

Eckehard V. Dehmlow

Cyclopropenonchemie, I

Addition und Einschlebung von Dichlorcarbenoid bei Acetylenen in Gegenwart von Base¹⁾

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 5. Juli 1967)

Die Umsetzung von Alkinen mit Kalium-tert.-butylat/Chloroform wird in Abhängigkeit von der Struktur des Acetylens untersucht. Als elektrophiles Agens addiert sich das Dichlorcarbenoid nicht an akzeptorsubstituierte Acetylene, dagegen gerade noch an Diine. Die primären Additionsprodukte, die Dichlorcyclopropene **2**, gehen mit Wasser in Cyclopropenone **4** und acetylenische Ketone **5** und **6** über. Dichlor-alkoxy-cyclopropene öffnen unter den Darstellungsbedingungen zu β,β -Dichlor-acroleinacetalen. Acetylene des Typs $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-$ (mit Ausnahme der Diine) erleiden neben Addition Einschlebung in die C—C-Bindung unter Bildung von Produkten des Typs **13** bzw. **14**. Anwendungsbreite und Mechanismus dieser neuartigen Reaktion werden bestimmt. Die relativen Basizitäten der verschieden substituierten Cyclopropenone werden verglichen.

Die Chemie der Cyclopropenone hat sich seit ihrer Entdeckung im Jahre 1959 rasch entwickelt. Einerseits herrscht großes Interesse am Vergleich dieser stark basischen Ketone mit den Vorhersagen theoretischer Berechnungen, andererseits erwartet und findet man ungewöhnliche chemische Reaktionen²⁾. Bei Beginn unserer Arbeiten waren nur symmetrisch substituierte Cyclopropenone mit n-Alkyl- oder Phenylresten bekannt. Seither sind von anderer Seite mehrere einseitig unsubstituierte Vertreter und der Grundkörper selbst³⁾, das stark saure Hydroxy-phenyl-cyclopropenon⁴⁾ und 1-Diäthylamino-2-phenyl-cyclopropenon⁵⁾ dargestellt worden. Wir haben Verbindungen dieser Klasse mit olefinischen und acetylenischen Nachbargruppen zugänglich gemacht^{1,6,7)}.

1) Einige Ergebnisse wurden bereits in Kurzmitteilungen veröffentlicht: ^{1a)} E. V. Dehmlow, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 2317; ^{1b)} E. V. Dehmlow, ebenda **1965**, 4003; ^{1c)} E. V. Dehmlow, Chem. and Ind. **1966**, 1379.

2) Zusammenfassung bei A. Krebs, Angew. Chem. **77**, 10 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 10 (1965).

3) ^{3a)} N. J. McCorkindale, R. A. Raphael, W. T. Scott und B. Zwanenburg, Chem. Commun. **1966**, 133; ^{3b)} R. Breslow und L. J. Altman, J. Amer. chem. Soc. **88**, 504 (1966); ^{3c)} R. Breslow und G. Ryan, ebenda **89**, 3073 (1967).

4) D. G. Farnum und P. E. Thurston, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4206 (1964); D. G. Farnum, P. E. Thurston und J. Chickos, ebenda **88**, 3075 (1966).

5) R. Breslow, L. J. Altman, A. Krebs, E. Mohacsi, I. Murata, R. A. Peterson und J. Posner, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1326 (1965).

6) E. V. Dehmlow, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 3763.

7) E. V. Dehmlow, J. organomet. Chem. **6**, 296 (1966).

Im folgenden wird über das Verhalten verschieden substituierter Acetylene gegenüber Kalium-tert.butylat und Chloroform berichtet. Mit Hilfe der Additions- und Einschleibsreaktionen dieses Dichlorcarbenoids*) wird eine Vielzahl neuer Cyclopropenone gewonnen. In nachfolgenden Arbeiten dieser Reihe wird über das reaktive Verhalten der neuen Verbindungen berichtet werden.

Darstellung und Hydrolyse von Dichlorcyclopropenen

Bei der Cycloaddition eines Dichlorcarbenoids an eine Dreifachbindung entsteht zunächst ein Dichlorcyclopropen **2**. Für diese Verbindung wurden auch die Strukturen **1** und **3** diskutiert⁸⁾. Die Löslichkeit der Substanzen in unpolaren Lösungsmitteln schließt jedoch **1** aus.

Weiterhin konnte *Föhlisch* zumindest für Dichlor-di-n-propyl-cyclopropen (**2a**) NMR-spektroskopisch die symmetrische Form beweisen⁸⁾. Aus den unten besprochenen Reaktionen folgt, daß auch den in 1- und 2-Stellung verschieden substituierten Verbindungen Struktur **2** zukommt. Es ist literaturbekannt, daß die Dichlorcyclopropene langsam schon an feuchter Luft, leicht beim Schütteln mit Wasser in Cyclopropenone **4** übergehen. Diese wiederum können durch Behandeln mit Oxalylchlorid (Mittel der Wahl)⁹⁾, Thionylchlorid¹⁰⁾ oder Phosgen⁸⁾ in Dichlorcyclopropene zurückverwandelt werden. Die Untersuchung der Hydrolyse zeigt nun jedoch, daß je nach Substitution und pH neben Cyclopropenonen größere oder kleinere Mengen von Acetylen-ketonen **5** und **6** gebildet werden.

So liefert Dichlor-diphenyl-cyclopropen (**2b**) bei der Zersetzung in verdünnter Säure fast reines Cyclopropenon **4b**, in dessen IR-Spektrum jedoch Spuren 1,3-Diphenylpropinon (**5b**) nachweisbar sind. Führt man die Hydrolyse nun in 10proz. Natronlauge durch, so können 57% **4b** und 21% Keton **5b** isoliert werden. Im Falle des 3,3-Dichlor-1-äthyl-2-phenyl-cyclopropens (**2c**) wird 1-Phenyl-pentin-(1)-on-(3) (**5c**) als einziges Ringöffnungsprodukt gefunden. Unter den gleichen basischen Bedingungen wie bei **2b** tritt hier die Bildung des Cyclopropenons **4c** gegenüber dem acetylenischen Keton **5c** (53%) etwas in den Hintergrund; das Verhältnis ist jetzt 6 : 7. Die Struktur von **5c** folgt aus dem NMR-Spektrum (Quartett bei $\tau = 7.41$) und aus unabhängiger Synthese. Dazu wurde die Phenylacetylen-Grignardverbindung mit Propionaldehyd umgesetzt und das rohe Carbinol sofort mit Mangandioxid zu **5c** oxydiert. IR-Spektroskopische Kontrollen zeigen, daß die Ringöffnung bei allen Dichlorcyclopropenen möglich ist und durch Basengegenwart begünstigt wird.

Die Ringöffnung erfolgt durch Angriff eines Hydroxylions in 1- bzw. 2-Stellung und anschließende Chlorwasserstoffabspaltung wie im Formelschema (S. 412) gezeigt. Eine ähnliche Reaktion beobachtete *McElvain* bei der Umsetzung von 1,1-Dichlor-2,2-

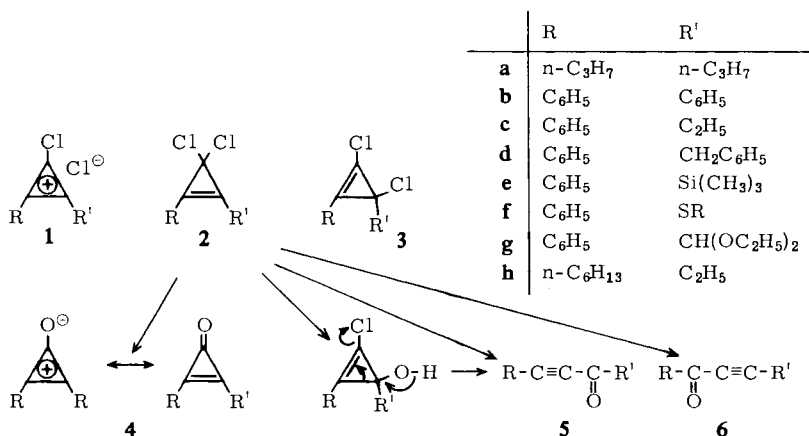
*) In den letzten Jahren wurde wahrscheinlich gemacht, daß bei α -Eliminierungen des hier betrachteten Typs keine freien Carbene auftreten. Vgl. u. a. *G. Köbrich*, *Angew. Chem.* **79**, 15 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 41 (1967); *G. Köbrich, K. Flory und R. H. Fischer*, *Chem. Ber.* **99**, 1793 (1966); *G. L. Closs und J. J. Coyle*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4270 (1965); *W. T. Miller Jr. und D. M. Whalen*, ebenda **86**, 2089 (1964); *D. F. Hoeg, D. I. Lusk und A. L. Crumbliss*, ebenda **87**, 4147 (1965).

⁸⁾ *B. Föhlisch und P. Bürgle*, *Liebigs Ann. Chem.* **701**, 67 (1967).

⁹⁾ *Th. Eicher und G. Frenzel*, *Z. Naturforsch.* **20b**, 274 (1965).

¹⁰⁾ *S. W. Tobey und R. West*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4215 (1964).

dialkoxy-cyclopropan mit überschüssigem Kalium-tert.-butylat: Das intermediäre 1-Chlor-3.3-dialkoxy-cyclopropen wird zu einem Propiolsäureorthoester geöffnet¹¹⁾. Da diese Ringöffnung im allgemeinen unerwünscht ist, sollten basische Ansätze zur Aufarbeitung in verdünnte Säure gegossen werden, um etwa noch vorhandenes überschüssiges Alkali zu zerstören.



Die Cyclopropenone 4 zeichnen sich durch charakteristische, sehr intensive IR-Banden bei ca. 1840–1865 und 1630–1660/cm aus, bei denen es sich offenbar um gekoppelte Schwingungen des ganzen Systems handelt¹²⁾. Mit Hilfe dieser Banden ist der Nachweis selbst weniger Prozente an Cyclopropenonen in Rohprodukten und Chromatographie-Fractionen möglich. Cyclopropenone (4) besitzen wegen der Beteiligung der 2 π -aromatischen Grenzform ein hohes Dipolmoment und basische Eigenschaften^{13,14)}. Die Isolierung einiger dieser Verbindungen gelingt daher einfach durch Ausschütteln mit Mineralsäuren. Bei den meisten der hier neu dargestellten Vertreter 4 ist die Basizität jedoch geringer, so daß Abtrennung durch Chromatographie an Kieselgel erforderlich wird.

Literaturbekannte Umsetzungen mit Kalium-tert.-butylat und Chloroform werden häufig in Gegenwart von überschüssigem Substrat als Lösungsmittel durchgeführt. Wir verwandten dagegen durchweg einen ca. 10fachen Überschuß des billigen Carbenoids. Dabei wurde niemals eine doppelte Addition an dieselbe Dreifachbindung beobachtet, obwohl eine solche Reaktionsweise von Methylen, Äthoxycarbonylcarben und Difluorcarben bekannt ist¹⁵⁾

¹¹⁾ S. M. McElvain und P. L. Weyne, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2579 (1959). Über eine ähnliche Öffnung der Monoalkoxyverbindungen zu Propiolsäureorthoestern vgl. L. Skattebøl, J. org. Chemistry **31**, 1554 (1966).

¹²⁾ A. Krebs und B. Schrader, Z. Naturforsch. **21b**, 194 (1966); I. Agranat und E. D. Bergmann, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 2373.

¹³⁾ R. Breslow, Th. Eicher, A. Krebs, R. A. Peterson und J. Posner, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1320 (1965).

¹⁴⁾ M. E. Volpin, Y. D. Koreshkov und D. N. Kursanov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **3**, 560 (1959), C. A. **53**, 21799 (1959); J. allg. Chem. (russ.) (engl. Übers.) **30**, 2855 (1960).

¹⁵⁾ Zusammenfassung bei K. B. Wiberg, G. M. Lampman, R. P. Ciula, D. S. Connor, P. Scherlter und J. Lavanish, Tetrahedron [London] **21**, 2749 (1965).

Cyclopropenonbildung in Abhängigkeit von der Alkylsubstitution

Tab. 1 gibt eine Übersicht der untersuchten Systeme. Wie man erkennt, verhindern elektronenanziehende Substituenten die Addition des elektrophilen Carbenoids.

Tab. 1. IR-Spektroskopisch nachweisbare Cyclopropenonbildung (+) bei der Umsetzung substituierter Acetylene mit Kalium-tert.-butylat und Chloroform *)

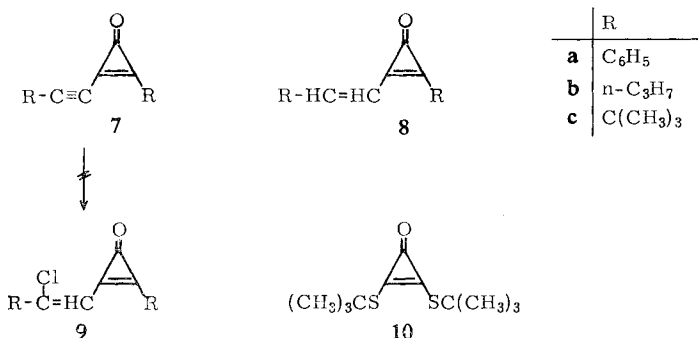
		Bemerkungen
R—C≡C—R	+	
R—[C≡C] ₂ —R	+	
R—[C≡C] ₃ —R	—	
R—C≡C—H	A)	A) Cyclopropenone in geringer Menge
R—C≡C—CH=CHR	+	spektral nachweisbar; die sehr
H—C≡C—CH=CHR	—	empfindlichen Verbindungen werden
R—C≡C—OR'	B)	jedoch beim Versuch der Isolierung
Ph—C≡C—Si(CH ₃) ₃	A)	zerstört
Alk—C≡C—Si(CH ₃) ₃	—	
Ph—C≡C—SR	A)	B) Nur Spuren Cyclopropenone im
RS—C≡C—SR	+	Rohprodukt, statt dessen wird ein
R—C≡C—Br	—	Ringöffnungsprodukt des
R—C≡C—CO ₂ R	—	Dichlorocyclopropens gefunden
R—C≡C—C(OR) ₃	—	(siehe Text)
Ph—C≡C—CH(OR) ₂	+	
Ph—C≡C—CH ₂ —OR	+	
Alk—C≡C—CH ₂ —OR(OAc)	—	
RO—C≡C—CO ₂ R	—	
RO—C≡C—J	—	

*) R bezeichnet gleichsinniges Verhalten von Alkyl und Phenyl.

Während Diene und Enine noch gerade eben reagieren, mißlingt die Anlagerung bereits an Triene. Diphenyldiacetylen liefert das Monoadditionsprodukt **7a** in 6proz. Ausbeute, wobei jedoch etwa 60% des Ausgangsprodukts durch Chromatographie zurückerhalten werden können. **7a** kann durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder photochemisch leicht decarboxyliert werden. Bei der katalytischen Hydrierung entsteht ein komplexes Gemisch von Aldehyden und Ketonen verschiedenen Sättigungsgrades. Es ist bekannt⁵⁾, daß **4a** bei der Hydrierung Di-n-butylketon und 2-n-Propyl-hexen-(2)-al nebeneinander liefert. Beim Arbeiten mit Lindlar-Katalysator in Petroläther und Abbrechen der Hydrierung vor Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff gelingt es, aus **7a** 23% des *cis*-olefinischen Cyclopropenons *cis*-**8a** zu erhalten. Das zugehörige *trans*-**8a** gewinnt man in 10proz. Ausbeute aus *trans*-Diphenylbutenin mit dem Dichlorcarbenoid. Das IR-Spektrum von *trans*-**8a** enthält intensive Banden bei 1850, 1645 (Schulter), 1610, 1450, 1346 und 970/cm. *cis*-**8a** hat dagegen eine aufgespaltene Hauptbande 1860/1825 und weitere Maxima bei 1620, 1600, 1440 und 1340/cm. Während sich im NMR-Spektrum von *cis*-**8a** die beiden olefinischen Dubletts bei τ 3.55 und 2.95 ($J = 11.5$ Hz) deutlich hervorheben, liegt bei *trans*-**8a** nur ein Dublett (τ 3.05, $J = 16$ Hz) oberhalb des Aromatenberges.

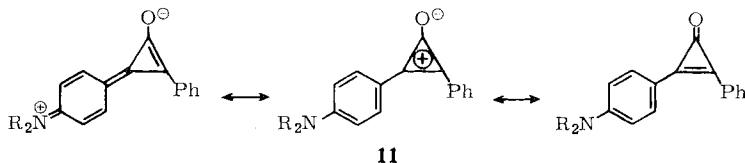
Die Einwirkung von Dichlorcarbenoid auf *trans*-2.2.7.7-Tetramethyl-octen-(3)-in-(5) liefert in gleicher Weise 47% *trans*-**8c**. In der aliphatischen Diinreihe liegen die Verhältnisse dagegen etwas anders als in der aromatischen: zwar erhält man ebenfalls acetylen-substituierte Cyclopropenone, jedoch sind die Verbindungen **7b** und

7c außerordentlich empfindlich und konnten deshalb wohl angereichert, nie aber rein erhalten werden. Zusätzlich entstehen hier die Produkte einer formalen HCl-Anlagerung, **9b** (*cis/trans*-Isomere zu 7% und 1.5%) und **9c** (12%). Die Struktur dieser Verbindungen folgt aus den Analysen, dem Fehlen der Acetylenbanden in den IR-Spektren und aus den olefinischen Singulets bei τ 3.68 bzw. 3.76 in den NMR-Spektren der beiden **9b**-Isomeren. Es ist nicht möglich, **7b** oder **7c** durch Schütteln mit basischer, neutraler oder saurer gesättigter Kaliumchloridlösung in **9b** bzw. **9c** umzuwandeln. Diese Substanzen entstehen also nicht erst bei der Aufarbeitung. Die Verbindungen **7** erweisen sich bei der Chromatographie als etwas weniger polar als **9**.



Während 1-Phenyl-2-trimethylsilyl- (**4e**) und 1-Phenyl-2-alkylmercapto-cyclopropenon (**4f**) wohl entstehen, aber wegen ihrer Unbeständigkeit ebenso wie das einseitig unsubstituierte Phenylcyclopropenon bisher nicht in Substanz isoliert werden konnten, erhält man aus Bis-tert.-butylmercapto-acetylen 4% **10**. Leider waren alle Versuche erfolglos, **10** durch säurekatalysierte Entfernung der tert.-Butylgruppen und evtl. auch des Schwefels in Dimercaptocyclopropenon oder die vielgesuchte Dreiecksäure¹⁶⁾ umzuwandeln. Beim Erwärmen mit Säure in Gegenwart von Wasser kann unter Ringöffnung α,β -Bis-[tert.-butylmercapto]-acrylsäure gewonnen werden.

Ein weiteres interessantes Produkt ist 1-Phenyl-2-[*p*-dimethylamino-phenyl]-cyclopropenon (**11**), bei dem eine zweite zwitterionische Grenzstruktur Bedeutung gewinnt. Die Darstellung von **11** gelingt aus *p*-Dimethylamino-tolan durch Dichlorcarben-Addition in 6proz. Ausbeute. Die Hauptbande seines UV-Spektrums (377 m μ , ϵ 41000 und 262 m μ , ϵ 17400) ist gegenüber der von **4b** um 80 m μ längerwellig¹⁷⁾. Das IR-Spektrum von **11** zeigt die normal gelegenen Cyclopropenonbanden bei 1860 und

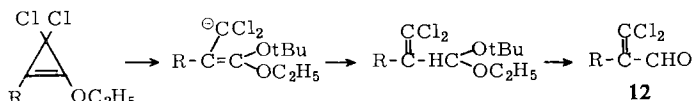


¹⁶⁾ Vgl. u. a. E. V. Dehmlow, Z. Naturforsch. **20b**, 1128 (1965).

¹⁷⁾ Zum Vergleich seien die Daten für die E. T.-Banden von *p*-Dimethylamino-benzophenon (355 m μ , $\log \epsilon$ 4.4) [*P. Grammaticakis*, Bull. Soc. chim. France **20**, 93 (1953)] und Benzophenon (254 m μ , $\log \epsilon$ 4.25) angeführt [*R. C. Elderfield* und *V. B. Meyer*, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1887 (1954)].

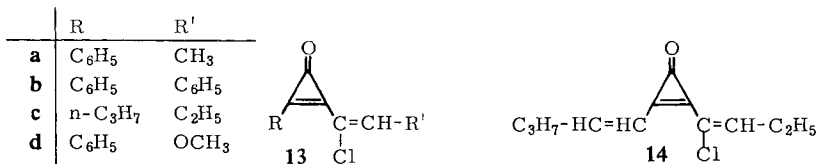
1630/cm (Schulter). Während diese Banden in sämtlichen anderen Cyclopropenonen an Intensität alle übrigen Maxima weit überragen, treten hier zwei weitere, noch intensivere Absorptionen bei 1605 und 1535/cm auf. Näheren Aufschluß über das Maß der Bindungsfixierung im Sinne der beiden dipolaren Formen wird erst die Untersuchung der Dipolmomente geben, die bisher aus Substanzmangel unterblieb. **11** bietet sich weiterhin als Ausgangsprodukt für die Synthese von Dreiringanalogen der basischen Triphenylmethanfarbstoffe an¹⁸⁾.

Die Umsetzung von Äthoxyalkinen liefert trotz deren hoher Nucleophilie nur spektral nachweisbare Spuren von Cyclopropenonen. Es ist daher möglich, daß die intermediären 3,3-Dichlor-1-alkoxy-cyclopropene in anderer Richtung weiterreagiert haben. Die sauer aufgearbeiteten Ansätze bestehen aus komplexen Gemischen, die auf Grund der IR- und UV-Spektren α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen enthalten. Man kann daraus Semicarbazone abscheiden, die sich auf Grund von Zusammensetzung und Entstehung von α -substituierten β,β -Dichlor-acroleinen **12** ableiten. Ursprünglich liegen vielleicht die gemischten Äthyl-tert.-butyl-acetale vor. Ihr Entstehen erklärt sich durch Angriff der Base am Dichlorcyclopropen unter Ringöffnung. Das gebildete Anion stabilisiert sich durch Aufnahme eines Protons zum Acetal (siehe Formelschema). Verbindungen des Typs **12** entstehen aus allen Äthoxyacetylenen, gleichgültig ob aliphatisch, aromatisch oder nicht substituiert¹⁹⁾. Die Struktur des unsubstituierten Vertreters **12** (R = H) wurde durch Oxydation zu β,β -Dichlor-acrylsäure gesichert.



Dichlorcarbenoid-Einschiebungen in C—C-Bindungen

Die bisher erwähnten Reaktionen mit Kalium-tert.-butylat und Chloroform führten stets zu Folgeprodukten einer Monoaddition von „Dichlorcarben“. Es zeigt sich aber, daß eine große Anzahl von Acetylenen mit überschüssigem Reagens in solche Cyclopropenone übergeht, bei denen neben Addition noch eine formale Einschiebung einer zweiten CCl_2 -Einheit in die dem ursprünglichen Acetylen benachbarte C—C-Bindung eingetreten ist.



¹⁸⁾ Ein Dreiringanalogon des Aurins wurde vor kurzem von *R. West* und *D. C. Zecher* (*J. Amer. chem. Soc.* **89**, 152 (1967)) beschrieben. *W. Broser* und *M. Brockt* stellten soeben Dreiringanaloga der Benzaurin- und Malachitgrüntypen auf anderem Weg dar (*Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 3117).

¹⁹⁾ Wie wir nachträglich feststellen, ist diese Reaktion bereits von *J. F. Arens* beobachtet worden. Sie wurde jedoch in einem Übersichtsartikel ohne experimentelle Einzelheiten nur kurz erwähnt (*Advances org. Chem.* **2**, 179 (1960)) und ist in keiner der einschlägigen Carben-Monographien verzeichnet.

So wird aus 1-Phenyl-butin-(1) **13a** zu 8% erhalten. Die Struktur folgt aus dem NMR-Spektrum [Dublett bei τ 7.95 (3 Protonen, $J = 7$ Hz), Quartett 3.04 (1 Proton, $J = 7$), Aromatenmultipletts um 2.54 (3 Protonen) und 2.08 (2 Protonen)] sowie dem IR-Spektrum (1855, 1650, 1620/cm) und der Analyse. Das bei der Reaktion eigentlich erwartete 1-Äthyl-2-phenyl-cyclopropenon (**4c**) wird am günstigsten mit Hilfe der Breslowschen Cyclopropenonsynthese^{3b,13} gewonnen: man stellt aus Phenylacetylchlorid und Dipropylcadmium n-Propylbenzylketon dar. Dieses wird mit 2 Mol-äquiv. Brom umgesetzt und das erhaltene Rohprodukt sogleich mit Triäthylamin behandelt. Bezogen auf das Keton erhält man so 44% **4c**. Mit authentischem Material als Vergleich lassen sich nun geringe Mengen von **4c** in rohem **13a** dünnschichtchromatographisch nachweisen. **4c** entsteht auch bei der Reaktion anderer Dihalogencarbenoide, nämlich Phenylquecksilbertribrommethyld⁷) oder Natriumtrichloracetat^{1c,20}, mit Phenylbutin. In diesen Fällen werden keine Spuren von **13a** gefunden, so daß dessen Entstehung ganz offenbar mit der Gegenwart der starken Base zusammenhängt. Mit Bromoform entsteht unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen die **13a** entsprechende Bromverbindung.

Aus Phenylbenzylacetylen erhält man 2 *cis/trans*-isomere Einschiebungsprodukte **13b** (3% Isomeres I: Schmp. 97°, UV 337.5 m μ , ϵ 26200; 5% Isomeres II: Schmp. 117°, UV 325 m μ , ϵ 41500 in Äther) und wieder nur Spuren des einfachen Additionsprodukts **4d**. Authentisches **4d** kann man auf demselben Wege wie soeben für **4c** geschildert gewinnen^{1c}). Es hat Schmp. 68°, UV 253 m μ (ϵ 19200). Kostikov und D'yakonov²¹) glaubten, **4d** vom Schmp. 108–109° durch Umsetzung des Alkins mit Trichloressigsäure-äthylester und Natriummethylat gewonnen zu haben. Nach den angegebenen UV-Maxima (325, 311 m μ , log ϵ 4.43, 4.45 in Cyclohexan) und den weiteren Daten zur Charakterisierung haben die russischen Autoren anscheinend ein Gemisch aus viel **13b**-Isomerem II mit wenig **4d** in Händen gehabt. Besonders aufschlußreich ist der dünnschichtchromatographische Vergleich: geordnet nach steigendem R_F -Wert gilt die Reihe **4d**, **4b**, **13b**-Isomeres I, **13b**-Isomeres II. Im Gegensatz dazu lief das vermeintliche **4d**-Präparat von Kostikov und D'yakonov schneller als **4b**. Wir erhalten mit dem Reagens der russischen Autoren **4d** und **13b**-Isomeres II.

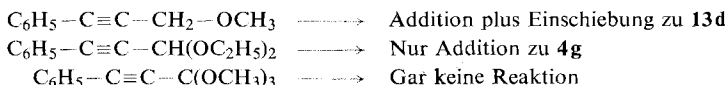
Die neue Einschiebungsreaktion gelingt auch beim rein aliphatischen Octin-(4). Es liefert wieder zwei *cis/trans*-isomere **13c**. Interessanterweise wird die ganz entsprechende Umsetzung auch beim Decen-(4)-in-(6) beobachtet. Das durch Straus-Dimerisierung von Pentin-(1) erhältliche *cis/trans*-Gemisch von En-inen²²) gibt mit unserem Reagens alle 4 möglichen isomeren Cyclopropenone **14**. Durch Isomeren-trennung des Ausgangskohlenwasserstoffs kann man **14** paarweise mit definierter Stellung der Wasserstoffe an der unsubstituierten Doppelbindung gewinnen. Allerdings sind die Verbindungen so oxydationsempfindlich, daß nur zwei Isomere analysenrein erhältlich waren. Die Struktur **14** folgt aus der Ozonolyse zu Propion- und Butyraldehyd, den sehr langwelligen UV-Spektren und aus Integral und Aufspaltung der olefinischen Protonensignale im NMR-Spektrum (vgl. Versuchsteil).

20) E. V. Dehmlow, Chem. Ber. **100**, 3829 (1967).

21) R. R. Kostikov und I. A. D'yakonov, J. allg. Chem. (russ.) (engl. Übersetz.) **34**, 3897 (1964).

22) E. V. Dehmlow, Z. Naturforsch. **21b**, 815 (1966).

Einschiebungen dieser Art findet man nur bei Acetylenen, die am α -C-Atom der Dreifachbindung (oder in seltenen Fällen auch vinylog zu dieser Stellung²³⁾ zumindest ein Wasserstoffatom tragen. Ferner darf keine zu starke negative Substitution vorliegen, wie die folgende Reihe zeigt:



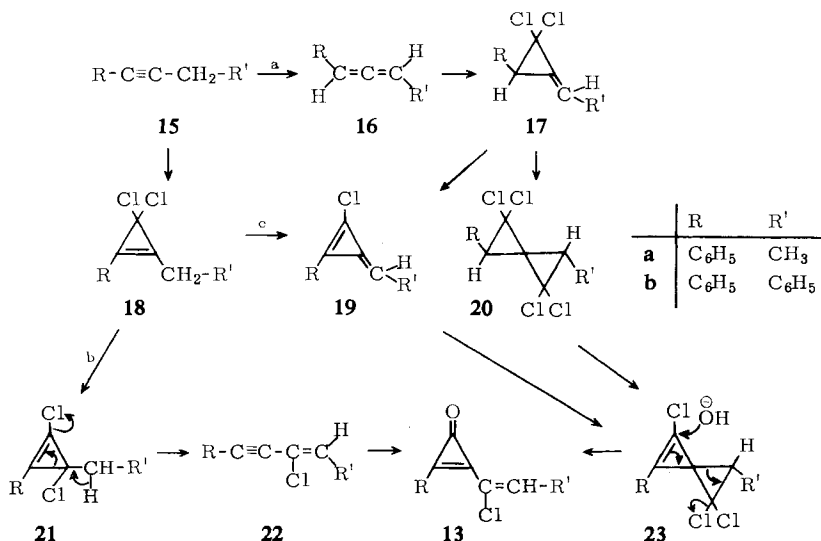
Wie schon erwähnt, liegt eine weitere Anwendungsgrenze bei den Diinen: sie geben nur Addition, während En-ine Addition plus Einschiebung erleiden.

Der Mechanismus der Einschiebungsreaktion

Die Formulierung eines Mechanismus für die neue Reaktion muß von der Tatsache ausgehen, daß andere, nicht basische Dichlorcarbenoide nur Addition zeigen. Unter dieser Voraussetzung erscheint die Diskussion von 3 Wegen für die Umwandlung von Alkinen **15** in die Einschiebungsprodukte **13** lohnend:

a) Basenkatalysierte Umwandlung von **15** liefert Allene **16**. Nach Addition der ersten CCl_2 -Einheit zu **17** kann entweder gleich das zweite Carbenoid unter Bildung von **20** angreifen, oder (wahrscheinlicher) Abspaltung von HCl zum relativ stabilen Methylencyclopropen **19** erfolgen. **19** sollte CCl_2 an der stark aktivierten semicyclischen Doppelbindung unter Bildung von **23** aufnehmen können. Andererseits würde Chlorwasserstoffabspaltung aus **20** ebenfalls **23** liefern. Wäßrige Zersetzung von **23** würde im Sinne der eingezeichneten Pfeile zum beobachteten Produkt **13** führen.

b) **15** geht zunächst in das normale Dichlorcyclopropen **18** über, das zu **21** isomerisiert. Dehydrochlorierung könnte das neue Acetylen **22** erbringen, bei dem nun das innere acetylenische C-Atom das eingeschobene ist. Aus **22** könnte **13** in normaler Weise entstehen.



²³⁾ Vgl. II. Mitteil.: E. V. Dehmlow, Chem. Ber. **101**, 427 (1968), nachstehend.

c) Nach Bildung von **18** tritt Chlorwasserstoffabspaltung zu demselben **19** ein, das auch nach Mechanismus a) Zwischenprodukt ist. Methylencyclopropene mit elektronenziehenden Gruppen an der semicyclischen Doppelbindung wurden verschiedentlich in Substanz isoliert²⁴. Die weitere Reaktionsfolge entspräche hier dem Weg a).

Für Weg a) scheint zunächst die Tatsache zu sprechen, daß **15b** durch Kalium-tert.-butylat leicht zu **16b** isomerisiert werden kann und daß **16b** die beiden **13b**-Isomeren in gleicher Ausbeute wie **15b** liefert¹⁰. Kontrollversuche zeigen jedoch sofort, daß aus normal substituierten Acetylenen wie z. B. **15a** in Gegenwart der Base bei Raumtemperatur keine spektral nachweisbaren Mengen an Allenen **16** entstehen. Es ist auch auszuschließen, daß bei der Reaktion minimale Gleichgewichtskonzentrationen an **16** abgefangen werden, da CCl_2 sehr kurzlebig ist. Weiterhin gelingt es bei Raumtemperatur nicht, **15a** durch Rühren mit $\text{D}_2\text{O}/\text{KOD}$ zu deuterieren.

Dagegen kann man beim Einsetzen des vermuteten Zwischenproduktes **18a** (\equiv **2c**, hergestellt aus **4c** mit Oxalylchlorid) in die Reaktion das erwartete **13a** erhalten. Ein Kontrollversuch zeigt, daß **4c** nicht in **13a** umgewandelt werden kann. Damit wird ausgeschlossen, daß aus **18a** durch Hydrolyse beim Umfüllen entstandenes **4c** für die Reaktion verantwortlich ist. Der Versuch, **17a** oder **20a** aus **16a** mit dem nichtbasischen Dichlorcarbenoid Natriumtrichloracetat zu erzeugen, führt zu Produkten ganz anderer Art²⁵.

Weg b) ist aus zwei Gründen weniger wahrscheinlich: Erstens erfordert die Dehydrochlorierung von **21** die Lösung eines nicht aktivierten Wasserstoffs, und zweitens liegen zumindest die Verbindungen mit $\text{R} = \text{CH}_2\text{R}'$ ausschließlich in der symmetrischen Form **18** statt in **21** vor⁸). Die endgültige Entscheidung bringt die Behandlung des Dichlorcyclopropens **18a** bzw. **21a** mit Base. Während mit Triäthylamin bei peinlichem Feuchtigkeitsausschluß noch keine Reaktion erfolgt, spaltet Kalium-tert.-butylat in Tetrachlorkohlenstoff oder Äther HCl ab. Das entstehende Produkt verharzt bei Raumtemperatur in Lösung unter Stickstoff so rasch, daß es sich der Isolierung entzieht. Ausgehend von **5c** kann man jedoch mit Phosphorpentachlorid ein Gemisch erzeugen, das sich nach Ausweis seines NMR-Spektrums zu etwa 45% aus 3,3-Dichlor-1-phenyl-pentin-(1) und zu 55% aus zwei *cis/trans*-isomeren **22a** zusammensetzt. Dieses Gemisch gibt mit dem Dichlorcarbenoid nur eben im Roh-IR-Spektrum nachweisbare Spuren ($< 1\%$) **13a**. Weiterhin zeigt die erwähnte Reaktionslösung aus Base und **18a** bzw. **21a** nicht das charakteristische UV-Spektrum der **22a**-Isomeren. Damit ist bewiesen, daß auch unsymmetrisch substituierte Dichlorcyclopropene die Struktur **18** (entspr. **2**) haben und daß der Mechanismus c) der richtige ist. Nur bei spezieller Substitution kann Weg a) zum Zuge kommen.

Relative Basizitäten von Cyclopropenonen

Breslow hat versucht, die Basizitätskonstanten einfacher Cyclopropenone durch Messung der chemischen Verschiebungen im NMR-Spektrum in Abhängigkeit von der Aciditätsfunktion H_0 des Mediums (Wasser/Schwefelsäure) zu messen. Da sich Cyclopropenone nicht


²⁴ W. M. Jones und R. S. Tyron, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 479; Y. Kitahara und M. Funamizu, Bull. chem. Soc. Japan **37**, 1897 (1964), C. A. **62**, 10353 c (1965); weitere Stellen bei l. c.².

²⁵ E. V. Dehmlow, Chem. Ber. **100**, 2779 (1967).

wie *Hammett*-Basen verhalten, wurden trotz aufwendiger Meßreihen keine exakten Werte erhalten. Es ist jedoch klar, daß Di-n-propylcyclopropenon eine etwas stärkere Base als die Diphenylverbindung ist und daß Dimethylcyclopropenon das monosubstituierte Derivat um Zehnerpotenzen an Basizität übertrifft^{3b,5,13}).

Auf Grund dieser Erfahrungen haben wir uns mit einer einfachen Abschätzung der relativen Basizitäten der neuen Cyclopropenone zufrieden gegeben. Dazu wurden 0.2-proz. Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff mit gleichen Volumina konzentrierter Salzsäure geschüttelt, einmal mit dem gleichen Volumen Wasser gewaschen, getrocknet und zur Bestimmung des Rückstandes abgedampft. Das Verfahren setzt voraus, daß bei den angewandten Verdünnungen Löslichkeitsunterschiede durch unterschiedliche Substitution keine Rolle mehr spielen. Tab. 2 gibt die Ergebnisse wieder. Man findet bestätigt, daß Dialkylcyclopropenone die stärksten Basen sind. Zunehmende Konjugation mit Aromaten oder Olefinen setzt die Basizität herab. Substitution eines Wasserstoffs durch Chlor in den ungesättigten Verbindungen bewirkt nochmals ein starkes Absinken des basischen Charakters. Diese Destabilisierung des positivierten Dreirings durch Konjugation ist den bei Cyclopropenylkationen beobachteten Effekten analog. Anders als bei normalen Carboniumionen wird hier durch Elektronenschub in den Dreiring hinein der Charakter eines 2π -Aromaten verwischt und damit die Stabilität des Systems verringert²⁶).

Tab. 2. Prozentsatz des bei einmaliger Extraktion mit gleichem Volumen konz. Salzsäure aus 0.2proz. Lösung extrahierbaren Cyclopropenons

	R	R'	
4h	n-C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	95%
<i>trans</i> - 8c	C(CH ₃) ₃	CH=CH-C(CH ₃) ₃	70%
4c	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	65%
4b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	55%
9c	C(CH ₃) ₃	CH=C(Cl)-C(CH ₃) ₃	45%
<i>trans</i> - 8a	C ₆ H ₅	CH=CH-C ₆ H ₅	40%
13a	C ₆ H ₅	C(Cl)=CH-CH ₃	30%
13b	C ₆ H ₅	C(Cl)=CH-C ₆ H ₅	10%
(Isomeres II)			
7a	C ₆ H ₅	C≡C-C ₆ H ₅	0%

Ich danke Herrn Professor Dr. *F. Bohlmann* für großzügige Förderung. Ihm und Herrn Professor Dr. *H.-W. Wanzlick* bin ich außerdem für anregende Diskussionen, der *Schering AG*, Berlin, für eine Forschungsbeihilfe verpflichtet. Herrn *H.-P. Joswig* sei auch an dieser Stelle für geschickte experimentelle Mitarbeit gedankt.

²⁶) *R. Breslow*, Chem. Engng. News **43** (26), 90 (1965).

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden in CCl_4 mit den Beckman Geräten IR 4, IR 8 oder IR 9, die UV-Spektren in Äther mit dem Beckman DK 1 A, die NMR-Spektren je nach Löslichkeit in CCl_4 oder CDCl_3 mit TMS als innerem Standard auf den Varian-Apparaten A 60 oder HA 100 aufgenommen. Schmelzpunkte wurden unter dem Kofler-Heiztischmikroskop bestimmt. Siedepunkte beziehen sich auf die Luftbadtemperatur einer Kugelrohrdestillationseinrichtung. Die Analysen verdanke ich der mikroanalytischen Abteilung unseres Institutes unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

Alkalische Hydrolyse von 3.3-Dichlor-1.2-diphenyl-cyclopropen (2b): 210 mg **2b**⁹⁾ in absol. Äther wurden $\frac{1}{4}$ Stde. lang mit 10proz. Natronlauge geschüttelt. Es wurde getrennt, getrocknet und nach Abziehen des Lösungsmittels an Kieselgel chromatographiert. Petroläther/20% Äther eluierte 35 mg (21%) 1.3-Diphenyl-propin-(1)-on-(3) (**5b**), identisch mit authent. Material²⁷⁾. Äther eluierte 95 mg (57%) Diphenylcyclopropenon (**4b**).

Alkalische Hydrolyse von 3.3-Dichlor-1-äthyl-2-phenyl-cyclopropen (2c): 750 mg **4c** wurden in absol. Äther mit überschüss. Oxalylchlorid behandelt, wobei sofort starke Gasentwicklung auftrat. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wurde abgezogen, das gebildete **2c** in absol. Äther wieder aufgenommen und wie oben hydrolysiert. Ansäuern und Extrahieren der Natronlauge mit CH_2Cl_2 lieferte 35 mg Säuren (entsprechend 31 mg **4c**), die durch Ringöffnung von **4c** im basischen Medium entstanden. Chromatographie der Ätherphase (Inhalt 705 mg) erbrachte mit Petroläther/5% Äther 395 mg (53%) 1-Phenyl-pentin-(1)-on-(3) (**5c**). Da das Cyclopropenon **4c** auf der Säule teilweise zersetzt wird, wurde seine Menge durch Differenz bestimmt: maximal 340 mg (45%) unter Einrechnung der oben abgetrennten hydrolysierten Menge.

1-Phenyl-pentin-(1)-on-(3) (5c): Eine Grignard-Lösung aus 7.0 g Äthylbromid und 1.7 g Mg in 150 ccm absol. Äther wurde mit 7.0 g Phenylacetylen 3 Stdn. gekocht. Anschließend ließ man 4.0 g Propionaldehyd in 25 ccm Äther zutropfen und kochte über Nacht. Morgens wurde mit NH_4Cl -Lösung zersetzt, getrennt, getrocknet und bei 0.1 Torr vorsichtig abdestilliert, bis unumgesetztes Phenylacetylen nicht mehr am Geruch erkennbar war. Der Rückstand (6.5 g) wurde in 200 ccm CCl_4 mit 70 g aktivem MnO_2 2 Stdn. lang geschüttelt. Nach Filtrieren und Abziehen wurde an Kieselgel mit Petroläther/5% Äther chromatographiert. Ausb. 2.2 g (21%), Sdp._{0.1} 90°, n_D^{22} 1.5660.

UV: λ_{max} (ϵ) 281.5 (12200), 270.5 (15700), 260 $m\mu$ (12800, Schulter).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$ (158.2) Ber. C 83.51 H 6.37 Gef. C 83.78 H 6.55

1-Phenyl-2-phenyläthynyl-cyclopropenon (7a) (allgemeine Vorschrift für Kalium-tert.-butylat/Chloroform[$\text{KOtBu}/\text{CHCl}_3$]-Umsetzung): 10 g Diphenyldiacetylen und 100 g festes Kalium-tert.-butylat wurden in 250 ccm absol. Benzol gelöst bzw. aufgeschlämmt. Unter Kühlen im Eisbad und Rühren unter N_2 wurden 100 g absol. CHCl_3 in 150 ccm Benzol langsam innerhalb von 1–2 Stdn. zutropft. Bei zu schneller Zugabe trat starkes Schäumen auf. Man rührte über Nacht bei Raumtemperatur und zersetzte morgens mit verd. Salzsäure. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und an Kieselgel chromatographiert. CH_2Cl_2 eluierte die unpolaren Bestandteile, aus denen durch einmalige Kristallisation 6.3 g (63%) des Ausgangsproduktes zurückerhalten wurden. Weiteres ist in der Mutterlauge enthalten. Mit Äther wurde eine rotbraune Fraktion eluiert, aus der 680 mg (6%) **7a** kristallisierten. Schmp. 92° (Zers.).

IR: 2210, 2175, 1855, 1640/cm.

UV: λ_{max} (ϵ) 339 (18250), 318 (27500), 243 (18550), 216 $m\mu$ (23700).

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}$ (230.3) Ber. C 88.67 H 4.38 Gef. C 88.98 H 4.46

²⁷⁾ E. Andre, Ann. Chimie [8] **29**, 540 (1913).

1-Phenyl-2-cis-styryl-cyclopropenon (cis-8a): 200 mg **7a** wurden in 80 ccm Petroläther (35–65°) mit 200 mg Lindlar-Katalysator hydriert. Nach dem Verbrauch von 8 ccm H_2 wurde unterbrochen und an Kieselgel chromatographiert. Nach geringen Mengen unpolarer Anteile wurden mit Petroläther/10→50% Äther nacheinander 100 mg **7a** und 45 mg (23%) *cis-8a*, Schmp. 80° (Zers.), eluiert. Bei längerer Hydrierung, aktiverem Katalysator oder polarem Lösungsmittel überwiegen Ringöffnungsprodukte.

UV: λ_{\max} 327 m μ (ϵ 27800).

$C_{17}H_{12}O$ (232.3) Ber. C 87.90 H 5.21 Gef. C 87.71 H 5.03

1-Phenyl-2-trans-styryl-cyclopropenon (trans-8a): Aus 2.0 g *trans-Diphenylbutenin* mit je 20 g *KOtBu/CHCl₃* wurden 220 mg (10%) erhalten. Schmp. 98–99° (aus Äther).

UV: λ_{\max} 322 m μ (ϵ 36700).

$C_{17}H_{12}O$ (232.3) Ber. C 87.90 H 5.21 Gef. C 88.08 H 5.06

1-tert.-Butyl-2-[trans-3,3-dimethyl-buten-(1)-yl]-cyclopropenon (8c): Aus 650 mg des *En-ins* und je 4.4 g der Reagentien wurden nach Chromatographie (Äther) 370 mg (47%) erhalten. Schmp. 55°, **8c** sublimiert unzersetzt bei 100–110°/0.2 Torr.

UV: λ_{\max} 239 m μ (ϵ = 16900).

IR: 1850, 1650, 1610, 1370, 985/cm.

$C_{13}H_{20}O$ (192.3) Ber. C 81.20 H 10.48 Gef. C 81.23 H 10.66

Umsetzung von Decadiin-(4.6) mit Dichlorcarben: 4.2 g wurden mit je 8.6 g *KOtBu* und *CHCl₃* in Petroläther umgesetzt. Chromatographie an Kieselgel lieferte mit Petroläther/Äther (1:1) 620 mg eines Gemisches von **7b** und dem **9b**-Isomeren A. Das dünnschichtchromatographische Verhalten beider ist praktisch identisch, jedoch war *1-n-Propyl-2-pentinyll-cyclopropenon (7b)* nach Ausweis der $C\equiv C$ -Bande im IR in den ersten Fraktionen etwas stärker vertreten. Rechromatographie und Destillation zerstörte **7b**, es verblieben 525 mg (7%) des Isomeren A von *1-n-Propyl-2-[2-chlor-penten-(1)-yl]-cyclopropenon (9b-Isomeres A)*, Sdp._{0.1} 100–120°.

UV: λ_{\max} 257 m μ (ϵ 34200).

IR: 3040, 1860, 1645, 1600, 1140, 995, 985, 895/cm.

$C_{11}H_{15}ClO$ (198.7) Ber. C 66.49 H 7.61 Cl 17.84 Gef. C 66.93 H 7.58 Cl 16.78

Eluieren mit Äther lieferte 160 mg einer Fraktion, die noch eine acetylenische Säure als Verunreinigung enthält. Waschen mit Na_2CO_3 -Lösung und Destillieren (Sdp._{0.1} 120°) erbrachte 95 mg (1.5%) **9b-Isomeres B**.

UV: λ_{\max} 258.5 m μ (ϵ 31000).

IR: 3040, 1860, 1645, 1605, 1140, 850/cm.

$C_{11}H_{15}ClO$ (198.7) Ber. C 66.49 H 7.61 Cl 17.84 Gef. C 65.80 H 7.57 Cl 17.41

Umsetzung von 2,2,7,7-Tetramethyl-octadiin-(3,5) mit Dichlorcarben: 2.0 g wurden mit je 14.5 g *KOtBu/CHCl₃* in Benzol umgesetzt. Petroläther eluierte 910 mg Ausgangsprodukt, Petroläther/2–20% Äther wusch mehrere Nebenprodukte aus, ein 1:1-Gemisch, sodann 610 mg eines Öls, das *1-tert.-Butyl-2-[tert.-butyläthynyl]-cyclopropenon (7c)* enthielt. Trotz mehrfacher Versuche mißlang die völlige Reinigung. Sdp._{0.01} 65°.

UV: λ_{\max} 246 m μ (ϵ > 10000).

IR: 2240, 1850, 1640/cm.

$C_{13}H_{18}O$ (190.3) Ber. C 82.05 H 9.54 Gef. C 78.58 H 9.44

Weiteres Auswaschen mit Äther erbrachte 320 mg (12%) *1-tert.-Butyl-2-[2-chlor-3,3-dimethyl-buten-(1)-yl]-cyclopropenon (9c)*, Schmp. 86°.

UV: λ_{\max} 254 m μ (ϵ 16200).

IR: 1850, 1650/cm.

$C_{13}H_{19}ClO$ (226.7) Ber. C 68.86 H 8.45 Cl 15.64 Gef. C 69.18 H 8.85 Cl 15.45

Bis-[tert.-butylmercapto]-cyclopropenon (10): Aus 5.0 g des entspr. *Acetylen*²⁸⁾ mit 30 g *KOtBu/CHCl₃* 225 mg (4%), Schmp. 79° (aus Petroläther).

UV: λ_{\max} 260.5 m μ (ϵ 11300).

IR: 1860, 1745 1520, 1375, 1170, 1045/cm.

$C_{11}H_{18}OS_2$ (230.4) Ber. C 57.34 H 7.87 S 27.85 Gef. C 57.61 H 8.21 S 27.83

α,β -Bis-[tert.-butylmercapto]-acrylsäure: 80 mg **10** wurden in feuchtem Benzol mit einer Spur *p-Toluolsulfonsäure* gekocht. Nach 8 Stdn. wurde abgedampft und aus Petroläther/Äther kristallisiert. Ausb. 55 mg (64%), Schmp. 135–136°.

IR: 3300–2500 (breit), 1685, 1525, 1375, 1290, 1250, 880/cm.

$C_{11}H_{20}O_2S_2$ (248.4) Ber. C 53.19 H 8.12 S 25.82 Gef. C 53.70 H 8.49 S 25.00

4-Dimethylamino-benzil-dihydrizon: Schmp. 176°.

$C_{16}H_{19}N_5$ (281.3) Ber. C 68.55 H 6.47 N 24.58 Gef. C 67.91 H 6.94 N 24.10

4-Dimethylamino-tolan: 3.4 g *Dihydrizon* wurden in 40 ccm Benzol anteilweise mit 5.4 g *HgO* versetzt, so daß die Mischung gerade im Sieden blieb. Anschließend kochte man noch eine Stde., saugte am anderen Morgen ab, wusch mit Benzol, trocknete und destillierte ab. Durch Chromatographie mit Petroläther/2% Äther wurden 2.35 g (88%), Schmp. 111°, erhalten.

UV: λ_{\max} 320 m μ (ϵ 34400).

$C_{16}H_{15}N$ (221.3) Ber. C 86.81 H 6.83 N 6.33 Gef. C 86.79 H 6.84 N 6.33

1-Phenyl-2-[p-dimethylamino-phenyl]-cyclopropenon (11): Aus 1.4 g des *Tolans* und je 10 g Reagentien wurden nach 4maliger Extraktion der Reaktionslösung mit konz. Salzsäure, Eingießen in viel Wasser, Abstumpfen auf pH 3, Extrahieren mit CH_2Cl_2 100 mg (6%) vom Schmp. 192° (aus CH_2Cl_2 /Petroläther) erhalten.

$C_{17}H_{15}NO$ (249.3) Ber. C 81.90 H 6.06 N 5.62 Gef. C 81.46 H 6.23 N 5.73

β,β -Dichlor- α -äthyl-acrolein-semicarbazon: 9.7 g *1-Äthoxy-buten-(1)* wurden mit je 30 g *KOtBu/CHCl₃* in 175 ccm Benzol umgesetzt, sodann $\frac{1}{2}$ Stde. lang mit verd. Salzsäure geschüttelt. Nach Trocknen und Einengen wurde bei 100–125°/18 Torr destilliert. Ausb. 6.7 g rohes, dünn-schichtchromatographisch uneinheitliches Produkt.

IR: 1725, 1695 (am höchsten), 1590, 900/cm.

UV: λ_{\max} 243, 248 m μ . Eine Probe wurde in Petroläther 20 Stdn. lang mit *Semicarbazid*-Reagens geschüttelt. Der gebildete Feststoff wurde aus Äthanol kristallisiert. Schmp. 217°.

$C_6H_9Cl_2N_3O$ (210.1) Ber. C 34.31 H 4.32 N 20.00 Gef. C 34.14 H 4.29 N 20.19

Analog wurden gewonnen:

β,β -Dichlor- α -phenyl-acrolein-semicarbazon: Schmp. 184° (aus Methanol).

$C_{10}H_9Cl_2N_3O$ (258.1) Ber. C 46.53 H 3.52 N 16.28 Gef. C 46.43 H 3.68 N 16.20

β,β -Dichlor-acrolein-semicarbazon: Schmp. 211° (aus Methanol).

$C_4H_5Cl_2N_3O$ (182.0) Ber. C 26.40 H 2.77 Cl 38.96 N 23.09

Gef. C 26.31 H 2.73 Cl 38.68 N 23.07

²⁸⁾ H. J. Baker und J. Strating, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **73**, 565 (1954).

β,β-Dichlor-acrylsäure: Eine Probe des aus *Äthoxyacetylen*, *KOtBu* und $CHCl_3$ erhaltenen Reaktionsgemisches wurde 12 Stdn. lang mit *verd. Salzsäure* gekocht. Nach dem Trennen und Trocknen wurde das Lösungsmittel vorsichtig abdestilliert. Die bei 20 Torr bis 100° übergehenden Anteile des Produkts wurden in Äthanol gelöst, mit überschüss. wäßr. *Silbernitrat*-Lösung und *verd. Natronlauge* versetzt und 12 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde mit Äther extrahiert, mit Salpetersäure angesäuert und mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Die so isolierte *Säure* war nach *Misch-Schmp.* (76°) und IR-Spektrum identisch mit *authent. Material*.

1-[1-Chlor-propen-(1)-yl]-2-phenyl-cyclopropenon (13a): Aus 3.0 g *1-Phenyl-butin-(1)* und je 20 g *KOtBu* und $CHCl_3$ wurden bei der Chromatographie mit Äther 500 mg rohes **13a** gewonnen. Umkristallisieren aus Äther lieferte 365 mg (8%), *Schmp.* 119.5–120.5°.

UV: λ_{max} (ϵ) 305 (24700), 291 (35500), 282 $m\mu$ (Schulter, 32400).

$C_{12}H_9ClO$ (204.6) Ber. C 70.41 H 4.44 Cl 17.33 Gef. C 70.42 H 4.35 Cl 17.28

1-[1-Brom-propen-(1)-yl]-2-phenyl-cyclopropenon: Analog, aber mit 42 g *Bromofom* in 4% *Ausb.*, *Schmp.* 117–118°.

UV: λ_{max} (ϵ) 308.5 (18600), 295 (27600), 285 $m\mu$ (Schulter, 24600).

$C_{12}H_9BrO$ (249.1) Ber. C 57.83 H 3.64 Br 32.08 Gef. C 57.58 H 3.76 Br 32.67

n-Propylbenzylketon: Zu einer gerührten und gekühlten Grignard-Lösung (aus 62 g *Propylbromid* und 12 g *Mg*) in 500 ccm *absol. Äther* wurden anteilweise 90 g *wasserfreies CdCl₂* gegeben. Man ließ auf Raumtemperatur kommen und destillierte dann den größten Teil des Äthers ab. Nach Aufnehmen in 500 ccm *trockenem Benzol* wurden 75 g *Phenyllessigsäurechlorid* in 250 ccm *Benzol* zur stark gerührten Lösung getropft. Über Nacht kochte man unter Rückfluß, zersetzte nach Abkühlen mit Eis und Salzsäure, trennte, wusch mit Na_2CO_3 -Lösung, trocknete und befreite vom Lösungsmittel. Jetzt wurde mit überschüss. *alkohol. Kalilauge* 2 Stdn. lang gekocht. Der nicht verseifte Anteil wurde mit Äther extrahiert, mit *Natriumsulfat* getrocknet und nach Abziehen des Äthers destilliert, *Sdp.₁₈* 133–137°. n_D^{25} 1.5178. *Ausb.* 34 g (43%).

$C_{11}H_{18}O$ (162.2) Ber. C 81.44 H 8.70 Gef. C 81.91 H 8.42

1-Äthyl-2-phenyl-cyclopropenon (4c): 31.1 g des *Ketons* wurden in 300 ccm *Chloroform* und 10 ccm *Eisessig* bei Raumtemperatur langsam mit 62 g *Brom* versetzt. Es trat nur langsame Reaktion ein. Deshalb wurde 15 Stdn. lang gekocht, wobei zwischendurch noch dreimal je 1 g *Brom* zugesetzt wurde. Sodann wurde mit Na_2SO_3 entfärbt, getrocknet und abgezogen. Den Rückstand (61.7 g) löste man sogleich in 150 ccm CH_2Cl_2 und ließ 66 g *Triäthylamin* in 100 ccm *Methylenchlorid* zutropfen. Nach 3 Stdn. bei Raumtemperatur wurde 2 Stdn. gekocht und nach Erkalten 3 mal mit je 150 ccm *2n HCl* gewaschen. Dann wurde 8 mal mit je 40 ccm 1:1 (Vol.) *verd. Schwefelsäure* extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden in 4l *Eiswasser* gegossen, und dieses 7 mal mit je 100 ccm CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Destillation lieferte 13.3 g (44%) **4c** vom *Sdp._{0.02}* 110°, *Schmp.* 25°.

UV: λ_{max} 252.5 $m\mu$, ϵ 17500.

$C_{11}H_{10}O$ (158.2) Ber. C 83.51 H 6.37 Gef. C 83.31 H 6.60

Umsetzungen von Phenylbenzylacetylen mit Dichlorcarben

a) 5.5 g wurden mit je 26 g *Kalium-tert.-butylat* und $CHCl_3$ behandelt. *Petroläther/5% Äther* eluierte 225 mg (3%) rohes *1-Phenyl-2-[β-chlor-styryl]-cyclopropenon-Isomeres I (13b)*, *Schmp.* 97° (*Äther/Petroläther*).

IR: 1855, 1635, 1605, 1570, 1455, 930/cm.

$C_{17}H_{11}ClO$ (266.7) Ber. C 76.57 H 4.16 Cl 13.30 Gef. C 76.26 H 3.95 Cl 13.30

Petroläther/10% Äther eluierte 405 mg (5%) des *Isomeren II* von **13b**. Schmp. 117°.

IR: 1860, 1640, 1605, 1455, 1330, 930/cm.

$C_{17}H_{11}ClO$ (266.7) Gef. C 76.62 H 4.00 Cl 13.42

b) 7.0 g des *Acetylen*s, 67 g *Trichloressigsäure-äthylester* und 19 g *Natriummethylat* wurden in 250 ccm Benzol 2 Tage lang unter Stickstoff gerührt und wie üblich aufgearbeitet. 140 mg eines Gemisches von **4d** und **13b-Isomerem II** (dünnschichtchromatogr. Vergleich) wurden erhalten.

1,3-Dibrom-1,4-diphenyl-butanon-(2): Zu 15.2 g *1,4-Diphenyl-butanon-(2)*²⁹⁾ in 50 ccm Eisessig wurden unter Rühren 21.8 g *Brom* in 30 ccm Eisessig getropft und noch $\frac{1}{2}$ Stde. weitergerührt, mit viel Wasser verdünnt und mit Na_2SO_3 entfärbt. Nach Ausschütteln mit CH_2Cl_2 wurde mit Hydrogencarbonatlösung gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Zusatz von Petroläther brachte ein Stereoisomeres zur Kristallisation: Schmp. 88°, Ausb. 2.7 g (11%).

$C_{16}H_{14}Br_2O$ (382.1) Ber. C 50.29 H 3.69 Br 41.83 Gef. C 50.09 H 3.62 Br 41.52

Phenylbenzylcycloproponon (4d): 1.5 g des *Bromketons* in 10 ccm CH_2Cl_2 wurden innerhalb von 10 Min. zu 1.5 ccm *Triäthylamin* in 5 ccm CH_2Cl_2 getropft. Es wurde $\frac{1}{2}$ Stde. gerührt und sodann zweimal mit wenig 2*n* HCl gewaschen. Nach Trocknen wurde abdestilliert und an Kieselgel chromatographiert. Methylenchlorid eluierte Verunreinigungen. Der Abdampfdruckstand des Äthereluats ergab nach Rekrystallisation aus Petroläther/Äther 0.2 g (23%) vom Schmp. 68°. Die Gesamtausbeute über beide Stufen liegt bei 22%, wenn statt des kristallinen Dibromketons das ölige Rohprodukt eingesetzt wird, das anscheinend noch ein Isomeres enthält.

IR: 1860, 1645, 1500, 1455/cm.

$C_{16}H_{12}O$ (220.3) Ber. C 87.25 H 5.49 Gef. C 87.04 H 5.57

1-n-Propyl-2-[1-chlor-buten-(1)-yl]-cycloproponon (13c, Isomere I und II): 2.7 g *Octin-(4)* und je 13.5 g *KOtBu/CHCl₃* ergaben nach erster Chromatographie (Petroläther/10% Äther) 500 mg unreines Isomerengemisch. Zwei weitere Chromatographien ermöglichten die Trennung, jedoch mußten die Substanzen von hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen durch Lösen in CCl_4 , 5 maliges Ausschütteln mit halbkonz. (Vol.) Schwefelsäure, starkes Verdünnen mit Eiswasser und erneutes Ausschütteln mit CH_2Cl_2 befreit werden. Das zuerst eluierte *Isomere I* (74 mg) war auch dann noch nicht rein. Sdp._{0,1} 90°.

UV: λ_{max} 252 m μ (ϵ 12000).

NMR: Triplett τ 3.57 ($J = 8$ Hz, 1 H).

$C_{10}H_{13}ClO$ (184.7) Ber. C 65.04 H 7.09 Cl 19.20 Gef. C 67.94 H 7.25 Cl 15.72

Isomeres II (270 mg), Sdp._{0,1} 95°.

UV: λ_{max} 244 m μ (ϵ 16200).

IR: 3020, 1865, 1660, 1610, 880, 830/cm.

NMR: Triplett τ 3.26 ($J = 7.2$ Hz, 1 H).

$C_{10}H_{13}ClO$ (184.7) Gef. C 65.36 H 7.18 Cl 18.99

Beide Isomeren werden beim Stehen an der Luft schnell oxydiert.

1-1-Chlor-buten-(1)-yl]-2-penten-(1)-yl]-cycloproponon-Isomere (14): 8.0 g *Decen-(4)-in-(6)* (4: 6-Gemisch der *cis*- und *trans*-Verbindungen²²⁾ wurden mit je 75 g *KOtBu/CHCl₃* umgesetzt. Rohchromatographie mit Petroläther/10–50% Äther ergab 4.3 g **14-Isomeren-**

²⁹⁾ P. Ruggli, P. Weis und H. Rupe, Helv. chim. Acta **29**, 1788 (1946).

gemisch. Feinchromatographie trennte die außerordentlich oxydationsempfindlichen Isomeren, die einzeln chromatographisch gereinigt wurden.

Isomeres A: 790 mg roh, 100 mg rein; UV: λ_{\max} (ϵ) 288 (17700), 278 m μ (16700).

NMR: (im olefinischen Bereich, je 1 H) Triplett τ 3.61 ($J = 8$ Hz), Dublett 3.67 ($J = 10$ Hz), Doppeltriplett 3.51 ($J = 10$ und 7 Hz).

IR: 3040, 1855, 1645, 1625, 882/cm.

Die Dublettaufspaltung erlaubt die Einordnung in die *cis*-Reihe.

$C_{12}H_{15}ClO$ (210.7) Ber. C 68.40 H 7.18 Cl 16.83 Gef. C 65.73 H 7.21 Cl 19.41

Isomeres B: 1.10 g roh, 380 mg rein, Sdp._{0.1} 95°; UV: λ_{\max} (ϵ) 288 (26800), 275 m μ (25400)

NMR: nicht interpretierbar.

IR: 3030, 1860, 1650, 1630, 1600, 1310, 975, 881, 868/cm.

$C_{12}H_{15}ClO$ (210.7) Gef. C 68.35 H 7.12 Cl 17.43

Isomeres C: 1.9 g roh, 270 mg rein, Sdp._{0.1} 100°; UV: λ_{\max} (ϵ) 281 (28000), 271 m μ (26500).

NMR: Triplett τ 3.27 ($J = 7.2$ Hz), Dublett mit zusätzlicher weiterer allylischer Triplett-aufspaltung 3.72 ($J = 15$ und 0.9 Hz), Doppeltriplett 3.09 ($J = 15$ und 6.5 Hz).

IR: 3040, 1860, 1655, 1640, 1600, 975, 865/cm.

Damit gehört C zur *trans*-Reihe.

$C_{12}H_{15}ClO$ (210.7) Gef. C 68.57 H 7.19 Cl 16.91

Isomeres D konnte nicht näher charakterisiert werden. ~ Wiederholung der Carbenreaktion mit durch präparative Gaschromatographie gewonnenem reinem *trans*-Decenin lieferte die Isomeren B und C. A und D gehören also der *cis*-Reihe an.

100 mg des Isomeregemisches wurden in 10 ccm Eisessig bei 0° ozonisiert. Nach Zusatz von 20 mg Lindlar-Katalysator wurden die Ozonide durch Hydrieren zerlegt. Das durch Zusatz von DNP-Reagens gefällte Dinitrophenylhydrazongemisch wurde abzentrifugiert und in $CHCl_3$ aufgenommen. Dünnschichtchromatographischer Vergleich mit authent. Proben in den drei Systemen Petroläther/Äther (2:1), CCl_4 /Essigester (98:2) und Benzol bewies die Bildung von *Propionaldehyd*- und *Butyraldehyd*-DNP.

I-Phenyl-2-[1-chlor-2-methoxy-vinyl]-cyclopropenon (13d): 2.0 g *3-Methoxy-1-phenyl-propin*-(1)³⁰ und je 20 g *KOtBu/CHCl₃* ergaben nach direktem Kristallisieren aus CH_2Cl_2 /Petroläther 850 mg (31%) vom Schmp. 152°.

UV: λ_{\max} 305.5 m μ (ϵ 30400).

NMR: Singulett τ 5.93 (3 H), Multipl. 2.65–2.35 (4 H), Multipl. 2.15–1.85 (2 H).

$C_{12}H_9ClO_2$ (220.6) Ber. C 65.31 H 4.11 Cl 16.07 Gef. C 64.79 H 4.34 Cl 16.93

I-Phenyl-2-diäthoxymethyl-cyclopropenon (4g): 2.0 g *Phenylpropargylaldehyd-diäthylacetal* mit je 13 g der Reagentien ergaben nach Chromatographie (Äther) 350 mg (15%), Schmp. 46° (aus Äther/Petroläther).

$C_{14}H_{16}O_3$ (232.3) Ber. C 72.39 H 6.94 Gef. C 72.59 H 7.11

Umsetzung von 3.3-Dichlor-1-äthyl-2-phenyl-cyclopropen (2c) mit Dichlorcarben: 900 mg **4c** wurden mit überschüss. *Oxalylchlorid* in absol. Benzol behandelt. Nach Abziehen wurde erneut in Benzol aufgenommen und zu 4 g *Kalium-tert.-butylat* in 50 ccm absol. Benzol gegeben. Unter Stickstoff wurden sofort 4 g *Chloroform* in Benzol bei 0° zugetropft. Normales Aufarbeiten ergab 150 mg rohes Cyclopropenon, das nach dünnschichtchromatographischer Analyse etwa gleiche Mengen **4c** und **13a** enthält.

³⁰ B. Gredy, Ann. Chimie [11] **4**, 5 (1935).

Umsetzung von 5c mit Phosphorpentachlorid: 1.8 g **5c** in 30 ccm CH_2Cl_2 wurden bei 0° zu 2.5 g PCl_5 in 70 ccm CH_2Cl_2 getropft. Nach 7 Stdn. wurde abgezogen, in Benzol aufgenommen und mit überschüss. festem *Kalium-tert.-butylat* über Nacht unter Stickstoff gerührt. Es wurde in Wasser gegossen, getrennt, getrocknet und destilliert. Sdp._{0.1} $85-95^\circ$.

UV: λ_{max} 286, 270, 255 $\text{m}\mu$.

NMR: Triplett τ 8.70 ($J = 7.2$ Hz), Dubletts 8.08 ($J = 7.8$) und 8.18 ($J = 7.2$), entsprechend der Dichlorverbindung und den beiden Isomeren **22a** im Verhältnis 45 : 40 : 15.

Umsetzung des Gemisches mit den Reagentien gab im IR-Spektrum des Rohproduktes eine gerade noch vom Untergrund unterscheidbare Bande bei $1860/\text{cm}$.

1-Äthyl-2-n-hexyl-cyclopropenon (4h): 7.0 g *Decin-(3)* und 21 g *Natriumtrichloracetat* wurden in 40 ccm 1.2-Dimethoxy-äthan unter Stickstoff über Nacht bei 90° gerührt. Morgens wurde in Wasser gegossen und mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde 5 mal mit je 10 ccm halbkonz. (Vol.) Schwefelsäure ausgeschüttelt, diese in 1 l Eiswasser eingegossen, auf pH 3 abgestumpft und 5 mal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Destillation ergab 415 mg (5%), Sdp._{0.5} 140° , n_D^{23} 1.4597.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ (166.3) Ber. C 79.46 H 10.91 Gef. C 78.99 H 10.68

[302/67]