

Kumulierte Ylide, XI¹⁾**Umsetzung von Isocyanaten und Isothiocyanaten mit (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran²⁾**

Hans Jürgen Bestmann* und Rolf W. Saalfrank

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 26. Februar 1981

Cumulated Ylides, XI¹⁾**Reaction of Isocyanates and Isothiocyanates with (2,2-Diethoxyvinylidene)triphenylphosphorane²⁾**

(2,2-Diethoxyvinylidene)triphenylphosphorane (**8**) reacts with isocyanates and isothiocyanates **1** to give 1,3-disubstituted 6,6-diethoxy-5,6-dihydro-5-(triphenylphosphoranylidene)-2,4(1*H*,3*H*)-pyrimidinediones and -dithiones **13**, respectively. By boiling in acetic acid the acetal group of **13** is cleaved with formation of the corresponding 6-oxo derivatives **14**.

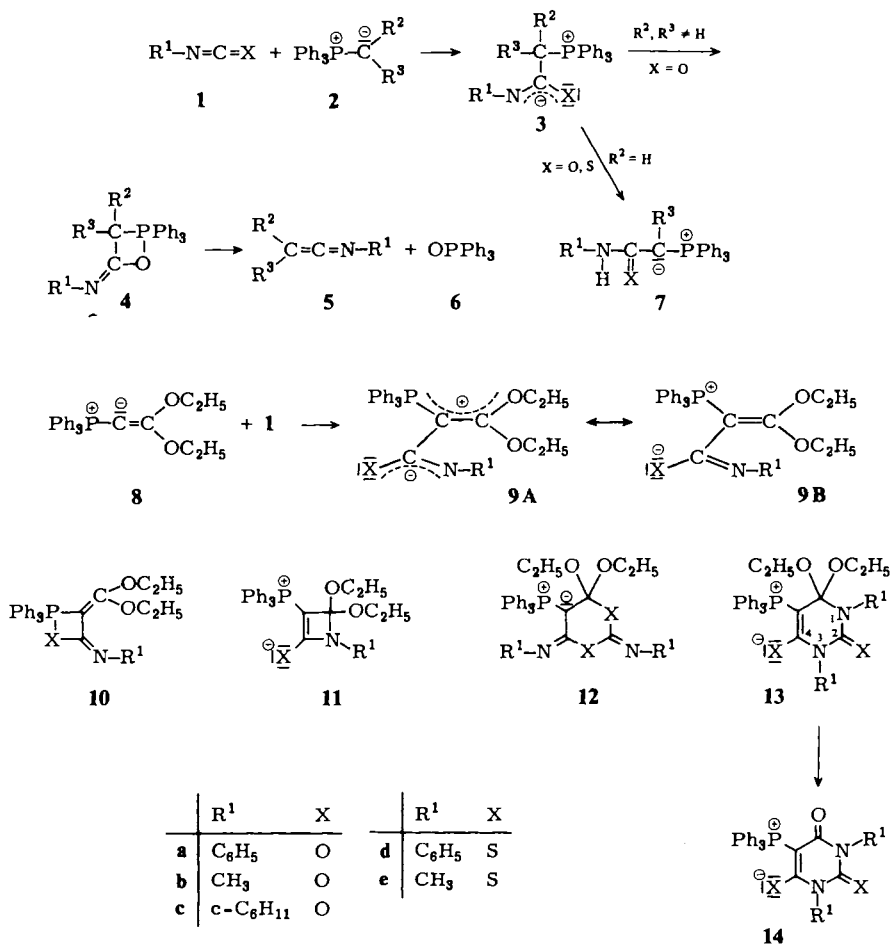
Alkylidetriphenylphosphorane **2** (R^2 und $R^3 \neq H$) setzen sich mit Isocyanaten **1** ($X = O$) zu Ketenimininen **5** um³⁾. Dabei wird zunächst offensichtlich ein Betain **3** gebildet⁴⁾, das unter 1,4-Cyclisierung und Schließung einer PO-Bindung in das Oxaphosphetan **4** übergeht. Letzteres zerfällt dann in **5** und Triphenylphosphanoxid (**6**)⁵⁾. Ist $R^2 = H$, so stabilisiert sich das Betain **3** unter Protonenwanderung vom Kohlenstoff an den Stickstoff zum Ylid **7**⁴⁾. Ein analoger Reaktionsverlauf wurde bei der Umsetzung von Isothiocyanaten **1** ($X = S$) mit Yliden **2** ($R^2 = H$) gefunden⁶⁾.

Ein aus (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran (**8**)⁷⁾ und **1** gebildetes Betain **9** ist durch viele mesomere Grenzstrukturen beschreibbar, was durch **9A**, **B** symbolisiert sei. Ausgehend von **9** sind daher verschiedene Folgereaktionen denkbar. Die Grenzformel **9B** läßt das Betain **9** als 1,3-Heterodien erscheinen, das die oben beschriebene 1,4-Cyclisierung unter Bildung eines Oxaphosphetans **10** eingehen kann^{2a,8,9)}. Weiter ist eine 1,4-Cyclisierung unter Bildung einer C–N-Bindung zum Acetidinderivat **11** möglich^{2a)} sowie eine [4 + 2]-Cycloaddition mit einem zweiten mol **1** zum Pyrimidinderivat **13**. In allen Fällen sind bei den besprochenen Ringschlußreaktionen X und N– R^1 prinzipiell vertauschbar.

Unsere Untersuchungen der Reaktion zwischen **8** und **1** führten zu dem Ergebnis, daß immer die [4 + 2]-Cycloaddition zu den 5-(Triphenylphosphoranylidene)-2,4(1*H*,3*H*)-pyrimidindionen bzw. -dithionen **13** eintritt, wobei nicht entschieden werden kann, ob die Cyclisierung in einem Synchronprozeß oder nach einem Stufenmechanismus abläuft¹⁰⁾.

Die Konstitution von **13** ergibt sich aus dem Massenspektrum und aus den ¹H-NMR-Spektren: für **13b** und **e** erhält man jeweils ein Singulett bei $\tau = 7.18$ (**b**) bzw. 6.79 (**e**) für die Methylgruppe an N¹ und eines bei $\tau = 6.77$ (**b**) bzw. 5.89 (**e**) für die Methylgruppe an N³. Die acetalischen CH₃-Gruppen geben Anlaß zu einem Triplett, während das Signal der diastereotopen CH₂-Gruppen in ein Multiplett aufgespalten ist.

Chem. Ber. 114(1981)



Bei der Reaktion von Isothiocyanaten können wir einen Ringschluß über die Schwefelatome^{2b)} zu **12** (X = S) aufgrund der ¹³C-NMR-Spektren ausschließen. In den gebildeten Verbindungen **13** (X = S) geben die C-Atome der C=S-Gruppen Anlaß zu einem Dublett bei $\delta = -178.34$, $^2J_{\text{PC}} = 17.54$ Hz (C-4 in **13d**), und -177.25 , $^2J_{\text{PC}} = 15.26$ Hz (C-4 in **13e**), sowie einem Singulett bei -178.34 (C-2 in **13d**) und -178.68 (C-2 in **13e**), während für die C-Atome einer C=N-Bindung in ähnlichen Systemen nach unseren bisherigen Erfahrungen eine Absorption bei $\delta = -150$ bis -160 zu erwarten wäre^{2b)}.

Kocht man die Verbindungen **13** in Eisessig, so wird die Acetalgruppe abgespalten. Man erhält die Verbindungen **14**. Erwartungsgemäß erscheint für die NCH₃-Gruppen in **14b** nur ein Singulett bei $\tau = 6.83$, während für **14e** zwei Singulets bei $\tau = 5.88$ und 6.44 auftreten, wobei man nunmehr das Signal bei höherem Feld der Methylgruppe am N neben der C=O-Gruppe zuordnen kann.

Unsere Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Spektrometer C60H der Fa. Jeol. – ¹³C-Spektren: Spektrometer JNM-SF100 der Fa. Jeol, Tetramethylsilan als innerer Standard, CDCl₃ als Lösungsmittel. – IR-Spektren: Spektrometer Acculab 1 der Fa. Beckman in KBr.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 5-(Triphenylphosphoranyliden)-2,4(1H,3H)-pyrimidindionen bzw. -dithionen 13: Aus 9.00 g (20 mmol) (2,2-Diethoxyvinyl)triphenylphosphonium-tetrafluoroborat stellt man, wie in Lit.⁷⁾ beschrieben, eine Lösung des korrespondierenden Ylids **8** in 75 ml wasserfreiem Benzol dar. Unter Rühren und weiterem Stickstoffschutz läßt man innerhalb von 15 min dazu die Lösung von 40 mmol des Isocyanats bzw. Isothiocyanats **1** in 25 ml wasserfreiem Benzol tropfen, wobei in einigen Fällen schon ein kristalliner Niederschlag auftritt. Nach 2 h Stehenlassen bei Raumtemp. wird 30 min auf 50 °C erhitzt, darauf das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Essigester unter Zusatz von etwas Methylchlorid umkristallisiert. Folgende Verbindungen wurden auf diesem Wege dargestellt (Ausbeuten und Schmp. vgl. Tab. 1).

Tab. 1. 5-(Triphenylphosphoranyliden)pyrimidindione und -dithione **13** aus **1** und **8** und Pyrimidintrione bzw. Dithioxopyrimidinone **14** durch saure Hydrolyse von **13**

	R ¹	X	Schmp. von 13 (°C)	Ausb. an 13 (%)	Schmp. von 14 (°C)	Ausb. an 14 (%)
a	C ₆ H ₅	O	196 (Zers.)	73	344 (Zers.)	87
b	CH ₃	O	213 (Zers.)	70	268	86
c	c-C ₆ H ₁₁	O	216	63	307	78
d	C ₆ H ₅	S	175 (Zers.)	66	308	77
e	CH ₃	S	246 (Zers.)	66	229	76

6,6-Diethoxy-5,6-dihydro-1,3-diphenyl-5-(triphenylphosphoranyliden)-2,4(1H,3H)-pyrimidindion (13a): Mit Phenylisocyanat. Farblose Nadeln. – IR: 1592, 1667 cm⁻¹ (CO). – MS: *m/e* = 614 (M⁺). – ¹H-NMR: τ = 2.5 (m, 25 arom. H), 6.56 (q, CH₂), 9.35 (t, CH₃).

C₃₈H₃₅N₂O₄P (614.7) Ber. C 74.25 H 5.74 N 4.56 Gef. C 74.29 H 6.00 N 4.43

6,6-Diethoxy-5,6-dihydro-1,3-dimethyl-5-(triphenylphosphoranyliden)-2,4(1H,3H)-pyrimidindion (13b): Mit Methylisocyanat. Farblose grobe Kristalle. – IR: 1582, 1661 cm⁻¹ (CO). – MS: *m/e* = 490 (M⁺). – ¹H-NMR: τ = 2.4 (m, 15 arom. H), 6.75 (m, CH₂), 6.77 (s, 3-CH₃), 7.18 (s, 1-CH₃), 9.28 (t, CH₃).

C₂₈H₃₁N₂O₄P (490.6) Ber. C 68.56 H 6.37 N 5.71 Gef. C 68.78 H 6.67 N 5.59

1,3-Dicyclohexyl-6,6-diethoxy-5,6-dihydro-5-(triphenylphosphoranyliden)-2,4(1H,3H)-pyrimidindion (13c): Mit Cyclohexylisocyanat. Farblose Kristalle. – IR: 1572, 1653 cm⁻¹ (CO). – MS: *m/e* = 626 (M⁺).

C₃₈H₄₇N₂O₄P (626.8) Ber. C 72.82 H 7.56 N 4.47 Gef. C 72.97 H 7.55 N 4.33

6,6-Diethoxy-5,6-dihydro-1,3-diphenyl-5-(triphenylphosphoranyliden)-2,4(1H,3H)-pyrimidindithion (13d): Mit Phenylisothiocyanat. Farblose Kristalle. – MS: *m/e* = 646 (M⁺).

C₃₈H₃₅N₂O₂PS₂ (646.8) Ber. C 70.57 H 5.45 N 4.33 Gef. C 70.82 H 5.75 N 4.12

6,6-Diethoxy-5,6-dihydro-1,3-dimethyl-5-(triphenylphosphoranyliden)-2,4(1H,3H)-pyrimidindithion (13e): Mit Methylisothiocyanat. Farblose Kristalle. – $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 2.4$ (m, 15 arom. H), 5.89 (s, 3- CH_3), 6.61 (m, CH_2), 6.79 (s, 1- CH_3), 9.17 (t, CH_3). – MS: $m/e = 522$ (M^+).

$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2\text{PS}_2$ (522.7) Ber. C 64.34 H 5.98 N 5.36 Gef. C 64.77 H 5.89 N 5.02

5-(Triphenylphosphoranyliden)pyrimidintrione und -dithioxopyrimidinone 14: Man kocht 10 mmol einer Verbindung 13 20 min in 15 ml Eisessig, setzt nach Abkühlen 25 ml Wasser zu und saugt die ausgefallenen farblosen Kristalle ab. Sie können aus Essigester unter Zusatz wechselnder Mengen Methylenchlorid umkristallisiert werden. Die folgenden Verbindungen wurden so gewonnen (Ausbeuten und Schmelzpunkte vgl. Tab. 1).

1,3-Diphenyl-5-(triphenylphosphoranyliden)-2,4,6(1H,3H,5H)-pyrimidintrion (14a): Aus 13a. – IR: 1631, 1704 cm^{-1} (CO). – MS: $m/e = 540$ (M^+).

$\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (540.6) Ber. C 75.54 H 4.66 N 5.18 Gef. C 75.78 H 4.78 N 4.99

1,3-Dimethyl-5-(triphenylphosphoranyliden)-2,4,6(1H,3H,5H)-pyrimidintrion (14b): Aus 13b. – IR: 1623, 1686 cm^{-1} (CO). – MS: $m/e = 416$ (M^+). – $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 2.4$ (m, 15 arom. H), 6.83 (s, 6H, 2 CH_3).

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (416.4) Ber. C 69.22 H 5.08 N 6.73 Gef. C 69.11 H 5.24 N 6.65

1,3-Dicyclohexyl-5-(triphenylphosphoranyliden)-2,4,6(1H,3H,5H)-pyrimidintrion (14c): Aus 13c. – IR: 1608, 1689 cm^{-1} (CO). – MS: $m/e = 552$ (M^+).

$\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (552.7) Ber. C 73.89 H 6.75 N 5.07 Gef. C 73.95 H 6.90 N 4.90

2,3,5,6-Tetrahydro-1,3-diphenyl-2,6-dithio-5-(triphenylphosphoranyliden)-4(1H)-pyrimidinon (14d): Aus 13d. – IR: 1656 cm^{-1} (CO). – MS: $m/e = 572$ (M^+).

$\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{OPS}_2$ (572.7) Ber. C 71.30 H 4.40 N 4.89 Gef. C 70.94 H 4.45 N 4.72

2,3,5,6-Tetrahydro-1,3-dimethyl-2,6-dithio-5-(triphenylphosphoranyliden)-4(1H)-pyrimidinon (14e): Aus 13e. – MS: $m/e = 448$ (M^+). – $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 2.45$ (m, 15 arom. H), 5.88 (s, 1- CH_3), 6.44 (s, 3- CH_3).

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{OPS}_2$ (448.6) Ber. C 64.26 H 4.72 N 6.25 Gef. C 64.21 H 4.72 N 6.06

- 1) X. Mitteil.: H. J. Bestmann, G. Schmid, R. Böhme, E. Wilhelm und H. Burzlaff, Chem. Ber. **113**, 3937 (1980).
- 2) Vorläufige Mitteil. in den Übersichten. – ^{2a)} H. J. Bestmann und R. Zimmermann, Fortschr. Chem. Forsch. **20**, 1 (1971). – ^{2b)} H. J. Bestmann, Angew. Chem. **89**, 361 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 399 (1977).
- 3) H. Staudinger und J. Meyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**, 72 (1920).
- 4) S. Trippett und D. M. Walker, J. Chem. Soc. (London) **1959**, 3874.
- 5) Über den Mechanismus des Zerfalls von Oxaphosphetanen in Olefin und Phosphanoxide vgl. H. J. Bestmann, 1er Congr. Int. Comp. Phosphorés Rabat, Oct. 1977, S. 519; Pure Appl. Chem. **51**, 515 (1979), **52**, 771 (1980); H. J. Bestmann, E. Wilhelm, H. Böhme und K. Roth, Angew. Chem. **91**, 945 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 876 (1979); H. J. Bestmann, W. Downey, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer, Chem. Commun. **1980**, 978.
- 6) H. J. Bestmann und S. Pfohl, Angew. Chem. **81**, 750 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 762 (1969).
- 7) H. J. Bestmann und R. Saalfrank, Chem. Ber. **106**, 2601 (1973).
- 8) H. J. Bestmann und R. Saalfrank, J. Chem. Res. (S) **1979**, 313.
- 9) H. J. Bestmann und K. Roth, Tetrahedron Lett., im Druck.
- 10) Über die Bildung von Barbitursäurederivaten aus Keten-acetalen und Isocyanaten vgl. F. Effenberger, R. Weiter und G. Kiefer, Chem. Ber. **99**, 3892 (1966), dort weitere Literatur.

[69/81]