

DIE THERMISCHE ISOMERISIERUNG VON N-ARYL-CYCLOPROPENON-IMINEN:

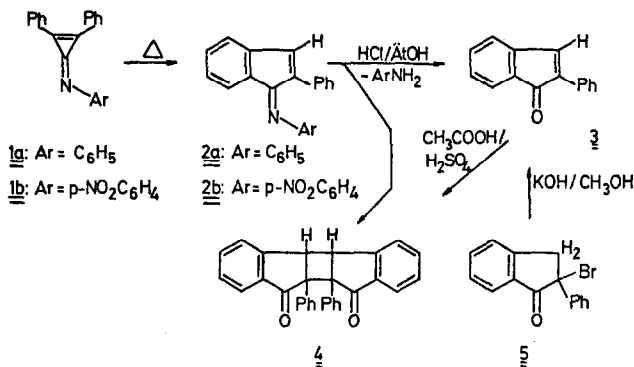
EINE NEUARTIGE REAKTIONSWEISE DES CYCLOPROPENONSYSTEMS

Theophil Eicher, Heinz Ehrhardt und Norbert Pelz

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

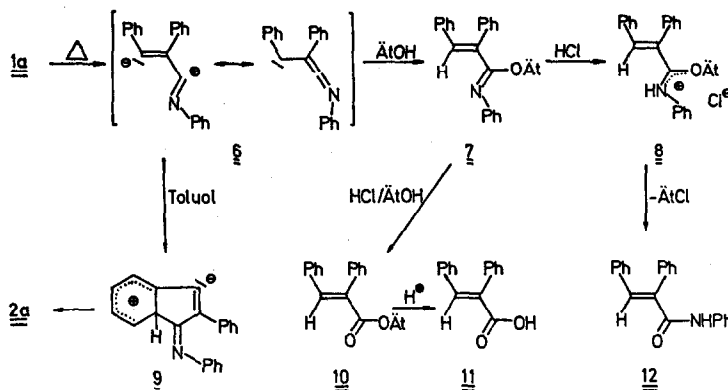
(Received in Germany 10 September 1973; received in UK for publication 21 September 1973)

Erhitzt man die N-Aryl-diphenylcyclopropenon-imine $\underline{1a/b}$ ¹⁾ in abs. Toluol (3 Stunden, 110°), so erhält man nach säulenchromatographischer Fraktionierung (SiO₂) in Ausbeuten von ca. 25%²⁾ kristallisierte gelbe Produkte (Schmp. 110-112° aus $\underline{1a}$, Schmp. 196-197° aus $\underline{1b}$; IR : 1645/cm), die nach Analyse und MG (Massenspektrum) isomer zu $\underline{1a}$ resp. $\underline{1b}$ sind. Beide ergeben beim Erwärmen in Äthanol/HCl unter Abspaltung von Anilin resp. p-Nitranilin das gleiche Hydrolyseprodukt vom Schmp. 260-262° (IR : 1710/cm; NMR : τ = 5.70-5.95 (m, 2H)), das durch säurekatalysierte Dimerisation des auf unabhängigem Wege synthetisierten³⁾ 2-Phenyl-indenons ($\underline{3}$) gebildet wird und in Analogie zum Dimeren des 3-Phenyl-indenons⁴⁾ die Konstitution $\underline{4}$ besitzen sollte⁵⁾. Den Isomerisierungsprodukten von $\underline{1a/b}$ ist somit die Struktur von N-Aryl-2-phenyl-indenon-iminen $\underline{2a/b}$ zuzuordnen:



Erhitzt man das N-Phenyl-cyclopropenon-imin $\underline{1a}$ in abs. Äthanol, so entsteht nicht das Indenon-imin $\underline{2a}$, sondern ausschließlich cis-1.2-Diphenyl-N-phenylimino-acrylsäure-äthylester ($\underline{7}$, gelbes Öl vom Sdp._{0.01} = 151-153°; IR : 1640/cm (C=N); NMR: τ = 8.62 (t, 3H), 5.65 (q, 2H), 3.25 (s, 1H), 2.65-3.15 (m, 15 H). Dessen Struktur ist durch zwei Reaktionsfolgen bewiesen: (1) Sein Hydrochlorid $\underline{3}$ (farblose Kristalle, Schmp. 85° (Zers.); IR : 1620, 2500-2800/cm) liefert beim Erhitzen auf 85-90° quantitativ Äthylchlorid und cis-Diphenyl-acrylsäure-anilid⁶⁾

(12, Schmp. 139-140°; IR : 1640, 3400/cm); (2) Hydrolyse mittels Äthanol/HCl führt den Iminoester 7 über den Ester 10 (IR : 1710/cm (C=O)) in cis-Diphenyl-acrylsäure (11)⁷⁾ über.



Die unterschiedliche Produktbildung im protischen und aprotischen Medium indiziert für den Mechanismus der Thermolyse-reaktion, daß primär der Dreiring des Cyclopropenon-imins 1a zu einer dipolaren Zwischenstufe 6 mit dem Funktionselement eines Ketenimins geöffnet wird. 6 addiert im protischen Medium das Solvens (Äthanol) zum Iminoester 7, cyclisiert dagegen im aprotischen Medium intramolekular über die o-Position der benachbarten Phenylgruppe via 9 zum N-Phenyl-indenon-imin 2a.

Die Versuche zur weiteren Erhellung des Reaktionsmechanismus werden fortgesetzt.

- 1) 1a/b kann dabei in substantia oder in situ (Hydrochlorid/Diisopropyläthylamin) eingesetzt werden.
- 2) Des weiteren erhielt man in Ausbeuten von ca. 10% ein Dimeres von 2a (Schmp. 250°), dessen Struktur noch nicht geklärt ist.
- 3) 3 wurde durch Dehydrohalogenierung von 2-Phenyl-2-brom-indanon (5) (K. von Auwers und E. Auffenburg, Ber. Deut. Chem. Ges. 52, 108 (1919)) mittels KOH in Methanol gewonnen; Schmp. 213-215°, IR : 1680/cm.
- 4) R. de Fazi, Gazz. Chim. Ital. 57, 553 (1927).
- 5) Die Stereochemie des erhaltenen Dimeren ist bislang ungeklärt.
- 6) Das Produkt erwies sich als identisch mit einem aus cis-Diphenyl-acrylsäurechlorid und Anilin dargestellten Vergleichspräparat.
- 7) A. Ogliastro, Gazz. Chim. Ital. 8, 429 (1878).