

ZUR REAKTIONSWEISE VON CYCLOPROPENONEN

MIT CYANMETHYLENPHOSPHORANEN

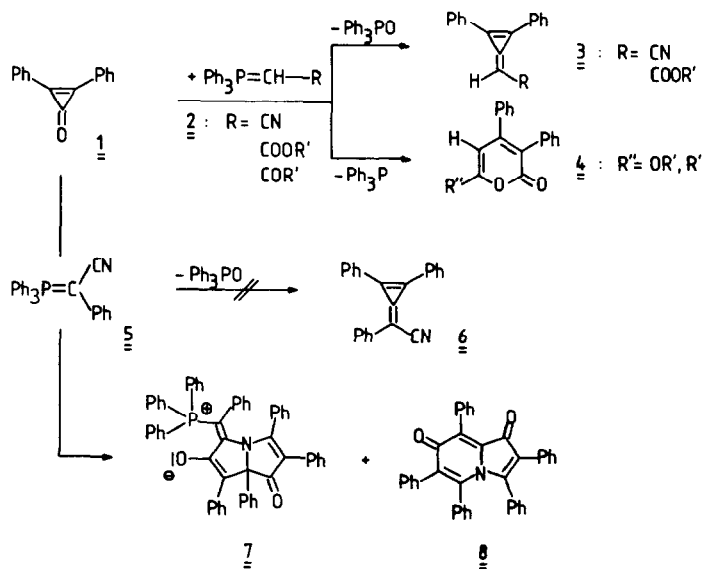
Theophil Eicher*, Uwe Sebold und Ulrike Stegmann

Fachbereich 14 Organische Chemie

Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken 11

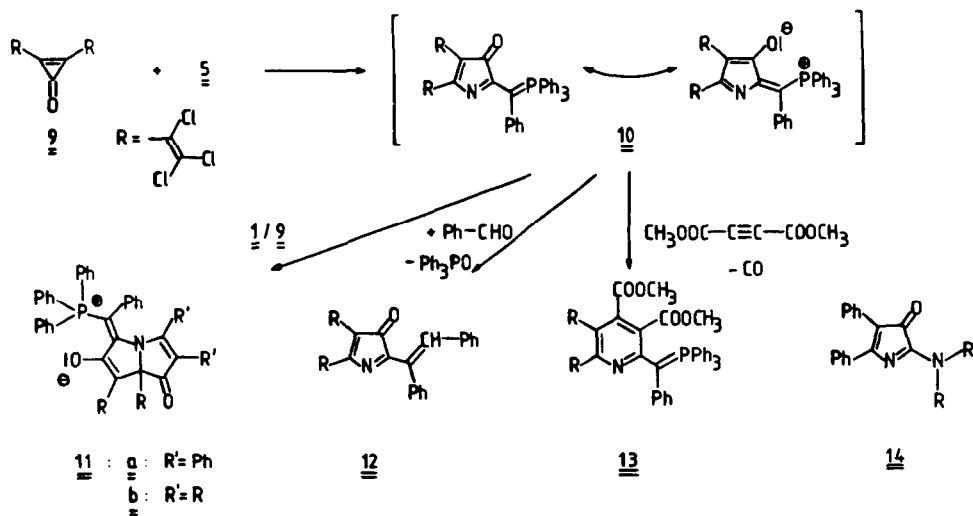
Abstract : Reaction of cyano substituted methylene triphenyl phosphoranes with cyclopropenones gives rise to pyrrolizinone phosphonium betaines, indolizine diones or phosphonium betaines of the azacyclopentadienone type.

Wie seit langem bekannt ergeben Methylentriphenylphosphorane 2 mit Diphenylcyclopropenon (1) im Zuge einer Wittig-Reaktion Triäfulvene 3 ^{1,2,3}). Bei Vorliegen von Acyl- oder Alkoxycarbonyl-Substituenten im Phosphorylid konkurriert mit der Carbonyl-Olefinierung die (3+3)-Cycloaddition des Enolbetain-Fragments an 1 unter Bildung von 2-Pyronen 4 ²).



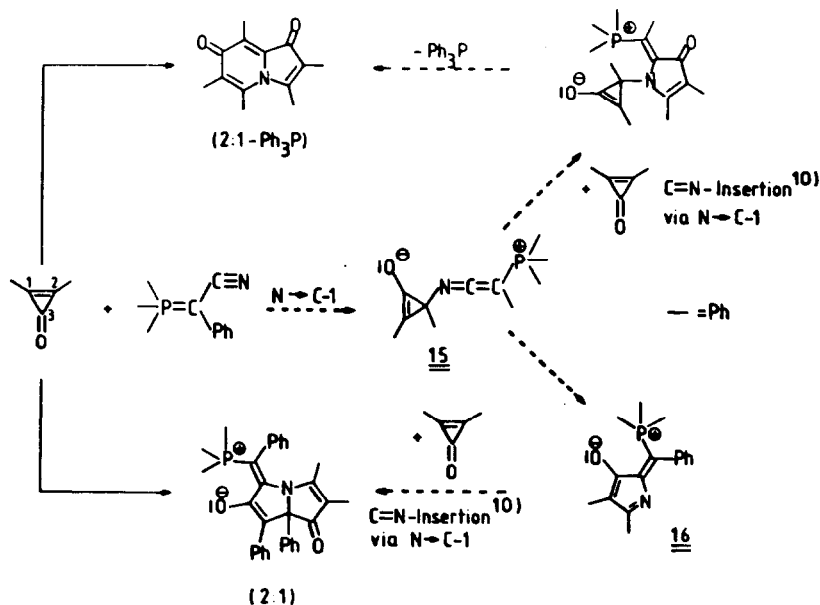
Diphenylcyclopropenon (1) setzt sich auch mit Cyanbenzylidentriphenylphosphoran (5) glatt um (Molverhältnis 2:1, Toluol als Solvens, 7 h bei 110°C); die erwartete Wittig-Reaktion zum (bekannten ⁴) Triäfulven 6 tritt jedoch nicht ein. Stattdessen entstehen (neben Ph_3P) zu 62 % ein gelboranges (2+1)-Addukt und zu 18 % ein rotes (2 : 1 - Ph_3P)-Addukt, deren spektroskopische Daten (siehe Tab.) keine eindeutigen und strukturspezifischen Informationen erbringen. Die Konstitutionsermittlung erfolgte daher mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse ⁵, demnach besitzt das (2:1)-Addukt die Konstitution eines 2,3,7,7a-Tetraphenyl-5-benzylidentriphenylphosphonium-6-olat-1H,5H,7aH-pyrrolizin-1-ons (7), das (2 : 1 - Ph_3P)-Addukt die Konstitution eines 2,3,5,6,8-Pentaphenyl-1H,7H-indolizin-1,7-dions (8).

Setzt man anstelle von 1 das erheblich weniger reaktive Bis(trichlorvinyl)cyclopropenon (9) ^{6,7} mit dem Phosphorylid 5 um, so erhält man in guter Ausbeute ein blaues (1:1)-Addukt.



Für dessen Struktur 10 eines das 3-Azacyclopentadienon-System enthaltenden, mesomerie-stabilisierten P-Ylids spricht die UV- und IR-Analogie zu den - unlängst von uns erhaltenen ⁸⁾ - 3-Aza-2-aminocyclopentadienonen 14 ($\lambda_{\max} \approx 600 \text{ nm}$, $\nu_{\text{C=O}} \approx 1660 \text{ cm}^{-1}$), aber auch die Carbonyl-Olefinierung mit Benzaldehyd zum roten Azacyclopentadienon 12 und die Diels-Alder-Reaktion mit Acetylendicarbonester unter CO-Eliminierung zum orangenen Pyridin-ylid 13 (spektrale Daten siehe Tab.).

Für den Mechanismus dieser neuartigen Reaktionsweise von Cyclopropenonen mit Phosphoryliden ⁹⁾ erscheint wesentlich, daß alle Produkttypen (7, 8, 10) das Strukturelement Ph-C-CN des Ylids 5 so eingebaut enthalten, daß der CN-Stickstoff mit C-1 ($\equiv$ C-2) des Dreiring-systems verknüpft ist. 10 ist offenbar Zwischenstufe der Bildung von 7, da es sich mit den Cyclopropenonen 1/9 zu Produkten 11a/b umsetzt, die in allen spektralen Belangen (vgl. Tab.) mit 7 korrelieren. Als Primärschritt ist daher Angriff des CN-Stickstoffs an C-1 ($\equiv$ C-2) des Cyclopropenon-Systems zu 15 anzunehmen, die Entstehung der erhaltenen Produkttypen ist durch C=N-Insertionen ¹⁰⁾ der Zwischenstufen 15 und 16 mit einem zweiten Cyclopropenon-Molekül (via C-1/C-3 - Bindung) plausibel zu machen.



T a b e l l e Produkte 7,8,10-13 x)

Nr.	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	IR (KBr)	UV (CH ₃ CN, $\lambda_{\max}$ (lg ϵ), nm)
<u>7</u>	62	258 (Zers.)	1685 1605	400 (4.02), 350 (4.19), 245 (4.43)
<u>8</u>	18	300 (Zers.)	1690 1610	478 (3.35), 344 (3.71), 297 (4.30), 260 (4.40)
<u>10</u>	48	192 (Zers.)	1645	620 (3.59), 308 (4.18), 277 (4.11), 268 (4.13)
<u>11a</u>	49	276-77	1705 1620	420 (3.86), 360 (4.03)
<u>11b</u>	35	242-43	1720 1600	475 (3.97), 350 (3.87), 285 (4.46)
<u>12</u>	65	167-69	1680 1615	475 (3.19), 315 (3.79), 265 (3.95)
<u>13</u>	27	227-29	1735 1705	409 (4.11), 310 (3.99), 286 (4.09), 277 (4.12)

x) Von den hier aufgeführten Produkten liegen zutreffende Elementaranalysen und massenspektrometrisch ermittelte Molmassen vor.

- 1) M.A.Battiste, J.Amer.Chem.Soc. 86, 942 (1964).
- 2) Th.Eicher, E.v.Angerer und A.Hansen, Liebigs Ann.Chem. 746, 102 (1971).
- 3) U.Stegmann, Diplomarbeit Universität Dortmund 1983.
- 4) H.-U.Wagner, R.Seidl und H.Fauß, Tetrahedron Lett. 1972, 3883.
- 5) H.Preut, U.Sebold, U.Stegmann und Th.Eicher, Acta Cryst., im Druck.
- 6) C.B.Bauer und E.LeGoff, Synthesis 1970, 544.
- 7) C.Kurth, Staatsarbeit für das höhere Lehramt, Universität Dortmund 1980.
- 8) Th.Eicher und G.Franke, Liebigs Ann.Chem. 1981, 1337.
- 9) Auch Bis(p-tert-butyl)-, Bis(p-tolyl)- und Bis(p-chlorphenyl)cycloproponen reagieren mit 5 zu Produkten des Typs 7 und 8, 9 reagiert auch mit Methoxycarbonylcyan- und (m-Nitrophenyl)cyanmethylen-triphenylphosphoran zu Produkten des Typs 10 ³⁾.
Die Reaktionsweise von anderen, insbesondere alkylsubstituierten Cycloproponen mit 5 und analogen P-Yliden sowie der Einsatz weiterer cyansubstituierter P- und S-Ylide wird derzeit eingehend untersucht.
- 10) Th.Eicher, J.L.Weber und G.Chatila, Liebigs Ann.Chem. 1978, 1203.

(Received in Germany 21 April 1983)