

Reaktionen mit Cyclopropenen, III¹⁾**tert-Butylamino-substituierte Aromaten durch Photocyclisierung von N-tert-Butyl(arylvinyl)keteniminen**

Günter Ege* und Karlheinz Gilbert

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 3. Januar 1979

Die durch Ringspaltung der Cyclopropene **1a–g** mit *tert*-Butylisocyanid erhaltenen *N-tert*-Butyl(arylvinyl)ketenimine **2a–g** cyclisieren beim Bestrahlen in einer Hexatrien-Cyclohexadien-Isomerisierung mit anschließender 1,7-Wasserstoffverschiebung zu den *tert*-butylamino-substituierten Aromaten **4a–f** und **4g'**.

Reactions with Cyclopropenes, III¹⁾**tert-Butylamino-Substituted Aromatic Compounds by Photocyclization of N-tert-Butyl(arylvinyl)ketene Imines**

N-tert-Butyl(arylvinyl)ketene imines **2a–g**, obtained by ring-cleavage of the cyclopropenes **1a–g** with *tert*-butyl isocyanide, cyclize on irradiation in a hexatriene-cyclohexadiene isomerisation with subsequent 1,7-hydrogen transfer to the *tert*-butylamino-substituted aromatic compounds **4a–f** and **4g'**.

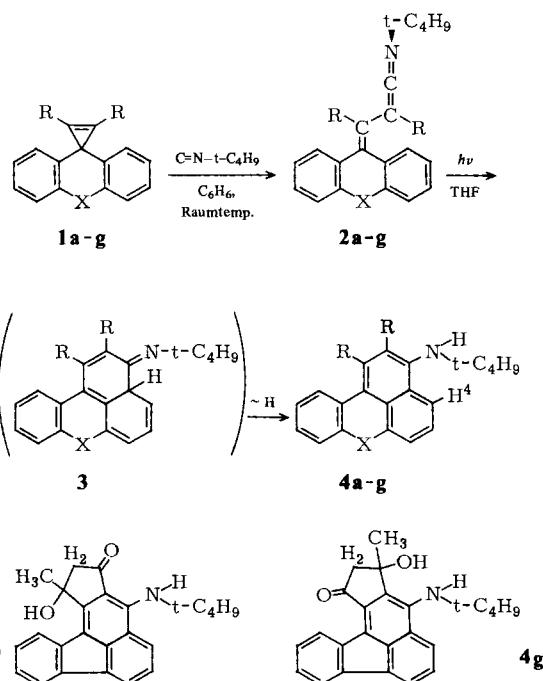
Aromatische und heteroaromatische Systeme sind aus benzoanellierten Hexatrienen in einer pericyclischen Reaktion sowohl photochemisch als auch auf thermischem Wege zugänglich. Während im ersten Fall die Aromatisierung durch oxidative Eliminierung von Wasserstoff erfolgt, findet sie thermisch unter Abspaltung stabiler Moleküle statt²⁾.

Die von uns kürzlich gefundenen arylsubstituierten Vinylketenimine¹⁾ beinhalten ein 1,3,5-Hexatriensystem, das sich aus einer aromatischen, einer olefinischen und der C=C-Doppelbindung des Ketenimins zusammensetzt.

In einer photochemisch erlaubten Hexatrien-Cyclohexadien-Isomerisierung – deren bekanntestes Beispiel die Stilbencyclisierung zu Dihydrophenanthren ist³⁾ – cyclisieren die (Arylvinyl)ketenimine **2a–g** zu den *tert*-butylamino-substituierten Aromaten **4a–f** und **4g'**. Die (Arylvinyl)ketenimine **2** werden aus den 3-arylstsubstituierten Cyclopropenen **1** durch Reaktion mit *tert*-Butylisocyanid gewonnen¹⁾ und als Rohprodukte durch Bestrahlen einer einproz. Tetrahydrofuranlösung cyclisiert. Nach säulenchromatographischer Auf trennung werden die aromatischen Systeme **4** in 11–63proz. Ausbeute (bez. auf eingesetztes Cyclopropen **1**) erhalten.

Die Bildung von **4** verläuft vermutlich über die dihydroaromatische Zwischenstufe **3⁴⁾**, die sich infolge der Anwesenheit der Iminogruppe in einer 1,7-Wasserstoffverschiebung zu **4** tautomerisiert. Somit bedarf es keiner Dehydrierung bzw. Eliminierung, um zum aromatischen System zu gelangen, und folglich bleibt die über das Isocyanid eingeführte *tert*-Butylamino-gruppe erhalten.

	X	R
a	Nullbrücke	CO_2CH_3
b	H, H	CO_2CH_3
c	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CO_2CH_3
d	CH_2-CH_2	CO_2CH_3
e	CO	CO_2CH_3
f	Nullbrücke	COC_6H_5
g	Nullbrücke	COCH_3



Die UV-, IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der cyclisierten Verbindungen **4a** – **f** befinden sich im Einklang mit den angegebenen Konstitutionen und sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Einen weiteren Hinweis für die Konstitution der Cyclen **4** liefert das Massenspektrum von **4a**. Hierin zeigt sich eine Methanolabspaltung infolge Cycloeliminierung, wie sie für *ortho*-ständige aromatische Aminocarbonsäureester charakteristisch ist (*ortho*-Effekt).

Bei der Photocyclisierung von **2g** erhielten wir nach säulenchromatographischer Aufarbeitung nicht das erwartete **4g**, sondern das pentacyclische System **4g'**, das aus **4g** durch eine intramolekulare Aldoladdition hervorgeht. Der Pentacyclus **4g'** kann aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gefolgt werden, aber nicht die Konstitutionsspezifität⁵⁾ der erfolgten Cycloaldoladdition. Die Alternativstruktur **4g''** scheidet jedoch aufgrund des IR-Spektrums aus, denn sie sollte eine dem 1-Indanon⁶⁾ vergleichbare Carbonylabsorption bei 1720 cm^{-1} zeigen. Die für **4g'** gefundene langwellige CO-Absorption bei 1640 cm^{-1} erklärt sich durch die 2-Ketoenamin-Struktur.

Von den in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen sind die Naphthalinsysteme **4b,c,d** farblos; die Fluoranthen **4a,f** und das Benzanthon **4e** sind intensiv gelb sowie der Pentacyclus **4g'** orange gefärbt. Alle Verbindungen fluoreszieren im langwirksigen UV-Licht: Die Naphthalinsysteme **4b,c,d** geben eine blaue Fluoreszenz, **4f** fluoresziert nur schwach gelb. Besonders auffallend ist die brillante Fluoreszenz, die beim Bestrahlen von **4a** gelbgrün, bei **4e** grünlichgelb (Kristalle) bzw. orange (Dichlormethanlösung) sowie bei **4g'** grünlich auftritt und die sich bei **4a** schon im Tageslicht andeutet.

Erwähnenswert ist die Tieffeldverschiebung eines aromatischen Protons (4-H, s. Formel) im $^1\text{H-NMR}$ der Cyclen **4**, die besonders deutlich bei den Naphthalinsystemen **4b,c,d** sowie beim Benzanthon **4e** mit $\delta = 8.3 - 8.7$ erkennbar ist. Sie ist auf die zu 4-H *peri*-ständige *tert*-

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Aromaten **4a – g'**

4	UV (CH ₂ Cl ₂) λ_{\max} [nm] (ϵ)	IR (KBr) [cm ⁻¹]		¹ H-NMR ^{a)} (δ , CDCl ₃ /TMS, 60 MHz)
		NH	CO	
a	381(8800) 310(8250) 276(29200) 240(37600)	3350	1725	1.20(s,9H,t-C ₄ H ₉) 3.90(s,3H,OCH ₃) 4.00(s,3H,OCH ₃)
				5.60(s,1H,NH) 7.2 – 8.3(m,7H,aromat.H)
b	349sh(5500) 321(7800) 264sh(21800) 239(43200)	3370	1740	1.17(s,9H,t-C ₄ H ₉)
			1720	3.48(s,3H,OCH ₃) 3.85(s,3H,OCH ₃)
				7.2 – 7.6(m,8H,aromat.H) 8.5 – 8.7(m,1H,4-H)
c	360(16100) 270sh(24500) 254(34400)	3370	1720	1.14(s,9H,t-C ₄ H ₉) 1.66(s,6H,C(CH ₃) ₂) 3.86(s,3H,OCH ₃) 3.90(s,3H,OCH ₃)
				4.98(s,1H,NH) 7.1 – 7.9(m,6H,aromat.H) 8.3 – 8.6(m,1H,4-H)
d	344(12300) 273sh(23700) 253(39800)	3360	1720	1.10(s,9H,t-C ₄ H ₉) 2.7 – 3.7(m,4H,CH ₂ CH ₂) 3.47(s,3H,OCH ₃) 3.83(s,3H,OCH ₃)
				5.13(s,1H,NH) 6.9 – 7.5(m,6H,aromat.H.) 8.4 – 8.6(m,1H,4-H)
e	426(11100) 323sh(6300) 310(25600)	3380	1740	1.18(s,9H,t-C ₄ H ₉)
			1675	3.90(s,6H,OCH ₃) 5.00(s,1H,NH)
				7.3 – 7.9(m,4H,aromat.H) 8.3 – 8.5(m,1H,4-H) 8.6 – 8.9(m,2H,6-8-H)
f	388(8300) 311(12300) 257(55300)	3340	1665	1.13(s,9H,t-C ₄ H ₉) 4.60(s,1H,NH) 6.9 – 8.4(m,17H,aromat.H)
g'	470sh(5700) 442(7000) 384(11300) 374(13500) 360(12800) 321sh(11700) 298(19400) 280(27200) 244(48000)	3280	1640	1.59(s,9H,t-C ₄ H ₉)
			1600	1.77(s,3H,CH ₃)
			1540	2.89(s,1H,OH)
				2.93(s,2H,CH ₂) 7.2 – 8.5(m,7H,aromat.H) 9.62(s,1H,NH)

^{a)} NH und OH stets austauschbar.

Butylaminogruppe zurückzuführen, wobei sich die von der Waals-Radien von 4-H und des *tert*-Butylaminorestes durchdringen. Das hat eine Entschirmung des Protons 4-H und somit dessen Tieffeldlage zur Folge⁷⁾. Diese Abstoßung und das daraus resultierende Verdrehen der *tert*-Butylaminogruppe erklären auch das Nichtzustandekommen einer Wasserstoffbrücke des NH mit den *ortho*-ständigen Carbonylsubstituenten, wie aus der IR-Absorption der Verbindungen **4a – f** bei 3340 – 3370 cm⁻¹ sowie der Lage des NH-Signals im ¹H-NMR-Spektrum im Bereich δ = 4.60 – 5.60 hervorgeht.

Die Verbindung **4e** (X = CO) zeigt im ¹H-NMR zusätzlich zwei aromatische Protonen (6- und 8-H) bei δ = 8.6 – 8.9, wobei die zu 6- und 8-H *ortho*-ständige Carbonylgruppe durch ihren Anisotropieeffekt diese Tieffeldverschiebung bewirkt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen, der BASF Aktiengesellschaft für Chemikalien, der Bayer AG für *tert*-Butylisocyanid sowie der Haarmann + Reimer GmbH für Dibenzosuberon.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Monoscop der Fa. Bock; nicht korrigiert. — Geräte: UV: Pye Unicam SP 800, IR: Beckman 4240, ¹H-NMR: Varian A 60 und EM 360, MS: Varian MAT SM 1. — Säulenchromatographie: Kieselgel (0.05–0.20) der Fa. Macharey & Nagel.

Tab. 2. Physikalische Daten der Aromaten 4

4	Bezeichnung	Ausb. [%], bez. auf 1]	Schmp. [°C] (umkrist. aus)	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
					C	H	N	
a	3-(<i>tert</i> -Butylamino)-1,2-fluoranthen-dicarbonsäure-dimethylester	32	137–138 (Ethanol)	C ₂₄ H ₂₃ NO ₄ (389.5)	Ber. Gef.	74.02 73.87	5.95 6.02	3.60 3.36
b	1-(<i>tert</i> -Butylamino)-4-phenyl-2,3-naphthalin-dicarbonsäure-dimethylester	63	103–104 (Ethanol)	C ₂₄ H ₂₅ NO ₄ (391.5)	Ber. Gef.	73.64 73.91	6.44 6.63	3.58 3.32
c	3-(<i>tert</i> -Butylamino)-7,7-dimethyl-7H-benz[<i>de</i>]-anthracen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester	33	140–142 (Ethanol)	C ₂₇ H ₂₉ NO ₄ (431.5)	Ber. Gef.	75.15 75.35	6.77 6.82	3.25 2.99
d	3-(<i>tert</i> -Butylamino)-7,8-dihydrobenzo[4,5]cyclohepta[1,2,3- <i>de</i>]naphthalin-1,2-dicarbonsäure-dimethylester	58	164–165 (Ethanol/ Benzol 10:1)	C ₂₆ H ₂₇ NO ₄ (417.5)	Ber. Gef.	74.80 74.89	6.52 6.41	3.35 3.17
e	3-(<i>tert</i> -Butylamino)-7-oxo-7H-benz[<i>de</i>]anthracen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester	20	192–195 (Ethanol/ Benzol 3:1)	C ₂₅ H ₂₃ NO ₅ (417.5)	Ber. Gef.	71.93 71.91	5.55 5.77	3.36 3.42
f	1,2-Dibenzoyl-3-(<i>tert</i> -butylamino)fluoranthen	49	178–180 (Ethanol/ Benzol 5:1)	C ₃₄ H ₂₇ NO ₂ (481.6)	Ber. Gef.	84.80 84.67	5.65 5.65	2.91 2.98
g'	4-(<i>tert</i> -Butylamino)-1,2-dihydro-1-hydroxy-1-methyl-3H-cyclopenta[<i>a</i>]-fluoranthen-3-on	11	205–207 (Diisopropyl- ether)	C ₂₄ H ₂₃ NO ₂ (357.5)	Ber. Gef.	80.64 80.59	6.49 6.47	3.92 3.76

Hochauflöstes Massenspektrum von **4a**:

Ber.	Gef.	Fehler [ppm]	
389.1627	389.1640	3.3	M ⁺
333.1001	333.1011	3.1	M ⁺ – C ₄ H ₈ (Isobuten)
301.0739	301.0740	0.5	M ⁺ – C ₄ H ₈ – CH ₃ OH
215.0735	215.0744	4.3	M ⁺ – C ₈ H ₁₄ O ₄

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Aromaten **4**: Die Lösung von 5.0 mmol **1**⁸⁾ in 30 ml wasserfreiem Benzol wird mit 5.0 mmol (0.42 g) *tert*-Butylisocyanid versetzt und bei Raumtemp. 3 Tage (im Fall von **1e** 6 Tage) im Dunkeln stehengelassen. Nach Verdampfen des Benzols wird das zurückbleibende Rohöl [Isolierung und Daten von **2a**–**d** siehe Lit.¹¹⁾; Rohprodukte von **e**–**g** zeigen im IR Keteniminbande bei 2060 cm^{–1}] in 600 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und die Lösung in einer Umlaufapparatur unter Magnetröhren und Eiskühlung sowie mit Stickstoff als Schutzgas mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Hanovia 450 Watt) 2–4 h bestrahlt (Quarzglas-Tauchschaft). Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Aufziehen des ölichen Rückstandes auf Kieselgel wird an 100 g Kieselgel mit Dichlormethan (**4a**,**c**,**f**) oder Petrolether 60–70°C/Ether (3:1) (**4b**,**d**,**e**,**g'**) chromatographiert. Nach Verdampfen des Laufmittels der fluoreszierenden Hauptfraktion wird der Rückstand umkristallisiert (Daten s. Tab. 2).

Literatur

- ¹⁾ II. Mitteil.: G. Ege und K. Gilbert, Angew. Chem. **91**, 62 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 67 (1979).
- ²⁾ Übersicht: J. C. Jutz, Top. Curr. Chem. **73**, 127 (1978).
- ³⁾ K. A. Muszkat und E. Fischer, J. Chem. Soc. B **1967**, 662.
- ⁴⁾ Ein 3 analoges monocyclisches, nicht mehr zur Tautomerie befähigtes 2,4-Dienonimin wurde kürzlich als thermisches Cyclisierungsprodukt von intermediär erhaltenen Dienylketeniminen beschrieben: H. H. Eckhardt und H. Perst, Angew. Chem. **90**, 497 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 465 (1978).
- ⁵⁾ Wir bevorzugen die Ausdrücke *konstitutionsspezifisch* bzw. *konstitutionsselektiv*^{5a)} gegenüber *regiospezifisch* bzw. *regioselektiv*^{5b)}, weil die Alternativen im Verhältnis der *Konstitutionsisomericie* zueinander stehen. In demselben Sinn werden in der Literatur die Begriffe *stereospezifisch* (-*selektiv*)^{5c)} bzw. deren Unterbegriffe *diastereospezifisch* (-*selektiv*)^{5c, d)} und *enantiospezifisch* (-*selektiv*)^{5d)} verwendet; vgl. hierzu auch den Begriff *konstituttop*^{5e)}.
- ^{5a)} G. Ege, K. Gilbert und H. Franz, Synthesis **1977**, 556; Lit.¹⁾; vgl. auch B. Giese und J. Meixner, Tetrahedron Lett. **1977**, 2779, insbesondere Zit.⁷⁾. — ^{5b)} A. Hassner, Acc. Chem. Res. **4**, 9 (1971). — ^{5c)} E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, S. 515ff., Verlag Chemie, Weinheim 1966. — ^{5d)} Y. Izumi, Angew. Chem. **83**, 956 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 871 (1971). — ^{5e)} G. Ege, Naturwissenschaften **1971**, 247.
- ⁶⁾ F. V. Brutcher jr. und N. Pearson, Chem. Ind. (London) **1957**, 1295.
- ⁷⁾ Vgl. den ähnlichen Effekt der *tert*-Butylgruppe auf die *ortho*-Protonen bei *tert*-Butylbenzol: F. A. Bovey, F. P. Hood, E. Pier und H. E. Wearer, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2060 (1965).
- ⁸⁾ Verbindung **1a**: G. Ege, Tetrahedron Lett. **1963**, 1667; **1b**: G. Ege und B. Hahn, Liebigs Ann. Chem. **763**, 39 (1972); B. Schrader, Chem. Ber. **104**, 941 (1971); **1c** und **1d**: K. Gilbert, geplante Dissertation, Univ. Heidelberg 1979; **1e**: J. C. Fleming und H. Shechter, J. Org. Chem. **34**, 3962 (1969); **1f** und **1g**: H. Dürr, W. Schmidt und R. Sergio, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 1132.

[1/79]