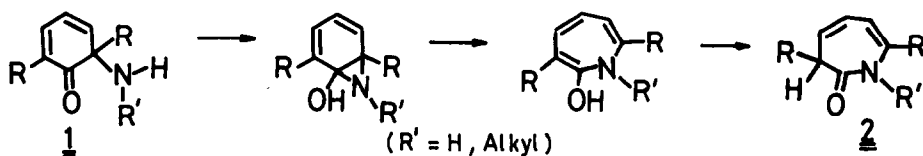


EIN NEUARTIGER ZUGANG ZUR CHINAMIN-REIHE DURCH AZA-ANALOGE ACYLOIN-UMLAGERUNG
 EINES 2,4-CYCLOHEXADIENIMINS ¹⁾

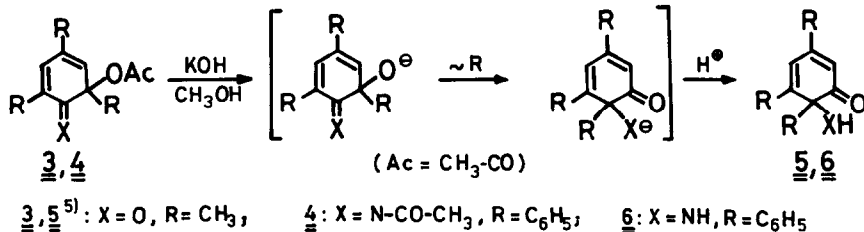
H.H. Eckhardt und H. Perst* unter Mitarbeit von M. Marsch
 Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Lahnberge, D 3550 Marburg

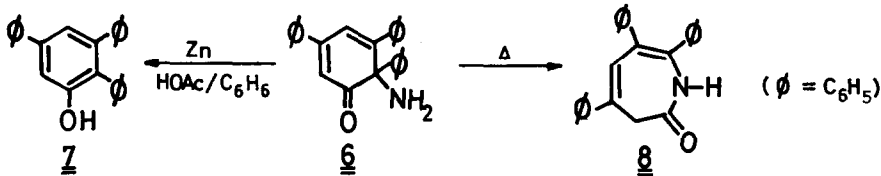
Summary: Treatment of 2,4-cyclohexadienimine 4 with base results in aza-analogous acyloin rearrangement to yield the 6-amino-2,4-cyclohexadienone 6, which in turn may be converted into the azeponone 8.

Linear konjugierte 6-Amino-cyclohexadienone ("o-Chinamine") sind nur mit tertiärer Aminogruppe als stabile Verbindungen isolierbar. ^{2, 3)} Entsprechende Derivate 1 mit sekundärer oder primärer Aminofunktion sind zwar wiederholt als Zwischenstufen der Synthese von Azepononen 2 formuliert, ³⁾ jedoch bisher in der monocyclischen Reihe ⁴⁾ weder synthetisiert noch direkt nachgewiesen worden.



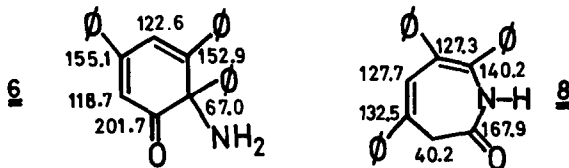
Wir konnten jetzt die erste monocyclische Verbindung des Typs 1 mit primärer Aminogruppe isolieren. Dazu haben wir die in der Chinol-Reihe -z.B. bei der Umwandlung des o-Chinolacetats 3 zum o-Chinol 5 - leicht ablaufende baseninduzierte Acyloin-Umlagerung ⁵⁾ auf ein 2,4-Cyclohexadienimin-Derivat übertragen. Die Umsetzung des 2,4,6-Triphenyl-cyclohexadienimins 4 ¹⁾ im alkalischen Medium (0.1 M KOH in Methanol) führt glatt (78% Ausb.) zum o-Chinamin 6 ^{6, 7)}, dessen Struktur durch spektroskopische Daten gesichert ist: 6 (gelbes Öl) - ¹H-NMR (in CDCl₃): δ 2.4 (breit, 2) NH₂; 6.28, 7.04 (AB-System, 2; J=1.5 Hz) Vinyl-H; 7.0-7.7 ppm (m, 15) Phenyl-H.- IR (KBr): 3150-3400/cm NH₂; 1660/cm C=O. Das Phenyl-Substitutionsmuster ergibt sich eindeutig aus der Reduktion von 6 mit Zink in Eisessig, wobei das bekannte 2,3,5-Triphenylphenol 7 ⁸⁾ quantitativ resultiert. Beim Erwärmen auf 80°C (lösungsmittelfrei oder in Benzol) lagert sich 6 vollständig in das Azeponin 8 um, dessen Konstitution spektroskopisch bewiesen





ist: 8 (farblose Kristalle, Fp = 169°C) - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3.47 (s, 2) CH_2 ; 6.76 (s, 1) Vinyl-H; 7.80 (breit, 1) NH; 6.8-7.7 ppm (m, 15) Phenyl-H.-
 IR (KBr): 3185/cm NH, 1670 und 1323-1336/cm C=O (Amid I und II), vgl.⁹⁾.

$^{13}\text{C-NMR}$ -Daten (in CDCl_3)^{a)}

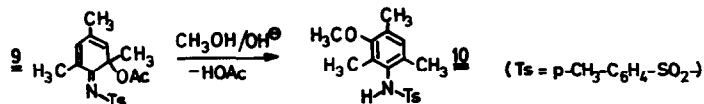


a) Zuordnungen mit Hilfe entkoppelter, selektiv entkoppelter, off resonance- und voll gekoppelter Spektren

Danksagung: Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

Literatur und Anmerkungen

1. Chemie der Cyclohexadienimine, 3. Mitteilung; 2. Mitteilung; H.H. Eckhardt und H. Perst, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2125.
2. V. Weißkopf und H. Perst, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1634; zit.Lit.
3. L.A. Paquette und W.C. Farley, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3595 (1967); zit.Lit. vgl. auch H.-D. Becker und K. Gustafsson, *J. Org. Chem.* **42**, 2966 (1977).
4. Bicyclische primäre o-Chinamine sind isolierbar;³⁾ vgl. J. Rigaudy, C. Igier und J. Barcelo, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1837. Dieselben Stabilitäts-Unterschiede zwischen bi- und monocyclischer Reihe sind von o-Chinolen bekannt.⁵⁾
5. A.J. Waring, *Advan. Alicycl. Chem.* **1**, 220 (1966), zit.Lit; zur Acyloin-Umlagerung vgl. auch A. Nishinaga, T. Itahara, T. Matsuura, S. Berger und A. Rieker, *Chem. Ber.* **109**, 1530 (1976), zit.Lit.
6. Zu klären ist noch, auf welcher Stufe der Umwandlung 4 \rightarrow 6 die Iminogruppe entacyliert wird.
7. Unter denselben Bedingungen liefert 9 nur das Aromatisierungsprodukt 10:



- vgl. R. Adams und L. Werbel, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5799 (1958), zit.Lit.
8. K. Dimroth und G. Laubert, *Angew. Chem.* **81**, 392 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, 370 (1969).
 9. E. Vogel, R. Erb, G. Lenz und A.A. Bothner-By, *Liebigs Ann. Chem.* **682**, 1 (1965); vgl. auch³⁾.

(Received in Germany 28 September 1979)