

Reaktionen von Allylidenphosphoranen mit Heterokumulenen, II¹⁾

Neue Synthesen von 1,2,4-Pentatrienen und 2-Penten-1,5-dionen

Lilly Capuano*, Christian Wamprecht und Arnold Willmes

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

Eingegangen am 12. Mai 1982

Reactions of Allylidenphosphoranes with Heterocumulenes, II¹⁾

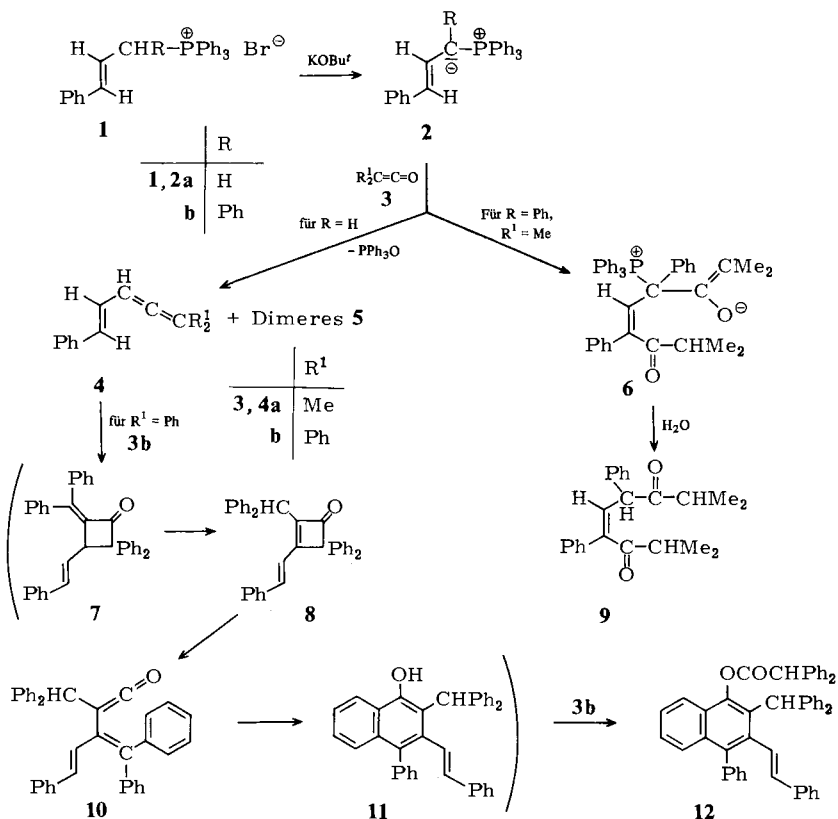
New Syntheses of 1,2,4-Pentatrienes and 2-Pentene-1,5-diones

Cinnamylidenetriphenylphosphorane (**2a**) undergoes Wittig reaction with ketenes to afford monomeric and dimeric 1,2,4-pentatrienes **4** and **5**, resp. **4b** reacts further with an excess of ketene via a [2 + 2]-cycloaddition, whereby the 3-styryl-1-naphthyl diphenylacetate **12** is formed. In contrast, with the α -phenylsubstituted phosphorane **2b**, instead of the Wittig reaction addition of ketene takes place at both the α - and the γ -positions. The 1,3-diacyl-3-triphenylphosphonio-1-propen-3-enolate **6** readily hydrolyzes to the 2-pentene-1,5-dione **9**.

Kürzlich wurde berichtet, daß die ambident nucleophilen Allylidenphosphorane **2** mit Isocyanaten drei verschiedene Reaktionsweisen zeigen: Wittig-Reaktion, γ -Carbamoylierung bzw. α , γ -Dicarbamoylierung¹⁾. Diese Ergebnisse haben uns veranlaßt, das Reaktionsverhalten der Allylidenphosphorane auch gegen Ketene zu studieren.

Das aus Cinnamyltriphenylphosphoniumbromid (**1a**) in situ erzeugte Cinnamylidetriphenylphosphoran (**2a**) geht mit Dimethylketen (**3a**) Wittig-Reaktion unter Bildung des 1,1-Dimethyl-3-styryllallens (**4a**) ein. **4a** ist ein hellgelbes Öl vom Sdp. 54°C/0.02 Torr, charakterisiert im IR-Spektrum durch eine Kumulenbande bei 1950 cm⁻¹. Im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) zeigt es ein Multiplett bei $\delta = 7.10 - 7.58$; ein Dublett bei 1.74 (4H, $J = 3$ Hz); ein Septett bei 5.65 – 6.03 ($J = 3$ Hz) als X-Teil eines ABX-Musters, während der AB-Teil bei 6.21 – 6.89 ($J_{AB} = 16$ Hz, entsprechend einer *trans*-Styrylgruppe) auftritt. In 1-Stellung disubstituierte Vinylallene sind noch nicht beschrieben²⁾. Beim Versuch der Übertragung der Reaktion auf Diphenylketen (**3b**) wird statt des erwarteten 1,1,5-Triphenyl-1,2,4-pentatriens (**4b**) ein gelbes kristallines Produkt erhalten, das um zwei Diphenylketen-Einheiten reicher ist als **4b** und aufgrund der Spektren die Konstitution **12** des Diphenyllessigsäure-(2-diphenylmethyl-4-phenyl-3-styryl-1-naphthylesters) besitzt: Es zeigt im IR-Spektrum eine Carbonylbande bei 1750 cm⁻¹; im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) ein AB-Muster der Styrylgruppe bei $\delta = 6.03$ bzw. 6.53 ($J_{AB} = 10.5$ Hz) teilweise überlagert mit dem aromatischen Multiplett bei 6.30 – 7.75 und zwei Singulets der Ph₂CH-Gruppen bei 4.30 und 5.05. Das ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃) weist Signale bei $\delta = 167.55$ (Ester-CO); 147.53 und 122.97 (C=C) sowie 59.99 und 57.19 (tertiäre C-Atome) auf. Aufschlußreich sind auch im Massenspektrum die Fragmente [M – **3b**] und [M – PhCH=CH, – Ph]. Für die Bildung von **12** werden folgende Schritte angenommen: Wittig-Reaktion zu **4b**; Folgereaktion mit einem zweiten Molekül Ketene zu den Cyclobutenonen **7**, **8**; Ringöffnung zum Vinylketen **10**; Recyclisierung zum Naphthol und Veresterung mit einem dritten Molekül Ketene³⁾. Die primäre Bil-

dung von **4b** wird durch die Isolierung eines gelben kristallinen Dimeren **5** als Nebenprodukt bestätigt. Der Angriff der γ -Stellung von **2a** durch Ketene wird nicht beobachtet.



Einen anderen Verlauf nimmt die Reaktion bei Einführung einer Phenylgruppe in die α -Stellung von **2**: Das aus 1,3-Diphenylpropen zugängliche Triphenyl(α -phenylcinnamyliden)-phosphoran (**2b**)¹⁾ bildet mit Dimethylketen in präparativer Ausbeute ein phosphorhaltiges orangefarbenes 1:2-Addukt, das im IR-Spektrum keine Kumulenebande, dagegen aber eine Carbonylbande bei 1730 cm^{-1} aufweist. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) zeigt zwei Methylsingulets bei $\delta = 1.06$ bzw. 1.54 (je 3H); ein Methyl dublett bei 1.80 (6H ; $J = 6\text{ Hz}$); ein CH-Multiplett bei 2.10 – 2.30 ; ein CH-Dublett bei 5.01 ($J = 6\text{ Hz}$) und die aromatischen Signale bei 6.85 – 7.75 . Das Produkt spaltet selbst in der Hitze kein Triphenylphosphanoxid ab. Statt dessen erscheint im Massenspektrum ein starkes Triphenylphosphan-Signal. Diese Daten lassen sich mit der Konstitution **6** des noch nicht beschriebenen 2,8-Dimethyl-3,7-dioxo-4,6-diphenyl-4-triphenylphosphonio-5-nonen-3-enolates (**6**) vereinbaren. Im Gegensatz zu der thermischen Stabilität ist **6** hydrolyseempfindlich und spaltet bereits beim Versuch der Umkristallisierung aus wäßrigem Ethanol quantitativ Triphenylphosphanoxid unter Bildung des 2,8-Dimethyl-4,6-diphenyl-4-nonen-3,7-dions (**9**) ab. Dessen Konstitution ist durch die Spektren gesichert: Im IR-Spektrum findet man eine CO-Bande bei 1735 cm^{-1} ; im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) zwei Methyl dubletts bei $\delta = 1.25$ ($J = 8\text{ Hz}$) bzw. 1.65 ($J = 12\text{ Hz}$); ein Multiplett zwischen 2.20 und 3.10 (Protonen

in den Stellungen 2 und 8); ein Dublett bei 3.72 ($J = 6$ Hz, H in 6-Stellung); das Signal des 5-ständigen Protons fällt unter die aromatischen Signale bei 6.85 – 7.36. Die leichte Bildung von **9** aus **2b**, d. h. aus dem entsprechend substituierten Propen bietet eine Ausbaumöglichkeit der Pyridin-synthese aus 2-Penten-1,5-dionen, deren präparative Bedeutung bisher durch die schwere Zugänglichkeit geeigneter Dicarbonylverbindungen eingeschränkt ist.

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

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizblock nach Tottoli. – Elementaranalysen nach *Walisch*⁴⁾. – IR-Spektren: Varian A-60. – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WH-90. – Massenspektren: Varian MAT 311.

2-Methyl-6-phenyl-2,3,5-hexatrien (4a): Zu der Lösung von 6.88 g (15 mmol) Cinnamyltriphenylphosphoniumbromid (**1a**) in 100 ml Benzol wurden unter Stickstoff 1.68 g (15 mmol) Kalium-*tert*-butylat gegeben. Nach 30 min. Rühren wurden der Mischung 50 ml einer ether. Dimethylketen-Lösung (**3a**) aus 25.0 g 2-Bromisobuttersäurebromid⁵⁾, enthaltend 2.5 – 3.0 g (35 – 42 mmol), zugetropft. Es wurde noch 1 h gerührt, danach vom ausgefallenen Salz abfiltriert und das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. verdampft. Der rote ölige Rückstand wurde chromatographiert (Kieselgel/Essigester). Die erste, gelbe Fraktion lieferte nach Eindampfen und Hochvak.-Destillation 800 mg (31%) **4a**. Hellgelbes Öl, Sdp. 54°C/0.02 Torr.

C₁₃H₁₄ (170.2) Ber. C 91.71 H 8.29 Gef. C 91.81 H 8.19 Molmasse 170 (MS)

Diphenylessigsäure-(2-diphenylmethyl-4-phenyl-3-stryryl-1-naphthylester) (12): Zu 3.00 g (6.5 mmol) **1a** in 50 ml Benzol wurden unter Stickstoff 0.73 g (6.5 mmol) Kalium-*tert*-butylat gegeben. Nach 30 min. Rühren wurden 3.50 g (18 mmol) Diphenylketen (**3b**) in 10 ml Benzol zugetropft und die Mischung 2 h unter Stickstoff gekocht. Nach Abfiltrieren vom Salz wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft, der Rückstand mit Ether verrieben, das Triphenylphosphanoxid abfiltriert und das Filtrat zur Trockene gedampft. Der Rückstand wurde in wenig Ethanol gelöst. In der Kälte kristallisierten allmählich 1.21 g (29%) **12**, die abgesaugt wurden. Hellgelbe Blättchen, Schmp. unscharf 174°C (aus Ethanol). Gelbe Fluoreszenz bis 360 nm.

C₅₁H₃₈O₂ (682.8) Ber. C 89.70 H 5.61 Gef. C 89.67 H 5.70 Molmasse 682 (MS)

Dimeres 5 von 1,1,5-Triphenyl-1,2,4-pentatrien (4b): Die ethanol. Mutterlauge von **12** wurde eingedampft und der Rückstand mit Kieselgel/Essigester chromatographiert. Die gelbe, bei 254 nm gelb fluoreszierende Fraktion lieferte nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel/Methylenchlorid und Eindampfen zur Trockene ein Öl, das durch Anreiben mit Ethanol kristallisierte. Ausb. 0.30 g (8%) gelbe Kristalle, Sintern um 110°C, dann teilweise Wiedererstarren (aus Ethanol).

C₄₆H₃₆ (588.7) Ber. C 93.84 H 6.16 Gef. C 93.55 H 6.04 Molmasse 588 (MS)

2,8-Dimethyl-3,7-dioxo-4,6-diphenyl-4-triphenylphosphonio-5-nonen-3-enolat (6): Zu 1.00 g (1.9 mmol) Triphenyl(α -phenylcinnamyl)phosphoniumbromid (**1b**)¹⁾ in 100 ml Benzol wurden unter Stickstoff 0.25 g (2.2 mmol) Kalium-*tert*-butylat gegeben. Nach 30 min. Rühren wurden zu der auf 40°C erwärmten Mischung 20 ml ether. Lösung von **3a**⁵⁾ (10 – 12 mmol) getropft. Es wurde noch 2 h bei 40°C weitergerührt. Am nächsten Tag wurde die vom Salz abfiltrierte rote Lösung i. Vak. zur Trockene gedampft, der ölige Rückstand aus wenig Ethanol kristallisiert und abgesaugt. Ausb. 0.52 g (46%) orangefarbene Kristalle, Schmp. 204°C (aus Chloroform/Ethanol).

C₄₁H₃₉O₂P (594.7) Ber. C 82.81 H 6.61 Gef. C 83.10 H 6.60 Molmasse 594 (MS)

2,8-Dimethyl-4,6-diphenyl-4-nonen-3,7-dion (9): 200 mg (0.33 mmol) **6** wurden in 7 ml einer Mischung von Chloroform/Ethanol/Wasser (2:9:1) 15 min gekocht. Nach Einengen fielen Kristalle aus, die abgesaugt wurden. Ausb. 110 mg (quantitat.) Nadeln, Schmp. 142°C (aus Ethanol).

C₂₃H₂₆O₂ (334.4) Ber. C 82.59 H 7.84 Gef. C 82.6 H 7.76 Molmasse 334 (MS)

¹⁾ I. Mitteil.: *L. Capuano* und *A. Willmes*, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 80.

²⁾ Zur Darstellung 1-unsubstituierter bzw. 1-monoalkylierter Vertreter siehe *J. Grimaldi* und *M. Bertrand*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1971**, 947.

³⁾ Für die Möglichkeit der einzelnen Schritte vgl. *J. C. Martin*, *P.-G. Gott*, *V. W. Goodlett* und *R. H. Hasek*, J. Org. Chem. **30**, 4175 (1965); *M. Bertrand*, *H. Maurin*, *J. Le Gras* und *G. Gil*, Tetrahedron **31**, 849 (1975); *R. Huisgen* und *H. Mayr*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 55, 57.

⁴⁾ *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

⁵⁾ *H. Staudinger* und *H. W. Klever*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 968 (1906).

[156/82]