

at the excitation wavelength (340 nm) were used. Spectral area integrations were corrected for the small variations in extinction. As a reference for Φ_p (tot) of **2-7** served the known value of benzophenone ($\Phi_p = 0.59$) [15]. The reproducibility of the measurements was better than $\pm 10\%$. Φ_p (tot) of **1** is known from the literature [2].

REFERENCES

- [1] *W. Amrein & K. Schaffner*, *Helv.* **58** (1975), in press.
- [2] *N. C. Yang & S. Murov*, *J. chem. Physics* **45**, 4358 (1966).
- [3] *P. J. Wagner, M. May & A. Haug*, *Chem. Physics Letters* **13**, 545 (1972).
- [4] *E. Malawer & C. Marzocco*, *J. mol. Spectroscopy* **46**, 341 (1973).
- [5] *N. Kanamaru, M. E. Long & E. C. Lim*, *Chem. Physics Letters* **26**, 1 (1974).
- [6] *Y. Kanda, J. Stanislaus & E. C. Lim*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 5085 (1969).
- [7] *M. E. Long, B. Bergman & E. C. Lim*, *Mol. Photochemistry* **2**, 341 (1971).
- [8] *N. Y. C. Chu & D. R. Kearns*, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 2619 (1972).
- [9] *M. E. Long & E. C. Lim*, *Chem. Physics Letters* **20**, 413 (1973).
- [10] *M. A. El-Sayed*, *Pure appl. Chemistry* **24**, 475 (1970), and references therein; *W. A. Case & D. R. Kearns*, *J. chem. Physics* **52**, 2175 (1970).
- [11] *T. Azumi*, *Chem. Physics Letters* **25**, 135 (1974).
- [12] *A. B. Smith, III & W. C. Agosta*, *J. Amer. chem. Soc.* **95**, 1961 (1973).
- [13] *W. Amrein, D. Karanatsios & K. Schaffner*, *Chimia* **24**, 28 (1970).
- [14] *U. T. Kreibich, W. A. Kummer & U. P. Wild*, *Chimia* **26**, 309 (1972).
- [15] *E. H. Gilmore, G. E. Gibson & D. S. McClure*, *J. chem. Physics* **20**, 829 (1952).

276. Zur Reaktionsweise von Enaminen mit Cycloproponen V¹⁾. Einsatz von β -Carbonyl-enaminen

von **Vanda Bilinski** und **André S. Dreiding**

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

(9. IX. 1974)

Summary. Diphenylcycloproponone (**10**) was heated with five different β -carbonyl-enamines, namely 4-pyrrolidino-pent-3E-en-2-one (**12**), 4-dimethylamino-pent-3E-en-2-one (**13**), 4-dimethylamino-but-E-en-2-one (**14**), 3-dimethylamino-1-phenyl-prop-E-en-1-one (**15**) and ethyl 3-pyrrolidino-isocrotonate (**16**). The resulting reactions were more sluggish than those of **10** with ordinary enamines. The main reaction (between **10** and 69% yield) was in all cases a 'C,N-insertion'. The major products were: from **12**: an inseparable mixture of 4-methyl-6-oxo-2,3-diphenylhepta-2E,4E-dienoic acid pyrrolidide (**17**) and its 2Z,4E-stereomer (**18**); from **13**: 4-methyl-6-oxo-2,3-diphenylhepta-2E,4E-dienoic acid dimethylamide (**19**) and its 2Z,4E-stereomer (**20**); from **14**: 6-oxo-2,3-diphenylhepta-2E,4E-dienoic acid dimethylamide (**21**); from **15**: 6-oxo-2,3,6-triphenylhexa-2E,4E-dienoic acid dimethylamide (**22**); and from **16**: 5-ethoxycarbonyl-4-methyl-2,3-diphenylpenta-2E,4E-dienoic acid pyrrolidide (**23**) and its 2Z,4E-stereomer (**24**). The constitutions of **17** to **24** were derived mainly from spectral properties.

For these products the *E*-configuration at the 4,5-double bond was assigned on the assumption that the insertion of the side-chain (cycloproponone carbons) between the enamine carbon and nitrogen atoms occurred with retention of configuration, as had been concluded earlier. This was confirmed in the cases of **21** and **22** by the *trans*-coupling between H—C(4) and H—C(5) in the ¹H-NMR. spectrum, the educts (**14** and **15**) having the *E*-configuration. The configurational difference between the stereomeric products **17/18**, **19/20** and **23/24** was, therefore

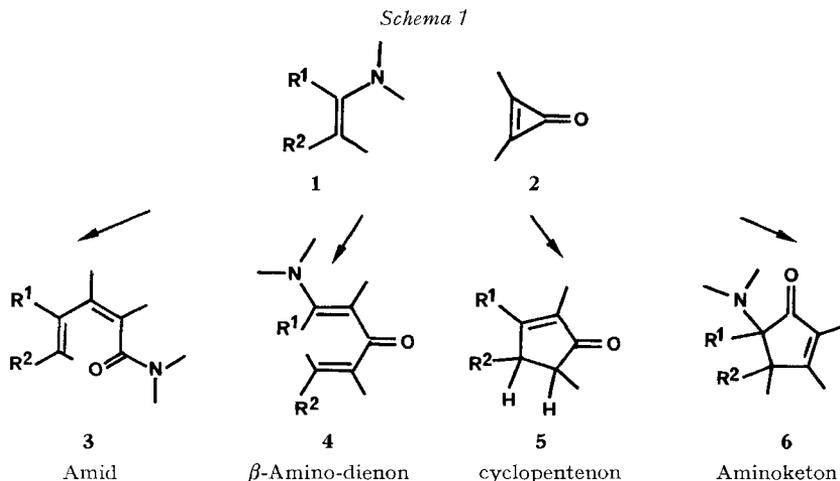
¹⁾ Aus der geplanten Dissertation von *Vanda Bilinski*, Universität Zürich.

attributed to the 2,3-double bond. This was confirmed by aqueous acid treatment in the case of the pair **19/20**: The *2E*-configuration for **19** followed from its conversion to 4-acetyl-4-methyl-2,3-diphenyl-isocrotonolactone (**25**) and the *2Z*-configuration of **20** by its conversion first to a mixture of two diastereomers of (presumably) 1-acetyl-4-dimethylaminocarbonyl-2-methyl-3-phenyl-1,4-dihydronaphthalene (**27a**) and then, under more drastic conditions, to 6-methyl-11*H*-benzo[*a*]fluorene (**26**). The structures of **25** and of **26** were derived from their spectral properties, and that of the **27a**-mixture was made probable by the plausibility of its intermediacy on the way to **26**. A pathway for the conversion of **20** to **27a** (scheme 3) and of the latter to **26** (scheme 4) is proposed.

In the case of the reaction of **10** with **12**, two stereomeric basic by-products were isolated (combined yield 15%). Their structures as *trans*- and *cis*-4-acetyl-4,5-diphenyl-3-pyrrolidino-cyclopent-2-en-ones (**30** and **31**) were deduced from their spectral properties and from those of their hydrochlorides **32** and **33**. The enamino-ketone function was found to be resistant to a number of reagents, among which were excess sodium borohydride, which converted **30** to the secondary alcohol **34**, and excess methylolithium, which converted **31** to the tertiary alcohol **35**.

A mechanism (called 'rearrangement') is proposed (scheme 5) for the formation of the enamino-ketones (such as **30** and **31**), which proceeds via the same ammonio-enolate intermediate (**36**) which plays a role in the formation of the major products, the amides (such as **17** to **24**). It is suggested (scheme 6) that the 3-membered ring of the ammonio-enolate **40** may open in three ways, one of which leads to the amides and another to the enamino-ketones.

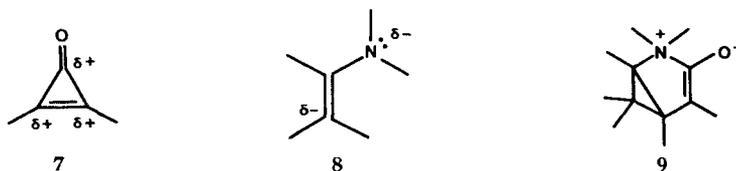
1. Einleitung. – Vor kurzem wurde gezeigt [1] [2], dass Cyclopropenone **2** mit Enaminen **1** auf verschiedene Weisen reagieren können. Die vier bisher gefundenen Reaktionstypen (siehe Schema 1) führen zu Amid (3), β -Amino-dienonen (4) oder deren Hydrolysaten, Cyclopentenonen (5) und Aminoketonen (6).



Die Strukturen der schon früher von *Ciabattioni & Berchtold* [3] [4] und von *Sauer & Krapf* [5] als β -Amino-dienone (**4**) beschriebenen Produkte wurden später [2] als Amide (**3**) neu interpretiert. Dieselben Reaktionstypen wurden auch von anderen Autoren [6] [7] in der Reaktion von Enaminen mit Cyclopropenonen festgestellt.

Die Vielfalt der Produkttypen ist in erster Ordnung auf die zweizählige Natur beider Reaktionspartner (vgl. **7** und **8**) und in zweiter Ordnung auf die vielen Um-

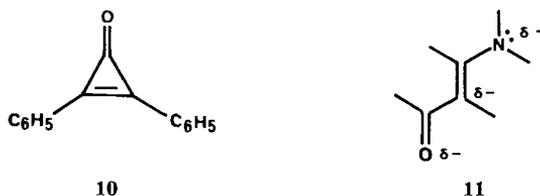
lagerungsmöglichkeiten der gespannten Zwischenprodukte zurückzuführen; das Verhältnis der Produkttypen scheint von der Natur des Enamins abhängig zu sein.



Wahrscheinlich verlaufen alle diese Reaktionen über instabile Primäraddukte. Ein solcher Primäraddukt-Typ wurde in einigen Fällen isoliert [1] [5] [6] und seine Struktur als Ammonio-enolat²⁾ (9) vorgeschlagen [1] und bestätigt [6]³⁾. Die Ammonio-enolate 9 lagern sich thermisch in die Amide 3 um.

Die obigen Bemerkungen beziehen sich auf Cyclopropenone im allgemeinen, ob schon in den meisten erwähnten Reaktionen das leicht zugängliche Diphenylcyclopropenon (10) verwendet wurde. Die bisher untersuchten anderen Cyclopropenonderivate (vgl. [1] und [6]) verhielten sich bei Cycloadditionen jedoch nicht anders als das Diphenylderivat 10.

Enamine von β -Dicarbonyl-Verbindungen besitzen eine dreizählige Natur (vgl. 11); der elektrophile Angriff kann am N-, am C- oder am O- stattfinden. Sie werden O-protoniert [8] [9], O- oder C-alkyliert [10] [11] und O- oder C-acyliert [12]. Mit elektrophilen Acetylen-Derivaten reagieren sie gleich wie Enamine [13] [14], wobei Cyclobuten-Addukte als Zwischen- oder Endprodukte postuliert oder isoliert wurden [13].



In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Reaktion von Diphenylcyclopropenon (10) mit Enaminen von β -Dicarbonyl-Verbindungen (11), hier kurz « β -Carbonyl-enamine» benannt⁴⁾, nämlich mit 4-Pyrrolidino-pent-3*E*-en-2-on (12), 4-Dimethylamino-pent-3*E*-en-2-on (13), 4-Dimethylamino-but-*E*-en-2-on (14), 3-Di-

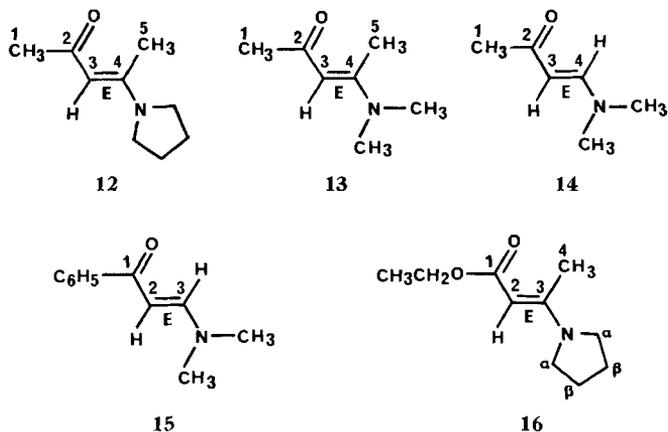
²⁾ Solche dipolaren Verbindungen wurden in früheren Veröffentlichungen (siehe z. B. [15]) 'Acylide' genannt.

³⁾ Wir danken Herrn Prof. J. Sauer für die private Mitteilung über die Röntgen-Strukturanalyse eines solchen Primäradduktes von Herrn Dr. E. Carstensen-Oeser (s. auch Fussnote ¹³⁾ in [15]).

⁴⁾ Die funktionelle Gruppierung (N—C=C—C=O) in Enaminen von gewissen β -Dicarbonyl-Verbindungen wird manchmal « β -Amino- α,β -ungesättigte Carbonyl-», « β -Amino-enon-», « β -Carbonyl-enamin-» oder «Enaminoketon-Gruppe» genannt (vgl. auch [1]). In der vorliegenden Arbeit kommen zwei verschiedene Substanztypen mit dieser Funktionalität vor. Im Abschnitt 2 sind es die Edukte; sie werden als « β -Carbonyl-enamine» bezeichnet, da dort die Enamin-Reaktivität im Vordergrund steht. In den Abschnitten 5 und 6 sind es zwei Produkte; sie werden «Enaminoketone» genannt, um sie von den Edukten zu unterscheiden.

methylamino-1-phenyl-prop-*E*-en-1-on (**15**) und 3-Pyrrolidino-isocrotonsäure-äthyl-ester (**16**).

Diese Reaktionen benötigen höhere Temperaturen (bis 166°) und längere Dauer (bis zwei Tage Rückfluss) als diejenigen von **10** mit einfachen Enaminen. Beim Erhitzen in 1,2-Dimethoxyäthan, Toluol oder Diäthylenglykol-dimethyläther während mehreren Stunden fanden wir in allen Fällen als einzige oder als hauptsächliche Produkte (zwischen 10 und 69% Ausbeute) die Amide **3**, welche durch «C,N-Insertion» entstanden waren. Die geringen Ausbeuten bei einigen dieser Reaktionen sind wahrscheinlich auf die relativ drastischen Reaktionsbedingungen zurückzuführen. Dass dabei Nebenreaktionen auftraten, wird durch die Beobachtung von gelegentlichen Produktfraktionen, deren Spektraleigenschaften auf Diphenylacetylen, Diphenylcyclopropenon-Dimer [4] und 2,3-Diphenylacrylsäure-amid hinweisen. (Diese Nebenprodukt-Fraktionen sind im experimentellen Teil nicht ausführlich beschrieben.) In keinem Fall wurden die Produkte der «C,C-Insertion», «Kondensation» oder «Addition» (vgl. *Schema 1*) isoliert. Die Reaktion von **12** ergab zusätzlich zwei isomere basische 1:1 Addukte (11 und 4%), welche einem in diesem Zusammenhang neuen Strukturtyp (kurz: «Enaminoketon»⁴) angehören.



Im folgenden behandeln wir zunächst die Amide sowie einige ihrer Hydrolyse- und Cyclisierungsprodukte, und danach die zwei Enaminoketone. Unsere Aufmerksamkeit galt den Strukturen und nicht einer Optimierung der Ausbeuten.

2. Die Amide. – Die neutralen Produkte, die bei der Reaktion zwischen Diphenylcyclopropenon (**10**) und den β -Carbonyl-enaminen **12** bis **16** isoliert wurden, sind die Produkte der «C,N-Insertion», denen aufgrund der in den folgenden Abschnitten beschriebenen Argumente die Strukturen **17** bis **24** zugeordnet werden.

Bei der Reaktion mit den β -Carbonyl-enaminen **14** und **15** entstand nur je ein Produkt (**21**, Smp. 149°, und **22**, Smp. 189°), bei derjenigen mit **12**, **13** und **16** jeweils deren zwei (**17/18**, **19/20** und **23/24**), welche als Stereomere an der 2,3-Doppelbindung interpretiert werden (siehe Abschnitt 3). Das Stereomerenpaar **17/18** wurde als 6:4- oder 4:6-Gemisch, Smp. 185–187°, isoliert, während die Paare **19/20** und **23/24** durch

Tabelle 1. Einige Eigenschaften der Amide

Amid	Smp. Molekular- formel	MS. (<i>M</i>) <i>m/e</i>	IR. cm ⁻¹	UV. nm (ε)	NMR. (δ in ppm, <i>J</i> in Hz)		
					H—C=C	CH ₃ C=C	CH ₃ CO
17/18	185–187°	359	1688	Max. 207 (26 000)	6,30/ <i>q</i>	2,06/ <i>d</i>	2,20/ <i>s</i>
	C ₂₄ H ₂₅ NO ₂		1615	Sch. 230 (20 200)	(<i>J</i> = 1,5)	(<i>J</i> = 1,5)	
19	159,5–161°	333	1685	Max. 206 (27 500)	6,40/ <i>bs</i>	2,05/ <i>d</i>	2,20/ <i>s</i>
	C ₂₂ H ₂₃ NO ₂		1625	Sch. 225 (20 400)			
20	110–112°	333	1690	Max. 205 (26 800)	6,01/ <i>bs</i>	1,80/ <i>s</i>	1,80/ <i>s</i>
	C ₂₂ H ₂₃ NO ₂		1620	Sch. 248 (13 400)			
21	148–149°	319	1690	Max. 205 (25 000)	5,91/ <i>d</i>	–	2,20/ <i>s</i>
	C ₂₁ H ₂₁ NO ₂		1665	Max. 241 (10 630)	(<i>J</i> = 16)		
22	188–189°	–	1660	Max. 258 (10 300)	7,44/ <i>d</i>		
	C ₂₆ H ₂₃ NO ₂		1635	Max. 319 (19 450)			
23 oder 24	125–132°	389	1705	Max. 205 (32 300)	6,65/ <i>d</i>	–	–
	C ₂₅ H ₂₇ NO ₃		1610	Sch. 248 (12 100)	(<i>J</i> = 15)		
24 oder 23	151,5–152,5°	389	1712	Max. 268 (14 550)	7,64/ <i>d</i>		
	C ₂₅ H ₂₇ NO ₃		1618	Max. 335 (22 400)			
24 oder 23	151,5–152,5°	389	1712	Max. 205 (33 700)	6,20/ <i>s</i>	1,96/ <i>s</i>	–
	C ₂₅ H ₂₇ NO ₃		1618	Sch. 218 (22 250)			
24 oder 23	151,5–152,5°	389	1712	Sch. 238 (17 450)			
	C ₂₅ H ₂₇ NO ₃		1618	Sch. 272 (13 050)			
24 oder 23	151,5–152,5°	389	1712	Max. 206 (31 150)	5,92/ <i>q</i>	2,15/ <i>d</i>	–
	C ₂₅ H ₂₇ NO ₃		1618	Sch. 223 (22 400)	(<i>J</i> = 1,5)	(<i>J</i> = 1,5)	
24 oder 23	151,5–152,5°	389	1712	Sch. 283 (10 700)			
	C ₂₅ H ₂₇ NO ₃		1618				

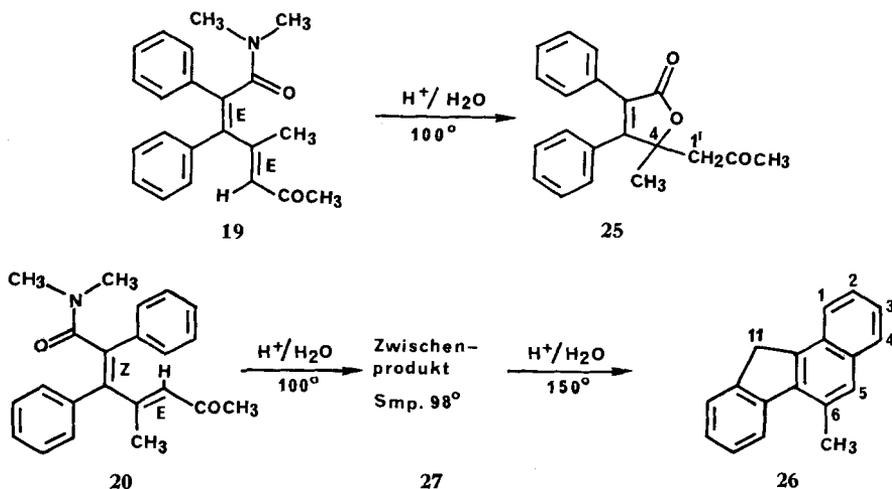
durch die getrennten N—CH₃-Singulette in den N,N-Dimethylamiden **19** bis **22** erkennbar. In den Massenspektren treten die für Amide charakteristischen [6] Fragmente der Massenzahlen (*M* — CON(CH₂)₄) bzw. (*M* — CON(CH₃)₂) auf. Weiterhin zeigen die Produkte **17** bis **24** die aus der Konstitution des jeweiligen Eduktes (**12** bis **16**) erwartete Anzahl, Intensität und Multiplizität der ¹H-NMR.-Signale für Vinyl-, vinyllische Methyl-, Acetyl-, Phenyl- und Äthoxycarbonyl-Protonen.

3. Konfiguration der Amide. — Da in allen Fällen der Amide zwei Doppelbindungen vorhanden sind, können jeweils vier Stereomere auftreten. Die von uns angewandten Konfigurationsbezeichnungen sind in den Formeln **17** bis **24** angegeben.

Aus der Entstehung und den Eigenschaften folgt, dass **17/18**, **19/20** und **23/24** Stereomerenpaare sind. Bei zwei Isomerenpaaren (**19/20** bzw. **21/22**) ergaben sich eindeutige experimentelle Befunde für die Konfigurationen von je einer Doppelbindung (2,3 bzw. 4,5). Für die Konfigurationen der zweiten Doppelbindung (4,5 bzw. 2,3) in diesen vier Amidien und für diejenigen beider Doppelbindungen (2,3 und 4,5) in **17**, **18**, **23** und **24** konnten nur schwächere Analogieargumente beigezogen werden.

Die experimentellen Befunde sind die folgenden: 1) Die Amide **21** und **22** zeichnen sich durch eine grosse Kopplungskonstante zwischen den vicinalen Vinylwasserstoffatomen ($H-C(4)/H-C(5)$, $J = 15-16$ Hz) aus, wodurch ihre *4E*-Konfiguration gesichert ist. (Sie ist gleich wie in den Edukten **14** und **15**). 2) Die isomeren Amide **19** (Smp. 161°) und **20** (Smp. 112°) zeigen unterschiedliches Verhalten gegenüber wässriger Säure (s. *Schema 2*): Unter gleichen Bedingungen (20proz. Salzsäure, Rückfluss

Schema 2



20 Std.) bildete sich aus dem Amid **19** nur das Lacton **25**, Smp. 132° (51%), während das Amid **20** ausschliesslich zu einer Substanz **27**, Smp. 98° (42%), isomerisiert wurde, welche unter drastischeren sauren Bedingungen (20proz. Salzsäure, 150° , 2 Tage) das Methyl-benzofluoren **26**, Smp. 122° (68%) lieferte. Einige Eigenschaften dieser Produkte (**25**, **26** und **27**) sowie Argumente für ihre Strukturen werden im Abschnitt 4 behandelt. Es ist somit klar, dass sich die Isomere **19** und **20** in der Konfiguration der 2,3-Doppelbindung unterscheiden. Die Lactonbildung setzt eine *cis*-Lage der Amidgruppe und der 4,5-Doppelbindung voraus, so dass dem Isomer **19** die *2E*-Konfiguration zugeordnet wird. Die *2Z*-Konfiguration des Isomers **20** folgt aus der Umwandlung zu **26**, welche – unabhängig von der Strukturzuordnung zu **27** – die *cis*-Lage von C(4) und $C_6H_5-C(2)$ benötigt.

Für die Konfigurationen der übrigen Doppelbindungen können die folgenden Analogieargumente aufgeführt werden: In früheren Arbeiten [1] [2] [15] mit gewöhnlichen Enaminen wurde postuliert, dass bei der «C,N-Insertion» die *cis*-Lage der Cycloproponon-Substituenten (an der 2,3-Doppelbindung) sowie die relative Lage der drei Enamindoppelbindungs-Substituenten (diejenigen an der 4,5-Doppelbindung des Produkts) zunächst erhalten blieb und dass erst nachträglich eine Isomerisierung, und dann jeweils nur an der 2,3-Doppelbindung, stattfand. Wenn diese Spezifitäten auch auf die gegenwärtigen Reaktionen mit β -Carbonyl-enaminen (**10**) übertragen werden dürfen, dann sollten alle unsere Amide (**17** bis **24**) an der 4,5-Doppelbindung die gleiche Konfiguration besitzen wie in den Edukten (**12** bis **16**),

nämlich die *E*-Konfiguration. Weiter sollte dort, wo Stereoisomere auftreten, der Konfigurationsunterschied an der 2,3-Doppelbindung liegen. Diese Erwartungen stimmen mit den oben erwähnten experimentellen Befunden an den Amiden **19**, **20**, **21** und **22** überein und könnten deshalb auch für die Amide **17**, **18**, **23** und **24** zutreffen. Bei den Isomerenpaaren **17/18** und **23/24** reichen die vorhandenen Daten nicht aus, um die Konfiguration der 2,3-Doppelbindung eindeutig zu bestimmen, so dass dafür im experimentellen Teil die Alternativzuordnungen angegeben sind.

4. Die Cyclisierungsprodukte 25, 26 und 27. – In Abschnitt 3 wurde die Acidolyse der zwei stereomeren Amide **19** resp. **20** zu den Cyclisierungsprodukten **25** resp. **26** beschrieben. In diesem Abschnitt geben wir die Argumente für die Strukturen von **25** und **26** und diskutieren das Isomerisierungsprodukt **27**, Smp. 98°, für welches wir die Strukturformeln **27a** und **27b** in Betracht ziehen.

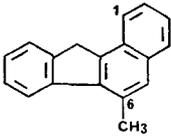
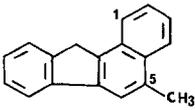
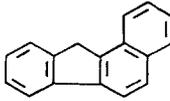
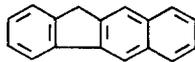
Lacton 25: Massenspektrum (*M* 306 *m/e*) und Elementaranalyse ergeben die Molekularformel C₂₀H₁₈O₃. Für die Gegenwart einer Acetylgruppe sprechen der starke (100%) Fragmentpik bei 249 *m/e* (*M* – CH₂COCH₃, *McLafferty*-Fragmentierung) und die IR.-Bande (Schulter) bei 1720 cm⁻¹. Die intensive IR.-Bande bei 1752 cm⁻¹ entspricht der Carbonylgruppe eines α,β -ungesättigten γ -Lactons. Ein Lacton der Struktur **25** ist von der Ensäure-Lacton-Tautomerie der aus dem Amid **19** bei der Hydrolyse entstandenen Diensäure zu erwarten. In guter Übereinstimmung mit der Struktur **25** ist das im ¹H-NMR.-Spektrum auftretende Dreiprotonen-Singulett bei $\delta = 1,62$ ppm entsprechend einer CH₃-C(C, C, OR)-Gruppe sowie das Zweiprotonen-*AB*-Quartett bei $\delta = 3,00$ und 2,80 ppm, bzw. das Dreiprotonen-Singulett bei $\delta = 2,21$ ppm, entsprechend den diastereotopen Methylen- resp. den Methyl-Wasserstoffatomen der Acetylgruppe.

Methylbenzofluoren 26: Wie in Abschnitt 3 erwähnt, entstand das Methylbenzofluoren **26**, Smp. 122°, *via* das Zwischenprodukt **27** (siehe unten) aus dem Amid **20** unter sauren Bedingungen. Die Elementaranalyse und das Massenspektrum (*M* 230 *m/e*) identifizieren **26** als Kohlenwasserstoff der Summenformel C₁₈H₁₄. Das ¹H-NMR.-Spektrum mit seinem Multipllett im aromatischen Bereich ($\delta = 8,1-7,1$), seinen Singulett bei $\delta = 4,03$ und 2,70 ppm im Intensitätsverhältnis von 9:2:3 lässt auf ein Methylbenzofluoren schliessen. Dass es sich um ein 11*H*-Benzo[*a*]-fluoren-Derivat handeln muss, zeigt die Ähnlichkeit des UV.-Spektrums der Verbindung **26** mit denjenigen von 11*H*-Benzo[*a*]fluoren und 5-Methyl-11*H*-benzo[*a*]fluoren [16] [17]; beim 11*H*-Benzo[*b*]fluoren [16] andererseits tritt kein Maximum in der Nähe von 295 nm auf, und die zwei Maxima bei 317 (20000) und 340 (7070) nm (ϵ) besitzen erheblich grössere Extinktionen als die entsprechenden Maxima der 11*H*-Benzo[*a*]fluorene (vgl. Tab. 2).

Wir nehmen an, dass **26** ein 6-Methylderivat darstellt, da wir sonst bei seiner Bildung (siehe unten) eine Methylwanderung postulieren müssten; ausserdem weist das bekannte [17] 5-Methylderivat andere Eigenschaften auf.

Zwischenprodukt 27: Das Zwischenprodukt **27** entstand unter stark sauren Bedingungen aus dem Amid **20** und wurde in das Methylbenzofluoren **26** (siehe oben) umgewandelt. Aus dem Massenspektrum (*M* 333 *m/e*) und der Elementaranalyse ist ersichtlich, dass **27** die Bruttoformel C₂₂H₂₃NO₂ besitzt. Die Umwandlung von **20** in **27** stellt also eine Isomerisierung dar. Der Basispik im Massenspektrum bei

Tabelle 2. Vergleich der UV.-Absorptionen des Methyl-benzofluorens **26** mit denjenigen von 5-Methyl-11H-benzo[a]fluoren, 11H-Benzo[a]fluoren und 11H-Benzo[b]fluoren

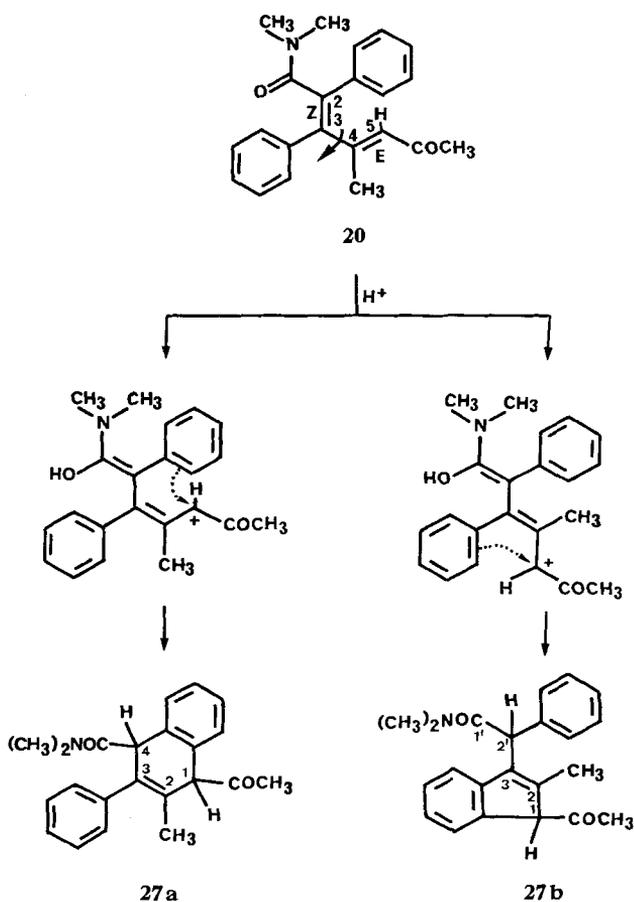
				
	26	Lit. [17]	Lit. [16]	Lit. [16]
Sch.	227 (21 600)	–	–	–
Max.	256 (50 600)	256 (44 700)	254 (46 800)	255 (51 200)
Max.	265 (69 500)	266 (89 000)	263 (72 500)	263 (69 000)
Max.	285 (12 750)	286 (9 550)	285 (12 600)	286 (12 000)
Max.	295 (15 000)	295 (13 200)	296 (15 800)	–
Max.	307 (13 150)	309 (11 500)	306 (15 100)	303 (15 800)
Max.	320 (10 800)	323 (10 000)	316 (13 800)	317 (20 000)
Max.	–	331 (2 190)	327 (2 300)	326 (7 070)
Max.	–	–	–	331 (2 760)
Max.	344 (2 330)	–	345 (1 230)	340 (7 070)

72 m/e (CON(CH₃)₂) und die IR.-Bande bei 1628 cm⁻¹ zeigen, dass die Amidogruppe noch intakt ist. Die weitere starke IR.-Bande im Carbonylbereich bei 1710 cm⁻¹ deutet auf ein gesättigtes Keton hin. Eine Analyse des ¹H-NMR.-Spektrums offenbart, dass **27** nicht eine reine Substanz sein kann. Unter der Annahme, dass es sich um ein Stereomerenmischung (und nicht um ein Konstitutionsisomerenmischung) handelt, interpretieren wir das ¹H-NMR.-Spektrum wie folgt:

Das Intensitätsverhältnis der Signale ($\delta = 7,5\text{--}7,2$ ppm) in der Gegend der aromatischen Protonen zu denjenigen aller übrigen Protonen zeigt, dass nur noch neun Wasserstoffatome an den zwei Phenylgruppen vorhanden sind, was auf die Substitution eines der Benzolringe hindeutet. Da auch das Signal des Vinylprotons verschwunden ist, wird dabei die Einbeziehung der 4,5-Doppelbindung angenommen. Die (N-CH₃)-Gruppen erzeugen zwei Singulette (zusammen etwa 6 Protonen) bei $\delta = 2,96$ und 2,91 ppm (das letztere etwas breiter und kürzer) im Intensitätsverhältnis von etwa 1:1. Zwei Singulette bei $\delta = 1,90$ und 1,84 ppm in einem nicht genau bestimmbar Verhältnis (zusammen etwa 3 Protonen) dürften CH₃CO-Gruppen zugeschrieben werden. Daneben sind noch ein vinylisches Methylsingulett (etwa 3 Protonen) bei $\delta = 1,30$ ppm sowie zwei etwa gleich intensive Singulette bei $\delta = 3,27$ und 3,22 ppm (zusammen 1 Proton) und ein breites Singulett (etwa 1 Proton) bei $\delta = 2,74$ ppm sichtbar (Interpretation dieser letzterwähnten Signale im folgenden Paragraph).

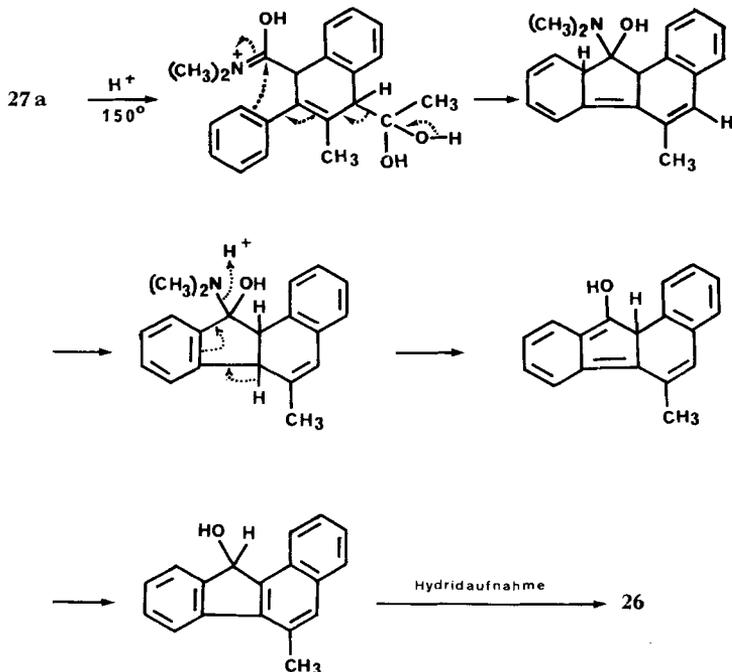
Zwei Strukturen, für welche diese Spektraldaten einigermaßen passen, lassen sich aus **20** wie folgt erreichen (vgl. Schema 3): Eine partiell positive Ladung an C(5) durch Protonierung von **20** am Amidsauerstoffatom könnte eine *Friedel-Crafts*-artige Cyclisierung einleiten, wobei der Angriff von C(5) an Phenyl-C(2) zu einem Sechsring (**27a**), derjenige an Phenyl-C(3) zu einem Fünfring (**27b**) führen würde. Das UV.-Spektrum (Sch. 220 (12 500), Max 276 (11 400) nm (ϵ)) steht mit einem styrolartigen Chromophor, das bei beiden Strukturen (**27a** und **27b**) vorkommt,

Schema 3



nicht im Widerspruch. Auch das IR.- und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum könnten mit beiden Konstitutionen übereinstimmen. Beide dürften als zwei Diastereomere auftreten. Die beiden oben noch nicht interpretierten Einprotonen-Signale (bei $\delta = 3,27$ bzw. $3,22$ für je eines der Diastereomere und bei $2,74$ ppm für beide Diastereomere) würden in **27a** H-C(1) und H-C(4), in **27b** H-C(1) und H-C(2') zugeschrieben. Wir betrachten aber die Struktur **27a** als die plausible, da von ihr ein einfacherer Weg zum Benzofluoren **26** führt. Im *Schema 4* formulieren wir einen solchen Weg. Da der Oxydationszustand des Endproduktes **26** um eine Stufe tiefer liegt als derjenige der Edukte (**20** und **27a**) muss unter den drastischen Bedingungen eine Reduktion oder Disproportionierung stattgefunden haben. Wir postulieren eine Hydridabstraktion im letzten Schritt, da für ähnlich aktivierte Alkohole solche Umwandlungen bekannt sind [18], wobei allerdings der Hydrid-Donor vorläufig noch unidentifiziert bleiben muss. Das im Falle einer Disproportionierung zu erwartende Methylbenzfluorenon wurde nicht gefunden.

Schema 4

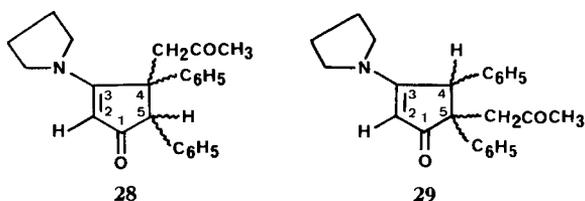


5. Die Enaminoketone⁴⁾. – Bei der Reaktion von **12** mit Diphenylcyclopropenon (**10**) wurden neben dem Isomerengemisch der neutralen Amide **17** und **18** noch zwei basische 1:1 Addukte: **30**, Smp. 190° , und **31**, Smp. 188° , in 11% bzw. 4% Ausbeute gefunden. Dass es sich hier um zwei stereomere Produkte handelt, zeigen ihre grossen Spektralähnlichkeiten und die Tatsache, dass sie sich in basischem Milieu (Natriummethylat oder Pyrrolidin) ineinander überführen lassen. Ihre Strukturen werden aus den Spektraldaten wie folgt abgeleitet:

Nach den Elementaranalysen und den Molekularpiks im Massenspektrum bei $359\ m/e$ sind die beiden Produkte **30** und **31** isomer mit den beiden, aus der gleichen Reaktion isolierten Amidien **17** und **18** ($\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NO}_2$). Die MS.-Fragmentierungsmuster von **30** und **31** sind fast identisch: Intensive Pike bei m/e 316 ($M - \text{COCH}_3$) und 302 ($M - \text{CH}_2\text{COCH}_3$, *McLafferty*-Fragmentierung) weisen auf die Gegenwart einer Acetylgruppe hin und der Tolanpik bei m/e 178 lässt vermuten, dass die beiden Phenylgruppen eine vicinale Lage einnehmen. Die IR.-Spektren beider Isomere zeigen eine Carbonylbande bei $1725\text{--}1728\ \text{cm}^{-1}$, entsprechend der gesättigten Ketogruppe, und daneben noch zwei Absorptionen, welche für die Enaminoketon-Partialstruktur charakteristisch sind, nämlich eine starke Bande bei $1655\text{--}1660\ \text{cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$) und eine noch stärkere bei $1565\ \text{cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$). In beiden UV.-Spektren ist die intensive Absorption ($288\ \text{nm}\ \epsilon = 44\ 200$ für **30**, $286\ \text{nm}\ \epsilon = 33\ 050$ für **31**) der Enaminoketon-Funktion sichtbar. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren weisen ein Singulett bei $\delta = 5,48$ (für **30**) bzw. $5,42\ \text{ppm}$ (für **31**) auf, welches dem Vinyl-Wasserstoffatom der Enaminoketon-Funktion entspricht. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Daten

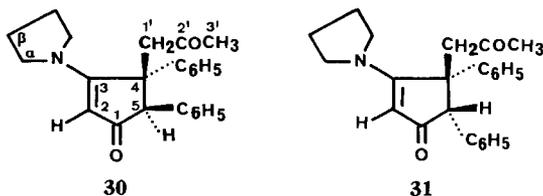
von Modellsubstanzen aus der Literatur, so z. B. von 4-Pyrrolidino-pent-3*E*-en-2-on (**12**) [10], 3-Pyrrolidino-cyclopent-2-en-on und 3-Dimethylamino-cyclopent-2-en-on [14] (IR.: C=O 1625–1646 cm⁻¹, C=C 1525–1575 cm⁻¹; UV.: Max. = 279–310 nm, ϵ = 13200–32500; ¹H-NMR.: H–C=C δ = 4,88–4,92 ppm). Ausserdem finden sich in den ¹H-NMR.-Spektren von **30** und **31** neben den wohlbekanntesten Signalen der zehn Phenyl- und acht Pyrrolidin-Wasserstoffatome die Signale der diastereotopen Methylen-Wasserstoffatome der Acetylgruppe (H₂-C(1')) als *AB*-Quartett (δ = 3,22 und 2,86 ppm, *J* = 18 Hz bei **30**, bzw. δ = 3,64 und 3,20 ppm, *J* = 17 Hz bei **31**); die Methylengruppe muss also in der Nähe eines Chiralitätszentrums liegen.

Die aus diesen Spektraldaten abgeleiteten Partialstrukturen veranlassen uns für die Isomere **30** und **31** die Konstitution von β -Pyrrolidino-cyclopentenon-Derivaten mit vicinalen Phenylgruppen in Betracht zu ziehen. Dafür gibt es zwei Möglichkeiten, welche in den Formeln **28** und **29** dargestellt sind. Die Lage des Methinwasserstoff-



atoms ist durch die leichte Isomerisierbarkeit mit Base als α zur Carbonylgruppe bestimmt; damit muss die Acetylgruppe an C(4) gebunden sein, entsprechend der Konstitution **28**.

Die beiden Isomere unterscheiden sich in der gegenseitigen Lage der Phenylgruppen, welche wir aus folgenden Gründen als *trans* in **30** bzw. *cis* in **31** beurteilen:



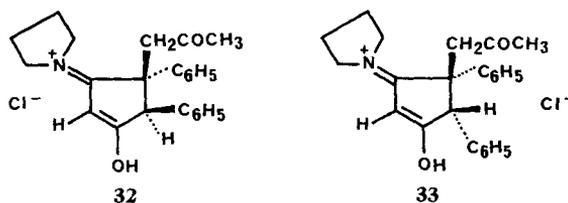
Im *trans*-Isomer liegen sowohl das Methinwasserstoffatom wie auch die Acetylgruppe vicinal *cis* zu je einer Phenylgruppe; im *cis*-Isomer ist dies jedoch nicht der Fall. Die ¹H-NMR.-Signale der entsprechenden Protonen (H–C(5), H₂-C(1') und H₃-C–CO) liegen durchwegs bei höherem Feld im höher schmelzenden Isomer (Smp. 190°: δ = 3,74; 3,22/2,86; 1,45 ppm) als im tiefer schmelzenden Isomer (Smp. 188°: δ = 4,14; 3,64/3,20; 2,32 ppm). Wenn man annimmt, dass der vicinale *cis*-Phenylkern eine abschirmende Wirkung [19] ausübt, dann muss dem Isomer Smp. 190° die *trans*- (Formel **30**) und dem Isomer vom Smp. 188° die *cis*-Konfiguration (Formel **31**) zugeschrieben werden.

Die in Trifluoressigsäure aufgenommenen Spektren der beiden Enaminoketone **30** und **31** zeigen starke Entschirmung der Vinylprotonen (δ = 5,48 nach 6,40 in **30** und δ = 5,42 nach 6,34 ppm in **31**), was für eine Delokalisierung der positiven Ladung

spricht. Dies heisst, dass die Enaminoketone unter diesen Bedingungen in einer am Sauerstoffatom protonierten Form vorliegen (vgl. [8] [9]). In Deuteriotrifluoressigsäure findet in beiden Fällen ein Austausch des Vinylwasserstoffatoms mit einem Deuteriumatom statt, so dass man auf eine schnelle, aber thermodynamisch ungünstige C-Protonierung schliessen darf.

Auch das ^{13}C -NMR.-Spektrum der Verbindung **30** ist mit der angegebenen Struktur im Einklang: Die zwei Singulette bei $\delta = 204,5$ und $200,4$ ppm entsprechen den zwei Carbonyl-Kohlenstoffatomen (C(2') und C(1)), und die zwei Dublette bei $\delta = 104,5$ (C(2)) und $\delta = 67,8$ ppm (C(5)), zeigen das Vorhandensein eines Vinyl- und eines Methin-Wasserstoffatoms. Die zwei Pyrrolidin- α -Kohlenstoffatome erzeugen zwei getrennte Triplette (bei $\delta = 51,1$ und $48,2$ ppm), was auf eine behinderte Drehbarkeit um die C-N Bindung hindeutet.

6. Reaktionen der Enaminoketone 30 und 31. – Die Enaminoketone **30** und **31** werden beim Einleiten von HCl-Gas in ihre ätherische Lösungen in die Hydrochloride **32** und **33** übergeführt, welche die folgenden Spektraleigenschaften auf-

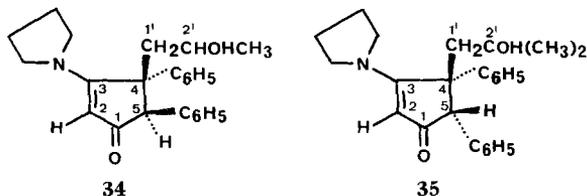


weisen: Die Massenspektren sind praktisch identisch mit denen ihrer Basen. Im IR.-Spektrum sind die Carbonylbanden der Enaminoketon-Funktion (für **30** und **31** bei 1655 – 1660 cm^{-1}) verschwunden; dafür treten starke Absorptionen bei 1535 – 1540 cm^{-1} [10] und bei 2400 – 2000 cm^{-1} (OH) auf. Die Carbonylbande der gesättigten Ketogruppe (1725 cm^{-1}) ist immer noch vorhanden. Die UV.-Absorptionen sind gegenüber **30** und **31** um 3 – 6 nm hypsochrom verschoben und weisen eine kleinere Extinktion auf (vgl. [9]). Dass die Hydrochloride ihre Protonen am Sauerstoffatom tragen [8–10], ist aus dem ^1H -NMR.-Spektrum von **32** in CDCl_3 ersichtlich: das O-H-Wasserstoffatom absorbiert bei $\delta = 9,84$ ppm und das Vinylwasserstoffatom ist durch die positive Ladungsdelokalisierung (von $\delta = 5,48$ ppm im Edukt zu $\delta = 6,68$ ppm) stark entschirmt, was eine N- oder C-Protonierung ausschliesst. In den ^1H -NMR.-Spektren in CD_3OD -Lösung sind die Vinylwasserstoffatome wegen Deuteriumaustausch nicht sichtbar.

Die Enaminoketon-Funktion der Enaminoketone **30** und **31** ist erstaunlich unreaktiv. Beim Erhitzen in 20proz. Salzsäure bei 130° während zwei Tagen bildeten sich nur die Hydrochloride **32** und **33**. Erwärmen mit Basen (Natriummethylat oder Pyrrolidin) führte nur zur Isomerisierung $\mathbf{30} \rightleftharpoons \mathbf{31}$. Nach Behandlung mit Pd/C unter 4 Atm. Wasserstoff während 16 Stunden wurden **30** und **31** unverändert zurückgewonnen.

Das Enaminoketon **30** ergab nach dreistündigem Kochen unter Rückfluss in Äthanol mit Natriumborhydrid in Überschuss einen der zwei möglichen diastereomeren Alkohole **34**, Smp. 234° (Zers.), in 64% Ausbeute. Mit Methylolithium in Überschuss reagierte das Enaminoketon **31** bei Raumtemperatur zum Alkohol **35**, Smp.

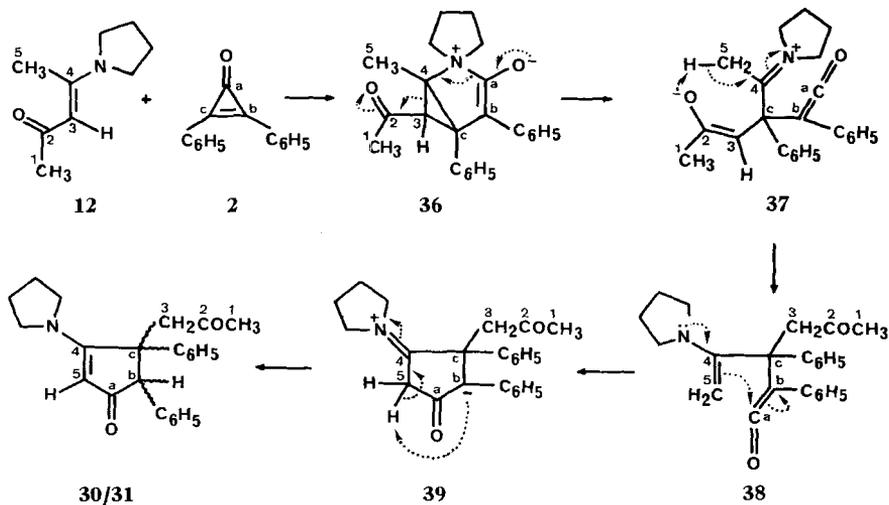
188°, in 47% Ausbeute. Aus den $^1\text{H-NMR}$ - ($\text{H-C}(2) \delta = \sim 5,4$ ppm), IR.- ($\text{C=O} \sim 1660$, $\text{C=C} \sim 1565 \text{ cm}^{-1}$) und UV.-Spektren (Max. 205 und ~ 285 nm) von **34** bzw. **35** (vgl. mit den Daten für **30** und **31**) ist ersichtlich, dass die Enaminoketon-Funktion auch unter diesen Bedingungen nicht angegriffen wurde.



7. Mechanismus-Hypothese für die Bildung der Enaminoketone **30 und **31**.** – Bei der Bildung der beiden Enaminoketone **30** und **31** aus 4-Pyrrolidino-pent-3*E*-en-2-on (**12**) und Diphenylcyclopropenon (**10**) muss eine Wanderung einer Dreikohlenstoffkette (in den Produkten **30** bzw. **31** wird diese zur Acetylkette) stattgefunden haben, denn das stickstofftragende Kohlenstoffatom und das Carbonyl-Kohlenstoffatom der Acetylgruppe sind jetzt (in **30** und **31**) um zwei Atome voneinander getrennt, während im Edukt (**12**) nur ein Atom dazwischenlag.

Eine Möglichkeit zur Erklärung dieses Umstandes bietet sich in der Struktur des Ammonio-enolates²⁾, welches als Zwischenprodukt der «C,N-Insertion» nachgewiesen worden war [1] [6]. Im *Schema 5* ist eine entsprechende Mechanismushypothese aufgeführt. Zur Veranschaulichung der C-Umbindungen sind die Kohlenstoffatome des β -Carbonyl-enamins **12** mit den Indices 1 bis 5, diejenigen des Cyclopropenonringes mit den Indices a bis c bezeichnet. Zunächst bildet sich das Ammonio-enolat Zwischenprodukt **36**. Die Gegenwart der Carbonylfunktion der Acetylgruppe bewirkt einen Elektronensog von der Enolat-Funktion zum C(2)-Carbonyl-Sauerstoff-

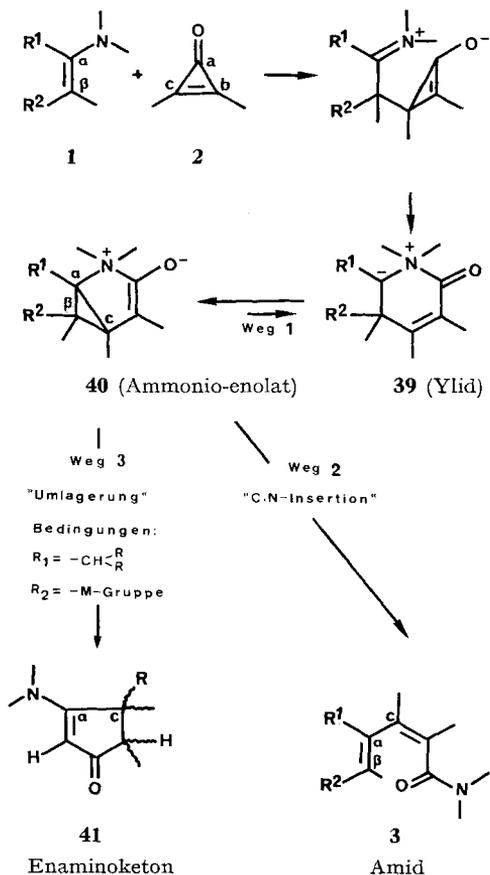
Schema 5



atom (siehe Formel **36**), so dass der Dreiring im Ammonio-enolat **36** zwischen C(3) und C(4) aufgeht. Wenn das Zwischenprodukt **37** ein Wasserstoffatom α zur Iminium-Funktion (am C(5)) aufweist, kann sich durch Protonenübertragung das Keten-Enamin **38** ausbilden, welches schliesslich unter Ringschluss zu **39** und nach einer weiteren Protonenübertragung zu **30** und **31** reagiert.

8. Systematische Darstellung mechanistischer Möglichkeiten des Ammonio-enolat-Zwischenproduktes bei der Enamin-Cyclopropenon-Reaktion. – Im *Schema 6* stellen wir den im vorangehenden Abschnitt behandelten neuen Reaktionstyp (wir nennen ihn kurz «Umlagerung») in den Rahmen der bisher beobachteten [1] [2] Reaktionen von Enaminen mit Cyclopropenonen, insbesondere der «C,N-Insertion». Obschon wir unsere Beobachtungen hier nur mit Diphenylcyclopropenon gemacht haben, ist aus den in der Einleitung erwähnten Gründen eine Verallgemeinerung auf Cyclopropenone wahrscheinlich zulässig. Im *Schema 6* ist zum Ausdruck gebracht, dass für die «Umlagerung» zwei strukturelle Aspekte des Enamins notwendig sind: Der Substituent R^1 muss an dem zu C(α) benachbarten Kohlenstoff-

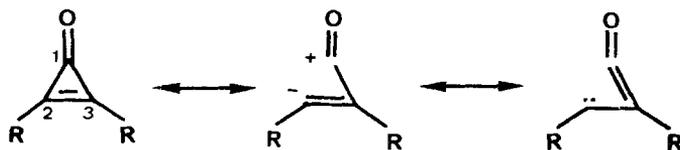
Schema 6



atom mindestens *ein* Wasserstoffatom tragen und der Substituent R^2 muss einen $-M$ -Effekt ausüben. Aus dem Schema ergibt sich, dass der Dreiring des Ammonioenolat-Zwischenprodukts **40** an allen drei Bindungen aufgehen kann, nämlich: 1) zwischen $C(\alpha)$ und $C(c)$ durch Rückreaktion zum «Ylid» **39** und von dort zu den anderen Reaktionstypen (vgl. Abschnitt 1 und [1] [2] [15]), 2) zwischen $C(\beta)$ und $C(c)$ unter Ausbildung des Amids **3** und 3) zwischen $C(\alpha)$ und $C(\beta)$ unter Ausbildung des Enaminoketons **41**.

Die bisherigen Beobachtungen zeigen, dass Weg 2) in fast allen Fällen bevorzugt ist. Er wird durch die starke Nucleofugizität der potentiellen Amidfunktion eingeleitet. Nur wenn $-$ wie im Falle der β -Carbonyl-enamine $-R^2$ einen $-M$ -Effekt bewirkt, ist eine Öffnung des Dreirings von **40** nach Weg 3) möglich, so dass die «Umlagerung» mit der «C,N-Insertion» konkurrieren kann. $-$ Bei zwei β -Carbonyl-enaminen, nämlich **13** und **16**, welche die oben erwähnten zwei Bedingungen für das Einschlagen von Weg 3) ebenfalls erfüllen, wurden keine Produkte der «Umlagerung» vorgefunden. Dies zeigt, dass diese Bedingungen nicht hinreichend sind und dass die Bevorzugung eines der Wege 2) oder 3) von kleineren Strukturunterschieden abhängen kann.

Abschliessend sei noch bemerkt, dass sich die Vielfalt der möglichen Zwischenprodukte in den Reaktionen eines Cyclopropenons auf einfache Weise so formulieren lassen, als ob dieses seinem Reaktionspartner eine Carben- und eine Keten-Funktion zur Verfügung stellt (vgl. auch [20]). Es soll damit nicht gesagt sein, dass sich die



Cyclopropenone thermisch an der vinylichen Bindung $C(2)-C(3)$ aufspalten; wir betrachten es eher als wahrscheinlich, dass eine solche Öffnung erst nach Aktivierung durch eine Primäraddition an eines seiner triliganten Ringatome stattfindet.

Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds für wissenschaftliche Forschung* unterstützt. Wir danken auch der Firma *Sandoz AG*, Basel, für grosszügige Forschungsbeihilfen.

Experimenteller Teil

Allgemeines. $-$ Die *Schmelzpunkte* wurden in einem Ölbad-Apparat gemessen und sind unkorrigiert. $-$ Für die *Säulenchromatographie* wurde Kieselgel 0,05–0,2 mm (*Merck*) und für die präparative *Dünnschichtchromatographie* (präp. DC.) *Merck* PSC-Fertigplatten Kieselgel F 254 verwendet. Die Reinheit der Produkte wurde durch analytische Dünnschicht-Chromatographie auf kommerziellen, beschichteten Folien der Firma *Macherey-Nagel & Co.* (Polygram-Sil N–HR/UV 254 oder Polygram-Alox N/UV 254, mit verschiedenen Gemischen von Äther/Hexan), überprüft.

Die *Spektren* sind in folgender Weise beschrieben. *Massenspektren*: MS.: Masse in m/e ; Abstrich Pikintensität in % des Basispiks; (Zuordnung dort, wo möglich als M , als M -Fragment oder als Fragment, ohne Angabe der Ladung). Nur die Pike mit m/e grösser als 70 und Intensität grösser als 5% wurden angegeben, mit Ausnahme von solchen, für die eine Interpretation plausibel erschien. $-$ *Infrarotspektren*: IR. (Medium): Die Banden werden durch ihre Frequenzen in cm^{-1} , ihre Intensitäten mit s = stark, m = mittel und w = schwach (gelegentlich Interpretation) charakterisiert. $-$ *Ultraviolettspektren*: UV. (Lösungsmittel): Maximum = Max. oder Schulter =

Sch. Wellenlänge in nm (Intensität, ϵ). – *Kernresonanzspektren*: ^1H –NMR. (Lösungsmittel): δ = Chemische Verschiebung in ppm/Multiplizität (Aufspaltung J in Hz), Anzahl der Protonen p_r (Zuordnung). Die δ -Werte beziehen sich auf internes Tetramethylsilan ($\delta = 0$). Beschreibung der Multiplizitäten: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett und m = Multiplett, sowie b = breit. Bei Multipletten werden die δ -Bereiche angegeben. ^{13}C –NMR. (Lösungsmittel): δ = Chemische Verschiebung in ppm/Multiplizität (Zuordnung dort, wo möglich). Die chemischen Verschiebungen erhielt man aus dem rauschentkoppelten Spektrum und die Multiplizitäten aus dem 'off-resonance' Spektrum. Bei den Zuordnungen beider NMR.-Spektren werden die auf den entsprechenden Formeln im Text angegebenen Numerierungen benützt. – *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; ^1H –NMR.: *Varian* HA-100 bzw. *Varian* T-60. ^{13}C –NMR.: *Varian* XL-100.

Bei den *Reaktionen*, wo die Ausbeute an den uns interessierenden Produkten gering war, traten Nebenreaktionen auf, welche Diphenylacetylen, 2,3-Diphenyl-*E*-acrylsäure-amid und Diphenylcyclopropenon-Dimer lieferten. Diese Nebenprodukte wurden chromatographisch abgetrennt und nur mittels DC. und IR.-Spektren identifiziert. In der Beschreibung der Experimente werden diese Chromatografiefraktionen nicht erwähnt.

Wir danken den Mitarbeitern unseres Massenspektrometrie-Laboratoriums (Leitung Prof. M. Hesse) für die Aufnahmen der Massenspektren, den Mitarbeitern unseres Mikrolaboratoriums (Leitung H. Frohofer) für die IR.-Spektren und Mikroanalysen, M. Karpf, B. Baumann sowie den Mitarbeitern unseres Kernresonanzspektrometrie-Laboratoriums (Leitung Prof. W. v. Philipsborn) für die Aufnahme der ^1H -NMR.-Spektren, und R. Hollenstein für die Aufnahmen des ^{13}C -NMR.-Spektrums.

1. Edukte. – 1.1. *3-Pyrrolidino-isocrotonsäure-äthylester (16)*. Eine Mischung von 19,5 g (0,15 mol) Acetessigsäure-äthylester, 16,0 g (0,22 mol) Pyrrolidin und einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure in 60 ml Benzol wurde unter Stickstoff und mit dem Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde im Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Man erhielt 25,3 g (92%) **16**, Sdp. $110^\circ/0,02$ Torr, als farblose Flüssigkeit, die beim Stehen erstarrte, Smp. 25 – 26° . – IR. (Film): 2980 m; 2880 w; 1680 s (C=O); 1580 s (C=C); 1490 w; 1435 s. – UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): Max. 285 (30900). – ^1H -NMR. (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 4,40/s$, 1 pr (H–C(2)); 4,00/ q ($J = 7$), 2 pr (CH_2 von Äthoxy); 3,24/ t ($J = 6$), 4 pr ($2 \times \text{H}_2$ –C(α)); 2,41/ s , 3 pr (CH_3 –C(3)); 2,0–1,7/ m , 4 pr ($2 \times \text{H}_2$ –C(β)); 1,20/ t ($J = 7$), 3 pr (CH_3 von Äthoxy).

1.2. *Die übrigen Edukte (12 bis 15)* wurden nach bekannten Methoden (Literatur jeweils angegeben) hergestellt.

2. Reaktionen von Diphenylcyclopropenon (10) mit β -Carbonyl-enaminen. – 2.1. *Mit 4-Pyrrolidino-pent-3E-en-2-on (12)*. Eine Lösung von 4,12 g (20 mmol) Diphenylcyclopropenon (**10**) [21] und 3,06 g (20 mmol) Keton **12** [10] in 80 ml 1,2-Dimethoxyäthan wurde 60 Std. unter Stickstoff und Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde eingedampft und der Rückstand auf einer Silicagelsäule zuerst mit Methylchlorid, dann mit Äther und anschliessend mit Aceton (siehe unten) eluiert.

Das *Äthereluat* ergab, nach dem Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther, 0,74 g (10%) farblose Kristalle, Smp. 185 – 187° , welche aus einem 6:4- oder 4:6-Gemisch des Stereoerenpaars *4-Methyl-6-oxo-2,3-diphenyl-hepta-2E,4E-diensäure-pyrrolidid (17)* und *4-Methyl-6-oxo-2,3-diphenyl-hepta-2Z,4E-diensäure-pyrrolidid (18)* bestanden. – MS.: 359/2 (M); 316/100 ($M - \text{COCH}_3$); 261/32 ($M - \text{CON}(\text{CH}_2)_4$); 215/6; 202/8; 178/6 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$); 115/6; 98/4 ($\text{CON}(\text{CH}_2)_4$). – IR. (CHCl_3): 3000 m; 2890 w; 1688 s (Keton C=O); 1615 s (Amid C=O); 1495 m; 1435 s. – UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): Bei 207 (26000); Sch. 230 (20200), 285 (10600). – ^1H -NMR. (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,2$ – $6,9/m$, 10 pr ($2 \times \text{H}_5$ -Phenyl); 6,30/ q ($J = 1,5$), 0,6 pr (H–C(5) von **17** oder **18**); 6,13/ q ($J = 1,5$), 0,4 pr (H–C(5) von **18** oder **17**); 3,6–3,1/ m und 2,9–2,5/ m , zusammen 4 pr ($2 \times \text{H}_2$ –C(α)); 2,20/ s , 1,8 pr (CH_3 –CO von **17** oder **18**); 2,18/ s , 1,2 pr (CH_3 –CO von **18** oder **17**); 2,06/ d ($J = 1,5$), 1,8 pr (CH_3 –C(4) von **17** oder **18**); 1,99/ d ($J = 1,5$), 1,2 pr (CH_3 –C(4) von **18** oder **17**); 2,2–1,5/ m , 4 pr ($2 \times \text{H}_2$ –C(β)).

$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ (359,45) Ber. C 80,19 H 7,01 N 3,90% Gef. C 79,92 H 7,01 N 3,77%

Das oben erwähnte *Acetoneluat*, das nach DC. zwei Substanzen enthielt, wurde nochmals auf einer Silicagelsäule mit Äther/Äthanol 9:1 chromatographiert. - Die *erste Fraktion* ergab nach Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther 0,81 g (11%). *4-Acetonyl-4,5-trans-diphenyl-3-pyrrolidino-cyclopent-2-en-on* (**30**), Smp. 189,5-190,5°. MS.: 359/56 (*M*); 316/61 (*M*-COCH₃); 302/100 (*M*-CH₂COCH₃); 288/10 (*M*-C₄H₉N); 202/7; 178/5 (C₆H₅C≡CC₆H₅); 115/23; 95/20; 91/20. - IR. (CHCl₃): 3100 w; 3070 w; 2990 m; 2880 w; 1725 m (Keton C=O); 1655 s (Enaminoketon C=O); 1565 s (Enaminoketon C=C); 1500 m; 1485 m; 1465 m; 1430 m; 1410 m; 1365 m; 1340 m; 1325 m. - UV. (C₂H₅OH): Bei 205 (21800); Sch. 217 (20650); Max. 288 (44200). - ¹H-NMR. (100 MHz, CDCl₃): δ = 7,5-7,15/m und 7,1-6,9/m, zusammen 10 pr (2 × H₅-Phenyl); 5,48/s, 1 pr (H-C(2)); 3,74/s, 1 pr (H-C(5)); 3,7-3,3/m, 2 pr (H₂-C(α)); 3,22 und 2,86/*AB*-System (*J* = 18), 2 pr (H₂-C(1')); 3,1-2,7/m, 2 pr (H₂-C(α)); 2,1-1,5/m, 4 pr (2 × H₂-C(β)); 1,45/s, 3 pr (CH₃CO). - ¹H-NMR. (60 MHz, CF₃COOH): δ = 7,8-6,9/m, 10 pr (2 × H₅-Phenyl); 6,40/s, 1 pr (H-C(2)); 4,40/s, 1 pr (H-C(5)); 4,2-3,9/m, 2 pr (H₂-C(α)); 3,7-3,4/m, 2 pr (H-C(1')); 3,4-3,1/triplettartiges *m* (*J* = 6,5), 2 pr (H₂-C(α)); 2,4-1,7/m, 4 pr (2 × H₂-C(β)); 1,65/s, 3 pr (CH₃CO). - ¹H-NMR. (60 MHz, CF₃COOD): Spektrum wie in CF₃COOH, nur ohne das Signal bei 6,40 ppm. - ¹³C-NMR. (CDCl₃): δ = 204,5/s (C(2')); 200,4/s (C(1)); 176,5/s (C(3)); 146,0/s; 138,3/s; 131,3/d; 129,5/d; 128,7/d; 127,4/d; 125,7/d (C(Phenyl)); 104,5/d (C(2)); 67,8/d (C(5)); 55,0/s (C(4)); 51,1/t und 48,2/t (2 × C(α)); 45,6/t (C(1')); 30,6/q (C(3')); 26,0/m und 25,0/m (2 × C(β)).

C₂₄H₂₅NO₂ (359,45) Ber. C 80,19 H 7,01 N 3,90% Gef. C 78,89 H 7,35 N 3,91%

Das *Hydrochlorid 32* wurde durch Zugabe von Chlorwasserstoff in Äther zu einer Lösung des Enaminoketons **30** in Methylenchlorid und Äther als farbloser Niederschlag (89%), Zers. 198-208°, erhalten. - MS.: 359/45 (*M*-HCl); 316/61 (*M*-HCl-COCH₃); 302/100 (*M*-HCl-CH₂COCH₃); 288/10 (*M*-HCl-NC₄H₉); 202/9; 178/7 (C₆H₅C≡CC₆H₅); 165/7; 141/7; 128/13; 115/24; 95/24; 91/30. - IR. (CHCl₃): 2980 m; 2500-2200 breit; 1725 m (Keton C=O); 1630 w; 1550 s; 1460 m. - UV. (C₂H₅OH + 1 Tropfen 1*N* HCl): Bei 206 (21400); Sch. 217 (15000); Max. 282 (23900). - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): δ = 9,84/bs, 1 pr (OH); 7,5-7,1/m und 7,1-6,7/m, zusammen 10 pr (2 × H₅-Phenyl); 6,68/s, 1 pr (H-C(2)); 4,01/s, 1 pr (H-C(5)); 4,0-3,5/m, 2 pr (H₂-C(α)); 3,4-2,9/m, 4 pr (H₂-C(1'), H₂-C(α)); 2,2-1,6/m, 4 pr (2 × H₂-C(β)); 1,42/s, 3 pr (CH₃CO). - ¹H-NMR. (60 MHz, CD₃OD): δ = 7,6-7,3/m und 7,3-6,9/m, zusammen 10 pr (2 × H₅-Phenyl); 4,16/s, 1 pr (H-C(5)); 3,95/t (*J* = 6,5), 2 pr (H₂-C(α)); 3,5-3,0/m, überdeckt vom Signal von CHD₂OD, angenommen als 4 pr (H₂-C(1'), H₂-C(α)); 2,2-1,6/m, 4 pr (2 × H₂-C(β)); 1,47/s, 3 pr (CH₃CO). Das Signal für H-C(2) fehlt wegen Deuteriumaustausch.

C₂₄H₂₆ClNO₂ Ber. C 72,60 H 6,61 N 3,53 Cl 8,95%
(395,93) Gef. „ 70,36 „ 6,70 „ 3,59 „ 8,49%

Die *zweite Fraktion* der oben erwähnten Chromatographie ergab nach Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther 0,28 g (4%) *4-Acetonyl-4,5-cis-diphenyl-3-pyrrolidino-cyclopent-2-en-on* (**31**) als farblose Kristalle, Smp. 186,5-188°. - MS.: 359/35 (*M*); 316/50 (*M*-COCH₃); 302/100 (*M*-CH₂COCH₃); 288/11 (*M*-NC₄H₉); 202/8; 178/6 (C₆H₅C≡CC₆H₅); 128/8; 115/16; 95/21; 91/21. - IR. (CHCl₃): 3070 w; 3000 m; 2880 w; 1728 m (Keton C=O); 1660 s (Enaminoketon C=O); 1565 s (Enaminoketon C=C); 1500 w; 1485 m; 1465 m; 1425 m; 1365 m; 1340 m; 1325 m. - UV. (C₂H₅OH): Bei 206 (19000); Max. 286 (33050). - ¹H-NMR. (100 MHz, CDCl₃): δ = 7,1-6,8/m und 6,7-6,5/m, zusammen 10 pr (2 × H₅-Phenyl); 5,42/s, 1 pr (H-C(2)); 4,15/s, 1 pr (H-C(5)); 3,6-3,3/m, 2 pr (H₂-C(α)); 3,64 und 3,20/*AB*-System (*J* = 17), 2 pr (H₂-C(1')); 3,2-2,8/m, 2 pr (H₂-C(α)); 2,32/s, 3 pr (CH₃CO); 2,2-1,4/m, 4 pr (2 × H₂-C(β)). - ¹H-NMR. (60 MHz, CF₃COOH): δ = 7,4-6,5/m, 10 pr (2 × H₅-Phenyl); 6,34/s, 1 pr (H-C(2)); 4,53/s, 1 pr (H-C(5)); 4,17 und 3,70/*AB*-System (*J* = 20), 2 pr (H₂-C(1')); 4,1-3,7/m, 2 pr (H₂-C(α)); 3,6-3,1/m, 2 pr (H₂-C(α)); 2,56/s, 3 pr (CH₃CO); 2,4-1,7/m, 4 pr (2 × H₂-C(β)). - ¹H-NMR. (60 MHz, CF₃COOD): Spektrum wie in CF₃COOH, nur ohne Signal bei 6,34 ppm.

C₂₄H₂₅NO₂ (359,45) Ber. C 80,19 H 7,01 N 3,90% Gef. C 80,18 H 7,04 N 3,91%

Das *Hydrochlorid 33* wurde durch Zugabe von einer Lösung von Chlorwasserstoff in Äther zur Methylenchlorid/Äther-Lösung des Enaminoketons **31** als farbloser Niederschlag, (93%), Zers. 200-220°, erhalten. - MS.: 359/37 (*M*-HCl); 316/73 (*M*-HCl-COCH₃); 302/100 (*M*-HCl-CH₂COCH₃); 288/12 (*M*-HCl-NC₄H₉); 215/6; 202/9; 178/7 (C₆H₅C≡CC₆H₅); 165/7; 128/11; 115/20; 103/9; 95/23; 91/25. - IR. (CH₂Cl₂): 3040 w; 2980 w; 2300-2000 breit;

1820 w; 1725 m (Keton C=O); 1660 w; 1630 w; 1605 w; 1540 s; 1475 m; 1455 m; 1355 m. – UV. ($C_2H_5OH + 1$ Tropfen 1N HCl): Bei 205 (23100); Max. 283 (26400). – 1H -NMR. (60 MHz, CD_3OD): $\delta = 7,2-6,6/m$, 10 pr ($2 \times H_5$ -Phenyl); 4,45/s, 1 pr (H–C(5)); 4,3–3,6/m mit überlagertem *AB*-Quartett ($J = 18,5$) bei 4,07 und 3,58, 4 pr (H_2 –C(α)), H_2 –C(1')); 3,5–3,0/m, überdeckt von Signal von CHD_2OD , angenommen als 2 pr (H_2 –C(α)); 2,35/s, 3 pr (CH_3CO); 2,2–1,6/m, 4 pr ($2 \times H_2$ –C(β)). Das Signal für (H–C(2)) fehlt wegen Deuteriumaustausch. – 1H -NMR. (60 MHz, CD_3SOCD_3): $\delta = 7,2-6,5/m$, 10 pr ($2 \times H_5$ -Phenyl); 5,86/s, 1 pr (H–C(2)); 4,27/s, 1 pr (H–C(5)); 4,2–2,7/m mit überlagertem *AB*-Quartett ($J = 18,5$) bei 3,94 und 3,43, 6 pr ($2 \times H_2$ –C(α)), H_2 –C(1')); 2,26/s, 3 pr (CH_3CO); 2,2–1,4/m, 4 pr ($2 \times H_2$ –C(β)).

$C_{24}H_{28}ClNO_2$ Ber. C 72,60 H 6,61 N 3,53 Cl 8,95%
(395,93) Gef. „ 69,72 „ 7,19 „ 3,10 „ 8,34%

2.2. Mit 4-Dimethylamino-pent-3-E-en-2-on (**13**). Eine Lösung von 4,12 g (20 mmol) Diphenylcyclopropenon (**10**) und 2,54 g (20 mmol) Keton **13** [22] in 50 ml 1,2-Dimethoxyäthan wurde 2 Tage unter Stickstoff und Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde eingedampft und der Rückstand auf einer Silicagelsäule mit Äther chromatographiert.

Aus der ersten Fraktion erhielt man 2,45 g (29%) 4-Methyl-6-oxo-2,3-diphenyl-hepta-2Z,4E-diensäure-dimethylamid (**20**) als farblose Kristalle, Smp. 110–112°. – MS. 333/4 (*M*); 290/50 (*M* – $COCH_3$); 261/100 (*M* – $CON(CH_3)_2$); 251/25; 202/7; 178/36 ($C_6H_5C \equiv CC_6H_5$); 133/13; 115/5; 72/14 ($CON(CH_3)_2$). – IR. ($CHCl_3$): 2995 m; 1690 s (Keton C=O); 1620 s (Amid C=O); 1495 m; 1445 m. – UV. (C_2H_5OH): Bei 205 (26800); Sch. 248 (13400). – 1H -NMR. (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7,5-7,2/m$, 10 pr ($2 \times H_5$ -Phenyl); 6,01/bs, 1 pr (H–C(5)); 2,95/s und 2,72/s, 6 pr ($2 \times N-CH_3$); 1,80/s, 6 pr (CH_3CO , CH_3 –(4)).

$C_{22}H_{23}NO_2$ (333,41) Ber. C 79,25 H 6,95 N 4,20% Gef. C 79,12 H 7,00 N 4,40%

Aus der zweiten Fraktion erhielt man 1,89 g (37%) 4-Methyl-6-oxo-2,3-diphenyl-hepta-2E,4E-diensäure-dimethylamid (**19**) als farblose Kristalle, Smp. 159,5–161°. – MS.: 333/3 (*M*); 289/100 (*M* – $N(CH_3)_2$); 261/57 (*M* – $CON(CH_3)_2$); 247/6; 215/5; 202/8; 178/12 ($C_6H_5C \equiv CC_6H_5$); 115/10; 72/26 ($CON(CH_3)_2$). – IR. ($CHCl_3$): 2995 m; 1685 s (Keton C=O); 1625 s (Amid C=O); 1495 m; 1445 m. – UV. (C_2H_5OH): Bei 206 (27500); Sch. 225 (20400), 288 (10000). – 1H -NMR. (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7,3-7,0/m$, 10 pr ($2 \times H_5$ -Phenyl); 6,40/bs, 1 pr (H–C(5)); 3,00/s und 2,96/s, 6 pr ($2 \times N-CH_3$); 2,20/s, 3 pr (CH_3CO); 2,05/d ($J = 1,5$), 3 pr (CH_3 –C(4)).

$C_{22}H_{23}NO_2$ (333,41) Ber. C 79,25 H 6,95 N 4,20% Gef. C 79,11 H 6,98 N 4,08%

2.3. Mit 4-Dimethylamino-but-E-en-2-on (**14**). Eine Lösung von 1,03 g (5 mmol) Diphenylcyclopropenon (**10**) und 1,13 g (10 mmol) Keton **14** [23] in 20 ml Toluol wurde 2 Tage unter Stickstoff und Rückfluss erhitzt, eingedampft und der Rückstand auf einer Silicagelsäule zuerst mit Äther/Hexan 1:1, dann mit reinem Äther chromatographiert. Aus einer Ätherfraktion erhielt man 0,51 g (32%) rohes 6-Oxo-2,3-diphenyl-hepta-2E,4E-diensäure-dimethylamid (**21**), Smp. 146–147°. Sublimation bei 150/0,3 Torr ergab farblose Nadeln, Smp. 148–149°. – MS.: 319/4 (*M*); 276/100 (*M* – $COCH_3$); 247/30 (*M* – $CON(CH_3)_2$); 233/8; 202/12; 178/4 ($C_6H_5C \equiv CC_6H_5$); 102/5; 72/18 ($CON(CH_3)_2$). – IR. ($CHCl_3$): 3000 m; 1690 m; 1665 s (Keton C=O); 1630 s (Amid C=O); 1595 s; 1495 m; 1445 m. – UV. (C_2H_5OH): Bei 205 (25000); Max. 241 (10630), 258 (10300), 319 (19450). – 1H -NMR. (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7,44/d$ ($J = 16$), 1 pr (H–C(4)); 7,3–7,0/m, 10 pr ($2 \times H_5$ -Phenyl); 5,91/d ($J = 16$), 1 pr (H–C(5)); 3,10/s und 2,97/s, 6 pr ($2 \times N-CH_3$); 2,20/s, 3 pr (CH_3CO).

$C_{21}H_{21}NO_2$ (319,39) Ber. C 78,97 H 6,63 N 4,39% Gef. C 78,57 H 7,07 N 4,23%

2.4. Mit 3-Dimethylamino-1-phenyl-prop-E-en-1-on (**15**). Eine Lösung von 4,12 g (20 mmol) Diphenylcyclopropenon (**10**) und 3,50 g (20 mmol) Keton **15** [24] in 35 ml Diäthylenglykoldimethyläther wurde 2 Tage unter Stickstoff und Rückfluss erhitzt, bei reduziertem Druck eingedampft und der Rückstand auf einer Silicagelsäule mit Äther chromatographiert. Aus einer Fraktion erhielt man beim Reiben mit wenig Äther 0,83 g (11%) 6-Oxo-2,3,6-triphenyl-hexa-2E,4E-diensäure-dimethylamid (**22**) als hellgelbe Plättchen, Smp. 188–189°. – MS.: 309/0,5 (*M* – $CON(CH_3)_2$); 276/1 (*M* – COC_6H_5); 251/56 (*M* – $C_6H_5COC \equiv CH$); 207/17; 179/100 ($C_6H_5CH \equiv CC_6H_5$); 152/9; 134/26; 72/13 ($CON(CH_3)_2$). – IR. ($CHCl_3$): 3010 m; 1660 m (Keton C=O); 1635 s (Amid C=O); 1608 m; 1590 s; 1580 m; 1500 w; 1450 w; 1405 m. – UV. (C_2H_5OH): Bei 205 (32300); Sch. 248 (12100); Max 268 (14550), 335 (22400). – 1H -NMR. (60 MHz, $CDCl_3$):

$\delta = 7,8-7,0/m$, 15 pr ($3 \times H_5$ -Phenyl); $7,64/d$ ($J = 15$), 1 pr (H-C(4)); $6,65/d$ ($J = 15$), 1 pr (H-C(5)); $3,10/s$ und $3,00/s$, 6 pr ($2 \times N-CH_3$).

$C_{26}H_{23}NO_2$ (381,45) Ber. C 81,86 H 6,08 N 3,67% Gef. C 81,04 H 6,09 N 3,49%

Bei der gleichen Reaktion unter Rückfluss in 1,2-Dimethoxyäthan oder in Toluol war keine Produktbildung zu beobachten.

2.5. Mit 3-Pyrrolidino-isocrotonensäure-äthylester (16). Eine Lösung von 412 mg (2 mmol) Diphenylcyclopropenon (10) und 367 mg (2 mmol) des Esters 16 in 20 ml trockenem Toluol wurde 1 Tag unter Stickstoff und Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde eingedampft und der Rückstand auf einer Silicagelsäule mit Äther/Hexan 1:1-Gemisch chromatographiert.

Die erste Fraktion enthielt ein gelbes Öl, das beim Reiben mit etwas Äther 193 mg (25%) nicht ganz reines 5-Äthoxycarbonyl-4-methyl-2,3-diphenyl-penta-2,4E-diensäure-pyrrolidid (23 oder 24) ergab, Smp. 125–132°. - MS.: 389/12 (M); 316/100 ($M - CO_2C_2H_5$); 291/5 ($M - CON(CH_2)_4$); 215/7; 202/10; 178/3 ($C_6H_5C \equiv CC_6H_5$); 115/12; 98/8 ($CON(CH_2)_4$). - IR. ($CHCl_3$): 2990 m; 2880 w; 1705 s (Ester C=O); 1610 s (Amid C=O); 1495 m; 1440 s. - UV. (C_2H_5OH): Bei 205 (33700); Sch. 218 (22250), 238 (17450), 272 (13050). - 1H -NMR. (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7,8-7,2/m$ und $7,2-7,1/m$, zusammen 10 pr ($2 \times H_5$ -Phenyl); $6,20/s$, 1 pr (H-C(5)); $4,18/q$ ($J = 7$), 2 pr (CH_2 von Äthoxy); $3,6-3,1$ /triplettartiges m , 2 pr ($H_2-C(\alpha)$); $3,1-2,7$ /triplettartiges m , 2 pr ($H_2-C(\alpha)$); $1,96/s$, 3 pr ($CH_3-C(4)$); $1,8-1,4/m$, 4 pr ($2 \times H_2-C(\beta)$); $1,28/t$ ($J = 7$), 3 pr (CH_3 von Äthoxy). Dieses NMR.-Spektrum zeigte noch die Signale für das andere Streomere (siehe unten) im Ausmass von ca. 10%.

$C_{25}H_{27}NO_3$ (389,47) Ber. C 77,09 H 6,99 N 3,60% Gef. C 76,79 H 6,83 N 3,83%

Die zweite Fraktion ergab 342 mg (44%) 5-Äthoxycarbonyl-4-methyl-2,3-diphenyl-penta-2,4E-diensäure-pyrrolidid (24 oder 23) als farblose Kristalle, Smp. 151,5–152,5°. - MS.: 389/15 (M); 316/100 ($M - CO_2C_2H_5$); 291/4 ($M - CON(CH_2)_4$); 245/5; 215/11; 202/18; 178/8 ($C_6H_5C \equiv CC_6H_5$); 115/10; 105/9; 98/8 ($CON(CH_2)_4$). - IR. ($CHCl_3$): 2990 m; 2880 w; 1712 s (Ester C=O); 1618 s (Amid C=O); 1495 w; 1435 s. - UV. (C_2H_5OH): Bei 206 (31150); Sch. 223 (22400), 283 (10700). - 1H -NMR. (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7,2-7,0/m$, 10 pr ($2 \times H_5$ -Phenyl); $5,92/q$ ($J = 1,5$), 1 pr (H-C(5)); $4,17/q$ ($J = 7$) 2 pr (CH_2 von Äthoxy); $3,7-3,35$ /triplettartiges m , 2 pr ($H_2-C(\alpha)$); $3,35-3,0$ /triplettartiges m , 2 pr ($H_2-C(\alpha)$); $2,15/d$ ($J = 1,5$), 3 pr ($CH_3-C(4)$); $2,0-1,7/m$, 4 pr ($2 \times H_2-C(\beta)$); $1,27/t$ ($J = 7$), 3 pr (CH_3 von Äthoxy).

$C_{25}H_{27}NO_2$ (389,47) Ber. C 77,09 H 6,99 N 3,60% Gef. C 77,08 H 6,77 N 3,71%

3. Behandlung der Amide mit wässriger Säure. - 3.1. Umwandlung von 4-Methyl-6-oxo-2,3-diphenyl-hepta-2E,4E-diensäure-dimethylamid (19). Ein Gemisch von 100 mg (0,3 mmol) Dimethylamid 19 und 20 ml 20proz. Salzsäure wurde 20 Std. unter Rückfluss erhitzt. Durch Ätherextraktion erhielt man 71 mg rohe Substanz, die nach Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther 47 mg (51%) 4-Acetyl-4-methyl-2,3-diphenyl-iso-crotonolacton (25) als farblose Kristalle, Smp. 131–132°, ergab. - MS.: 306/92 (M); 263/8 ($M - COCH_3$); 249/100 ($M - CH_2COCH_3$); 221/18; 203/7; 193/18; 178/33 ($C_6H_5C \equiv CC_6H_5$); 152/6; 115/14; 105/12; 91/11. - IR. ($CHCl_3$): 3010 w; 1752 s (Lacton C=O); 1720 m (Schulter, Keton C=O); 1490 w; 1445 w. - UV. (C_2H_5OH): Bei 206 (21200); Sch. 219 (15700); Max. 265 (10400). - 1H -NMR. (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7,5-7,1/m$, 10 pr ($2 \times H_5$ -Phenyl); 3,00 und 2,80/ A/B -System ($J = 15$), 2 pr ($H_2-C(1')$); $2,21/s$, 3 pr (CH_3CO); $1,62/s$, 3 pr ($CH_3-C(4)$).

$C_{20}H_{18}O_3$ (306,34) Ber. C 78,41 H 5,92% Gef. C 78,47 H 6,00%

3.2. Umwandlung von 4-Methyl-6-oxo-2,3-diphenyl-hepta-2Z,4E-diensäure-dimethylamid (20). Ein Gemisch von 100 mg (0,3 mmol) Dimethylamid 20 und 20 ml 20proz. Salzsäure wurde 20 Std. unter Rückfluss erhitzt. Ätherextraktion lieferte 84 mg eines Rückstandes, der auf einer Kieselgelplatte mit Äther chromatographiert wurde. Aus der Bande mit $R_f = 0,31$ erhielt man nach Kugelrohrdestillation bei 145°/0,02 Torr 42 mg (42%) eines gelben Öls, welches sich beim Reiben mit wenig Äther in ein farblores amorphes Pulver, vermutlich überwiegend 1-Acetyl-4-dimethylaminocarbonyl-2-methyl-3-phenyl-1,4-dihydronaphthalin (27a), Smp. 97–98°, umwandelte. - MS.: 333/62 (M); 290/8 ($M - COCH_3$); 261/5 ($M - CON(CH_3)_2$); 248/9; 232/13; 219/11; 202/26; 72/100 ($CON(CH_3)_2$); 43/40 (CH_3CO). - IR. ($CHCl_3$): 3000 m; 2930 w; 1710 s (C=O Keton); 1628 s (C=O Amid); 1505 w; 1495 w; 1470 m; 1460 m; 1415 m; 1405 s; 1350 m. - UV. (C_2H_5OH):

Sch. 220 (12500); Max. 276 (11400). - $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,6-7,2/m$, ~ 9 pr (H-Ar); 3,27/s und 3,22/s, $\sim 1:1$, zusammen 1 pr (H-C(1) oder H-C(4)); 2,96/s und 2,91/s, $\sim 1:1$, zusammen 6 pr ($2 \times \text{N-CH}_3$); 2,74/bs, 1 pr (H-C(4) oder H-C(1)); 1,90/s und 1,84/s, $\sim 1:1$, zusammen 3 pr ($\text{CH}_3\text{-CO}$); 1,30/s, 3 pr ($\text{CH}_3\text{-C}(2)$). Diese Interpretation des Spektrums entspricht einem etwa 1:1 Diastereomergemisch.

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ (333,41) Ber. C 79,25 H 6,95 N 4,20% Gef. C 79,22 H 7,16 N 3,97%

3.3. *Umwandlung von 1-Acetyl-4-dimethylaminocarbonyl-2-methyl-3-phenyl-1,4-dihydronaphthalin (27a)*. Eine Suspension von 85 mg (0,25 mmol) des Dihydronaphthalins **27a** in 5 ml 20proz. wässriger Salzsäure wurde während 2 Tagen in einem Bombenrohr bei 150° erhitzt, mit Äther extrahiert und das Material aus der organische Phase auf einer Silicagelplatte mit Äther/Hexan 1:1 chromatographiert. Aus der Bande $R_f = 0,57$ erhielt man 40 mg (68%) *6-Methyl-11H-benzo[a]fluoren (26)* als leicht gelbliche Plättchen, Smp. 121-122°. - MS.: 230/100 (M); 215/64 (M - CH_3); 202/5; 115/10; 114/14; 113/11; 107/15; 101/11. - IR. (CHCl_3): 3060 m; 3000 m; 2950 w; 2920 w; 2900 w; 2860 w; 1620 w; 1600 m; 1455 m; 1445 m; 1410 m; 1385 m; 1355 m. - UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): Sch. 227 (21600); Max. 256 (50600), 265 (69500), 285 (12750), 295 (15000), 307 (13150), 320 (10800), 344 (2330). - $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz, CCl_4): $\delta = 8,0-7,1/m$; 9 pr (H-Ar); 4,03/s, 2 pr ($\text{H}_2\text{-C}(11)$); 2,74/s, 3 pr ($\text{CH}_3\text{-C}(6)$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ (230,29) Ber. C 93,87 H 6,13% Gef. C 93,85 H 6,55%

4. Reaktionen der Enaminoketone **30** und **31**. - 4.1. *Reduktion des trans-Isomers (30) mit Natriumborhydrid*. Eine Lösung von 400 mg (1,11 mmol) 4-Acetonyl-4,5-trans-diphenyl-3-pyrrolidino-cyclopent-2-en-on (**30**) in 20 ml Äthanol wurde mit 100 mg (2,7 mmol) Natriumborhydrid 3 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von 20 ml Wasser wurde einkonzentriert und das Produkt mit Äther extrahiert. Man erhielt 360 mg rohe Substanz, welche nach Umkristallisation aus Essigester/Petroläther 256 mg (64%) 4-(2'-Hydroxy-propyl)-4,5-trans-diphenyl-3-pyrrolidino-cyclopent-2-en-on (**34**), Zers. 227-234°, ergab. - MS.: 361/22 (M); 316/18 (M - CHOHCH_3); 303/100 (M - $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$); 278/6; 264/32; 226/12; 198/9; 115/13. IR. (CH_2Cl_2): 3600 scharf und 3300 breit (O-H); 3030 w; 2970 m; 2870 w; 1660 s (C=O); 1610 w; 1565 s (C=C); 1500 m; 1485 m. - UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): Bei 205 (16500); Max. 284 (33600). - $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,1-6,6/m$, 10 pr ($2 \times \text{H}_5\text{-Phenyl}$); 5,44/s, 1 pr (H-C(2)); 4,92/s, 1 pr (H-C(5)); 4,3/bs, 1 pr (OH); 4,2-4,0/m, 1 pr (H-C(2')); 3,5-3,2/m, 2 pr ($\text{H}_2\text{-C}(\alpha)$); 3,0-2,6/m, 3 pr ($\text{H}_2\text{-C}(\alpha)$, H-C(1')); 2,2-1,4/m, 5 pr (H-C(1')), $2 \times \text{H}_2\text{-C}(\beta)$); 1,30/d ($J = 6$), 3 pr ($\text{CH}_3\text{-C}(2')$). Beim Einstrahlen bei 4,1 ppm (H-C(2')) vereinfacht sich das Methylsignal bei 1,30 ppm zu einem Singulett.

$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ (361,46) Ber. C 79,74 H 7,53 N 3,88% Gef. C 79,55 H 7,73 N 3,85%

Die gleiche Reduktion des *cis*-Isomers **31** (1 Std. Rückfluss) lieferte ein auftrennbares Gemisch von zwei diastereomeren Alkoholen im Verhältnis von 3:2, entsprechend zwei NMR-Singulett im Vinylprotonenbereich bei $\delta = 5,40/s$ und $\delta = 5,36/s$.

4.2. *Reaktion des cis-Isomers (31) mit Methylolithium*. Eine Suspension von 175 mg (0,48 mmol) 4-Acetonyl-4,5-cis-diphenyl-3-pyrrolidino-cyclopent-2-en-on (**31**) in 50 ml trockenem Äther wurde mit 2 ml Methylolithium-Lösung (2M) versetzt, 1 Std. unter Stickstoff gerührt und über Nacht stehengelassen. Man gab 1 ml Äthanol dazu und extrahierte 2mal mit je 20 ml 5proz. Salzsäure. Die organische Phase enthielt keine Substanz. Die wässrige Phase wurde mit 10proz. Natronlauge basisch gemacht und 2mal mit je 20 ml Äther extrahiert, wobei 155 mg Rohprodukt (85%), Smp. 180-188°, anfielen. Umkristallisation aus Essigester/Petroläther ergab 85 mg (47%) 4-(2'-Hydroxy-isobutyl)-4,5-cis-diphenyl-3-pyrrolidino-cyclopent-2-en-on (**35**), Smp. 182-195°. - MS.: 375/88 (M); 360/13 (M - CH_3); 316/100 (M - $\text{COH}(\text{CH}_3)_2$); 302/85 (M - $\text{CH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)_2$); 288/16; 240/11; 202/13; 115/19; 95/20; 91/25. - IR. (CHCl_3): 3600 scharf und 3500-3200 breit (O-H); 3070 w; 2990 s; 2880 w; 1655 s (C=O); 1610 w; 1565 s (C=C); 1500 w. - UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): Bei 205 (17500); Max. 286 (32600). - $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,1-6,6/m$, 10 pr ($2 \times \text{H}_5\text{-Phenyl}$); 5,46/s, 1 pr (H-C(2)); 4,94/s, 1 pr (H-C(5)); 3,5-2,2/m mit AB-Quartett bei 2,82 und 2,32 ($J = 15$), zusammen 7 pr ($2 \times \text{H}_2\text{-C}(\alpha)$, O-H, $\text{H}_2\text{-C}(1')$); 2,2-1,6/m, 4 pr ($2 \times \text{H}_2\text{-C}(\beta)$); 1,50/s, 3 pr ($\text{CH}_3\text{-C}(2')$); 1,42/s, 3 pr ($\text{CH}_3\text{-C}(2')$). Nach Zugabe von D_2O verschwindet ein Signal bei 2,4 ppm, welches dem OH zugeordnet wird.

$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{NO}_2$ (375,49) Ber. C 79,96 H 7,79 N 3,73% Gef. C 79,01 H 7,92 N 3,65%

4.3. *Versuch zur salzsauren Hydrolyse.* Ein Gemisch von 300 mg (0,84 mol) 4-Acetyl-4,5-*trans*-diphenyl-3-pyrrolidino-cyclopent-2-en-on (**30**) und 10 ml 20proz. Salzsäure wurde 1 Tag in einem Bombenrohr bei 130° erhitzt. Beim Abkühlen fielen 165 mg (50%) farbloses *Hydrochlorid* **32**, Zers. 212–228°, aus. Die MS-, IR-, UV- und NMR.-Daten waren mit denen eines Präparates von **32** identisch, welches beim Einführen von HCl-Gas in eine Lösung von **30** isoliert wurde. Der Ätherextrakt des sauren Filtrats enthält keine Substanz.

Eine Lösung von 300 mg (0,84 mmol) 4-Acetyl-4,5-*cis*-diphenyl-3-pyrrolidino-cyclopent-2-en-on (**31**) in 20proz. Salzsäure und 15 ml Äthanol wurde 1 Tag unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen fielen 127 mg (39%) farbloses *Hydrochlorid* **33**, Zers. 208–225°, aus. Die MS-, IR-, UV- und NMR.-Daten waren mit denen eines Präparates von **33** identisch, welches beim Einführen von HCl-Gas in eine Lösung von **31** isoliert wurde. Der Ätherextrakt des sauren Filtrats enthält keine Substanz. Weitere Ätherextraktion nach Neutralisierung mit wässrigem NaOH ergab 135 mg (45%) des Eduktes **31** (IR.-Spektrum).

4.4. *Basenkatalysierte Isomerisierung.* Eine Lösung von 200 mg (0,55 mmol) 4-Acetyl-4,5-*trans*-diphenyl-3-pyrrolidino-cyclopent-2-en-on (**30**) in 20 ml Methanol wurde mit 20 mg Natrium-methylat 2 Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand in Äther gelöst und mit 5proz. Salzsäure extrahiert. Die Ätherphase enthält keine Substanz. Die wässrige Phase wurde mit 10proz. NaOH basisch gemacht und mit Äther extrahiert. Man erhielt 189 mg eines farblosen Substanzgemisches, Smp. 150–153°, das aus dem *trans*- (**30**) und *cis*-Isomer (**31**) im Verhältnis von etwa 1:1 (NMR., Intensitätsverhältnis der Methylsignale) bestand.

Eine Lösung von 50 mg (0,14 mmol) 4-Acetyl-4,5-*cis*-diphenyl-3-pyrrolidino-cyclopent-2-en-on **31** und 0,5 ml Pyrrolidin in 10 ml 1,2-Dimethoxyäthan wurde 1 Tag unter Rückfluss erhitzt und dann cingedampft. Man erhielt einen bräunlichen Rückstand, der aus dem *trans*- (**30**) und *cis*-Isomer (**31**) im Verhältnis von etwa 2:3 (NMR., Intensitätsverhältnis der Methylsignale) bestand.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. A. Steinfels & A. S. Dreiding, *Helv.* 55, 702 (1972); M. A. Steinfels, Dissertation Universität Zürich 1972.
- [2] V. Bilinski, M. A. Steinfels & A. S. Dreiding, *Helv.* 55, 1075 (1972); V. Bilinski & A. S. Dreiding, *Helv.* 55, 1271 (1972).
- [3] J. Ciabattoni & G. A. Berchtold, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 1404 (1965).
- [4] J. Ciabattoni & G. A. Berchtold, *J. org. Chemistry* 31, 1336 (1966).
- [5] J. Sauer & H. Krapf, *Tetrahedron Letters* 1969, 4279; H. Krapf, Dissertation Universität München 1970.
- [6] T. Eicher & S. Böhm, *Tetrahedron Letters* 1972, 2603; S. Böhm, Dissertation Universität Würzburg 1973.
- [7] M. H. Rosen, I. Fengler & G. Bonet, *Tetrahedron Letters* 1973, 949; D. N. Reinhoudt & C. G. Konwenhoven, *ibid.* 1973, 3751.
- [8] H. E. A. Kramer, *Liebigs Ann. Chem.* 696, 15 (1966); H. E. A. Kramer & R. Gompper, *Tetrahedron Letters* 1963, 969.
- [9] G. H. Alt & A. J. Speziale, *J. org. Chemistry* 30, 1407 (1965).
- [10] N. J. Leonhard & J. A. Adamcik, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 595 (1959).
- [11] A. J. Meyers, A. H. Reine & R. Gault, *Tetrahedron Letters* 1967, 4049.
- [12] S. Hünig, E. Benzing & E. Lücke, *Chem. Ber.* 90, 2833 (1957); G. H. Alt & A. J. Speziale, *J. org. Chemistry* 29, 798 (1964).
- [13] C. F. Huebner, L. Dorfman, M. M. Robinson, E. Donoghue, W. G. Pierson & P. Strachan, *J. org. Chemistry* 28, 3134 (1963).
- [14] E. J. Cone, R. H. Garner & A. W. Hayes, *J. org. Chemistry* 37, 4436 (1972).
- [15] M. A. Steinfels, H. W. Krapf, P. Riedl, J. Sauer & A. S. Dreiding, *Helv.* 55, 1759 (1972).
- [16] G. R. Clemo & D. G. I. Felton, *J. chem. Soc.* 1952, 1658.
- [17] R. L. Letsinger & J. D. Jamison, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 193 (1961).
- [18] A. P. Ter Borg, R. van Helden, A. F. Bickel, W. Renold & A. S. Dreiding, *Helv.* 43, 457 (1960).
- [19] N. Anghelide, C. Draghici & D. Raileanu, *Tetrahedron* 30, 623 (1974).

- [20] K. T. Potts & J. S. Baum, Chem. Reviews 1974, 189.
[21] R. Breslow, T. Eicher, A. Krebs, R. A. Peterson & J. Posner, J. Amer. chem. Soc. 87, 1320 (1965).
[22] K. W. F. Kohlrausch & A. Pongratz, Mh. Chem. 70, 226 (1937).
[23] E. Benary, Ber. deutsch. chem. Ges. 63 (B), 1573 (1930).
[24] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön & G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).

277. Selektive Synthesen mit Organometallen III¹⁾ (Z)-Crotylalkoholate mit metalltragenden olefinischen Kohlenstoffatomen

von Manfred Schlosser und Erwin Hammer

Institut de Chimie Organique de l'Université
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne

(14. XI. 74)

Summary. 1-Lithiumoxy-2-buten-2-yl-lithium and 1-lithiumoxy-2-buten-3-yl-lithium, both as pure (Z)-stereoisomers, are easily obtained by halogen/metal exchange between *s*-butyllithium and (E)-2-bromo or (E)-3-bromo 2-buten-1-ol, respectively. The starting materials are readily available through dehydrobromination of *threo*-2,3-dibromo 1-butanol. The new organolithium compounds are useful intermediates for the preparation of configurationally homogeneous, specifically substituted and branched alkenols.

Jeder Plan zur Synthese eines Stereoisomers hat sich vordringlich mit dem Problem der Konfigurationskontrolle auseinanderzusetzen. Die strategisch bequemste Lösung besteht wohl darin, einen einsinnig verlaufenden Isomerisierungsschritt zwischenzuschalten und die so gewonnene konfigurative Einheitlichkeit dann mit «stereochemisch disziplinierten» Reaktionen bis zum Ende zu verteidigen. So etwa gehen Isomerengemische von α, β -ungesättigten Carbonsäureestern sehr bereitwillig und vollständig, meist schon im Zuge ihrer Darstellung, in die thermodynamisch begünstigte (E)-Form über. Von da aus gelangt man mühelos zu den entsprechenden (E)-2-Alken-1-olen und deren Acetaten, die sich dann durch kupfer-katalysierte Kondensation mit Grignard-Reagentien zu kettenverlängerten (E)-Alkenen aufstocken lassen [2].

Die Fortführung dieser Arbeiten förderte nun eine Methode zutage, die es erlaubt, unter Beibehaltung der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppe die ursprüngliche (E)-Konfiguration des 2-Alken-1-ols umzukehren und zugleich ein olefinisch gebundenes Wasserstoffatom gegen andere Liganden auszutauschen. Wir zeigen dies am Beispiel des (E)-2-Buten-1-ols (**1**; *trans*-Crotylalkohol). Nacheinander mit Brom (bei $-78^{\circ}2$) und Triäthylamin (bei ungefähr 80°) behandelt, liefert es ein destillativ trennbares Gemisch konstitutionsisomerer Brom-alkenole, nämlich (E)-2-Brom-2-buten-1-ol (**2**; 40%) und (E)-3-Brom-2-buten-1-ol (**3**; 14%). Beide unterziehen sich

¹⁾ II. Mitt. [1].

²⁾ Bei höheren Temperaturen gelingt die Bromierung von Allylalkoholen nur mit dem schonen-der einwirkenden Kupfer-II-bromid: cf. C. E. Castro, E. J. Gaughan & D. C. Owsley, J. org. Chemistry 30, 587 (1965).