

Cycloadditionen von Phosphacumulenyliiden an Acyl- Thioacyl- und Imidoylheterocumulene.

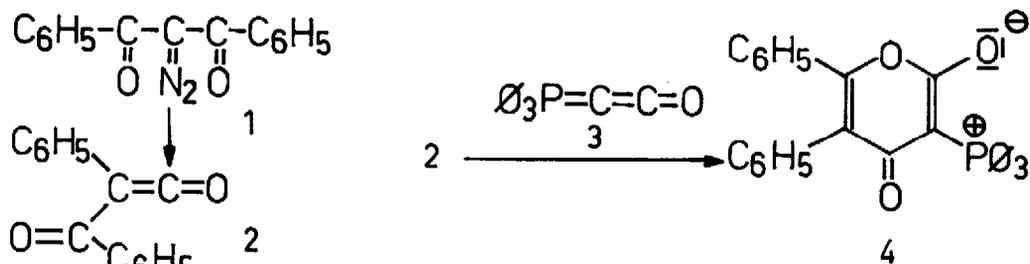
Hans Jürgen Bestmann, Günter Schmid, Dieter Sandmeier und Christian Geismann.

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
 D-8520 Erlangen, Henkestr. 42.

Zusammenfassung:

Ketenyliden-triphenylphosphoran 3 reagiert mit dem Acylketen 2 zum Pyronderivat 4. Acyl-, Thioacyl- und Imidoylheterocumulene können mit Phosphacumulenyliiden 5 2+2-Cycloadditionen zu Vierringsystemen 7 oder 4+2-Cycloadditionen zu Sechsringheterocyclen 8 eingehen. Die bisher gefundenen Regeln über den Verlauf der Cycloadditionen werden aufgezeigt.

Im Rahmen unserer Untersuchungen der Reaktionen von Ketenylidentriphenylphosphoran 3 mit Säurechloriden haben wir das intermediäre Auftreten von Acylketenphosphoniumsalzen postuliert, die eine 4+2-Cycloaddition mit 3 zu Pyronderivaten eingehen.<sup>1)</sup> Zur Prüfung dieser Hypothese setzten wir jetzt das aus Dibenzoyldiazomethan 1 durch Wolf-Umlagerung erhältliche Phenylbenzoylketen 2 mit 3 um und isolierten das Pyronylid 4 (Ausbeute 86%, Schmelzpunkt 273 - 275°C).



Dieses Ergebnis regte dazu an, ganz allgemein die Cycloadditionen von Acyl-, Thioacyl- und Imidoyl-isocyanaten und Thioisocyanaten mit der allgemeinen Formel 6<sup>2)</sup> mit Phosphacumulenyliiden 5<sup>3)</sup> zu studieren. 6 läßt sich durch die Mesomerie 6a ↔ 6b beschreiben. Aus 6a heraus kann eine 2+2-Cycloaddition zum Vierringaddukt 7 und aus 6b eine 4+2-Cycloaddition zum sechsgliedrigen Heterocyclen 8 erfolgen. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen zeigt die Tabelle.

Tabelle: Heterocyclen 7 und 8 durch 2+2 oder 4+2 Cycloaddition

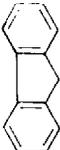
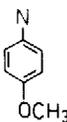
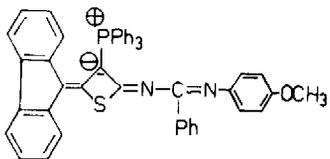
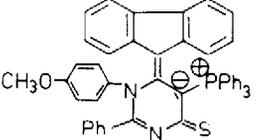
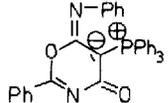
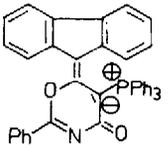
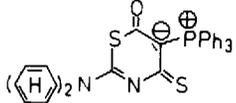
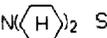
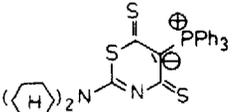
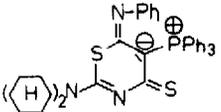
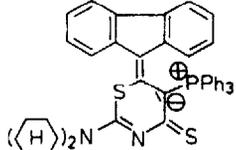
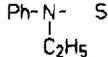
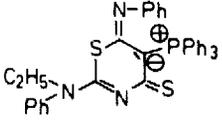
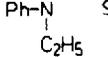
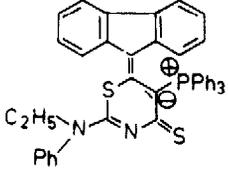
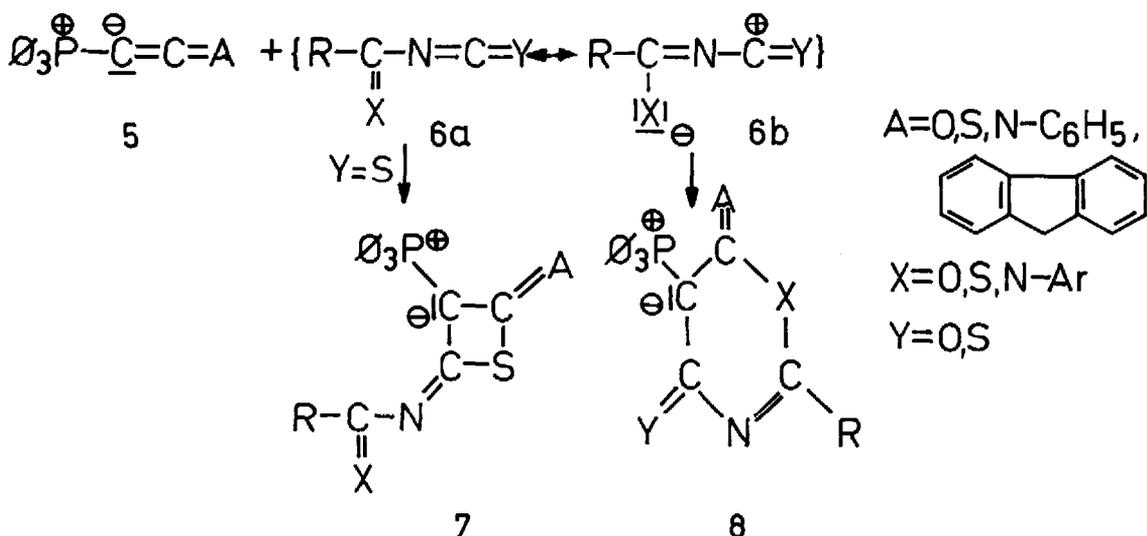
A	R	X	Y	Endprodukt	Smp. °C	Farbe	<sup>31</sup> P-NMR δ	Ausbeute %dI.
	Ph		S		164	hell-gelb	-0,25 d <sub>5</sub> -Pyridin	69
					212	rot	+9,97 d <sub>5</sub> -Pyridin	8
	N-Ph	Ph	O		224	gelb	+15,37 CDCl <sub>3</sub>	78
	Ph	O	O		183	orange rot	+17,56 CDCl <sub>3</sub>	68
O		S	S		220	gelb	+10,94 CDCl <sub>3</sub>	68
S		S	S		256	orange	+11,27 CDCl <sub>3</sub>	69
N-Ph		S	S		187	orange	+11,23 d <sub>5</sub> -Pyridin	71
		S	S		193	rot	+11,99 d <sub>5</sub> -Pyridin	69
N-Ph		S	S		188	rot	+11,52 d <sub>5</sub> -Pyridin	82
		S	S		201	rot	+11,33 CDCl <sub>3</sub>	83

Tabelle: Heterocyclen 7 und 8 durch 2+2 oder 4+2 Cycloaddition

A	R	X	Y	Endprodukt	Smp. °C	Farbe	<sup>31</sup> P-NMR δ	Ausbeute %d.I
O	CH <sub>3</sub>	O	S		153	gelb	-13,10 CDCl <sub>3</sub>	51
S	CH <sub>3</sub>	O	S		165	gelb	-15,02 CDCl <sub>3</sub>	48
O		O	S		198	orange	-13,00 CDCl <sub>3</sub>	81
S		O	S		184	rot	-14,93 CDCl <sub>3</sub>	80
N-Ph		O	S		202	weiß	+5,08 d <sub>5</sub> -Pyridin	68
		O	S		188	gelb	-5,01 d <sub>5</sub> -Pyridin	86
O	Ph	N-Ph	S		253	gelb	-12,43 CDCl <sub>3</sub>	87
N-Ph	Ph	N-Ph	S		146	elfenbein	-4,07 d <sub>5</sub> -Pyridin	76
	Ph	N-Ph	S		184	hellgelb	-0,22 d <sub>5</sub> -Pyridin	78
					209	rot	+10,59 d <sub>5</sub> -Pyridin	5
N-Ph	Ph		S		151	elfenbein	-5,01 d <sub>5</sub> -Pyridin	72



Bei allen Vierringen handelt es sich um farblose bis hellgelbe, bei den Sechsringen um orange-farbene bis rote Verbindungen.

Für alle in der Tabelle angeführten Verbindungen 7 und 8 liegen richtige Elementaranalysen und molekülspektroskopische Daten vor. Die Strukturzuordnung stützt sich insbesondere auf die Massenspektren, die  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren. Für die Vierringphosphorane 7 liegt die  $^{31}\text{P}$ -Resonanz zwischen +5 und -5 ppm während sie für die Sechsringe 8 bei +10 bis +16 ppm erscheint (Lösungsmittel  $d_5$ -Pyridin oder  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als externer Standard). In der  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanz von 8 findet man eine Kopplung zwischen dem P-Atom und dem C-Atom mit exocyclischer C=Y bzw. C=A-Bindung von 7 - 20 Hz, während in den Sechsringen 8 nur eine geringe Kopplung von 3 Hz zwischen dem P-Atom und dem C-Atom mit nunmehr endocyclischer C=N-Bindung vorhanden ist.

Es zeigten sich bisher folgende Regeln für den Ablauf der Cycloaddition: 2+2-Cycloadditionen zu 7 treten nur mit Y=S ein und zwar dann wenn A=N-Ph oder  $\text{C}_{13}\text{H}_8$  (Fluorenylidene) ist. In letzterem Falle findet man nur in geringem Maße (ca. 5%) 4+2-Addukte 8. Ist X=Y=S, findet unabhängig von A immer 4+2-Cycloaddition zu 8 statt. Gleiches gilt für X=Y=O. Zum jetzigen Zeitpunkt unserer Untersuchungen können wir noch keine eindeutige Begründung für diese Regeln geben. Untersuchungen über den Mechanismus der Cycloaddition sind im Gange.

#### Literatur:

- 1.) H.J. Bestmann und Ch. Geismann - Tetrahedron Lett. 1980, 257.
- 2.) Eine ausgezeichnete Zusammenfassung über Darstellung und Reaktionen dieser Verbindungskategorie findet man bei J. Goerdeler, Fortschrittsbericht des Landes Nordrheinwestfalen Nr. 2651; Fachgruppe Physik Chemie Biologie ISDN 3-531-02651-8. Obladen, Westdeutscher Verlag, 1977.
- 3.) Vergleiche die Zusammenfassung H.J. Bestmann - Angew. Chem. 89, 361 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 349 (1977).

(Received in Germany 9 April 1980)