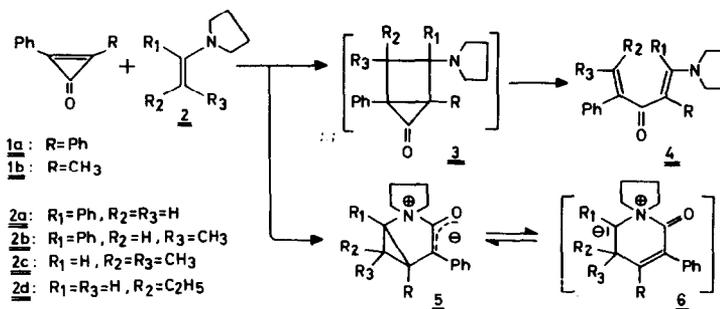


ZUR REAKTION VON CYCLOPROPENONEN MIT ENAMINEN

Theophil Eicher und Siegfried Böhm  
 Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 15 May 1972; received in UK for publication 20 May 1972)

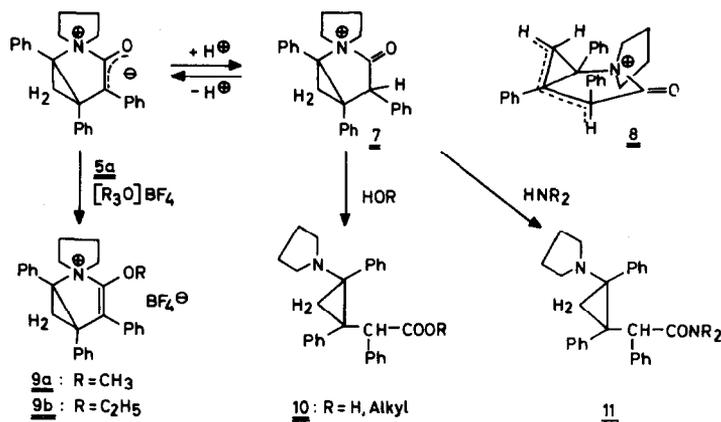
Bei der Umsetzung einer Reihe von acyclischen Enaminen 2a-d mit Diphenylcyclopropenon (1a) und Phenyl-methyl-cyclopropenon (1b) in molarem Verhältnis (Benzol oder Äthylenchlorid als Solvens, 0-20°) erhielten wir nicht, wie nach Berchtold und Ciabattoni<sup>1)2)</sup> zu erwarten, die gekreuzt konjugierten vinylogenen Säureamide 4, sondern primär schwerlösliche 1:1-Addukte, die nach den Spektren und ihrem chemischen Verhalten die Konstitution 5<sup>3)</sup> von bicyclischen Pyrrolidinium-Betainen besitzen.<sup>4)5)</sup>



Auf das Vorhandensein des Cyclopropan-Strukturelements weisen die IR-Spektren (3076 bzw. 1020/cm (CH<sub>2</sub>-Valenz- bzw. Deformationsschwingung)) und die NMR-Spektren ( $\tau = 7.80$  ppm, CH<sub>2</sub>-AB-q (J=9 Hz)) von 5a/b hin. Bei der Behandlung von 5a mit CF<sub>3</sub>COOH oder HBF<sub>4</sub>/Acetanhydrid erfolgt C-Protonierung des Betains zum Acylammonium-Kation 7 (isolierbar als Tetrafluoroborat) der Konfiguration 8. Dies ist daraus abzuleiten, daß einmal der Übergang von 5a nach 7 mit einer stark hypsochromen Verschiebung der für die Betaine 5 charakteristischen IR-Absorption bei 1695/cm nach  $\sim 1840$ /cm (-CO-N<sup>+</sup>) verbunden ist<sup>6)</sup>, zum anderen ein zusätzliches Proton als Dublett ( $\tau \sim 4.5$  ppm) auftritt, das mit einem der beiden Cyclopropan-CH<sub>2</sub>-protonen mit J = 2 Hz koppelt ("W-Kopplung"<sup>7)</sup>). Demgemäß besitzen die Betaine 5 in Gegenwart von Säure ausgeprägtes Acylierungs-

vermögen, das sich in der glatten Reaktion von z.B. 5a mit Wasser, Alkoholen und Aminen zu den Cyclopropanen 10/11 (Cyclopropan-CH<sub>2</sub>: IR 3080 und 1020/cm; NMR AB-q  $\tau$  = 7.5-9.2 ppm (J=5 Hz)) manifestiert und die für 5 getroffene Strukturzuordnung untermauert.

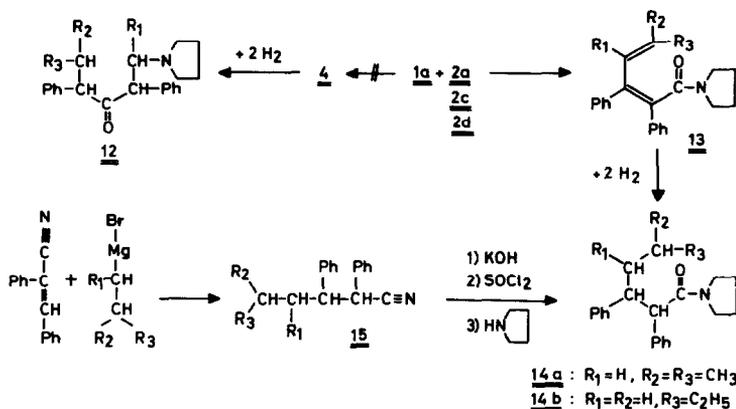
Im Gegensatz zur Protonierung verläuft die Alkylierung mit Trialkyl-oxonium-tetrafluoroboraten unter Angriff am Sauerstoff der Betaine 5, wobei die Enammonium-Kationen 9a/9b (NMR: OCH<sub>3</sub>  $\tau$  = 6.2 ppm (9a), OCH<sub>2</sub>-q  $\tau$  = 5.9 ppm (9b)) entstehen.



Erhitzt man 5a in Benzol oder führt man die Reaktion von 1a mit 2c/d im siedenden Solvens durch, so erhält man zu 5 isomere Produkte ("Sekundär-1:1-addukte"), die in ihren Spektraldaten (z.B. IR: 1610/cm (C=O)) zwar mit den in Lit.(1,2) beschriebenen Verbindungen übereinstimmen, jedoch aus folgenden Gründen nicht die Konstitution 4 besitzen können.

Die Sekundär-1:1-addukte gehen bei der Hydrierung (Raney-Ni, Äthanol) unter Aufnahme von 2 Mol H<sub>2</sub> in Produkte über, deren Carbonylabsorption (1610/cm) gegenüber den Ausgangsaddukten nur wenig verändert ist, für die aus 4 zu erwartenden Dibenzylketon-Derivate 12 jedoch bei  $\sim 1700$ /cm erscheinen sollte. Im Massenspektrum treten Fragmente der Massenzahlen  $[M^+ - CO - N(CH_2CH_2)_2]^+$  und  $(CH_2CH_2)_2N-CO^+$  auf, deren Zusammensetzung durch "peak-matching" bestimmt wurde und die für Säureamide charakteristisch sind<sup>8)</sup>.

Als Strukturalternativen bieten sich somit 13 und 14 an. Die Hydrierungsprodukte 14a/b konnten nun auf unabhängigem Wege mittels Addition von iso-Butyl- bzw. n-Butyl-magnesium-bromid an  $\alpha$ -Phenyl-zimtsäure-nitril und anschließende Abwandlung des Nitrils 15 zum Säureamid synthetisiert werden; die erhaltenen Diastereomeren waren in allen Belangen mit den Hydrierungsprodukten identisch (IR, UV, NMR, Misch-Schmp., R<sub>f</sub>(DC)).



Damit ist für die "Sekundär-1:1-addukte" die Konstitution von 2.3-Diphenyl-2.4-pentadiensäure-pyrrolididen  $\underline{13}$  bewiesen<sup>9)</sup>, die nach der Strukturierung der Aromatenprotonen im NMR, eine dem cis-Stilben entsprechende Konfiguration der Phenylgruppen an den C-Atomen 2 und 3 besitzen.

### Tabelle

Primär-1:1-addukte $\underline{5}$				Sekundär-1:1-addukte $\underline{13}$ und Hydrierungsprodukte $\underline{14}$			
Nr.	dargestellt aus	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Nr.	dargestellt aus	Ausb. (%)	Schmp. (°C)
$\underline{5a}$	$\underline{1a} + \underline{2a}$	62	112-114	$\underline{13a}$	$\underline{5a}$	100	166-167
$\underline{5b}$	$\underline{1b} + \underline{2a}$	66	109-110	$\underline{13b}$	$\underline{1a} + \underline{2c}$	63	96-97
$\underline{5c}$	$\underline{1b} + \underline{2b}$	32	152-153	$\underline{13c}$	$\underline{1a} + \underline{2d}$	32	117-118
				$\underline{14a}$	$\underline{13b}$	100	200-201
				$\underline{14b}$	$\underline{13c}$	100	200-202

Wir danken den Herren Prof. Dr. E. Fahr und Dipl.-Chem. N. Pelz für wertvolle Hilfestellung bei Aufnahme und Interpretation der Massenspektren und IR-Spektren.

- 1) J.Ciabattoni und G.A.Berchtold, J.Amer.chem.Soc. 87, 1404 (1965).
- 2) J.Ciabattoni und G.A.Berchtold, J.Org.Chem. 31, 1336 (1966).
- 3) Für die Primär-1:1-addukte aus 1a und Enaminen wurde von A.S.Dreiding und M.A.Steinfels, Helv.chim.Acta 55, 702 (1972) die Struktur 5 und dafür (sowie das monocyclische Valenztautomere 6) die Bezeichnung "Acylyd" in Vorschlag gebracht. Wir sind Herrn Prof.Dr.A.S.Dreiding für die Kommunikation und Diskussion seiner Ergebnisse vor der Publikation zu Dank verbunden.
- 4) Die Spektraldaten der Primär-1:1-addukte stehen in Einklang mit den von J.Sauer und H.Krapf, Tetrahedron Letters London 1969, 4279, erhaltenen "Betainen" aus Ketenacetalen und 1a, für die inzwischen durch Röntgenstrukturanalyse die Konstitution 5 ( $R_1 = OR, SR, NR_2$ ) ermittelt werden konnte. Wir danken Herrn Prof.Dr.J.Sauer für die Mitteilung bisher unveröffentlichter Ergebnisse.
- 5) Aus Diphenylcyclopropenthion und 2 erhielten wir beständigere S-Analoga von 5 mit hohem Dipolmoment ( $\sim 7$  D (Benzol)), darunter das von J.W.Lown und T.W.Maloney, Chem.and Ind. 1970, 870, als 2.3-Diphenyl-5-methyl-4-(N-pyrrolidino)-cyclopenten-thion-(2) angesprochene 1:1-Addukt aus 1-Pyrrolidino-propen(1). Darüber wird an anderer Stelle berichtet.
- 6) Diese Zuordnung erfolgte in Analogie zum Pyrrolinon-ammonium-System (G.V.Boyd und K.Heatherington, Chem.Comm. 1971, 346).
- 7) Siehe dazu L.M.Jackman und S.Sternhell, Applications of nuclear magnetic resonance in organic chemistry, 2.Aufl. S. 333 ff., Pergamon Press New York 1969.
- 8) Siehe dazu H.Kienitz, Massenspektrometrie, S. 509, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1968, und J.F.Biellman und C.G.Hirth, Org.Mass Spektrom. 2, 723 (1969).
- 9) Der gleiche Strukturtyp wurde unabhängig von uns auch für die Sekundäraddukte aus 1a und Cyclanonenenaminen (siehe Lit. in Fußnote (3)) und aus 1a und Ketenacetalen (J.Sauer, private Mitteilung) bewiesen.
- 10) Neben dem Amid (Schmp. 96-97<sup>o</sup>) isolierte man in 5 % Ausbeute ein Isomeres (Schmp. 142-143<sup>o</sup>), das nach den Spektren (IR: 1550/cm (C=O); NMR:  $\tau = 2.33$  (s, 1H, Vinyl-H), 8.13, 8.40 (s, 3H, =C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)) die Konstitution 4 (R=Ph, R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=CH<sub>3</sub>) eines gekreuzt konjugierten vinylogenen Amids besitzt. Das gleiche Produkt wurde auch von A.S.Dreiding und V.Bilinski (private Mitteilung) erhalten.