

ZUR REAKTION VON CYCLOPROPENONEN MIT ENAMINEN II<sup>1)</sup>

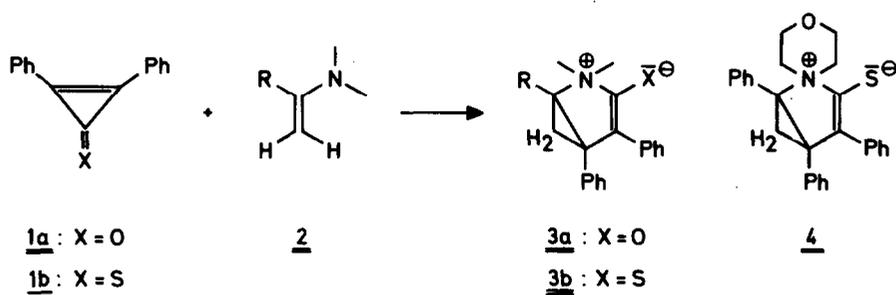
UMSETZUNGEN EINES S-HALTIGEN PRIMÄRADDUKTS

Theophil Eicher und Siegfried Böhm

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

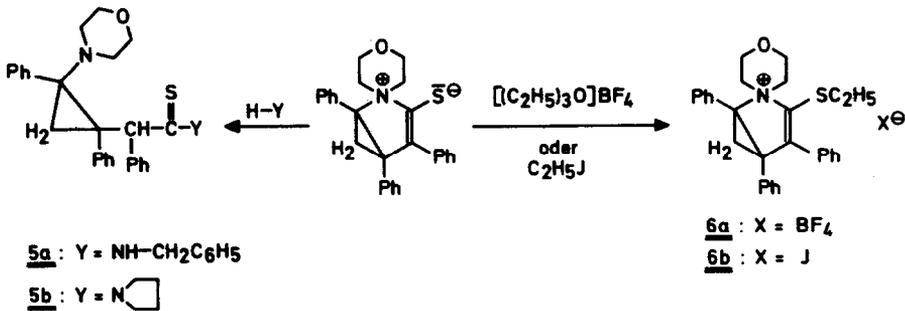
(Received in Germany 9 August 1972; received in UK for publication 19 August 1972)

Wie bereits berichtet<sup>1)</sup>, entstehen aus Diphenyl-cyclopropenon (1a) resp. -cyclopropen-thion (1b) und Enaminen 2 primär bicyclische Ammoniumbetaine der Struktur 3.

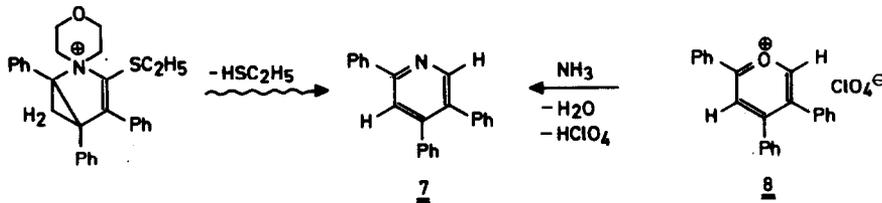


Wir haben nun die Reaktivität S-haltiger Primäraddukte am Beispiel des aus 1b und  $\alpha$ -Morpholino-styrol leicht zugänglichen Betains 4 geprüft.

Primäre und sekundäre Amine werden an 4 - wie auch am O-Analogen<sup>1)</sup> beobachtet - unter Öffnung des Fünfrings zu Cyclopropanderivaten 5 addiert, deren Struktur aus den Spektren (siehe Tab.) hervorgeht; entsprechend führt die Alkylierung mit Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat oder Äthyl-jodid unter Angriff am Schwefel zu Ammoniumkationen 6:

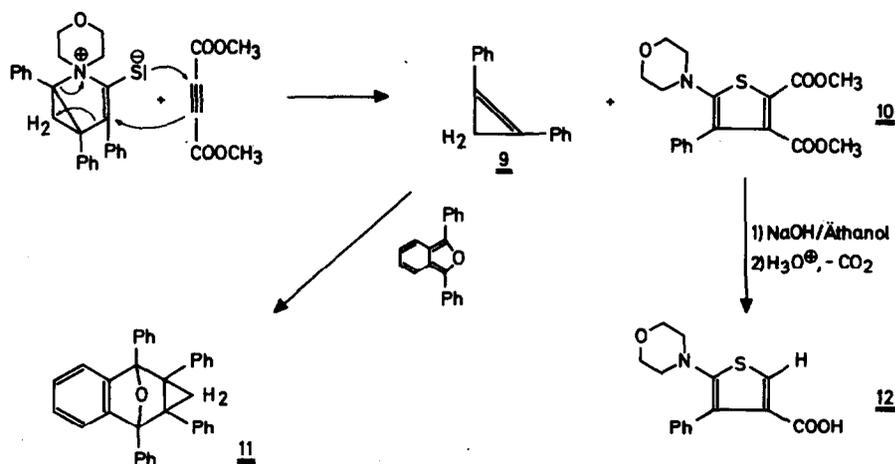


Erhitzt man 6a mit KOH/Methanol oder 6b in der Schmelze ( $\sim 140^\circ$ ), so wird Äthylmercaptan eliminiert und in  $\sim 70\%$  Ausbeute 3,4,6-Triphenyl-pyridin vom Schmp.  $108-109^\circ$  gebildet. Dessen Konstitution ist durch seine Spektraldaten (siehe Tab.), sein chemisches Verhalten (Pikrat Schmp.  $186-187^\circ$ ) und seine unabhängige Synthese aus 3,4,6-Triphenyl-pyrylium-perchlorat (8)<sup>2)</sup> und Ammonium-acetat/Eisessig gesichert.



Der Mechanismus dieser offenbar unter Erhalt des C-N-Perimeters des Bicyclus 4 verlaufenden Reaktion ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Ein unerwartetes Ergebnis liefert auch die Umsetzung von 4 mit Acetylen-dicarbonssäure-dimethylester: in exothermer Reaktion wird 1,2-Diphenyl-cyclopropen (9, identifiziert durch ein authentisches Vergleichspräparat<sup>3)</sup>) und sein Diels-Alder-Addukt 11 mit 1,3-Diphenyl-isobenzofuran, Schmp.  $233-234^\circ$ ) und der Thiophen-2,3-dicarbonssäureester 10 gebildet.



Die Struktur von **10** ist aus den Spektren (siehe Tab.) und der leichten Decarboxylierbarkeit der nach Verseifung erhaltenen Dicarbonsäure zur Thiophen-3-monocarbonsäure **12**<sup>4)</sup> abzuleiten.

Die Verallgemeinerungsfähigkeit dieser "quasi-1,3-dipolaren" Aktivität der Betaine **3b** - besonders im Hinblick auf die Synthese von Cyclopropenen mit durch die Enamin-Komponente in **3b** vorgegebener Substitution - wird z.Zt. an anderen Systemen und weiteren Dipolarophilen eingehend geprüft.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung durch Sach- und Personalmittel, FrI. E. Ottmann für ihre geschickte präparative Mitarbeit.

TabelleErhaltene Produkte und einige ihrer  
spektralen Charakteristika

Nr.	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	IR (KBr, /cm)	UV $\text{CH}_2\text{CN}$ , $\lambda_{\text{max}}^3$ (nm), $\epsilon$ )	NMR ( $\text{CDCl}_3$ , $\tau$ )
<u>4</u>	94	142-143	1020 ( $\text{CH}_2$ -Def.)	342 (12400) 228 (21300)	AB-q zentr. 7.32 ( $\text{CH}_2$ ) <sup>x)</sup> J = 5,5 Hz
<u>5a</u>	37	173-174	1020 ( $\text{CH}_2$ -Def.)	---	AB-q zentr. 8.57 ( $\text{CH}_2$ ) J = 5,5 Hz
<u>5b</u>	53	221-222	1020 ( $\text{CH}_2$ -Def.)	---	AB-q zentr. 8.35 ( $\text{CH}_2$ ) J = 5,5 Hz
<u>6a</u>	100	180-181	---	---	q 7.30, t 8.93 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_3$ )
<u>6b</u>	100	132-133	---	---	q 7.25, t 8.97 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_3$ )
<u>7</u>	71 <sup>xx)</sup>	108-109	1550 (Aromaten)	306 (14900) 256 (15800)	s 1.45 ( $\alpha$ -H-Pyridin)
<u>10</u>	67	143-144	1730 (C=O)	339 (12500) 222 (15800)	s 6.30, 6.40 ( $\text{COOCH}_3$ )
<u>12</u>	81	183-184	1690 (C=O)	281 (4500)	s 2.15 ( $\alpha$ -H-Thiophen)

x) gemessen in  $\text{DMSO-d}_6$     xx) aus 6a

Literatur

- 1) Als 1. Mitteilung ist anzusehen: Th.Eicher und S.Böhm, Tetrahedron Letters [London] 1972, 2603.
- 2) Die bei M. Simalty-Siemiatycky, Bull.Soc.chim.France 1965, 1944 negativ verlaufene Umsetzung gelingt nach Modifikation gemäß F.Klages und H.Träger, Chem.Ber. 86, 1327 (1953).
- 3) D.T. Longone und D.M. Stehouwer, Tetrahedron Letters [London] 1970, 1017.
- 4) Siehe dazu O. Hinsberg, Ber.dtsch.chem.Ges. 43, 902 (1910).