

Stickstoff- und Schwefelheterocyclen aus NH- und SH-aciden Carbonylverbindungen und Phosphacumulenylden

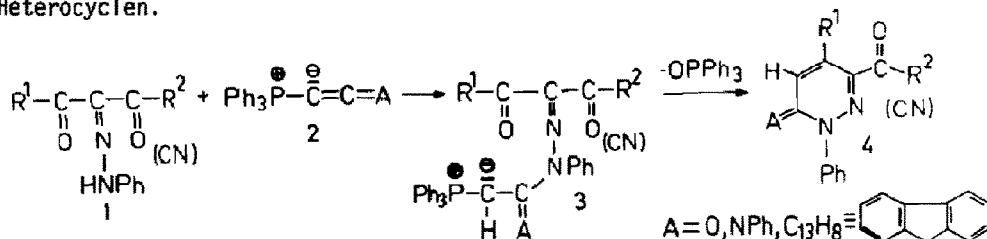
Hans Jürgen Bestmann*, Günter Schmid und Dieter Sandmeier

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

Zusammenfassung:

Phosphacumulenylide reagieren mit 1.2.3.-Tricarbonyl-2-phenylhydrazonen zu Pyridazinderivaten, mit β -Ketoenaminen zu Pyridindionabkömmlingen und mit α -Ketothiocarbonsäureamiden zu Verbindungen der Dihydrothiophendion-Reihe.

Phosphacumulenylide 2 sind vielseitig verwendbare Bausteine zur Synthese von Heterocyclen¹⁾. Wir berichten im folgenden über die Ausdehnung eines früher von uns beschriebenen Synthesprinzips (Umsetzung von 2 mit Verbindungen, die im gleichen Molekül eine acide X-H-Bindung und eine Carbonylfunktion haben)²⁾ zur Darstellung von stickstoff- und schwefelhaltigen Heterocyclen.

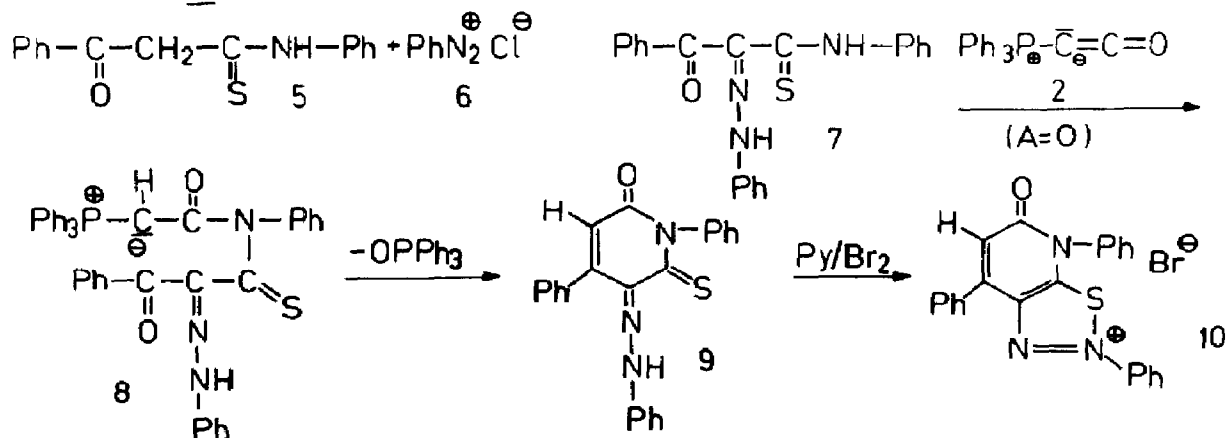


Die aus β -Dicarbonylverbindungen und Phenylhydrazoniumchlorid leicht zugänglichen 1.2.3.-Tricarbonyl-2-phenylhydrazone 1 setzen sich mit Phosphacumulenylden 2 zu Phosphoranen 3 um³⁾, die sofort durch eine intramolekulare Wittig-Reaktion in die Pyridazinderivate 4 übergehen. Die Tabelle 1 zeigt Ausbeuten und Schmelzpunkte.⁴⁾

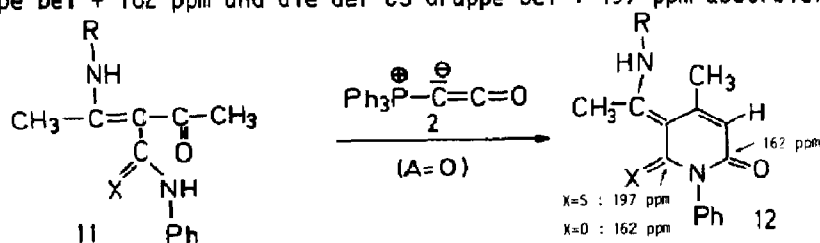
Die Beispiele f bis i zeigen, daß die cyclisierende Carbonyl-olefinierung auch an der Estercarbonylgruppe erfolgen kann⁵⁾, wobei dieser Reaktionsablauf bei dem Beispiel i überraschend ist, da eine Ketocarbonylgruppe für den Ringschluß zur Verfügung steht.
 4i: IR (KBr) 1695 cm^{-1} (CO-Keto); ^{13}C -NMR($CDCl_3$) : $\delta = 194.0\text{ ppm}$ (CO-Keto).

Das aus Cyanessigestern und Phenylhydrazoniumchlorid entstehende Phenylhydrazone setzt sich mit Ketenyliden-triphenylphosphoran 2 ($A=O$) analog um. Man erhält eine Verbindung 4 mit $R^1 = OCH_3$ und einer CN -Gruppe anstelle von COR^2 (Schmelzpunkt $216^\circ C$, Ausbeute 48%). Aus Benzoylessigsäurethioamid und Phenylhydrazoniumchlorid erhält man das Phenylhydrazone 7 (Schmelzpunkt $149^\circ C$, Ausbeute 71 %), das mit Ketenyliden-triphenylphosphoran 2 ($A=O$) an der NH-Bindung der Thioamidgruppierung unter Bildung von 9 reagiert, das zum

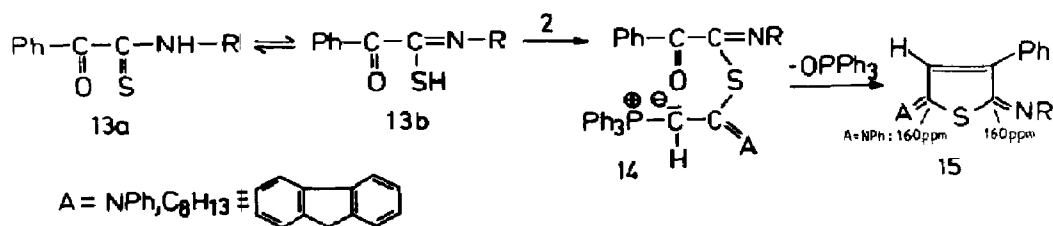
rotorangen Azachinonderivat 9 cyclisiert (Ausbeute 52%, Schmelzpunkt 207⁰C). Seine Struktur geht unter anderem aus der Umsetzung mit Brom/Pyridin in Essigester⁷⁾ in das Thiadiazoliumbromid 10 hervor (10: Ausbeute 40%, Schmelzpunkt 198⁰C (Zersetzung)).



Aus β -Dicarbonylverbindungen, primären Aminen und Phenylisocyanat, bzw. -isothiocyanat lassen sich die Verbindungen 11 leicht aufbauen.⁷⁾ Ihre Reaktion mit dem Phosphacumulenyliid 2 (A=O) erfolgt ebenfalls an der NH-Bindung der Thioamidgruppierung mit anschließender Cyclisierung zu Pyridindionderivaten 12 (Tabelle 2), in deren ¹³C-NMR-Spektren die C-Atome der CO-Gruppe bei + 162 ppm und die der CS-Gruppe bei + 197 ppm absorbieren.



Benzoylthiocarbonsäureamide 13 reagieren mit Phosphacumulenyliiden 2 aus der tautomeren Form 13b heraus primär zu 14, das dann unter Triphenylphosphinabspaltung zu den Δ^3 -Dihydrothiophenderivaten 15 cyclisiert, (Tabelle 3). Die Struktur der Verbindungen 15 wird durch die ¹³C-NMR-Spektren bewiesen, in denen das Signal der C-Atome der exocyclischen C-N-Doppelbindung bei + 160 ppm erscheint, während eine entsprechende Absorption für die C=S-Gruppierung fehlt.



Tab.1: Pyridazine 4 aus 1.2.3.-Tricarbonyl-2-phenylhydrazonen 1 und Phosphacumulenylden

	R ¹	R ²	A in	Ausbeute von <u>4</u> (%)	Schmelzpunkt von <u>4</u> (°C)
a	CH ₃	CH ₃	O	70	134
b	CH ₃	CH ₃	N-Ph	83	152
c	CH ₃	CH ₃	C ₁₃ H ₈ ^{a)}	63	174
d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	O	91	182
e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	N-Ph	86	239
f	OCH ₃	OCH ₃	O	67	151
g	OCH ₃	OCH ₃	N-Ph	78	104
h	OCH ₃	OCH ₃	C ₁₃ H ₈ ^{a)}	43	149
i	OCH ₃	CH ₃	N-Ph	75	164

a) C₁₃H₈ = FluorenylidenTab.2: Pyridindion bzw. Pyridinon-thion-derivate 12 aus 11 und 2 (A=O)

R	X	Ausbeute von <u>12</u> (%)	Schmelzpunkt von <u>12</u> (°C)
C ₆ H ₅	S	78	265 (Zers.)
C ₆ H ₅ -CH ₂	S	70	260 (Zers.)
C ₆ H ₅ CH ₂	O	69	215
CH ₃	S	63	262 (Zers.)

Tab.3: Δ^3 -Dihydrothiophenderivate 15 aus Benzylthioamiden 13 und 2

R	A	Ausbeute von <u>15</u> (%)	Schmelzpunkt von <u>15</u> (°C)
C ₆ H ₅	N-Ph	76	253
C ₆ H ₅	C ₁₃ H ₈ ^{a)}	69	246
c-C ₆ H ₁₁ ^{b)}	N-Ph	81	149
c-C ₆ H ₁₁ ^{b)}	C ₁₃ H ₈ ^{a)}	73	219
n-But	N-Ph	68	134

a) C₁₃H₈ = Fluorenyliden b) c-C₆H₁₁ = Cyclohexyl

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur:

- 1.) H.J. Bestmann - *Angew. Chem.* 89, 361 (1977); *Angew. Chem. Int.Ed. Engl.* 16, 349 (1977).
- 2.) H.J. Bestmann, G. Schmid und D. Sandmeier - *Angew. Chem.* 88, 92 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 115 (1976).
- 3.) H.J. Bestmann, G. Schmid und D. Sandmeier - *Chem. Ber.* 113, 912 (1980).
- 4.) Für alle in den Tabellen angegebenen heterocyclischen Verbindungen liegen richtige Elementaranalysen sowie passende ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sowie Massen- und IR-Spektren vor.
- 5.) K. Nikisch, W. Klöse u. F. Bohlmann, *Chem. Ber.* im Druck
- 6.) S. Hünig, K. Hübner u. E. Benzing - *Chem. Ber.* 95, 926 (1962).
- 7.) J. Goerdeler und J. Gnad - *Chem. Ber.* 98, 1531 (1965).

(Received in Germany 28 April 1980)