

- (1968); J. D. DeVrieze, R. M. Lange & A. Sheller, Chem. Commun. 1968, 1650; H. Hart & J. D. DeVrieze, Chem. Commun. 1968, 1651; T. Tabata & H. Hart, Tetrahedron Letters, 1969, 4929; H. Hart, R. L. Holloway, C. Landry & T. Tabata, Tetrahedron Letters, 1969, 4933; L. A. Paquette, Tetrahedron Letters, 1968, 2133; L. A. Paquette & G. R. Krow, Tetrahedron Letters, 1968, 2139; L. A. Paquette & G. R. Krow, J. Amer. chem. Soc. 91, 6107 (1969); R. Ashani, Angew. Chem. 82, 176 (1970); F.M. Parham & J. D. Jernigan, Tetrahedron Letters, 1970, 3299; N. K. Hamer & M. Stubbs, Chem. Commun. 1970, 1013.
- [8] J. L. Johnson, M. E. Herr, J. C. Babcock, A. F. Fonken, J. E. Stafford & F. W. Heyl, J. Amer. chem. Soc. 78, 430 (1956).
- [9] Ch. Chapleo & A. S. Dreiding, Helv. 57, 837 (1974).
- [10] W. Kirmse & K.-H. Pook, Chem. Ber. 98, 4022 (1965).
- [11] J. Novak, J. Ratusy, V. Sneberk & F. Sorm, Chem. listy, 51, 479 (1957).
- [12] M. Rey, S. M. Roberts, A. S. Dreiding, A. Roussel, H. Vanlierde, S. Toppet & L. Ghosez, in
- [13] H. C. Stevens, D. A. Reich, D. R. Brandt, K. R. Fountain & E. J. Gaughan, J. Amer. chem. Soc. 87, 5257 (1965); L. Ghosez, R. Montaigne & P. Mollet, Tetrahedron Letters, 1966, 399.
- [14] M. Rey, S. M. Roberts, A. Dieffenbacher & A. S. Dreiding, Helv. 53, 417 (1970); W. T. Brady & B. M. Holifield, Tetrahedron Letters, 1966, 5511. Siehe auch Literatur angegeben in W. T. Brady, Synthesis, 1971, 415.
- [15] E. J. Corey & M. Chaiykovski, J. Amer. chem. Soc. 87, 1345 (1965).

83. Thermische Umlagerung von (*trans*-2,3-Diphenylcyclopropyl)-dipyrrolidino-methan

Vorläufige Mitteilung

von **Martin K. Huber**¹⁾ und **André S. Dreiding**

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

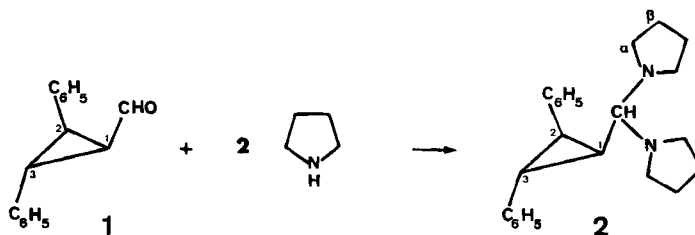
(4. II. 74)

Summary. Thermal rearrangement of (*trans*-2,3-diphenylcyclopropyl)-dipyrrolidino-methane under different conditions leads to mixtures which, after mildly acid work up, yield 2-benzylidene-1-pyrrolidino-indane (**3**) and 2-benzyl-indan-1-one (**4**) in strongly varying proportions. Under one of these conditions **4** is obtained from **3**.

Neuere Untersuchungen [1] über das thermische Verhalten des Aminals von Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-*endo*-carbaldehyd lassen eine Umlagerung des primär gebildeten, vom Methylidencyclopropan [2] abgeleiteten Enamins – eventuell über ein Trimethylenkohlenstoffderivat [3] – vermuten. Wir haben deshalb das thermische Verhalten von (*trans*-2,3-Diphenylcyclopropyl)-dipyrrolidino-methan (**2**) untersucht.

Setzt man *trans*-2,3-Diphenyl-cyclopropan-carbaldehyd (**1**) [¹H-NMR. (CDCl₃): $\delta = 2,41/d \times d \times d$ ($J = 10+7+5$), 1 pr (H-C(1)); 3,09/ $d \times d$ ($J = 10+7$), 1 pr (H-C(2)); 3,31/ $d \times d$ ($J = 5+7$), 1 pr (H-C(3)); 7,00–7,52/ m , 10 pr ($2 \times H_5$ -Ar); 8,89/ d ($J = 7$), 1 pr (-CHO)] mit 2 Moläquivalenten Pyrrolidin um, so erhält man (*trans*-2,3-Diphenylcyclopropyl)-dipyrrolidino-methan (**2**) in 93% Ausbeute [¹H-NMR. (CDCl₃): $\delta = 1,5-1,75/m$, 8 pr (2×4 H(β)); 1,91/ $d \times d \times d$ ($J = 9+9+6$), 1 pr (H-C(1)); 2,2–2,8/ m , 10 pr (2×4 H(α) + H-C(2) + H-C(3)); 2,93/ d ($J = 9$), 1 pr (H-C(N, N)); 7,20+7,22/2 \times s mit breiter Basis, 10 pr ($2 \times H_5$ -Ar)].

¹⁾ Stipendiat des Fonds zur Unterstützung von Doktoranden auf dem Gebiete der Chemie.



Thermolyse von **2** unter verschiedenen Bedingungen (siehe Tabelle), gefolgt von Chromatographie auf Silikagel, lieferte in 40–80proz. Ausbeute ein Gemisch von 2-Benzyliden-1-pyrrolidino-indan (**3**) [$^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): $\delta = 1,5\text{--}2,0/m$, 4 pr (4 H(β)); 2,5–3,0/ m , 4 pr (4 H(α)); 3,5–4,2/ AB -System ($J = 20$) mit allylischer Feinstruktur ($J \sim 2$), 2 pr (2 H–C(3)); 4,60/ s , 1 pr (H–C(1)); 6,65/ bs , 1 pr (=CHPh); 7,23+7,34/ $2 \times s$ mit breiter Basis, 9 (pr $\text{H}_5\text{-Ar} + \text{H}_4\text{-Ar}$)] und 2-Benzyl-indan-1-on (**4**) [$^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): $\delta = 2,40\text{--}3,52/m$, 5 pr (H–C(2) + 2 H–C(3)) + $-\text{CH}_2\text{Ph}$); 7,00–7,67/ m , 8 pr (H–C(4) + H–C(5) + H–C(6) + $\text{H}_5\text{-Ar}$); 7,77/ $d \times d$ ($J = 8 + \sim 1$), 1 pr (H–C(7))], das letztere identisch mit einer unabhängig synthetisierten [4] Probe. Das Verhältnis der beiden Produkte ist offenbar vom Lösungsmittel und von der Temperatur abhängig, wie aus der Tabelle hervorgeht. Es ist möglich, dass das Keton **4** durch Hydrolyse (vielleicht bei der Chromatographie) aus dem entsprechenden Enamin entstanden ist.

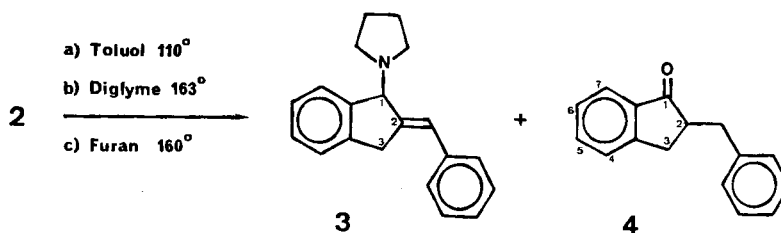


Tabelle. Produktverteilung bei der Thermolyse von **2** unter verschiedenen Bedingungen

Bedingung \ Produkt	Toluol 110°	Diglyme 163°	Furan 160° (Bombenrohr)
3	10	10	nil
4	1	7	ausschliesslich

Lässt man den Aldehyd **1** mit nur einem Moläquivalent Pyrrolidin zunächst unter den Bedingungen der Aminoalbildung in Toluol reagieren und erhitzt anschliessend das Produktgemisch für 40–50 Stunden am Rückfluss, so isoliert man ausschliesslich das Amin **3**. Wird **3** seinerseits in Furan bei 160° umgesetzt, so findet man nach säulenchromatographischer Aufarbeitung das Keton **4** (30%).

Weitere Untersuchungen über die Umlagerung von **2** in **3** und über diejenige von **3** in das dem Keton **4** entsprechende Enamin sind im Gange.

Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt. Wir danken auch der Firma *Sandoz AG*, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) *A. C. Cook, S. B. Herscher, D. J. Schultz & J. A. Burke*, *J. org. Chemistry* **35**, 1550 (1970);
 b) *M. Rey & A. S. Dreiding*, *Helv.* **57**, 734 (1974).
 [2] a) *M. Jones, M. E. Hendrick, J. C. Gilbert & J. R. Butler*, *Tetrahedron Letters* **1970**, 845;
 b) *W. v. E. Doering & C. Birladeanu*, *Tetrahedron* **29**, 499 (1973); c) *I. H. Sadler & J. A. G. Stewart*, *J. chem. Soc., Perkin Trans II* **1973**, 278; d) *T. C. Shields, W. E. Billups & A. R. Lepley*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 4749 (1968).
 [3] a) *P. Dowd*, *Accounts Chem. Res.* **5**, 242 (1972); b) *R. Noyori, T. Odagi & H. Tokaya*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 5780 (1970); c) *R. Noyori, N. Hayashi & M. Kato*, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 4948 (1971).
 [4] *N. H. Cromwell & R. P. Ayer*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 133 (1960).

84. Addition von Acetylendicarbonsäuredimethylester an Imidazole; Aminierung der Addukte: neue Synthesen von 3-(2-Imidazolyl)-2-pyridon-4,5-dicarbonsäureamiden und Pyrido[1,2-a]pyrazinen¹⁾

von **Franz Troxler, Hans Peter Weber, André Jaunin** und **Hans-Rudolf Loosli**
 SANDOZ AG, Pharma-Departement, Chemische Forschung, Basel, Schweiz

(13. XII. 73)

Summary. The reaction between dimethyl acetylene dicarboxylate and 2-amino-1-methylimidazole affords dimethyl 2-amino-1-methyl-1,3-diazepine-5,6-dicarboxylate in low yield. This 1:1 – adduct was formed by addition of the acetylenic compound to the enamine double bond of the imidazole ring followed by ring enlargement. On the other hand, 2:1 – adducts to the imine bond are isolated in moderate yield when dimethyl acetylene dicarboxylate is treated with either 1-methyl-2-methylmercapto-imidazole or 1-methyl-2-methylmercapto-imidazoline. These adducts behave differently on heating with ethylamine: the adduct of the imidazole series cyclizes to the pyridone **15** with concomitant loss of one carboxamide group whereas that of the imidazoline series forms a pyrido[1,2-*a*]pyrazine derivative **20**, both in high yield. The possible reaction mechanisms are discussed. ¹³C-NMR-spectroscopy and X-ray analysis were used in the determination of several structures.

Der Verlauf der dipolaren Cycloaddition von Acetylendicarbonsäureestern an cyclische Enamin- und Imin-Doppelbindungen von N-Heterocyclen ist bereits von einer Reihe von Arbeitsgruppen untersucht worden. Die Enamin-Doppelbindung reagiert dabei bevorzugt unter 1:1-Addition und Bildung kondensierter Cyclobutene, die sich mehr oder weniger leicht unter Ringerweiterung umlagern; Imin-Doppelbindungen gehen dagegen bevorzugt 1:2-Additionen unter Bildung kondensierter 6-Ringsysteme ein. Als Beispiele des ersten Typs seien genannt Additionen an die

¹⁾ Am 19. Oktober 1973 in Lugano vorgetragen an der Herbstversammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft.