

90. Ringschlussreaktionen von 1-(2-Aminophenyl)-1-phenyl-äthylenen durch Kondensation mit Phosgen

von F. Künzle und J. Schmutz

Forschungsinstitut Dr. A. Wander AG, Bern

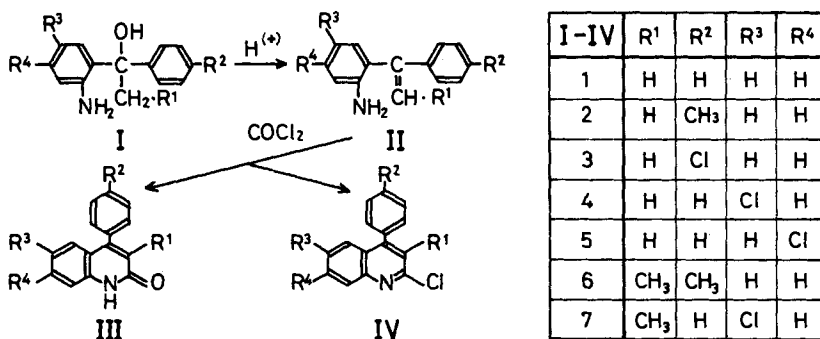
(25. III. 70)

Summary. Cyclization of 1-(2-aminophenyl)-1-phenyl-ethylenes or 1-(2-aminophenyl)-1-phenyl-propenes (II) by condensation with phosgene led to 4-phenyl-carbostyrils (III) or 2-chloro-4-phenyl-quinolines (IV). Similarly, thiophosgene afforded 4-phenyl-thiocarbostyril.

Treatment of 1-(2-aminophenyl)-2-methyl-1-*p*-tolyl-propene (VII) with phosgene led to the corresponding isocyanate IX, which cyclized in the presence of aluminum chloride with loss of a methyl group to 3-methyl-4-*p*-tolyl-carbostyril (III-6). However, 1-(2-aminophenyl)-2-methyl-1-phenyl-propene (VIII) treated with phosgene gave the isocyanate XI and 3-phenyl-3-isopropenyl-oxindole (X). Cyclization of the isocyanate XI with aluminium chloride led simultaneously to 3-methyl-4-phenyl-carbostyril (XIV), and with migration of a methyl group to 3-methylene-4-methyl-4-phenyl-3,4-dihydro-carbostyril (XV).

1,1-Diphenyläthylene reagieren mit Isocyanaten unter elektrophilem Angriff der Isocyanatgruppe an der Doppelbindung zu β -Phenylzimtsäureamiden [1]. Die Reaktion verläuft ohne Katalysator und je nach Reaktivität der Partner schon bei niedriger Temperatur oder erst beim Erhitzen. Eine analoge intramolekulare Reaktion ist für das 2-Isocyanato-*cis*-stilben bekannt, das sich durch Erhitzen mit AlCl_3 in *o*-Dichlorbenzol zu 3-Benzyliden-2-indolon cyclisieren liess [2].

Wir berichten nun über Cyclisierungen von 1-(2-Aminophenyl)-1-phenyl-äthylenen II mit Phosgen und Thiophosgen. Die Äthylene II erhielt man in guter Ausbeute durch Dehydratisierung der Carbinole I mit verdünnter Schwefelsäure [3] [4]. Nach mehrstündiger Reaktion von 1-(2-Aminophenyl)-1-phenyl-äthylen (II-1) mit Phos-



gen in siedendem Toluol wurde kein Isocyanat, sondern in über 88-proz. Ausbeute das 2-Chlor-4-phenyl-chinolin (IV-1) isoliert, dessen Konstitution sich durch direkten Vergleich mit einem authentischen Präparat [5] ergab.

Bei kürzerer Reaktionszeit erhielt man aus den Äthylenen II-4, II-6, und II-7 neben den erwähnten 2-Chlorchinolin-Derivaten IV kleinere Mengen der entspre-

chenden Carbostyrile III-4 [6], III-6 und III-7, die infolge ihrer Schwerlöslichkeit gut abgetrennt werden konnten. Analog ergab das 1-(2-Aminophenyl)-1-phenyl-äthylen (II-1) mit Thiophosgen das noch unbekannte 4-Phenylthiocarbostyryl, welches zum Vergleich durch Schwefelung von 4-Phenylcarbostyryl (III-1) mit P_2S_5 /Pyridin synthetisiert wurde.

Die Carbostyrile III zeigen im Bereich von $1640\text{--}1655\text{ cm}^{-1}$ in KBr eine starke CO-Bande und liegen somit in der Lactamform vor. Das 4-Phenylthiocarbostyryl besitzt in Chloroform bei 3380 cm^{-1} eine scharfe NH-Bande, was für die Thiolactamform spricht.

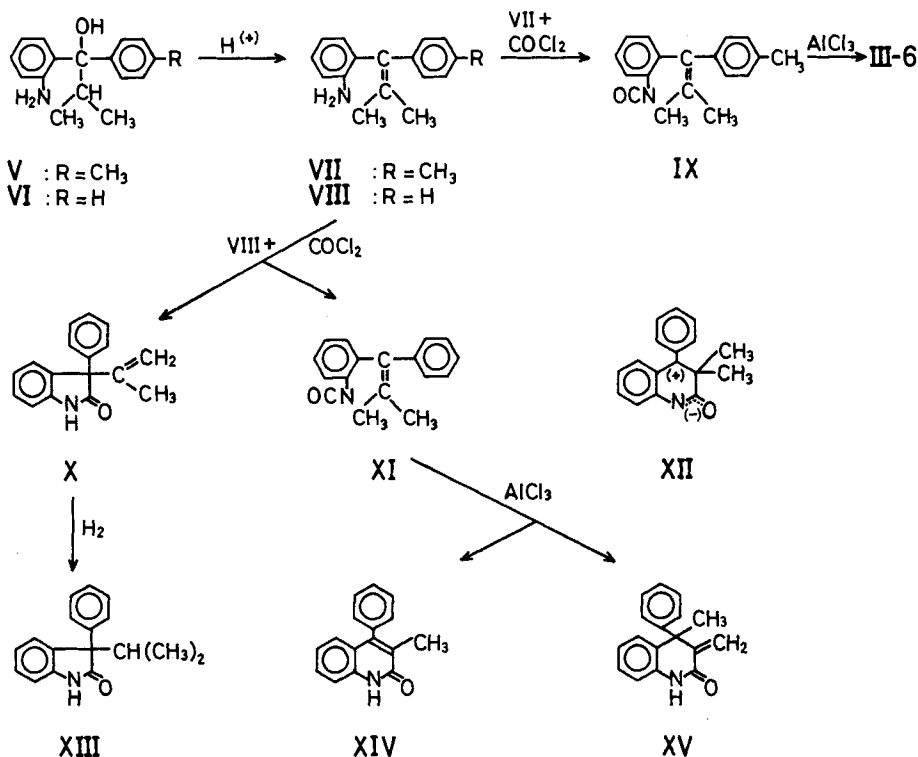
Obwohl bei dieser Methode die Ausbeuten an 2-Chlor-4-phenyl-chinolin IV sehr gut sind, wird ihre Anwendbarkeit eingeschränkt durch die schwere Zugänglichkeit der 1-(2-Aminophenyl)-1-phenyl-äthylene II. Dieselben Chinolin-Derivate sind durch Cyclisierung von 2-Acylamino-benzophenonen (*Camps*-Synthese) [7] leichter zu erhalten.

Wir untersuchten ebenfalls die Reaktion der 2,2-di-methylsubstituierten 1,1-Diphenyläthylene VII und VIII mit Phosgen. Aus VII erhielt man das ölige Isocyanat IX ($\nu_{\text{NCO}} 2240\text{ cm}^{-1}$ in CCl_4), das mit Anilin ein kristallisiertes Harnstoff-Derivat gab. Durch Cyclisierung von IX mit AlCl_3 in *o*-Dichlorbenzol wurde unter Eliminierung einer Methylgruppe das oben beschriebene 3-Methyl-4-*p*-tolyl-carbostyryl (III-6) erhalten; die Mutterlaugenrückstände enthielten wahrscheinlich weitere Cyclisierungsprodukte (siehe unten).

Im Gegensatz dazu gab die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes aus VIII und Phosgen relativ wenig Isocyanat XI ($\nu_{\text{NCO}} 2250\text{ cm}^{-1}$ in CCl_4), das ebenfalls als Phenylharnstoff-Derivat charakterisiert wurde. Als Hauptprodukt erhielt man eine Verbindung $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}$ vom Smp. $163\text{--}165^\circ$. In dieser Verbindung konnten IR.- und NMR.-spektroskopisch eine Isopropenyl- und eine γ -Lactam-Gruppierung nachgewiesen werden: Banden bei 910 und 1635 cm^{-1} , Dublett bei 5 ppm ($>\text{C}=\text{CH}_2$), Singlett bei $1,75\text{ ppm}$ ($-\text{CH}_3$), und Bande bei 1705 cm^{-1} , NH-Proton bei $9,55\text{ ppm}$. Diese analytischen Befunde sind mit der Struktur des 3-Phenyl-3-isopropenyl-oxindols (X) vereinbar. In Bestätigung dieser Annahme ergab die katalytische Hydrierung der neuen Verbindung das Dihydroderivat XIII ($\geq\text{CH}$ Quartett bei $2,95\text{ ppm}$; $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ Quartett bei $0,85\text{ ppm}$), dessen Konstitution durch Synthese aus 3-Phenylloxindol [8] und Isopropyljodid bewiesen wurde.

Das aus dem Amin VIII mit Phosgen gebildete Isocyanat XI wird somit unter den angewandten Reaktionsbedingungen zum grossen Teil zum Oxindol X cyclisiert. Das unterschiedliche Verhalten des Isocyanates IX dürfte auf den Effekt der *para*-ständigen Methylgruppe zurückzuführen sein.

Die Cyclisierung des Isocyanates XI mit AlCl_3 in *o*-Dichlorbenzol führte zu einem Gemisch zweier Verbindungen zu ungefähr gleichen Teilen. Die eine erwies sich als 3-Methyl-4-phenyl-carbostyryl (XIV) [9] und ist somit, analog der Cyclisierung des Isocyanates IX zu III-6, unter Eliminierung einer Methylgruppe entstanden. Die zweite Verbindung, vom Smp. $149\text{--}150^\circ$ und der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}$, ist ohne Verlust einer Methylgruppe entstanden. Die IR.- und NMR.-spektroskopischen Befunde sprachen für ein Carbostyryl-Derivat (CO-Absorption bei 1670 cm^{-1}) mit einer Methylengruppe (Banden bei 905 und 1625 cm^{-1} , Dublett bei $5,60\text{ ppm}$). Die Verbindung erwies sich als identisch mit dem von uns kürzlich synthetisierten 3-Methylen-4-



methyl-4-phenyl-3,4-dihydro-carbostyryl (XV) [10]. Bei der Cyclisierung des Isoncyanates XI mit AlCl_3 erfolgt der elektrophile Angriff wohl am C(2)-Atom der Äthylengruppe unter Ausbildung von XII, das sich durch Elimination oder Wanderung einer Methylgruppe zu XIV bzw. XV stabilisiert. Die Äthylengruppe verhindert somit eine intramolekulare Substitution am Benzolring, die zu einem Morphanthridin-Derivat führen würde (vgl. [4]).

Experimenteller Teil

Allgemeines. – Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Hr. A. Egli) ausgeführt. – Die Smp. sind auf dem Kofler-Block bestimmt. – Die Aufnahme und Interpretation der Spektren verdanken wir Hrn. Dr. W. Michaelis. IR.-Spektren wurden in KBr auf einem Perkin-Elmer-Gerät PE 21, NMR.-Spektren in CDCl_3 (interner Standard Tetramethylsilan) mit einem Varian-Kernresonanzspektrographen A-60 A aufgenommen. – Übliche Aufarbeitung bedeutet: organische Phase mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und Filtrat im Vakuum abgedampft. – Lösungsmittel-Abkürzungen: Ae = Äther; Alk = 95-proz. Äthanol; An = Aceton; Bz = Benzol; Chf = Chloroform; Me = Methanol; Pe = Petroläther.

1-(2-Aminophenyl)-1-(4-Tolyl)-propanol (I-6): Zu einer Grignard-Lösung, hergestellt aus 68,4 g (0,4 Mol) *p*-Bromtoluol und 10,2 g (0,42 At) Mg in 300 ml abs. Ae, wurden unter Rühren und Eiskühlung 14,9 g (0,1 Mol) *o*-Aminopropiophenon in 150 ml abs. Ae getropft. Nach 6 Std. Kochen unter Rückfluss wurde das Gemisch mit einer $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung und Eis zersetzt, die Ae-Phase abgetrennt und die wässrige Phase nochmals mit Ae ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschenen Ae-Auszüge schüttelte man mit verd. HCl aus, stellte die sauren Auszüge mit konz. Ammoniaklösung alkalisch und schüttelte mit Ae aus. Nach üblicher Aufarbeitung gab die organi-

sche Phase 24,3 g Öl, das in An mit Maleinsäure umgesetzt wurde; aus An-Ae farblose Kristalle, Smp. 116–117°.

$C_{20}H_{23}NO_6$ (357,4) Ber. C 67,2 H 6,5 N 3,9% Gef. C 67,2 H 6,6 N 3,8%

1-(2-Aminophenyl)-1-(4-tolyl)-propylen (II-6): 24 g rohes Carbinol I-6 wurden mit 170 ml 35-proz. (Gew.) Schwefelsäure 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Darauf verdünnte man mit Wasser, stellte mit konz. Ammoniaklösung alkalisch und schüttelte mit Ae aus. Die übliche Aufarbeitung ergab 18,5 g (83,3%) II-6 (ca. 85% *cis*/15% *trans*-Isomerengemisch, gas-chromatographisch bestimmt) als Öl, Sdp. 115–119°/0,03 Torr.

$C_{16}H_{17}N$ (223,3) Ber. C 86,1 H 7,7 N 6,3% Gef. C 86,1 H 7,7 N 6,2%

1-Phenyl-1-(2-amino-5-chlor-phenyl)-propylen (II-7): Zu einer Grignard-Lösung aus 165 g (1,06 Mol) Äthyljodid und 27,5 g (1,13 At) Mg in 450 ml abs. Ae wurden unter Rühren und Eiskühlung 51 g (0,22 Mol) 2-Amino-5-chlor-benzophenon [11] in 600 ml abs. Ae getropft und anschließend 4 Std. unter Rückfluss erwärmt. Die Aufarbeitung analog I-6 gab 54,5 g rohes Carbinol I-7, das in 450 ml 35-proz. (Gew.) Schwefelsäure 1 Std. unter Rückfluss erhitzt wurde. Aufarbeitung analog II-6 gab 45,3 g gelbes Öl, Sdp. 130–140°/0,07 Torr. Aus Ae-Pe erhielt man 33 g II-7 in Kristallen vom Smp. 59–68° (*cis/trans*-Isomerengemisch: 67 und 33%); durch fraktionierte Kristallisation einer Probe aus Ae-Pe erhielt man Kristalle vom Smp. 71–72°, die noch ca. 7% des zweiten Isomeren enthielten.

$C_{15}H_{14}ClN$ (243,7) Ber. C 73,9 H 5,8 N 5,7% Gef. C 73,9 H 5,8 N 5,8%

2-Chlor-4-phenyl-chinolin (IV-1): Zu 81 ml einer 20-proz. Phosgenlösung in Toluol tropfte man unter Kühlen und Rühren 13,5 g Amin II-1 [3] in 100 ml abs. Toluol und erhitze dann unter Rühren und Einleiten von Phosgen langsam zum Rückfluss. Zuerst entstand eine farblose Fällung, die langsam wieder verschwand. Die klar gewordene Lösung wurde noch 1,5 Std. unter Einleiten von Phosgen erhitzt. Darauf wurde das überschüssige Phosgen mit CO_2 abgetrieben und das Toluol abdestilliert. Der Rückstand gab 15,2 g farbloses, dickflüssiges Öl, Sdp. 125–135°/0,07 Torr; aus Me 14,6 g (88,2%) IV-1 in Kristallen vom Smp. 89–90°; nach Misch-Smp. und IR.-Spektrum identisch mit authentischem IV-1 [5].

$C_{15}H_{10}ClN$ Ber. C 75,2 H 4,2 Cl 14,8 N 5,8%
(239,7) Gef. „ 75,3 „ 4,2 „ 14,6 „ 6,1%

2-Chlor-4-p-tolyl-chinolin (IV-2): 12,2 g Amin II-2 [4] wurden in 100 ml abs. Toluol mit 100 ml einer 20-proz. Phosgenlösung in Toluol analog IV-1 umgesetzt und aufgearbeitet. Der Toluolrückstand gab aus Ae-Pe 11,5 g (77,8%) hellgelbe, prismatische Kristalle, Smp. 80–82°.

$C_{16}H_{12}ClN$ Ber. C 75,5 H 4,8 Cl 14,0 N 5,5%
(253,7) Gef. „ 75,7 „ 4,6 „ 14,1 „ 5,6%

2-Chlor-4-p-chlorphenyl-chinolin (IV-3): Aus 10 g Amin II-3 [4] wie bei IV-1. Aus An-Pe 10,5 g (88%) prismatische Kristalle, Smp. 153–154°.

$C_{15}H_9Cl_2N$ (274,1) Ber. C 65,7 H 3,3 N 5,1% Gef. C 65,9 H 3,3 N 5,1%

2,7-Dichlor-4-phenyl-chinolin (IV-5): Aus 11 g Amin II-5 [4] wie bei IV-1. Aus Ae-Pe 11,6 g (88,4%) Nadeln, Smp. 93–94°.

$C_{15}H_9Cl_2N$ (274,1) Ber. C 65,7 H 3,3 N 5,1% Gef. C 65,5 H 3,3 N 5,1%

6-Chlor-4-phenyl-carbostyryl (III-4): Aus 17,5 g Amin II-4 [4] wie bei IV-1, Rückflusszeit aber nur 15 Min. Nach Einengen der Toluollösung erhielt man auf Zusatz von Pe 4,1 g schwerlösliche Nadeln, Smp. 260–261°; aus Eisessig-An Nadeln, Smp. 263–265° (Lit.: Smp. 253–254° [6]). IR.: 1655 cm^{-1} (CO), 3410 cm^{-1} (NH).

$C_{15}H_{10}ClNO$ (255,7) Ber. C 70,5 H 3,9 N 5,5% Gef. C 70,4 H 3,8 N 5,3%

2,6-Dichlor-4-phenyl-chinolin (IV-4): Die Mutterlaugenrückstände von III-4 wurden in Ae gelöst und an Al_2O_3 geklärt. Auf Zusatz von Pe erhielt man 15,1 g Nadeln, Smp. 109–110°. Zur Analyse wurde eine Probe aus Ae-Pe umkristallisiert, Smp. 112–114° (Lit. [6]: Smp. 114–115°).

$C_{15}H_9Cl_2N$ (274,1) Ber. C 65,7 H 3,3 Cl 25,8% Gef. C 65,6 H 3,2 Cl 25,8%

3-Methyl-4-p-tolyl-carbostyryl (III-6). – a) Aus II-6: Aus 4,4 g Amin II-6 wie bei IV-1, Rückflusszeit aber nur 30 Min. Der Toluolrückstand wurde in Chf gelöst und an Al_2O_3 geklärt: Aus Chf-

Pe erhielt man 3,2 g prismatische Kristalle, Smp. 277–279° (Mutterlaugenrückstände, s. unten). Zur Analyse aus Chf-Pe umkristallisiert, Smp. 279–281°. IR.: 1645 cm⁻¹ (CO), 3450 cm⁻¹ (NH). Elementaranalyse s. unter b).

b) *Aus IX*: 12,9 g (0,049 Mol) Isocyanat IX wurden mit 6,8 g (0,051 Mol) AlCl₃ in 160 ml *o*-Dichlorbenzol unter Rühren 1 Std. auf 145° erhitzt. Darauf destillierte man das *o*-Dichlorbenzol mit Wasserdampf ab und schüttelte die wässrige Phase mit Chf aus. Nach üblicher Aufarbeitung wurde der Chf-Rückstand heiss in An gelöst und mit Kohle behandelt. Aus An-Ae erhielt man 5,2 g Kristalle, Smp. 258–263°, daraus aus Chf-Ae 3,2 g prismatische Kristalle, Smp. 277–278°; nach Misch.-Smp. und IR.-Spektrum identisch mit nach a) erhaltener Verbindung.

C ₁₇ H ₁₅ NO	Ber.	C 81,9	H 6,1	N 5,6	O 6,4%
(249,3)	Gef. a)	„ 81,8	„ 6,2	„ 5,4	„ 6,9%
	„ b)	„ 81,7	„ 5,8	„ 5,7	„ 6,9%

2-Chlor-3-methyl-4-p-tolyl-chinolin IV-6: Die Mutterlaugenrückstände von III-6 (Versuch a) wurden in Ae gelöst und an wenig Al₂O₃ geklärt. Aus Ae-Pe 0,6 g prismatische Kristalle, Smp. 151 bis 152°.

C ₁₇ H ₁₄ ClN (267,8)	Ber.	C 76,3	H 5,3	N 5,2%	Gef. C 76,3	H 5,5	N 5,1%
---	------	--------	-------	--------	-------------	-------	--------

2,6-Dichlor-3-methyl-4-phenyl-chinolin IV-7: 8 g Amin II-7 (*cis/trans*-Isomerengemisch) wurden in 100 ml abs. Toluol mit 50 ml einer 20-proz. Phosgenlösung in Toluol analog IV-1 umgesetzt und aufgearbeitet. Der Toluolrückstand wurde in An gelöst und mit Kohle geklärt. Aus An-Ae erhielt man 6 g Kristalle vom Smp. 169–175° und 0,5 g Kristalle vom Smp. 250–254° (III-7; siehe unten). Die erste Kristallfraktion und die Mutterlaugenrückstände wurden mit 50 ml POCl₃ 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Darauf wurde das überschüssige POCl₃ im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Eiswasser zersetzt und mit Ae ausgeschüttelt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man aus Ae-Pe 6,8 g IV-7 in farblosen Kristallen, Smp. 183–184°.

C ₁₆ H ₁₁ Cl ₂ N (288,2)	Ber.	C 66,7	H 3,9	Cl 24,6%	Gef. C 66,7	H 3,8	Cl 24,9%
---	------	--------	-------	----------	-------------	-------	----------

3-Methyl-4-phenyl-6-chlor-carbostyryl (III-7): Die 0,5 g Kristalle vom Smp. 250–254° (siehe oben), gaben aus Chf-Ae farblose, prismatische Kristalle, Smp. 252–254°. IR.: 1645 cm⁻¹ (CO), 3420 cm⁻¹ (NH).

C ₁₆ H ₁₂ ClNO (269,7)	Ber.	C 71,2	H 4,5	N 5,2%	Gef. C 71,1	H 4,5	N 5,4%
--	------	--------	-------	--------	-------------	-------	--------

4-Phenyl-thiocarbostyryl. – a) *Aus III-1*: 4,42 g (0,02 Mol) 4-Phenylcarbostyryl (III-1) und 4,45 g (0,021 Mol) P₂S₅ wurden in 40 ml abs. Pyridin 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Darauf destillierte man das Pyridin im Vakuum ab, zersetzte den Rückstand mit Wasser und nutschte nach 2 Std. den Rückstand ab, der mit Wasser gewaschen wurde. Dieser wurde in verd. KOH warm gelöst, mit Kohle behandelt und das Filtrat mit konz. HCl sauer gestellt. Der Niederschlag wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen und in Chf gelöst. Nach üblicher Aufarbeitung gab der Chf-Rückstand aus An-Pe 3,1 g (65,3%) in verd. Lauge lösliche Kristalle, Smp. 220–227°; aus An-Pe gelbe, prismatische Nadeln, Smp. 226–227°. IR. (Chf): 3380 cm⁻¹ (NH). Elementaranalyse s. unter b).

b) *Aus II-1*: Zu einer Lösung von 1,2 g CSCl₂ in 30 ml abs. Xylol wurde unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 2 g 1-Phenyl-1-(*o*-aminophenyl)-äthylen (II-1) [3] in 30 ml abs. Xylol getropft. Die gebildete Suspension rührte man 30 Min. bei 20°, dann 2 Std. unter Rückfluss, wobei eine klare Lösung entstand, die im Vakuum eingedampft wurde. Der Rückstand wurde in warmer, verd. KOH suspendiert, mit Kohle behandelt und das Filtrat mit konz. HCl sauer gestellt. Der Niederschlag wurde abgenutscht und wie oben aufgearbeitet. Aus An-Pe erhielt man 0,9 g gelbe, prismatische Nadeln, Smp. 224–227°, nach Misch.-Smp. und IR.-Spektrum identisch mit nach a) erhaltener Verbindung.

C ₁₅ H ₁₁ NS (237,3)	Ber.	C 75,9	H 4,7	N 5,9%	Gef. a) C 76,0	H 4,8	N 5,9%
					„ b) „ 75,7	„ 4,7	„ 5,8%

o-Amino-isobutyrophenon: Zu einer Grignard-Lösung aus 134 g Isopropyljodid und 17,5 g Mg in 250 ml abs. Ae wurden unter Eiskühlung und Rühren 23,6 g *o*-Aminobenzonitril in 150 ml abs. Ae getropft, anschliessend wurde 5 Std. unter Rückfluss erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer NH₄Cl/NH₄OH-Lösung zersetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase nochmals mit Ae ausgeschüttelt. Den Ae-Rückstand hydrolysierte man mit 100 ml verd.

HCl während 1,5 Std. bei 90°, stellte mit konz. Ammoniaklösung alkalisch und schüttelte mit Ae aus. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man aus Pe 23 g (70,5%) prismatische Kristalle, Smp. 40–41°.

$C_{10}H_{13}NO$ (163,2) Ber. C 73,6 H 8,0 N 8,6% Gef. C 73,8 H 8,1 N 8,4%

1-(p-Tolyl)-1-(o-aminophenyl)-isobutanol (V): Zu einer Grignard-Lösung aus 62 g *p*-Bromtoluol und 9,3 g Mg in 300 ml abs. Ae wurde unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 14,8 g *o*-Aminoisobutyrophenon in 150 ml abs. Ae getropft. Nach 6 Std. Kochen unter Rückfluss und Aufarbeitung analog I-6 erhielt man aus Pe 18,3 g (79,6%) farblose Prismen, Smp. 71–72°.

$C_{17}H_{21}NO$ (255,4) Ber. C 80,0 H 8,3 N 5,5% Gef. C 80,0 H 8,4 N 5,5%

1-Phenyl-1-(2-aminophenyl)-isobutanol (VI): Zu einer Grignard-Lösung aus 88,7 g Brombenzol und 14,4 g Mg in 300 ml abs. Ae wurde unter Rühren und Eiskühlen eine Lösung von 23 g *o*-Aminoisobutyrophenon in 100 ml abs. Ae getropft. Nach 5 Std. Kochen unter Rückfluss und Aufarbeitung analog I-6 erhielt man aus Pe 30,4 g (90%) farblose Prismen, Smp. 76–77°.

$C_{18}H_{19}NO$ (241,3) Ber. C 79,6 H 7,9 N 5,8% Gef. C 79,5 H 7,9 N 5,8%

1-(p-Tolyl)-1-(o-aminophenyl)-isobuten (VII): 45 g Carbinol V wurden mit 300 ml 35-proz. (Gew.) Schwefelsäure 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Aufarbeitung analog II-6 erhielt man 35,2 g Öl, Sdp. 112–114°/0,1 Torr (Reinheit 89%, gas-chromatographisch).

1-Phenyl-1-(2-aminophenyl)-isobuten (VIII): 30 g Carbinol VI wurden mit 210 ml 35-proz. (Gew.) Schwefelsäure 1 Std. unter Rückfluss erhitzt und analog II-6 aufgearbeitet. Aus Pe 25,3 g (91%) prismatische Kristalle, Smp. 50–51°.

$C_{18}H_{17}N$ (223,3) Ber. C 86,1 H 7,7 N 6,3% Gef. C 86,0 H 7,6 N 6,3%

1-(p-Tolyl)-1-(o-isocyanatophenyl)-isobuten (IX): Zu 200 ml einer 20-proz. Phosgenlösung in Toluol wurden unter Kühlen und Rühren 24 g Amin VII in 150 ml abs. Toluol getropft. Nach 1 Std. Kochen unter Rückfluss und Einleiten von Phosgen wurde das überschüssige Phosgen mit CO₂ abgetrieben und die Lösung im Vakuum eingedampft; Rückstand 20 g Öl, Sdp. 106–109°/0,07 Torr (gas-chromatographisch einheitlich). IR. (CCl₄): 2240 cm⁻¹ (NCO).

$C_{18}H_{17}NO$ (263,3) Ber. C 82,1 H 6,5 N 5,3% Gef. C 82,3 H 6,6 N 5,1%

Phenylharnstoff-Derivat von IX: 300 mg Isocyanat IX wurden mit 0,6 ml Anilin in 10 ml Bz 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung der mit verd. HCl ausgeschüttelten organischen Phase erhielt man aus Ae-Pe prismatische Kristalle, Smp. 152–154°.

$C_{24}H_{24}N_2O$ (356,5) Ber. C 80,9 H 6,8 N 7,9% Gef. C 80,6 H 6,8 N 8,0%

3-Phenyl-3-isopropenyl-oxindol (X): Zu 200 ml einer 20-proz. Phosgenlösung in Toluol wurden unter Kühlen und Rühren 24,7 g Amin VIII in 100 ml abs. Toluol getropft (Temperatur nicht über 0°). Nach 15 Min. Kochen unter Rückfluss und Einleiten von Phosgen wurde das überschüssige Phosgen mit CO₂ abgetrieben, die Lösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand destilliert. Man erhielt 3,1 g XI (s. unten) als hellgelbes Öl, Sdp. 120–125°/0,1 Torr (Badtemp. bis 180°); IR. (CCl₄): 2260 cm⁻¹ (NCO). Der glasig erstarrte Destillationsrückstand wurde in Ae gelöst und mit Kohle behandelt. Aus Ae-Pe erhielt man 8,1 g X, Smp. 140–160°, daraus aus Ae 6,6 g prismatische Kristalle, Smp. 160–164°. Zur Analyse wurde eine Probe noch 2mal aus Ae umkristallisiert: Smp. 163–165°. IR. (Chf.): 910 u. 1635 cm⁻¹ (>C=CH₂), 1705 cm⁻¹ (CO), 3440 cm⁻¹ (NH). UV. (Alk) λ_{max} in nm (ϵ): 254 (6650), 280 (1700). NMR.: Singl. 9,55 ppm (NH); Dubl. 5 ppm (>C=CH₂); Singl. 1,75 ppm (-CH₃).

$C_{17}H_{16}NO$ Ber. C 81,9 H 6,1 N 5,6 O 6,4%
(249,3) Gef. „ 81,4 „ 6,1 „ 5,6 „ 6,9%

Die Mutterlaugenrückstände (14 g), die ca. 44% Oxindol X und 51% Isocyanat XI (gas-chromatographisch bestimmt) enthielten, wurden im Vakuum destilliert: Fraktion 1 (7,2 g), Sdp. 130 bis 160°/0,1 Torr, gab aus Ae-Pe 2,2 g Oxindol X, Smp. 158–162°; Fraktion 2 (3,6 g), Sdp. 160 bis 165°/0,1 Torr, gab aus Ae-Pe 3 g Oxindol X, Smp. 162–165°. Die gesamte Rohausbeute an X betrug 13,3 g. Die Mutterlaugenrückstände (5 g) der Fraktion 1 enthielten gas-chromatographisch bestimmt noch ca. 7% Oxindol X und 92% Isocyanat XI (s. unten).

3-Phenyl-3-isopropyl-oxindol (XIII). – a) Aus X: 250 mg X wurden in 20 ml Alk mit 500 mg 5-proz. Pd-Kohle bei 20°/Normaldruck hydriert. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde

im Vakuum abgedampft, der Rückstand in Ae gelöst und an wenig Al_2O_3 geklärt. Aus Ae-Pe erhielt man 200 mg Nadeln, Smp. 159–160°. IR.: 1710 cm^{-1} (CO). Elementaranalyse s. unter b).

b) Aus 3-Phenyl-oxindol: Zu 6,28 g (0,03 Mol) 3-Phenyl-oxindol [8] und 2,23 g (0,021 Mol) wasserfreiem Na_2CO_3 in 80 ml An und 30 ml Wasser wurden unter Rühren und Rückfluss innerhalb 3 Std. 7,99 g (0,047 Mol) Isopropyljodid in 50 ml An getropft. Nach 10 Std. Kochen wurde im Vakuum eingeeengt, mit Wasser versetzt und mit Ae ausgeschüttelt. Nach üblicher Aufarbeitung enthielt der Ae-Rückstand (7 g) noch ca. 25% Ausgangsmaterial und 75% Isopropylverbindung XII (gas-chromatographisch bestimmt). Kristallisation aus An-Ae lieferte 1 g 3-Phenyl-oxindol, Smp. 188–190°. Die Mutterlaugenrückstände gaben aus Ae-Pe 2,5 g XIII in Nadeln, Smp. 159 bis 161°; nach Misch-Smp. und IR.-Spektrum identisch mit dem unter a) erhaltenen XIII.

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}$ (251,3) Ber. C 81,2 H 6,8 N 5,6% Gef. a) C 81,2 H 6,8 N 5,6%
 „ b) „ 81,3 „ 7,0 „ 5,5%

1-Phenyl-1-(o-isocyanatophenyl)-isobuten (XI): Das erste Destillat (3,1 g) und die Mutterlaugenrückstände (5 g) aus der Darstellung von X (oben) wurden im Vakuum fraktioniert: 6,1 g XI als hellgelbes Öl, Sdp. 103–105°/0,07 Torr. IR. (CCl_4): 2250 cm^{-1} (NCO).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}$ (249,3) Ber. C 81,9 H 6,1 N 5,6% Gef. C 82,2 H 6,1 N 5,4%

Phenylharnstoff-Derivat von XI: 200 mg Isocyanat XI wurden mit 0,5 ml Anilin in 10 ml Bz 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung der mit verd. HCl ausgeschüttelten organischen Phase erhielt man aus An-Pe 270 mg farblose Nadelchen, Doppel-Smp. 117–122° (Umwandlung zu Prismen)/162–164°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (342,4) Ber. C 80,7 H 6,5 N 8,2% Gef. C 80,8 H 6,4 N 8,3%

3-Methyl-4-phenyl-carbostyryl (XIV): 3,45 g Isocyanat XI wurden in 70 ml o-Dichlorbenzol mit 2,1 g AlCl_3 unter Rühren 1 Std. auf 140° erhitzt. Darauf destillierte man das Dichlorbenzol mit Wasserdampf ab und schüttelte den Destillationsrückstand mit Chf. aus. Nach üblicher Aufarbeitung wurde die organische Phase mit Kohle entfärbt. Der Rückstand gab aus An-Ae 0,6 g Kristalle, Smp. 236–238°. Zur Analyse im Hochvakuum sublimiert, Smp. 238–239°; nach Misch-Smp. und IR.-Spektrum identisch mit authentischem XIV [9]. IR.: 1645 cm^{-1} (CO); 3400 cm^{-1} (NH).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO}$ (235,3) Ber. C 81,7 H 5,6 N 6,0% Gef. C 81,6 H 5,6 N 6,1%

3-Methylen-4-methyl-4-phenyl-3,4-dihydro-carbostyryl (XV): Die Mutterlaugenrückstände von XIV wurden in Ae warm gelöst und an Al_2O_3 geklärt. Nach Einengen der Lösung erhielt man noch wenig XIV und durch weiteres Einengen 750 mg XV, Smp. 146–149°. Aus Ae gelbliche Prismen, Smp. 149–150°; nach Misch-Smp., IR.- und NMR.-Spektrum (s. theoret. Teil) identisch mit 3-Methylen-4-methyl-4-phenyl-3,4-dihydro-carbostyryl [10].

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NO}$ Ber. C 81,9 H 6,1 N 5,6 O 6,4%
 (249,3) Gef. „ 82,1 „ 6,1 „ 5,7 „ 6,9%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Coenen, Chem. Ber. 80, 546 (1947); R. Graf, Liebigs Ann. Chem. 661, 111 (1963).
- [2] O. Schindler, R. Blaser & F. Hunziker, Helv. 49, 985 (1966).
- [3] R. Stvoemer & H. Finke, Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 3115 (1909).
- [4] J. Schmutz, F. Künzle, F. Hunziker & A. Bürki, Helv. 48, 336 (1965).
- [5] C. R. Hauser & G. A. Reynolds, J. Amer. chem. Soc. 70, 2402 (1948); E. F. M. Stephenson, J. chem. Soc. 1956, 2557.
- [6] G. A. Reynolds & C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 72, 1852 (1950); A. E. Drukker & C. I. Judd, J. heterocyclic Chemistry 3, 359 (1966).
- [7] R. Camps, Arch. Pharmaz. 237, 683 (1889); C. R. Hauser & C. J. Eby, J. Amer. chem. Soc. 79, 728 (1957); R. I. Fryer, B. Brust & L. H. Sternbach, J. chem. Soc. 1964, 3097.
- [8] J. Meisenheimer & H. Meis, Ber. deutsch. chem. Ges. 57, 289 (1924); J. M. Bruce & F. K. Sutcliffe, J. chem. Soc. 1957, 4789.
- [9] A. L. Searles & D. Ressler, J. Amer. chem. Soc. 80, 3656 (1958).
- [10] J. Schmutz & F. Künzle, Helv. 53, 89 (1970).
- [11] L. H. Sternbach, R. I. Fryer, W. Metlesics, G. Sach & A. Stempel, J. org. Chemistry, 27, 3781 (1962).