

Chem. Ber. 119, 1095–1100 (1986)

## Carbonsäure-iminovinylester – *O*-Acylierungsprodukte der Enaminone mit Carbonsäurechloriden

Wolfgang Walter\* und Chantu Ranjan Saha

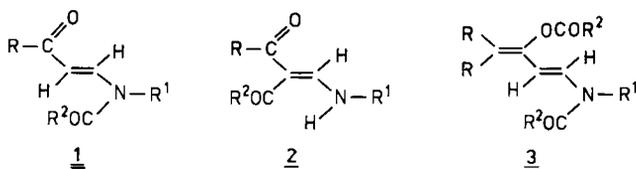
Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 30. August 1985

### Iminovinyl Carboxylates – *O*-Acyl Products of Enaminones with Acyl Chlorides

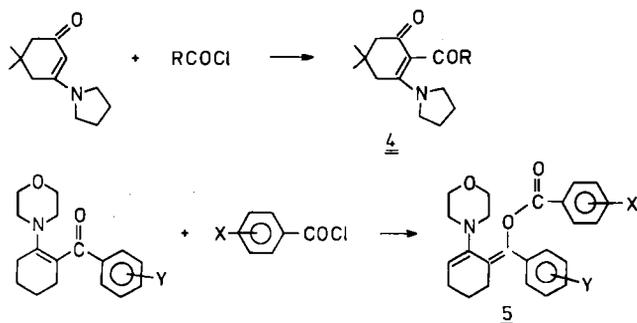
On reaction of cyclic, secondary enaminones **6** with pivaloyl or benzoyl chloride the hitherto unknown iminovinyl carboxylates **7** are obtained; with acetyl chloride the *O,N*-diacetyl compounds **8** are formed. The esters **7** are present as *E,Z* isomers.

Bei der Acylierung von primären und sekundären Enaminonen entstehen normalerweise *N*-Acylderivate<sup>1–4</sup>. Einige offenkettige sekundäre Enaminone  $O=C(R)-C=C-NR^1H$  geben bei dieser Reaktion Gemische aus *N*- und *C*-acylierten Verbindungen **1**, **2**, wenn Triethylamin als Base angewendet wird; bei der Verwendung von Pyridin entsteht in geringer Menge das *O,N*-Diacetylprodukt **3**.



Bei der Acylierung von tertiären Enaminonen wurden sowohl *C*-Acylierung zu **4**<sup>5</sup>) als auch *O*-Acylierung zu **5**<sup>6</sup>) beobachtet (Schema 1).

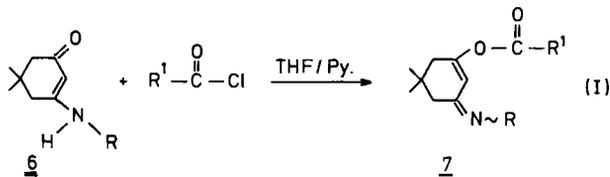
Schema 1



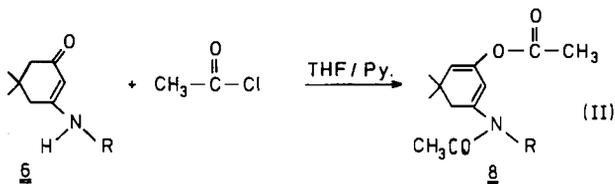
*O*-Acylierungsprodukte der sekundären Enaminone sind in der Literatur nicht beschrieben. In dieser Arbeit wird über Acylierungsreaktionen der sekundären Enaminone berichtet, bei denen stabile *O*-Acylderivate entstehen.

## Ergebnis und Diskussion

Bei der Acylierung von cyclischen sekundären Enaminonen **6** mit Pivaloyl- oder Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin entstehen die Carbonsäure-iminovinylester **7**, die *O*-Acylierungsprodukte der Enaminone (Reaktion I). Dagegen werden mit Acetylchlorid unter den gleichen Bedingungen die *O,N*-Diacetylprodukte **8** gebildet (Reaktion II).



<u>7</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>
R	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
R <sup>1</sup>	<sup>t</sup> Bu	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<sup>t</sup> Bu	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<sup>t</sup> Bu	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>



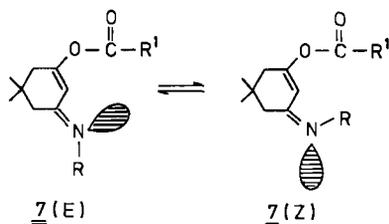
<u>6</u> , <u>8</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>
R	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>

Die Acetylierung von offenkettigen *N*-alkylsubstituierten Enaminonen  $\text{O}=\text{C}(\text{R})-\text{C}=\text{C}-\text{NRH}$  ohne zusätzliche Base, aber mit einem molaren Überschuß an Enaminon, führt zu *N*-Acylierung<sup>4)</sup>. Bei Übertragung dieser Reaktion auf das cyclische Enaminon **6d** entstand im Gegensatz zu den offenkettigen Enaminonen das entsprechende *O,N*-Diacetylprodukt **8d**. Bei der Umsetzung des primären Enaminons **6** (R = H) mit Acetyl- und Benzoylchlorid sind bisher nur die *N*-Acylderivate beobachtet worden<sup>1,2)</sup>, dagegen erhielten wir bei der Reaktion des Enaminons **6** (R = H) mit Pivaloylchlorid das *O,N*-Diacetylprodukt **9**.

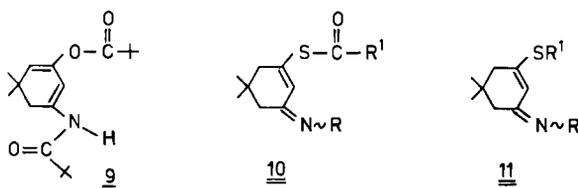
In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Carbonsäure-iminovinylester **7a–f** tritt, wie Abb. 1 am Beispiel des Pivalinsäure-5,5-dimethyl-3-(phenylimino)-1-cyclohexen-1-ylesters (**7a**) zeigt, ein doppelter Signalsatz auf; er wird verursacht durch die Isomerisierung des Arylrestes am Iminostickstoffatom gemäß Schema 2.

Die Zuordnung der <sup>1</sup>H-Signale zur *E*- bzw. *Z*-Konfiguration der Verbindungen **7a–f** konnte analog zu den Thiocarbonsäure-*S*-iminovinylestern **10**<sup>7)</sup> und (Alkylthio)enaminen **11**<sup>8)</sup> mit Hilfe von ASIS-Untersuchungen und über den Anisotropie-Effekt des am Iminostick-

Schema 2



stoffatom vorhandenen aromatischen Ringes vorgenommen werden (Tab. 1). In den IR-Spektren von **7a–f** werden die charakteristischen Absorptionsbanden der Iminogruppen ( $\nu\text{C}=\text{N}$ ) bei 1640 und der Estergruppen ( $\nu\text{O}=\text{C}-\text{O}$ ) bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  beobachtet.



Ester<sup>9)</sup> und Lactone<sup>10)</sup> lassen sich mit Lawesson-Reagenz (LR) in die entsprechenden Thioverbindungen überführen. Die Ester **7a–f** wurden mit LR umgesetzt, wobei nicht die erwarteten Thiocarbonsäure-*O*-iminovinylester **12** erhalten wurden, sondern unter Abspaltung des Acylrestes die Enaminothione **13** entstanden (Schema 3), die präparativ wesentlich besser und einfacher durch Umsetzung der Enaminone **6** mit LR darstellbar sind<sup>11)</sup>.

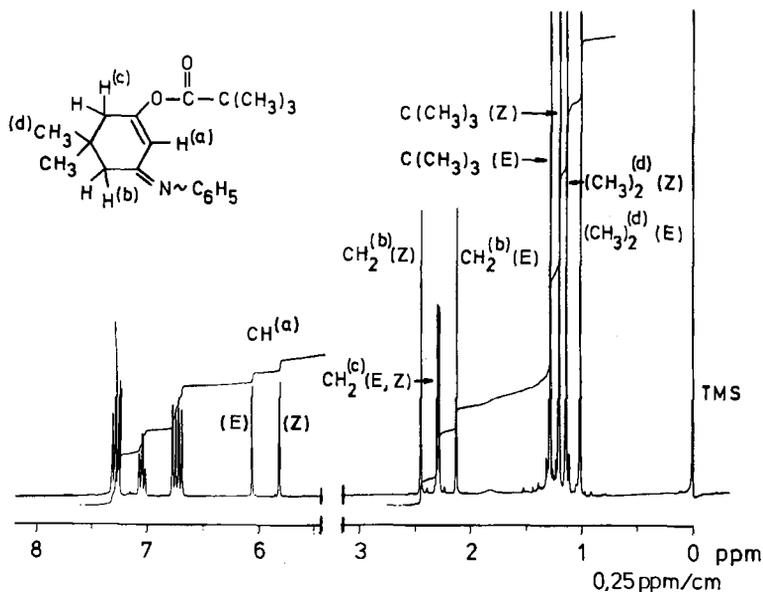
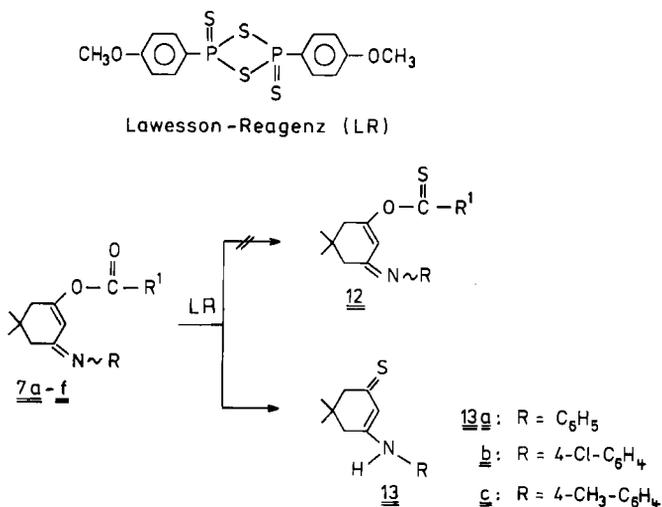
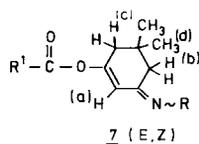


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **7a** in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur

Schema 3



Bei dem Versuch, die Carbonsäure-iminovinylester **7** aus Ethanol umzukristallisieren, wurden **7b, d-f** zu den Ausgangsverbindungen **6b, d-f** abgebaut.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte [ppm]) der Ester **7a-f** ( $J$  in Hz)

Nr.	Lösungs- mittel	R <sup>1</sup>	CH <sup>(a)</sup>		CH <sub>2</sub> <sup>(b)</sup>		CH <sub>2</sub> <sup>(c)</sup>		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>(d)</sup>		Ar-CH <sub>3</sub>
			E	Z	E	Z	E	Z	E	Z	
<b>7a</b>	CDCl <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.30	1.21	6.07 (t) <sup>4</sup> J = 1.5	5.88 (t)	2.13	2.45	2.29 (d) <sup>4</sup> J = 1.5	2.31 (d)	1.03 1.15
<b>7a</b>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.16	1.01	6.43 (t) <sup>4</sup> J = 1.2	6.19 (t)	1.97	2.43	2.15 (d) <sup>4</sup> J = 1.2	2.16 (d)	0.75 0.94
<b>7b</b>	CDCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	—	6.33 (t) <sup>4</sup> J = 1.4	6.04 (t)	2.22	2.57	2.49 (d) <sup>4</sup> J = 1.4	2.52 (d)	1.07 1.21
<b>7c</b>	CDCl <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.26	1.18	6.07 (t) <sup>4</sup> J = 1.4	5.82 (t)	1.12	2.43	2.28 (d) <sup>4</sup> J = 1.4	2.29 (d)	0.99 1.12
<b>7c</b>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.09	0.96	6.43 (t) <sup>4</sup> J = 1.4	6.19 (t)	1.93	2.37	2.09 (d) <sup>4</sup> J = 1.4	2.11 (d)	0.69 0.88
<b>7d</b>	CDCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	—	6.24 (t) <sup>4</sup> J = 1.4	5.97 (t)	2.15	2.49	2.44 (d) <sup>4</sup> J = 1.4	2.47 (d)	1.04 1.16
<b>7e</b>	CDCl <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.23	1.15	6.01 (t) <sup>4</sup> J = 1.4	5.87 (t)	2.13	2.37	2.22 (d) <sup>4</sup> J = 1.4	2.24 (d)	1.01 1.11 2.37/2.32
<b>7f</b>	CDCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	—	6.27 (t) <sup>4</sup> J = 1.4	6.04 (t)	2.21	2.49	2.45 (d) <sup>4</sup> J = 1.4	2.48 (d)	1.04 1.18 2.34/2.30

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Geräte WH 270 (270 MHz) der Fa. Bruker und T 60 (60 MHz) der Fa. Varian, entweder TMS interner Standard ( $\delta = 0$  ppm) oder CDCl<sub>3</sub> (7.26 ppm). – IR-Spektren: Geräte 297 und 399 der Fa. Perkin-Elmer, KBr-Preßling oder Film. – Schmelzpunkte: Gerät Leitz-Heiztischmikroskop, unkorrigiert.

### Carbonsäure-iminovinylester 7

*Allgemeine Vorschrift:* Zu einer Suspension von 10 mmol Enaminon 6 in 25 ml Tetrahydrofuran (absol.) werden bei 0°C unter Stickstoff 12 mmol Pyridin, gelöst in 2 ml Tetrahydrofuran, gegeben. Danach wird die Lösung von 12 mmol Säurechlorid in 5 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Der Ansatz wird bei 0°C 1 h und bei den Reaktionen mit Pivaloylchlorid weitere 5 h, bei den Reaktionen mit Benzoylchlorid weitere 4 h bei 20°C gerührt. Das ausgefallene Pyridiniumsalz wird abfiltriert und das Filtrat in 50 ml Eiswasser aufgenommen. Die wäßrige Lösung wird mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und anschließend zweimal mit Petrolether (je 30 ml) extrahiert. Die Petroletherlösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Bei –20°C kristallisierten einige der Produkte aus. Auch die nicht kristallisierten Verbindungen sind analysenrein.

*Pivalinsäure-5,5-dimethyl-3-(phenylimino)-1-cyclohexen-1-ylester (7a):* Ausb. 66%, Schmp. 61–63°C. – IR (KBr): 1745, 1650, 1625 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub> (299.4) Ber. C 76.22 H 8.42 N 4.68 Gef. C 76.19 H 8.50 N 4.70

*Benzoesäure-5,5-dimethyl-3-(phenylimino)-1-cyclohexen-1-ylester (7b):* Ausb. 32%, Öl. – IR (Film): 1725, 1640 (br), 1620 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (319.4) Ber. C 78.97 H 6.63 N 4.39 Gef. C 78.61 H 6.52 N 3.95

*Pivalinsäure-3-[4-chlorphenylimino]-5,5-dimethyl-1-cyclohexen-1-ylester (7c):* Ausb. 78%, Schmp. 82–83°C. – IR (KBr): 1742, 1645, 1622 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>ClNO<sub>2</sub> (333.8) Ber. C 68.36 H 7.25 Cl 10.62 N 4.20  
Gef. C 68.02 H 7.12 Cl 10.32 N 4.08

*Benzoesäure-3-[4-chlorphenylimino]-5,5-dimethyl-1-cyclohexen-1-ylester (7d):* Ausb. 35%, Schmp. ab 109°C (Zers.). – IR (KBr): 1738, 1640, 1620 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>ClNO<sub>2</sub> (353.8) Ber. C 71.28 H 5.70 Cl 10.02 N 3.96  
Gef. C 71.58 H 5.84 Cl 9.85 N 3.86

*Pivalinsäure-5,5-dimethyl-3-[4-methylphenylimino]-1-cyclohexen-1-ylester (7e):* Ausb. 48%, Öl. – IR (Film): 1738, 1640 (br), 1620 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub> (313.4) Ber. C 76.68 H 8.68 N 4.47 Gef. C 76.58 H 8.48 N 5.39

*Benzoesäure-5,5-dimethyl-3-[4-methylphenylimino]-1-cyclohexen-1-ylester (7f):* Ausb. 26%, Schmp. 80–81°C. – IR (KBr): 1735, 1645 (br), 1615 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub> (333.4) Ber. C 79.25 H 6.95 N 4.20 Gef. C 78.95 H 6.83 N 3.84

### O,N-Diacyllderivate 8

*Allgemeine Vorschrift:* Analog zu den Estern 7. Es wird die zweifache molare Menge Acetylchlorid und Pyridin eingesetzt und 1 h bei 0°C und weitere 2 h bei 20°C gerührt.

*Essigsäure-5-(acetylphenylamino)-3,3-dimethyl-1,5-cyclohexadien-1-ylester (8a):* Ausb. 59%, Öl. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.68$  (m, CH=C–N), 5.33 (d, CH=C–O), 2.35 (d, CH<sub>2</sub>), 2.13 (s, CH<sub>3</sub>CON), 2.13 (s, CH<sub>3</sub>), 1.13 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). – IR (Film): 1755, 1660 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub> (299.3) Ber. C 72.22 H 7.07 N 4.68 Gef. C 71.87 H 6.94 N 4.45

*Essigsäure-5-[acetyl(4-chlorphenyl)amino]-3,3-dimethyl-1,5-cyclohexadien-1-ylester (8b)*: Ausb. 56%, Öl. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.62$  (m,  $\text{CH}=\text{C}-\text{N}$ ), 5.35 (d,  $\text{CH}=\text{C}-\text{O}$ ), 2.33 (d,  $\text{CH}_2$ ), 2.13 (s,  $\text{CH}_3\text{CON}$ ), 2.07 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.12 (s,  $(\text{CH}_3)_2$ ). — IR (Film): 1760, 1665  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ClNO}_3$  (333.8) Ber. C 64.77 H 6.04 Cl 10.62 N 4.20  
Gef. C 64.32 H 5.90 Cl 9.12 N 4.07

*Essigsäure-5-[acetyl(4-methylphenyl)amino]-3,3-dimethyl-1,5-cyclohexadien-1-ylester (8c)*: Ausb. 56%, Öl. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.52$  (m,  $\text{CH}=\text{C}-\text{N}$ ), 5.12 (d,  $\text{CH}=\text{C}-\text{O}$ ), 2.34 (s,  $\text{Ar-CH}_3$ ), 2.31 (d,  $\text{CH}_2$ ), 2.10 (s,  $\text{CH}_3\text{CON}$ ), 2.08 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.03 (s,  $(\text{CH}_3)_2$ ). — IR (Film): 1750, 1655  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_3$  (313.4) Ber. C 72.82 H 7.40 N 4.47 Gef. C 72.48 H 7.02 N 4.32

*Essigsäure-5-(acetylmethylamino)-3,3-dimethyl-1,5-cyclohexadien-1-ylester (8d)*: Ausb. 30%, Öl. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.44$  (m,  $\text{CH}=\text{C}-\text{N}$ ), 5.16 (d,  $\text{CH}=\text{C}-\text{O}$ ), 2.87 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 2.16 (d,  $\text{CH}_2$ ), 2.03 (s,  $\text{CH}_3\text{CON}$ ), 1.88 (s,  $\text{CH}_3$ ), 0.97 (s,  $(\text{CH}_3)_2$ ). — IR (Film): 1762, 1660  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_3$  (237.3) Ber. C 65.80 H 8.07 N 5.90 Gef. C 65.12 H 7.85 N 5.58

*Pivalinsäure-3,3-dimethyl-5-(pivaloylamino)-1,5-cyclohexadien-1-ylester (9)*: Ausb. 76%, Schmp. 198–201°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.64$  (s,  $\text{NH}$ ), 6.36 (m,  $\text{CH}=\text{C}-\text{N}$ ), 5.0 (d,  $\text{CH}=\text{C}-\text{O}$ ), 2.22 (d,  $\text{CH}_2$ ), 1.21 (s,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ), 1.07 (s,  $(\text{CH}_3)_2$ ). — IR (KBr): 3380, 1755, 1650  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NO}_3$  (307.4) Ber. C 70.32 H 9.51 N 4.56 Gef. C 70.48 H 9.53 N 4.61

**8d** (Reaktion gemäß allgemeiner Vorschrift, jedoch ohne Base): Zu einer Suspension von 10 mmol Enaminon **6d** in 40 ml absol. Ether werden bei 20°C 5.0 mmol Acetylchlorid auf einmal gegeben. Es wird 3 h weitergerührt, danach der Niederschlag abfiltriert, die Etherlösung mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Ausb. 11%.

### Enaminothione 13

Zur Lösung von 5.0 mmol Ester **7** in 50 ml 1,2-Dimethoxyethan werden 5.0 mmol Lawesson-Reagenz (LR) gegeben. Danach wird 4 h bei 20°C gerührt. Es konnte keine vollständige Umsetzung erreicht werden. Die Reaktionsmischung wird in 100 ml Eiswasser gegossen, mit 2 N NaOH neutralisiert und mit Ether dreimal (je 50 ml) extrahiert. Nach Trocknen der Etherphase mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel bei möglichst niedriger Temperatur abgezogen. Das erhaltene Produkt wird säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Laufmittel Essigester/Petrolether 1:1). Die Ausbeuten liegen zwischen 12 und 20%. Die spektroskopischen Daten der dargestellten Enaminothione stimmen mit den Literaturangaben<sup>11)</sup> überein.

<sup>1)</sup> D. L. Ostercamp, *J. Org. Chem.* **35**, 1632 (1970).

<sup>2)</sup> K. Ramalingham, M. Balasubramanian und V. Baliah, *Indian J. Chem.* **10**, 62 (1972).

<sup>3)</sup> R. Shabana, J. B. Rasmussen und S.-O. Lawesson, *Tetrahedron* **37**, 1819 (1981).

<sup>4)</sup> L. Kozerski, *Tetrahedron* **32**, 1299 (1976).

<sup>5)</sup> G. H. Alt und A. J. Speziale, *J. Org. Chem.* **29**, 798 (1964).

<sup>6)</sup> R. Helmers, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 1905.

<sup>7)</sup> W. Walter und C. R. Saha, *Phosphorus Sulfur* **20**, 149 (1984).

<sup>8)</sup> W. Walter und C. R. Saha, *Phosphorus Sulfur* **17**, 367 (1983).

<sup>9)</sup> B. S. Pedersen, S. Scheibye, K. Clausen und S.-O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **87**, 293 (1978).

<sup>10)</sup> J. Scheibye, J. Kristensen und S.-O. Lawesson, *Tetrahedron* **35**, 1339 (1979).

<sup>11)</sup> W. Walter und T. Proll, *Synthesis* **1979**, 941.

[197/85]