbau bestätigt.

So erscheint in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren das vinyliche 4-H bei $\delta = 7.7–8.2$, was nur mit den Konstitutionen **14–17** in Einklang steht und durch die beiden α -ständigen elektronenziehenden Gruppen verursacht wird. Bicyclische Cyclobutene, wie **18**, lassen statt dessen Vinylsignale bei $\delta \approx 6.0$ erwarten^{17b,20} (siehe Tab. 3 und 4).

Auffallend intensiv sind in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren die Resonanzlinien für die aromatischen C-Atome. Wie im Fall von **3, 4, 7, 8** ermöglicht die Dublettaufspaltung durch P-Heterokopplung ($J_{\text{C-P}}$) eine exakte Zuordnung der einzelnen Signale. In den breitbandenkoppelten Spektren der Dihydrooxepine **14a–h**, **15a–c**, **e–g** werden C-2 und C-3 gleichfalls zu Dubletts aufgespalten und sind damit leicht zuzuordnen; das gleiche gilt in abgeschwächtem Maße für C-4. Die übrigen Signale werden wie üblich durch Multipletaufspaltung in den gekoppelten Spektren zugeordnet. Bei den Dihydrothiepinen **16a, b** und Dihydrothiocinen **17a, b** sind die Signale für C-3 im Vergleich zu den O-Analogen um ca. 20 ppm tieffeldverschoben.

Säurekatalysierte Hydrolyse von **14c, d** ergibt die bereits beschriebenen Enaminoester **19a, b**⁴⁾, deren spektroskopische und analytische Daten mit den Literaturangaben übereinstimmen.



Dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 157-G. – UV-Spektren: Cary-15 und Cary-17. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM-360 und Bruker WH-90. – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker WP-80. – MS: MS-9 und MS-30 der AEI. – Schmelzpunkte: Nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Analytische Abteilung des Instituts und Mikroanalytisches Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn.

Die Enaminoester *2-Amino-4,5-dihydro-3-furancarbonsäure-ethylester*, *2-Amino-4,5-dihydro-3-thiophencarbonsäure-ethylester* und *2-Amino-5,6-dihydro-4H-thiopyran-3-carbonsäure-ethylester* wurden nach Lit.^{21–23}) dargestellt, die *2-Amino-4,5-dihydro-3-furancarbonsäure-nitril* nach Lit.²⁴⁾

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Iminophosphorane 3a–d, 4a–c, 5 und 8: In 300 ml trockenem Acetonitril werden unter Inertgas (Argon) 100 mmol **1a–d**, **2a–c**, **5** bzw. **6** gelöst. Sodann fügt man nacheinander 31.4 g (120 mmol) Triphenylphosphan, 20.2 g (200 mmol) Triethylamin und 23.7 g (100 mmol) Hexachlorethan zu. Die Reaktion setzt unmittelbar unter Erwärmung ein, und es entsteht ein farbloser Niederschlag. Man rührt noch 10 h bei Raumtemp. weiter und arbeitet das Reaktionsgemisch anschließend ohne Inertgas auf. Das Lösungsmittel wird verdampft und der blaßgelbe Rückstand 15 min mit 100 ml heißem Toluol digeriert. Nach dem Erkalten wird vom unlöslichen Triethylammonium-chlorid abfiltriert und das Filtrat erneut eingedampft. Die anfallenden Rohprodukte werden aus Petrolether (40–60°C)/Aceton umkristallisiert. Analytische Daten siehe Tab. 5.

Tab. 5. Analytische Daten der Verbindungen 3a-d, 4a-c, 7 und 8

Verb.	Name	Ausb. (%)	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Molmasse MS	Analyse C H N
3a	4,5-Dihydro-5,5-dimethyl-2-(triphenylphosphoranylidenamino)-3-furancarbonsäure-ethylester	85	168	C ₂₇ H ₂₈ NO ₃ P (445.3)	445	Ber. 72.83 6.29 Gef. 72.80 6.18
3b	4,5-Dihydro-4,5-dimethyl-2-(triphenylphosphoranylidenamino)-3-furancarbonsäure-ethylester	80	165	C ₂₇ H ₂₈ NO ₃ P (445.3)	445	Ber. 72.83 6.29 Gef. 72.75 6.19
3c	4,5-Dihydro-5-methyl-2-(triphenylphosphoranylidenamino)-3-furancarbonsäure-ethylester	85	155	C ₂₆ H ₂₆ NO ₃ P (431.3)	431	Ber. 72.41 6.03 Gef. 72.40 6.00
3d	4,5-Dihydro-2-(triphenylphosphoranylidenamino)-3-furancarbonsäure-ethylester	85	148	C ₂₅ H ₂₄ NO ₃ P (417.3)	417	Ber. 71.96 5.75 3.36 Gef. 71.90 5.77 3.24
4a	4,5-Dihydro-5,5-dimethyl-2-(triphenylphosphoranylidenamino)-3-furancarbonitril	95	178-180	C ₂₅ H ₂₃ N ₂ OP (398.5)	398	Ber. 75.38 5.78 7.03 Gef. 75.43 5.86 6.96
4b	4,5-Dihydro-4,5-dimethyl-2-(triphenylphosphoranylidenamino)-3-furancarbonitril	70	166-168	C ₂₅ H ₂₃ N ₂ OP (398.5)	398	Ber. 75.38 5.78 7.03 Gef. 75.45 5.94 7.15
4c	4,5-Dihydro-5-methyl-2-(triphenylphosphoranylidenamino)-3-furancarbonitril	72	182-184	C ₂₄ H ₂₁ N ₂ OP (384.4)	384	Ber. 75.00 5.47 7.29 Gef. 74.38 5.49 7.07
7	4,5-Dihydro-2-(triphenylphosphoranylidenamino)-3-thiophencarbonsäure-ethylester	59	161-162	C ₂₅ H ₂₄ NO ₂ PS (433.5)	433	Ber. 69.28 5.54 3.23 Gef. 69.19 5.77 3.38
8	5,6-Dihydro-2-(triphenylphosphoranylidenamino)-4H-thiopyran-3-carbonsäure-ethylester	63	108	C ₂₆ H ₂₆ NO ₂ PS (447.5)	447	Ber. 69.80 5.82 3.13 Gef. 69.38 5.83 3.05

Tab. 6. Analytische Daten der Verbindungen 11a – h

Verb.	Name	Ausb. (%)	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Molmasse MS	Analyse C H N
11a	3,5,5-Trimethyl-2-(triphenylphosphonioimino)- -tetrahydro-3-furancarbonsäure-ethylester-iodid	75	157	$C_{28}H_{31}NO_3PI$ (587.2)	587	Ber. 57.27 5.28 2.39 Gef. 57.20 5.40 2.54
b	3,4,5-Trimethyl-2-(triphenylphosphonioimino)-	73	159	$C_{28}H_{31}NO_3PI$ (587.2)	587	Ber. 57.27 5.28 Gef. 57.25 5.36
c	3,5-Dimethyl-2-(triphenylphosphonioimino)-	71	166	$C_{27}H_{29}NO_3PI$ (573.2)	573	Ber. 56.58 5.06 Gef. 56.51 5.04
d	3-Methyl-2-(triphenylphosphonioimino)-	73	168	$C_{28}H_{27}NO_3PI$ (559.2)	559	Ber. 55.85 4.83 Gef. 55.81 4.79
e	3-Ethyl-5,5-dimethyl-2-(triphenylphosphonioimino)-	75	145	$C_{29}H_{33}NO_3PI$ (601.2)	601	Ber. 57.94 5.49 Gef. 57.85 5.37
f	3-Ethyl-4,5-dimethyl-2-(triphenylphosphonioimino)-	73	138	$C_{29}H_{33}NO_3PI$ (601.2)	601	Ber. 57.94 5.49 Gef. 57.90 5.42
g	3-Ethyl-5-methyl-2-(triphenylphosphonioimino)-	75	132	$C_{28}H_{31}NO_3PI$ (587.2)	587	Ber. 57.27 5.28 Gef. 57.25 5.21
h	3-Ethyl-2-(triphenylphosphonioimino)-	70	141	$C_{27}H_{29}NO_3PI$ (573.2)	573	Ber. 56.58 5.06 Gef. 56.53 5.01

Abweichende Aufarbeitung im Fall von 4a–c, 7 und 8: Das Reaktionsgemisch wird auf die Hälfte konzentriert und das ausgefallene Ammoniumsalz abfiltriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand in Ethanol aufgenommen. Nach kurzem Stehenlassen fallen die Produkte kristallin aus; Umkristallisation aus Ethanol.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der alkylierten Aminotriphenylphosphonium-iodide 11a–h

a) *Reaktion von 3a–d mit Methyljodid zu 11a–d:* 7.0 g (15 mmol) der Iminotriphenylphosphorane **3a–d** werden mit 20 ml (140 mmol) Methyljodid 3 h zum Rückflußsieden erhitzt. Die rote Lösung wird sodann heiß filtriert und der Filtrerrückstand mit 2 ml Chloroform gewaschen. Man versetzt das Filtrat mit 250 ml Essigsäure-ethylester und filtriert den gelblich gefärbten Niederschlag ab. Waschen des Filtrerrückstandes mit wenig Ethanol liefert ein farbloses, analysenreines Produkt.

b) *Reaktion von 3a–d mit Ethyljodid zu 11e–h:* Verläuft analog zur Darstellung von **11a–d**; man erhitzt 5 h auf 50°C.

Analytische Daten siehe Tab. 6.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der β -Iminoester 12a–h: 10 mmol **11a–h** werden in einer Lösung von 0.56 g (10 mmol) Kaliumhydroxid in 50 ml absol. Ethanol 3 h zum Rückflußsieden erhitzt. Dann wird die rote Lösung i. Vak. eingengt und der Rückstand in 100 ml Aceton aufgenommen, vom ungelösten Kaliumjodid abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Das Triphenylphosphanoxid kann nur durch sorgfältige Trennoperationen von den Iminoestern **12a–h** ähnlicher Löslichkeit separiert werden. Der größere Teil wird isoliert, indem das eingedampfte Filtrat mehrmals in 5 ml Diethylether aufgenommen, filtriert und wieder zur Trockne eingedampft wird. Anschließend wird i. Hochvak. destilliert; **12a–h** gehen dabei als farblose Öle über, die zweckmäßigerweise unter absoluten Bedingungen unter Argon aufbewahrt werden. Analytische Daten siehe Tab. 7.

Tab. 7. Analytische Daten der Verbindungen **12a–h**

Verb.	Name	Ausb. (%)	Sdp. [°C] Torr	Summenformel (Molmasse)	Mol- masse MS	Analyse		
						C	H	N
12a	2-Imino-3,5,5-trimethyl-	60	0.1/91	C ₁₀ H ₁₇ NO ₃ (199.1)	199	Ber. 60.32 Gef. 60.21	8.54 8.40	
b	2-Imino-3,4,5-trimethyl-	62	0.1/83	C ₁₀ H ₁₇ NO ₃ (199.1)	199	Ber. 60.32 Gef. 60.19	8.54 8.45	7.03 6.85
c	2-Imino-3,5-dimethyl-	63	0.01/65	C ₉ H ₁₅ NO ₃ (185.1)	185	Ber. 58.40 Gef. 58.51	8.10 8.01	
d	2-Imino-3-methyl-	60	0.4/125	C ₈ H ₁₃ NO ₃ (171.1)	171	Ber. 56.16 Gef. 55.94	7.60 7.47	
e	3-Ethyl-2-imino-5,5-dimethyl-	60	0.1/75	C ₁₁ H ₁₉ NO ₃ (213.1)	213	Ber. 61.99 Gef. 61.81	8.91 8.75	
f	3-Ethyl-2-imino-4,5-dimethyl-	60	0.1/76	C ₁₁ H ₁₉ NO ₃ (213.1)	213	Ber. 61.99 Gef. 61.85	8.91 8.78	
g	3-Ethyl-2-imino-5-methyl-	65	0.1/85	C ₁₀ H ₁₇ NO ₃ (199.1)	199	Ber. 60.32 Gef. 60.20	8.54 8.40	
h	3-Ethyl-2-imino-	65	0.4/125	C ₉ H ₁₅ NO ₃ (185.1)	185	Ber. 58.40 Gef. 58.38	8.10 8.07	

Tab. 8. Analytische Daten der Verbindungen 14a-h, 15a-c, e-g, 16a, b und 17a, b

Verb.	Name	Ausb. (%)	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Molmasse MS	Analysen C H N
14a	6,7-Dihydro-7,7-dimethyl-2-(triphenylphosphoranylidenamino)-3,5-oxepindicarbonsäure-5-ethylester-3-methylester	68	165	C ₃₁ H ₃₂ NO ₅ P (529.6)	529	Ber. 70.32 6.05 Gef. 70.30 6.04
14b	6,7-Dihydro-6,7-dimethyl-2-(triphenylphosphoranylidenamino)-3,5-oxepindicarbonsäure-5-ethylester-3-methylester	69	174	C ₃₁ H ₃₂ NO ₅ P (529.6)	529	Ber. 70.32 6.05 Gef. 70.39 6.03
14c	6,7-Dihydro-7-methyl-2-(triphenylphosphoranylidenamino)-3,5-oxepindicarbonsäure-5-ethylester-3-methylester	70	194	C ₃₀ H ₃₀ NO ₅ P (515.1)	515	Ber. 69.90 5.83 Gef. 70.04 5.86
14d	6,7-Dihydro-2-(triphenylphosphoranylidenamino)-3,5-oxepindicarbonsäure-5-ethylester-3-methylester	65	212	C ₂₉ H ₂₈ NO ₅ P (501.5)	501	Ber. 69.46 5.58 Gef. 69.25 5.65
14e	6,7-Dihydro-7,7-dimethyl-2-(triphenylphosphoranylidenamino)-3,4,5-oxepintricarbonsäure-5-ethylester-3,4-dimethylester	68	180	C ₃₃ H ₃₄ NO ₇ P (587.7)	587	Ber. 68.51 5.79 2.40 Gef. 67.46 5.86 2.36
14f	6,7-Dihydro-6,7-dimethyl-2-(triphenylphosphoranylidenamino)-3,4,5-oxepintricarbonsäure-5-ethylester-3,4-dimethylester	62	169	C ₃₃ H ₃₄ NO ₇ P (587.7)	587	Ber. 68.51 5.79 2.40 Gef. 67.39 5.73 2.44
14g	6,7-Dihydro-7-methyl-2-(triphenylphosphoranylidenamino)-3,4,5-oxepintricarbonsäure-5-ethylester-3,4-dimethylester	70	152	C ₃₂ H ₃₂ NO ₇ P (573.5)	573	Ber. 67.02 5.58 2.44 Gef. 67.34 5.57 2.53
14h	6,7-Dihydro-2-(triphenylphosphoranylidenamino)-3,4,5-oxepintricarbonsäure-5-ethylester-3,4-dimethylester	67	198	C ₃₁ H ₃₀ NO ₇ P (559.6)	559	Ber. 66.54 5.36 2.50 Gef. 66.77 5.41 2.35
15a	5-Cyan-6,7-dihydro-7,7-dimethyl-2-(triphenylphosphoranylidenamino)-3-oxepincarbonsäure-methylester	59	135	C ₂₉ H ₂₇ N ₂ O ₃ P (482.5)	482	Ber. 72.20 5.60 5.81 Gef. 72.05 6.01 5.58

Tab. 8 (Fortsetzung)

Verb.	Name	Ausb. (%)	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Molmasse MS	Analyse		
						C	H	N
15b	5-Cyan-6,7-dihydro-6,7-dimethyl-2-(triphenylphosphoranylidena- amino)-3-oxepincarbonensäure-methylester	98	179	$C_{29}H_{27}N_2O_3P$ (482.5)	482	Ber. 72.20 Gef. 70.38	5.60 6.38	5.81 5.69
15c	5-Cyan-6,7-dihydro-7-methyl-2-(triphenylphosphoranylidena- amino)-3-oxepincarbonensäure-methylester	80	215	$C_{28}H_{25}N_2O_3P$ (468.5)	468	Ber. 71.79 Gef. 71.56	5.34 5.32	5.98 5.95
15e	5-Cyan-6,7-dihydro-7,7-dimethyl-2-(triphenylphosphoranylidena- amino)-3,4-oxepindicarbonensäure-dimethylester	94	160	$C_{31}H_{29}N_2O_3P$ (540.6)	540	Ber. 68.89 Gef. 68.92	5.37 5.44	5.19 5.09
15f	5-Cyan-6,7-dihydro-6,7-dimethyl-2-(triphenylphosphoranylidena- amino)-3,4-oxepindicarbonensäure-dimethylester	66	204	$C_{31}H_{29}N_2O_3P$ (540.6)	540	Ber. 68.89 Gef. 68.92	5.37 5.48	5.19 5.32
15g	5-Cyan-6,7-dihydro-7-methyl-2-(triphenylphosphoranylidena- amino)-3,4-oxepindicarbonensäure-dimethylester	93	225-230	$C_{30}H_{27}N_2O_3P$ (526.5)	526	Ber. 68.44 Gef. 68.54	5.13 5.19	5.32 5.37
16a	6,7-Dihydro-2-(triphenylphosphoranylidena-3,5-thiopin- dicarbonensäure-5-ethylester-3-methylester	70	168	$C_{29}H_{28}NO_4PS$ (517.6)	517	Ber. 67.31 Gef. 68.12	5.42 5.84	2.70 2.76
16b	6,7-Dihydro-2-(triphenylphosphoranylidena-3,4,5-thiopintri- carbonensäure-5-ethylester-3,4-dimethylester	72	148	$C_{31}H_{30}NO_6PS$ (575.6)	575	Ber. 64.70 Gef. 64.90	5.22 5.26	2.43 2.40
17a	3,4-Dihydro-8-(triphenylphosphoranylidena-2H-thiocin-5,7- dicarbonensäure-5-ethylester-7-methylester	51	133	$C_{30}H_{30}NO_4PS$ (531.6)	531	Ber. 67.79 Gef. 67.59	5.65 5.63	2.64 1.83
17b	3,4-Dihydro-8-(triphenylphosphoranylidena-2H-thiocin-5,6,7- tricarbonensäure-5-ethylester-6,7-dimethylester	45	184	$C_{32}H_{32}NO_6PS$ (589.7)	589	Ber. 65.19 Gef. 65.18	5.48 5.51	2.37 2.40

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Dihydrooxepine 14a–h, 15a–c, e–g, der Dihydrothiepine 16a, b sowie der Dihydrothiocine 17a, b: Zu einer Lösung von 5.0 g der Iminophosphorane **3a–d**, **4a–c**, **7** und **8** in 50 ml Acetonitril fügt man in der Siedehitze die äquimolare Menge Acetylendicarbonsäure-dimethylester bzw. Propiolsäure-methylester, gelöst in 20 ml Acetonitril, langsam zu. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei tiefrot bis schwarz. Man erhitzt dann noch weitere 2 h zum Rückflusssieden, verdampft das Lösungsmittel i. Vak. und nimmt den rot-schwarzen Rückstand in Ethanol auf. Nach kurzem Stehenlassen in der Kälte oder nach Anreiben fällt ein braun-gelbes Produkt aus. Umkristallisation aus Ethanol ergibt die analysenreinen, leuchtend gelben Produkte. Analytische Daten siehe Tab. 8.

Allgemeine Vorschrift zur Hydrolyse der Iminophosphorane 14c, d: Je 1.0 g **14c** bzw. **d** wird in 1 N H_2SO_4 suspendiert und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird der Niederschlag abfiltriert und in Ethanol aufgenommen. Nach kurzem Stehenlassen in der Kälte bildet sich ein farbloser Niederschlag, der aus Ethanol umkristallisiert wird. Die erhaltenen 2-Amino-6,7-dihydrooxepin-Derivate **19a, b** stimmen in ihren physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften mit authentischen Vergleichsproben⁴⁾ überein.

- ¹⁾ 29. Mittel.: *H. Wamhoff, G. Hendriks und M. Ertas*, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 489; zugleich 5. Mittel. der Reihe: Heterocyclensynthesen mit Dichlortriphenylphosphoranen; 4. Mittel.: *H. Wamhoff und M. Ertas*, Angew. Chem. **94**, 800 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 794 (1982).
- ²⁾ Aus der Dissertation *G. Haffmanns*, Univ. Bonn 1982.
- ³⁾ Aus der Diplomarbeit *H. Schmidt*, Univ. Bonn 1975.
- ⁴⁾ *H. Wamhoff und J. Hartlapp*, Chem. Ber. **109**, 1269 (1976).
- ⁵⁾ *K. Gollnick und S. Fries*, Angew. Chem. **92**, 848, 849 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 831, 833 (1980).
- ⁶⁾ *H. Staudinger und J. Meyer*, Helv. Chim. Acta **2**, 635 (1919).
- ⁷⁾ Vgl. *H. Wamhoff*, in *R. N. Castle und S. W. Schneller* (eds.), Lectures in Heterocyclic Chemistry, Vol. V, S. 61, Heterocorporation, Orem/Utah 1980; Tetrahedron **27**, 5873 (1971).
- ⁸⁾ *R. Appel und H. Schöler*, Chem. Ber. **110**, 2382 (1977); *R. Appel*, Angew. Chem. **87**, 863 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 801 (1975); *R. Appel*, in New Synthetic Methods, Vol. 4, S. 179ff., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1979; *R. Appel und M. Halstenberg*, in *J. I. G. Cadogan* (ed.), Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis, S. 387ff., Academic Press Inc., London 1979.
- ⁹⁾ *E. W. Abel und S. A. Mucklejohn*, Phosphorus Sulfur **9**, 235 (1981), und dort zit. Lit.
- ¹⁰⁾ *M. El-Deek, E. El-Sawi und K. El-Badry*, J. Indian Chem. Soc. **57**, 1243 (1980) [Chem. Abstr. **94**, 156839g (1981)].
- ¹¹⁾ *G. A. Gray*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5092 (1973).
- ¹²⁾ *H. Wamhoff und L. Lichtenhäger*, Chem. Ber. **111**, 2813 (1978).
- ¹³⁾ *E. M. Briggs, G. W. Brown, J. Jiricny und M. F. Meidone*, Synthesis **1980**, 295.
- ¹⁴⁾ *G. W. Brown, R. C. Cookson und D. R. Stevens*, Tetrahedron Lett. **1964**, 1263; *G. W. Brown, R. C. Cookson, D. R. Stevens, T. W. C. Mack und J. Trotter*, Proc. Chem. Soc., London **1964**, 87.
- ¹⁵⁾ *H. Wamhoff und G. Haffmanns*, unveröffentlicht.
- ¹⁶⁾ *G. A. Burchtold und G. F. Uhlig*, J. Org. Chem. **28**, 1459 (1963); *F. Troxler und H. P. Weber*, Helv. Chim. Acta **57**, 750 (1974).
- ¹⁷⁾ ^{17a)} *D. N. Reinhoudt und C. G. Kouwenhoven*, Tetrahedron Lett. **1972**, 5203. – ^{17b)} *D. N. Reinhoudt und C. G. Kouwenhoven*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **92**, 865 (1973). – ^{17c)} *D. N. Reinhoudt und C. G. Kouwenhoven*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **93**, 129 (1974). – ^{17d)} *D. N. Reinhoudt und G. G. Leliveld*, Tetrahedron Lett. **1972**, 3119.
- ¹⁸⁾ *D. J. Haywood und S. T. Reid*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1977**, 2457.
- ¹⁹⁾ *H. Wamhoff und G. Haffmanns*, Chem. Ber., in Vorbereitung.
- ²⁰⁾ Vgl. *H. Günther*, NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1973.
- ²¹⁾ *F. Korte und K. Trautner*, Chem. Ber. **95**, 281 (1961).
- ²²⁾ *H. Snyder und W. Alexander*, J. Am. Chem. Soc. **70**, 217 (1948).
- ²³⁾ *F. Korte und H. Wamhoff*, Chem. Ber. **97**, 1970 (1964).
- ²⁴⁾ *Hisamitsu Seiyaku Co.* (Erf. *K. Yamazaki und T. Matsuda*), Jap.-Pat. 7205255 (15. Febr. 1972) [Chem. Abstr. **76**, 140492f (1972)]; *S. Morgenlie*, Acta Chem. Scand. **24**, 365 (1970).

[269/82]