

PYRANDERIVATE DURCH [4+2]-CYCLOADDITION ZWISCHEN  $\alpha, \beta$ -UNGESÄTTIGTEN  
CARBONYLVERBINDUNGEN UND PHOSPHACUMULENYLIDEN

H.J. Bestmann\* und G. Schmid

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

**Summary:**  $\alpha, \beta$ -unsaturated carbonyl compounds 1 and phosphacumulene ylides 2 undergo a [4+2]-cycloaddition with formation of pyran-substituted phosphoranes 3. Benzoic acid catalyzed Hofmann degradation of 3 yields the deeply coloured pyran derivatives 5.

Phosphacumulenylylide 2<sup>1)</sup> setzen sich in großer Variationsbreite in siedendem Tetrahydrofuran (Reaktionszeit 3-4 Stunden) mit  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen 1 durch [4+2]-Cycloaddition zu den Pyranderivaten 3 um, die durch die mesomeren Grenzformen 3 $\alpha$  und 3 $\beta$  beschrieben werden können. Die Strukturzuordnung stützt sich insbesondere auf die Folgereaktionen und die <sup>31</sup>P- bzw. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren. In der <sup>31</sup>P-Kernresonanz erscheint für 3 $\beta$  das Signal im Bereich zwischen +16 und +18 ppm, für 3 $\alpha$  und 3 $\gamma$  bei +22 bis +29,5 ppm, mit Ausnahme von 3 $\gamma$ c und 3 $\gamma$ c (vgl. Tabelle), die bei +7.69 bzw. +8.67 ppm absorbieren (Lösungsmittel d<sub>5</sub>-Pyridin oder CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als äußerer Standard). Für die prinzipiell möglichen, durch [2+2]-Cycloaddition entstandenen Vierlinge sollte man eine <sup>31</sup>P-Resonanz bei +5 bis -5 ppm erwarten<sup>2)</sup>. In der <sup>13</sup>C-Kernresonanz von 3 $\beta$  erscheint ein Dublett bei 156-159 ppm ( $J_{PC} = 15-17.5$  Hz) für das C-Atom der C=N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe. Ein Dublett für eine C=O-Gruppe bei 170 ppm und höher, wie es für den Vierring zu erwarten wäre<sup>3)</sup> wird weder im Falle von 3 $\beta$  noch 3 $\gamma$  beobachtet.

Die Phosphorane 3 sind farbige Verbindungen, wobei die Farbigkeit von 3 $\alpha$  (elfenbeinfarben) über 3 $\beta$  (gelb) nach 3 $\gamma$  (orange bis rot) zunimmt. Die Tabelle zeigt die von uns untersuchten Beispiele.

Für R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub> und R<sup>2</sup>=H konnten wir mit dem Phosphoran 3 $\beta$  (Schmp. 142°C, hellgelb, <sup>31</sup>P-NMR in CDCl<sub>3</sub>: +16.23 ppm, Ausb. 65%) eine Wittig-Reaktion mit p-Nitrobenzaldehyd zu 4 durchführen (Schmp. 157°C (Zers.), Ausb. 71%).

In allen anderen untersuchten Fällen gehen die Verbindungen 3 thermisch mehr oder weniger leicht einen Hofmann Abbau unter Austritt von Triphenylphosphan zu den Pyranderivaten 5 ein<sup>4)</sup>. Bei 3 $\gamma$ c und 3 $\delta$ c der Tabelle erfolgt dieser Zer-



Tabelle: Pyranderivat 3 durch [4+2]-Cycloaddition zwischen 1 und 2. Pyrane 5 durch Benzoessäure katalysierten Hofmann-Abbau von 3.

	R <sup>1</sup> u. R <sup>2</sup> in <u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	Schmp. von <u>3</u> (°C)	Farbe von <u>3</u>	<sup>31</sup> P-NMR von <u>3</u> (ppm)	Ausb. von <u>3</u> (%)	Schmp. von <u>5</u> (°C)	Farbe von <u>5</u>	Ausb. von <u>5</u> (%)	
A	R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =Ph										
				b	204	gelb	+16.96 <sup>a)</sup>	71	153	rot- orange	56
				c	240	rot	+23.39 <sup>b)</sup>	63	229	blau- violett	53
B	R <sup>1</sup> = CH=CH-Ph R <sup>2</sup> =Ph										
				b	119	gelb	+17.09 <sup>a)</sup>	55	115	rot	44
				c	154	rot	+23.52 <sup>b)</sup>	54	237	blau	48
C	R <sup>1</sup> =Ph R <sup>2</sup> =C(=O)-Ph										
				b	188	gelb	+15.74 <sup>a)</sup>	43	154	rot	59
				c					226	blau	66
D	R <sup>1</sup> =Ph R <sup>2</sup> =										
				b	189 <sup>c)</sup>	gelb	+18.07 <sup>a)</sup>	66	150	rot	61
				c					238	blau- violett	56
E											
				b	139 <sup>c)</sup>	gelb	+16.11 <sup>b)</sup>	71			
				c	216 <sup>c)</sup>	rot orange	+29.14 <sup>b)</sup>	75			

	R <sup>1</sup> u. R <sup>2</sup> in <u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	Schmp. von <u>3</u> (°C)	Farbe von <u>3</u>	<sup>31</sup> P-NMR von <u>3</u> (ppm)	Ausb. von <u>3</u> (%)	Schmp. von <u>5</u> (°C)	Farbe von <u>5</u>	Ausb. von <u>5</u> (%)
F				201 <sup>c)</sup>	gelb	+16.36 <sup>b)</sup>	58			
				217 <sup>c)</sup>	orange rot	+23.94 <sup>b)</sup>	55			
	G			227 <sup>c)</sup>	elfen- bein	+22.05 <sup>b)</sup>				
H				194 <sup>c)</sup>	gelb	+18.04 <sup>b)</sup>	62	212	rot	51
				249 <sup>c)</sup>	rot	+ 7.69 <sup>b)</sup>	65			
				192 <sup>c)</sup>	elfen- bein	+23.14 <sup>b)</sup>	72			
				169 <sup>c)</sup>	gelb	+17.63 <sup>b)</sup>	68			
				249 <sup>c)</sup>	rot	+ 8.67 <sup>b)</sup>	65			
a) Lösungsmittel d <sub>5</sub> -Pyridin    b) Lösungsmittel CCl <sub>4</sub> c) Schmp. unter Zers.										

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

#### Literatur:

- 1) Darstellungsmethoden für 2a: H.J. Bestmann und D. Sandmeier, Chem. Ber. 113, 274 (1980); für 2b: H.J. Bestmann und G. Schmid, Chem. 113, 3369 (1980); für 2c: H.J. Bestmann und G. Schmid, Tetrahedron Lett. 1975, 4025.
- 2) H.J. Bestmann, G. Schmid, D. Sandmeier und L. Kisielowski, Angew. Chem. 89, 275 (1977); Angew. Chem., Intern. Ed. Engl. 16, 268 (1977); H.J. Bestmann, G. Schmid, D. Sandmeier und Ch. Geismann, Tetrahedron Lett. 1980, 2401.
- 3) H.J. Bestmann und G. Schmid, Tetrahedron Lett. 1977, 3037.
- 4) Vgl. dazu H.J. Bestmann, H. Häberlein und I. Pils, Tetrahedron 20, 2079 (1964); H.J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 651 (1965); Angew. Chem., Intern. Ed. Engl. 4, 645 (1965).
- 5) H.J. Bestmann, G. Graf und H. Hartung, Liebigs Ann. Chem. 706, 68 (1967)
- 6) Zur Hydrolyse von Phosphoniumyliden vgl. H.J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609 (1965); Angew. Chem., Intern. Ed. Engl. 4, 583 (1965).

(Received in Germany 24 January 1984)