

110. Zur Reaktionsweise von Enaminen mit Cycloproponen II<sup>1)</sup> 2)von V. Bilinski, M. A. Steinfels<sup>3)</sup> 4) und A. S. Dreiding

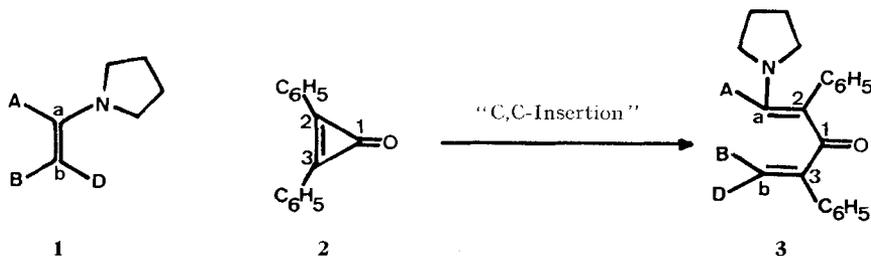
Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(22. II. 72)

*Summary.* The addition of diphenylcyclopropanone **2** to several enamines **1** as described by *Ciabattoni & Berchtold* [1] [2] has been reinvestigated. The products which were previously postulated to be enamines of  $\beta$ -dicarbonylcompounds **9** to **14** have now been shown to be 'amides' **16** to **20**. The reaction does not take the course of a 'C,C-insertion', which would have been useful for ring expansion, but rather of a 'C,N-insertion', which attaches a C<sub>3</sub> side chain to the  $\alpha$ -carbon of enamines. This conclusion was reached by new interpretations of spectral data and by chemical transformations of old and new products. In the course of this reinvestigation, a new class of products, the amino-cyclopentenones **41**, **45** and **47**, were isolated from the enamine-cyclopropanone-reaction. Their structures were proven by spectroscopic considerations and by chemical degradation.

A systematic representation of these reactions is proposed in the reaction scheme.

**Einleitung.** – Vor einigen Jahren beschrieben *Ciabattoni & Berchtold* [1] [2] die Reaktion von Enaminen **1** mit Diphenylcyclopropanon (**2**). Für die Hauptprodukte postulierten sie  $\beta$ -Amino-dienon-Strukturen **3**, die durch eine «C,C-Insertion» (vgl. Lit. [3]) entstanden sein sollen. Die Reaktion schien besonders interessant, da sie bei Verknüpfung von A und B in **1** und **3** eine Einstufen-Methode zur Ringerweiterung um drei Kohlenstoffatome offerierte, und als solche auch schon Eingang in chemische Nachschlagewerke [4] gefunden hat.



Vor kurzem haben wir [3] die Reaktion von Cyclododecanon-enamin **4** mit verschiedenen Cyclopropanonen **5** (R, R' = CH<sub>3</sub>, H; CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>; *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) beschrieben. Auf Grund der spektroskopischen Daten, chemischen Reaktionen

1) Aus der Dissertation (Universität Zürich, 1972) von M. A. Steinfels und der geplanten Dissertation von Fr. V. Bilinski, Universität Zürich.

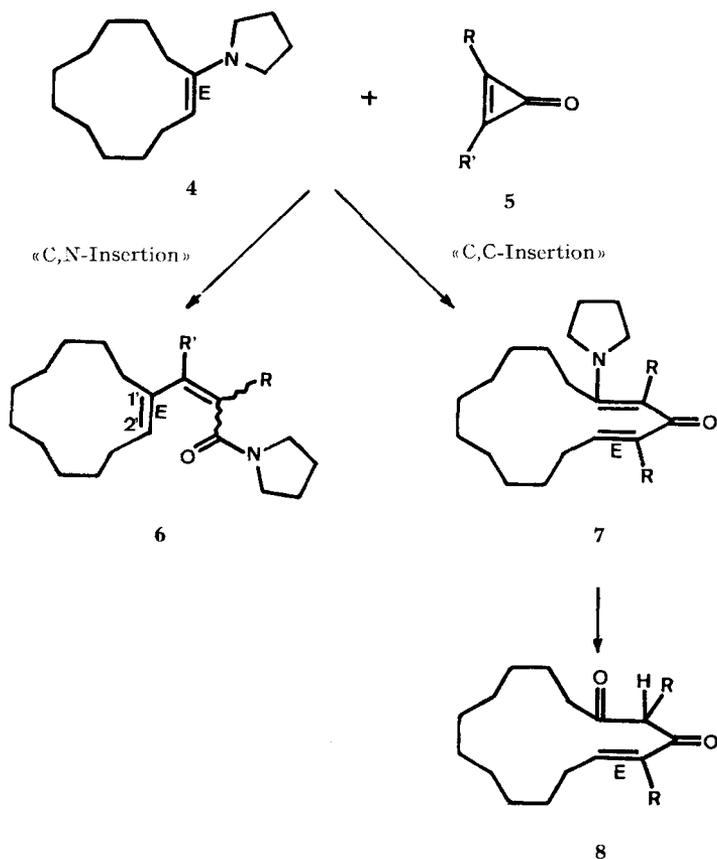
2) Auszüge dieser Resultate wurden von M. A. Steinfels an der Herbsttagung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft, Sektion Organische Chemie, am 9. Oktober 1971 in Fribourg vorgetragen.

3) Stipendiat des Fonds für Doktoranden auf dem Gebiete der Chemie 1967–1969.

4) Gegenwärtige Adresse: Friedrich Steinfels AG, Heinrichstrasse 255, CH-8023 Zürich.

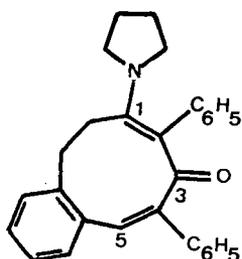
und einer Alternativsynthese kamen wir zum Schluss, dass den Hauptprodukten die substituierten 3-(Cyclododec-*E*-enyl)-*Z*/ oder *E*-acrylsäure-pyrrolidid-Strukturen **6** zuzuordnen sind. Die Reaktion entspricht also einer «C,N-Insertion» [3].

In kleineren Ausbeuten isolierten wir auch die Produkte der wirklichen «C,C-Insertion», und zwar als  $\beta$ -Diketone **8**, welche aus den  $\beta$ -Amino-dienonen **7** durch Hydrolyse unter den sauren Aufarbeitungsbedingungen entstanden sein dürften.

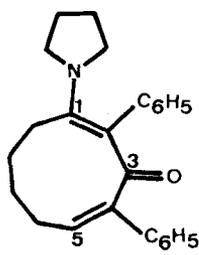


Diese Resultate veranlassten uns zu einer Überprüfung der Strukturzuordnungen der Hauptprodukte von *Ciabattoni & Berchtold* [1] [2] (wie auch diejenigen anderer Autoren [5]). Wir beschreiben nun hier unsere diesbezüglichen Gedanken und Experimente.

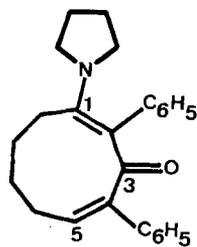
**Vorbehalte bezüglich der veröffentlichten Strukturen.** – *Ciabattoni & Berchtold* [1] [2] liessen Diphenylcyclopropenon in siedendem Benzol mit den Pyrrolidin-aminen von  $\beta$ -Tetralon, Cyclohexanon, Cyclopentanon, Propionaldehyd und Isobutyraldehyd reagieren. Für die Hauptprodukte der entsprechenden Reaktionen haben sie die Strukturen **9** bis **14** vorgeschlagen.



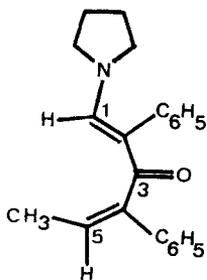
9



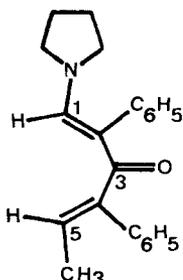
10



11



12/13



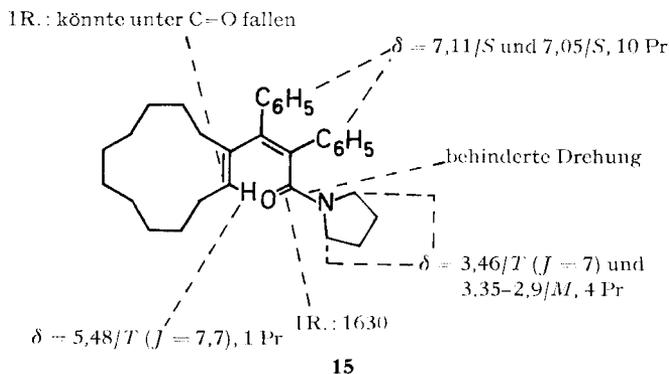
14

Schon einige allgemeine Eigenschaften dieser Addukte lassen gewisse Zweifel an den postulierten Strukturen aufkommen:

1) Die Isolierung von  $\beta$ -Amino-enonen (vinylogen Amiden) aus der neutralen organischen Phase nach saurer Extraktion ist unwahrscheinlich; sie sollten entweder in der wässrigen Phase oder – wenn in der neutralen Phase – dann in hydrolysierte Form erscheinen [6]. 2) Ausser der Carbonylbande ( $1610\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ ) wird im IR.-Bereich von  $1500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  keine zweite Bande erwähnt, welche für eine  $\beta$ -Amino-enon-Doppelbindung (gewöhnlich zwischen  $1535$  und  $1575\text{ cm}^{-1}$ ) zu erwarten wäre [7]. Die NMR.-Signale der C(5)-Protonen bei  $\delta = 5,39$  bis  $5,87$  ppm (für **10** bis **13**) liegen bei zu hohem Feld für  $\beta$ -ständige Protonen von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen, die nach Berechnungen [8] im Bereich von  $\delta = 6,63$  bis  $7,04$  ppm ( $\pm 0,15$  ppm Standardabweichung) absorbieren sollten. Das gleiche gilt für das entsprechende Benzylidenketon- $\beta$ -Proton in **9**, dessen gefundene ( $\delta = 6,46$  ppm) und berechnete ( $\delta = 7,95$  ppm) chemische Verschiebungen ebenso stark voneinander abweichen.

Auch bezüglich spezifischer Strukturen gibt es einige Unstimmigkeiten: So werden die NMR.-Multiplette im Isomerengemisch **12/13** bei  $\delta = 6,64$  und  $6,38$  ppm und in **14** bei  $\delta = 6,12$  ppm den  $\beta$ -Protonen (H-C(1)) der  $\beta$ -Amino-enon-Substruktur zugeschrieben; solche Protonen dürften aber als Singlette zu erwarten sein. Weiterhin wird dieses Multiplett in **14** ( $\delta = 6,12$  ppm) mit  $J = 1,5$  Hz angegeben, ein Wert, welcher sich auch in den beiden Dubletten ( $\delta = 1,28$  und  $1,82$  ppm) der um 7 Bindungen entfernten Methylprotonen vorfindet. Auch die Tatsache, dass das Isomerengemisch **12/13** höher schmilzt ( $121\text{--}123^\circ$ ) als das reine Homologe **14** ( $95\text{--}95,5^\circ$ ) dürfte Bedenken an der vorgenommenen Strukturzuordnung wachrufen.

**Neuer Strukturvorschlag.** – Unser Vorschlag betreffend die Strukturen der Hauptprodukte aus den Enamin-Diphenylcyclopropenon-Reaktionen von *Ciabattoni & Berchtold* [1] [2] beruht auf der Ähnlichkeit gewisser Eigenschaften mit denjenigen unserer Hauptprodukte **6** aus Cyclododecanon-enamin **4** und verschiedenen Cyclopropenonen **5** [3]. Wir beschränken uns auf den Vergleich mit unserem Diphenylcyclopropenon-Addukt **15**, insbesondere dessen IR.-Bande bei  $1630\text{ cm}^{-1}$ , dessen UV.-Absorptionen bei 284 und 229 nm ( $\epsilon = 10300$  und  $19750$ ) und dessen Vinylprotonen-NMR.-Signal ( $\delta = 5,48$  ppm). Vergleiche diese Werte mit denjenigen in Tabelle 1.



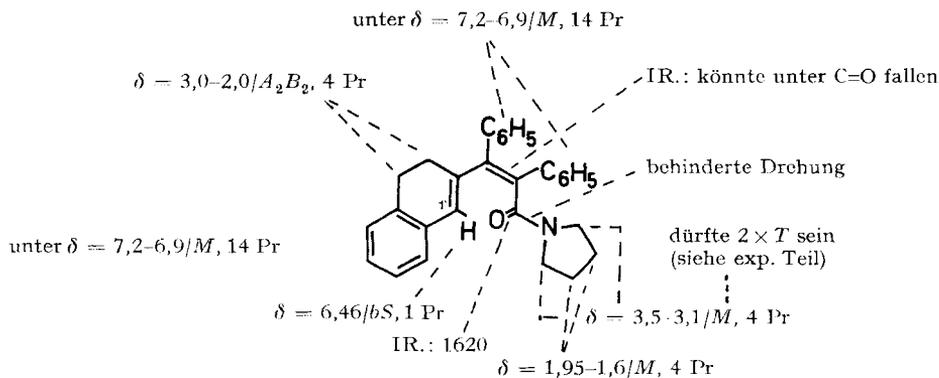
Dementsprechend sind alle Produkte als Derivate des 2,3-Diphenylpenta-2,4-diensäure-amides zu betrachten<sup>5)</sup>. Wir geben diesem Produkttyp im vorliegenden Zusammenhang den allgemeinen Namen «Amid» [3]. In Tab. 1 sind die Formelnummern der alten Strukturen (« $\beta$ -Amino-dienone» ganz links) denjenigen der neuen Interpretation («Amide» ganz rechts) gegenübergestellt.

Tabelle 1. Gegenüberstellung der alten und neuen Strukturzuordnungen von Enamin-Diphenylcyclopropenon-Addukten, zusammen mit ihren Eigenschaften

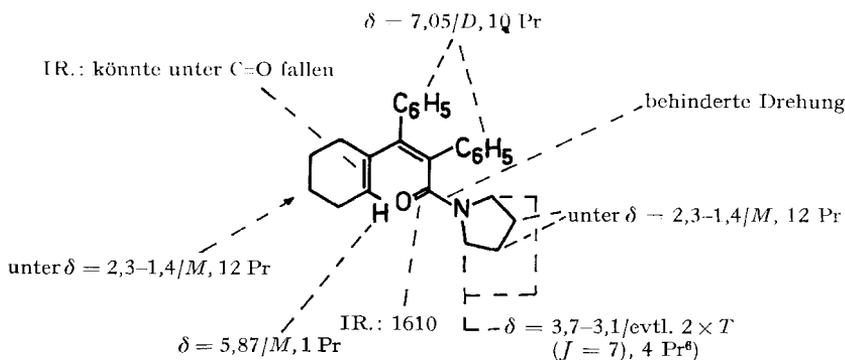
Struktur aus [1] [2]	Smp.	IR. (CHCl <sub>3</sub> ) cm <sup>-1</sup>	UV. (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) Max. nm ( $\epsilon$ )	NMR. (CDCl <sub>3</sub> ) ppm (Hz)	Neue Zuordnung
<b>9</b>	136–137°	1620 s	227 (25 300) 275 (14 200) 315 (17 200)	6,46/bS	<b>16</b>
<b>10</b>	151–154°	1610 s	228 (19 800) 283 (10 600)	5,87/M	<b>17</b>
<b>11</b>	116–120°	1610 s	231 (16 500) 287 (12 900)	5,82/M	<b>18</b>
<b>12/13</b>	121–123°	1615 s	223 (16 900) 284 (18 600)	5,52/D × Q (J = 15,6 und 7)	<b>19</b>
<b>14</b>	95–95,5°	1610 s	234 (19 200) 295 (13 900)		<b>20</b>

<sup>5)</sup> Th. Eicher & S. Böhm, Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg, sind entsprechend einer privaten Mitteilung auf anderem Wege zur gleichen Schlussfolgerung gelangt.

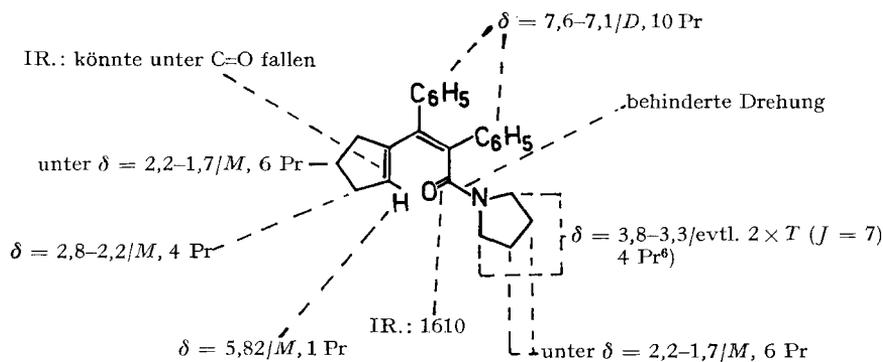
In den Formelbildern **16** bis **20** sind die veröffentlichten Spektraldaten an den neuen Strukturen, den «Amiden», interpretiert.



**16**



**17**

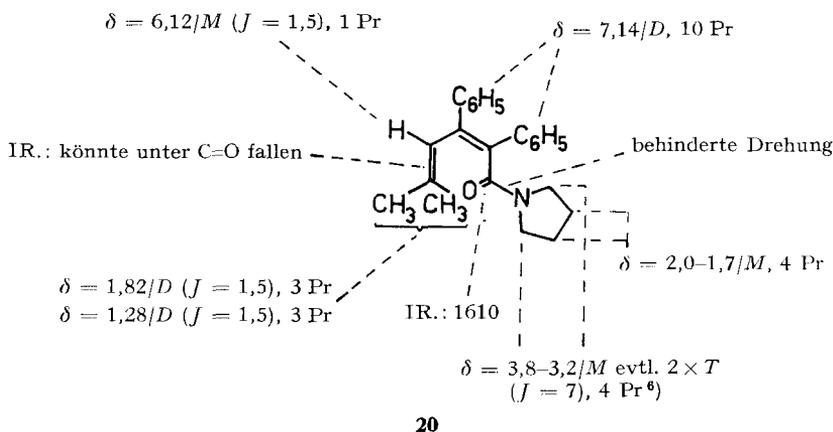
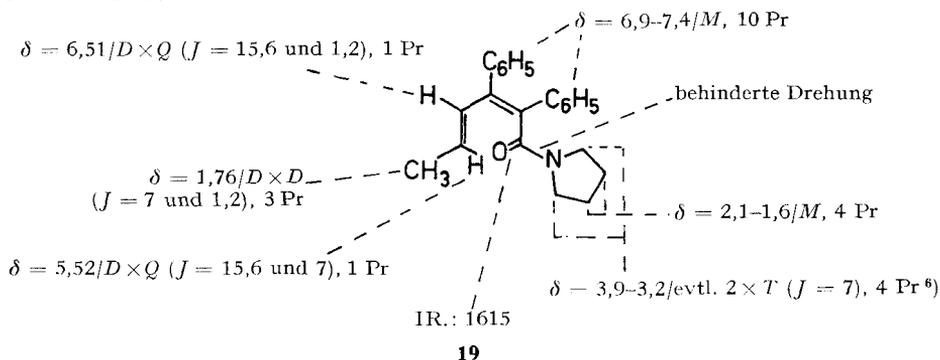


**18**

<sup>6)</sup> Ciabattoni & Berchtold [2] haben diese Signale als «A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-pattern» angegeben.

Reine Substanz, kein Isomerengemisch.  
Signale neu gruppiert (siehe Text).

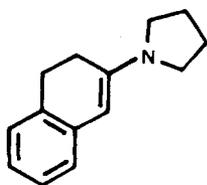
Signale neu gruppiert (siehe Text).



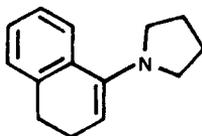
Von Interesse ist, dass das Isomerengemisch **12/13** nun als eine reine Substanz **19** angenommen wird, wobei früher als unterschiedliche chemische Verschiebungen interpretierte Effekte jetzt sehr sauber als Kopplungskonstanten ( $J = 15,6$  Hz für *trans*-vicinale Vinylprotonen,  $J = 7$  Hz für das Vinylproton mit vicinalen Methylprotonen und  $J = 1,2$  Hz für allylische Kopplung) dargestellt werden können.

Da von den Autoren [1] [2] in allen Fällen nur ein stereomeres Hauptprodukt gefunden wurde, ordnen wir diesen «Amiden» (**16** bis **20**) die *E*-Konfiguration [9] an der C(2)-C(3)-Doppelbindung zu; denn diese Konfiguration, mit *cis*-Lage der ehemaligen Cyclopropenonsubstituenten, war in all den früheren Fällen [3] abgeleitet worden, wo sich nur ein Isomeres gebildet hatte.

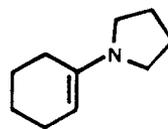
**Neue Resultate.** — Im folgenden berichten wir über unsere eigenen Experimente auf diesem Gebiet. Es sind dies zum Teil Wiederholungen der Versuche von *Ciabattoni & Berchtold* [2], nämlich der Reaktionen der Pyrrolidin-enamine **21** und **23** von  $\beta$ -Tetralon bzw. Cyclohexanon mit Diphenylcyclopropenon (**2**). Die experimentellen Beobachtungen dieser Autoren wurden bestätigt und derart erweitert, dass sie unsere neue Interpretation stützen; daneben wurden auch noch weitere, in ihrer Struktur



21

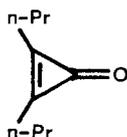


22



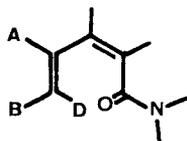
23

neuartige Produkte isoliert. Zum Teil sind es aber auch neue Reaktionen, so diejenige des Pyrrolidin-enamins **22** von  $\alpha$ -Tetralon mit Diphenylcyclopropenon (**2**) und von **23** mit Di-*n*-propylcyclopropenon (**24**).

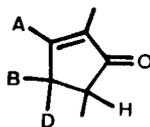


24

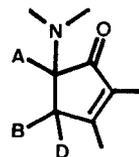
Die vier Reaktionen wurden jeweils durch 10- bis 96-stdg. Erhitzen der beiden betreffenden Komponenten (**21**+**2**, **22**+**2**, **23**+**2** und **23**+**24**) in siedendem Benzol oder Toluol ausgeführt. Gesamthaft gesehen liessen sich die drei folgenden Produkttypen isolieren: Aus der neutralen Phase: 1) die früher [1] [2] in ihrer Struktur falsch interpretierten «Amide» **25**; 2) die «Cyclopentenone» **26**; aus der sauren Phase: 3) die neuartigen «Amino-ketone» **27**. Die früher [1] [2] als Hauptprodukte dieser Reaktionen postulierten « $\beta$ -Amino-dienone» **28** oder deren Hydrolysate, die « $\beta$ -Diketone» **29** (cf. [3]) wurden hier nicht vorgefunden.



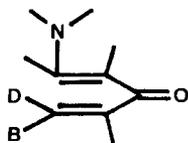
25



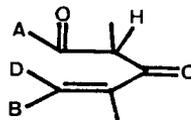
26



27



28



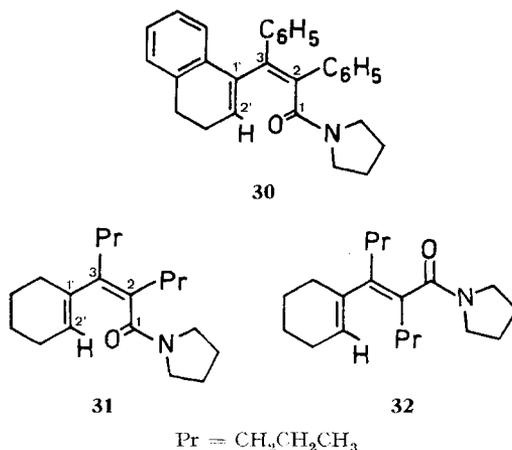
29

In den folgenden Abschnitten besprechen wir die drei isolierten Produkttypen **25**, **26** und **27** der Reihe nach, zusammen jeweils mit den Argumenten für ihre Struktur und ihren Umwandlungen zu Folgeprodukten.

**Die «Amide».** – Unter den Produkten von allen vier hier beschriebenen Reaktionen (**21**+**2**, **22**+**2**, **23**+**2** und **23**+**24**) haben wir stets, wenn auch nicht in

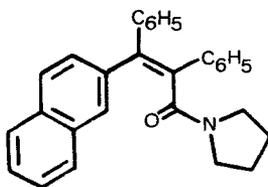
grossen Ausbeuten (50%, 8%, 7% und 6%), «Amide» gefunden, die aber deshalb interessant sind, weil es um die Neuinterpretation ihrer Strukturen geht.

Diese «Amide» und ihre spektroskopischen Eigenschaften sind in den Formelbildern **16**, **17**, **30** und **31/32** gezeigt (vgl. auch Exper. Teil). Die «Amide» **16**, Smp. 136°, und **17**, Smp. 154°, wurden wie oben ausgeführt, schon von *Ciabattoni & Berch-told* [1] [2] bei den gleichen Reaktionen isoliert, in ihren Strukturen aber als **9** bzw. **10** interpretiert; die «Amide» **30**, Smp. 170°, und **31/32** (Öl) sind neu. Im Gegensatz zu den Reaktionen mit Diphenylcyclopropenon (**2**) besteht das Produkt der Reaktion von **23** mit Di-*n*-propylcyclopropenon (**24**) aus *zwei* Stereoisomeren **31** und **32**, wie es auch schon im Falle des Pyrrolidin-enamins von Cyclododecanon gefunden worden war [3].



Unsere Beobachtungen bestätigen die experimentellen Befunde der früheren Autoren für **16** und **17** [1] [2], verfeinern sie jedoch in folgenden für die Strukturzuordnung wesentlichen Aspekten: 1) Im IR.-Bereich von 1500–1700 cm<sup>-1</sup> ist in allen Fällen tatsächlich nur die Carbonylbande bei 1605–1620 cm<sup>-1</sup> vorhanden (kein β-Amino-enon). 2) Die NMR.-Signale der Pyrrolidin-α-Protonen von **16** und **30** können zwanglos als zwei überlagerte Triplette ( $J \sim 7$  Hz) interpretiert werden (behinderte Drehbarkeit der C–N-Bindung wie in Amiden). 3) Die Massenspektren der drei Diphenylcyclopropenon-Produkte **16**, **17** und **30** zeigen das Tolanradikal-Kation ( $m/e$  178), diejenigen der zwei Dihydronaphthalin-Derivate **16** und **30** das Naphthalinradikal-Kation ( $m/e$  128) (die Cyclopropenon-Kohlenstoffe erscheinen als Seitenkette).

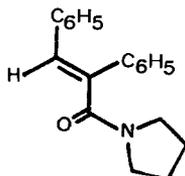
Die Strukturzuordnung als «Amide» wird insbesondere auch durch zwei Folge-reaktionen von **16** bzw. **30** belegt; es sind dies eine milde Dehydrierung und eine drastische Hydrolyse: Aus **16** entsteht mit N-Bromsuccinimid in siedendem Tetrachlorkohlenstoff (25% Ausbeute) oder mit 5proz. Palladium auf Kohle in siedendem Xylol (26% Ausbeute) 2,3-Diphenyl-3-(naphth-2'-yl)-*Z*-acrylsäure-pyrrolidid (**33**). Der Verlust von zwei Wasserstoffatomen unter Bildung eines Naphthalinkernes bei dieser Reaktion manifestiert sich im Massenspektrum ( $M^+$ :  $m/e$  403; Naphthalinradikal-Kation  $m/e$  128), im UV.-Spektrum (naphthalinartige Feinstruktur, Max. 215,



33

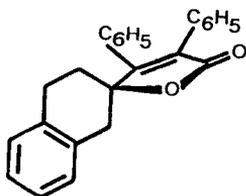
239, 275 und 307 nm) und im NMR.-Spektrum von **33** durch das Verschwinden der Signale der vier allylischen oder benzyllischen Protonen ( $\delta = 2,8-2,2$  ppm) wie auch durch das Erscheinen von drei neuen aromatischen Protonen, wobei sieben der aromatischen Protonen nach besonders tiefem Feld ( $\delta = 7,9-7,2$  ppm) verschoben sind, wie es für Naphthalinprotonen charakteristisch ist [10].

Bei der Behandlung von **30** mit 10proz. Palladium auf Kohle in siedendem Xylol wird anstelle (oder nach) der Dehydrierung die Amid-Seitenkette als  $\alpha$ -Phenyl-*E*-zimtsäure-pyrrolidid (**34**) (67% Ausbeute) abgespalten.

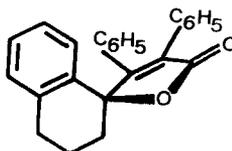


34

Mit 2*N*-Salzsäure im Bombenrohr bei 170° bilden sich  $\gamma$ -Lactone; aus **16**: 2,3-Diphenyl-3-(2'-hydroxy-1',2',3',4'-tetrahydro-naphth-2'-yl)-*Z*-acrylsäure-lacton (**35**), Smp. 160°, und aus **30**: 2,3-Diphenyl-3-(1'-hydroxy-1',2',3',4'-tetrahydro-naphth-1'-yl)-*Z*-acrylsäure-lacton (**36**), Smp. 196°.



35



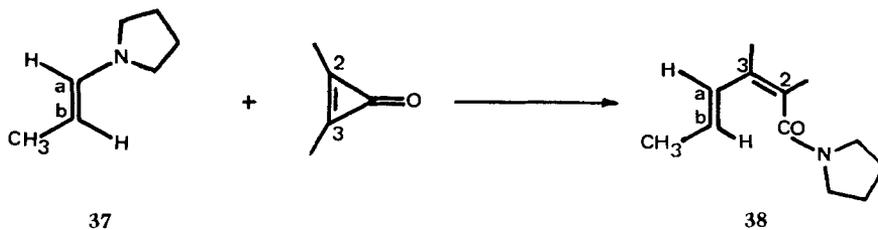
36

Die Konstitutionen von **35** und **36** werden durch die Massenspektren ( $M^+$ :  $m/e$  352; Tolanradikal-Kation  $m/e$  178), die relativ geringe Konjugation in den UV.-Spektren (kein Max. über 285 nm) und insbesondere durch die IR.- und NMR.-Spektren belegt. Die letzteren offenbaren die  $\alpha$ -Butenolid-Gruppierung (anstatt  $\delta$ -Lacton) mit den Carbonylbanden ( $1740\text{ cm}^{-1}$ ) [11] und mit der Abwesenheit eines Signals (z. B. von Carbinolprotonen) im ganzen Bereich zwischen  $\delta = 6,7$  und  $3,5$  ppm. Die Bildung von Lactonen bei diesen Hydrolysen steht im Einklang mit der oben kurz erwähnten *cis*-Stilben-Konfiguration an der Seitenkette der «Amide».

Die Lage der aus den Cyclopropenon-Kohlenstoffen stammenden Amid-Seitenkette in den beiden «Amiden» **16** und **30** ergibt sich aus dem NMR.-Signal des Vinylprotons. Im «Amid» **16** (H-C(1')) ist dies ein nur schwach verbreitertes Singlett ( $\delta = 6,46$  ppm), im «Amid» **30** (H-C(2')) jedoch ein Triplett ( $\delta = 6,22$  ppm) mit einer durch die vicinalen Methylenprotonen (H<sub>2</sub>-C(3')) verursachten Kopplung von  $J = 4,5$  Hz. Auch die UV.-Spektren sprechen für diese Lage der Seitenkette: Das linear konjugierte 2'-substituierte «Amid» **16** absorbiert längerwellig (Max. 315 nm,  $\epsilon = 17000$ ) als das kreuz-konjugierte, in seiner Koplanarität behinderte, 1'-substituierte «Amid» **30** (Max. 268 nm,  $\epsilon = 17000$ ). Offensichtlich ist die Seitenkette in den «Amiden» **16** und **30** – wie übrigens auch in **19** und **20** – an jenes Kohlenstoffatom gebunden, das in den Enamin-Edukten den Stickstoff trug.

Auf Grund der in der vorangehenden Publikation [3] beschriebenen Strukturen war dieser letzte Schluss noch nicht möglich. Die Tatsache, dass regiomere Enamine (**21** und **22**) in entsprechend regiomere «Amide» (**16** und **30**) übergeführt wurden, lässt den mechanistisch bedeutsamen Schluss zu, dass die Verknüpfung der aus dem Cyclopropenon stammenden Seitenkette durch die Lage des Enamin-Stickstoffes bestimmt ist.

Bei der Reaktion des Pyrrolidin-Enamins von Propionaldehyd mit Diphenylcyclopropenon haben *Ciabattoni & Berchtold* [2] höchstwahrscheinlich das stabilere *E*-Isomere **37** [12] eingesetzt. Unsere Neuinterpretation des NMR.-Spektrums (siehe Formel **19**) zeigt, dass diese Doppelbindung im «Amid»-Produkt **38** ebenfalls *E*-kon-



figuriert ist. Es scheint also, dass die Konfiguration der Enamin-Doppelbindung (Ca–Cb) bei dem Ersatz des Stickstoffs durch den Cyclopropenon-Kohlenstoff (C(3)) erhalten bleibt<sup>7)</sup>.

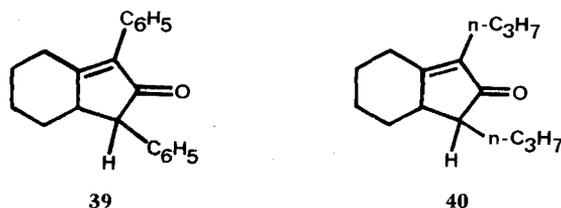
Da in den hier und früher [3] beschriebenen Beispielen der Reaktion von Enaminen mit Diphenylcyclopropenon jeweils nur ein stereomeres «Amid» gefunden worden war, für das wir die *cis*-Stilben-Konfiguration vorziehen, müssen wir auch bezüglich der aus dem Cyclopropenon stammenden Doppelbindung (C(2)–C(3)) eine kinetisch kontrollierte Erhaltung der Konfiguration annehmen. Das «Amid» aus dem Cyclohexanon-Enamin **23** und Di-*n*-propylcyclopropenon **24** besteht jedoch – wie oben erwähnt – aus zwei Stereomeren (**31** und **32**). Die Isomerie *muss* hier einer unterschiedlichen Konfiguration an der C(2)–C(3)-Doppelbindung zugeschrieben werden.

<sup>7)</sup> Wenn diese Erhaltung der Konfiguration an der Doppelbindung ein Charakteristikum der Cyclopropenon-«C, N-Insertion» ist, dann kann man daraus ein Argument für die *E*-Konfiguration des in [3] (Fussnote 5) besprochenen Pyrrolidin-Enamins von Cyclododecanon **4** ableiten, denn dort wurde die *E*-Konfiguration der entsprechenden (C(1')–C(2')) Doppelbindung in verschiedenen Cyclopropenonaddukten **6** belegt.

Sie könnte durch eine sekundäre, eventuell thermodynamisch kontrollierte Isomerisierung entstanden sein.

Im früher beschriebenen [3] analogen Zwölfringsystem («Amid» **6** aus **4** + **24**) wurden ebenfalls zwei Stereomere gefunden. Diese Tatsache, zusammen mit dem ähnlichen Unterschied der chemischen Verschiebungen der Vinylprotonen (H-C(2')) in den beiden Isomerenpaaren **6E/6Z** und **31/32** ( $\Delta\delta = 0,17$  und  $0,24$  ppm) bestätigt die Annahme [3], dass die *E/Z*-Isomerie auch im Zwölfringsystem **6** der C(2)–C(3)-Doppelbindung (und nicht der Ringdoppelbindung) zuzuordnen ist.

**Die «Cyclopentenone».** – Nur in zwei der hier beschriebenen Reaktionen (**23** + **2** und **23** + **24**) haben wir Produkte vom Typ «Cyclopentenon» (Öle) gefunden, im ersten Fall, wie schon von *Ciabattoni & Berchtold* [1] [2] beobachtet, als Nebenprodukt **39** (11%), im zweiten Fall (neu) als Hauptprodukt **40** (42%). Bezüglich ihrer Strukturen stimmen wir mit *Ciabattoni & Berchtold* [1] [2] überein, ähnlich wie im Falle des beschriebenen [3], dem Produkt **40** entsprechenden Zwölfringsystems. Zusätzlich



zu den schon von den amerikanischen Autoren [1] [2] für **39** angegebenen Argumenten können wir jetzt noch die nur einmal auftretende *McLafferty*-Fragmentierung im Massenspektrum von **40** (siehe Exper. Teil und vgl. mit [3]) sowie den Unterschied in den UV.-Absorptionen von **39** (Max. 258 nm,  $\epsilon = 8270$ ) und **40** (Max. 230 nm,  $\epsilon = 13450$ ) ins Feld führen.

**Die «Aminoketone».** – Bei der Aufarbeitung haben wir jeweils nach Abtrennung der organischen Phase auch die wässrige Salzsäurephase untersucht. Dabei isolierten wir drei basische Produkte aus den Reaktionen von Diphenylcyclopropenon (**2**) mit den Enaminen: **21** von  $\beta$ -Tetralon, **22** von  $\alpha$ -Tetralon und **23** von Cyclohexanon. In den beiden ersten Fällen erhielten wir Amine  $C_{29}H_{27}NO$  als solche: aus **21** + **2** das «Aminoketon A», Smp.  $114^\circ$  (7%), und aus **22** + **2** das «Aminoketon B», Smp.  $145^\circ$  (10%); im letzten Fall (**23** + **2**) das «Aminoketon C» als Hydrochlorid  $C_{25}H_{23}NOCl$ , Smp.  $208^\circ$  (18%). Dass die zwei Basen und das Hydrochlorid dem gleichen Strukturtyp angehören, zeigt sich an der Ähnlichkeit der Spektraldaten. Wir betrachten die drei «Aminoketone» als (N-Pyrrolidino)-2,3-diphenyl-cyclopent-2-en-1-on-Derivate.

Die Cyclopentenon-Partialstruktur kommt in den IR.-Banden bei  $1685$ – $1700$   $cm^{-1}$  und  $1618$ – $1620$   $cm^{-1}$  zum Ausdruck [13], während die UV.-Absorption ( $222$ – $228$  nm,  $\epsilon = 16000$ – $21000$  und  $288$ – $305$  nm,  $\epsilon = 9500$ – $11700$ ) einem  $\alpha,\beta$ -Diphenyl-enon-Chromophor entsprechen [2].

Daraus ergeben sich folgende Strukturen: Für «Aminoketon A» die Alternativen **41** und **42**, für «Aminoketon B» **45** und **46**, und für das «Aminoketon C»-Kation **47** und **48**.



Die Massenspektren zeigen in den drei «Aminoketonen A, B und Aminoketon-C-hydrochlorid» die Abspaltung von Diphenylcyclopropenon ( $M^+ - C_{15}H_{10}O$  bzw.  $M^+ - HCl - C_{15}H_{10}O$ ) und von Pyrrolin ( $M^+ - C_4H_7N$  bzw.  $M^+ - HCl - C_4H_7N$ ) sowie das Tolanradikalkation ( $m/e$  178); im Fall der «Aminoketone A und B» ist auch das Naphthalinradikal-Kation ( $m/e$  128) sichtbar.

Wir wenden uns nun der Frage zu, ob den «Aminoketonen A, B und C» die links aufgeführten Strukturen **41**, **45** und **47** oder die rechts aufgeführten Strukturen **42**, **46** und **48** zukommen. Ein vorläufiges Argument ergibt sich aus dem NMR.-Spektrum des «Aminoketons B», das sich durch ein nach tiefem Feld ( $\delta = 8,25$  ppm/ $D \times D$ ,  $J = 7$  und  $2$  Hz) verschobenes Signal für ein Aromatenproton auszeichnet; im NMR.-Spektrum des «Aminoketons A» findet sich kein Signal bei tieferem Feld als  $\delta = 7,2$  ppm. Sollte diese Tieffeld-Verschiebung der Wirkung des Carbonylsauerstoffs auf H-C(9) zuzuschreiben sein, dann müsste man dem «Aminoketon B» die Struktur **45** zuordnen; leider lässt sich die Wirkung des sowohl in **45** wie in **46** ebenfalls nahe bei H-C(9) befindlichen Pyrrolidinringes nur schwer abschätzen, so dass das Argument nicht schlüssig ist.

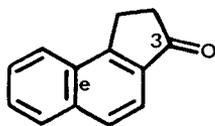
Eine eindeutige Zuordnung lässt sich erst aus einer weiteren Umwandlung der aus den Tetralon-enaminen stammenden isomeren «Aminoketone A und B» ableiten: Bei kurzer Behandlung mit Palladium auf Kohle bei  $215^\circ$  und, in einem Fall, auch durch *Hoffmann*-Abbau, findet eine Pyrrolidinabspaltung mit gleichzeitiger oder nachfolgender Doppelbindungswanderung statt, wobei sich zwei isomere Cyclopenta[*a*]naphthalinone,  $C_{25}H_{18}O_2$  (hier kurz «Indanone» genannt) bilden. Dabei entstehen aus dem «Aminoketon A» das «Indanon A», Smp.  $147^\circ$ , und aus dem «Aminoketon B» das «Indanon B», Smp.  $133^\circ$ .

Aus folgenden Gründen kommen für die beiden «Indanone» die Strukturen **43** und **44** in Frage. Beiden gemeinsam sind die IR.-Bande bei  $1698\text{--}1705\text{ cm}^{-1}$  und die NMR.-Signale der sechs Naphthalinprotonen (über  $\delta = 7,2$  ppm) [10]. Auch die Signale für die zwei tertiären Protonen (H-C(1), H-C(2) in **43** und H-C(2), H-C(3) in **44**), jeweils eines davon im Bereich von  $\delta = 3,9\text{--}3,8$  ppm (doppelt benzylich) und das andere in der Gegend von  $\delta = 4,9\text{--}4,6$  ppm (benzylich und zur Carbonylgruppe  $\alpha$ -ständig), beide als Dublette mit  $J = 3,6$  Hz in **43**, bzw.  $J = 4,0$  Hz in **44**, sind für beide Isomere charakteristisch. Die Signale der zwei tertiären Protonen sind den entsprechenden im Dihydotetracyclon ( $\delta = 3,72/D$  ( $J = 3$ ), 1 Pr und  $\delta = 4,54/D$  ( $J = 3$ ), 1 Pr; ppm (Hz)) [2] sehr ähnlich.

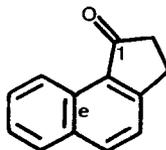
Diese Eigenschaften schliessen alle andern plausiblen Strukturen ausser **43** oder **44** für die «Indanone» aus. Sie zeigen, dass bei ihrer Herstellung aus den «Aminoketonen» neben der Pyrrolidinabspaltung auch eine Wasserstoffwanderung aus dem Sechsring – unter Aromatisierung zum Naphthalin – in den Fünfring, und zwar an die zwei C-Atome, welche die Phenylgruppen tragen, stattgefunden haben muss. Die vicinale Lage der Phenylgruppen, eine davon zur Carbonylgruppe  $\alpha$ -ständig, sowie die relativ kleine Kopplungskonstante der zwei benzylichen Protonen machen die *trans*-Konfiguration wahrscheinlich.

Die Entscheidung, ob dem «Indanon A» Struktur **43** oder **44** und damit dem «Indanon B» Struktur **44** oder **43** zukommt, kann auf Grund gewisser Spektraleigenschaften getroffen werden.

Die UV.-Spektren der beiden «Indanone» unterscheiden sich deutlich: Die sieben Absorptionsmaxima des «Indanons A» sind denjenigen des Cyclopenta[a]naphthalin-3-ons (**49**) [14] fast deckungsgleich (siehe Exper. Teil), während das UV.-Spektrum des «Indanons B» demjenigen des Cyclopenta[a]naphthalin-1-ons (**50**) [14] sehr ähnlich ist.



49



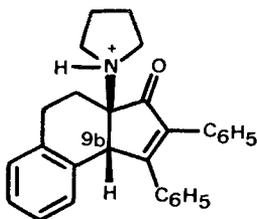
50

Es muss also dem «Indanon A», Smp. 147°, Struktur **43** und seinem Vorläufer «Aminoketon A», Smp. 114°, Struktur **41** zugeordnet werden. Daraus ergibt sich Struktur **44** für das «Indanon B», Smp. 133°, und deshalb Struktur **45** für «Aminoketon B», Smp. 145°.

Diese Zuordnung wird auch durch die NMR.-Spektren der «Indanone» gestützt: Eine starke Tieffeld-Verschiebung des Signals eines einzigen Naphthalinprotons kann hier nur in Struktur **44** auftreten, wo der Carbonylsauerstoff dem H-C(9) sehr nahe kommt. Tatsächlich findet man im «Indanon B» ein Einprotonen- $D \times M$  ( $J = 8$  Hz) bei  $\delta = 9,27$  ppm, welches H-C(9) in **44** entspricht, während das «Indanon A», entsprechend der Erwartung für Struktur **43**, kein Signal im Feldbereich unter  $\delta = 8,0$  ppm aufweist.

In Analogie mit den Strukturen **41** und **45** für die «Aminoketone A und B» wird auch für das Kation des «Aminoketons C», hier als Hydrochlorid (Smp. 208°) erhalten, die Struktur eines 5-(N-Pyrrolidinio)-cyclopent-2-en-1-ons **47** vorgezogen.

Bezüglich der Konfiguration der «Aminoketone» an der Ringverknüpfung ist die Beobachtung von Bedeutung, dass das NMR.-Signal des angulären Protons durch Protonierung des vicinal gelegenen Pyrrolidinstickstoffs nach tieferem Feld verschoben wird: **47** H-C(3a) ( $\delta = 4,02$  ppm) im Vergleich zu **45** H-C(3a) ( $\delta = 3,82$  ppm) und **51** H-C(9b) ( $\delta = 5,13$  ppm) im Vergleich zu **41** H-C(9b) ( $\delta = 4,50$  ppm). Da eine



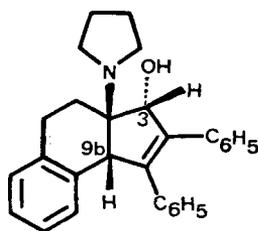
51

solch ausgesprochene Beeinflussung bei einer anti-periplanaren Lage des angulären Wasserstoffs und des Stickstoffs kaum zu erwarten wäre, ordnen wir der Ringverknüpfung die *cis*-Konfiguration zu, wie sie in den Formeln **41**, **45** und **47** eingezeichnet ist. Ein weiteres Argument für diese *cis*-Verknüpfung ist aus dem Kopplungsverhalten des angulären Protons (H-C(3a)) im «Aminoketon» **45** oder im Chlorid von **47** erhält-

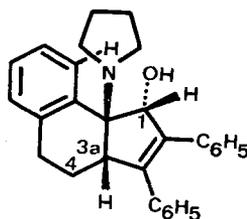
lich. Das entsprechende NMR.-Signal ( $\delta = 3,82$  oder  $4,03$  ppm) ist nämlich nur durch relativ kleine Kopplungskonstanten ( $J = 5$  und  $3$  Hz oder  $5$  und  $4$  Hz) gekennzeichnet. Wäre die Ringverknüpfung *trans*, dann müsste das anguläre Proton (H-C(3a)) sowohl in **45** wie auch in **47** axial liegen und sein NMR.-Signal dürfte eine grosse Kopplungskonstante (axial/axial) aufweisen.

Die beiden «Aminoketone» **41** und **45** wurden mit Lithiumaluminiumhydrid zu den entsprechenden Carbinolen reduziert. Aus dem vom  $\beta$ -Tetralon-enamin abgeleiteten «Aminoketon» **41** entstand der «Aminoalkohol» **52** (27%, Smp.  $116^\circ$ ) und aus dem vom  $\alpha$ -Tetralon-enamin abgeleiteten «Aminoketon» **45** der «Aminoalkohol» **53** (63%, Smp.  $145^\circ$ ). Die folgenden NMR.-spektroskopischen Aspekte sind von Interesse:

In den beiden «Aminoalkoholen» **52** und **53** koppeln die angulären Protonen (H-C(9b) und H-C(3a)) mit den um 4 oder 5 Bindungen entfernten Carbinolprotonen (H-C(3) und H-C(1)) relativ stark ( $J = 2$  Hz). Ob diese Kopplung über die ungesättigte Seite (5 Bindungen) oder die gesättigte Seite (4 Bindungen) des Fünfrings abläuft, lässt sich kaum feststellen; in beiden Fällen aber dürfte sie durch eine *cis*-Lage der beiden Wasserstoffatome (H-C(9b)/H-C(3) in **52** und H-C(3a)/H-C(1) in **53**) begünstigt sein. Die dieser Anordnung entsprechende *trans*-Lage der Hydroxylgruppe zum Pyrrolidinring ist nicht unwahrscheinlich, wenn man eine der Reduktion vorangehende Komplexierung des Metallhydrids mit dem Stickstoff in Betracht zieht.



52



53

Im «Aminoalkohol» **53** koppelt das anguläre Proton (H-C(3a)) auch noch mit den zwei (diastereotopen) vicinalen Methylenprotonen ( $H_2$ -C(4)), und zwar mit einem davon mit einer grossen Kopplungskonstanten ( $J = 12$  Hz). Dies ist auf eine axiale Lage des angulären Protons (H-C(3a)) zurückzuführen und zeigt somit, dass der mittlere Sechsring in der anderen Konformation vorliegt als in dem entsprechenden «Aminoketon» **45**. Diese Konformation mit axialem H-C(3a) wird durch die abstossende Wechselwirkung des nun quadriliganten C(1) mit H-C(9) erzwungen. Wie in den übrigen vom  $\alpha$ -Tetralon-enamin abgeleiteten Substanzen in dieser Serie ist das NMR.-Signal des H-C(9) im «Aminoalkohol» **53** aus dem Haufen der Aromatensignale nach  $\delta = 7,81$  ppm/ $D \times D$  ( $J = 6$  und  $2,5$  Hz) verschoben, ein Effekt der im «Aminoalkohol» **52** nicht auftritt.

**Zusammenstellung der Reaktionstypen.** - In den vorangehenden Abschnitten wurden drei Produkttypen aus den Reaktionen von Cyclopropenonen mit verschiedenen Enaminen beschrieben. Es handelt sich um weitere Beispiele der schon beschriebenen [3] Typen «Amid» **58** und «Cyclopentenon» **59**, sowie um den neuen Typ

«Aminoketon» **60** (siehe Reaktionsschema). Die Reaktionen, welche zu den drei Produkttypen führen, sind nach Neuverknüpfungen und Öffnungen von Bindungen geordnet in Tab. 2 zusammengestellt und mit den Kurzbezeichnungen «C,N-Insertion», «Kondensation» und «Addition» versehen; der Vollständigkeit halber ist auch die in dieser Arbeit nicht beobachtete «C,C-Insertion» aufgeführt. Die früher [2] als Folge der «C,C-Insertion» postulierten Produkte werden in dieser Arbeit als «Amide», d. h. als Produkte der «C,N-Insertion» neu interpretiert.

Die abgeleiteten Konstitutionen der «Amide» **58** und der «Aminoketone» **60** zeigen die im Reaktionsschema und in Tab. 2 angegebenen C–C-Verknüpfungen: Bei der

Tabelle 2. *Systematische Zusammenstellung der Bindungs-Reorganisation in den verschiedenen Reaktionen von Enaminen 54 mit Cyclopropenonen 55*

(Für die Bezeichnung der Atome siehe Reaktionsschema)

Produkt	Am Cyclopropenon	Am Enamin	Verknüpfung	kurz genannt
«Amid»	Öffnung der C(1)–C(3)-Bindung	Substitution des N	Ca → C(3), N → C(1)	«C,N-Insertion»
	Öffnung der C(2)–C(3)-Bindung	Öffnung der Ca–Cb-Bindung	Ca → C(2), Cb → C(3)	«C,C-Insertion»[3] hier nicht beobachtet
«Cyclopentenon»	Öffnung der C(2)–C(3)-Bindung	Addition an die Ca–Cb-Bindung	Ca → C(2), Cb → C(3)	«Kondensation»
«Aminoketon»	Öffnung der C(1)–C(2)-Bindung	Addition an die Ca–Cb-Bindung	Ca → C(1), Cb → C(3)	«Addition»

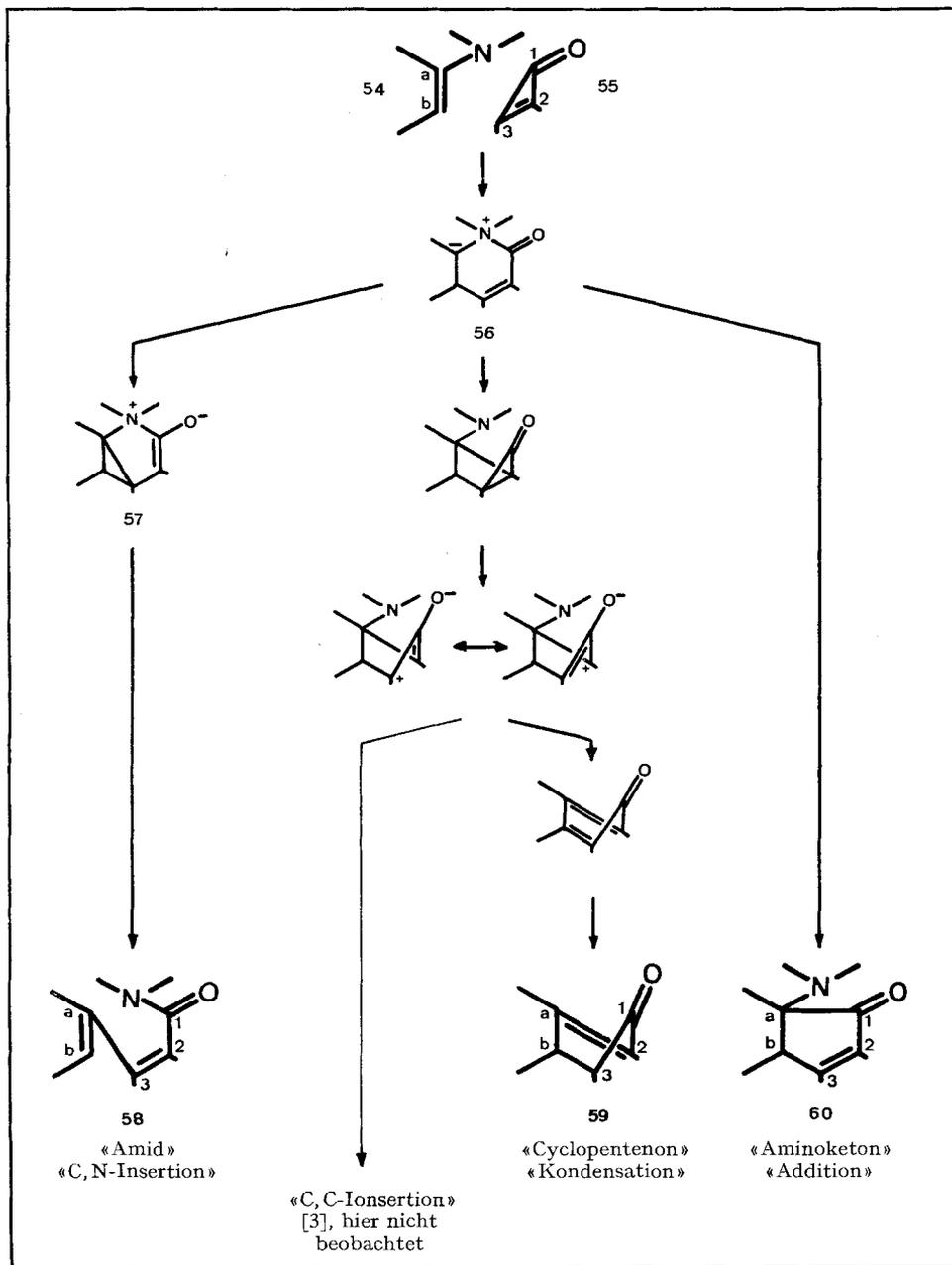
«C,N-Insertion» wird eines der Doppelbindungs-C-Atome des Cyclopropenons **55** (z. B. C(3)) an das  $\beta$ -C-Atom (Ca) des Enamins **54** geheftet. Bei der «Addition» andererseits wird eine neue Bindung zwischen einem der Doppelbindungs-C-Atome des Cyclopropenons **55** (z. B. C(3)) und dem  $\beta$ -C-Atom (Cb) des Enamins **54** geschaffen. Die im einzelnen noch unbekanntenen Reaktionsmechanismen müssen dieser Verknüpfungsabwandlung Rechnung tragen.

Das Reaktionsschema zeigt mögliche Mechanismen für die «C,N-Insertion», die «Kondensation» und die «Addition» bei der Reaktion von Cyclopropenon **55** mit Enamin **54**. Ein ähnliches Schema haben wir schon in der vorangehenden Arbeit [3] diskutiert, wobei als Zwischenprodukt bei der «C,N-Insertion» ein polares Primäraddukt isoliert und als **57** formuliert wurde. Als gemeinsames Zwischenprodukt bei der «C,N-Insertion», «C,C-Insertion» und «Kondensation» haben wir ein Vorläuferylid **56** postuliert. Dieses eignet sich auch in ausgezeichneter Weise zur Formulierung der «Addition», wobei die Bildung des «Aminoketons» **60** über eine Umlagerung vom *Stevens*-Typ zu erklären wäre.

Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds für wissenschaftliche Forschung* unterstützt. Wir danken auch der Firma *SANDOZ AG*, Basel, für grosszügige Forschungsbeihilfen und der *Legerlotz*-Stiftung für apparative Ausrüstungen.

Reaktionsschema. Systematische Darstellung mechanistischer Möglichkeiten auf dem Wege der Enamin-Cyclopropenon-Reaktion

(Die in den Formelbildern gezeichneten Anordnungen der Kohlenstoff- und Stickstoffatome implizieren keine Aussagen über Konformationen. Sie sollen lediglich die Übersicht über Umbindungen erleichtern.)



### Experimenteller Teil

**Allgemeines.** – Smp. wurden in einem Ölbad-Apparat gemessen und sind unkorrigiert.

Für die Säulenchromatographie wurden Kieselgel 0,05–0,2 mm (*Merck*), bzw. Alox (*Woelm*, neutral, Aktivitätsstufe I) verwendet. Die Platten (20 × 20 cm) für präparative Dünnschichtchromatographie wurden manuell mit einer Suspension von 26 g Kieselgel GF<sub>254</sub> gipshaltig (*Merck*) in 60 ml destilliertem Wasser zubereitet und 2 Std. bei 110° getrocknet.

Die Spektren sind in folgender Weise beschrieben: *Massenspektren*: MS.: Interpretation als M<sup>+</sup>, als (M<sup>+</sup>-Abspaltartikel) oder als Fragment-Ion; Masse in *m/e*; in Klammern Pikintensität in % des Basispiks.

*Infrarotspektren*: IR. (Medium): Die Banden werden durch ihre Frequenzen in cm<sup>-1</sup>, in Klammern durch ihre Intensitäten (*s* = stark, *m* = mittel und *w* = schwach) und teilweise durch ihre Interpretationen charakterisiert.

*Ultravioletspektren*: UV. (Lösungsmittel): Maximum = Max. oder Schulter = *Sch.* Wellenlänge in nm (Intensität, *ε*).

*Kernresonanzspektren*: NMR. (Lösungsmittel):  $\delta$  = Chemische Verschiebung in ppm/Multiplizität (Aufspaltung *J* in Hz), Anzahl der Protonen *Pr* (Zuordnung); ppm (Hz). Die  $\delta$ -Werte beziehen sich auf internes Tetramethylsilan ( $\delta$  = 0). Beschreibung der Signale: *S* = Singlett, *D* = Dublett, *T* = Triplett, *Q* = Quartett und *M* = Multipllett, sowie *b* = breit und *s* = strukturiert. Bei Multiplletten werden die  $\delta$ -Bereiche angegeben.

Geräte für die Aufnahme der Spektren: MS.: CEC-Gerät Typ 21-110 B 70 eV mit Direkteinlass; IR.: *Perkin Elmer* Mod. 257; UV.: *Beckman* Acta III; NMR.: *Varian* HA-100.

Wir danken den Mitarbeitern von unserem Massenspektrometrie-Laboratorium (Leitung Prof. *M. Hesse*) für die Aufnahmen der MS.-Spektren, den Mitarbeitern unseres Mikrolaboratoriums (Leitung *H. Frohofer*) für IR.-Spektren und Mikroanalysen, *K. Hermann* und *M. Karpf* und den Mitarbeitern in unserem Kernresonanzspektrometrielaboratorium (Leitung Prof. *W. von Philipsborn*) für die Aufnahmen der NMR.-Spektren.

**1. Reaktionen von Enaminen mit Cycloproponen.** – 1.1. *Reaktion von 2-(N-Pyrrolidino)-3,4-dihydronaphthalin (21) mit Diphenylcycloproponen (2) zu 16, 43 und 41.* Eine Lösung von 1,33 g (6,45 mMol) Diphenylcycloproponen (**2**) [15] und 1,28 g (6,45 mMol) Enamin **21** [16] in 16,5 ml trockenem Benzol wurde 10,5 Std. unter Argon am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen gab man 100 ml Äther zu und extrahierte dreimal mit je 50 ml 5proz. wässriger Salzsäure. Die organische Phase wurde mit 30 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (2,30 g) wurde auf eine Silicagelsäule aufgetragen, mit Methylenchlorid und nachher mit Äther eluiert.

Aus dem Äther-Eluat erhält man nach Umkristallisation aus Äther-Hexan 1,32 g (50%) farblores 2,3-Diphenyl-3-(3',4'-dihydronaphth-2'-yl)-E-acrylsäure-pyrrolidid (**16**), Smp. 134,5–136°. Die Eigenschaften stimmen mit den beschriebenen [2] überein. – MS.: M<sup>+</sup> 405 (100); M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N 335 (80); M<sup>+</sup> – II<sub>2</sub>CON(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> 305 (30); M<sup>+</sup> – (H<sub>2</sub>CON(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) 229 (40); [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C=CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> 179 (60); [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> 178 (60); [C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup> 128 (40); [CON(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 98 (30). – IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3060 (*w*); 2980 (*m*); 2880 (*m*); 2840 (*w*); C=O 1610 (*s*); 1490 (*m*); 1430 (*s*); 1340 (*w*). – UV. (EtOH): Max. 227 (22500); 276 (14500); 315 (17000). – NMR. (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 7,2–6,9/*M*, 14 *Pr* (Ar–H); 6,46/*bS*, 1 *Pr* (H–C(1')); 3,36/*T* und 3,29/*T* (*J* = 6,5 und 6,5), 4 *Pr* (2 × H<sub>2</sub>–C $\alpha$ ); 2,74/*T* (*J* = 8), 2 *Pr* (H<sub>2</sub>–C(4')); 2,20/*T* (*J* = 8), 2 *Pr* (H<sub>2</sub>–C(3')); 2,0–1,6/*M*, 4 *Pr* (2 × H<sub>2</sub>–C $\beta$ ).

C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>NO (405,51) Ber. C 85,89 H 6,71 N 3,45% Gef. C 85,16 H 6,70 N 3,55%

Aus dem Methylenchlorid-Eluat erhielt man 206 mg eines gefärbten Rückstandes, welcher auf Dünnschichtplatten mit Äther aufgetrennt wurde. Das Material der Bande mit Rf = 0,9 ergab aus Äther 23 mg (1%) leicht gelbe plättchenförmige Kristalle von 1,2-Diphenyl-1,2-dihydro-3H-cyclopenta[*a*]naphthalin-3-on (**43**), Smp. 145,5–147°. MS.: M<sup>+</sup> 334 (100); M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 257 (20); M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO 228 (20); M<sup>+</sup> – C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O 215 (10); [C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup> 128 (10). – IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3060 (*m*); 3000 (*m*); C=O 1705 (*s*); 1625 (*m*); 1595 (*m*); 1495 (*m*); 1455 (*m*); 1440 (*m*); 1380 (*m*); 1345 (*m*). – UV. (EtOH): *Sch.* 244 (45800); Max. 250 (57800); 274 (8600); 284 (10550); 294 (7220); 330 (2750); 342 (2950). – NMR. (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8,1–6,98/*M*, 16 *Pr* (Ar–H); 4,98/*D* (*J* = 3,6), 1 *Pr* (H–C(2)); 3,84/*D* (*J* = 3,6), 1 *Pr* (H–C(1)).

C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O (334,39) Ber. C 89,79 H 5,43% Gef. C 88,14 H 5,52%

Der wässrige Salzsäureextrakt (pH  $\sim$  0) wurde mit 10proz. Natronlauge auf pH 9–10 gebracht und zweimal mit je 100 ml Äther extrahiert. Der Rückstand (0,45 g) aus der Ätherphase wurde auf eine Aloxsäule (Alox-Woelm neutral) aufgetragen und mit Essigester/Benzol 3:7 eluiert. Nochmalige Chromatographie der Hauptfraktion (0,36 g) auf einer Aloxsäule mit Äther/Hexan 1:1 ergab 0,24 g 1,2-Diphenyl-3a-(N-pyrrolidino)-3a,4,5,9b-tetrahydro-3H-cyclopenta[a]-naphthalin-3-on (**41**), das aus Äther 0,18 g (7%) gelbes, amorphes Pulver, Smp. 113–114°, ergab. – MS.:  $M^+$  405 (5);  $M^+$  –  $C_4H_7N$  336 (80);  $M^+$  – Diphenylcyclopropenon 199 (100);  $[C_6H_5C\equiv CC_6H_5]^+$  178 (14);  $[C_{10}H_9]^+$  129 (10);  $[C_{10}H_8]^+$  128 (11). – IR. (KBr): 3020 (*w*); 2930 (*m*); 2870 (*w*); 2840 (*m*); 2810 (*m*); C=O 1685 (*s*); 1620 (*s*); 1595 (*m*); 1575 (*w*); 1490 (*m*); 1445 (*s*); 1355 (*s*). – UV. (EtOH): Sch. 222 (19150); Max. 288 (9450). – NMR. (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7,24–6,76/*M*, 14 Pr (Ar–H); 4,50/*S*, 1 Pr (H–C(9b)); 3,2–2,4/*M*, 8 Pr (2  $\times$  H<sub>2</sub>–C $\alpha$ , H<sub>2</sub>–C(4), H<sub>2</sub>–C(5)); 2,1–1,6/*M*, 4 Pr (2  $\times$  H<sub>2</sub>–C $\beta$ ).

$C_{29}H_{27}NO$  (405,51) Ber. C 85,89 H 6,71 N 3,45% Gef. C 85,20 H 6,97 N 3,29%

Zu einer Lösung von 0,25 g (0,62 mMol) **41** in 10 ml trockenem Äther wurde langsam eine Lösung von Chlorwasserstoff in Äther zugegeben. Der unmittelbar ausfallende Niederschlag wurde abfiltriert: 0,17 g (38%) farbloses Hydrochlorid **51**, Smp. 142–160°. – MS.:  $M^+$  – ( $C_4H_7N$  + HCl) 336 (60);  $M^+$  – Diphenylcyclopropenon 199 (100);  $[C_6H_5C\equiv CC_6H_5]^+$  178 (30);  $[C_{10}H_8]^+$  128 (20). – IR. (CHCl<sub>3</sub>): 2960 (*m*); N–H 2300 (*m*) breit; C=O 1705 (*s*); 1620 (*w*); 1595 (*w*); 1490 (*w*); 1445 (*m*); 1355 (*m*). – UV. (EtOH): Max. 230 (16360); 268 (7110); 295 (8100). – NMR. (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7,3–6,9/*M*, 14 Pr (H–Ar); 5,13/*S*, 1 Pr (H–C(9b)); 4,1–3,1/*bM*, 4 Pr (2  $\times$  H<sub>2</sub>–C $\alpha$ ); 2,9–2,4/*M*, 4 Pr (H<sub>2</sub>–C(5), H<sub>2</sub>–C(4)); 2,25–1,85/*M*, 4 Pr (2  $\times$  H<sub>2</sub>–C $\beta$ ); N–H-Signal nicht mit Sicherheit identifiziert.

$C_{29}H_{28}ClNO$  (441,96) Ber. Cl 7,95% Gef. Cl 7,67%

1.2. Reaktion von 1-(N-Pyrrolidino)-3,4-dihydronaphthalin (**22**) mit Diphenylcyclopropenon (**2**) zu **30** und **45**. Eine Lösung von 1,33 g (6,45 mMol) Diphenylcyclopropenon **2** [15], 1,28 g (6,45 mMol) Enamin **22** [17] und 5 mg CuCl in 20 ml trockenem Benzol wurde vier Tage unter Argon rückfließend gekocht. Nach dem Abkühlen gab man 100 ml Äther dazu, extrahierte dreimal mit je 50 ml 5proz. wässriger Salzsäure, trocknete die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat und dampfte sie ein. Der Rückstand (1,82 g) wurde auf einer Silicagelsäule mit Äther/Hexan 8:2 chromatographiert. Man erhielt 1,17 g gelblichen Rückstand, welcher in Ätherlösung durch Alox-neutral filtriert und aus Äther umkristallisiert 0,22 g (8%) 2,3-Diphenyl-3-(3',4'-dihydronaphth-1'-yl)-Z-acrylsäure-pyrrolidid (**30**) als farblose stäbchenförmige Kristalle, Smp. 169,5–170°, lieferte. – MS.:  $M^+$  405 (100);  $M^+$  – H 404 (50);  $M^+$  –  $C_4H_7N$  336 (50);  $M^+$  – CON(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> 307 (15);  $M^+$  – (H<sub>2</sub>CON(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) 229 (25);  $[C_6H_5C\equiv CC_6H_5]^+$  178 (14);  $[C_{10}H_8]^+$  128 (14). – IR. (CHCl<sub>3</sub>): 2970 (*m*); 2870 (*m*); 2830 (*w*); C=O 1605 (*s*); 1485 (*m*); 1425 (*s*). – UV. (EtOH): Max. 268 (17000). – NMR. (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7,3–6,9/*M*, 14 Pr (Ar–H); 6,22/*T* (*J* = 4,5), 1 Pr (H–C(2')); 3,55–3,05/*M* könnte aus zwei überlagerten Triplett sein 3,36 (*J* = 7) und *T* bei 3,28 (*J* = 2') gebildet sein, 4 Pr (2  $\times$  H<sub>2</sub>–C $\alpha$ ); 2,9–2,6/triplettartiges *M*, 2 Pr (H<sub>2</sub>–C(4')); 2,55–2,1/*M* (*J* = 4,5 sichtbar), 2 Pr (H<sub>2</sub>–C(3')); 1,8–1,55/*M*, 4 Pr (2  $\times$  H<sub>2</sub>–C $\beta$ ).

$C_{29}H_{27}NO$  (405,51) Ber. C 85,89 H 6,71 N 3,45% Gef. C 85,66 H 6,58 N 3,61%

Die wässrige Phase (pH  $\sim$  0), mit 10proz. Natronlauge auf pH 9–10 gebracht, wurde mit Äther extrahiert. Der Rückstand der Ätherphase (0,52 g) lieferte aus wenig Äther 0,25 g (10%) gelbliches 2,3-Diphenyl-9b-(N-pyrrolidino)-3a,4,5,9b-tetrahydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin-1-on (**45**), Smp. 194–196°. – MS.:  $M^+$  405 (1);  $M^+$  –  $C_4H_7N$  336 (100);  $M^+$  – Diphenylcyclopropenon 199 (50);  $[C_6H_5C\equiv CC_6H_5]^+$  178 (17);  $[C_{10}H_9]^+$  129 (15);  $[C_{10}H_8]^+$  128 (16). – IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3050 (*w*); 2930 (*m*); 2870 (*w*); 2800 (*w*); C=O 1700 (*s*); 1620 (*m*); 1595 (*w*); 1570 (*w*); 1480 (*w*); 1445 (*m*). – UV. (EtOH): Max. 227 (21300); 295 (11400). – NMR. (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8,25/*D*  $\times$  *D* (*J* = 7 u. 2), 1 Pr (H–C(9)); 7,35–6,85/*M*, 13 Pr (H–C(6), H–C(7), H–C(8), 2  $\times$  H<sub>5</sub>-Phenyl); 3,82/*D*  $\times$  *D* (*J* = 5 u. 3), 1 Pr (H–C(3a)); 2,7–2,45/*M*, 4 Pr (2  $\times$  H<sub>2</sub>–C $\alpha$ ); 2,45–2,2/*M*, 2 Pr (H<sub>2</sub>–C(5)); 2,2–1,85/*M*, 2 Pr (H<sub>2</sub>–C(4)); 1,85–1,55/*M*, 4 Pr (2  $\times$  H<sub>2</sub>–C $\beta$ ).

$C_{29}H_{27}NO$  (405,51) Ber. C 85,89 H 6,71 N 3,45% Gef. C 84,23 H 6,74 N 3,49%

1.3. Reaktion von 1-(N-Pyrrolidino)-cyclohexen (**23**) mit Diphenylcyclopropenon (**2**) zu **39**, **17** und **47**. In Analogie zu der von Ciabattini & Berchold beschriebenen Methode [2] wurden 1,51 g (10 mMol) 1-(N-Pyrrolidino)-cyclohexen (**23**) [16] mit 2,06 g (10 mMol) Diphenylcyclopropenon (**2**) [15] in 30 ml frisch über Natrium destilliertem Benzol unter Stickstoff 12 Std. unter Rückfluss erhitzt. Das erkaltete Gemisch wurde mit der gleichen Menge Äther versetzt und dreimal mit 5proz.

wässriger Salzsäure und hierauf mit gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt (Untersuchung der vereinigten Wasserphasen siehe unten). Nach dem Trocknen und Eindampfen der organischen Phase blieben 2,04 g eines gelb-braunen Öls, welches an einer Säule von Silicagel 0,05–0,20 (*Merck*) unter Elution mit Benzol mit allmählich bis zu 5% ansteigendem Essigestergehalt chromatographiert wurde.

Die Reinigung einer ersten Fraktion durch präparative Dünnschichtchromatographie ergab 323 mg (11%) 7,9-Diphenyl-bicyclo[4.3.0]nona-6-en-8-on (**39**) als farbloses Öl. Die IR-, UV- und NMR-Spektren stimmen mit den beschriebenen [2] überein. – MS.:  $M^+$  288 (100); 259 (27); 217 (19); 202 (15); 141 (23); 128 (23); 115 (42); 91 (50).

Eine zweite, ebenfalls durch präparative Dünnschichtchromatographie gereinigte Fraktion ergab 254 mg (7%) aus Äther/Hexan kristallisierendes, farbloses 2,3-Diphenyl-3-(1'-cyclohexenyl)-E-acrylsäure-pyrrolidid (**17**), Smp. 152–153°. Die IR-, UV- und NMR-Spektren stimmen mit den beschriebenen [2] überein. – MS.:  $M^+$  357 (100); 328 (7), 302 (7);  $M^+$  –  $C_6H_5N$  287 (64); 260 (13); 259 (13); 217 (14); 215 (13);  $[C_6H_5C \equiv CC_6H_5]^+$  178 (22);  $[CON(CH_2)_4]^+$  98 (20); 91 (42).

Die bei der oben beschriebenen Extraktion erhaltene vereinigte salzsaure Wasserphase wurde mit Chloroform ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat eingedampft. Der Rückstand wurde in Dimethoxyäthan aufgenommen und unter Zusatz von Methylchlorid umkristallisiert: 693 mg (18%) farbloses 2,3-Diphenyl-7-*a*-(*N*-pyrrolidino)-3*a*,4,5,6,7,7*a*-hexahydroinden-1-on-hydrochlorid (**47-Cl**), Smp. 205,5–208°. MS.:  $M^+$  – (HCl,  $C_4H_7N$ ) 288 (100);  $[C_6H_5C \equiv CC_6H_5]^+$  178 (22);  $M^+$  – (HCl,  $C_{15}H_{10}O$ ) 151 (79); usw. – IR. ( $CHCl_3$ ): 3550–3200 (*w*); 2950 (*s*); 2870 (*w*);  $N^+$  – H 2700–2000 (*m*); C=O 1698 (*s*); 1615 (*m*); 1595 (*m*); 1575 (*w*); 1490 (*w*); 1465 (*m*); 1445 (*m*); 1355 (*s*). – UV. (Äthanol): Max. 305 (11700); 228 (16250). – NMR. 100 MHz ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 13,3$ – $12,2$ /b/s, 1 Pr (H–N<sup>+</sup>); 7,5–7,1/*M*, 10 Pr (2  $\times$  H<sub>5</sub>–Ar); 4,2–3,6/*M*, 4 Pr (2  $\times$  H<sub>2</sub>–C $\alpha$ ); 4,02/*D*  $\times$  *D* (*J* = 4 u. 5), 1 Pr (H–C(6)); 3,0–1,1/*M*, 12 Pr (2  $\times$  H<sub>2</sub>–C $\beta$ , H<sub>2</sub>–C(2) bis H<sub>2</sub>–C(5)).

$C_{25}H_{28}ClNO$  (393,96) Ber. C 76,22 H 7,16% Gef. C 75,50 H 7,11%

1.4. Reaktion von 1-(*N*-Pyrrolidino)-cyclohexen (**23**) mit Di-*n*-propylcyclopropenon (**24**) zu **40** und **31/32**. Eine Lösung von 1,51 g (10 mMol) 1-(*N*-Pyrrolidino)-cyclohexen (**23**) [16] und 1,38 g (10 mMol) Di-*n*-propylcyclopropenon (**24**) [18] wurde in 30 ml frisch über Natrium destilliertem Toluol 14 Std. unter Rückfluss erhitzt. Das hierauf mit der gleichen Menge Äther versetzte Gemisch wurde dreimal mit 5proz. wässriger Salzsäure und einmal mit gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt. Die mit Chloroform extrahierte Wasserphase enthielt nichts Nennenswertes. Eine Chromatographie des in der organischen Phase gefundenen Materials an einer Säule von Silicagel 0,05–0,2 (*Merck*) unter Elution mit Hexan mit allmählich bis auf 10% ansteigendem Acetongehalt lieferte in einer ersten Fraktion 930 mg (42%) 7,9-Di-*n*-propyl-bicyclo[4.3.0]nona-6-en-8-on (**40**); nach Kugelrohrdestillation (85°/0,04 Torr) farbloses Öl. – MS.:  $M^+$  220 (8);  $M^+$  –  $C_2H_5$  191 (9);  $M^+$  –  $C_3H_6$  (*McLafferty*-Fragmentierung) 178 (100); 149 (39). – IR. (Film): 2980 (*m*), 2930 (*s*), 2860 (*m*), konjug. C=O 1700 (*s*), C=C 1650 (*s*), 1460 (*m*), 1445 (*m*), 1380 (*w*), 1370 (*m*). – UV. (Hexan): Max. 230 (13450). – NMR. 60 MHz ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3,1$ – $1,0$ /*sM*, 18 Pr; 0,94/*T* u. 0,86/*T* (*J* = 7 u. 7), 6 Pr (2  $\times$  CH<sub>3</sub>).

Aus einer zweiten Fraktion aus der oben erwähnten Säulenchromatographie wurden durch präparative Dünnschichtchromatographie 177 mg (6%) eines gemäss NMR. aus zwei nicht voneinander trennbaren Verbindungen bestehenden Gemisches erhalten. Es dürfte sich dabei um ein 3:1-Isomerengemisch von 2,3-Di-*n*-propyl-3-cyclohexenyl-Z-acrylsäure-pyrrolidid (**31**) und 2,3-Di-*n*-propyl-3-cyclohexenyl-E-acrylsäure-pyrrolidid (**32**) handeln. – IR.: (Film) 2950 (*s*); 2920 (*s*); 2870 (*s*); C=O 1615 (*s*); 1420 (*s*). – UV. (Hexan): Max. 203 (10950). – NMR. ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 5,67$ /*M*, ca. 0,75 Pr (H–C(2') des Z-Isomeren); 5,50/*M*, ca. 0,25 Pr (H–C(2') des E-Isomeren); 3,7–3,1/*M*, 4 Pr (2  $\times$  H<sub>2</sub>–C $\alpha$ ); 2,8–1,1/*M*, 20 Pr; 1,02/*T* u. 0,91/*T* (*J* = 7 u. 7), 6 Pr (2  $\times$  CH<sub>3</sub>).

Das Isomerengemisch war nicht ganz rein, da im NMR. ein weiteres Signal bei 4,2 ppm von nicht unerheblicher Intensität zu beobachten war. Durch Kugelrohrdestillation war dieses Signal nicht zu eliminieren.

2. Aromatisierung des «Amides» **16** zu 2,3-Diphenyl-3-(naphth-2'-yl)-Z-acrylsäure-pyrrolidid (**33**). – 2.1. Mit *N*-Bromsuccinimid. 1,98 g (4,86 mMol) **16** und 0,87 g (4,86 mMol) *N*-Bromsuccinimid wurden in 110 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff 135 Min. unter Rückfluss erhitzt, wobei man am Anfang während 3 Min. mit einer Wolfram-Lampe (200 W) bestrahlte.

Das ausgefallene Succinimid wurde abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand auf einer Kieselgelsäule mit 3:7 Essigester/Benzol chromatographiert. Man erhielt 1,42 g einer gelblichen Substanz, welche noch etwas Brom enthielt. Davon wurden 1,02 g in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit einer Lösung von 0,12 g KOH in 2,5 ml Äthanol 1,5 Std. unter Rückfluss erhitzt. Man filtrierte vom ausgefallenen KBr (0,15 g), dampfte das Filtrat ein, filtrierte eine Äther-Lösung des Rückstandes durch neutrales Alox und kristallisierte aus Äther, Ausbeute 0,51 g (26%) **2,3-Diphenyl-3-(naphth-2'-yl)-Z-acrylsäure-pyrrolidid (33)** als farblose Kristalle, Smp. 159–160°. – MS.:  $M^+$  403 (50);  $M^+$  –  $C_4H_8N$  333 (60);  $M^+$  –  $CON(CH_2)_4$  305 (100);  $[C_6H_5C \equiv CC_6H_5]^+$  178 (13);  $[C_{10}H_8]^+$  128 (10). – IR. ( $CHCl_3$ ): 3060 (*w*); 2990 (*m*); C=O 1610 (*s*); 1505 (*w*); 1495 (*m*); 1435 (*s*). – UV. (EtOH): Max. 215 (45800); 239 (40250); 275 (17800); 307 (14800). – NMR. ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7,9/*D* ( $J$  = 1,8), 1 Pr (H–C(1')); 7,8–7,65/*M* und 7,55–7,3/*M*, zusammen 6 Pr (Naphthyl-H); 7,2–7,0/*bS*, 10 Pr (Phenyl-H); 3,5–3,2/*M* könnte aus zwei überlagerten Tripletten *T* bei 3,34 ( $J$  = 6) und *T* bei 3,30 ( $J$  = 6) gebildet sein, 4 Pr ( $2 \times H_2-C\alpha$ ); 1,7–1,4/*M*, 4 Pr ( $2 \times H_2-C\beta$ ).

$C_{29}H_{25}NO$  (403,5) Ber. C 86,20 H 6,20 N 3,48% Gef. C 85,55 H 6,35 N 3,55%

2.2. *Mit Pd/C*. Eine Lösung von 0,40 g (1 mMol) **16** in 25 ml Xylol wurde mit 0,2 g 5proz. Pd/C 4 Std. unter Rückfluss erhitzt. Man filtrierte vom Katalysator ab und destillierte das Lösungsmittel im Hochvakuum ab. Der Rückstand (0,38 g) wurde über neutralem Alox mit Äther/Hexan 8:2 chromatographiert. Nach nicht weiter untersuchten Fraktionen ergab die letzte Fraktion 0,10 g (25%) **2,3-Diphenyl-3-(naphth-2'-yl)-Z-acrylsäure-pyrrolidid (33)** als farbloses Pulver, Smp. 163–164°. Die Eigenschaften dieses Produktes sind mit den unter 2.1 beschriebenen identisch.

**3. Reaktion des «Amides» 30 mit Pd/C zu 2,3-Diphenyl-E-acrylsäurepyrrolidid (34).** – Eine Lösung von 0,25 g (0,615 mMol) **30** in 6 ml Xylolgemisch (Sdp. 138–142°) wurde mit 0,20 g 10proz. Pd/C 4 Std. unter Rückfluss erhitzt. Der Katalysator wurde abfiltriert und der Rückstand aus dem Filtrat auf Dünnschichtplatten mit Äther chromatographiert. Aus der Bande mit  $R_f$  = 0,58 wurden mittels Äther 114 mg (67%) **2,3-Diphenyl-E-acrylsäure-pyrrolidid (34)** als farblose rhombische Kristalle, Smp. 95,5–97°, gewonnen. Die physikalischen Daten stimmen mit einem Präparat überein, das über das Säurechlorid aus **2,3-Diphenyl-E-acrylsäure** hergestellt wurde. – MS.:  $M^+$  277 (50);  $M^+$  –  $C_5H_8NO$  179 (100);  $M^+$  –  $C_5H_8NO$  178 (60). – IR. ( $CHCl_3$ ): 3050 (*w*); 2980 (*m*); 2870 (*m*); C=O 1605 (*s*); 1490 (*m*); 1445 (*s*); 1430 (*s*). – UV. (EtOH): Max. 224 (19550); 277 (12250). – NMR. ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7,32/*S* und 7,16/*S*, zusammen 10 Pr (Ar–H); 6,91/*S*, 1 Pr (H–C(3)); 3,57/*T* ( $J$  = 6), 2 Pr ( $H_2-C\alpha$ ); 3,27/*T* ( $J$  = 6), 2 Pr ( $H_2-C\alpha$ ); 2,0–1,6/*M*, 4 Pr ( $2 \times H_2-C\beta$ ).

$C_{18}H_{19}NO$  (277,34) Ber. C 82,28 H 6,91% Gef. C 82,54 H 6,88%

**4. Saure Hydrolyse der «Amide».** – 4.1. *Hydrolyse des «Amides» 16 zu 2,3-Diphenyl-3-(2'-hydroxy-1',2',3',4'-tetrahydronaphth-2'-yl)-Z-acrylsäure-lacton (35). 0,45 g (1,1 mMol) **2,3-Diphenyl-3-(3',4'-dihydronaphth-2'-yl)-E-acrylsäurepyrrolidid (16)** wurden in einem geschlossenen Bombenrohr mit 10 ml 2*N* Salzsäure 2 Tage auf 168° erhitzt. Nach dem Abkühlen schüttelte man mit 25 ml Äther aus, wusch die Ätherphase zweimal mit je 10 ml Wasser und dampfte sie ein. Mittels einer präparativen Dünnschichtchromatographie mit Äther/Hexan 8:2 ergab der hellgelbe Rückstand (0,36 g) aus der Bande mit  $R_f$  = 0,9 0,20 g Rohprodukt, das in Äther aufgenommen 0,135 g (35%) **2,3-Diphenyl-3-(2'-hydroxy-1',2',3',4'-tetrahydronaphth-2'-yl)-Z-acrylsäure-lacton (35)** als farbloses amorphes Pulver, Smp. 159–160°, lieferte. – MS.:  $M^+$  352 (30);  $M^+$  –  $CO_2$  308 (10);  $[C_6H_5C \equiv CC_6H_5]^+$  178 (23);  $[C_8H_8]^+$  104 (100). – IR. ( $CHCl_3$ ): 3000 (*w*); 2930 (*w*); C=O 1740 (*s*); 1600 (*w*); 1495 (*m*); 1445 (*m*). – UV. (EtOH): Max. 264 (11270); 271 (10800). – NMR. ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7,6–6,9/*M*, 14 Pr (Ar–H); 3,5–2,7/*M*, 4 Pr ( $H_2-C(1')$ ,  $H_2-C(4')$ ); 2,3–2,0/*M*, 2 Pr ( $H_2-C(3')$ ).*

$C_{25}H_{20}O_2$  (352,41) Ber. C 85,20 H 5,72% Gef. C 84,67 H 6,00%

4.2. *Hydrolyse des «Amides» 30 zu 2,3-Diphenyl-3-(1'-hydroxy-1',2',3',4'-tetrahydronaphth-1'-yl)-Z-acrylsäure-lacton (36)*. In einem Bombenrohr wurden 120 mg (0,3 mMol) **30** in 5 ml 2*N* wässriger Salzsäure 40 Std. auf 160° erhitzt. Extraktion des Gemisches mit 10 ml Äther und dann mit 10 ml Methylenchlorid lieferte einen Rückstand (54 mg), der aus Äther ein farbloses, amorphes Pulver ergab. Durch Sublimation bei 160°/0,03 Torr wurden 33 mg (32%) **2,3-Diphenyl-3-(1'-hydroxy-1',2',3',4'-tetrahydronaphth-1'-yl)-Z-acrylsäure-lacton (36)**, Smp. 194,5–196°, erhalten. – MS.:  $M^+$  352 (23);  $M^+$  –  $CO_2$  308 (3);  $[C_6H_5C \equiv CC_6H_5]^+$  178 (100). – IR. ( $CHCl_3$ ): 3060 (*w*); 3000 (*w*);

2940 (*w*); 2840 (*w*); 2830 (*w*); C=O 1740 (*s*); 1490 (*m*); 1445 (*m*). – UV. (EtOH): *Sch.* 222 (21400); Max. 268 (10280); 275 (10580); 282 (10330). – NMR. (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7,6-6,7/M$ , 14 Pr (Ar–H); 3,05–2,45/*M*, 2 Pr (H<sub>2</sub>–C(4')); 2,3–1,6/*M*, 4 Pr (H<sub>2</sub>–C(2'), H<sub>2</sub>–C(3')).

C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (352,41) Ber. C 85,20 H 5,72% Gef. C 83,27 H 5,66%

**5. Reaktion der «Aminoketone» mit Pd/C.** – 5.1. *Reaktion des «Aminoketones» 41 zu 1,2-Diphenyl-1,2-dihydro-3H-cyclopenta[a]naphthalin-3-on (43).* 200 mg (0,5 mMol) **41** und 200 mg 5proz. Pd/C wurden in einem Sublimationsrohr unter Stickstoffatmosphäre während 5 Min. bei 215° pyrolysiert. Das Gemisch wurde in Chloroform aufgenommen und vom Katalysator abfiltriert. Das Filtrat wurde auf einer Dünnschichtplatte mit Äther/Hexan 1:1 chromatographiert. Aus der Bande mit Rf = 0,54 erhielt man 57 mg (34%; rel. Ausbeute 43%) eines farblosen Produkts, Smp. 120–122°, welches auf Grund des NMR.-Spektrums (Dublette bei 4,98 und 3,84 mit *J* = 3,6 Hz) zur Hauptsache aus 1,2-Diphenyl-1,2-dihydro-3H-cyclopenta[a]naphthalin-3-on (**43**) (Smp. 145,5–147°), bestand. Es wurden auch 20 mg Edukt zurückerhalten.

5.2. *Reaktion des «Aminoketones» 45 zu 2,3-Diphenyl-2,3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin-1-on (44).* 135 mg (0,33 mMol) **45** wurden mit 120 mg 5proz. Pd/C in einem Sublimationsrohr unter einer Stickstoffatmosphäre während 5 Min. bei 215° pyrolysiert. Man nahm das Gemisch in Chloroform auf und filtrierte vom Katalysator ab. Der Rückstand (85 mg) wurde auf einer Dünnschichtplatte mit Äther/Hexan 1:1 chromatographiert. Aus der Bande mit Rf = 0,5 isolierte man ein Öl, welches nach Zugabe von wenig Äther 40 mg (36%) 2,3-Diphenyl-2,3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin-1-on (**44**) als amorphes, farbloses Pulver, Smp. 132–133°, lieferte. MS.: *M*<sup>+</sup> 334 (100); *M*<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 257 (20); 243 (15); *M*<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO 228 (27); [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> 178 (5). – IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3060 (*w*); 3010 (*w*); C=O 1698 (*s*); 1630 (*w*); 1605 (*w*); 1595 (*m*); 1575 (*m*); 1515 (*m*); 1498 (*m*); 1455 (*m*); 1440 (*m*); 1380 (*w*). – UV. (EtOH): *Sch.* 232 (31800); Max. 308 (9900); *Sch.* 330 (5980). – NMR. (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 9,27/D \times M$  (*J* = 8), 1 Pr (H–C(9)); 8,15–7,05/*M*, 15 Pr (H–C(4), H–C(5), H–C(6), H–C(7), H–C(8), 2 × H<sub>5</sub>-Phenyl); 4,67/*D* (*J* = 4), 1 Pr (H–C(2)); 3,9/*D* (*J* = 4), 1 Pr (H–C(3)).

C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O (334,39) Ber. C 89,79 H 5,43% Gef. C 89,33 H 4,93%

**6. Hoffmann-Abbau des «Aminoketones» 41 zu 1,2-Diphenyl-1,2-dihydro-3H-cyclopenta[a]naphthalin-3-on (43).** – Eine Lösung von 0,26 g (0,64 mMol) **41** und 0,70 g (5 mMol) Methyljodid in 15 ml Äthanol wurde unter Rückfluss 50 Min. erhitzt. Nach der Zugabe von 100 ml Äther fiel das quartäre Ammoniumsalz aus und wurde abfiltriert; 0,16 g gelbliche Substanz, welche in absolutem Methanol gelöst und mit einem basischen Ionenaustauscher in das Hydroxid überführt wurde. Das dunkelrote Eluat wurde eingedampft und der Rückstand bei 160–175°/0,06 Torr in einem Sublimationsrohr pyrolysiert. Das rotgefärbte Sublimat (58 mg) wurde auf einer Dünnschichtplatte mit Äther/Hexan 2:8 chromatographiert. Aus der Bande Rf = 0,4 erhielt man 1,2-Diphenyl-1,2-dihydro-3H-cyclopenta[a]naphthalin-3-on (**43**), welches aus Äther umkristallisiert 14 mg (7%) plättchenförmige farblose Kristalle, Smp. 144–145,5°, in nicht ganz reiner Form ergab. Die MS., IR., UV.- und NMR.-Spektren sind identisch mit denjenigen, welche oben für **43** beschrieben wurden, nur dass das MS.- und das NMR.-Spektrum die Gegenwart einer kleinen Menge einer Verunreinigung mit zwei Wasserstoffatomen mehr zeigt.

**7. Reduktion der «Aminoketone» mit LiAlH<sub>4</sub> zu «Aminoalkoholen»** – 7.1. *Reduktion des «Aminoketons» 41 zu 1,2-Diphenyl-3a-(N-pyrrolidino)-3a,4,5,9b-tetrahydro-3H-cyclopenta[a]naphthalin-3-ol (52).* Eine Mischung von 0,12 g (0,3 mMol) **41** und 0,05 g (1,3 mMol) LiAlH<sub>4</sub> in 20 ml trockenem Äther wurde nach 10 Min. Rühren mit 30 ml Wasser versetzt. Aus der organischen Phase erhielt man 32 mg (27%) 1,2-Diphenyl-3a-(N-pyrrolidino)-3a,4,5,9b-tetrahydro-3H-cyclopenta[a]naphthalin-3-ol (**52**) als farbloses Pulver, Smp. 115–116°. MS.: *M*<sup>+</sup> 407 (29); *M*<sup>+</sup> – C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O 199 (40); *M*<sup>+</sup> – C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O 198 (100); [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> 178 (14); [C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup> 128 (16). – IR. (CHCl<sub>3</sub>): O–H 3540 (*m*) scharf und 3520–3120 (*m*); 3040 (*m*); 2920 (*s*); 2860 (*s*); 1598 (*m*); 1540 (*m*); 1485 (*s*); 1440 (*s*). – UV. (EtOH): Max. 254 (12200). – NMR. (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7,25-6,4/M$ , 14 Pr (Ar–H); 5,56/*bS*, 1 Pr (H–C(3)); 4,2/*D* (*J* = 2), 1 Pr (H–C(9b)); 3,0–2,5/*M*, 8 Pr (2 × H<sub>2</sub>–C $\alpha$ , H<sub>2</sub>–C(4), H<sub>2</sub>–C(5)); 2,25/breit, 1 Pr (O–H); 1,9–1,5/*M*, 4 Pr (2 × H<sub>3</sub>–C $\beta$ ).

C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>NO (407,52) Ber. N 3,43% Gef. N 3,58%

7.2. *Reduktion des «Aminoketons» 45 zu 2,3-Diphenyl-9b-(N-pyrrolidino)-3a,4,5,9b-tetrahydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin-1-ol (53).* Eine Lösung von 0,12 g (0,3 mMol) **45** und 0,05 g (1,3 mMol)

LiAlH<sub>4</sub> in 30 ml trockenem Äther wurde nach 10 Min. Rühren mit 30 ml Wasser versetzt. Die organische Phase, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft, lieferte einen Rückstand (0,116 g), der aus Äther 0,076 g (63%) 2,3-Diphenyl-9b-(N-pyrrolidino)-3a,4,5,9b-tetrahydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin-1-ol (53) als farblose Rhomben, Smp. 144–145°, ergab. MS.: M<sup>+</sup> 407 (26); M<sup>+</sup> – C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O 198 (100); [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> 178 (8); [C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup> 129 (10). – IR. (CHCl<sub>3</sub>): (O–H) 3300 (*w*) breit; 3050 (*w*); 2950 (*m*); 2920 (*m*); 2870 (*m*); 2830 (*m*); 1595 (*w*); 1490 (*m*); 1440 (*m*). – UV. (EtOH): *Sch.* 218 (20200); *Max.* 270 (9650). – NMR. (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,81/*D* × *D* (*J* = 6 u. 2,5) 1Pr (H–C(9)); 7,3–7,0/*M*, 13 Pr (H–C(6), H–C(7), H–C(8), 2 × H<sub>5</sub>-Phenyl); 5,33/*D* (*J* = 2), 1Pr (H–C(1)); 3,30/*D* × *D* × *D* (*J* = 12 u. 5 u. 2), 1Pr (H–C(3a)); 2,8–2,55/*M*, 4 Pr (2 × H<sub>2</sub>–Cα); 2,55–2,3/*M*, 2Pr (H<sub>2</sub>–C(5)); 2,15–1,85/*M*, 2Pr (H<sub>2</sub>–C(4)); 1,8–1,5/*M*, 4 Pr (2 × H<sub>2</sub>–Cβ).

C<sub>29</sub>H<sub>29</sub>NO (407,52) Ber. C 85,30 H 7,11 N 3,43% Gef. C 84,97 H 7,46 N 3,66%

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. Ciabattoni & G. A. Berchtold, J. Amer. chem. Soc. 87, 1404 (1965).
- [2] J. Ciabattoni & G. A. Berchtold, J. org. Chemistry 31, 1336 (1966).
- [3] M. Steinfels & A. S. Dreiding, Helv. 55, 702. (1972).
- [4] Houben Weyl, Bd. IV/3, «Carbocyclische Dreiring-Verbindungen», D. Wendisch, S. 746–747 (1971); Org. Synthesis 47, 62; A. G. Cook, «Enamines», S. 230 und 368. M. Dekker, New York, London 1969; R. Gompper, Angew. Chem. 81, 473 (1969).
- [5] J. Sauer & H. W. Krampf, Tetrahedron Letters 1969, 4279; H. W. Krampf, Dissertation Universität München 1970.
- [6] H. J. Buysch & S. Hünig, Angew. Chem. 78, 145 (1966).
- [7] A. Kirrman & C. Wakselman, Bull. Soc. chim. France 1967, 3766; M. Franck-Neumann, Tetrahedron Letters 1966, 341; N. H. Cromwell, F. A. Miller, A. R. Johnson, R. L. Franck & D. J. Wallace, J. Amer. chem. Soc. 71, 3337 (1949); N. J. Wallace, J. Amer. chem. Soc. 71, 3337 (1949); N. J. Leonard & J. A. Adamcik, *ibid.* 81, 595 (1959); G. Opitz & B. Taupel, Liebigs Ann. Chem. 699, 68 (1966); C. A. Grob & H. J. Wilkens, Helv. 50, 725 (1967); Z. Horii, K. Morikawa, Y. Tamura & J. Ninomiya, Chem. pharmaceut. Bull. 14, 1399 (1966); N. Sygiyama, M. Yamamoto & C. Kashima, Bull. chem. Soc. Japan 42, 1357 (1969).
- [8] G. Pascual, J. Meier & W. Simon, Helv. 49, 165 (1966).
- [9] J. E. Blackwood, G. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petvarca & J. E. Rush, J. Amer. chem. Soc. 90, 509 (1968).
- [10] Varian Katalog von NMR.-Spektren, Band 1/2 (1962/1963).
- [11] R. M. Silverstein & G. C. Bassler, «Spectrometric Identification of Organic Compounds», 2nd Ed., J. Wiley & Sons, Inc. New York 1968.
- [12] J. Sauer & H. Prahl, Tetrahedron Letters 1966, 2863.
- [13] D. H. Williams & I. Fleming, «Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie», Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968; S. Umezawa, M. Kinoshita, Bull. chem. Soc. Japan 33, 266 (1960).
- [14] H. Dannenberg & A. Rahman, Chem. Ber. 88, 1405 (1955).
- [15] R. Breslow, Th. Eicher, A. Krebs, R. A. Peterson & J. Posner, J. Amer. chem. Soc. 87, 1320 (1965); M. E. Vol'pin, Yu. D. Koreskov & D. N. Kursanov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 3, 560 (1959).
- [16] G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szumskovicz & R. Terrell, J. Amer. chem. Soc. 85, 203 (1963).
- [17] R. T. Parfitt, J. Chem. Soc. C, 1967, 140.
- [18] R. Breslow, L. J. Altman, A. Krebs, E. Mohacsi, I. Murata, R. A. Peterson & J. Posner, J. Amer. chem. Soc. 87, 1326 (1965).