

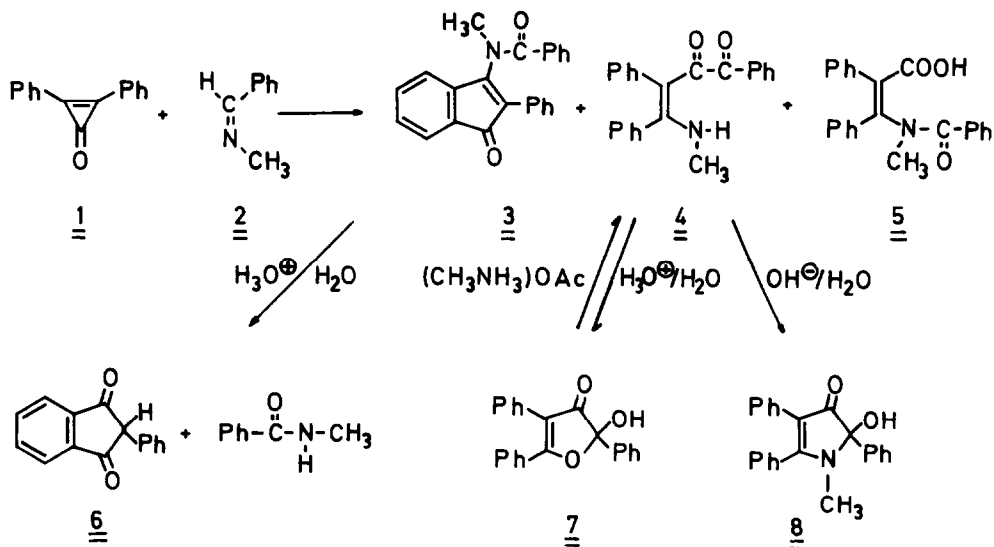
ZUR REAKTION VON CYCLOPROPENONEN MIT AZOMETHINEN I
 DIPHENYL-CYCLOPROPENON UND ARYLIDEN-ALKYLAMINE

Theophil Eicher und Josef L. Weber

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

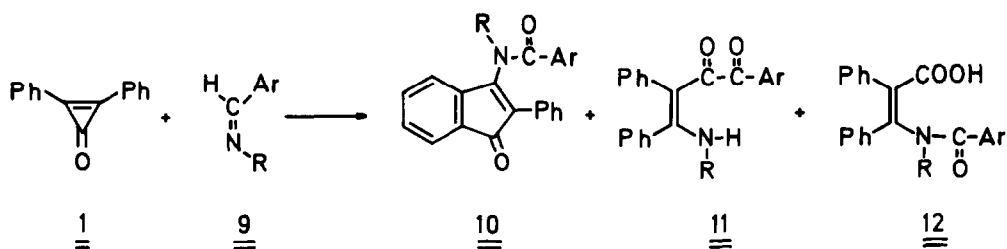
(Received in Germany 8 March 1973; received in UK for publication 19 March 1973)

Diphenyl-cyclopropenon (1) reagiert mit Benzyliden-methylamin (2) im molaren Verhältnis 1:1 (Solvens Isopropylalkohol) zu 2-Phenyl-3-[N-methyl-N-benzoyl]-indenon (3; rote Nadeln, Schmp. 181-182°, Ausb. 38 %), 1-Methylamino-1.2.4-triphenyl-buten-1-dion-3.4 (4; gelbe Nadeln, Schmp. 226-227°, Ausb. 26 %) und cis-2.3-Diphenyl-3-[N-methyl-N-benzoyl]-acrylsäure (5; farblose Prismen, Schmp. 181-182°, Ausb. 28 %). Die Trennung der Produkte 3 - 5 erfolgte durch säulenchromatographische Fraktionierung, ihre Konstitution wurde aus den spektralen Daten, durch Abbau und durch Synthese ermittelt.



Strukturbeweisend ist insbesondere die leichte Hydrolysierbarkeit von 3 - 5 im sauren Medium. 3 (IR: 1700, 1645/cm (C=O); UV: $\lambda_{\text{max}} = 423$ nm) wird durch Erhitzen mit HCl/Eisessig in 2-Phenyl-indandion-1.3 (5)¹⁾ und N-Methyl-benzamid gespalten. 4 (IR: 1640/cm (C=O), 3160/cm (N=H); UV: $\lambda_{\text{max}} = 483$ nm) geht mit H₂SO₄/Eisessig unter Hydrolyse in das von E.P.Kohler²⁾ beschriebene 2-Hydroxy-2.4.5-triphenyl-2.3-dihydro-furanon-3 (7), mit wäßriger KOH dagegen in das cyclische Tautomere 8 (IR: 1690/cm (C=O), 3360/cm (O-H); UV: $\lambda_{\text{max}} = 203$ nm) vom Schmp. 163-165° über; Methyl-ammonium-acetat verwandelt das Furanon 7 in das Enamino-diketon 4 zurück. 5 (IR: 1710, 1620/cm (C=O); UV: $\lambda_{\text{max}} = 317$ nm) zerfällt bei der Einwirkung von HCl/Eisessig in Desoxy-benzoin, N-Methyl-benzamid und CO₂ und ist in allen Belangen mit der von V.Sprio³⁾ durch Oxidation von 1-Methyl-2.3.5-triphenyl-pyrrol erhaltenen 2.3-Diphenyl-3-[N-methyl-N-benzoyl]-acrylsäure identisch. Die genannten Reaktionen verlaufen sämtlich in nahezu quantitativer Ausbeute.

Substituierte Aryliden-alkylamine 9a-d reagieren analog zu 2 mit Diphenylcyclopropenon (1) unter Bildung von 3-Acylamino-indenonen 10, Enamino-diketonen 11 und Acyl-enamino-carbonsäuren 12. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

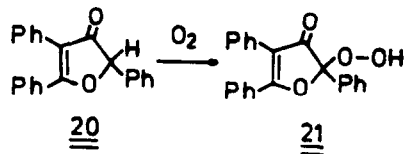
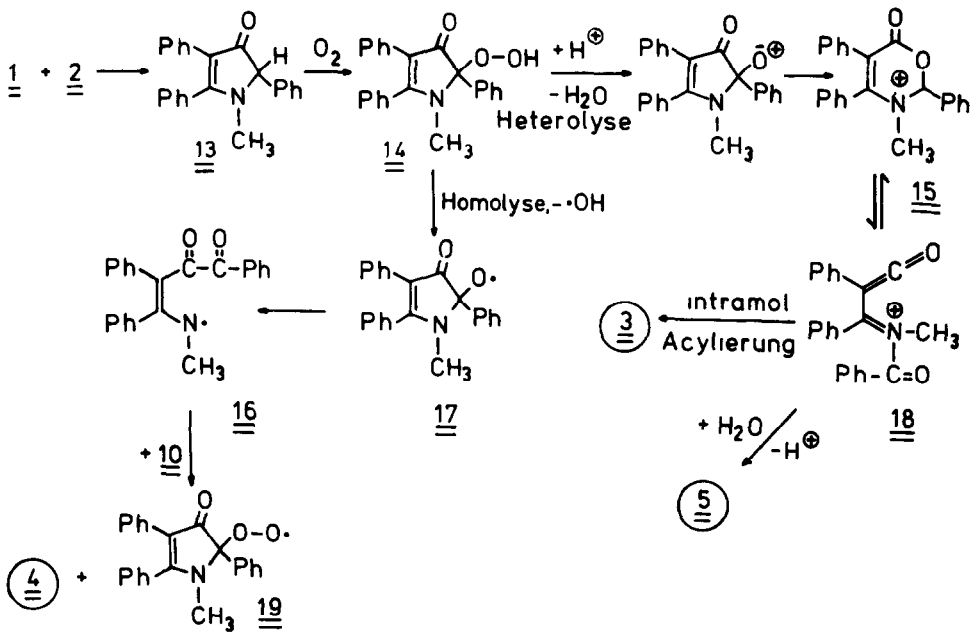


- a: Ar = p-Tolyl, R = CH₃
 b: Ar = p-Anisyl, R = CH₃
 c: Ar = p-Chlorphenyl, R = CH₃
 d: Ar = Phenyl, R = C₂H₅

Tabelle Produkte 10 - 12

Nr. Ausb. Schmp. (°C)		Nr. Ausb. Schmp. (°C)		Nr. Ausb. Schmp. (°C)	
(%)	IR (KBr, $\nu_{C=O}$ /cm)	(%)	IR (KBr, $\nu_{C=O}$ /cm)	(%)	IR (KBr, $\nu_{C=O}$ /cm)
<u>10a</u>	24 210-212 1650/1700	<u>11a</u>	34 212-213 1635	<u>12a</u>	35 188-189 1705, 1615
<u>10b</u>	37 174-175 1650, 1700	<u>11b</u>	32 218-219 1635	<u>12b</u>	22 171-172 1700, 1605
<u>10c</u>	28 208-209 1650, 1700	<u>11c</u>	31 219-221 1640	<u>12c</u>	31 179-181 1710, 1625
<u>10d</u>	22 169-171 1650, 1705	<u>11d</u>	53 182-184 1640	<u>12d</u>	18 158-159 1705, 1605

Zur Bildung von 3 und 5 schlagen wir einen Reaktionsmechanismus vor ^{x)}, dessen Konzeption auf folgenden Erwägungen basiert:



- 1) Wie aus der Konstitution der Produkte 3 - 5 hervorgeht, ist der primär anzunehmende Angriff des Iminstickstoffs von 2 nicht, wie bei der Reaktion von Pyridin⁴⁾ und anderen N-Heterocyclen⁵⁾, am C-3 von 1, sondern am C-1 (= C-2) erfolgt.
- 2) Ein somit zu forderndes Primärprodukt 13 muß auf jeden Fall unter Oxidation, jedoch zu 4 in anderer Weise als zu 3 und 5 weiterreagiert haben, da 4 sich auf einer anderen Oxidationsstufe als 3 und 5 befindet.
- 3) Da das O-Analoge 20 von 13 durch Luftsauerstoff glatt zu 21 oxigeniert wird²⁾, ist mit der intermediären Bildung eines Hydroperoxids 14 aus 13 zu rechnen.

Aufgrund der bekannten⁶⁾ Reaktionsmöglichkeiten anderer Hydroperoxide erscheint es dann plausibel, protonenkatalysierte heterolytische Spaltung von 14 zum Oxonium-Imonium-Kation 15 und Keten 18 als Vorstufen zu 3 und 5, homolytische Spaltung von 14 zu den Radikalen 16 und 17 als Vorstufen zu 4 unter den Reaktions- resp. Aufarbeitungsbedingungen anzunehmen. Die detaillierte Untersuchung des Reaktionsmechanismus befindet sich im Gange.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

- 1) F. Nathanson, Ber.dtsch.chem.Ges. 26, 2576 (1893).
- 2) E. P. Kohler, F. H. Westheimer und M. Tishler, J.Amer.chem.Soc. 58, 264 (1936).
- 3) V. Sprio und P. Madonia, Gazz.chim.ital. 86, 161 (1956).
- 4) R. Breslow, Th. Eicher, A. W. Krebs, R. A. Peterson und J. Posner, J.Amer.chem.Soc. 87, 1320 (1965).
- 5) J. W. Lown und K. Matsumoto, Canad.J.Chem. 49, 1165 (1971).
- 6) Siehe dazu N. A. Milas und D. M. Surgenor, J.Amer.chem.Soc. 68, 206 (1946); E. R. Bell, Discuss.Faraday Soc. 10, 242 (1951).
- x) Entsprechendes gilt für die Homologen 10 - 12 von 3 - 5. Der Übersichtlichkeit halber ist der Reaktionsmechanismus mit 3 - 5 formuliert.