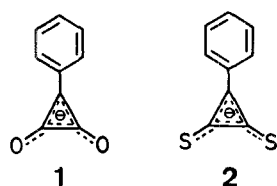


Neue Pseudooxokohlenstoff-Anionen¹ der Phenyl-dreiecksäure-Reihe

Andreas LANDAU, Guido OFFERMANN, Gunther SEITZ*

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Philipps-Universität Marburg/Lahn, Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Ersetzt man die Sauerstoff-Atome im Phenylhydroxycyclopropenon-Anion **1**^{2,3}, auch als Phenyldreiecksäure-Anion (phenyldeltic acid anion) zu bezeichnen, partiell oder ganz durch andere funktionelle Gruppen $Y = S, Se, =C(CN)_2, =N-CN$ oder $=P-CN$, so kommt man zu Pseudooxokohlenstoff-Anionen⁴ der Phenyldreiecksäure-Reihe mit ähnlich interessanten Eigenschaften. Neben einigen gemischt substituierten Vertretern dieser Serie^{5,6}, ist insbesondere der phenyl-substituierte Thioxokohlenstoff **2** gut charakterisiert^{6,7}.

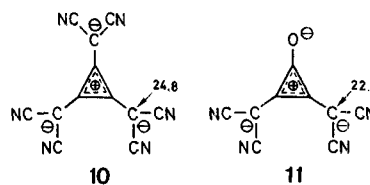
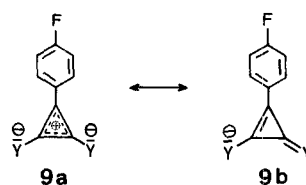


Wir berichten hier über neue Pseudooxokohlenstoff-Anionen der Phenyldreiecksäure-Reihe mit Cyanoimino- bzw. Dicyanomethylen-Funktionen.

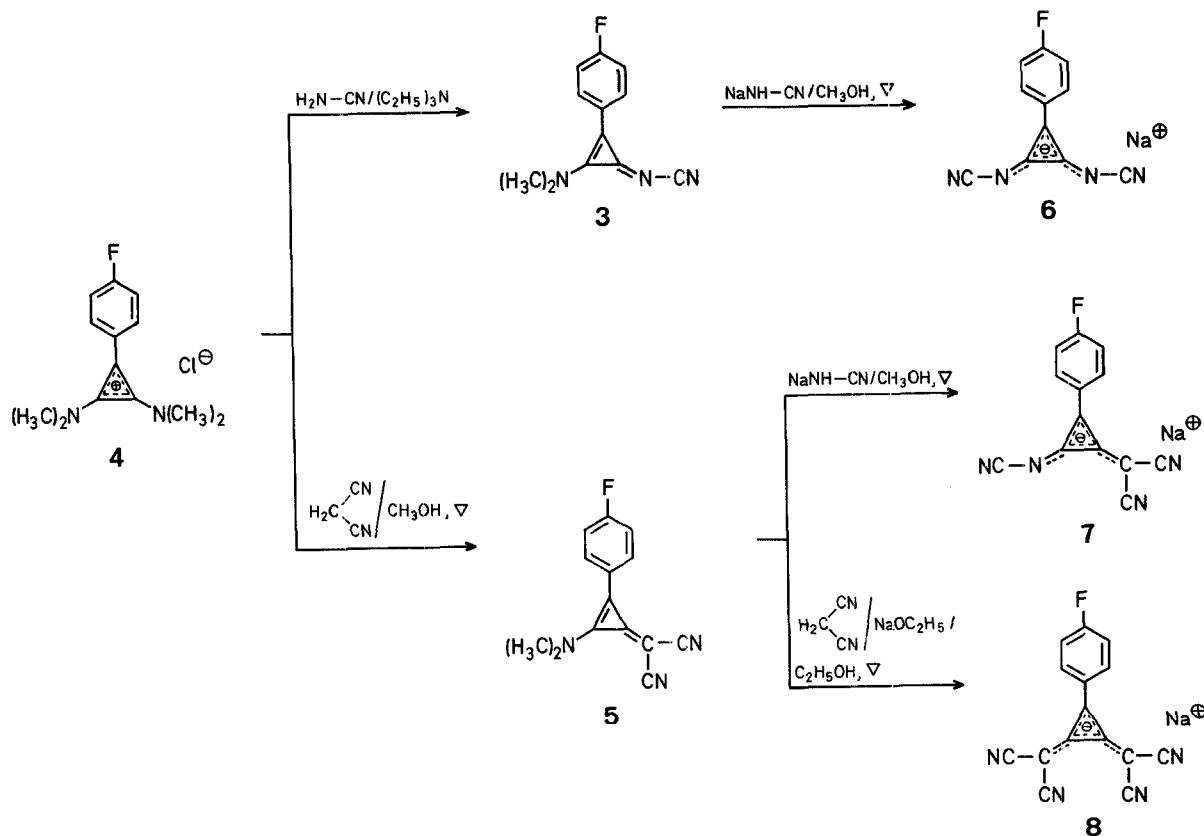
Als Edukt erwies sich wie zur Synthese von **2** auch hier das aus Trichloro-4-fluorophenylcyclopropen⁸ und *N,N*-Dimethyltrimethylsilylamin unter milden Reaktionsbedingungen⁹ leicht zugängliche Vinamidiniumsalz **4** als besonders geeignet, da es nucleophilen Austauschreaktionen leicht zugänglich ist^{6,7}. Setzt man das Salz **4** in Gegenwart von Triethylamin mit Cyanamid oder Malononitril in Dichlormethan um, so gelangt man in brauchbaren Ausbeuten zu

den „push-pull“-substituierten Cyclopropen-Derivaten **3** und **5**. Beide Neutralverbindungen **3** und **5** besitzen in der Dimethylamino-Funktion eine sehr gute Fluchtgruppe, die unter drastischeren Reaktionsbedingungen ebenfalls nucleophil verdrängt werden kann. Dies gelingt mit Natrium-cyanamid durch Erhitzen mit äquimolaren Mengen **3** oder **5** in methanolischer Lösung. Dabei entstehen das neue, symmetrisch substituierte Iminokohlenstoff-Anion **6** sowie das gemischt substituierte Pseudooxokohlenstoff-Anion **7**. Das Cyclopropen **5** läßt sich in ethanolischer Lösung mit Malononitril in Gegenwart von Natrium-ethoxid in das Pseudooxokohlenstoff-Anion **8** überführen.

Wie in den Grenzformeln **9a** und **9b** [$Y = =C(CN)_2, =N-CN$] angedeutet, dürfte die Ausbildung von Cyclopropenium-Strukturen im Sinne von **9a** mit aromatischen 3C-2 π -Hückel-Systemen nicht unwesentlich zur Stabilisierung der neuen Anionen **6**, **7** und **8** beitragen und zugleich die extreme Hochfeld-Verschiebung der Signale für die exocyclischen Methylen-C-Atome im ¹³C-N.M.R.-Spektrum von **7** und **8** erklären, die bei $\delta = 33.5$ ppm bzw. $\delta = 32.8$ ppm registriert werden. Ähnliche Phänomene beobachtet man bei den C₃-



$Y = =C(CN)_2, =N-CN$



Pseudookohlenstoff-Dianionen **10**¹⁰ und **11**¹¹, für die entsprechende Signale bei $\delta = 24.8$ ppm bzw. $\delta = 22.5$ ppm registriert werden. Die Tatsache, daß sowohl im Anion **7** als auch in **8** die Nitril-C-Atome der Dicyanomethylen-Gruppe bei unterschiedlicher Feldstärke zur Resonanz kommen, weist darauf hin, daß die semicyclische C—C-Bindung erheblichen Doppelbindungscharakter besitzt, so daß auch Grenzformel **9b** am Grundzustand der neuen Anionen wesentlich beteiligt sein muß.

3-Cyanoimino-2-(4-fluorophenyl)-1-dimethylaminocyclopropan (3):

Zu einer Suspension von Vinamidiniumsalz **4**⁶ (2.0 g, 8 mmol) und Cyanamid (0.34 g, 8 mmol) in trockenem Dichloromethan (40 ml) läßt man bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von Triethylamin (1.6 g, 16 mmol) in trockenem Dichloromethan (40 ml) tropfen. Anschließend wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit Wasser (100 ml), trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase mit Dichloromethan (2 × 60 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotavapor erhält man ein braunes, kristallines Rohprodukt, das nach Umkristallisation aus Wasser oder Ethylacetat in Form farbloser Kristalle anfällt; Ausbeute: 1.2 g (70%); F: 130°C.

$C_{12}H_{10}FN_3$ ber. C 66.97 H 4.68 N 9.52
(215.2) gef. 66.73 4.73 19.67

M.S.: $m/e = 215$ (28%, M^+).

I.R. (KBr): $\nu = 3070, 2930, 2170, 1910, 1580, 1450, 1230, 845\text{ cm}^{-1}$.

U.V. (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 306\text{ nm}$ (4.31).

¹H-N.M.R. ($CDCl_3/TMS_{int}$): $\delta = 3.35$ (s, 3H); 3.43 (s, 3H); 6.9–7.7 ppm (m, 4H).

3-Dicyanomethylen-2-(4-fluorophenyl)-1-dimethylaminocyclopropan (5):

Zu einer Suspension von Vinamidiniumsalz **4**⁶ (2.0 g, 8 mmol) und Malononitril (0.53 g, 8 mmol) in trockenem Dichloromethan (40 ml) läßt man bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von Triethylamin (0.8 g, 8 mmol) in trockenem Dichloromethan (40 ml) tropfen. Anschließend wird 1 h gerührt. Nach Zugabe von Wasser (100 ml) wird aufgearbeitet wie bei **3** beschrieben; Ausbeute: 1.4 g (74%); F: 180°C (Ethanol).

$C_{14}H_{10}FN_3$ ber. C 70.28 H 4.21 N 17.56
(239.3) gef. 70.14 4.33 17.53

M.S.: $m/e = 239$ (75%, M^+).

I.R. (KBr): $\nu = 3080, 2940, 2200, 2180, 1910, 1600, 1550, 1510, 1440, 1230, 1160, 840\text{ cm}^{-1}$.

U.V. (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 252$ (4.17); 336 nm (4.34).

¹H-N.M.R. (Aceton- d_6/TMS_{int}): $\delta = 3.41$ (s, 3H); 3.57 (s, 3H); 7.18–7.95 ppm (m, 4H).

Herstellung der Salze **6** und **7**:

Eine Lösung vom Cyclopropan-Derivat **3** bzw. **5** (2 mmol) in trockenem Methanol (20 ml) wird mit Natrium-cyanamid (0.13 g, 2 mmol) versetzt. Zunächst rührt man 30 min bei Raumtemperatur, dann erhitzt man 30 min unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus acetonischer Lösung durch Zusatz von Petrolether ausgefällt.

Natrium-1,2-bis[cyanoimino]-3-(4-fluorophenyl)-cyclopropanid (6); Ausbeute: 0.42 g (86%); F: > 300°C (farbloses Pulver)

$Na[C_{11}H_4FN_4] \cdot 0.5H_2O$ ber. C 54.33 H 2.07 N 23.04
(243.2) gef. 54.25 2.22 23.18

I.R. (KBr): $\nu = 2190, 1875, 1610, 1495, 1440, 1410, 1240, 1160, 840\text{ cm}^{-1}$.

U.V. (Methanol): $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 241$ (4.32), 307 nm (4.27).

¹³C-N.M.R. (Methanol- d_4 , Referenz: $\delta = 49.0$): $\delta = 117.5$ (d, C-3/5, $^2J_{CCF} = 22.6$ Hz); 121.2 (d, C-1, $^4J_{CCCCF} = 3.5$ Hz); 122.5^a (s, N—CN); 123.7^a (s, C-1'); 134.5 (d, C-2/6, $^3J_{CCCF} = 8.8$ Hz); 146.1 (s, C-2'/3'); 165.3 ppm (d, C-4, $^1J_{CF} = 251.6$ Hz).

Natrium-1-cyanoimino-2-dicyanomethylen-3-(4-fluorophenyl)-cyclopropanid (7); Ausbeute: 0.47 g (82%); F: > 300°C (farbloses Pulver).

$Na[C_{13}H_4FN_4] \cdot 1.5H_2O$ ber. C 54.74 H 2.47 N 19.64
(285.2) gef. 54.21 2.48 19.80

I.R. (KBr): $\nu = 2220, 2190, 1870, 1605, 1470, 1420, 1300, 1235, 1155, 835\text{ cm}^{-1}$.

U.V. (Methanol): $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 233$ (4.32), 259 (4.39), 334 nm (4.30).

¹³C-N.M.R. (Methanol- d_4 , Referenz: $\delta = 49.0$): $\delta = 33.5$ [s, C(CN)₂]; 117.6 (d, C-3/5, $^2J_{CCF} = 22.6$ Hz); 119.5^a (s, N—CN); 119.9^a (s, C—CN); 121.3^a (s, C—CN); 121.6 (d, C-1, $^4J_{CCCCF} = 3.4$ Hz); 123.3^a (s, C-1'); 134.1 (d, C-2/6, $^3J_{CCCF} = 9.1$ Hz); 139.9 [s, C—C(CN)₂]; 145.5 (s, C—NCN); 165.4 ppm (d, C-4, $^1J_{CF} = 252.1$ Hz).

Natrium-1,2-bis[dicyanomethylen]-3-(4-fluorophenyl)-cyclopropanid (8):

Zu einer Suspension von Verbindung **5** (0.47 g, 2 mmol) und Malononitril (0.13 g, 2 mmol) in trockenem Ethanol (20 ml) läßt man unter Rühren eine 0.2 molare ethanolische Natrium-ethoxid-Lösung (10 ml) tropfen. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wird weitere 30 min unter Rückfluß erhitzt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert; Ausbeute: 0.5 g (81%); F: > 300°C (farbloses Pulver).

$Na[C_{15}H_4FN_4] \cdot 1.5H_2O$ ber. C 58.26 H 2.28 N 18.12
(309.2) gef. 57.73 2.37 18.09

I.R. (KBr): $\nu = 2220, 2190, 1860, 1680, 1600, 1465, 1420, 1295, 1225, 1150, 935\text{ cm}^{-1}$.

U.V. (Methanol): $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 240$ (4.19), 282 (4.53), 352 nm (4.32).

¹³C-N.M.R. (DMSO- d_6 , Referenz: $\delta = 39.5$): $\delta = 32.8$ [s, C(CN)₂]; 116.5^a (s, C-1'); 117.1 (d, C-3/5, $^2J_{CCF} = 22.6$ Hz); 117.9^a (s, C—CN); 119.5^a (s, C—CN); 120.5 (d, C-1, $^4J_{CCCCF} = 3.1$ Hz); 132.3 (d, C-2/6, $^3J_{CCCF} = 9.8$ Hz); 135.4 (s, C-2'/3'); 163.3 ppm (d, C-4, $^1J_{CF} = 250.9$ Hz).

^a Zuordnung nicht gesichert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung, der Farbwerke Hoechst AG und der Bayer AG für großzügige Chemikalienspenden.

Eingang: 19. Dezember 1983

* Korrespondenz-Adresse.

¹ Neuere Zusammenfassung:

R. West, *Isr. J. Chem.* **20**, 300 (1980).

G. Seitz, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **28**, 804 (1980).

A. H. Schmidt, *Synthesis* **1980**, 961; sowie *Chem. Unserer Zeit* **16**, 57 (1982).

R. West, *Oxocarbons*, Academic Press, New York, 1980.

² D. G. Farnum, P. E. Thurston, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4206 (1964).

³ E. Patton, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8703 (1973); und dort zitierte Literatur.

J. S. Chickos, E. Patton, R. West, *J. Org. Chem.* **39**, 1647 (1974).

⁴ Zur Namensgebung vgl.: A. J. Fatiadi, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2586 (1978); *J. Org. Chem.* **45**, 1338 (1980).

⁵ G. Seitz, G. Kaiser, *Chem.-Ztg.* **105**, 60 (1981).

⁶ G. Seitz et al., *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1409.

G. Arndt, G. Seitz, T. Kämpchen, *Chem. Ber.* **114**, 660 (1981).

⁷ G. Arndt, G. Seitz, *Synthesis* **1976**, 692.

⁸ R. West, D. C. Zecher, S. W. Tobey, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 168 (1970).

⁹ Anwendung des Reaktionsprinzips:

R. Weiss, K. Schlöter, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3491.

vgl. auch M. T. Wu, D. Taub, A. A. Patchett, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2405, sowie Lit.⁷.

¹⁰ Vgl. T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 610 (1976).

G. Seitz et al., *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 582.

T. A. Blinka, R. West, *Tetrahedron Lett.* **24**, 1567 (1983).

J. Klein, *Tetrahedron* **39**, 2733 (1983).

¹¹ B. Gerech, G. Offermann, G. Seitz, *Chem.-Ztg.* **106**, 185 (1982).