

ISOLIERBARE ZWISCHENSTUFEN BEI DER UMSETZUNG VON DIPHENYL-
CYCLOPROPENON MIT KETEN-DERIVATEN

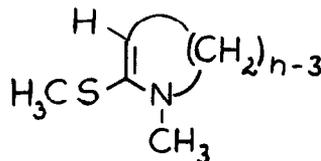
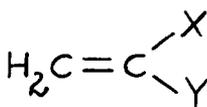
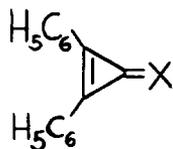
J. Sauer und H. Krapf (1)

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 11 September 1969; received in UK for publication 17 September 1969)

Umsetzungen von Diphenylcyclopropenon 1a bzw. Triäfulvenen mit Enaminen, Dienaminen und Inaminen wurden jüngst beschrieben (2). Aus der Natur der Reaktionsprodukte wurde auf einen primären Cycloadditionsschritt geschlossen; die Cycloaddukte selbst konnten bisher nie gefaßt werden.

In Analogie zu den Reaktionen der Ketenderivate 2 mit symm. Tetrazinen (3) haben wir auch das Verhalten dieser elektronenreichen Olefine gegenüber 1 studiert.

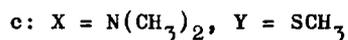
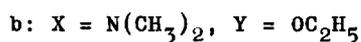
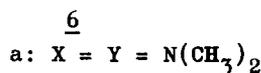
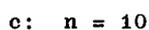
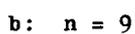
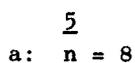
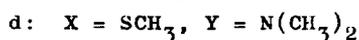
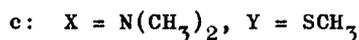
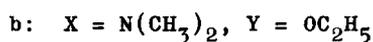
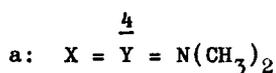
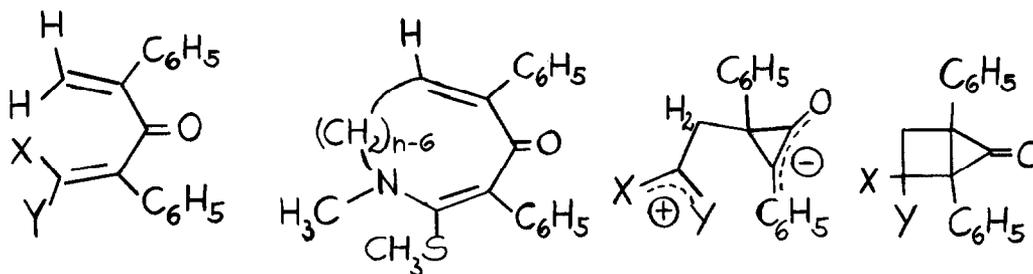


1 a: X = O
b: X = S

2 a: X = Y = N(CH₃)₂
b: X = N(CH₃)₂, Y = OC₂H₅
c: X = N(CH₃)₂, Y = SCH₃

3 a: n = 5
b: n = 6
c: n = 7

In siedendem Benzol bzw. anderen inerten Solventien vereinigen sich 2a - 2c mit 1a zu 1:1-Addukten (60-94%), denen nach IR-($\nu_{C=O}$ = 1620-1625/cm), UV-(ϵ_{225} = 17 000-23 000; $\epsilon_{277-283}$ = 10 000-13 000) und NMR-Daten Konstitution 4 zukommen dürfte (4). Die cyclischen Ketene-S,N-acetale 3 liefern die analogen cyclischen Verbindungen 5 (46-56%). 5 und 4 stimmen in den spektroskopischen Daten weitgehend überein und gleichen den aus Enaminen und 1a



erhaltenen Produkten (2). In geringer Ausbeute (max. 8%) entsteht aus 1a und 2c ein der Verbindung 4c isomeres Produkt, vermutlich 4d; eine Umwandlung $\underline{4c} \rightleftharpoons \underline{4d}$ ist bislang noch nicht gelungen. Die weitere konstitutionelle Sicherung von 4 und 5 (hydrolytischer Abbau, Umsetzung mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zu 1:1-Addukten) wird zur Zeit bearbeitet.

1a liefert mit 2c in abs. Äther bzw. Benzol bei 20° in hoher Ausbeute eine farblose 4c isomere Verbindung, die beim Erwärmen stereoselektiv in 4c übergeht (quant. Ausb.); 4d wird dabei nicht gebildet. Als prinzipiell mögliche Konstitutionen sind 6c und 7c zu diskutieren. IR-($\nu_{\text{CO}} = 1710/\text{cm}$), UV-($\epsilon_{300} = 17\ 300$) (5), NMR-Daten (NCH₃: $\tau = 7.12, 6.80$; SCH₃: $\tau = 7.96$; CH₂: $\tau = 7.71, 8.39$; J = 5.5 Hz) (6) und das Dipolmoment ($\mu = 5.8$ D) machen es wahrscheinlich, daß dem aus 1a und 2c primär entstehenden 1:1-Addukt die 1.4-Dipol-Struktur 6c zukommt. Aus 1a und 2b entsteht analog das wesentlich thermolabilere 6b; 6a kann als kurzlebiges Zwischenprodukt IR-spektroskopisch ($\nu_{\text{CO}} = 1705/\text{cm}$) (7) nachgewiesen werden.

Bei Raumtemperatur bilden 1a und 3a-3b in gleicher Weise primär thermolabile 1:1-Addukte (48-62%), die in ihren spektroskopischen Eigenschaften

(IR, UV, NMR; Dipolmoment) 6c völlig gleichen. Auch für diese Verbindungen ist die 1.4-Dipolstruktur am wahrscheinlichsten.

Experimente, den Konstitutionsvorschlag 6 durch Cycloadditionen mit geeigneten Olefinen (Acetylenester, 1a, 2c) zu stützen, verliefen ebenso wie Alkylierungsversuche bislang negativ.

Die charakteristischen IR-Unterschiede (ν_{CO}) der "Primäraddukte" 6 und "Sekundäraddukte" 4 erlaubten die kinetische Verfolgung der Geschwindigkeit beider Reaktionsschritte (1a + 2 \rightarrow 6 \rightarrow 4). Erstaunlicherweise hat die Substituentenvariation 2a - 2c auf die Umsetzung mit 1a zu 6a - 6c (20°, Dioxan, k_2 -Werte : 2b:2a:2c \sim 14:9:1) wesentlich geringeren Einfluß als bei der (4 + 2)-Cycloaddition der Keten-Derivate mit symm. Tetrazinen (3). Desgleichen ist die positive Lösungsmittelabhängigkeit für die Reaktion 1a + 2c \rightarrow 6c recht bescheiden (k_2 -Werte : CH₃CN : Dioxan \sim 6 : 1); dies ist in Anbetracht des hohen Dipolmoments von 1a nicht überraschend. Aus der Temperaturabhängigkeit errechnen sich (in Dioxan als Solvens) $H^\ddagger = 9.5$ kcal/Mol und $S^\ddagger = -38$ cal/GradMol. Die Umwandlung 6a-c \rightarrow 4a-c wird beim Übergang zum polareren Solvens erwartungsgemäß schwach verzögert.

1b und 2a-c sowie 3a-3b liefern in 52-75 proz. Ausbeute farblose 1:1-Addukte (20°, Äther). Die Analogie der UV-Spektren ($\epsilon_{322-325} = 10\ 600-12\ 900$, $\epsilon_{220-224} = 21\ 200-24\ 000$) im Habitus mit denen der Primäraddukte 6 aus 1a machen auch für diese Verbindungen die 1.4-Dipolstruktur wahrscheinlich. Die sehr geringe Löslichkeit in unpolaren Solventien verhinderte bislang die Messung des Dipolmoments. Eine Umwandlung analog 6 \rightarrow 4 ist bei diesen Verbindungen bisher noch nicht gelungen.

Versuche zur endgültigen Klärung der Konstitution von 6 sowie des mechanistischen Ablaufs der Umsetzungen 1a/b mit 2 bzw. 3 sind im Gange; hierüber und über weitere Cycloadditionsreaktionen von Cyclopropenabkömmlingen wird an anderer Stelle berichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der MAX-BUCHNER-Forschungstiftung sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir aufrichtig für finanzielle Hilfe.

Literatur

- (1) Aus der Diplomarbeit H. KRAPP, Universität München 1967 und der geplanten Dissertation, Universität München 1969.
- (2) J. CIABATTONI und G.A. BERCHTOLD, J.Org.Chemistry 31, 1336 (1966); J. CIABATTONI und E.C. NATHAN, J.Amer.chem.Soc., 89, 3081 (1967); M. FRANCK-NEUMANN, Tetrahedron Letters 1966, 341.
- (3) Dissertation G. HEINRICHS, Universität München 1968.
- (4) Alle in dieser Mitteilung beschriebenen Verbindungen zeigten bei der Elementaranalyse richtige Werte.
- (5) Alle UV-Spektren wurden in Dioxan aufgenommen.
- (6) Alle NMR-Spektren wurden in CDCl_3 gemessen, TMS als innerer Standard.
- (7) In Dioxan, alle anderen IR-Daten für KBr-Preßlinge.