

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

116. JAHRGANG · HEFT 12 · SEITE 3767 – 3956

Dieses Heft wurde am 5. Dezember 1983 ausgegeben.

Reaktionen mit Allylidenphosphoranen, III^{1a,b)}

Neue resonanzstabilisierte Phosphor-Ylide

Lilly Capuano, Thea Triesch und Arnold Willmes*

Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität des Saarlandes,
D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 7. März 1983

Die Allylidenphosphorane **4** bilden durch α,γ -Reaktion mit Dicarbonsäuredichloriden fünf- und sechsgliedrige isocyclische Phosphoranylidendione **1, 2**; mit Phenylisothiocyanat die Dithio-oxo- bzw. Iminothioxophosphoranylidenpyridine **8** bzw. **9, 10**. Diese Systeme sind durch Ladungsdelokalisierung stabilisiert. Mit Monocarbonsäurechloriden erfolgt die Acylierung nur in der α -Stellung unter Bildung der 2-Phosphoranyliden-3-buten-1-one **5**. Durch reduktiven Abbau der Phosphorgruppe werden diese in die β,γ -ungesättigten Ketone **6** übergeführt.

Reactions with Allylidenephosphoranes, III^{1a,b)}

Novel Resonance-stabilized Phosphorus Ylides

Via the simultaneous reaction of the α - and the γ -position, the allylidenephosphoranes **4** are converted by dicarboxylic acid dichlorides into five- and six-membered isocyclic phosphoranylidenediones **1, 2**; by phenyl isothiocyanate into the dithio-oxo- or iminothioxophosphoranylidene-pyridines **8** and **9, 10**, respectively. These systems are stabilized by charge delocalization. With monocarboxylic acid chlorides, acylation occurs at the α -position only, to yield the 2-phosphoranylidene-3-buten-1-ones **5**. Subsequent reductive removal of the phosphorane group of **5** leads to the β,γ -unsaturated ketones **6**.

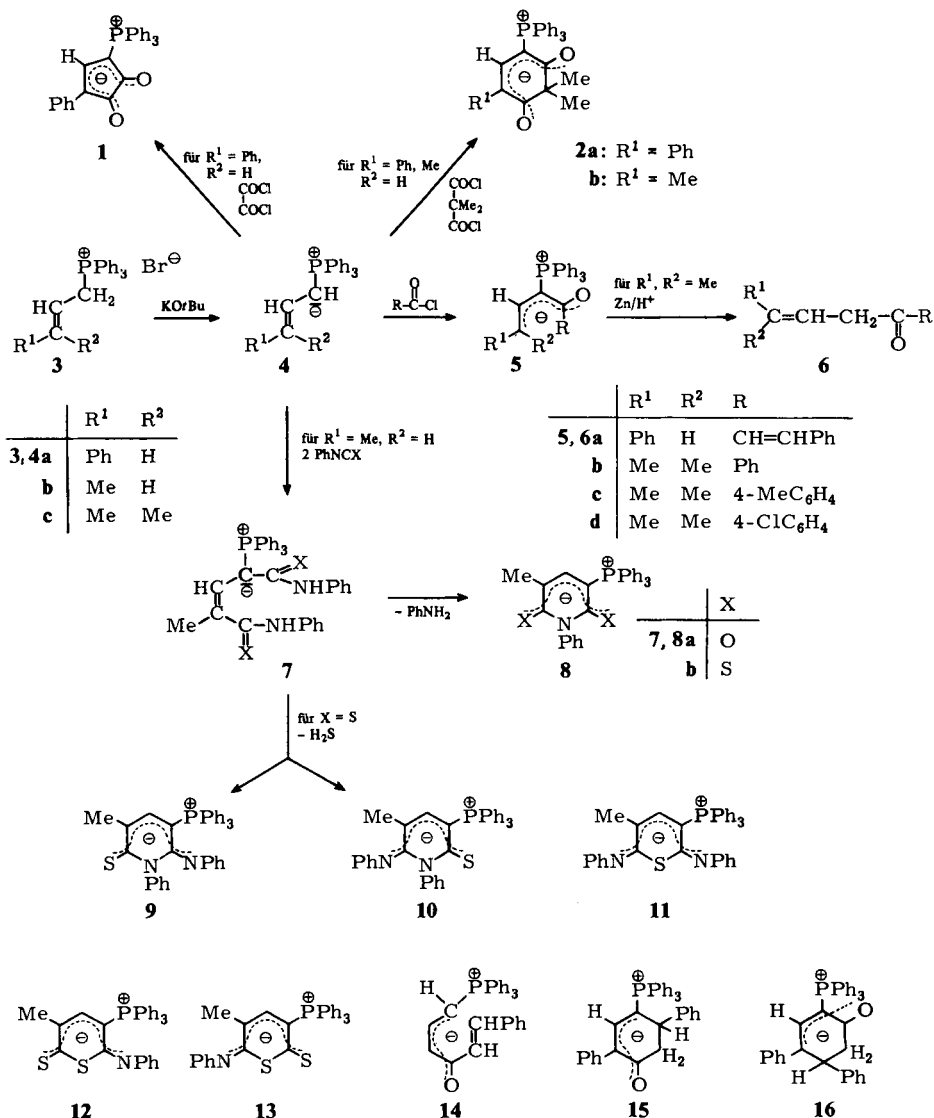
In früheren Mitteilungen^{1a,b)} wurde über drei verschiedene Reaktionsweisen der Allylidenphosphorane **4** berichtet: Wittig-Reaktion, γ -Acylierung²⁾ bzw. gleichzeitige Acylierung der γ - und der α -Stellung. Im folgenden werden Versuche der Synthese neuer cyclischer Phosphor-Ylide durch den Einbau eines bifunktionellen bzw. zwei monofunktioneller, jedoch für die Wittig-Reaktion

Chem. Ber. **116**, 3767 – 3773 (1983)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983

0009 – 2940/83/1212 – 3767 \$ 02.50/0

ungeeigneter Elektronenacceptoren in die α - und γ -Stellung von **4** beschrieben. Die Allylidenphosphorane werden aus den entsprechenden Allylphosphoniumhalogeniden **3** und Kalium-*tert*-butylat in situ erzeugt.



1. Die Reaktion von **4** mit Dicarbonsäuredichloriden

Das Cinnamylidentriphenylphosphoran (**4a**) bildet mit Oxalyldichlorid in präparativer Ausbeute (32%) ein tiefblaues kristallines Produkt, das aufgrund der Analysendaten und Spektren die Konstitution **1** des 3-Phenyl-5-(triphenylphosphoranylidene)-3-cyano-

clopenten-1,2-dions besitzt. Das IR-Spektrum zeigt eine breite CO-Bande mit Spitzen bei 1650 und 1680 cm^{-1} ; das ^1H -NMR-Spektrum (DMSO) enthält nur ein Multiplett bei $\delta = 7.40 - 8.60$; im Massenspektrum (20°C) treten neben dem Molekülpeak als charakteristische Fragmente ($\text{M} - \text{CO}$) und PPh_3 auf. Das neue System ist stabil gegen Hydrolyse, Oxidation, Reduktion und geht keine Wittig-Reaktion ein. Diese Stabilität läßt sich durch die Ladungsdelokalisierung erklären. Offenbar trägt aber auch der Phenylrest in 3-Stellung zur Mesomeriestabilisierung bei, denn beim Einsatz von (2-Butenyliden)triphenylphosphoran (**4b**) anstelle von **4a** findet keine analoge Reaktion statt.

Stabile Sechsring-Phosphor-Ylide erhält man bei der Umsetzung der Allylidenphosphorane mit Dimethylmalonyldichlorid: Aus **4a** entsteht das grüngelbe, gut kristallisierende 2,2-Dimethyl-4-phenyl-6-(triphenylphosphoranyliden)-4-cyclohexen-1,3-dion (**2a**) zu 30%. Es ist durch starke gelbe Fluoreszenz der Lösungen und im IR-Spektrum durch eine langwellig verschobene CO-Bande bei 1623 cm^{-1} charakterisiert. Das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) zeigt ein Methylsingulett von 6 Protonen bei $\delta = 1.43$ und ein Methindublett um 7.01 mit der Kopplungskonstante $J = 13.5$ Hz. Das Massenspektrum enthält neben dem Molekülpeak die Fragmente ($\text{M} - \text{CO} - \text{PPh}_3$) und PPh_3 . Aus **4b** wird in geringerer Ausbeute (13%) das gelbe, nicht fluoreszierende 4-Methylanalogue **2b** [IR: CO-Bande bei 1612 cm^{-1} ; ^1H -NMR (CDCl_3): Methylsignale bei $\delta = 1.35$ (6H) und 1.71 (3H), Methindublett bei 6.55 ($J = 13$ Hz); MS: M, PPh_3O] gewonnen.

Der Versuch, ein 7-Ring-Vinyloges von **1** aus **4a** und Phthaloyldichlorid zu isolieren, scheitert an der Zersetzlichkeit des dünnstschichtchromatographisch nachweisbaren tiefvioletten Reaktionsprodukts.

2. Die Reaktion von **4** mit α,β -ungesättigten Säurechloriden

γ -Acylierung zur acyclischen Zwischenstufe **14** und anschließend intramolekulare Michael-Addition sollte die 4-Phosphoranyliden-2-cyclohexen-1-one **15** zugänglich machen. Exemplarisch wurde **4a** mit Zimtsäurechlorid umgesetzt. Doch zeigt die Röntgenstrukturanalyse des blutroten Reaktionsprodukts³⁾, daß anstelle von **14** bzw. **15** das 1,6-Diphenyl-4-(triphenylphosphoranyliden)-1,5-hexadien-3-on (**5a**) als Produkt einer α -Acylierung gebildet wird. **5a** ist im IR-Spektrum durch langwellige Verschiebung der CO-Frequenz nach 1600 cm^{-1} , im Massenspektrum durch die Fragmente PPh_3 und PPh_3O charakterisiert. Die Bildung von **5a** anstelle von **14** läßt sich durch die bessere Ladungsdelokalisierung erklären. Auch das Ausbleiben des formal möglichen cyclischen Michael-Addukts **16** und das Versagen versuchter Abbaureaktionen der Triphenylphosphorangruppe zum β,γ -ungesättigten Keton **6a** sind durch die Resonanzstabilisierung des Systems erklärbar.

3. Synthese β,γ -ungesättigter Ketone

Setzt man anstelle von **4a** das (3-Methyl-2-butenyliden)triphenylphosphoran (**4c**) mit Säurechloriden um, so ist α -Acylierung zu 4,4-dimethylsubstituierten **5**-Derivaten die einzig mögliche Reaktionsweise. Bedingt durch das Fehlen konjugationsfähiger aromatischer Reste ist die Stabilität dieser Systeme gegenüber **5a** verringert, und die reduktive Abspaltung der Triphenylphosphorangruppe zu 3-Buten-1-onen gelingt mühelos mit Zink/Essigsäure. Auf diese Weise werden die 1-Aryl-4-methyl-2-(triphenylphosphora-

nyliden)-3-penten-1-one **5b–d** und durch deren Abbau die 1-Aryl-4-methyl-3-penten-1-one **6b–d** gewonnen. Während **5b–d** ähnlich wie **5a** im IR-Spektrum eine langwellige Verschiebung der CO-Signale nach 1500 cm^{-1} zeigen, besitzen die 6-Derivate normale Carbonylfrequenzen bei 1690 bzw. 1695 cm^{-1} . Die ^1H -NMR-Spektren (CDCl_3 , Methintriplett und Methyldublett um $\delta = 5.42\text{--}5.47$ bzw. $3.64\text{--}3.68$) bestätigen die angenommene Struktur.

4. Schwefelhaltige, mesoionische Pyridinylidenphosphorane

Über die α,β -Insertion von Arylisocyanaten in **4a, b** zu den Derivaten **7a** und deren Cyclokondensation durch Aminabspaltung zu stabilen 3-(Triphenylphosphoranyliden)-2,6(1*H*,3*H*)-pyridindionen **8a** wurde bereits berichtet^{1a)}. Die im folgenden exemplarisch mit **4b** und Phenylisothiocyanat durchgeführte Reaktion ergibt ein komplexeres Bild, da in diesem Fall der Ringschluß des nicht isolierten Primäraddukts **7b** sowohl durch Anilin- als auch durch Schwefelwasserstoffabspaltung erfolgt. Es werden drei gelbe kristalline Verbindungen isoliert. Für die eine ist aufgrund der Analysenwerte und Spektren die Konstitution **8b** des 5-Methyl-1-phenyl-3-(triphenylphosphoranyliden)-2,6(1*H*,3*H*)-pyridindithions gesichert: Das IR-Spektrum weist oberhalb 1550 cm^{-1} keine Schwingung auf. Im ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bilden die Protonen der Triphenylphosphan- und der cyclischen Phenylimingruppe bei $\delta = 7.48\text{--}7.89$ bzw. $7.00\text{--}7.40$ ähnliche Muster wie bei **8a**. Schließlich zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3) das C-2 als Singulett bei $\delta = 197.38$ und das C-6 als Dublett bei 190.26 , jedoch kein Iminsignal bei $150\text{--}160$ ⁴⁾. Damit sind die mit **8b** isomeren Thiopyranstrukturen **12** und **13** ausgeschlossen. Die beiden anderen Produkte werden aus **7b** durch Schwefelwasserstoffabspaltung gebildet. Für sie sind formal zwei Pyridin- (**9**, **10**) und eine Thiopyranstruktur (**11**) möglich. Das Fehlen einer Iminbande im IR-Spektrum sowie das Auftreten des charakteristischen Musters der cyclischen Phenylimingruppe im ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bei $\delta = 7.10\text{--}7.40$ machen für die zweite Verbindung die Konstitution **9** des 5,6-Dihydro-3-methyl-1-phenyl-6-(phenylimino)-5-(triphenylphosphoranyliden)-2(1*H*)-pyridinthions mit geschwächtem Imincharakter wahrscheinlich. Das dritte, mengenmäßig wichtigste Produkt unterscheidet sich von **9** im IR-Spektrum durch das Auftreten einer scharfen Iminbande bei 1610 cm^{-1} , die sowohl von **10** als auch von **11** herrühren könnte. Wegen der schlechten Löslichkeitsverhältnisse ist in diesem Fall eine ^{13}C -NMR-spektrometrische Entscheidung nicht möglich. Doch sprechen die positive Feigl-Probe und im ^1H -NMR-Spektrum das Linienmuster der cyclischen Phenylimingruppe bei $\delta = 7.12\text{--}7.36$ mit größerer Wahrscheinlichkeit für die Konstitution **10** des 3,6-Dihydro-5-methyl-1-phenyl-6-(phenylimino)-3-(triphenylphosphoranyliden)-2(1*H*)-pyridinthions.

Über neue Ringsynthesen mit Allylidenphosphoranen durch cyclisierende Wittig-Reaktion wird in einer späteren Mitteilung berichtet.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizblock nach Tottoli. — Elementaranalysen nach *Walisch*⁵⁾. — IR-Spektren: Beckman IR 4230. — ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60 und Bruker WH-90. — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WH-90. — Massenspektren: Varian MAT 311.

Acylierungsderivate 1, 2a, b, 5a–d der Allylidenphosphorane

Allgemeine Vorschrift (AV): Zu 10 mmol Allyltriphenylphosphoniumbromid 3, gelöst in 100 ml Benzol, werden unter Stickstoff 1.12 g (10 mmol) Kalium-*tert*-butylat gegeben. Nach 2stdg. Rühren werden der Mischung 3–5 mmol Säurechlorid, gelöst in 25 ml Benzol, langsam zuge- tropft. Es wird noch die jeweils angegebene Zeit unter Stickstoff bei Raumtemp. (RT) bzw. bei 60°C gerührt, danach vom ausgefallenen Salz abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. verdampft. Wenn nicht anders vermerkt, wird der Rückstand chromatographiert (Kieselgel/Essig- ester).

Tab. 1. Die wichtigsten ¹H-NMR-Daten der neuen Verbindungen (δ-Werte)^{a)}

Nr.	Aromat. H	CH ₃	CH ₂	CH
1	7.40–8.60	—	—	unter aromat. m
2a	7.17–7.86	1.43 (6H)	—	7.01 (d; 13.5 Hz)
2b	7.29–8.12	1.35 (6H), 1.71 (3H)	—	6.55 (d; 13 Hz)
5a	6.84–7.90	—	—	5.87 (d; 15 Hz), 6.51 (t; 15 Hz), 2H unter aromat. m
5b	7.12–7.90	1.24/1.27, 1.39/1.44	—	5.39 ^{b)}
5c	7.00–7.90	1.25/1.29, 1.41/1.45	—	5.39 ^{b)}
5d	7.15–7.89	1.23/1.27, 1.40–1.45	—	5.27 ^{b)}
6b	7.25–8.05	1.69, 1.77	3.68 (d; 6.7 Hz)	5.47 (t; 6.7 Hz)
6c	7.19–7.91	1.69, 1.76, 2.39	3.64 (d; 6.7 Hz)	5.42 (t; 6.7 Hz)
6d	7.54–8.00	1.69, 1.77	3.65 (d; 6.5 Hz)	5.45 (t; 6.5 Hz)
8b	7.00–7.89	2.18	—	6.48 (d; 12 Hz)
9	6.55–7.89	1.92	—	6.14 (d; 9 Hz)
10	6.50–7.89	1.45	—	5.89 (d; 11 Hz)

^{a)} 1, 5a in DMSO, alle anderen in CDCl₃. — ^{b)} Breit.

3-Phenyl-5-(triphenylphosphoranyliden)-3-cyclopenten-1,2-dion (1): Dargestellt nach der AV aus 4.59 g Cinnamyltriphenylphosphoniumbromid (3a) und 0.42 g (3.0 mmol) Oxalyldichlorid, 2 h, 60°C. Die blaue Fraktion der chromatographischen Trennung wird zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Ether angerieben, abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert, Ausb. 0.42 g (32%) dunkelblaue Nadelchen, Schmp. 216°C.

C₂₉H₂₁O₂P (432.5) Ber. C 80.55 H 4.89
Gef. C 80.55 H 4.91 Molmasse 432 (MS)

2,2-Dimethyl-4-phenyl-6-(triphenylphosphoranyliden)-4-cyclohexen-1,3-dion (2a): Dargestellt nach der AV aus 4.59 g 3a und 0.57 g (3.0 mmol) Dimethylmalonyldichlorid, 2 h, RT. Der Abdampfückstand der Reaktion wird mit wenig Essigester verrieben und gekühlt. Nach 3 h wird der gebildete Niederschlag abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 440 mg (30%) grün- gelbe Kristalle, Schmp. 296°C.

C₃₂H₂₇O₂P (474.5) Ber. C 81.00 H 5.74
Gef. C 80.95 H 5.62 Molmasse 474 (MS)

2,2,4-Trimethyl-6-(triphenylphosphoranylidene)-4-cyclohexen-1,3-dion (2b): Dargestellt nach der AV aus 3.97 g (2-Butenyl)triphenylphosphoniumbromid (**3b**) und 0.57 g (3.0 mmol) Dimethylmalonyldichlorid, 12 h, RT. Ausb. 170 mg (13%) gelbe Kristalle, Schmp. unscharf bis 246 °C (Zers., Ethanol).

$C_{27}H_{25}O_2P$ (412.5) Ber. C 78.62 H 6.11
Gef. C 78.57 H 6.20 Molmasse 412 (MS)

1,6-Diphenyl-4-(triphenylphosphoranylidene)-1,5-hexadien-3-on (5a): Dargestellt nach der AV aus 4.59 g **3a** und 0.83 g (5.0 mmol) Zimtsäurechlorid, 3 h, RT. Der Abdampfückstand der dritten, dunkelroten Fraktion der Chromatographie wird mit Ether verrieben und 12 h gekühlt. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 400 mg (15%) blutrote Kristalle, Schmp. 191 °C.

$C_{36}H_{29}OP$ (508.5) Ber. C 85.03 H 5.74
Gef. C 84.90 H 5.80 Molmasse 508 (MS)

4-Methyl-1-phenyl-2-(triphenylphosphoranylidene)-3-penten-1-on (5b): Dargestellt nach der AV aus 4.11 g (3-Methyl-2-butenyl)triphenylphosphoniumbromid (**3c**) und 0.70 g (5.0 mmol) Benzoylchlorid. Der Abdampfückstand der Reaktion wird mit Essigester angerieben, 12 h gekühlt und abgesaugt. Ausb. 1.60 g (73%) blaßgelbe Kristalle. Schmp. 209 °C (aus Essigester).

$C_{30}H_{27}OP$ (434.5) Ber. C 82.93 H 6.26
Gef. C 82.99 H 6.44 Molmasse 434 (MS)

4-Methyl-1-(4-methylphenyl)-2-(triphenylphosphoranylidene)-3-penten-1-on (5c): Dargestellt analog **5b** aus 0.77 g (5.0 mmol) 4-Methylbenzoylchlorid. Ausb. 1.87 g (83%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 200 °C (aus Essigester/wenig Methanol).

$C_{31}H_{29}OP$ (448.5) Ber. C 83.02 H 6.52 Gef. C 83.00 H 6.44

1-(4-Chlorphenyl)-4-methyl-2-(triphenylphosphoranylidene)-3-penten-1-on (5d): Dargestellt analog **5b** aus 0.88 g (5.0 mmol) 4-Chlorbenzoylchlorid. Ausb. 1.75 g (78%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 211 °C (aus Essigester/wenig Methanol).

$C_{30}H_{26}ClOP$ (469.0) Ber. C 76.83 H 5.59 Gef. C 76.73 H 5.53

4-Methyl-1-phenyl-3-penten-1-on (6b): In die Lösung von 4.34 g (10 mmol) **5b** in 50 ml Chloroform werden 24 g (0.37 mmol) Zinkpulver und danach bei Siedetemp. innerhalb 1 h 100 ml Eisessig eingetragen. Es wird noch 2 h weitererhitzt. Nach Erkalten wird vom Zink abfiltriert und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird mit Ether ausgeschüttelt, die Extrakte mit Natriumcarbonat neutralisiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdampfen des Ethers verbleiben 0.73 g eines Öls, das zuerst am Chromatotron (Kieselgel/Methylenchlorid) vorgereinigt und dann i. Hochvak. destilliert wird. Ausb. 0.40 g (22%), Sdp. 74 °C/0.015 Torr.

$C_{12}H_{14}O$ (174.2) Ber. C 82.72 H 8.10
Gef. C 82.88 H 8.02 Molmasse 174 (MS)

4-Methyl-1-(4-methylphenyl)-3-penten-1-on (6c): Dargestellt analog **6b** aus 4.48 g (10 mmol) **5c**. Ausb. 0.82 g (43%), Sdp. 92 °C/0.015 Torr.

$C_{13}H_{16}O$ (188.3) Ber. C 82.93 H 8.57 Gef. C 82.81 H 8.59

1-(4-Chlorphenyl)-4-methyl-3-penten-1-on (6d): Dargestellt analog **6b** aus 4.69 g (10 mmol) **5d**. Ausb. 1.12 g (53%), Sdp. 104 °C/0.015 Torr, Schmp. 32 °C nach erfolgtem Sintern.

$C_{12}H_{13}ClO$ (208.7) Ber. C 69.05 H 6.28 Gef. C 69.02 H 6.36

5-Methyl-1-phenyl-3-(triphenylphosphoranylidene)-2,6(1H,3H)-pyridindithion (8b), 5,6-Dihydro-3-methyl-1-phenyl-6-(phenylimino)-5-(triphenylphosphoranylidene)-2(1H)-pyridinthion (9) und 3,6-Dihydro-5-methyl-1-phenyl-6-(phenylimino)-3-(triphenylphosphoranylidene)-2(1H)-pyri-

dinthion (10): Zu 3.00 g (8.5 mmol) **4b**, gelöst in 60 ml Benzol, werden unter Stickstoff 0.95 g (8.5 mmol) Kalium-*tert*-butylat und nach 30 min Rühren 2.3 g (17 mmol) Phenylisothiocyanat gegeben. Die Mischung wird 2 h unter Stickstoff gekocht, danach vom ausgefallenen Salz abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. verdampft. Der tiefrote ölige Rückstand wird mit Essigester verrieben, wobei 1.10 g (23%) **10** auskristallisieren, die nach Verreiben mit Ethanol analysenrein sind. Leuchtend gelbe Kristalle, Schmp. 278 °C.

$C_{36}H_{29}N_2PS$ (552.7) Ber. C 78.23 H 5.29 N 5.07

Gef. C 79.14 H 5.42 N 4.89 Molmasse 552 (MS)

Die nach Absaugen von **10** verbleibende Essigesterlösung wird i. Vak. weitgehend eingengt und chromatographiert (Kieselgel/Essigester). Es bilden sich 2 gelbe Zonen. Das Eluat der vorweglaufenden Zone hinterläßt nach Abdampfen des Lösungsmittels ein Öl, das beim Verreiben mit Ethanol kristallisiert. Ausb. 0.18 g (5%) dottergelbes **8b**, Schmp. 268 °C.

$C_{30}H_{24}NPS_2$ (493.6) Ber. C 73.00 H 4.90 N 2.84

Gef. C 72.55 H 4.93 N 3.00 Molmasse 493 (MS)

Der Abdampfrückstand der zweiten Fraktion liefert nach Verreiben mit Ethanol 0.21 g (4%) gelbes **9**, Schmp. unscharf bis 246 °C nach erfolgter Zersetzung.

$C_{36}H_{29}N_2PS$ (552.7) Ber. C 78.23 H 5.29 N 5.07

Gef. C 78.40 H 5.30 N 4.90 Molmasse 552 (MS)

1) 1a) I. Mitteil.: L. Capuano und A. Willmes, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 80. — 1b) II. Mitteil.: L. Capuano, C. Wamprecht und A. Willmes, Chem. Ber. **115**, 3904 (1982).

2) H. J. Bestmann und H. Schulz, Liebigs Ann. Chem. **1964**, 11.

3) V. Schramm, Publikation in Vorbereitung.

4) H. J. Bestmann und R. W. Saalfrank, Chem. Ber. **114**, 2661 (1981).

5) W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).