

ZUR REAKTIONSWEISE DES 3-ETHOXY-1,2-DIPHENYL-CYCLOPROPENYLIUMKATIONS
MIT BIFUNKTIONELLEN AROMATISCHEN AMINEN

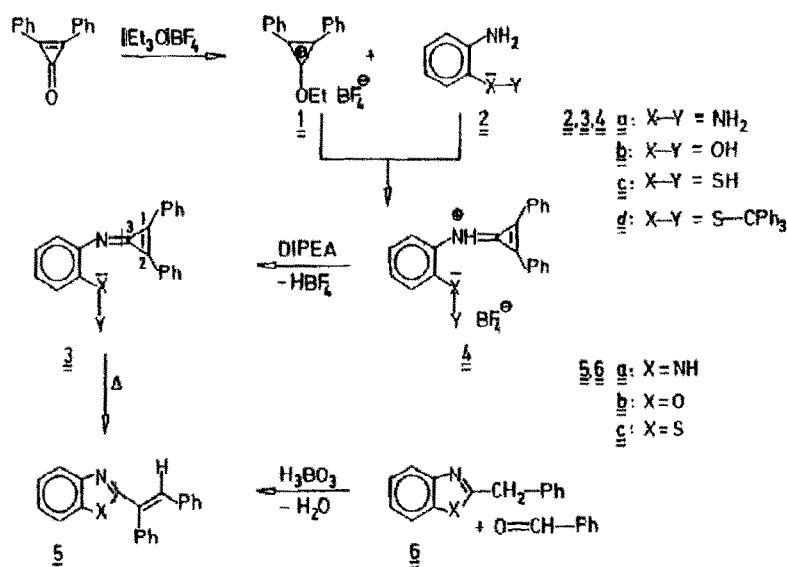
Theophil Eicher* und Dieter Lerch
Lehrstuhl II für Organische Chemie der Universität Dortmund
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

Abstract: The reaction of 3-ethoxy-1,2-diphenyl cyclopropenylium cation with bifunctional aromatic amines is described, which gives rise to benzazoles in an unexpected expansion mode of the cyclopropenone system.

Das 3-Ethoxy-1,2-diphenyl-cyclopropenyliumkation 1 bildet mit primären aromatischen Aminen 3-Arylamino-1,2-diphenyl-cyclopropenyliumkationen, die zu Cyclopropenonimininen resp. deren Folgeprodukten deprotoniert werden können¹⁾. Daraus ergab sich die Fragestellung, inwieweit in o-Position zur aromatischen Aminfunktion befindliche nucleophile Zentren (NH₂, OH, SH etc.) Einfluß auf den Reaktionsverlauf resp. die Produktbildung (möglich erschien Aufweitung des Dreirings zu Fünfring durch Öffnung via C-3 bzw. zum Siebenring durch Öffnung via C-1) nehmen können. Wir berichten nachstehend über die Umsetzungen von 1 mit o-Phenylendiamin, o-Aminophenol und o-Mercaptoanilin.

Das Ethoxycyclopropenyliumkation 1 (in situ bereitet durch Alkylierung von Diphenylcyclopropenon mittels (Et₃O)BF₄) reagiert mit o-Phenylendiamin und o-Aminophenol (2a, b; Molverhältnis 1:1, CH₂Cl₂ als Solvens, 1/2 h bei 20°C) zu den farblosen Cyclopropenonimmoniumtetrafluoroboraten 4a, b, die durch ihre Spektren (z.B. IR: intensive Absorption bei ~1900 cm⁻¹ 2); 4a: 3310, 3210 cm⁻¹ (NH₂); 4b: 3400 cm⁻¹ (OH) ausgewiesen sind. o-Mercaptoanilin reagiert mit 1 nicht einheitlich zu 4c, wohl aber nach Schutz der Thiolfunktion durch Tritylierung zum Immoniumsalz 4d (IR: 1900, 3200 cm⁻¹). Aus den Immoniumsalzen 4a, b wird bei der Einwirkung molarer Mengen Hünig-Base (DIPEA) in CH₂Cl₂ HBF₄ abgespalten. Man isoliert jedoch nicht die erwarteten Cyclopropenonimine 3a, b, sondern farblose Isonere, die nach den Spektren (charakteristisch ist das

Singulett der Benzylidengruppierung Ph-CH= bei $\delta \sim 7.85$ ppm im $^1\text{H-NMR}$, sonstige spektrale Daten siehe Tab.) und der unabhängigen Synthese - borsäurekatalysierte Aldolkondensation der entsprechenden 2-Benzylbenzazole 6a,b mit Benzaldehyd³⁾ - die Struktur von 2-(Z-1,2-Diphenylvinyl)-benzimidazol resp. -benzoxazol (5a,b) besitzen. Das Immoniumsalz 4d dagegen läßt sich mittels DIPEA zum Imin 3d (IR: 1830 cm^{-1}) deprotonieren, das erst beim Erhitzen in Eisessig unter Ablösung der Tritylgruppe in das - strukturell wie zuvor gesicherte - Benzthiazolderivat 5c übergeht.

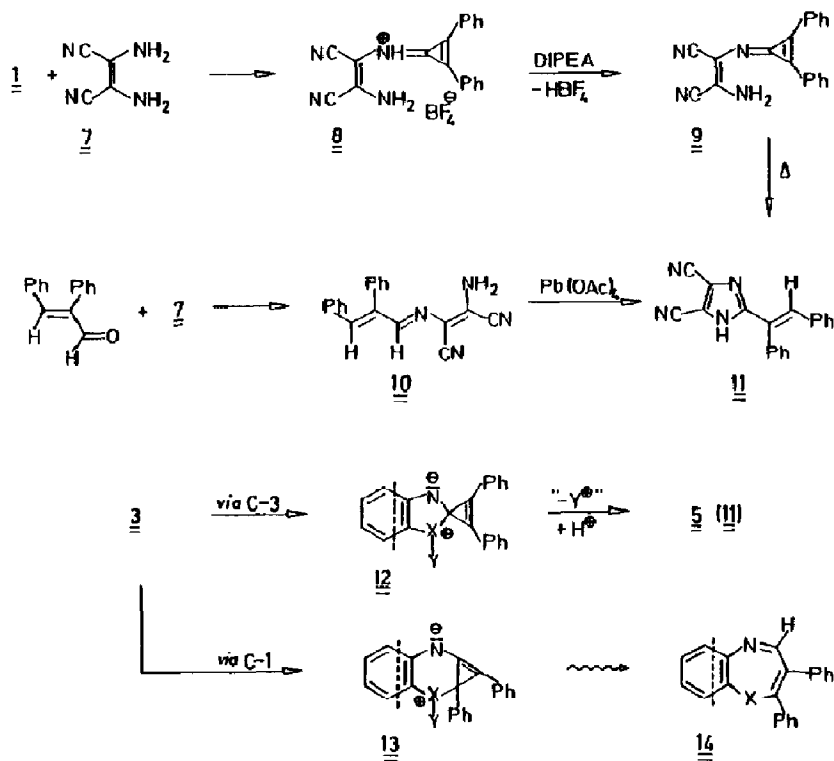


Diese Reaktionsweise des Cyclopropenonsystems scheint nicht auf aromatische Systeme beschränkt zu sein: Auch 1,2-Diamino-maleinsäuredinitril (7) reagiert glatt mit dem Kation 1 und kann dann in einer analogen Sequenz (8 → 9 → 11; overall 55%) in 4,5-Dicyano-2-(Z-1,2-diphenylvinyl)-imidazol (11) überführt werden; dessen Konstitution wird durch unabhängige Synthese bewiesen, die durch oxidative Cyclisierung des aus E- α - β -Diphenylacrolein und 7 leicht erhältlichen Imins 10⁴⁾ mittels Pb(OAc)₄ in Eisessig⁵⁾ gelingt.

Aufgrund dieser Ergebnisse ist für den Reaktionsmechanismus zu postulieren, daß das Cyclopropenonsystem 3,9 durch die o-ständige "Nachbargruppe" (NH₂, OH, S-CPh₃) im N-Arylsubstituenten intramolekular (via Zwischenstufe 12) unter C-3-Angriff nucleophil geöffnet wird. Der gleichfalls denkbare intramolekulare C-1-Angriff - der via 13 zum Benzazepin 14 führen könnte - erscheint aufgrund der Stereochemie des Cyclopropenoniminsystems und des höheren Energieinhalts der zu durchlaufenden Betainzwischenstufe (13 dürfte eine höhere Ringspannung als 12 besitzen) weniger begünstigt, obwohl Cyclopropenonimine in der Regel durch externe Nucleophile via C-1 angegriffen und ringgeöffnet werden⁶⁾ und nicht, wie die Mehrzahl der Cyclopropenone und ihrer funktionellen Derivate¹⁾, via C-3.

Die systematische präparative Nutzung dieses Reaktionsprinzips zur Synthese von Heterocyclen und Carbocyclen aus Cyclopropenonen ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

Wir danken dem Landesamt für Wissenschaft und Forschung NW und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen durch Personal- und Sachmittel.



- 1) Th.Eicher und J.L.Weber, Topics in Current Chemistry/Fortschr.Chem.Forsch. **57**, 1 (1975).
- 2) Diese Absorption gilt als Charakteristikum für das Cyclopropenylium-Immonium-System, siehe dazu auch Lit.(1).
- 3) 5a: L.N.Pushkina, S.A.Mazalov und I.Y.Postovskii, J.Gen.Chem.USSR **32**, 2585 (1962);
5b: I.Y.Postovskii, L.N.Pushkina und S.A.Mazalov, J.Gen.Chem.USSR **32**, 2578 (1962);
5c wurde analog zu 5a,b dargestellt.
- 4) Die Darstellung von 10 erfolgte nach der Methode von F.E.Stephens und J.D.Bower, J.Chem.Soc. **1949**, 2971; spektrale Daten von 10 siehe Tab..
- 5) Die Umwandlung 10 → 11 wurde in Analogie zu T.Hosogai, T.Nishida und K.Itoi, Japan Kokai 74,134,676 (C.A. **82**, 170924 (1974)) durchgeführt.
- 6) Dissertation H.Ehrhardt, Univ. Würzburg 1975; siehe dazu auch Lit.(1).

T A B E L L E Produkte 3-5, 8, 9-11 ^{x)}

Nr.	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	IR (KBr)	UV (CH ₃ CN, λ _{max} (log ε), nm)
<u>4a</u>	53	230-232	1895	----
<u>4b</u>	52	215-216	1900	----
<u>4c</u>	91	150 (Zers.)	1900	----
<u>8</u>	96	230-213	1895	----
<u>3d</u>	84	166-167	1830	382 (4.03 sh), 300 (4.86), 268 (4.91 sh)
<u>5a</u>	89	273-274	1630	305 (4.22), 275 (4.31), 226 (4.33)
<u>5b</u>	75	141-143	1625	318 (4.41), 280 (4.13 sh), 226 (4.21)
<u>5c</u>	79	101-102	1620	318 (4.26), 265 (4.15)
<u>9</u>	78	145-146	1825	334 (4.46), 262 (4.13), 238 (4.20)
<u>10</u>	72	177-179	2200, 1610	372 (4.56), 270 (3.87), 232 (4.06)
<u>11</u>	73	279-280	1620	305 (4.32), 224 (4.24)

x) Von den hier aufgeführten Produkten liegen zutreffende Elementaranalysen und massenspektrometrisch ermittelte Molmassen vor, auf eine Angabe der (unspezifischen) UV-Daten von 4a-c und 8 wurde verzichtet.

(Received in Germany 18 July 1980)