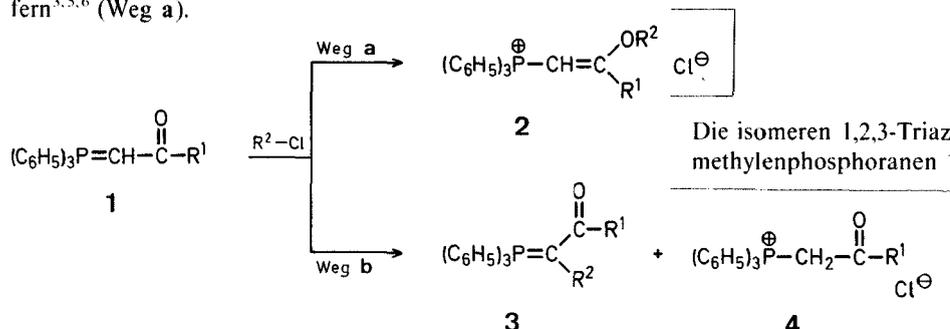


Untersuchungen an Diazo-Verbindungen und Aziden; XLI¹. Dicyanovinylierung von Acylmethylentriphenylphosphoranen

H. SCHUBERT, M. REGITZ*

Fachbereich Chemie der Universität, Paul Ehrlich-Straße, D-6750
Kaiserslautern

Zahlreiche Elektrophile wie etwa Carbonsäure-halogenide² oder β -Acylvinyl-halogenide³ reagieren mit Methylentriphenylphosphoranen unter Substitution am Methylene-C-Atom⁴. Weniger ausgeprägt ist dieses Verhalten bei Acylmethylentriphenylphosphoranen (**1**), mit denen die zuvor erwähnten Reagenzien bevorzugt unter *O*-Angriff Vinylphosphonium-salze vom Typ **2** liefern^{3,5,6} (Weg a).



R¹ = Alkyl, Aryl

R² = $-\text{C}(\text{O}-\text{R})$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O}-\text{R})$

Selbst wenn Substitution am Methylene-C-Atom stattfindet unter der Bildung von **3** (Weg b), geht naturgemäß die Hälfte des Eduktes in Form des Phosphoniumsalzes **4** verloren. Wir beschreiben im folgenden eine spezifische C-Vinylierung von **1**, bei der noch zusätzlich der Verlust von Acylmethylentriphenylphosphoran gemäß Weg b vermieden wird.

Als Vinylierungsreagenzien werden in erster Linie die Triazole **6** und **7** herangezogen, aber auch der α -Diazoimidsäure-ester **10**. Die beiden Heterocyklen erhält man nebeneinander aus 4-Methyl-1,2,3-triazol (**5**) nach dessen Metallierung mit Butyllithium und nachfolgender Umsetzung mit 1-Chloro-2,2-dicyanoethen (Chloromethylenmalodinitril). Beide Triazole differieren entscheidend in ihrem massenspektrometrischen Fragmentierungsverhalten: Der für **6** typische Peak M⁺ - 28 tritt bei **7** erwartungsgemäß nicht mehr auf.

Der Imidsäure-ester **10** entsteht bei der Reaktion von Methoxyacetylen mit 1-Azido-2,2-dicyanoethen (Azidomethylenmalodinitril) über das [3 + 2]-Cycloaddukt **9** bei nachfolgender Ringöffnung⁷. Auch wenn sich weder im kristallinen Zustand das Isomere **9** (I.R.) noch in Lösung ein Gleichgewicht **9** \rightleftharpoons **10** (¹H-N.M.R.) unmittelbar nachweisen läßt, muß das Triazol **9** als das eigentliche Vinylierungsreagenz angesehen werden.

Die isomeren 1,2,3-Triazole **6** und **7** reagieren mit den Acylmethylentriphenylphosphoranen **1a-g** bereits unter sehr milden Bedin-

gungen (Dichloromethan bei Raumtemperatur) glatt unter C-Vinylierung zu **12a-g**. Geht man vom nukleophilen Charakter des Methylene-C-Atoms von **1** aus, so scheint es plausibel, das Betain **11** als Zwischenstufe der Reaktion anzusehen. Unter diesem Aspekt wird es verständlich, daß **1g** vergleichsweise langsam, **1c** dagegen sehr rasch vinyliert wird; hierbei ist es belanglos, welches der beiden Triazol-Isomeren eingesetzt wird.

Völlig analog erfolgt die Vinylierung mit dem α -Diazoimidsäure-ester **10** bzw. dessen Cycloisomere **9**, wie modellhaft an der Reaktion **1b** \rightarrow **12b** aufgezeigt wurde; das gleichzeitig gebildete 4-Methoxy-1,2,3-triazol kann isoliert werden. Die gleiche Vinylierungsreaktion läßt sich auch mit Chloromethylenmalodinitril ausführen; allerdings geht dann gemäß der Reaktion **1** \rightarrow **3** + **4** wieder die Hälfte des Acylmethylentriphenylphosphorans als Acetyltriphenylphosphonium-chlorid verloren.

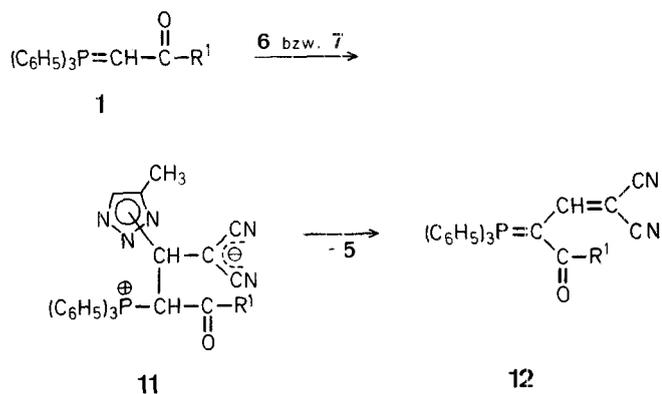
Tabelle. 1-Acyl-3,3-dicyano-2-propen-1-ylidetriphenylphosphorane (**12**) [Acyl-(2,2-dicyanovinyl)-methyltriphenylphosphorane]

12	Ausbeute an 12 ^a [%]		F (Zers.) [°C] (Farbe)	Summenformel ^{b,c}	I.R. (KBr) ν [cm ⁻¹]	¹ H-N.M.R. (CDCl ₃ /TMS) δ [ppm]	
	mit 6	mit 7			C=O/C=C- Bereich	CH (³ J _{P,H} [Hz])	weitere Signale
a	73 (4)	85 (4)	227° (bläugelb)	C ₂₄ H ₁₇ N ₂ OP (380.4)	1530, 1612	6.63 (18.7)	7.4–7.9 (m, 15H); 10.64 (d, ³ J _{P,H} = 24.8 Hz, 1H)
b	86 (3)	75 (3)	223° (bläugelb)	C ₂₅ H ₁₉ N ₂ OP (394.5)	1531, 1547, 1579	6.71 (18.3)	2.38 (s, 3H); 7.4–7.75 (m, 15H)
c	79 (1)	87 (3)	217° (bläugelb)	C ₂₅ H ₁₉ N ₂ O ₂ P (410.4)	1547, 1660, 1698	6.30 (19.2)	3.59 (s, 3H); 7.5–7.87 (m, 15H)
d	—	30 (3)	208–209° (orange)	C ₂₈ H ₁₉ N ₂ O ₂ P (446.5)	1527, 1600	6.78 (18.2)	6.42–6.52 (m, 1H); 7.07 (d, ³ J _{P,H} = 3.3 Hz, 1H); 7.4–7.87 (m, 16H)
e	63 (4)	64 (4)	192° (gelborange)	C ₃₀ H ₂₁ N ₂ OP·0.5CHCl ₃ (516.2)	1535, 1592	6.82 (18.5)	7.4–7.85 (m, 20H)
f	—	70 (3)	203–204° (gelborange)	C ₃₁ H ₂₃ N ₂ O ₂ P (486.5)	1524, 1590	6.81 (18.2)	3.83 (s, 3H); 6.9–7.9 (m, 19H)
g	—	62 (120)	201° (orangerot)	C ₃₀ H ₂₀ N ₃ O ₃ P (501.5)	1520, 1530, 1580	6.83 (16.2)	7.5–8.3 (m, 19H)

^a Die Ausbeuten sind nicht optimiert.

^b Alle Verbindungen bis auf **12e** werden 5 h bei 110°C/0.2 torr getrocknet; Produkt **12e** wird bei 20°C/0.2 torr getrocknet und kristallisiert mit Chloroform.

^c Die Mikroanalysen zeigten die folgenden maximalen Abweichungen von den berechneten Werten: C, ±0.5; H, ±0.2; N, ±0.2.



1, 11, 12	a	b	c	d	e	f	g
R ¹	H	CH ₃	OCH ₃				

1- und 2-(2,2-Dicyanovinyl)-5- bzw. 4-methyl-1,2,3-triazol (**6** und **7**):

Zu der Lösung von 4-Methyl-1,2,3-triazol⁸ (**5**; 3.32 g, 40 mmol) in wasserfreiem Benzol (130 ml) läßt man innerhalb 10 min unter Rühren die Lösung von Butyllithium in Hexan (15%ig, 28 ml) tropfen, wobei leichte Erwärmung eintritt (40–45°C). Nach weiteren 10 min kühlt man ab (20°C), läßt innerhalb 20 min Chloromethylenmalodinitril (1-Chloro-2,2-dicyanoethen^{9,10}; 4.96 g, 44 mmol) in Benzol (40 ml) zutropfen, filtriert nach weiteren 20 min und wäscht den Filtrerrückstand mit Benzol (50 ml).

Das rote Filtrat wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand zweimal aus Chloroform/Ether (jeweils 25 ml) umkristallisiert; Ausbeute: 2.85 g (45%) gelbbraunes **6**; F: 111–112°C (Zers.).

C₇H₅N₅ ber. C 52.83 H 3.17 N 43.44
(159.2) gef. 52.6 3.26 43.2

M.S. (70 eV): $m/e = 159$ (M⁺, 4); 131 (M⁺ – 28, 24); 104 (100).

I.R. (KBr): $\nu = 3145$; 3110; 3060; 2970; 2240; 1650; 1573 cm⁻¹.

¹H-N.M.R. (CDCl₃/TMS): $\delta = 2.44$ (s, 3H); 8.37 (s, 1H); 8.53 ppm (s, 1H).

Der Filtrerrückstand wird mit Ether (500 ml)/Dichloromethan (50 ml) ausgekocht (15 min) und das Gemisch filtriert. Das Filtrat wird mit den Mutterlaugen von **6** vereinigt und im Vakuum eingedampft. Geringe Beimengungen von nicht umgesetztem **5** werden durch Aufkochen mit Ether (20 ml) und Kühlen (–30°C) entfernt und das so gereinigte Produkt **7** im rotierenden Kugelrohr sublimiert (140–150°C/0.005 torr); Ausbeute an bläugelbem **7**: 1.40 g (22%); F: 102°C.

C₇H₅N₅ ber. C 52.83 H 3.17 N 43.44
(159.2) gef. 52.5 3.16 43.5

M.S. (70 eV): $m/e = 160$ (M⁺ + 1, 11); 42 (100).

I.R. (KBr): $\nu = 3123$; 3060; 2943; 2236; 1620; 1438; 1370; 1340 cm⁻¹.

¹H-N.M.R. (CDCl₃/TMS): $\delta = 2.47$ (s, 3H); 7.83 (s, 1H); 8.10 ppm (s, 1H).

Methyl-*a*-diaz-*N*-(2,2-dicyanovinyl)-acetimidat (**10**):

Zu einer Suspension von Natriumazid (3.90 g, 60 mmol) in wasserfreiem Acetonitril (10 ml) läßt man bei 0°C unter Rühren eine Lösung von Chloromethylenmalodinitril (1-Chloro-2,2-dicyanoethen^{9,10}; 6.75 g, 60 mmol) in Acetonitril (20 ml) tropfen. Man rührt das Gemisch noch 1 h bei 0°C und gibt dann eine Lösung von Methoxyacetylen (**8**; 3.36 g, 60 mmol) in Acetonitril (20 ml) hinzu. Nach 13 d bei 0°C und 3 d bei 20°C wird filtriert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird in warmem Chloroform (100 ml) aufgenommen, unter Rühren mit Ether (400 ml) versetzt und abgesaugt. Das Filtrat wird erneut im Vakuum eingedampft, der Rückstand nacheinander mit Ether (900 bzw. 500 ml) ausgekocht und filtriert. Aus den vereinigten Filtraten erhält man nach erneutem Eindampfen, Aufnehmen des Rückstandes in Chloroform (30 ml), Zugabe von Ether (30 ml), Anreiben und Kühlen (–15°C) das braunrote Produkt **10**; Ausbeute: 2.17 g (21%); F: 118–119°C (Zers.).

C₇H₅N₅O ber. C 48.00 H 2.88 N 39.99
(175.2) gef. 48.0 3.10 40.4

I.R. (KBr): $\nu = 3100$; 2245; 2230; 2130; 1510; 1500 cm⁻¹.

¹H-N.M.R. (CDCl₃/TMS): $\delta = 4.02$ (s, 3H); 5.08 (s, 1H); 7.77 ppm (s, 1H).

1-Acyl-3,3-dicyano-2-propen-1-ylidetriphenylphosphorane (12); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung eines Acylmethyltriphenylphosphorans **1** (2 mmol) in wasserfreiem Dichloromethan (5 ml) gibt man unter Rühren bei Raumtemperatur das fein gepulverte Vinyl-1,2,3-triazol **6** bzw. **7** (0.32 g, 2 mmol) und dampft das Gemisch nach den in der Tabelle angegebenen Reaktionszeiten im Vakuum ein. Der Rückstand wird in wenig Chloroform gelöst und nach Maßgabe der Kristallisation mit Ether versetzt (Anreiben und Kühlen); lediglich **12d** wird aus Ethylacetat umkristallisiert. Weitere Informationen s. Tabelle.

1-Acetyl-3,3-dicyano-2-propen-1-ylidetriphenylphosphoran (12b):

Methode A, aus **1b** und **10**: Zu einer Lösung von 2-Oxopropylidetriphenylphosphoran (**1b**; 0.64 g, 2 mmol) in wasserfreiem Dichloromethan (5 ml) gibt man unter Rühren Methyl- α -diazo-*N*-(2,2-dicyanovinyl)-acetimidat (**10**; 0.35 g, 2 mmol) und dampft nach 3 h das Gemisch im Vakuum ein. Der Rückstand wird an Kieselgel (Woelm 0.05-0.2 mm; 100 g) mit Chloroform/Ether (3:2; 1100 ml, Säule: 60 \times 2.4 cm) chromatographiert; Ausbeute: 0.42 g (54%) **12b**, F: 223 °C (Zers.), sowie 0.12 g (60%) blaßgelbes 4-Methoxy-1,2,3-triazol, F: 66-67 °C (aus Pentan).

C ₃ H ₅ N ₃ O	ber.	C 36.36	H 5.09	N 42.41
(99.1)	gef.	35.7	5.08	42.1

I.R. (KBr): ν = 3165; 3125; 3004; 2900; 1568; 1546; 1350 cm⁻¹.

¹H-N.M.R. (CDCl₃/TMS): δ = 4.02 (s, 3H); 7.24 (s, 1H); 11.92 (s, 1H).

Methode B, aus **1b** und Chloromethylenmalodinitril: Zu einer Lösung von 2-Oxopropylidetriphenylphosphoran (**1b**; 3.18 g, 10 mmol) in wasserfreiem Dichloromethan (10 ml) läßt man bei 0 °C unter Rühren eine Lösung von Chloromethylenmalodinitril^{9,10} (0.57 g, 5 mmol) in Dichloromethan (10 ml) tropfen, rührt das Gemisch dann noch 90 min bei Raumtemperatur und dampft es im Vakuum ein. Der Rückstand enthält neben **12b** erwartungsgemäß 2-Oxopropyltri-phenylphosphonium-chlorid⁶ (**4**, R¹ = CH₃; ¹H-N.M.R.-spektroskopisch nachweisbar) und wird an Kieselgel (Woelm 0.05-0.2 mm, 300 g) mit Chloroform/Ether (7:3, 1500 ml, Säule: 120 \times 3 cm) chromatographiert; Ausbeute an **12b**: 1.20 g (61%); F: 223 °C (Zers.).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Eingang: 8. Mai 1981
(geänderte Fassung: 29. Juni 1981)

* Korrespondenz-Adresse.

¹ Teil XL: G. Maas, O. Ganster, M. Regitz, B. Eistert, *Chem. Ber.* **114**, im Druck (1981).

² H. J. Bestmann, B. Arnason, *Chem. Ber.* **95**, 1513 (1962).

³ E. Werner, E. Zbiral, *Angew. Chem.* **79**, 899 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6**, 877 (1967).

⁴ Zusammenfassung: H. J. Bestmann, R. Zimmermann, *Fortschr. Chem. Forsch.* **20**, 1 (1971).

⁵ T. D. Gough, S. Trippett, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2333.

⁶ F. Ramirez, S. Dershowitz, *J. Org. Chem.* **22**, 41 (1957).

⁷ M. Regitz, *Diazoalkane*, 1. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1977, p. 216ff.

⁸ L. Birkofer, P. Wegner, *Chem. Ber.* **100**, 3492 (1967).

⁹ K. Friedrich, *Angew. Chem.* **79**, 980 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6**, 959 (1967).

¹⁰ A. C. Josey, C. L. Dickinson, K. C. Dewhirst, B. C. McKusick, *J. Org. Chem.* **32**, 1941 (1967).

¹¹ E. R. H. Jones, G. Eglington, M. C. Whiting, B. L. Shaw, *Org. Synth. Coll. Vol.* **IV**, 404 (1963).