

Reaktionen mit Allylidenphosphoranen, IV<sup>1)</sup>**Einfache Synthese von Cyclopentadienonen (Cyclonen)***Lilly Capuano*<sup>\*a</sup>, *Thea Triesch*<sup>a</sup>, *Volker Schramm*<sup>b</sup> und *Wolfgang Hiller*<sup>c</sup>Fachbereich 14, Organische Chemie, Universität des Saarlandes<sup>a</sup>,  
D-6600 Saarbrücken,Fachbereich 17.1, Kristallographie, Universität des Saarlandes<sup>b</sup>,  
D-6600 Saarbrücken, undInstitut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen<sup>c</sup>,  
D-7400 Tübingen

Eingegangen am 23. Dezember 1983

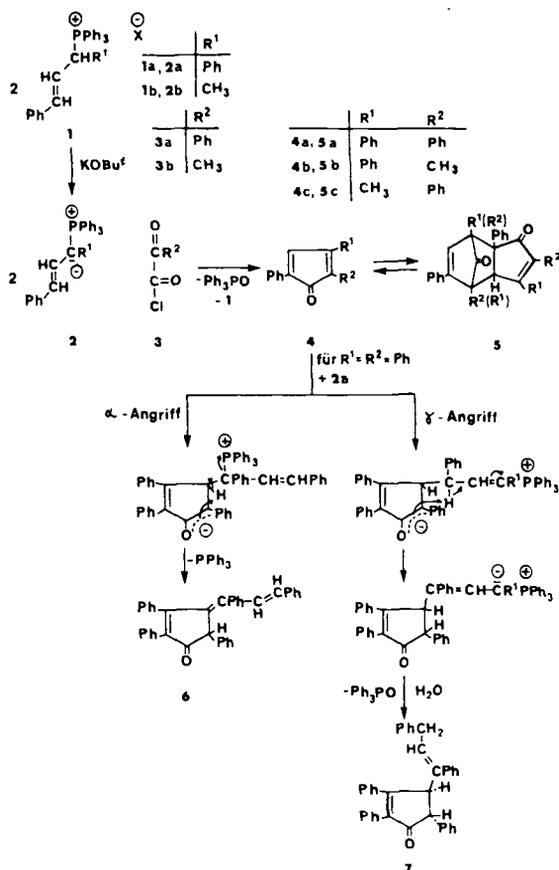
**Reactions with Allylidenephosphoranes, IV<sup>1)</sup>****An Easy Synthesis of Cyclopentadienones (Cyclones)**

The allylidenephosphoranes **2** react with  $\alpha$ -ketocarbonyl chlorides **3** readily to afford the cyclopentadienones **4** and their Diels-Alder dimers **5**. With an excess of **2a**, **4a** undergoes competitive Michael additions yielding a mixture of 4-allylidene-2-cyclopentenone **6** and 4-(1-propenyl)-2-cyclopentenone **7**.

Kürzlich wurde über die  $\alpha,\gamma$ -Diacylierung der ambident nucleophilen Allylidenphosphorane mit Dicarbonsäuredichloriden unter Bildung cyclischer Phosphoranylidenone berichtet<sup>1)</sup>. Im folgenden setzten wir die seit einiger Zeit bekannten  $\alpha$ -substituierten Allylidenphosphorane **2**<sup>2)</sup> mit  $\alpha$ -Ketocarbonylchloriden **3** um, die sowohl als Acylierungsmittel wie auch als Partner von Wittig-Reaktionen fungieren können.

$\alpha$ -Phenyl- und  $\alpha$ -Methylcinnamyltriphenylphosphoniumsalze **1a, b** reagieren mit Phenylglyoxylsäurechlorid (**3a**) bzw. Brenztraubensäurechlorid (**3b**) in Gegenwart von Basen in einem Arbeitsgang über die intermediären Allylidenphosphorane **2** unter Bildung der Cyclopentadienone (Cyclone) **4** und deren Diels-Alder-Dimere **5**. Aus den rotstichig bis roten Lösungen der Gemische kristallisiert das reine farblose Dimere **5**. Von den auf diese Weise dargestellten Produkten ist bisher nur das 2,3,5-Triphenylcyclon (**4a, 5a**) in aufwendiger Fünfstufen-synthese zugänglich<sup>3)</sup>. Die 2-Methyl-3,5-diphenyl-(**4b, 5b**) und 3-Methyl-2,5-diphenylcyclone (**4c, 5c**) sind noch nicht beschrieben. Im IR-Spektrum erscheinen zwei CO-Banden der Dimeren bei 1682–1695 und 1780  $\text{cm}^{-1}$  (Brückencarbonyl<sup>4)</sup>) an ähnlicher Stelle wie bei **5a**. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der frisch hergestellten, noch kaum rotstichigen Lösung von **5b** in  $\text{CDCl}_3$  zeigt ein Methylsingulett und -dublett bei  $\delta = 1.23$  bzw. 1.86 ( $J = 1.5$  Hz) sowie zwei Methinsignale bei 4.57 (d;  $J = 1.5$  Hz) und 6.82. Von den formal möglichen Formen scheint somit nur eines der beiden besonders stabilen Dimeren mit unsubstituierter 7a-Stellung<sup>5)</sup> zu überwiegen. Für **5c** dagegen deuten drei Flecken im Dünnschichtchromatogramm sowie Rosafarbe der Lösungen und im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) drei Methyl- und vier Methinsignale bei  $\delta = 1.21$ ; 1.27 und 1.55 bzw. 3.56; 4.49; 5.14 und 6.69 auf das Auftreten von mindestens zwei Dimeren im Gleichgewicht mit

4c. Die Massenspektren dagegen zeigen nur die Molekülpeaks der Monomeren **4** sowie als charakteristische Fragmente  $[4 - \text{CO}]$  und  $[\text{PhC}=\text{CMe}]$ , und auch die Schmelzen weisen die tiefrote Farbe von **4** auf, die beim Erkalten verbläßt.



Während die kristallisierten Vertreter **5b**, **5c** säulenchromatographisch in präparativer Ausbeute erhalten werden, fällt **5a** bei der Säulentrennung nur in geringer Menge neben einem gelben, bei 366 nm gelb fluoreszierenden und einem farblosen Folgeprodukt im Mengenverhältnis von etwa 1 : 4 : 6 an: Diese Produkte werden auch aus **5a** und **2a** gewonnen. Die gelbe Verbindung hat die Zusammensetzung eines 1:1-Produkts aus **4a** und **2a** unter Abspaltung von Triphenylphosphan. Farbe, Fluoreszenz, Analogie der IR-Spektren mit dem weiter unten beschriebenen **7** und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [ $\text{CDCl}_3$ , Einprotonsingulett bei  $\delta = 4.71$  und -dublett um 5.99 ( $J = 15$  Hz entsprechend *trans*-Anordnung) als Hälfte eines AB-Musters, dessen andere Hälfte unter das aromatische Multipllett bei 6.79 – 7.77 fällt] erweisen dieses Produkt als 4-(1,3-Diphenylallyliden)-2,3,5-triphenyl-2-cyclopenten-1-on (**6**). Die farblose Verbindung ist um zwei Protonen reicher als **6**. Ihre Konstitution wurde röntgenstrukturanalytisch als die eines 4-(1,3-Diphenyl-1-propenyl)-2,3,5-triphenyl-2-cyclopenten-1-ons (**7**) geklärt (Abb. 1). Im IR-Spektrum zeigt **7** eine CO-Bande bei  $1690\text{ cm}^{-1}$  an gleicher Stelle wie **6**. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dagegen ist es durch ein  $\text{CH}_2$ -Dublett um  $\delta = 3.19$  und ein CH-Triplett um 5.77 mit der jeweiligen Kopplungskonstante  $J =$

7.3 Hz sowie zwei CH-Dubletts bei 4.42 und 3.38 mit der Kopplungskonstante  $J = 2.35$  entsprechend *trans*-Anordnung der vicinalen Protonen in Dihydrocyclohexen<sup>6</sup> charakterisiert. **6** und **7** müssen durch Michael-Addition von **4a** mit überschüssigem **2a** als Konkurrenzprodukte entstanden sein, da es nicht gelang, sie durch Reduktion bzw. Oxidation ineinander umzuwandeln. Ein möglicher Mechanismus ihrer Bildung nebeneinander durch  $\alpha$ - bzw.  $\gamma$ -Angriff von **2a** an der 4-Stellung von **4a** ist aus dem Schema ersichtlich.

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

## Experimenteller Teil

Elementaranalysen nach *Walisch*<sup>7)</sup>. – Schmelzpunkte: Heizblock Dr. Tottoli. – IR-Spektren: Beckman IR-4230. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A-60 und Bruker WH 90. – Massenspektren: Varian MAT 311.

*Mono- und dimere 2,3,5-Triphenylcyclopentadien-1-one (4a, 5a); 4-(1,3-Diphenylallyliden)-2,3,5-triphenyl-2-cyclopenten-1-on (6) und 4-(1,3-Diphenyl-1-propenyl)-2,3,5-triphenyl-2-cyclopenten-1-on (7)*: Zu 5.35 g (10 mmol) Triphenyl( $\alpha$ -phenylcinnamyl)phosphoniumbromid (**1a**) in 100 ml Benzol werden unter Stickstoff 1.20 g (10 mmol) Kalium-*tert*-butylat gegeben. Nach 1.5 h wird die Mischung auf 60°C erwärmt, 0.84 g (5 mmol) Phenylglyoxylsäurechlorid (**3a**) in 20 ml Benzol zugetropft und noch 15 h bei 60°C weitererwärmt. Nach Erkalten wird von ausgeschiedenem Salz abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und der Rückstand chromatographiert (Kieselgel, Methylenchlorid). Die erste, rote Fraktion ergibt nach Eindampfen i. Vak. zur Trockene und Anreiben mit etwas Methanol 80 mg (5%) **5a**, IR-spektroskopisch übereinstimmend mit authent. **5a**<sup>3)</sup>.

Die zweite, gelbe Fraktion liefert nach Abdampfen des Lösungsmittels und Anreiben mit wenig Ether 325 mg (19%) gelbe Kristalle von **6**. Schmp. 188°C (aus Essigester/Isopropylalkohol). Gelbe Fluoreszenz bei 366 nm.

$C_{38}H_{28}O$  (500.6) Ber. C 91.17 H 5.64 Gef. C 90.8 H 5.68 Molmasse 500 (MS)

Die dritte, blaßgelbe Fraktion der Chromatographie gibt nach Eindampfen und Anreiben mit wenig Methanol/Ether 480 mg (28%) **7** vom Schmp. 181°C (aus Essigester).

$C_{38}H_{30}O$  (502.6) Ber. C 90.80 H 6.02 Gef. C 90.73 H 6.05 Molmasse 502 (MS)

Ähnliche Ausbeuten an **6** und **7** erhält man, wenn man zu der Mischung von 5.34 g (10 mmol) **1a** und 1.12 g (10 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 100 ml Benzol unter Stickstoff bei Raumtemp. 3.08 g (10 mmol) **5a** in 20 ml Benzol tropft und 3 d einwirken läßt.

*2-Methyl-3,5-diphenylcyclopentadien-1-on bzw. Dimere (4b, 5b)*: Zu 5.35 g (10 mmol) **1a** in 100 ml Toluol werden unter Stickstoff 1.2 g (10 mmol) Kalium-*tert*-butylat und nach 1 h tropfenweise 0.53 g (5 mmol) Brenztraubensäurechlorid (**3b**) in 20 ml Toluol gegeben. Nach 9 d wird das Salz abfiltriert, das rote Filtrat i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand mit Methylenchlorid an Kieselgel chromatographiert. Die rote Fraktion wird i. Vak. zur Trockene gedampft und der Rückstand durch Anreiben mit wenig Methanol/Ether kristallisiert. Ausb. 285 mg (23%) **5b**, Schmp. 165–168°C (Rotfärbung; aus Methanol).

$C_{36}H_{28}O_2$  (492.6) Ber. C 87.77 H 5.73 Gef. C 87.7 H 5.79 Molmasse 246 (**4b**) (MS)

*3-Methyl-2,5-diphenylcyclopentadien-1-on bzw. Dimere (4c, 5c)*: Darstellung analog **4b, 5b** aus 4.73 g (10 mmol) ( $\alpha$ -Methylcinnamyl)triphenylphosphoniumbromid (**1b**), 1.2 g (10 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 0.84 g (5 mmol) **3a**. Der Abdampfrückstand des Reaktionsgemisches

wird durch Anreiben mit 5 ml Methanol kristallisiert. Ausb. 470 mg (38%) **5c**, Schmp. unscharf bei 178 °C (nach Rotfärbung ab 168 °C; aus Methanol).

$C_{36}H_{28}O_2$  (492.6) Ber. C 87.77 H 5.73 Gef. C 87.7 H 5.74 Molmasse 246 (4c) (MS)

### Röntgenstrukturanalyse von **7** (V. Schramm und W. Hiller)\*

Die Verbindung **7** bildet farblose, blättchenförmige Einkristalle. Aus Weissenberg- und Buerger-Präzessionsaufnahmen ließ sich die orthorhombische Raumgruppe *Pbca* ableiten. Die Gitterkonstanten wurden auf dem Automatischen Einkristalldiffraktometer CAD 4<sup>8)</sup> an Hand von 25 zentrierten Reflexen hoher Beugungswinkel mit einer Ausgleichsrechnung verfeinert. Zur Registrierung der Intensitäten diente ein Einkristall mit den ungefähren Abmessungen 0.1 × 0.4 × 0.4 mm. Im Beugungswinkelbereich von  $\Theta = 3 - 23^\circ$  wurden mit  $\omega/\Theta$  scan und monochromatischer Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung 5072 Reflexe registriert, von denen nach der Mittelung 4389 symmetrieunabhängige Reflexe für die weitere Rechnung verblieben.

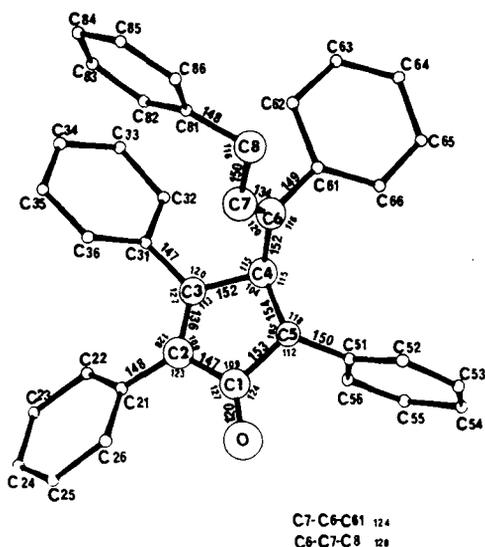


Abb. 1. ORTEP-Plot und Numerierung der Atome in **7**. Die Bereiche der Standardabweichungen sind für 7 0.6–0.9 pm bzw. 0.5–0.8 Grad

Die Lösung der Struktur gelang mit MULTAN<sup>9)</sup> und Differenz-Fourier-Synthesen<sup>10)</sup>. Eine Verfeinerung (947 Intensitäten mit  $I \geq 3\sigma(I)$ ) des Strukturmodells mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren führte auf einen *R*-Wert von 0.093; bei Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter (mit Ausnahme der Phenyl-C-Atome) verbesserte sich der *R*-Wert auf 0.086. In diesem Stadium wurden die Positionen der H-Atome der Phenylgruppen berechnet und in die Strukturfaktorrechnung einbezogen. Eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte die Lagen der noch fehlenden H-Atome, deren Einbeziehung in die Verfeinerung schließlich zum endgültigen *R*-Wert von 0.063 führte.

\*<sup>9)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50772, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

*Kristalldaten von 7:* Formel  $C_{38}H_{30}O$ ; Molmasse 502.66; Kristallklasse orthorhombisch; Raumgruppe *Pbca*; Gitterkonstanten  $a = 2198.1(3)$  pm,  $b = 2521.6(3)$  pm,  $c = 1013.3(2)$  pm; Zellvolumen  $V = 5616.5 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>; Formeleinheiten  $Z = 8$ ; Dichte  $\rho_x = 1.189$  g · cm<sup>-3</sup>.

Tab. 1. Ortskoordinaten der Nichtwasserstoffatome von 7 (in Klammern Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimale)

Atom	x	y	z	B(A <sup>2</sup> )	Atom	x	y	z	B(A <sup>2</sup> )
O	0.7387(4)	0.0727(3)	0.0668(7)	4.7(2)	C51	0.6272(5)	0.1060(4)	0.201(1)	3.7(3)
C1	0.7385(5)	0.0849(4)	0.1810(9)	3.3(3)	C52	0.5895(6)	0.1419(5)	0.138(1)	4.7(3)
C2	0.7811(5)	0.0673(4)	0.284(1)	2.7(3)	C53	0.5305(6)	0.1234(5)	0.100(1)	5.7(4)
C3	0.7650(5)	0.0900(4)	0.401(1)	2.6(2)	C54	0.5118(6)	0.0743(5)	0.128(1)	6.1(4)
C4	0.7047(4)	0.1195(4)	0.3936(9)	2.0(2)	C55	0.5483(7)	0.0397(6)	0.191(1)	6.5(4)
C5	0.6903(5)	0.1207(4)	0.244(1)	2.7(3)	C56	0.6063(6)	0.0557(5)	0.231(1)	4.8(3)
C6	0.7045(5)	0.1735(5)	0.461(1)	3.5(3)	C61	0.6529(5)	0.1840(4)	0.553(1)	3.1(3)
C7	0.7504(6)	0.2080(5)	0.440(1)	3.4(3)	C62	0.6636(6)	0.1955(5)	0.686(1)	4.4(3)
C8	0.7584(5)	0.2623(4)	0.497(1)	3.7(3)	C63	0.6146(6)	0.2060(5)	0.770(1)	5.8(4)
C21	0.8311(5)	0.0291(4)	0.259(1)	2.6(2)	C64	0.5561(6)	0.2044(5)	0.724(1)	5.3(3)
C22	0.8450(5)	-0.0117(4)	0.348(1)	3.4(3)	C65	0.5451(6)	0.1927(5)	0.597(1)	5.2(3)
C23	0.8878(6)	-0.0492(5)	0.318(1)	4.9(3)	C66	0.5929(6)	0.1830(5)	0.508(1)	3.9(3)
C24	0.9171(6)	-0.0447(5)	0.198(1)	4.5(3)	C81	0.8134(5)	0.2706(4)	0.578(1)	2.6(2)
C25	0.9049(6)	-0.0087(5)	0.107(1)	4.6(3)	C82	0.8352(5)	0.2303(4)	0.658(1)	3.6(3)
C26	0.8615(5)	0.0297(4)	0.137(1)	3.5(3)	C83	0.8849(6)	0.2378(5)	0.740(1)	4.9(3)
C31	0.7989(5)	0.0881(4)	0.525(1)	2.3(2)	C84	0.9142(6)	0.2858(5)	0.741(1)	4.9(3)
C32	0.7687(5)	0.0795(4)	0.644(1)	3.4(3)	C85	0.8939(6)	0.3274(5)	0.661(1)	5.3(3)
C33	0.8017(6)	0.0788(5)	0.764(1)	3.9(3)	C86	0.8434(6)	0.3187(5)	0.581(1)	4.3(3)
C34	0.8635(5)	0.0871(5)	0.762(1)	4.1(3)					
C35	0.8936(5)	0.0977(5)	0.646(1)	4.0(3)					
C36	0.8610(5)	0.0978(4)	0.529(1)	3.2(3)					

<sup>1)</sup> III. Mitteil.: *L. Capuano, T. Triesch und A. Willmes*, Chem. Ber. **116**, 3767 (1983).

<sup>2)</sup> *L. Capuano und A. Willmes*, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 80.

<sup>3)</sup> *W. Dilthey und W. Schommer*, J. Prakt. Chem. **136**, 293 (1933); *S. S. Hirsch und W. J. Bailey*, J. Org. Chem. **43**, 4090 (1978).

<sup>4)</sup> Vgl. *C. F. H. Allen, T. Davis, D. W. Stewart und J. A. Van Allan*, J. Org. Chem. **20**, 307 (1955).

<sup>5)</sup> Vgl. *H. von Brachel und U. Bahr* in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. V/1c, S. 788, Thieme, Stuttgart 1970.

<sup>6)</sup> *A. J. Floyd, K. C. Symes, G. I. Fray, G. E. Gymer und A. W. Oppenheimer*, Tetrahedron Lett. **20**, 1735 (1970).

<sup>7)</sup> *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

<sup>8)</sup> Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD 4 der Firma ENRAF-NONIUS, Delft, Holland.

<sup>9)</sup> MULTAN 11/82, *Peter Main et al.*, Department of Physics, University of York, England.

<sup>10)</sup> Structure Determination Package (SDP) von *B. A. Frenz & Associates, Inc.*, College Station, Texas 77840, USA, und ENRAF-NONIUS, Delft, Holland.