

CYCLOPROPENONCHEMIE III. DIE REAKTION ZWISCHEN DIPHENYLCYCLOPROPENON UND AZIRIDIN (1)

Eckehard V. Dehmlow

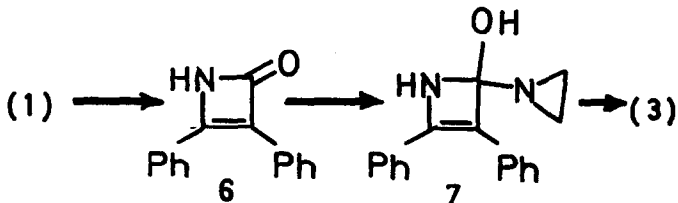
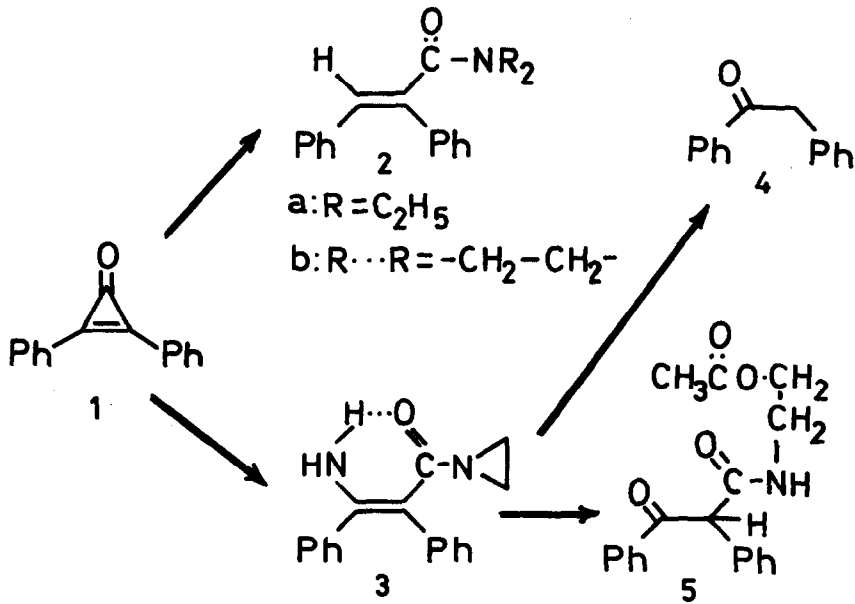
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

(Received in Germany 7 September 1967)

Ungewöhnliche Ringöffnungen und Ringerweiterungen von Diphenylcycloproponon (1) mit Hydroxylamin (2), Diazomethan (3, 2), alkalischem Wasserstoffperoxid (4), Phenacylpyridiniumionen (5), Enaminen (6) und einem Inamin (7) sind in letzter Zeit bekannt geworden. Hier wird nun über eine weitere unerwartete Reaktion von 1 berichtet.

Breslow und Mitarbeiter zeigten (2), dass die alkalische Hydrolyse von 1 α -Phenylzimtsäure liefert. Ganz analog erhält man mit Diäthylamin das entsprechende Amid 2a in guter Ausbeute (Fp. 92° ; UV: $274 \text{ m}\mu$ [ϵ 13000], $224 \text{ m}\mu$ [ϵ 20600]; IR: 1610 [breit]) (8). Dagegen werden aus überschüssigem Aziridin und 1 beim 6-stdg. Rühren in absolutem Äther bei Zimmertemperatur nur 2 % des Amids 2b gebildet, das mit dem aus Säurechlorid und Aziridin erhaltenen Produkt identisch ist (Fp. 75° ; UV: $286 \text{ m}\mu$ [ϵ 17300], $221 - 224$ [ϵ 18900]; IR: $1660, 1615, 1595 \text{ cm}^{-1}$; NMR: Aziridinsinglett τ 7.91). Hauptprodukt ist jetzt die Verbindung 3 (68 % Ausbeute); gleichzeitig entsteht Äthylen. Die Struktur von 3 (Fp. 152° ; UV: $315 \text{ m}\mu$ [ϵ 11600]; IR: $3490, 3270, 1610, 1590, 1575 \text{ cm}^{-1}$; NMR: Aziridinsinglett τ 8.16) wird durch den Vergleich der spektralen Daten mit denen von 2a und 2b und durch folgende Reaktionen bewiesen: Hydrolyse sowohl mit wässrig-methanolischer Kalilauge als auch mit Dioxan/Salzsäure überführt 3 in Desoxybenzoin (4). Beim Stehen in Eisessig geht 3 in 5 über (Fp. 102° ; UV: $244 \text{ m}\mu$ [ϵ 14000]; IR: $3380, 1755, 1695, 1605, 1240 \text{ cm}^{-1}$; NMR: τ 8.02 [Singlett, 3 H], 6.47 [Triplett, $J = 5.5 \text{ Hz}$, 2 H], 5.89 [Triplett, $J = 5.5 \text{ Hz}$, 2 H], 4.41 [Singlett, 1 H], 2.9 - 2.5 [Multiplett, 9 H], 2.2 - 1.95 [Multiplett, 2 H]). 2b ist keine Vorstufe von 3.

Folgende grobe Skizze eines Mechanismus wird vorgeschlagen: Aufnahme des ersten Aziridins unter Äthylenabspaltung und Ringerweiterung zu **6**. Diese Verbindung stabilisiert sich wegen der ungünstigen partiellen zweiten Doppelbindung im Vierring zu **7**, wobei das zweite Aziridin angelagert wird. Tautomerisierung liefert **3**. Diese Hypothese lässt unbeantwortet, in welcher Position der Primärangriff erfolgt und warum Äthylenabspaltung gegenüber denkbaren Ringerweiterungsreaktionen bevorzugt ist.



Di-n-propylcyclopropenon reagiert auch bei 15-fach verlängerter Einwirkung nicht mit Aziridin.

Der Verfasser dankt Herrn Professor Dr. F. Bohlmann für stetige Förderung und der Schwering AG, Berlin, für eine Forschungsbeihilfe.

Literatur

- 1) I. und II. Mitteilung: Chem. Ber., in Druck.
- 2) R. Breslow, Th. Eicher, A. Krebs, R.A. Peterson, J. Posner, J. Amer. chem. Soc. 87, 1320 [1965].
- 3) P. T. Izzo und A. S. Kende, Chem. and Ind. [London] 1964, 839.
- 4) S. Marmor und M. M. Thomas, J. org. Chemistry 32, 252 [1967].
- 5) Th. Eicher und A. Hansen, Tetrahedron Letters [London] 1967, 1169.
- 6) J. Ciabattini und G. A. Berchtold, J. org. Chemistry 31, 1336 [1966].
- 7) M. Franck-Neumann, Tetrahedron Letters [London] 1966, 341.
- 8) Zutreffende Analysen für alle neuen Verbindungen liegen vor. UV-Spektren in Äther, IR-Spektren in Chloroform mit dem Beckman IR-8, NMR-Spektren in CDCl_3 mit TMS als innerem Standard auf dem Varian A 60.