

ZUR REAKTION VON CYCLOPROPENONEN MIT AZOMETHINEN II¹⁾

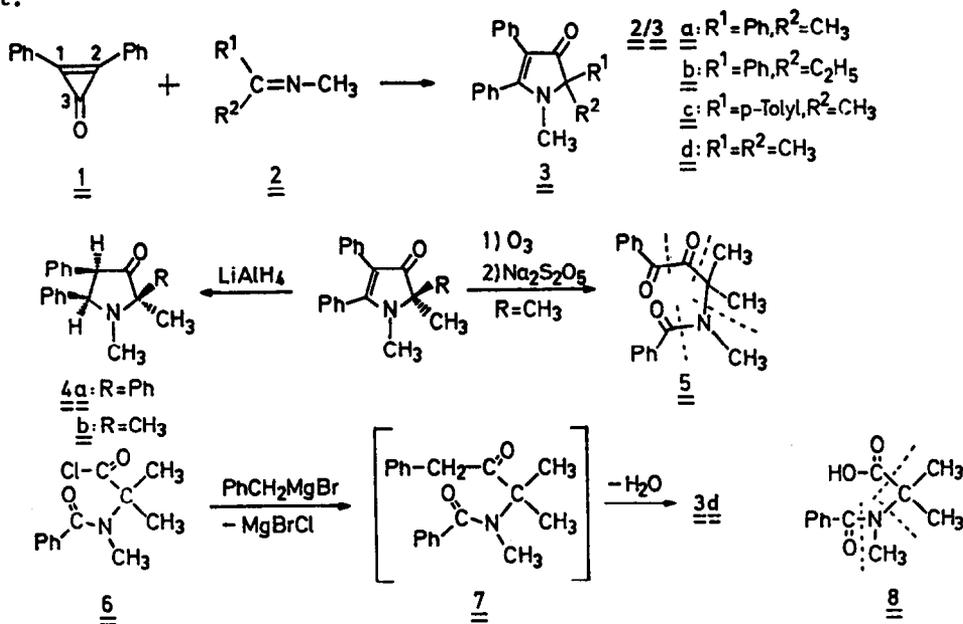
DIPHENYLCYCLOPROPENON UND KETIMINE

Theophil Eicher und Josef L. Weber

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 15 February 1974; received in UK for publication 4 March 1974)

Setzt man Diphenylcyclopropenon (1) mit den Ketiminen 2 um (molares Verhältnis 1:1, Glykolmonomethyläther als Solvens, 80°C/30 min), so entstehen in Ausbeuten von 70-95% wohldefinierte 1:1-Addukte, für die durch ihre Spektraldaten (siehe Tab.), durch ihr chemisches Verhalten und durch unabhängige Synthese die Struktur 3 von 1-Methyl-2.3-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin-4-onen bewiesen ist.



So werden 3a/d durch Lithiumaluminiumhydrid an der Doppelbindung des β -Aminoensystems zu den - an C⁴/C⁵ vermutlich cis-konfigurierten²⁾ - Pyrrolidin-3-onen 4a/b reduziert, was besonders sinnfälligerweise aus der Verschiebung der C=O-Absorption im IR-Spektrum hervorgeht (3a/d : 1650/1640 cm⁻¹, 4a/b : 1750/1745 cm⁻¹). Die Ozonolyse von 3d (CHCl₃, -40°C) liefert nach re-

duktiver Aufarbeitung das 1,2-Diketon **5**, das durch sein - der Trimethyl-hippursäure **8**³⁾ analoges - Fragmentierungsschema im Massenspektrum charakterisiert ist. Schließlich gelingt die Synthese von **3d** durch Reaktion von Trimethyl-hippursäurechlorid (**6**) mit Benzylmagnesiumbromid. (Ausb. 65%), dabei wird unter den Reaktionsbedingungen das zunächst gebildete Benzylketon **7** unmittelbar zum Δ^2 -Pyrrolin-4-on **3d** cyclisiert.

Das Ergebnis der Reaktion von **1** mit den Ketiminen **2** stützt die mechanistischen Vorstellungen zu den früher¹⁾ durchgeführten Umsetzungen mit Aryliden-alkylaminen (**2**, $R^1 = \text{Aryl}$, $R^2 = \text{H}$): im Primärschritt erfolgt Angriff der Azomethinfunktion über den Stickstoff an $C^1 (= C^2)$ von **1** zu den Δ^2 -Pyrrolin-4-onen **3**, die sich jedoch bei 5-H-Substitution (Reaktion von **1** mit Aryliden-alkylaminen) dem direkten Nachweis durch oxidative Folgereaktionen entziehen⁴⁾.

Tabelle Δ^2 -Pyrrolin-4-one **3**, Produkte **4/5**

Nr.	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	IR (KBr cm^{-1})	¹ H-NMR (CDCl_3 , TMS _{int.} , τ)
3a	94	160-161	1650 (CO) ⁵⁾	2.40-3.15 (m, 15H, Ph), 7.21, 8.18 (s, 3H, $\text{NCH}_3/\text{CCH}_3$).
3b	91	157-158	1645 (CO)	2.35-3.15 (m, 15H, Ph), 7.88, 7.38 (q, zus. 2H, CH_2), 7.18 (s, 3H, NCH_3), 9.05 (t, 3H, CH_3).
3c	98	188-189	1655 (CO)	2.40-3.15 (m, 14H, Ph + p-Tolyl), 7.20, 7.68, 8.16 (s, 3H, $\text{NCH}_3/\text{p-Tolyl-CH}_3/\text{CCH}_3$).
3d	71	186-187	1640 (CO)	2.40-3.12 (m, 10H, Ph), 7.13 (s, 3H, NCH_3), 8.60 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).
4a	100	142-143	1750 (CO)	2.04-3.18 (m, 15H, Ph), 5.95, 6.37 (d, 1H, $J_{AB} = 10 \text{ Hz}$, CH), 7.82, 8.40 (s, 3H, $\text{NCH}_3/\text{CCH}_3$).
4b	100	106-107	1745 (CO)	2.03-3.14 (m, 10H, Ph), 6.20, 6.59 (d, 1H, $J_{AB} = 10 \text{ Hz}$, CH), 7.86, 8.64, 8.85 (s, 3H, $\text{NCH}_3/\text{CCH}_3$).
5	63	173-174	1705, 1680 1600 (CO)	1.72-3.00 (m, 10H, Ph), 6.98 (s, 3H, NCH_3), 8.33 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

1) Th.Eicher und J.L.Weber, Tetrahedron Lett. 1973, 1541.

2) Siehe dazu M.E.Kuehne und C.Bayha, Tetrahedron Lett. 1966, 1311.

3) S.Gabriel, Ber.Deut.Chem.Ges. 46, 1319 (1913).

4) Zur Oxidationsempfindlichkeit von 5-H- Δ^2 -Pyrrolin-4-onen siehe J.Davoll, J.Chem.Soc. 1953, 3802; siehe auch Lit.5 .

5) IR-Spektroskopie von Δ^2 -Pyrrolin-4-onen: H.Bauer, Chem.Ber. 104, 259 (1971).