

ZUR REAKTION VON CYCLOPROPENONEN MIT AZOMETHINEN V

REAKTIONEN VON DIPHENYLCYCLOPROPENON MIT

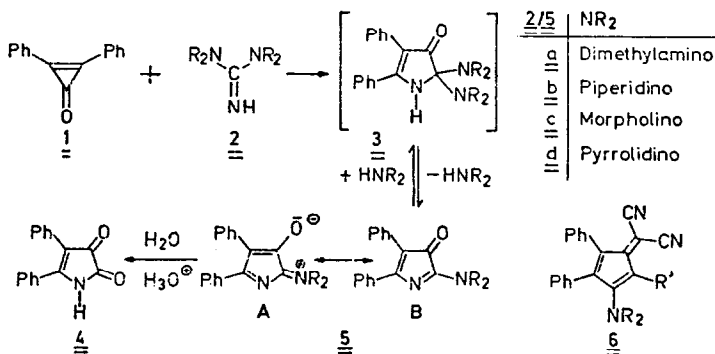
N.N.N'.N'-TETRAALKYLGUANIDINEN UND BENZAMIDINEN

Theophil Eicher, Fereydon Abdesaken, Günter Franke und Josef L. Weber

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg

(Received in Germany 2 September 1975; received in UK for publication 25 September 1975)

Diphenylcyclopropenon (1) reagiert mit Schiff-Basen (Aldiminen ¹⁾ und Ketiminen ²⁾ im Zuge einer (2+3)-Cycloaddition der C=N-Funktion an die C¹/C³-Bindung zu N-Alkyl- Δ^2 -pyrrolin-4-onen resp. deren Folgeprodukten. Wir fanden nun, daß sich auch die HN=C'-Gruppierung von N.N.N'.N'-Tetraalkylguanidinen 2 und Benzamidinen 7 in entsprechender Weise an Diphenylcyclopropenon anlagert. Die Guanidine 2a-c reagieren mit 1 (molares Verhältnis 1.5 : 1, siedendes Toluol oder Xylol, 1 - 2 h) zu tiefblauen, gutkristallisierten Produkten, für die (a) aus den analytischen und spektralen Daten (siehe Tab.) und (b) aus dem chemischen Verhalten die Konstitution 5 von 4.5-Diphenyl-2-amino-3-aza-cyclopentadienonen abzuleiten ist.



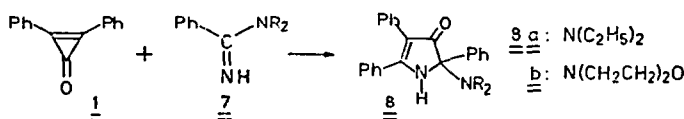
(a) Charakteristisch für die Verbindungen 5 sind Carbonylabsorptionen im IR-Bereich von 1660-1670 cm^{-1} , die gegenüber anderen Cyclopentadienonen ($\nu_{\text{C=O}} \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$) erheblich bathochrom versetzt sind. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dokumentieren Anisochronie der NR_2 -Gruppen durch die magnetische Nichtäquivalenz der Protonen in α -Stellung zum Aminstickstoff, die Elektronenspektren besitzen mit Absorptionen im Bereich von 340-350 nm sowie einer sehr breiten, extinktionsschwachen Vorbande bei $\sim 600 \text{ nm}$ weitgehende Ähnlichkeit mit dem Strukturtyp der 3-Amino-6.6-dicyanofulvene 6³⁾. Aufgrund dieser Kriterien erscheint es gerechtfertigt, die Produkte 5 als "Cyclomerocyanine" gemäß $5\text{A} \leftrightarrow 5\text{B}$ zu formulieren.

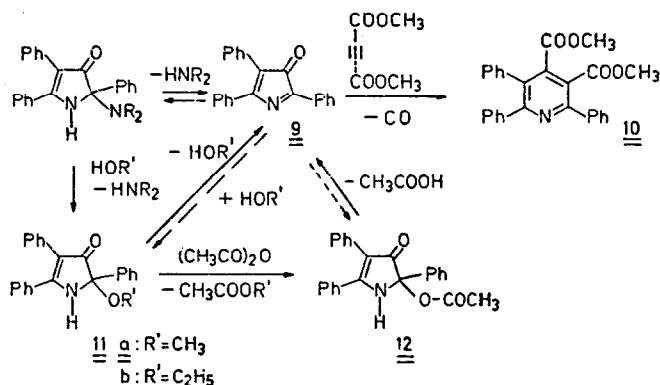
(b) Die 3-Azacyclopentadienone 5 sind im sauren Milieu wenig beständig. Schon bei der Chromatographie an SiO_2 mit wasserhaltigen Solventien tritt Hydrolyse zu Amin HNR_2 und dem strukturell gesicherten ⁴⁾ 2.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrrolin-4.5-dion (4) ein, in äthanolischer HCl erfolgt weitergehende ⁴⁾ Spaltung zu Desoxybenzoin, Oxalsäure und Ammoniak.

Die Dimethylaminoverbindung 5a ergibt mit überschüssigem Piperidin oder Pyrrolidin bei -150°C gelbe Lösungen, aus denen nach Auftauen und Abziehen der flüchtigen Bestandteile i.Vak. die Piperidin- resp. Pyrrolidinverbindungen 5b/d isoliert werden. Offenbar wird dabei die Dimethylaminogruppe - in Umkehrung der zur Bildung von 5 führenden Amineliminierung - über ein Gleichgewicht $3 \rightleftharpoons 5$ aus dem 3-Azacyclopentadienonsystem verdrängt.

Die Benzamide 7a/b reagieren mit 1 zu gelblichen 1:1-Addukten (molares Verhältnis 1:1, Äther, 2 h bei 20°C), denen aufgrund ihrer Spektraldaten (siehe Tab., insbesondere $\nu_{\text{C=O}}$ des vinylogenen Amidsystems ²⁾ bei $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$) die Struktur 8 von 5-Amino- Δ^2 -pyrrolin-4-onen zukommen muß.

Die Aminfunktion in 8a kann leicht gegen Alkoxygruppen oder Acetat ausgetauscht werden: so erhält man beim Versuch der Umkristallisation aus Alkoholen die 5-Alkoxy- Δ^2 -pyrrolin-4-one 11, beim Erhitzen in Acetanhydrid die 5-Acetoxyverbindung 12, die auch aus 11 mittels Acetanhydrid glatt gebildet wird.





Das gelbe Acetat 12 löst sich in CH_2Cl_2 mit tiefvioletter Farbe und zeigt dann im IR neben den struktureigenen Carbonylabsorptionen (1760 cm^{-1} (C=O-Ester), 1690 cm^{-1} (C=O des vinylogenen Amidsystems)) eine zusätzliche Carbonylbande bei 1720 cm^{-1} , im UV ein langwelliges Maximum bei 485 nm ($\log \epsilon = 3.04$) (z.Vgl. Tetraphenylcyclopentadienon : 487 nm ($\log \epsilon = 3.05$)). Dies indiziert, daß das Acetat 12 in Lösung mit dem 3-Aza-2.4.5-triphenyl-cyclopentadienon (9) im Gleichgewicht steht, und wird dadurch bestätigt, daß 12 durch Acetylendicarbonsäure-dimethylester glatt unter CO-Eliminierung in das Pyridinderivat 10 übergeführt wird. Da das gleiche Diels-Alder-Addukt auch aus 8 und 11 mittels Acetylendicarbonester entsteht, ist zu vermuten, daß die voranstehenden Austauschreaktionen von 8/11 durch primäre Eliminierung von $\text{HNR}_2/\text{R}'\text{OH}$ über das 3-Azacyclopentadienon 9 verlaufen. Die präparative Isolierung von 9 und die Darstellung anderer arylsubstituierter 3-Azacyclopentadienone ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen durch Sach- und Personalmittel zu Dank verbunden.

- 1) Th.Eicher und J.L.Weber, Tetrahedron Lett. 1973, 1541.
- 2) Th.Eicher und J.L.Weber, Tetrahedron Lett. 1974, 1381.
- 3) Th.Eicher und Th.Pfister, Tetrahedron Lett. 1972, 3969.
- 4) S.Ruhemann, J.Chem.Soc. 95, 984 (1909) ; 97, 462 (1910).

T A B E L L E Produkte 5 / 8 / 10 - 12

Nr.	Ausb. (%) Schmp. (°C)	IR (KBr, cm ⁻¹)	UV (CH ₃ CN, nm, log ε)	¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS _{int.} , τ)
<u>5a</u>	55 157-158 (Äthanol)	1670 (CO)	596 (3.45) 333 (4.18) 261 (4.19)	2.00-2.30 (m, 2H, Ph), 2.46-3.00 (m, 8H, Ph), 6.43, 6.58 (s, 3H, NCH ₃)
<u>5b</u>	69 157-158 (Äthanol)	1665 (CO)	605 (3.36) 337 (4.20) 263 (4.20)	2.00-2.26 (m, 2H, Ph), 2.46-2.93 (m, 8H, Ph), 5.66, 6.00 (m, 2H, α-Piperidin-CH ₂), 8.22 (m, 6H, β- und γ-Piperidin-CH ₂)
<u>5c</u>	47 156-157 (Äthanol)	1670 (CO)	595 (3.35) 338 (4.20) 262 (4.19)	1.98-2.30 (m, 2H, Ph), 2.50-2.93 (m, 8H, Ph), 5.43-5.80 (m, 2H, N-CH ₂), 5.80-6.37 (m, 6H, NCH ₂ und OCH ₂)
<u>5d</u>	51 155-156 (Äthanol)	1665 (CO)	587 (3.37) 334 (4.20) 262 (4.19)	1.93-2.26 (m, 2H, Ph), 2.45-2.87 (m, 8H, Ph), 6.00, 6.08 (m, 2H, α-Pyrrolidin-CH ₂), 7.97 (m, 4H, β-Pyrrolidin-CH ₂)
<u>8a</u>	87 165 (Zers.) (CH ₂ Cl ₂ /Äther 1:3)	3230 (NH) 1650 (CO)	368 (3.80) 238 (4.29)	2.20-3.00 (m, 15 H, Ph), 4.40 (s, 1H, NH), 7.28 (q, 4H, N-CH ₂ CH ₃), 8.92 (t, 6H, N-CH ₂ CH ₃)
<u>8b</u>	96 260-262 (CH ₂ Cl ₂ /Äther 1:3)	3250 (NH) 1650 (CO)	-----	2.18-2.85 (m, 15 H, Ph), 5.11-6.80 (m, 4H, N-CH ₂), 6.40-6.80 (m, 4H, O-CH ₂) ^x x) gemessen im Gemisch mit CF ₃ COOH 1:3
<u>10</u>	86 (aus <u>12</u>) 222-223 (Benzol)	1775, 1755 (CO-Ester)	303 (4.06) 247 (4.38)	2.14-2.88 (m, 15 H, Ph), 3.70, 3.59 (s, 3H, COOCH ₃)
<u>11a</u>	98 186 (Zers.) (Äthanol)	3230 (NH) 1710 (CO)	373 (4.16) 243 (4.77)	2.09-2.91 (m, 15 H, Ph), 5.58 (s, 1H, NH), 6.23 (q, 2H, O-CH ₂ CH ₃), 8.53 (t, 3H, O-CH ₂ CH ₃)
<u>12</u>	73 135 (Zers.) (Acetanhydrid)	3300 (NH) 1750 (CO-Ester) 1680 (CO-Ring)	-----	2.26-3.13 (m, 15 H, Ph), 7.74 (s, 1H, NH), 7.89 (s, 3H, OCOCH ₃)