

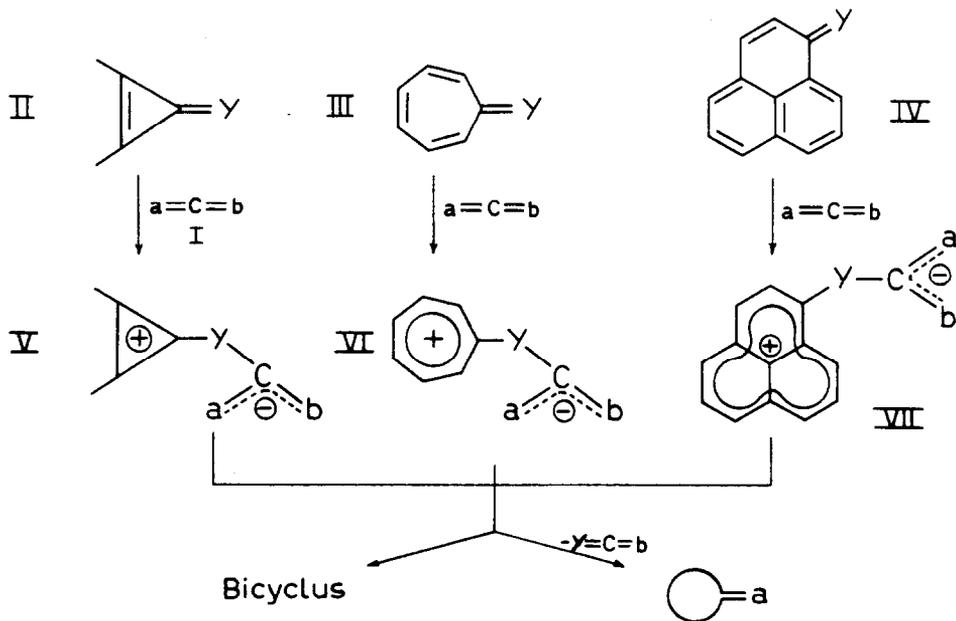
ÜBER REAKTIONEN DES TROPONS, DIPHENYLCYCLOPROPENONS UND PHENALENONS MIT DIPHENYLKETEN UND BENZOLSULFONYLISOCYANAT

R. Gompper, A. Studeneer und W. Elser

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 10 November 1967)

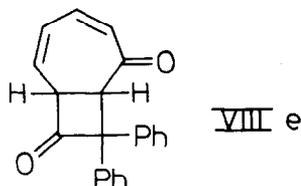
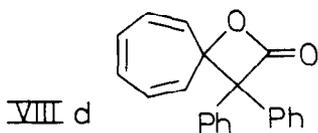
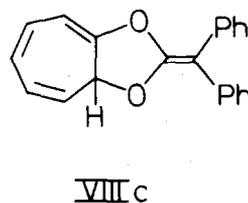
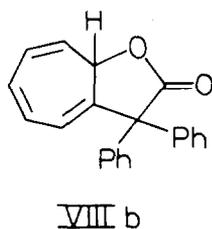
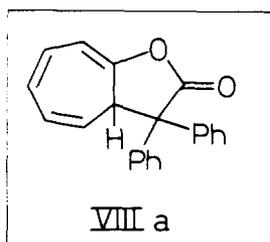
Mit dem Auftreten dipolarer Zwischenstufen bei Cycloadditionen ist dann zu rechnen, wenn stark polare Ausgangsprodukte verwendet werden und positive bzw. negative Ladungen in den Zwischenprodukten stabilisiert werden können. Diese Voraussetzungen sollten bei den Reaktionen von Heterokumulenen $a=C=b$ (I) mit den Cyclopropenen II, den Cycloheptatrienen III und den Phenalenen IV erfüllt sein. Die Delokalisierung der positiven Ladung in den aromatischen Ringsystemen der Dipole V, VI und VII läßt die Bildung von 4-



Y = O, NR, CR₂

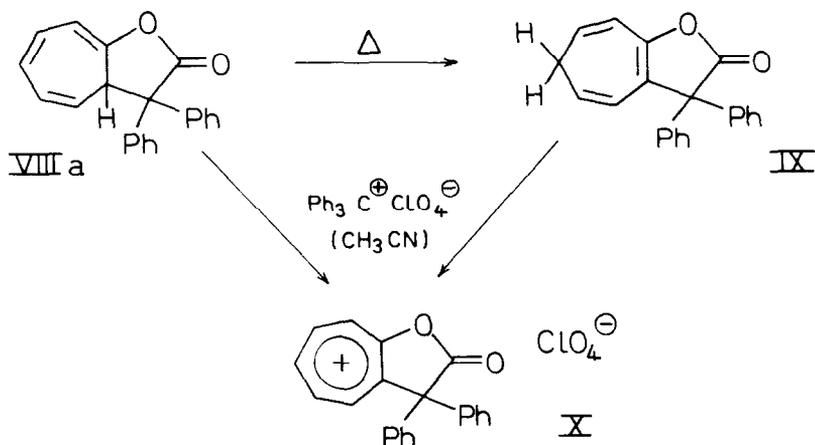
5- und 6-Ringen, jeweils unter Einschluß der Gruppe Y, erwarten; außerdem könnte wie bei entsprechenden Reaktionen von Carbonsäureamiden Eliminierung von H-C=Y und damit Substitution von Y durch die Gruppe α eintreten.

Wir haben uns zunächst mit der Reaktion des Tropons mit Diphenylketen beschäftigt. Für das in fast quantitativer Ausbeute anfallende 1:1-Addukt kommen hauptsächlich die Strukturen VIIIa-e in Frage. Unter der Voraus-



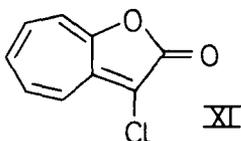
setzung, daß die Zwischenstufe VI besonders stabil ist, würde VIIIe von vornherein ausscheiden. Nach dem IR-Spektrum ($\nu \text{C=O}$ 1799/cm) sind VIIIb und VIIIc auszuschließen. Zwischen den Strukturen VIIIa und VIIId erlaubt das NMR-Spektrum (1) eine eindeutige Entscheidung zugunsten von VIIIa.

Unabhängig von uns haben Jutz et al. (1) die Umsetzung des Tropons mit Diphenylketen untersucht und dem Produkt, das identisch mit dem von uns erhaltenen ist, vor allem auf Grund des NMR-Spektrums die Struktur VIIIe zugeschrieben. Es gibt jedoch eine Reihe von Befunden (2), die mit VIIIe nicht in Einklang zu bringen sind oder sich auch mit VIIIa vertragen. Ein schlüssiger chemischer Beweis für VIIIa ist darin zu sehen, daß sich VIIIa mit Tritylperchlorat in Acetonitril zu dem Tropyliumsalz X (Schmp. 231°;

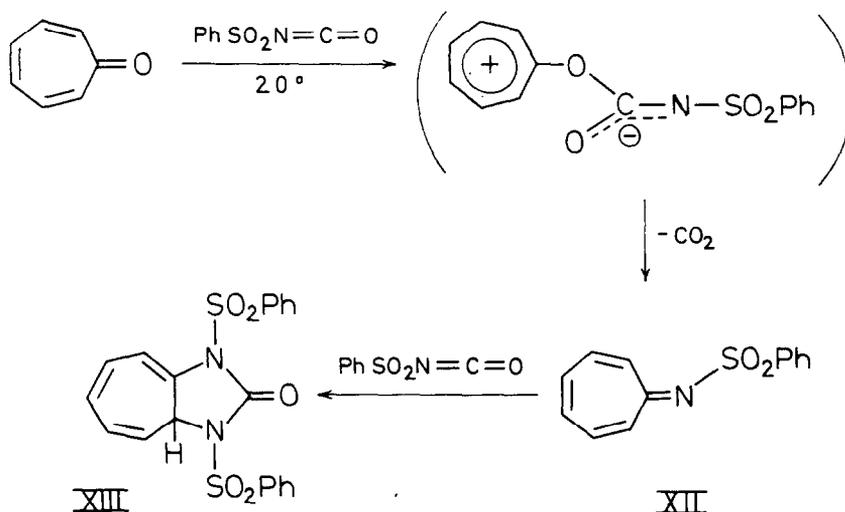


ν C=O 1830/cm; NMR ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): 0.85 τ (5H), 2.55 τ (10H) dehydrieren läßt, das nach demselben Verfahren auch aus dem thermischen Isomerisierungsprodukt IX von VIIIa zu erhalten ist. Da die Struktur von IX durch Kende (3) inzwischen eindeutig bewiesen worden ist, kann es sich bei dem Tropon-Diphenylketen-Addukt nicht um VIIIe handeln (eine Umlagerung von VIIIe in VIIIa unter den Bedingungen der Dehydrierung ist unwahrscheinlich). Der Bildung von IX liegt demnach eine einfache 1,5-Wasserstoffverschiebung zu Grunde (VIIIa \rightarrow IX) und nicht eine Umlagerung VIIIe \rightarrow VIIIa, gefolgt von einer Wasserstoffverschiebung (3).

Eine zusätzliche Bestätigung für die Struktur VIIIa stellt die kürzlich von Ciabattoni (4) gefundene Umsetzung des Tropons mit Dichlorketen zu dem Heptafulvenderivat XI dar.

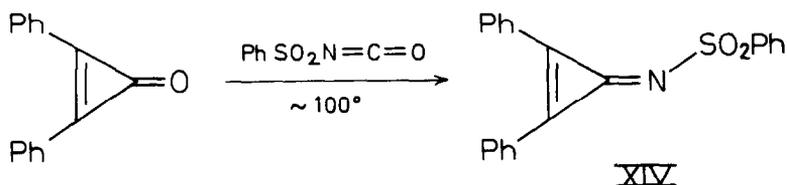


Die Annahme eines Zweistufenmechanismus für die Bildung von VIIIa gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß aus Tropon und Benzolsulfonylisocyanat das Imidazolon XIII (Schmp. 153°) entsteht. Die Struktur XIII wird

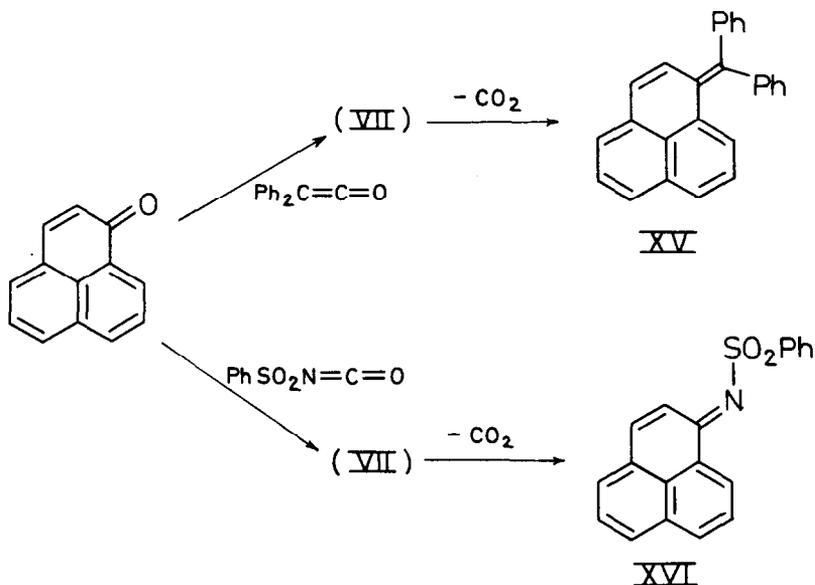


durch das IR-Spektrum (1770, 1650/cm) und durch die große Ähnlichkeit des NMR-Spektrums (in CDCl_3 : 2.3 τ (10H), 3.3 τ (3H), 3.9 τ (1H), 4.9 τ (1H), 5.9 τ (1H)) mit dem von VIIIa gestützt. Neben XIII isoliert man in geringer Menge das N-Benzolsulfonyl-troponimin XII (Schmp. 94°).

Diphenylcyclopropenon setzt sich bei 160° mit Diphenylketen zu dem bekannten (5) 2.3.4-Triphenyl-1-naphthyl-diphenylacetat um. Die Einwirkung von Benzolsulfonylisocyanat bei ca. 100° liefert das N-Benzolsulfonyl-diphenylcyclopropenon-imin XIV (Schmp. 189°; IR-Spektrum: 1835, 1590/cm).



Phenalen-1-on reagiert schon bei Raumtemperatur glatt mit Diphenylketen und Benzolsulfonylisocyanat unter CO_2 -Entwicklung zu dem 1-Methylenphenalen XV (Schmp. 142° ; IR: 1490, 1440/cm; UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 434 μ , $\log \epsilon$ 4.26) und dem Phenalen-1-on-imin XVI (Schmp. 167° ; IR: 1625, 1580, 1505, 1490/cm; UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 480 μ , $\log \epsilon$ 3.94; $\lambda_{\text{max}}^{\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}}$ 500 μ , $\log \epsilon$ 4.13).



Die Struktur des 1:2-Addukts aus Diphenylcyclopropenthion und Diphenylketen (Schmp. $194-195^\circ$; $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1750/cm) ist noch ungeklärt.

- . -

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Untersuchung.

Literatur:

- (1) Ch.Jutz, I.Rommel, I.Lengyel u. J.Feeney, Tetrahedron 22, 1809 (1966).
- (2) I.Lengyel, R.Gompper, A.Studeneer, W.Elser u. Ch.Jutz, Tetrahedron Letters 1968, 0000.
- (3) A.S.Kende, Tetrahedron Letters 1967, 2661.
- (4) J.Ciabattoni u. H.W.Anderson, Tetrahedron Letters 1967, 3377.
- (5) R.I.Smith u. H.H.Hoehn, J.Amer.chem.Soc. 63, 1180 (1941).