

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON ORTHO-VERBRÜCKTEN DIARYLCYCLOPROPENONEN

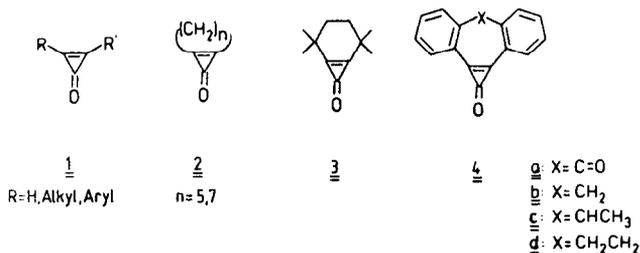
Theophil Eicher\*, Harald Pielartzik und Peter Zacheus

Fachbereich 14 Organische Chemie

Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken 11

Abstract : A series of ortho-bridged diaryl cyclopropenones is prepared by straightforward synthetic pathways. The spectroscopic and chemical properties of the new cyclopropenones are reported.

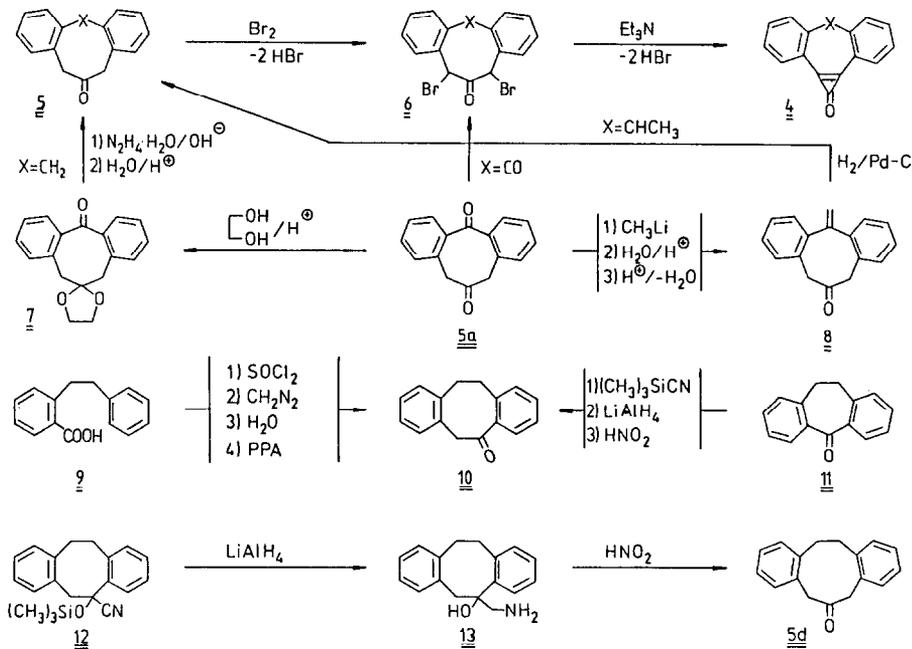
Die Verbindungsklasse der Cyclopropenone 1 ist hinsichtlich ihrer Synthesemöglichkeiten und ihres chemischen Verhaltens eingehend untersucht; es existieren jedoch nur wenige Beispiele, in denen Cyclopropenone (wie z.B. in 2/3) Bestandteile eines bi- oder polycyclischen Systems sind<sup>1)</sup>. Wir berichten nachstehend über Synthese und Eigenschaften der ersten Vertreter 4a-d von verbrückten Diarylcyclopropenonen, in denen die ortho-Positionen der Phenylringe des Diphenylcyclopropenons (1, R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) durch eine C<sub>1</sub>- resp. C<sub>2</sub>-Brücke (C=O, CH<sub>2</sub>, CHCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) verknüpft sind.



Die Synthese von 4a-d gelingt nach dem Muster der Breslow'schen Cyclopropenon-Synthese<sup>2)</sup> ausgehend von den entsprechenden verbrückten Dibenzylketonen 5a-d. Zentrales Edukt für 4a-c ist das - aus Dibenzotropon einfach zugängliche<sup>3)</sup> - dibenzannelierte Achtringdiketon 5a. 5a kann mit Br<sub>2</sub>/HOAc/KOAc glatt in das α,α'-Dibromid 6a, dieses mit Triethylamin in das CO-verbrückte Cyclopropenon 4a (ein formales Derivat eines "Troponocyclopropenons") überführt werden. Das von 5a abgeleitete Monoketal 7 kann einmal durch Reduktion der C=O-Gruppe mit Na/EtOH und Deketalisierung (7 → 5b), zum andern durch CH<sub>3</sub>Li-Addition, H<sup>+</sup>-katalysierte Dehydratisierung und katalytische Hydrierung der Methylengruppe zur Methylgruppe (8 → 5c) modifiziert werden.

Man erhält so die  $\text{CH}_2$ - resp.  $\text{CHCH}_3$ -verbrückten Dibenzylketone 5b/c, die durch selektive Bromierung (analog 5a) die Dibromketone 6b/c und durch nachfolgende Dehydrohalogenierung ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) die Cyclopropenone 4b/c liefern.

Die Synthese des  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -verbrückten Cyclopropenons 4d kann von Dibenzyl-o-carbonsäure (9) ausgehen. 9 wird in einer konventionellen Sequenz (Homologisierung nach Arndt-Eistert und Cyclisierung mittels PPA) in das Achtringketon 10<sup>4)</sup> überführt, dessen Ringerweiterung zum benötigten Neunringketon 5d durch Addition von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$  (zu 12), Reduktion von 12 mittels  $\text{LiAlH}_4$  und Desaminierung des Aminoalkohols 13 unter Demjanov-Umlagerung möglich ist. Diese - präparativ problemlose - Reaktionsfolge<sup>5)</sup> bietet auch eine alternative Darstellungsmöglichkeit für 10 ausgehend von Dihydrodibenzotropon 11.



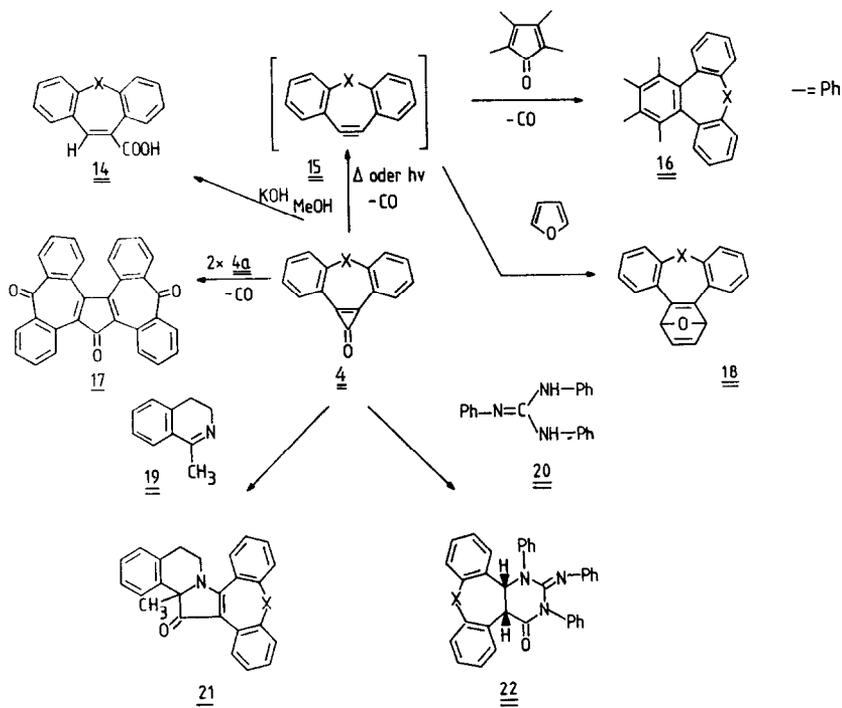
Die Cyclopropenone 4a-d sind einmal durch ihre spektralen Daten (z. B. im IR intensive Banden im Bereich von  $1850$  und  $1630\text{ cm}^{-1}$  (gekoppelte Schwingungen des Cyclopropenon-Systems<sup>1)</sup>), im MS ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ )-Fragmentationen als Basispeak), zum anderen durch ihr chemisches Verhalten ausgewiesen. So wird in 4a-d durch  $\text{KOH}$  in Methanol der Cyclopropenon-Ring unter Bildung der Cycloalkensäuren 14a-d geöffnet, deren Struktur durch unabhängige Synthese<sup>6)</sup> gesichert ist. In weiteren charakteristischen Cyclopropenon-Reaktionen<sup>1)</sup> ergeben 4a-d mit 1-Methyl-3,4-dihydroisochinolin (19) und Triphenylguanidin 20 die Heterocyclen 21/22; Thermolyse von 4a/c/d in Diglykol in Gegenwart von Tetracyclon führt - unter primärer Decarbonylierung zu den Cycloalkinen 15a/c/d - durch Diels-Alder-Reaktion unter Abfang von 15 zu den Produkten 16a/c/d. Den gleichen Verlauf nimmt die Photolyse von 4a in Gegenwart von Furan, bei der zunächst gebildetes 15a das - bereits bekannte<sup>7)</sup> - Endoxid 18

T A B E L L E		Produkte <u>4-6</u> , <u>13</u> , <u>14</u> , <u>16</u> , <u>17</u> , <u>21</u> , <u>22</u> <sup>x)</sup>			
Nr.	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	IR(KBr) (cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), TMS <sub>int.</sub> , δ (ppm)	
<u>4a</u>	61	189-190	1885,1645	8.7-8.2 (m; 2 H, Ar-H), 8.2-7.65 (m; 6 H, Ar-H)	
<u>4b</u>	24	145-146	1855/1830, 1610	7.8-7.3 (m; 8 H, Ar-H), 4.15 (s; 2 H, CH <sub>2</sub> )	
<u>4c</u>	78	163-165	1860/1840, 1630	7.9-7.2 (m; 8 H, Ar-H), 4.22 (q, J = 8 Hz; 1 H, CH), 1.33 (d, J = 8 Hz; 3 H, CH <sub>3</sub> )	
<u>4d</u>	65	181-183	1860/1830, 1630	8.2-8.0 (m; 2 H, Ar-H), 7.7-7.3 (m; 6 H, Ar-H), 3.51, 2.58 (d, J = 10 Hz; 2 H, CH <sub>2</sub> ) (aufgenommen bei 253 K)	
<u>5b</u>	74 <sup>xx)</sup>	147-148	1695	7.5-7.1 (m; 8 H, Ar-H), 4.12 (s; 2 H, CH <sub>2</sub> ), 3.95 (s; 4 H, CH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub> )	
<u>5c</u>	44 <sup>xx)</sup>	160-162	1710	7.5-6.95 (m; 8 H, Ar-H), 4.50 (q, J = 7 Hz; 1 H, CH), 4.19, 3.55 (d, J = 13 Hz; 2 H, CH <sub>2</sub> ), 1.78 (d, J = 7 Hz; 3 H, CH <sub>3</sub> )	
<u>5d</u>	80 <sup>xxxx)</sup>	112-114	1700	7.3-7.1 (m; 8 H, Ar-H), 3.50 (s; 4 H, CH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub> ), 3.08 (s; 4 H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )	
<u>6a</u>	87	187-190	1745	8.25-6.95 (m; 8 H, Ar-H), 4.13 (s; 2 H, CHBr)	
<u>6b</u>	95	154-156	1730	8.2-8.1 (m; 2 H, Ar-H), 7.3-7.1 (m; 6 H, Ar-H), 4.12, 3.84 (d, J = 14 Hz; 1 H, CHBr), 4.06, 3.79 (d, J = 16 Hz; 1 H, CH <sub>2</sub> )	
<u>6c</u>	97	142-143	1740	8.2-8.0 (m; 2 H, Ar-H), 7.7-7.0 (m; 6 H, Ar-H), 4.17 (q, J = 7 Hz; 1 H, CH), 3.86 (d, J = 3 Hz; 2 H, CHBr (W-Kopplung)), 1.64 (d, J = 7 Hz; 3 H, CH <sub>3</sub> )	
<u>6d</u>	53	220-225	1745	7.6-7.2 (m; 8 H, Ar-H), 5.74 (s; 2 H, CHBr), 3.43, 2.84 (d, J = 14 Hz; 2 H, CH <sub>2</sub> )	
<u>13</u>	81 <sup>xxxxx)</sup>	151-152	3340/3140 (NH <sub>2</sub> /OH)	7.5-6.8 (m; 8 H, Ar-H), 3.71, 2.96 (d, J = 14 Hz; 2 H, CH <sub>2</sub> ), 3.3-3.6 (m; 2 H, CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ), 2.95 (s; 2 H, Benzyl-CH <sub>2</sub> ), 1.97 (s(breit); 3 H, OH/NH <sub>2</sub> )	
<u>14a</u>	87	196-198	1695/1650 (C=O)	11.8 (s; 1 H, OH), 8.4-7.25 (m; 9 H, Ar-H + Vinyl-H)	
<u>14b</u>	98	168-170	1685 (C=O)	12.1 (s; 1 H, OH), 8.2-7.4 (m; 9 H, Ar-H + Vinyl-H), 4.10 (s; 2 H, CH <sub>2</sub> )	
<u>14c</u>	91	195-196	1685 (C=O)	9.50 (s(breit); 1 H, OH), 8.45, 8.25 (s; zus. 1 H, Vinyl-H), 7.75-7.1 (m; 8 H, Ar-H), 4.13, 3.52 (q, J = 7 Hz; zus. 1 H, CH), 1.88, 1.38 (d, J = 7 Hz; zus. 3 H, CH <sub>3</sub> ) (2 Stereoisomere im Verhältnis 2:1)	
<u>14d</u>	83	177-179	1680 (C=O)	10.60 (s(breit); 1 H, OH), 8.25 (s; 1 H, Vinyl-H), 7.2-7.05 (m; 8 H, Ar-H), 3.17 (s; 4 H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )	
<u>16</u>	44	360-362	1700 (C=O)	7.9-6.9 (m; Ar-H)	
<u>17</u>	64	287-290	1710, 1665 (C=O)		
<u>21</u>	85	126 (Zers.)	1680, 1660 (C=O)	8.5-6.8 (m; 12 H, Ar-H), 4.5-3.3, 2.6-2.2 (m; 2 H, CH <sub>2</sub> ), 1.80 (s; 3 H, CH <sub>3</sub> )	
<u>22</u>	79	147-148	1680, 1640 (C=O)	7.8-6.7 (m; 23 H, Ar-H), 1.41 (s; 2 H, CH)	

x) Von den hier aufgeführten Produkten liegen zutreffende Elementaranalysen und massenspektrometrisch ermittelte Molmassen vor.

xx) bezogen auf 5a      xxx) bezogen auf 13      xxxxx) bezogen auf 10

ergibt. Bei der Thermolyse von 4a in Xylol entsteht bemerkenswerterweise das violette Cyclopentadien-Derivat 17, dessen Bildung ebenfalls über das Cycloalkin 15a und dessen (formale) (2+3)-Cycloaddition via Bindung C-1/C-3 eines zweiten Moleküls von 4a zu interpretieren ist.



Die Chemie der Cyclopropenone 4a-d und die Synthese weiterer verbrückter Systeme des Typs 4 (z.B. mit X = O, S und N-R) ist Gegenstand derzeit laufender Untersuchungen.

- 1) Th.Eicher und J.L.Weber, Topics in Current Chemistry/Fortschr.Chem.Forsch. 57, 1 (1975).
- 2) R.Breslow, J.Posner und A.Krebs, J.Am.Chem.Soc. 85, 234 (1963).
- 3) M.E.Christy, P.Anderson, S.F.Britcher, C.S.Colton, B.Evans, D.C.Remy und E.L.Engelhardt, J.Org.Chem. 44, 3117 (1979).
- 4) In Analogie zu A.C.Cope und R.D.Smith, J.Am.Chem.Soc. 77, 4596 (1955).
- 5) R.W.Thies und J.R.Pierce, J.Org.Chem. 47, 798 (1982).
- 6) Details siehe Dissertation H.Pielartzik, Saarbrücken 1984.
- 7) W.Tochtermann, K.Oppenländer und U.Walter, Chem.Ber. 97, 1318 (1964).

Wir danken Herrn Prof.Dr.W.Tochtermann für die Überlassung einer authentischen Vergleichsprobe, mit der 18 identifiziert wurde.

(Received in Germany 29 June 1984)