

ZUR REAKTION VON ALKYLIDEN-TRIPHENYLPHOSPHORANEN MIT CHINONEN

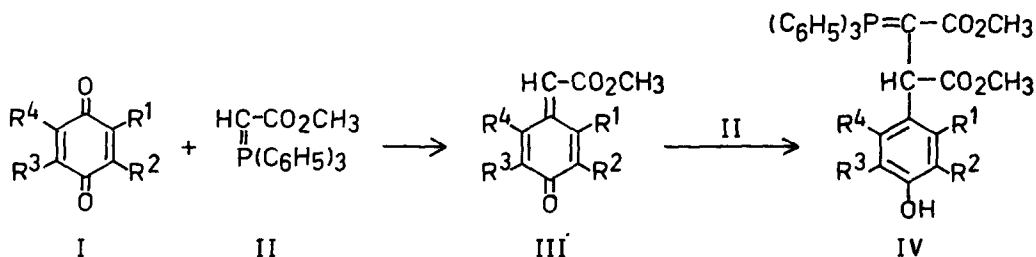
H. J. Bestmann und H. J. Lang

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Received in Germany 4 April 1969; received in UK for publication 29 April 1969)

Eine soeben erschienene Publikation von W. Sullivan, D. Ullman und H. Shechter (1) über die Umsetzung von 9,10-Phenanthrenchinon und 1,4-Naphthochinon mit Yliden veranlaßt uns, unsere bisherigen, weitgehend andersartigen Ergebnisse über die Reaktion von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit o- und p-Chinonen bekanntzugeben (2).

Aus p-Chinonen (I) und Methoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran (II) bildet sich zunächst durch Wittig-Reaktion ein p-Chinonmethid (III), das sofort ein weiteres Mol II an die Doppelbindung addiert (3). Man isoliert Ylide IV, die durch einen mit Benzoesäure katalysierten Hofmann-Abbau (4) in p-Hydroxyaryl-maleinsäure- bzw. -fumarsäure-dimethylester (V bzw. VI) übergeführt werden können. Bei der Hydrolyse von IV entstehen p-Hydroxyaryl-bernsteinsäuren VII, die sich mit Essigsäureanhydrid in die acetylierten Anhydride VIII verwandeln lassen.



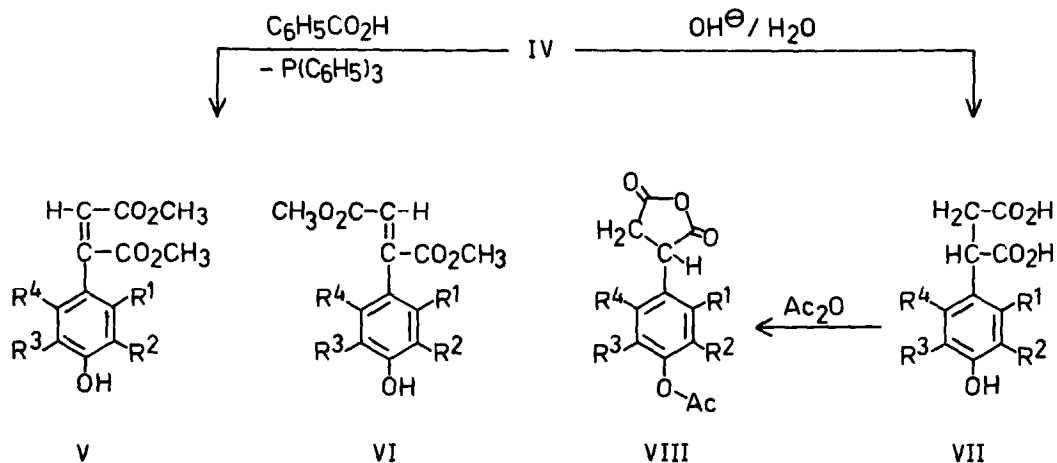
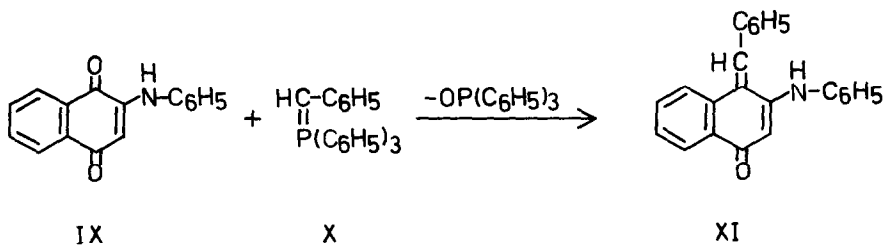


Tabelle I

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Fp. von IV Ausb. in % d. Th.	Fp. von V Ausb. in % d. Th.	Fp. von VI Ausb. in % d. Th.	Fp. von VII Ausb. in % d. Th.	Fp. von VIII Ausb. in % d. Th.
H	H	H	H	160° (78)	157° (49)	95° (40)	162° (90)	163° (94)
Cl	Cl	Cl	Cl	139° (97)	-	178° (82)	235° (68)	162° (82)
C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	233° (68)			218° (94)	190° (76)

Aus 1,4-Naphthochinon (IX) und Benzyliden-triphenylphosphoran (X) entsteht das rote Chinonmethid (XI) (Fp. 170°, $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ 1640 cm⁻¹, Ausb. 20% d. Th.).



Auch *o*-Chinone (XII) setzen sich mit Alkoxy-carbonylmethylen-triphenylphosphoranen (XIII) primär zu Chinonmethiden XIV um, die spontan 1 Mol XIII anlagern. Die entstehenden Betaine XV unterliegen sofort einem Hofmann-Abbau (5) zu XVI, die ihrerseits durch intramolekulare Umesterung in Cumarin-4-carbonsäurealkylester (XVII) übergehen (Tabelle II).

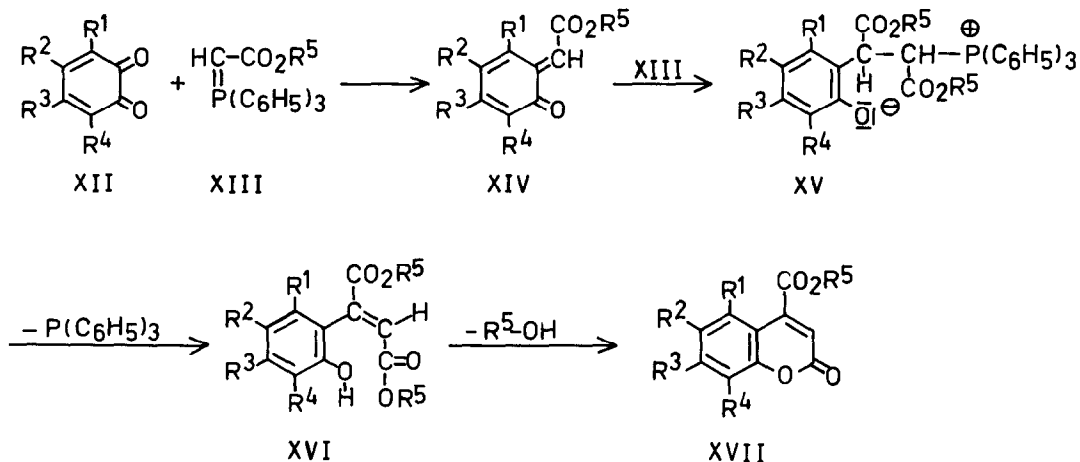
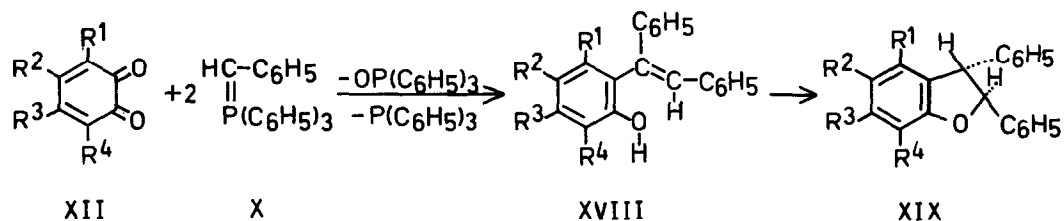


Tabelle II

Eingesetztes Chinon	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Fp. von XVII	Farbe von XVII	Ausb. XVII in % d. Th.
Naphthochinon-(1,2)	H	H	-(CH) ₄	-	CH ₃	167°	gelb	85
Naphthochinon-(1,2)	H	H	-(CH) ₄	-	C ₂ H ₅	148°	gelb	73
4-Anilino-naphthochinon-(1,2)	-(CH) ₄	-	NH C ₆ H ₅	H	CH ₃	255°	rot	46
9,10-Phenanthrenchinon	-(CH) ₄	-	-(CH) ₄	-	CH ₃	222°	gelb	76
9,10-Phenanthrenchinon	-(CH) ₄	-	-(CH) ₄	-	C ₂ H ₅	159°	gelb	55

H. Shechter et al. (1) isolierten ebenfalls bei der Reaktion zwischen 9,10-Phenanthrenchinon und XIII (R⁵=C₂H₅) eine gelbe Verbindung vom Fp. 158° (vgl. Tab. II, letztes Beispiel), der die Autoren die Struktur eines Chinonmethids XIV zuordnen. Es werden für die Verbindung im IR zwei C=O-Banden bei 5,79μ und 5,87μ angegeben, während wir nur eine Bande bei 5,76μ finden sowie im Massenspektrum M⁺ 318.

Analog XIII reagieren 2 Mol Benzyliden-triphenylphosphoran (X) mit 1 Mol o-Chinon (XII) zunächst zu einem Stilbderivat XVIII, das sofort den Ring zum trans-Diphenyl-cumaran XIX schließt (6) (7).



Beispiele :

a) Eingesetztes Chinon : Naphthochinon-(1,2): XIX (R¹, R² = -(CH)₄-; R³, R⁴ = H)

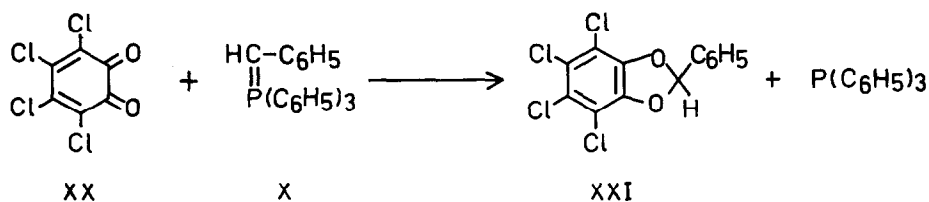
Fp. 144° (50%).

b) Eingesetztes Chinon : 9,10-Phenanthrenchinon: XIX (R¹, R² = R³, R⁴ = -(CH)₂-)

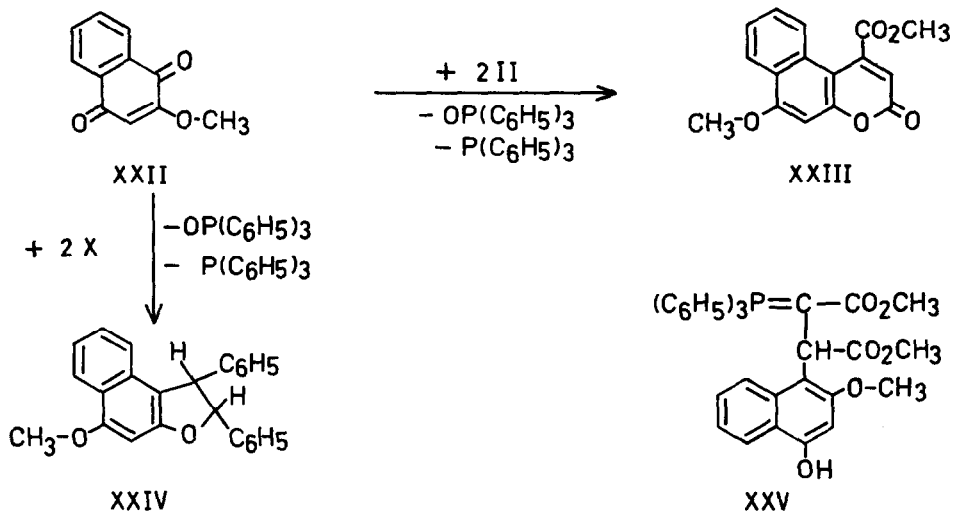
Fp. 145° (Lit.(8): 146-147°) (72%).

Vollständig anders verläuft die Umsetzung von Tetrachlor-o-benzochinon (XX) mit X.

Unter Abspaltung von Triphenylphosphin entsteht das Benzodioxol XXI, das früher schon aus XX und Phenyldiazomethan gewonnen wurde (9).



Erstaunlicherweise reagiert 2-Methoxy-naphthochinon-(1,4) (XXII) mit 2 Mol II oder 2 Mol X wie ein o-Chinon unter Wanderung der Methylgruppe vom Sauerstoffatom in 2-Stellung zu dem in 4-Stellung. Man isoliert XXIII (Fp. 215°, $\nu_{C=O}$ 1720 cm⁻¹, Ausb. 27%) bzw. XXIV (Fp. 188°, Ausb. 63%).



Im Falle der Umsetzung von XXII mit II konnte als Primärprodukt die Verbindung XXV isoliert werden (Fp. 184°), die beim Kochen in Toluol oder beim Behandeln mit katalytischen Mengen Benzoesäure in siedendem Benzol unter Abspaltung von Triphenylphosphin in XXIII übergeht.

Für alle angeführten Verbindungen liegen richtige Analysendaten vor. Die spektralen Daten sind in Übereinstimmung mit den beschriebenen Strukturen.

LITERATUR

- (1) W.W. Sullivan, D. Ullman und H. Shechter, Tetrahedron Letters 1969, 457.
- (2) H.J. Lang, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1967, Dissertation 1969.
- (3) H.J. Bestmann und F. Seng, Angew. Chem. 74, 154 (1962), Angew. Chem. internat. Edition 1, 116 (1962), H.J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 850 (1965), Angew. Chem. internat. Edition 4, 4838 (1965).
- (4) H.J. Bestmann, G. Graf und H. Hartung, Liebigs Ann. Chem. 706, 68 (1967).

- (5) Vgl. dazu den durch Alkohole katalysierten Hofmann-Abbau von Yliden
H.J. Bestmann, H. Häberlein und I. Pils, Tetrahedron 20, 2079 (1964).
- (6) Vgl. loc. cit. (1). Über den Beweis für den von uns hier aufgeführten Reaktionsmechanismus werden wir in der endgültigen Mitteilung berichten.
- (7) Über vergleichbare Ringschlüsse vgl. A.T. Shulgin und A.W. Baker, J. org. Chem. 28, 2468 (1963), H. Kwart und E.R. Evans, J. org. Chem. 31, 43 (1966).
- (8) J. Parrick, Can. J. Chem. 42, 190 (1964). In Lit. (1) wird für die bei der gleichen Umsetzung erhaltenen Verbindung ein Fp. 245-247⁰ angegeben. Offensichtlich handelt es sich um einen Schreibfehler.
- (9) A. Schönberg und G. Schütz, Chem. Ber. 95, 2386 (1962).