

(AMINOETHINYL)METALLIERUNGEN

VII *. SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON (3-STANNYLOXY-3-ALKEN-1-INYL)AMINEN

GERHARD HIMBERT*, LOTHAR HENN,

Fachbereich Chemie der Universität, Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)

und REINHOLD HOGE

Fachrichtung 17.3 Kristallographie der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken (B.R.D.)

(Eingegangen den 5. Juni 1979)

Summary

The C=O double bond of diphenylketene inserts into the tin-acetylenic carbon single bond of β -stannylated ynamines. The formation of 4,4-diphenyl-3-stannyloxy-3-buten-1-ynyl amines is proved partly by spectroscopic data, partly by isolation. Under detachment of the stannyl group they hydrolyze relatively easily to the corresponding acyl ynamines and react with acyl chlorides to give the corresponding 3-acyloxyenynamines. *N*-Methyl-*N*-(4,4-diphenyl-3-triphenylstannyloxy-3-buten-1-ynyl)aniline yields under the conditions of chromatography on silica gel a destannylated β -naphthol derivative; the same enynamine isomerizes in CDCl_3 solution spontaneously to 4-(*N*-methylanilino)-1-phenyl-3-triphenylstannyl-2-naphthol, the structure of which is established by an X-ray analysis. The reaction of the β -stannylated ynamines with ketene or dimethylketene directly gives the corresponding acyl ynamines, which are characterized by the reaction with tosylazide as crystalline diazo compounds. By addition of an excess of ketene the 2-acetyl-3-amino-2-cyclobuten-1-ones are formed as 1 : 2 adducts.

Zusammenfassung

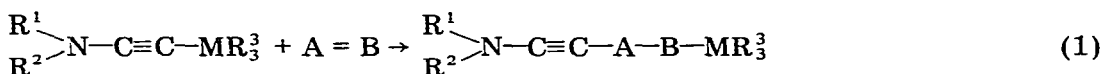
β -Stannylierte Inamine insertieren die C/O-Doppelbindung von Diphenylketen in ihre Zinn-Acetylenkohlenstoff-Einfachbindung. Die dabei entstehenden (4,4-Diphenyl-3-stannyloxy-3-buten-1-ynyl)amine sind teils spektroskopisch nachweisbar, teils isolierbar. Unter Abspaltung der Stannylgruppe hydrolysieren sie relativ

* VI. Mitteilung siehe Ref. 1.

leicht zu den entsprechenden Acylinaminen und reagieren mit Carbonsäurechloriden zu entsprechenden 3-Acyloxy-eninaminen. *N*-Methyl-*N*-(4,4-diphenyl-3-triphenylstannyloxy-3-buten-1-ynyl)anilin liefert unter den Bedingungen der Chromatographie an Kieselgel ein entstannyliertes Naphtholderivat; in CDCl_3 -Lösung isomerisiert das gleiche Eninamin spontan zu 4-(*N*-Methylanilino)-1-phenyl-3-triphenylstannyl-2-naphthol, dessen Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt wird. Bei der Umsetzung der β -stannylierten Inamine mit Keten bzw. Dimethylketen isoliert man gleich die entsprechenden Acylinamine, die durch Umsetzung mit Tosylazid als kristalline Diazoverbindungen charakterisiert werden. Bei Einwirken eines Überschusses Keten lassen sich als (1 : 2)-Addukte die 2-Acetyl-3-amino-2-cyclobuten-1-one darstellen.

Einleitung

Inamine mit Organoelements substituenten ($M = \text{Si, Ge, Sn}$) an der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung sind in der Lage, elektrophile π -Systeme in ihre Element-Acetylenkohlenstoff-Einfachbindung zu insertieren (s. Gl. 1).



Diese als (Aminoethinyl)metallierung [2] bezeichnete Reaktion ist bisher bei den Umsetzungen dieser Inamine mit Acetylenen [2–5] und Arinen [5,6], mit Isocyanaten, Isothiocyanaten, Carbodiimiden [7] und Ketenen [8] beobachtet worden. In Konkurrenz dazu treten in einigen Fällen die bei anderen Inaminen (Alkyl, Aryl, Acyl statt MR_3^3) üblichen Cycloadditions- und Cyclisierungsreaktionen [9]. So bilden β -silylierte Inamine jeweils neben den nach Gl. 1 entstehenden 3-Siloxy-3-alken-1-ynylaminen mit Acylketenen γ -Pyrone-Derivate [10] und mit 9-Carbonylfluoren Cyclobutenone [1].

Da Stannylgruppen bei (Aminoethinyl)metallierungen im Vergleich zu entsprechenden Silylresten oft eine höhere Wanderungstendenz besitzen (besonders deutlich wird dies bei den Umsetzungen mit Isocyanaten und Isothiocyanaten [7]), schien es uns interessant, nach Kenntnis der Umsetzungen der β -silylierten und β -germylierten Inamine mit Ketenen [1] auch die Reaktivität von (Stannylethinyl)aminen gegenüber Ketenen zu untersuchen.

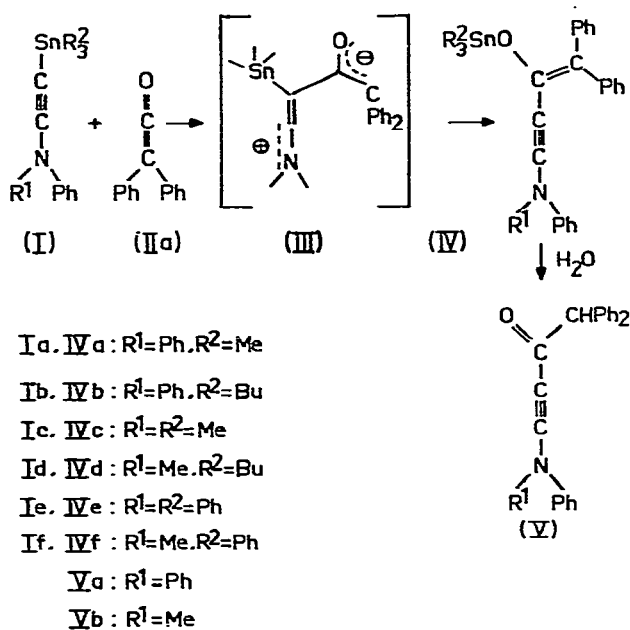
Ergebnisse

(A) Umsetzungen von (Stannylethinyl)aminen mit Diphenylketen

Die (Stannylethinyl)amine (I) addieren Diphenylketen (IIa) rasch im gewünschten Sinne zu den Eninaminen IV. Naheliegender ist die Annahme, dass auf dem Reaktionsweg das Zwitterion III durchlaufen wird, das durch nukleophilen Angriff des Inamin- β -Kohlenstoffatoms an der Keten-Carbonylgruppe gebildet wird. Auf dieser Stufe schliesst sich eine 1,3-Verschiebung der Stannylgruppe an, wobei das Inaminsystem zurückerhalten wird.

Die Stannyloxy-Verbindungen IV sind sehr hydrolyseempfindlich, so dass — mit Ausnahme von IVf, das in relativ stabilen Kristallen bei der Umsetzung ausfällt — in der Regel auf eine Isolierung verzichtet wird. Die Verbindungen wer-

SCHEMA 1



den nach dem Entfernen des Lösungsmittels als Rohöl charakterisiert und als solche auch weiter umgesetzt (s. Bildung von VI). Die Konstitution von IV wird belegt durch die spektroskopischen Daten (s. Tab. 1) und deren Vergleich mit den Daten der analogen Siliciumverbindungen [1]. Die IR-Absorptionen der $\text{C} \equiv \text{C}$ -Dreifachbindungen treten charakteristischer Weise oberhalb 2200 cm^{-1} auf, während Acylinamine bei etwas niedrigeren Wellenzahlen absorbieren [11,12].

Die Hydrolyse von IV zu den Acylinaminen V lässt sich bereits in den NMR-Spektren von IV am Auftauchen der entsprechenden Signale erkennen. Zusatz von Wasser und Umschütteln beschleunigt die hydrolytische Stannylabspaltung. Für die präparative Darstellung von V lassen sich am besten die beiden Trimethylstannylverbindungen IVa und IVc heranziehen, da man hier durch Schütteln der etherischen Lösungen mit Wasser Trimethylzinnhydroxid abtrennen kann. Das nur schwer kristallisierende Diphenylaminoderivat Va wird durch Vergleich mit einer authentischen Probe charakterisiert, die man durch Umsetzung von Lithium(diphenylaminoacetylid) mit Diphenylketen IIa erhält.

(B) Umsetzungen von IV mit Carbonsäurechloriden

Bei der Umsetzung der etherischen Lösungen von IVa–IVd mit Carbonsäurechloriden wird unter Abspaltung der Trialkylchlorstannane die Acylgruppe in das Enolethersystem von IV eingebaut. Dieser Einbau könnte formal unter O-Acylierung zum Enolester VI und unter C-Acylierung zum Diketon VII führen.

Aus dem Vorhandensein nur einer IR-Carbonylabsorption (s. Tab. 2) lassen sich zumindest den drei ersten isolierten Substanzen die Vinylester-Strukturen VIa–VIc zuordnen. Dies gilt aber auch für die bei der Umsetzung von IVd mit Zimtsäurechlorid isolierte Verbindung, da die beobachteten IR-Absorptionen bei 1725 (C=O) und 1634 (C=C) cm^{-1} sehr genau mit denen anderer Zimtsäure-

TABELLE 1

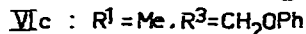
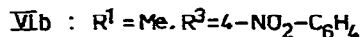
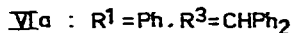
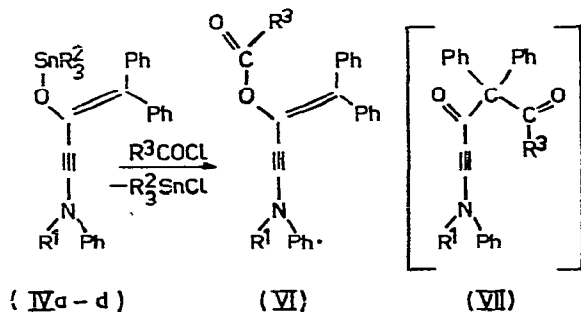
IR- und $^1\text{H-NMR}$ -DATEN DER ENINAMINE IV UND DER ACYLINAMINE V

	IR (cm^{-1}) ^a		$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm) Charakteristische Signale
	C \equiv C	C=O	
IVa	2210		0.38 (s, 9 H, SnMe_3)
IVb	2230		0.6–1.6 (m, 27 H, SnBu_3)
IVc	2220		0.50 (s, 9 H, SnMe_3) 3.04 (s, 3 H, NMe)
IVd	2210		0.7–1.7 (m, 27 H, SnBu_3) 3.12 (s, 3 H, NMe)
IVe	2210		—
IVf	2210		2.52 (s, 3 H, NMe)
Va	2194	1650	5.15 (s, 1 H, CHPh_2)
		1640	
Vb	2200	1640	3.20 (s, 3 H, NMe) 5.15 (s, 1 H, CHPh_2)
		2180	
Vc ^b	2180	1640	1.21 (d, 6 H, CHMe_2) ^c 2.64 (hept, 1H, CHMe_2) ^c 3.33 (s, 3 H, NMe)
Vd	2175	1652	2.30 (s, 3 H, COMe)
Ve	2180	1643	2.34 (s, 3 H, COMe) 3.51 (s, 3 H, NMe)

^a Aufnahme als Film; nur IVf, Va und Vb als KBr-Pressling. ^b Inzwischen auf anderem Weg auch Kristallin erhalten [12]. ^c $^3J(\text{H,H}) = 7$ Hz.

vinylester [13a] übereinstimmen. Bei Styrylketonen absorbiert die Carbonylgruppe unterhalb 1700 cm^{-1} [13b].

SCHEMA 2



Bisher sind in der Literatur nur die Umsetzungen einfacher Stannylether mit einigen Säurechloriden beschrieben worden, die zu Chlorstannanen und den Carbonsäureestern führen [14]. Die umgekehrte Reaktionsfolge — Überführung eines Vinylesters in die entsprechenden Stannylvinylether (bzw. in die metallotropen

TABELLE 2

IR- UND ¹H-NMR-DATEN DER (1-ETHINYLVINYL)ESTER (VI)

	IR (cm ⁻¹ , KBr)		¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ, ppm) Charakteristische Signale
	C≡C	C=O	
Vla	2224	1754	5.00 (s, 1 H, CHPh ₂)
Vlb	2220	1748	3.21 (s, 3 H, NMe)
Vlc	2220	1778	4.54 (s, 2 H, CH ₂ O) 3.19 (s, 3 H, NMe)
Vld	2200	1725 (1634) ^a	3.19 (s, 3 H, NMe) δ _B = 6.42 } J _{AB} = 16 Hz δ _A = 7.72

^a Absorption der C/C-Doppelbindung.

α-Stannylketone) — ist dagegen eingehend untersucht [15–17]. Silylvinylother reagieren mit Säurechloriden entweder zu O-Acylderivaten [18] oder unter C-Acylierung zu Diketoverbindungen [19].

(C) Cyclisierungsreaktionen von IVe und IVf

Bei der Chromatographie von IVe und IVf an Kieselgel treten neben dem Acylinamin Va bzw. dem Hydratisierungsprodukt von Vb die β-Naphthole VIIIa bzw. VIIIb auf. Ihr Entstehen deuten wir — in Analogie zu der entsprechenden Umlagerung von Siloxyeninaminen [1] — durch eine sauer katalysierte Cyclisierung von IV zum Naphthylstannylether (VIII, Ph₃SnO statt HO), der anschliessend auf der Säule zum Naphthol VIII und zu Triphenylzinnhydroxid hydrolysiert wird. VIIIb lässt sich durch Behandlung mit Chlortriphenylsilan in Gegenwart von Triethylamin in den bereits bekannten Naphthylsilylother (VIIIb, Ph₃SiO statt HO) [1] überführen.

In Chloroform (bzw. CDCl₃) lagern IVe und IVf, ebenfalls unter Beteiligung der C≡C-Dreifachbindung, spontan zu einer isomeren Verbindung um; das Vorhandensein einer OH-Funktion im Molekül deutet auf eine Cyclisierungsreaktion hin.

TABELLE 3

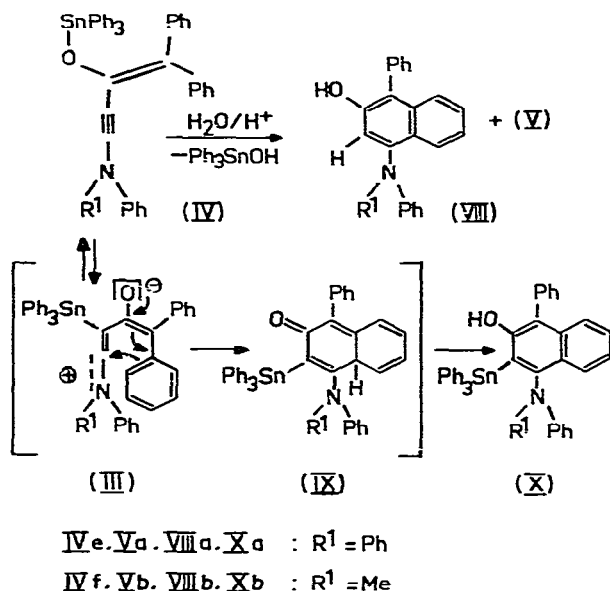
SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER NAPHTHOLE VIII UND X

	IR (cm ⁻¹ , KBr) OH	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ, ppm) OH und NMe	MS (70 eV) m/e (%)
VIIIa	3520 3440 (Sh)	5.10 (s, 1 H, OH)	387 (12%, M ⁺) 169 (100) 168 (68)
VIIIb	3500 3400 (Sh)	5.10 (s, 1 H, OH) 3.38 (s, 3 H, NMe)	325 (100%, M ⁺)
Xa	3500 3530	5.47 (s, 1 H, OH)	738 (2%, M ⁺) 387 (20) 351 (6) 78 (100)
Xb	3530	5.43 (s, 1 H, OH) 2.84 (s, 3 H, NMe)	675 (10%, M ⁺) 351 (20) 325 (43) 78 (100)

Die Naphtholstruktur X für dieses spontane Isomerisierungsprodukt wird letztlich mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse (s. Fig. 1 und anschliessende Erläuterungen) bestätigt.

Das Entstehen von X lässt sich in plausibler Weise unter der Annahme deuten, dass in Lösung IV mit dem bei der Synthese vorgelagerten Zwitterion III im Gleichgewicht steht. Dessen elektrophiles Ketenimmoniumzentrum greift die *ortho*-Stellung eines Phenylkerns unter Bildung von IX an, das anschliessend zum Naphthol X rearomatisiert. Analoge Cyclisierungsprodukte treten bei den Umsetzungen von Phosphorylinaminen mit Diphenylketen auf [20].

SCHEMA 3



(D) Röntgenstrukturanalyse von Xb

Mit Hilfe von Präzessions- und Weissenbergaufnahmen wurden Raumgruppe und vorläufige Gitterkonstanten bestimmt. Ein Kristall der Grösse $0.42 \times 0.27 \times 0.15 \text{ mm}^3$ wurde so montiert, dass die *b*-Achse parallel der Φ -Achse eines Siemens Viertel-Kreis-Diffraktometer (AED) lag. Nach Ermittlung genauerer Gitterkonstanten wurden 3219 symmetrisch unabhängige Reflexe bis $\theta = 20.4^\circ$ mit $\theta - 2\theta$ -Scan (5-Wertmessung) vermessen (Nb gefilterte Mo- K_α Strahlung). Intensitäten wurden mit Polarisations- und Lorentz-Faktoren korrigiert. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

Die Lage des Sn-Atoms ergab sich aus einer Patterson-Synthese, die der übrigen Nicht-Wasserstoff-Atome aus einer Fourier-Synthese. Block-Diagonal-Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoff-Atome (Zinn mit anisotropen, der Rest mit isotropen Temperaturfaktoren) ergab für 2742 Reflexe mit $|F_{\text{obs}}| \geq 3\sigma(F_{\text{obs}})$ $R = 0.062$ und $R_w = 0.074$ (Gewichtssystem: $w = 1$ für $|F_{\text{obs}}| < 70.$; sonst $\sqrt{w} = 70/|F_{\text{obs}}|$).

Figur 1 zeigt einen ORTEP-Plot des Moleküls mit Atombezeichnungen. Raum-

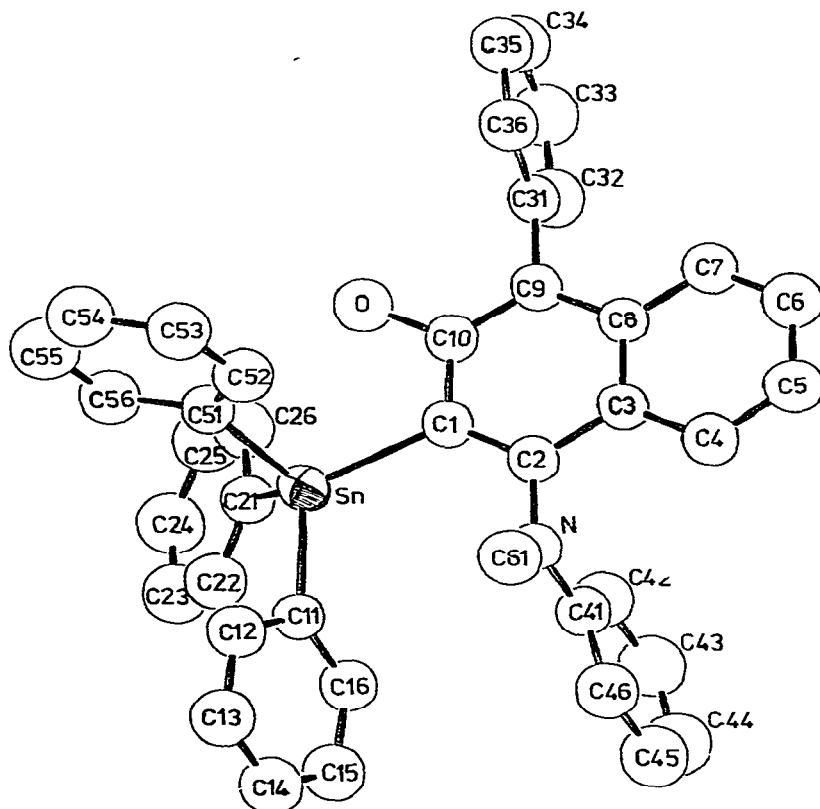


Fig. 1. Molekülstruktur (ORTEP-plot) von 4(*N*-Methylanilino)-1-phenyl-3-triphenylstannyl-2-naphthol (Xb).

gruppe und Gitterkonstanten sind in Tabelle 4, die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren in Tabelle 5 und einige charakteristische Abstände und Winkel (vor allem die der Umgebung des Zinnatoms und des Naphthalinkerns) in Tabelle 6 aufgeführt. Die Größe der Sn—C-Bindungsabstände und der C—Sn—C-Winkel ist in guter Übereinstimmung mit der von analogen Tetraarylstannanen [21,22]. Auch die übrigen Bindungsabstände und Bindungswinkel, sowie die intermolekularen Abstände (C(25) bei x, y, z zu C(14) bei $x, 0.5 - y, 0.5 + z$ ist mit 3.52(3) Å der kürzeste) zeigen keine abnormalen Werte.

Figur 1 zeigt, dass die *N*-Methylgruppe (C(61)) in den abschirmenden Anisotropiebereich der Sn-Phenyle zu liegen kommt. Dies erklärt die beobachtete

TABELLE 4

KRISTALLDATEN VON $C_{41}H_{33}NOSn$ (Xb)

$a = 18.52(2)$ Å	Mol.-Masse 674.41
$b = 9.45(1)$ Å	Raumgruppe $P2_1/c$
$c = 21.20(2)$ Å	$Z = 4$
$\beta = 118.81(3)^\circ$	$d_{\text{per}} = 1.379 \text{ g cm}^{-3}$
$V = 3249 \text{ Å}^3$	$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 8.27 \text{ cm}^{-1}$

TABELLE 5
 ATOMKOORDINATEN ($\times 10^4$) UND TEMPERATURFAKTOREN VON $C_{41}H_{33}NOSn$

	x/a	y/b	z/c	B	x/a	y/b	z/c	B
Sn	1843.1(4)	1338.9(8)	0629.8(4)	a	C(26)	1322(7)	3018(12)	1605(6)
C(1)	3054(6)	2209(10)	1016(5)	3.9(2)	C(31)	4709(6)	3154(10)	2910(6)
C(2)	3414(6)	2616(10)	0614(5)	3.9(2)	C(32)	4565(7)	4438(13)	3146(6)
C(3)	4254(6)	3091(10)	0941(5)	3.9(2)	C(33)	4907(8)	4649(15)	3908(7)
C(4)	4655(6)	3408(11)	0540(5)	4.7(2)	C(34)	5348(7)	3603(13)	4867(6)
C(5)	5470(7)	3832(12)	0874(6)	5.5(2)	C(35)	5495(7)	2379(13)	4137(6)
C(6)	5908(7)	3945(12)	1631(6)	5.7(2)	C(36)	5167(6)	2127(12)	3383(6)
C(7)	5528(6)	3672(11)	2030(5)	4.8(2)	C(41)	2693(6)	3717(11)	-0565(5)
C(8)	4695(5)	3235(10)	1705(5)	3.8(2)	C(42)	2622(7)	4938(12)	-0288(6)
C(9)	4303(6)	2911(10)	2116(5)	3.9(2)	C(43)	2334(8)	6174(14)	-0576(7)
C(10)	3514(6)	2358(10)	1759(5)	4.2(2)	C(44)	2101(8)	6083(15)	-1414(7)
C(11)	1148(6)	1085(10)	-0506(5)	4.1(2)	C(45)	2143(8)	4898(14)	-1714(7)
C(12)	0915(6)	-0272(12)	-0767(6)	5.2(2)	C(46)	2443(7)	3828(13)	-1308(6)
C(13)	0387(7)	-0483(13)	-1517(6)	6.4(3)	C(51)	2015(6)	-0721(10)	1073(5)
C(14)	0108(7)	0669(13)	-1963(6)	6.0(3)	C(52)	2660(7)	-1556(12)	1105(6)
C(15)	0340(7)	2005(12)	-1712(6)	5.8(3)	C(53)	2731(7)	-2951(13)	1342(6)
C(16)	0872(6)	2250(11)	-0861(6)	5.0(2)	C(54)	2203(8)	-3489(14)	1582(7)
C(21)	1076(6)	2578(10)	0915(5)	4.3(2)	C(55)	1578(8)	-2652(15)	1555(7)
C(22)	0291(7)	2942(12)	0370(6)	5.8(3)	C(56)	1472(7)	-1239(12)	1291(6)
C(23)	-0246(7)	3731(13)	0522(6)	6.6(3)	O	3133(4)	1921(7)	2149(4)
C(24)	0006(8)	4158(14)	1223(7)	6.9(3)	N	2959(6)	2500(8)	-0154(4)
C(25)	0792(8)	3843(14)	1765(7)	6.8(3)	C(61)	3029(7)	1159(13)	-0403(6)

^a Der anisotrope Temperaturfaktor von Sn ist definiert durch: $\exp[-\{0.00366(3)h^2 + 0.01413(9)k^2 + 0.00274(2)l^2 - 0.00150(9)hk + 0.00248(4)hl - 0.00052(8)kl\}]$

TABELLE 6

AUSGEWAhLTE ABSTÄNDE (Å) UND AUSGEWAhLTE WINKEL (°) VON C₄₁H₃₃NOS_n (Xb)

Sn—C(1)	2.15(1)	C(1)—Sn—C(11)	115.2(5)
Sn—C(11)	2.13(1)	C(1)—Sn—C(21)	113.3(4)
Sn—C(21)	2.14(1)	C(1)—Sn—C(51)	106.1(4)
Sn—C(51)	2.12(1)	C(11)—Sn—C(21)	105.0(4)
C(1)—C(2)	1.37(2)	C(11)—Sn—C(51)	106.1(4)
C(2)—C(3)	1.44(1)	C(21)—Sn—C(51)	110.9(5)
C(3)—C(8)	1.43(1)	C(2)—C(1)—C(10)	117.4(9)
C(8)—C(9)	1.41(2)	C(1)—C(2)—C(3)	121.9(9)
C(9)—C(10)	1.38(1)	C(2)—C(3)—C(8)	118.1(1.3)
C(2)—N	1.43(1)	C(3)—C(8)—C(9)	119.9(9)
C(9)—C(31)	1.49(1)	C(8)—C(9)—C(10)	117.8(9)
C(10)—O	1.38(2)	C(9)—C(10)—C(1)	124.6(1.4)

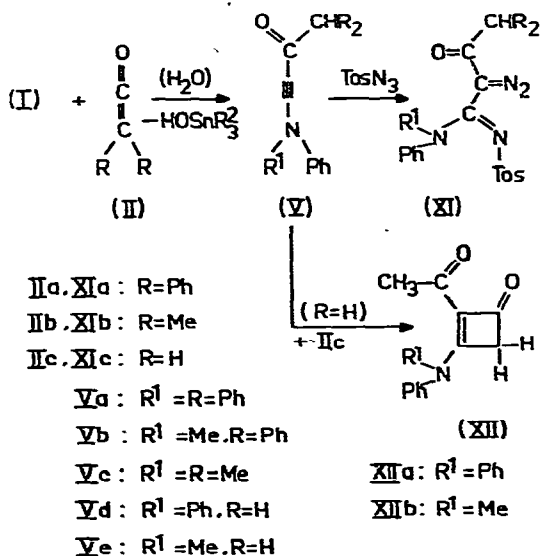
Hochfeldverschiebung (δ 2.84 ppm) des betreffenden Singulettts im NMR-Spektrum.

(E) Umsetzung der (Stannylethynyl)amine (I) mit Keten und Dimethylketen; Charakterisierung der Acylinamine V

Bei den Umsetzungen der (Stannylethynyl)amine I mit Keten und Dimethylketen erhält man nach der Aufarbeitung in nicht allzu guter Ausbeute die entsprechenden Acylinamine V. Es kann angenommen werden, dass auch bei diesen Reaktionen zunächst unter (Aminoethynyl)metallierung die entsprechenden Stannyloxy-Eninamine IV durchlaufen werden, die sehr rasch zu V hydrolysiert werden.

Die Acylinamine Vc—Ve sind durch ihre spektroskopischen Daten strukturell abgesichert. Da jedoch die Reindarstellung dieser bei Raumtemperatur flüssigen Verbindungen normalerweise nicht gelingt, charakterisiert man sie durch Umsetzung mit Tosylazid als stabile, kristalline Diazoverbindungen XI oder man isoliert nach Anwendung eines Überschusses an Keten IIc die 1 : 2-Addukte XII.

SCHEMA 4



Bei der Bildung der Cyclobutenone XII liegt die Vermutung nahe, dass zumindest teilweise das zweite Ketenmolekül bereits mit der angenommenen Vorstufe — dem Stannyloxyeninamin IV — unter (2 + 2)-Cycloaddition zum Carbovierring reagiert, der erst dann die Stannylgruppe hydrolytisch abspaltet.

Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung der Umsetzung von Ic mit einem Überschuss an Keten IIc isoliert man neben XIIb in etwa 1proz. Ausbeute eine Substanz, der wir die 3,10-Dimethyl-1-hydroxy-9-acridanon-Struktur zuordnen. Die Verbindung entsteht formal durch Aufnahme von 3 Molekülen Keten und unter Abspaltung von Trimethylzinnhydroxid. Die spektroskopischen Daten (s. Experimentelles) und die Rotviolettffärbung mit methanolischer Eisen(III)-chlorid-Lösung stimmen mit unserem Strukturvorschlag überein.

Die Bildung der Diazoverbindungen XI ist als Diazogruppen-Übertragung auf Inamine [23] zu klassifizieren. Bei der Umsetzung von (Trimethylstannylethynyl)-diethylamin mit Keten lässt sich ebenfalls das betreffende Acylinamin nachweisen bzw. als Diazoverbindung charakterisieren, und das Cyclobutenon-Derivat isolieren (Ve, XIc, XIIb, jeweils NEt_2 statt NMePh) (s. Experimentelles).

Experimentelles

Die Schmelzpunkte wurden an dem Gerät Mettler FP 5 bestimmt. Die säulenchromatographischen Trennungen wurden an Kieselgel der Fa. Woelm (0.05–0.2 mm) durchgeführt. Keten wird in einem Generator der Fa. Fischer, Meckenheim/Bonn durch Acetonpyrolyse bei 700°C hergestellt. Der entstehende Keten—Methan-Gasstrom wird ohne weitere Nachbehandlung direkt in die Inaminhaltige Lösung geleitet. Die IR-Spektren wurden mit den Geräten Perkin—Elmer IR-Spektrometer 394 und Beckman IR-20 A, die ^1H -NMR-Spektren mit dem Gerät Varian EM 390 (90 MHz, TMS als innerer Standard) und die Massenspektren mit dem Gerät Varian MAT 311 aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden auf dem Gerät Perkin—Elmer Elemental Analyzer 240 angefertigt.

N,N-Diphenyl-N-(tributylstannylethynyl)amin (Ib)

Zu einer Mischung von 300 ml einer 15 proz. Butyllithium-Lösung in Hexan und 100 ml Ether tropft man bei -20°C eine Lösung von 52.8 g (0.2 mol) *N*-(1,2-Dichlorvinyl)diphenylamin [24]. Man rührt 2 h bei Raumtemp., tropft anschliessend 65.2 g (0.2 mol) Tributylchlorstannan in 50 ml Ether zu und belässt wiederum 2 h unter magnetischem Rühren bei Raumtemp. Nach der Zentrifugation der Reaktionsmischung entfernt man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und destilliert den Rückstand i. Vak. Man erhält fast farbloses Ib vom Siedepunkt $170\text{--}180^\circ\text{C}/0.02$ Torr. Ausbeute 70 g (73%). IR (Film): 2136 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). Elementaranalyse: Gef.: C, 64.7; H, 7.80; N, 2.6. $\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{NSn}$ ber.: C, 64.75; H, 7.73; N, 2.91%.

N-Methyl-N-(tributylstannylethynyl)anilin (Id)

Die Synthese von Id erfolgt analog der vorstehenden Arbeitsvorschrift; statt *N*-(1,2-Dichlorvinyl)diphenylamin werden jedoch 47.4 g (0.2 mol) *N*-Methyl-*N*-(trichlorvinyl)anilin [24] eingesetzt. Man erhält 65 g (77%) Id vom Siedepunkt $160\text{--}170^\circ\text{C}/0.06$ Torr. IR (Film): 2137 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). ^1H -NMR (CDCl_3): δ 3.11

(s, 3 H, NMe). Elementaranalyse: Gef.: C, 59.1; H, 8.40; N, 3.33. $C_{21}H_{35}NSn$ ber.: C, 60.03; H, 8.58; N, 3.33%.

(4,4-Diphenyl-3-stannyloxy-3-buten-1-ynyl)amine (IVa–IVf).

(Allgemeine Vorschrift): Die Lösung von 10 mmol Inamin Ia–If [2,4,25] in 40 ml Ether wird bei $-20^{\circ}C$ langsam mit 2 g (10 mmol) Diphenylketen [26] in 20 ml Ether versetzt. Anschliessend rührt man 1 h bei Raumtemp., entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und charakterisiert die Eninamine IVa–IVe als Rohöle (s. Tab. 1). Diese Rohsubstanzen werden auch bei den weiteren Umsetzungen benutzt. IVf kristallisiert in der Reaktionsmischung aus und wird durch Absaugen isoliert.

N-Methyl-N-(4,4-diphenyl-3-triphenylstannyloxy-3-buten-1-ynyl)anilin (IVf)

Man isoliert nach der vorstehenden Arbeitsvorschrift 4.7 g (70%) IVf; farblose Kristalle vom Schmp. $107-109^{\circ}C$ (nicht umkristallisiert). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 2.52 (s, 3 H, NMe). (Schon nach kurzer Zeit in $CDCl_3$ tauchen Signale des Acylinamins Vb und des Isomerisierungsproduktes Xb auf). MS (70 eV): m/e 675 (M^+ , rel. Int. 4%), 351 (25), 78 (100). Elementaranalyse: Gef.: C, 72.5; H, 4.94; N, 2.2 $C_{41}H_{33}NOSn$ ber.: C, 73.02; H, 4.94; N, 2.08%.

4-Diphenylamino-1,1-diphenyl-3-butin-2-on (Va)

10 mmol IVa (Rohöl, s. vorstehend) werden in 100 ml Ether aufgenommen und mit drei 50-ml-Portionen Wasser geschüttelt. Die Etherphase wird über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das erhaltene Rohöl besteht nach IR- und NMR-Daten praktisch nur aus Va, das jedoch nur selten aus diesem Rohöl kristallisiert: Identifiziert wird Va durch Spektrenvergleich mit der nach nachstehend beschriebenen Methode erhaltenen authentischen Probe.

Zu einer Mischung von 66 ml einer 15 proz. Butyllithium-Lösung in Hexan und 50 ml Ether tropft man bei $-20^{\circ}C$ eine Lösung von 13 g (50 mmol) *N*-(1,2-Dichlorvinyl)diphenylamin [24] in 40 ml Ether. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird bei $-30^{\circ}C$ 9.7 g (50 mmol) Diphenylketen [26] in wenig Ether zutropft und wieder 5–6 h bei Raumtemperatur gerührt. Man schüttelt mit drei 50-ml-Portionen Eiswasser, trocknet die Etherphase über Calciumchlorid und entfernt das Lösungsmittel i. Vak., Der Rückstand wird in 50 ml Petrolether aufgenommen, gekühlt und angerieben. Man isoliert 9 g (47%) Va; aus Ether/ $-70^{\circ}C$ farblose Kristalle vom Schmp. $86-87^{\circ}C$. Elementaranalyse: Gef.: C, 86.6; H, 5.51; N, 3.4. $C_{28}H_{21}NO$ ber.: C, 86.79; H, 5.47; N, 3.62%.

4-(N-Methylanilino)-1,1-diphenyl-3-butin-2-on (Vb)

10 mmol IVc (Rohöl, s. vorstehend) werden in 100 ml Ether aufgenommen und mit drei 50 ml Portionen Wasser geschüttelt. Die Etherphase wird über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingedampft. Aus Ether/Petrolether erhält man bei Raumtemp. 1.4 g, nach Abkühlen auf $-70^{\circ}C$ 0.5 g (also insgesamt 1.9 g, 58%) Vb; farblose Kristalle vom Schmp. $105-106^{\circ}C$; identifiziert durch IR-Vergleich mit authentischer Probe [1].

Die erste der drei zum Ausschütteln benutzten Portionen Wasser wird am Rotationsverdampfer eingedampft. Als Rückstand verbleiben 1.1 g farblose Kristalle mit dem Schmp. $113-115^{\circ}C$. Das IR-Spektrum (KBr) stimmt in allen Absorp-

tionslagen mit dem in der Literatur beschriebenen Spektrum von Trimethylzinnhydroxid überein [27].

Umsetzungen von IV mit Carbonsäurechloriden

3-Diphenylamino-1-diphenylmethylen-2-propinyl diphenylacetat (VIa)

Das aus 4.7 g (10 mmol) Ib und 2 g (10 mmol) Diphenylketen [26] erhaltene Rohprodukt IVb wird in 30 ml Ether aufgenommen, mit 2.3 g (10 mmol) Diphenylacetylchlorid versetzt und 1 h unter Rückfluss gekocht. Die Ausbeute an dem farblosen Niederschlag wird durch Zugabe von 20 ml Petrolether erhöht. Man erhält 1.3 g (22%) VIa; aus Chloroform/Ether farblose Kristalle vom Schmp. 171–172°C. Elementaranalyse: Gef.: C, 86.3; H, 5.53; N, 2.4. $C_{42}H_{31}NO_2$ ber.: C, 86.72; H, 5.37; N, 2.41%.

1-Diphenylmethylen-3-(N-methylanilino)-2-propinyl 4-nitrobenzoat (VIb)

Das aus 3.0 g (10 mmol) Ic und 2 g Diphenylketen [26] erhaltene Rohprodukt IVc wird in 30 ml Ether aufgenommen, mit 1.9 g 4-Nitrobenzoylchlorid versetzt und 30 min. unter Rückfluss erhitzt. Man dekantiert vom harzigen Bodensatz ab, nimmt diesen in Chloroform auf und fällt mit Ether aus. Man erhält 2.2 g (46%) VIb; aus Chloroform/Ether rotorange Kristalle vom Schmp. 146–148°C. Elementaranalyse: Gef.: C, 75.2; H, 4.79; N, 5.8. $C_{30}H_{22}N_2O_4$ ber.: C, 75.94; H, 4.67; N, 5.90%.

1-Diphenylmethylen-3-(N-methylanilino)-2-propinyl 2-phenoxyacetat (VIc)

Das aus 4.2 g (10 mmol) Id und 2 g Diphenylketen [26] erhaltene Rohprodukt IVd wird in 30 ml Ether aufgenommen, mit 1.7 g (10 mmol) Phenoxyacetylchlorid versetzt und 2 h unter Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von 30 ml Petrolether, Kühlen im Aceton-Trockeneisbad, Anreiben und langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur erhält man 2.7 g (59%) VIc; aus Ether farblose Kristalle vom Schmp. 92–93°C. Elementaranalyse: Gef.: C, 79.7; H, 5.59; N, 2.9. $C_{31}H_{25}NO_3$ ber.: C, 81.02; H, 5.48; N, 3.04%.

1-Diphenylmethylen-3-(N-methylanilino)-2-propinyl cinnamat (VIId)

Das aus 4.2 g (10 mmol) Id und 2 g Diphenylketen [26] erhaltene Rohprodukt IVd wird in 30 ml Ether aufgenommen, mit 1.7 g (10 mmol) Zimtsäurechlorid versetzt und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Man entfernt etwa die Hälfte des Ethers am Rotationsverdampfer, gibt 20 ml Petrolether zu, kühlt und reibt an. Man isoliert 1.5 g (33%) VIId; aus Ether bei –70°C farblose Kristalle vom Schmp. 122–123°C. Elementaranalyse. Gef.: C, 84.3; H, 5.67; N, 2.9. $C_{32}H_{25}NO_2$ ber.: C, 84.36; H, 5.53; N, 3.07%.

Cyclisierungsreaktionen

4-Diphenylamino-1-phenyl-2-naphthol (VIIIa)

Die Lösung von 2.7 g (5 mmol) (Triphenylstannylethynyl)diphenylamin (Ie) in 25 ml Ether wird bei Raumtemperatur mit 1 g (5 mmol) Diphenylketen versetzt und 10 min gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak., gibt den Rückstand auf eine Säule mit 100 g Kieselgel und chromatographiert langsam

mit Chloroform. In der 10–13. Fraktion (je 11 ml) isoliert man 0.8 g (41%) VIIIa; aus Petrolether/ -70°C (schaumartig erstarrende) Kristalle vom Schmp. $55\text{--}56^{\circ}\text{C}$. Elementaranalyse. Gef.: C, 84.8; H, 5.81; N, 3.6. $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{NO}$ ber.: C, 86.79; H, 5.47; N, 3.62%.

In der 18–25. Fraktion erhält man danach 0.3 g (16%) 4-Diphenylamino-1,1-diphenyl-3-buten-2-on (Va); identifiziert durch IR- und NMR-Vergleich mit authentischer Probe.

4-(N-Methylanilino)-1-phenyl-2-naphthol (VIIIb)

1 g (1.5 mmol) *N*-Methyl-*N*-(4,4-diphenyl-3-triphenylstannyloxy-3-buten-1-ynyl)anilin (IVf) wird in wenig Chloroform auf eine Säule mit 60 g Kieselgel aufgetragen und langsam mit Chloroform chromatographiert. In der 5–13. Fraktion (je 11 ml) isoliert man 0.3 g (62%) VIIIb; aus Petrolether/ -70°C farblose Kristalle vom Schmp. $107\text{--}109^{\circ}\text{C}$. Elementaranalyse: Gef.: C, 83.0; H, 6.01; N, 4.3. $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{NO}$ ber.: C, 84.90; H, 5.88; N, 4.31%.

Danach isoliert man 0.1 g (20%) 3-Hydroxy-*N*-methyl-4,4-diphenyl-2-butenanilid (Hydratisierungsprodukt von Vb); identifiziert durch IR-Vergleich mit authentischer Probe [1].

N-Methyl-N-(4-phenyl-3-triphenylsiloxy-1-naphthyl)anilin

Die Lösung von 0.4 g (1.2 mmol) VIIIb in 10 ml Benzol wird mit 0.5 g Triethylamin und 0.5 g (1.7 mmol) Chlortriphenylsilan versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert (180 mg Triethylammoniumchlorid), entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an 50 g Kieselgel mit Chloroform. In der 3–10. Fraktion (je 14 ml) isoliert man 0.6 g Öl, aus dem nach Zugabe von Petrolether VIIIb (Ph_3SiO statt HO) (0.4 g = 56%) kristallisiert; identifiziert durch IR-Vergleich mit authentischer Probe [1].

4-Diphenylamino-1-phenyl-3-triphenylstannyl-2-naphthol (Xa)

Die Lösung von 10 mmol IVe (Rohöl) in 15 ml CDCl_3 wird 3 Wochen bei Raumtemp. gerührt. Anschliessend entfernt man das Lösungsmittel und chromatographiert den Rückstand an 150 g Kieselgel mit Chloroform. In den ersten Fraktionen isoliert man 2.4 g (33%) Xa; aus Ethanol farblose Kristalle vom Schmp. 328°C . Elementaranalyse: Gef.: C, 74.4; H, 4.90; N, 1.8. $\text{C}_{46}\text{H}_{33}\text{NOSn}$ ber.: C, 75.02; H, 4.79; N, 1.91%.

4-(N-Methylanilino)-1-phenyl-3-triphenylstannyl-2-naphthol (Xb)

Die Lösung von 2 g (3 mmol) IVf in 3 ml CDCl_3 wird 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend chromatographiert man das Reaktionsgemisch an 150 g Kieselgel mit Chloroform. In den ersten Fraktionen isoliert man 1.26 g (63%) Xb; aus Petrolether ($120\text{--}140^{\circ}\text{C}$) farblose Kristalle vom Schmp. $169\text{--}171^{\circ}\text{C}$. Oberhalb dieser Temperatur wird Substanz wieder fest, schmilzt anschliessend unter Braunfärbung wieder bei $250\text{--}260^{\circ}\text{C}$. Elementaranalyse: Gef.: C, 73.6; H, 5.02; N, 2.3. $\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{NOSn}$ ber.: C, 73.02; H, 4.94; N, 2.08%.

Danach isoliert man 0.05 g (5%) 3-Hydroxy-*N*-methyl-4,4-diphenyl-2-butenanilid, identifiziert durch IR-Vergleich mit authentischer Probe [1].

*Acylinamine Vc—Ve**4-Methyl-1-(N-methylanilino)-1-pentin-3-on (Vc)*

3 g (10 mmol) Ic werden mit 50 ml etherischer Dimethylketenlösung (IIb) [28] 3 h bei Raumtemp. behandelt *. Anschliessend gibt man 50 ml Ether hinzu, schüttelt dreimal mit je 50 ml Wasser, trocknet die organische Phase über Calciumchlorid, entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und destilliert den Rückstand im Kugelrohr. Ausbeute 0.9 g (45%) Vc; farbloses Öl vom Sdp. 120–130°C/0.1 Torr; identifiziert durch IR-Vergleich mit authentischer Probe [12].

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Inamine I mit Keten IIc

In die Lösung von 5 mmol Inamin Ia [4] bzw. Ie [25], Ic [2] bzw. If [25] und *N*-(Trimethylstannylethynyl)diethylamin [25] in 30 ml Acetonitril leitet man während 4–7 min. das in der Ketenapparatur (s. allgem. Teil) entstehende Keten–Methan-Gemisch. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden die Acylinamine spektroskopisch identifiziert (s. Tab. 1).

4-Diphenylamino-3-butin-2-on (Vd)

Die weitere Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel mit 300 ml Chloroform und 1000 ml Chloroform/Ether (9 : 1). Ausbeute an Vc: 0.12 g (10%) ausgehend von Ia, 0.9 g (61%) bei Einsatz von Ie (Daneben isoliert man 0.13 g (8%) XIIa).

4-(N-Methylanilino)-3-butin-2-on (Ve)

Nach Kugelrohrdestillation (145°C/0.3 Torr) erhält man 0.13 g (15%) Ve, ausgehend von Ic bzw. 0.2 g (23%) Ve bei Einsatz von If; charakterisiert als Diazo-Verbindung XIc.

4-Diethylamino-3-butin-2-on

Wird nur als Rohöl charakterisiert [IR (Film): 2160 (C≡C), 1651 cm⁻¹ (C=O)]; identifiziert durch Vergleich mit Literaturdaten [11,29], charakterisiert als Diazo-Verbindung.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Inamine I mit einem Überschuss Keten IIc

In die Lösung von 5 mmol Inamin Ia bzw. Ie, Ic bzw. If in 30 ml Acetonitril bzw. von 5 mmol *N*-(Trimethylstannylethynyl)diethylamin in 30 ml Ether leitet man längere Zeit (20–50 min) das in der Ketenapparatur entstehende Keten–Methan-Gemisch. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand an 120 g Kieselgel mit zunächst 300 ml Chloroform und anschliessend mit 1000 ml Chloroform/Ether (9 : 1) chromatographiert. Nach jeweils etwa 1000 ml Eluat isoliert man die Cyclobutenone XII, die in Ether kristallisieren und aus Chloroform/Ether umgelöst werden.

* Der in Lit. [28] beschriebene Ansatz wird benutzt.

2-Acetyl-3-diphenylamino-2-cyclobuten-1-on (XIIa)

Ausbeute: 0.27 g (20%) ausgehend von Ia, 0.3 g (22%) bei Einsatz von Ie; farblose Kristalle vom Schmp. 151–152°C. IR (KBr): 1748 (Ring C=O), 1668, 1655 (CH₃C=O), 1560 (br) cm⁻¹ (Ring C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 3.22 (s, 2 H, CH₂), 2.22 (s, 3 H, COMe). MS (70 eV): *m/e* 277 (*M*⁺, 53%), 276 (100), 234 (42), 168 (27), 144 (88), 43 (96). Elementaranalyse: Gef.: C, 77.4; H, 5.56; N, 4.9. C₁₈H₁₅NO₂ ber.: C, 77.96; H, 5.45; N, 5.05%.

2-Acetyl-3-(*N*-methylanilino)-2-cyclobuten-1-on (XIIb)

Ausbeute: 0.37 g (34%) ausgehend von Ic, 0.1 g (10%) bei Einsatz von If; farblose Kristalle vom Schmp. 95–96°C. IR (KBr): 1741 (Ring C=O), 1650 (CH₃C=O), 1616, 1590 (br) cm⁻¹ (Ring C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 2.94 (s, 2 H, CH₂), 2.40 (s, 3 H, COMe), 4.09 (s, 3 H, NMe). MS (70 eV): *m/e* 215 (*M*⁺, 33%), 200 (20), 172 (33), 106 (35), 77 (62), 43 (100). Elementaranalyse: Gef.: C, 71.7; H, 6.1; N, 6.4. C₁₃H₁₃NO₂ ber.: C, 72.53; H, 6.08; N, 6.50%.

3,10-Dimethyl-1-hydroxy-9-acridanon

Vor XIIb isoliert man 20 mg (1%) des genannten Acridanonderivates; aus Chloroform/Ether orangefarbene Kristalle vom Schmp. 202°C. IR (KBr): 1645 (Sh), 1637 cm⁻¹ (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 2.38 (s, 3 H, C(3)-CH₃), 3.75 (s, 3 H, NMe), 6.56, 6.41 (2s, je 1 H, C(2)-H, C(4)-H), 14.45 (s, 1 H, OH). MS (70 eV): *m/e* 239 (*M*⁺, 100%), 224 (9), 211 (14), 196 (24). Elementaranalyse: Gef.: N, 5.8. Ber.: N, 5.85%.

2-Acetyl-3-diethylamino-2-cyclobuten-1-on

Ausbeute: 0.11 g (27%) bei Einsatz von *N*-(Trimethylstannylethynyl)diethylamin [25]; farblose Kristalle vom Schmp. 61–62°C. IR (KBr): 1752, 1745 (Sh) (Ring C=O), 1643 (MeC=O), 1606 (br) cm⁻¹ (Ring C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 3.19 (s, 2 H, CH₂), 2.35 (s, 3 H, COMe), 1.25, 1.29 (2t, *J* = 7 Hz, je 3 H, NCH₂CH₃), 3.44, 4.18 (2q, *J* = 7 Hz, je 2 H, NCH₂). MS (70 eV): *m/e* 181 (*M*⁺, 28%), 166 (38), 138 (26), 109 (12), 43 (100). Elementaranalyse: Gef.: C, 66.3; H, 8.21; N, 7.5. C₁₀H₁₅NO₂ ber.: C, 66.27; H, 8.34; N, 7.73%.

Diazoverbindungen XI**2-Diazo-*N*¹-methyl-3-oxo-4,4,*N*¹-triphenyl-*N*²-tosylbutanamidin (XIa)**

Eine Mischung von 0.98 g (3 mmol) Vb und 2 g (10 mmol) Tosylazid [30] in wenigen Tropfen Chloroform wird 4 d bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zugabe von 20 ml Ether, Kühlen und Anreiben erhält man 1.37 g (87%) XIa; aus Chloroform/Ether gelbe Kristalle vom Zers.-P. 139–140°C. IR (KBr): 2110 (C=N₂), 1654 (Sh), 1650, 1644 (C=O), 1523 (C=N), 1309, 1297, 1287, 1150 cm⁻¹ (SO₂-Bereich). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 5.20 (s, 1 H, CHPh₂), 3.33 (s, 3 H, NMe), 2.36 (s, 3 H, Aryl Me). Elementaranalyse: Gef.: C, 68.5; H, 5.07; N, 10.8. C₃₀H₂₆N₄O₃S ber.: C, 68.95; H, 5.01; N, 10.72%.

2-Diazo-4, *N*¹-dimethyl-3-oxo-*N*¹-phenyl-*N*²-tosylpentanamidin (XIb)

Eine Mischung von 0.7 g Vc und 1 g Tosylazid [30] in 4 ml Ether wird 2 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 10 ml Petrolether isoliert man 0.43 g

(31%) XIb; aus Ether/Petrolether hellgelbe Kristalle vom Schmp. 98–100°C. IR (KBr): 2123 (C=N₂), 1650 (C=O), 1540 (C=N), 1316, 1304, 1290, 1163 cm⁻¹ (SO₂-Bereich). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 3.40 (s, 3 H, NMe), 2.38 (s, 3 H, Aryl Me), 2.45 (hept, *J* 7 Hz, 1 H, CHMe₂), 0.68 (d, *J* 7 Hz, 6 H, CHMe₂). Elementaranalyse: Gef.: C, 60.4; H, 5.57; N, 14.4. C₂₀H₂₂N₄O₃S ber.: C, 60.28; H, 5.57; N, 14.06%.

2-Diazo-N¹-methyl-3-oxo-N¹-phenyl-N²-tosylbutanamidin (XIc)

Eine Mischung von 5 mmol Ve (Rohöl) und 1 g Tosylazid [30] in 10 ml Ether wird 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit Chloroform/Ether (9 : 1) chromatographiert. Nach Tosylazid isoliert man in einer gelben Fraktion 11% XIc; aus Chloroform/Ether gelbe Kristalle vom Zers.-P. 110–111°C. IR (KBr): 2118 (C=N₂), 1653 (C=O), 1532 (br) (C=N), 1270 (Sh), 1290 (Sh), 1305, 1156 cm⁻¹ (SO₂-Bereich). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.92 (s, 3 H, COMe), 3.42 (s, 3 H, NMe), 2.40 (s, 3 H, Aryl Me). Elementaranalyse: Gef.: C, 58.1; H, 5.17; N, 14.6. C₁₅H₂₀N₄O₃S ber.: C, 58.36; H, 4.89; N, 15.12%.

2-Diazo-N¹, N¹-diethyl-3-oxo-N²-tosylbutanamidin

Eine Mischung von 5 mmol 4-Diethylamino-3-butin-2-on und 1 g Tosylazid [30] in 10 ml Ether wird bei Raumtemperatur 12 h gerührt. Die Diazoverbindung wird wie vorstehend XIc isoliert. Ausbeute 20%; aus Chloroform/Ether gelbe Kristalle vom Zers.-P. 108–110°C; identifiziert durch IR-Vergleich mit authentischer Probe [29].

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 G. Himbert, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- 2 G. Himbert, J. Chem. Res., (1978) S102; M1445.
- 3 G. Himbert, J. Chem. Res., (1978) S142; M5240.
- 4 G. Himbert, J. Chem. Res., (1979) S88; M1202.
- 5 Y. Sato, Y. Kobayashi, M. Sugiura und H. Shirai, J. Org. Chem., 43 (1978) 199.
- 6 G. Himbert und W. Brunn, unveröffentlicht.
- 7 G. Himbert und W. Schwickerath, Tetrahedron Lett., (1978) 1951.
- 8 G. Himbert, Angew. Chem., 88 (1976) 59; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 51.
- 9 Übersicht: J. Ficini, Tetrahedron, 32 (1976) 1448.
- 10 G. Himbert, D. Klein und L. Henn, unveröffentlichte Versuche.
- 11 U. Lienhard, H.-P. Fahrni und M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta, 61 (1978) 1609.
- 12 G. Himbert, Angew. Chem., 91 (1979) 432; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 18 (1979) 405.
- 13 D. Dolphin und A. Wick, Tabulation of Infrared Spectral Data, John Wiley, New York, 1977, [a] S. 332ff, [b] S. 175ff.
- 14 J. Valade und M. Pereyre, C.R. Acad. Sci., 254 (1962) 3693.
- 15 M. Pereyre, B. Bellegarde, J. Mendelsohn und J. Valade, J. Organometal. Chem., 11 (1968) 97.
- 16 I.F. Lutsenko, Yu. I. Baukov und I. Yu. Belavin, J. Organometal. Chem., 24 (1970) 359.
- 17 Y. Odic und M. Pereyre, J. Organometal. Chem., 55 (1973) 273.
- 18 H. Gilman und R.N. Clark, J. Amer. Chem. Soc., 69 (1947) 967.
- 19 L. Birkofer, A. Ritter und H. Vernaleken, Chem. Ber., 99 (1966) 2518.
- 20 G. Himbert, Liebigs Ann. Chem., (1979) 829.

- 21 P.C. Chieh und J. Trotter, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 911.
- 22 A. Karipides und K. Wolfe, *Acta Cryst. B*, 31 (1975) 605.
- 23 M. Regitz, *Diazoalkane*, Thieme, Stuttgart, 1977, S. 216ff.
- 24 A.J. Speziale und L.R. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 1868.
- 25 G. Himbert, D. Frank und M. Regitz, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 370.
- 26 L.I. Smith und H.H. Hoehn, *Org. Synth., Coll. Vol. III* (1967) 356.
- 27 R. Okawara und K. Yasuda, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 356.
- 28 D. Borrmann in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, VII/4, Thieme, Stuttgart, 1968, S. 92.
- 29 G. Himbert und M. Regitz, *Synthesis*, (1972) 571.
- 30 M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, *Org. Synth.*, 48 (1968) 36.