

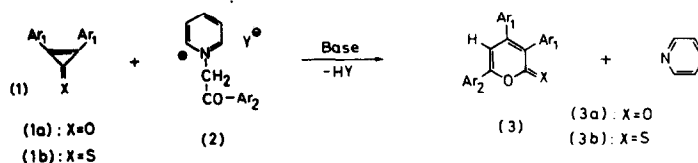
ZUR REAKTIONSWEISE DES CYCLOPROPENONSYSTEMS: 4. MITTEILUNG: ÜBER EINE NEU-ARTIGE RINGÖFFNUNGSREAKTION VON CYCLOPROPENONEN UND METHYLENCYCLOPROPENEN

Theophil Eicher und Anna Hansen

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received 10 January 1967)

Bei der Umsetzung molarer Mengen von Diarylcyclopropenonen (1) mit Phenacylpyridinium-kationen (2) in Methanol bei Gegenwart von 1-2 Molen Diisopropyl-äthylamin¹⁾ werden in Ausbeuten von 70-95 % 3.4.6-Triaryl-2-pyrone (3) erhalten:

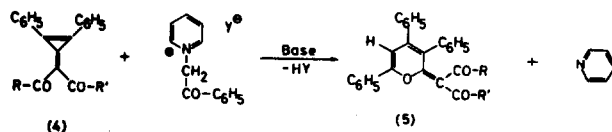


Die Struktur von (3a, $\text{Ar}_1=\text{Ar}_2=\text{C}_6\text{H}_5$) wird durch Identität mit einem in unabhängiger Synthese (Michael-Addition von Phenylacetyl-äthylester an Phenylbenzoyl-acetylen²⁾ mittels K-tert. Butanolat in tert. Butanol) dargestellten Vergleichspräparat bewiesen. Außerdem beobachtet man die für 2-Pyrone charakteristische Reaktivität³⁾ gegenüber basischen Agentien (Bildung des entsprechenden N-Methyl-2-pyridons mit Methylamin, Ringöffnung mit methanolischer KOH). Tabelle 1 faßt die wichtigsten Daten der erhaltenen 2-Pyrone zusammen.

TABELLE 1 : 2-Pyrone (3)

Verbindung	Ausbeute (%d.Th.)	Schmp. (°C)	IR (KBr, cm ⁻¹)	UV (CH ₂ Cl ₂)	
				Max. (mμ)	ε · 10 ⁻⁴
3a, Ar ₁ =C ₆ H ₅ Ar ₂ =C ₆ H ₅	95	183-84	1700 (C=O)	358 257 245 (Schulter)	1.74 1.96
3a, Ar ₁ =C ₆ H ₅ Ar ₂ =p-Br- C ₆ H ₄	86	176-77	1700 (C=O)	360 258 245 (Schulter)	1.96 2.09
3a, Ar ₁ =p-Anisyl Ar ₂ =C ₆ H ₅	92	163.5-64.5	1700 (C=O)	370 350 285 245	1.54 1.51 1.65 1.73
3a, Ar ₁ =p-Tolyl Ar ₂ =C ₆ H ₅	78	159-61	1700 (C=O)	360 265 (Schulter) 257 245 (Schulter)	1.65 1.80
3b, Ar ₁ =C ₆ H ₅ Ar ₂ =C ₆ H ₅	71	165-66	1150 (C=S) ⁴⁾	430 291	1.15 2.88

Analog werden Methylencyclopropene des Typs (4)⁵⁾ durch (2) unter Bildung von (2-Diacylmethyl)-pyranen (5) ringgeöffnet:



Deren Struktur wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daß einerseits bei der Hydrolyse nahezu quantitativ das 2-Pyron (3a, Ar₁=Ar₂=C₆H₅) gebildet wird, andererseits die Verbindungen (5) auch aus der Umsetzung des 2-Thiomethylpyrylium-kations (6)⁶⁾ mit den Anionen der entsprechenden 1,3-Dicarbonylverbindungen R-CO-CH₂-CO-R' hervorgehen:

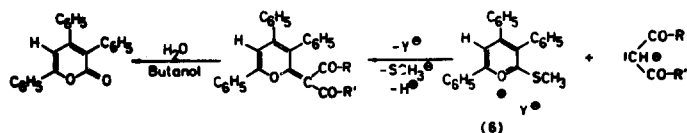
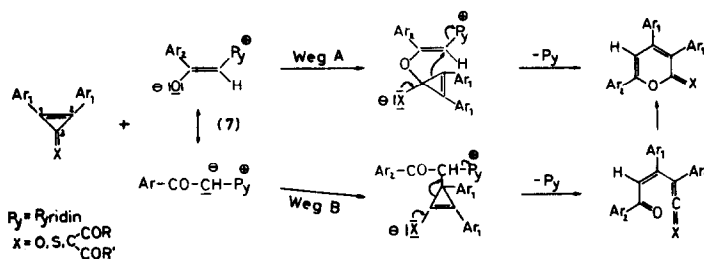


TABELLE 2 : (2-Diacylmethylen)-pyrane (5)

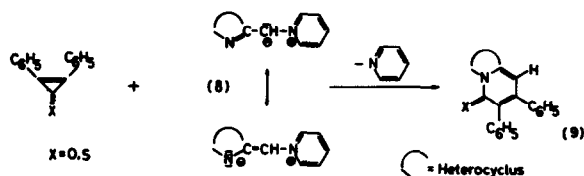
Verbindung	Ausbeute (%d.Th.)	Schmp. (°C)	IR (KBr, cm ⁻¹)	UV (CH ₂ Cl ₂)	
				Max. (mμ)	ε · 10 ⁻⁴
(5), R=R'=COCH ₃	73	185-86	1680 (C=O)	460	0.92
				340 (Schulter)	2.42
				288	2.42
				238	1.57
(5), R=COCH ₃ R'=COC ₆ H ₅	69	145-46	1670 1625 (C=O)	465	0.92
				340 (Schulter)	2.32
				287	2.32
				246	2.26
(5), R=COCH ₃ R'=CONHC ₆ H ₅	66	215 (Zers.)	1630 (C=O)	460	0.87
				340 (Schulter)	2.66
				283	2.66
				255 (Schulter)	

Hinsichtlich des Reaktionsmechanismus dürften folgende Alternativen zu diskutieren sein:



Aufgrund der Reaktionsweise anderer nukleophiler Reaktanten⁷⁾ mit (1) erscheint die Annahme berechtigt, daß das ambifunktionelle Pyridinium-Betain (7) gemäß Weg A über den Sauerstoff am C³ des Cyclopropenons angreift; die bisherigen Ergebnisse schließen jedoch Weg B nicht aus. Versuche zur endgültigen Klärung dieser Frage sind im Gange.

Pyridinium-Betaine der Struktur (8) lassen sich ebenfalls mit Diphenyl-cyclopropenon und -thiocyclopropenon⁸⁾ zur Reaktion bringen:



Der Beweis für die 2-Pyridon-Struktur der resultierenden Heterocyclen (9) wurde durch unabhängige Synthese des aus 1-(Chinolyl-2-methyl)-pyridiniumjodid (10) und Diphenylcyclopropenon erhaltenen 6.7-Benzo-2.3-diphenyl-4-chinolizons (11) erbracht, die durch Michael-Addition von Phenylessigsäure-äthylester an (2-Chinolyl)-phenyl-acetylen⁹⁾ mittels K-tert.-Butanolat in tert.-Butanol möglich war:

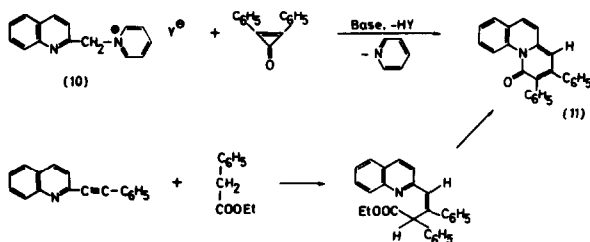


TABELLE 3 : Verbindungen (9)

Verbindung	Ausbeute (%d. Th.)	Schmp. (°C)	IR (KBr, cm ⁻¹)	UV (CH ₂ Cl ₂)	
				Max. (mμ)	ε · 10 ⁻⁴
(9), Heterocyclus: Chinolin, X = O	68	181-81.5	1650, 1620 ¹⁰⁾	413	1.55
				295	1.64
				252	3.31
				236	3.40
(9), Heterocyclus: Benzthiazol, X=O	36	243-44	1640 ¹⁰⁾	386	1.67
				275	(Schulter)
				253	2.30
(9), Heterocyclus: 3.3-Dimethyl- indolenin, X=O	36	196-97	1650, 1620 ¹⁰⁾	351	1.24
				290	1.01
				230	2.74
(9), Heterocyclus: Chinolin, X = S	75	265-67	1100 (C=S) ⁴⁾	510	0.29
				384	0.95
				366	0.82
				270	2.68
(9), Heterocyclus: Benzthiazol, X = S	38	216-17	1050 (C=S) ⁴⁾	440	1.18
				298	2.30
				243	2.86

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch Gewährung von Forschungsbeihilfen.

- 1) S.Hünig und M.Kiessel, Chem.Ber. 91, 380 (1958).
- 2) E.André, Ann.Chimie 29, 562 (1913).
- 3) Siehe dazu R.C.Elderfield, Heterocyclic Compounds, Vol.I, p.354, John Wiley and Sons Ltd., New York (1950).
- 4) Die Absorption der C=S-Doppelbindung dürfte in der Gegend von 1200-1050 cm^{-1} zu suchen sein : L.J.Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, p.355, Methuen & Co. Ltd., London (1954). Für Pyridin-2-thione liegt $\nu_{\text{C=S}}$ bei 1142-1086 cm^{-1} : A.R.Katritzky, Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, Vol.II, p.260, Academic Press, London (1963).
- 5) Th.Eicher und A.Löschner, Z.Naturforsch. 21b, 899 (1966).
- 6) Erhältlich aus (3b, $\text{Ar}_1=\text{Ar}_2=\text{C}_6\text{H}_5$) durch Alkylierung mit Methyljodid.
- 7) Siehe z.B. die Bildung von Methylencyclopropenen : S.Andreades, J.Amer. Chem.Soc. 87, 3941 (1965).
- 8) Th.Eicher und G.Frenzel, Z.Naturforsch. 20b, 274 (1965).
- 9) T.Nakashima, Yakugaku Zasshi 77, 1298 (1957); ref. in C.A. 52, 6346(1958).
- 10) Diese Banden dürften nach A.R.Katritzky (Lit. (4), p.262) ν_{Ring} zukommen, gleichfalls bei den Verbindungen (9) mit X=O auftretende Banden bei ca. 1570 cm^{-1} sollten dann $\nu_{\text{C=O}}$ zuzuordnen sein.