

Theophil Eicher und Anna-Maria Hansen

Zur Reaktionsweise des Cyclopropenon-Systems, 6¹⁾

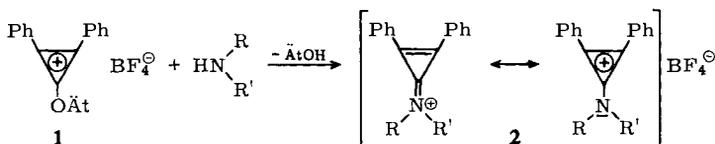
Reaktionen des 3-Äthoxy-1.2-diphenyl-cyclopropenylum-Kations mit C-Nucleophilen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

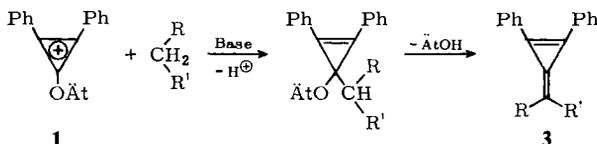
(Eingegangen am 1. August 1968)

Die Reaktivität des 3-Äthoxy-1.2-diphenyl-cyclopropenylum-Kations (**1**) gegenüber C-Anionen des Malodinitrils, Cyanessigesters, Benzylcyanids etc. wird systematisch untersucht. Das Nucleophil kann sowohl am C-3 als auch am C-1 von **1** angreifen; diese Konkurrenz ist von Solvens und Substituenteneffekten determiniert. Die entstehenden Produkte – Δ^1 - resp. Δ^2 -Cyclopropen-3-äthyläther **9** bzw. **10**, Methylencyclopropen-Derivate (**16**) oder ring-offene 1:1-Addukte (**20**) – werden in ihrer Struktur aufgeklärt und ihr Bildungsmechanismus diskutiert.

Wie bereits mitgeteilt²⁾, werden aus 3-Äthoxy-1.2-diphenyl-cyclopropenylum-tetrafluorborat (**1**)³⁾ durch Umsetzung mit N-Nucleophilen, die eine primäre oder sekundäre Aminofunktion tragen, Cyclopropenylum-/Imonium-Kationen **2** gebildet:



Dementsprechend ist ausgehend von **1** durch Reaktion mit C-H-aciden Verbindungen $R-CH_2-R'$ in Gegenwart einer Hilfsbase die Synthese eines breiten Spektrums von Methylencyclopropen-Derivaten **3** möglich^{1,4,5)}:



1) 5. Mittel.: Th. Eicher und A. Hansen, Tetrahedron Letters [London] 1967, 4321.

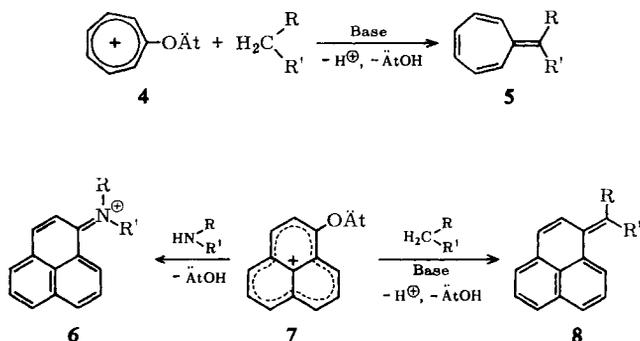
2) Th. Eicher und G. Frenzel, Z. Naturforsch. 20b, 274 (1965).

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

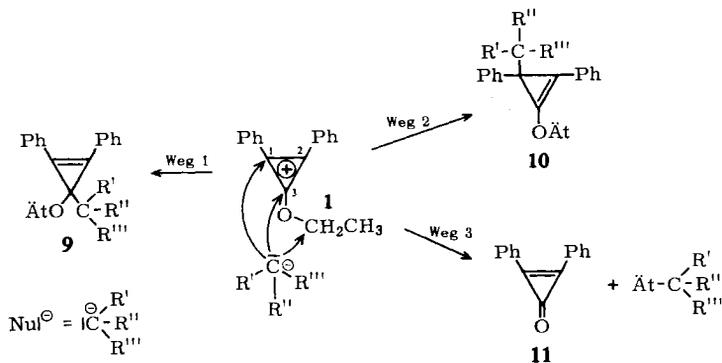
4) Th. Eicher und A. Löschner, Z. Naturforsch. 21b, 295 (1966).

5) Th. Eicher und A. Löschner, Z. Naturforsch. 21b, 899 (1966).

Damit schließt sich das Äthoxy-cyclopropenylum-Kation **1** an das reaktive Verhalten anderer carbocyclischer Äthoxy-carbonium-Ionen an. So reagiert z. B. das Äthoxy-tropylium-Kation **4**⁶⁾ mit den Anionen C–H-acider Komponenten z. B. der Heptafulven-Derivaten **5**, das Äthoxy-phenalenium-Kation **7** z. B. mit Phenylfulvenen **8** resp. deren Stickstoff-Analoga **6**^{7,8)}:



Es war nun von Interesse, das Verhalten von **1** gegenüber C–Anionen systematisch zu untersuchen, da **1** grundsätzlich mehrere Möglichkeiten elektrophiler Reaktivität erwarten läßt. Der Angriff eines Nucleophils Nu^\ominus kann entweder an den Ringpositionen C-3 (über Weg 1) resp. C-1 (C-2) (über Weg 2) unter Addition zu den Cyclopropen-Derivaten **9** resp. **10** oder an der O–Äthyl-Gruppe unter Entalkylierung zu Diphenyl-cyclopropenon (**11**) (über Weg 3) erfolgen⁹⁾:



Die Auswahl der C–Anionen wurde durch die Löslichkeit des Salzes **1** bestimmt: da **1** in den Solventien der meisten Metallorganica (Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Dimethoxyäthan) unlöslich ist, wurden zunächst nur C–H-acide Verbindungen heran-

6) K. Hafner, H. W. Riedel und M. Danielsz, *Angew. Chem.* **75**, 344 (1963).

7) S. Hünig und E. Wolff, *Chimia [Aarau, Schweiz]* **22**, 33 (1968).

8) H. Prinzbach und V. Freudenberger, *Angew. Chem.* **77**, 346 (1965).

9) Zum reaktiven Verhalten von Carboxonium-Ionen siehe H. Meerwein, P. Borner, O. Fuchs, H. J. Sasse, H. Schrodt und J. Spille, *Chem. Ber.* **89**, 2060 (1956); dort auch frühere Literatur.

gezogen, die durch die andernorts³⁾ bewährte Hilfsbase Diisopropyläthylamin¹⁰⁾ deprotonierbar waren¹¹⁾. Als geeignet erwiesen sich Derivate des Malodinitrils, Cyanessigesters, Benzylcyanids, Nitrotoluols etc.

Umsetzungen mit Anionen $R'R''R'''C^{\ominus}$ ($R \neq H$)

Wie erwartet (siehe obiges Schema) führt die Reaktion des Kations **1** mit Anionen $R'R''R'''C^{\ominus}$ ($R \neq H$) zu wohldefinierten 1:1-Addukten. Diese wiesen sich durch die Spaltung mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure in **11** und die C—H-aciden Ausgangskomponenten als Cyclopropen-Derivate aus, gliederten sich jedoch nach den Spektren in zwei Gruppen.

Addukt-Typ I, der aus Alkyl- oder Aryl-malodinitrilen resp. -cyanessigestern gebildet wird, zeigt im NMR-Spektrum eine *O*-Äthyl-Gruppe, deren CH_2 -Quadruplett bei $\tau = 6.5 - 6.75$ auftritt, und im IR-Spektrum eine schwache Absorption im Bereich der Cyclopropen-Doppelbindungsvalenzschwingung¹²⁾ bei ca. 1800/cm.

Addukt-Typ II, der aus Diphenylacetnitril und α -[*p*-Nitro-phenyl]-propionitril entsteht, zeigt dagegen im NMR-Spektrum eine *O*-Äthyl-Gruppe, deren CH_2 -Quadruplett — gegenüber Typ I um etwa eine τ -Einheit nach niedrigerer Feldstärke verschoben — bei $\tau = 5.5 - 5.8$ auftritt; im IR-Spektrum erscheint eine intensive Bande im Bereich von 1840—1860/cm.

Der bemerkenswert große Unterschied in den NMR-Positionen der *O*-Äthyl-Funktionen kann nur davon herrühren, daß sie an C-Atomen mit verschiedener Bindungsart stehen, wie der Vergleich verschiedener *O*-Äthyl-Funktionen lehrt¹³⁻¹⁵⁾. Das CH_2 -Signal einer *O*-Äthyl-Gruppe an einem sp^2 -hybridisierten C-Atom ist demnach bei $\tau = 5.5 - 6.0$ zu erwarten, das an einem sp^3 -hybridisierten C-Atom jedoch bei $\tau = 6.3 - 6.6$.

Aus diesen NMR-Kriterien folgt nun, daß die 1:1-Addukte des Typs I Δ^1 -Cyclopropen-3-äthyläther **9**, die Addukte des Typs II dagegen Δ^2 -Cyclopropen-3-äthyläther **10** sein müssen.

Unterstützt wird diese Strukturzuordnung durch den IR-Befund. Im Einklang mit der spektroskopischen Erfahrung¹⁶⁾, daß unsymmetrische Substitution einer C—C-Mehrfachbindung die Intensität der Valenzschwingungsbande gegenüber der sym-

10) S. Hünig und M. Kiessel, Chem. Ber. **91**, 380 (1958).

11) Voraussetzung ist, daß Deprotonierung und Addition der Anionen relativ rasch im Vergleich zur — ohne C—H-acide Komponente quantitativ beobachteten — Entalkylierung von **1** zu **11** erfolgt.

12) R. Breslow, J. Lockhart und H. W. Chang, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2375 (1961).

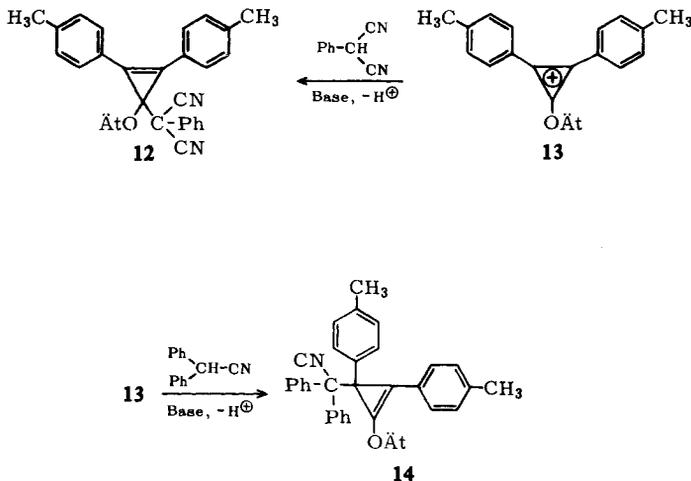
13) NMR-Spectra Catalog der Firma Varian Associates, Copyright 1962.

14) 2-Äthoxy-1.1-dicyan-äthylen (R. G. Jones, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4889 (1952)): O— CH_2 $\tau = 5.6$ (CCl_4).

15) 3-Äthoxy-1.2.3-triphenyl-cyclopropen: O— CH_2 $\tau = 6.4$ (CS_2) (R. Breslow, private Mitteilung); O— CH_2 $\tau = 6.3$ ($CDCl_3$) (B. Föhlisch und P. Bürgle, Liebigs Ann. Chem. **701**, 58 (1967); Angew. Chem. **76**, 784 (1964)).

16) L. J. Bellamy, The infrared spectra of complex molecules, 2. Aufl., S. 38 ff., Methuen and Co. Ltd., London 1968.

metrischen Substitution erhöht, weist die gegenüber Typ I (9) um ein Vielfaches intensivere kurzwellige IR-Absorption der Addukte des Typs II auf die unsymmetrische Struktur 10 hin. Ein weiterer Beweis für die so getroffene Strukturzuordnung ergibt sich aus den NMR-Spektren der Addukte des 3-Äthoxy-1.2-bis-*p*-tolyl-cyclopropenyl-Kations 13. Mit Phenylmalodinitril reagiert 13 zu 12, einem 1:1-Addukt vom Typ I (IR: schwache Bande bei 1790/cm; NMR: O-CH₂-Quadruplett bei $\tau = 6.6$), mit Diphenylacetonitril zu 14, einem 1:1-Addukt vom Typ II (IR: intensive Bande bei 1860/cm; O-CH₂-Quadruplett bei $\tau = 5.9$).



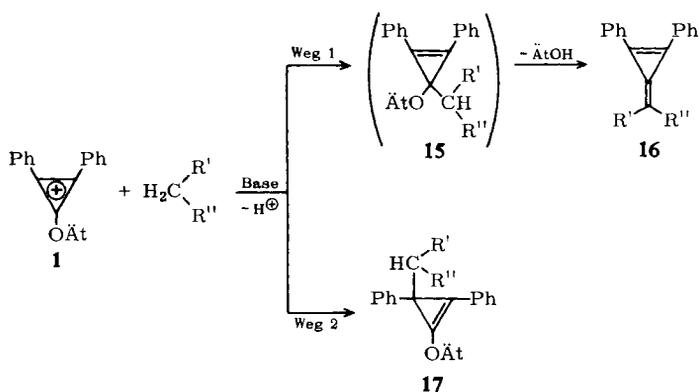
Erwartungsgemäß erscheint im NMR-Spektrum des Addukts 12 ein Signal für die Methylgruppen am Phenylkern, während im Addukt 14 zwei Methyl-Signale auftreten.

Damit kann man als erwiesen ansehen, daß Anionen $\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{C}|\ominus$ ($\text{R} \neq \text{H}$) an 1 gemäß dem auf S. 320 postulierten Schema entweder über Weg 1 am C-3 oder über Weg 2 am C-1 addieren. Weder die Entalkylierungsreaktion (Weg 3) – Äthylierung der C-H-aciden Komponente – noch das Auftreten beider Additionsrichtungen nebeneinander wurden bei Anionen dieses Typs beobachtet.

Umsetzungen mit Anionen $\text{R}'-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}-\text{R}''$ und $\text{R}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2$

Die Mehrzahl der untersuchten C-H-aciden Verbindungen $\text{R}'-\text{CH}_2-\text{R}''$ und $\text{R}-\text{CH}_3$ führte bei der Reaktion mit 1 in Gegenwart einer Hilfsbase zu Methylencyclopropen-Derivaten⁴). Bei einigen Verbindungen – 2,4-Dinitro- und 2,4,6-Trinitro-toluol, *p*-Nitro-phenylessigsäure-methylester – erhielt man jedoch zusätzlich 1:1-Addukte, deren Spektren für das Vorliegen des Addukt-Typs II (17) sprachen (IR: intensive Banden im Bereich von 1840–1860/cm; NMR: O-CH₂-Quadruplett bei $\tau = 5.7-5.85$). Da die Methylencyclopropene 16 nur als Folgeprodukte von primär gebildeten Addukten des Typs I (15) anzusprechen sind, ist damit gezeigt, daß bei

Reaktionen der Anionen $R-\overset{\ominus}{C}H-R$ und $R-\overset{\ominus}{C}H_2$ mit **1** im Gegensatz zu den Anionen $R'R''R'''C\ominus$ ($R \neq H$) beide Reaktionswege nebeneinander beschrieben werden:



Umsetzungen mit *p*-Nitro-phenylacetonitril, Malodinitril und Cyanessigester

Diese C—H-aciden Komponenten reagierten mit **1** zu einem weiteren Typ (III) von 1 : 1-Addukten, der in seinen Eigenschaften von den Addukten des Typs I und II völlig verschieden war. Die saure Hydrolyse der Addukte vom Typ III führte nicht wie bei **9** und **10** zu **11** und den Ausgangskomponenten, sondern zu Produkten, deren Konstitution weiter unten diskutiert wird. Schon damit war die Abwesenheit eines Cyclopropen-Gerüsts in III nahegelegt, was sich weiter in den Spektren bestätigte: im IR-Spektrum fehlt jegliche Absorption in dem für Cyclopropene charakteristischen Bereich von 1790—1860/cm, im UV-Spektrum der gelben Produkte — die Addukte vom Typ I und II sind in der Regel farblos — sind langwellige Banden bei ca. 380 nm vorhanden, im NMR-Spektrum tritt außer Aromatenprotonen und den Signalen einer *O*-Äthyl-Gruppe an einem sp²-Kohlenstoff (O—CH₂-Quadruplett bei $\tau = 6.0$) ein Vinylproton als Singulett bei $\tau = 4$ auf.

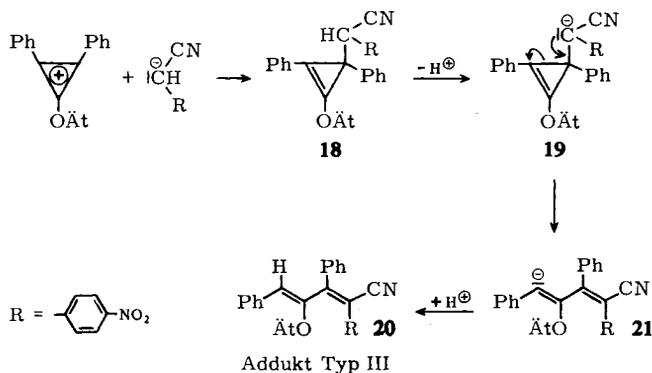
Zur Strukturaufklärung der Addukte des Typs III war wesentlich, daß Na-*p*-Nitrophenylacetonitril¹⁷⁾ mit **1** nicht das Addukt vom Typ III, sondern ausschließlich ein Produkt vom Addukt-Typ II bildete (IR: intensive Bande bei 1860/cm; NMR: O—CH₂-Quadruplett bei $\tau = 5.75$). Dieses ließ sich durch Behandlung mit Base nahezu quantitativ in das Addukt vom Typ III aus **1** und *p*-Nitrophenylacetonitril überführen.

Damit war jedoch wahrscheinlich gemacht, daß erst in einer Sekundärreaktion das zunächst gebildete Addukt des Typs II (**18**) durch Deprotonierung in das Cyclopropenyl-carbinyl-Anion **19** übergeht, das analog zur Ringöffnung von Cyclopropyl-carbinyl-Anionen zu Homoallyl-Anionen¹⁸⁾ den Cyclopropen-Ring zum Dienyl-Anion

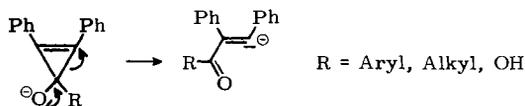
¹⁷⁾ Nähere Einzelheiten siehe im exp. Teil.

¹⁸⁾ A. Maercker und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1742 (1966).

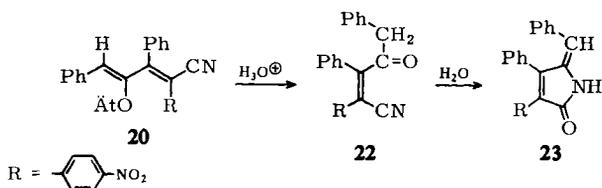
21 öffnen sollte; dessen Reprotonierung führt zum 2-Äthoxy-butadien-Derivat **20**, womit also eine Enoläther-Struktur für das Addukt vom Typ III angezeigt erscheint:



In entsprechender Weise – Stabilisierung eines anionischen Zentrums in α -Stellung zum Cyclopropen-Ring durch Öffnung des Dreirings – werden die Reaktionen von Cyclopropenyl-Kationen^{12,19)} und Cyclopropenonen^{20,21)} mit OH-Ionen interpretiert:



Die Enoläther-Struktur **20** des Adduktes aus **1** und *p*-Nitro-phenylacetonitril wird außerdem dadurch erhärtet, daß seine Hydrolyse zu einem ungesättigten Keton führt, aus dessen Spektren die Struktur **22** abgeleitet werden kann (IR: C=O 1690/cm; NMR: 2H-Singulett bei $\tau = 6.45$). Bei weiterer Hydrolyse von **22** entsteht eine isomere Carbonylverbindung, die sich von **22** durch das Fehlen der Nitril-Bande und das zusätzliche Auftreten einer OH- resp. NH-Valenzschwingung (3300/cm) unterscheidet. Die gegenüber **22** bathochrom versetzte Carbonyl-Bande (1670/cm) und die erheblich längerwellige UV-Absorption (**22**: 303 nm; **23**: 365 nm) fordert das Vorhandensein eines höherkonjugierten Chromophors. Zusammen mit dem Auftreten eines Vinyl-Proton-Singulett ($\tau = 3.7$) erscheint ein Strukturvorschlag als ungesättigtes Lactam **23** gerechtfertigt; der endgültige Strukturbeweis durch unabhängige Synthese steht noch aus.

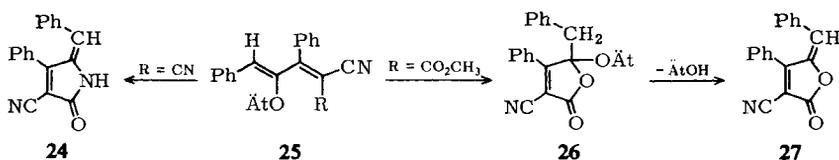


¹⁹⁾ D. G. Farnum und M. Burr, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2651 (1960).

²⁰⁾ R. Breslow, J. Posner und A. Krebs, J. Amer. chem. Soc. **85**, 234 (1963).

²¹⁾ R. Breslow, L. J. Altman, A. Krebs, E. Mohasci, I. Murata, R. Peterson und J. Posner, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1326 (1965).

Die Addukte des Typs III aus Malodinitril bzw. Cyanessigsäure-methylester ergeben bei der sauren Hydrolyse dem Lactam **23** sehr ähnliche Produkte **24** bzw. **27** (für die isolierbare Vorstufe des Enollactons **27** ist aufgrund der Spektren die Pseudoester-Struktur **26** zu diskutieren). Da die Spektren der Addukte mit dem Spektrum des Addukts **20** übereinstimmen, dürfte auch für sie die Enoläther-Struktur **25** zutreffen.



Das Verhältnis von Addition am C-3 und Addition am C-1 (C-2) des Äthoxy-cyclopropenylum-Kations

Wie voranstehend gezeigt, greift eine Gruppe von Anionen selektiv entweder am C-3 oder am C-1 (C-2) des Kations **1** an, während andere Anionen (s. o.) beide Additionsrichtungen nebeneinander wahrnehmen. Damit erhebt sich die Frage, welche Faktoren a) die beobachtete Selektivität der Addition, b) das Verhältnis der beiden Additionsrichtungen beeinflussen können. Nachstehend sollen einige Gesichtspunkte zur Diskussion gestellt werden, die sich aus den bisherigen Experimenten ergeben.

a) Selektivitätsreihe

Da allgemein für energiereiche Teilchen ein unselektives, für energiearme Teilchen ein selektives Verhalten als charakteristisch angesehen wird, sollte eine Abschätzung der „Reaktivität“ einen Vergleich der Anionen untereinander ermöglichen. Dazu erscheint hier in erster Näherung der pK_a -Wert der C–H-aciden Komponente geeignet²²⁾.

Einige der untersuchten C–H-aciden Komponenten sind in Tab. 1 nach fallenden pK_a -Werten angeordnet und den Umsetzungsprodukten ihrer Anionen mit **1** gegenübergestellt. Unschwer läßt sich ablesen, daß mit steigender Acidität der C–H-aciden Komponente die Tendenz zur Bevorzugung einer Additionsrichtung ihres Anions gegenüber **1** zunimmt und daß ab einem bestimmten pK_a -Wert nur noch eine einzige Additionsrichtung vorliegt. Das bedeutet aber, daß der pK_a -Wert der C–H-aciden Verbindung zur Selektivität ihres Anions in direkte Korrelation gesetzt werden darf.

Diese Betrachtung erlaubt jedoch keine Aussage über die Orientierung der Anionen beim Angriff auf Kation **1**; es ist bislang ungeklärt, welche sterischen oder elektronischen Voraussetzungen das Anion erfüllen muß, damit sein Angriff entweder am C-3 oder am C-1 (C-2) erfolgt.

²²⁾ Dieser qualitativen Abschätzung liegen Literatur- pK_a -Werte zugrunde, die jedoch in anderen Solvenssystemen gemessen wurden. Genauere Aussagen sollte die Bestimmung der freien Bildungsenthalpie ΔG aus dem Deprotonierungsgleichgewicht in den von uns verwandten Solvenssystemen ermöglichen.

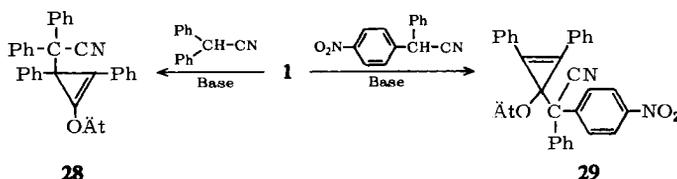
Tab. 1. Vergleich der pK_a -Werte C–H-acider Komponenten mit der Selektivität ihrer Anionen beim Angriff an Kation **1**

M = Methylencyclopropen, A I = Addukt Typ I, A II = Addukt Typ II, RÖ = Ringöffnungsprodukt = Addukt Typ III

C–H-acide Komponente	pK_a	Angriff am C-3 (% Ausb.)	Angriff am C-1 (% Ausb.)
<i>p</i> -Nitro-phenylessigsäure-methylester	~15 ²⁵⁾	49 (M)	49 (A II)
2,4,6-Trinitro-toluol	~14,5 ²³⁾	51 (M)	10 (A II)
<i>p</i> -Nitro-phenylacetonitril	~13,5 ²³⁾	2 (M) ⁴⁾	76 (RÖ)
α -[<i>p</i> -Nitro-phenyl]-propionitril	~13,5 ²⁵⁾		18 (A II)
Diphenylacetonitril	~13 ²⁵⁾		42 (A II)
α -[<i>p</i> -Nitro-phenyl]-benzylcyanid	~12 ²⁵⁾	72 (A I)	
2,4-Dinitro-phenyl-essigsäure-methylester	~12 ²⁵⁾	80 (M) ⁴⁾	
Malodinitril	~11 ²⁴⁾	63 (RÖ) [*]	
Phenylcyanessigsäure-äthylester	~ 9 ²⁴⁾	58 (A I)	

^{*}) *Anm. bei der Korr. (11. 12. 1968)*: Bei Malodinitril ist der Angriff an C-3 aufgrund der Ergebnisse an substituierten Malodinitrilen (siehe voranstehende Beispiele) und aufgrund weiterer, noch nicht abgeschlossener Versuche wahrscheinlicher als an C-1. Ein **18** analoges „Primäraddukt“ des Typs II konnte mit Malodinitril und Cyanessigester nicht erhalten werden.

Es besteht lediglich der Hinweis, daß die Delokalisierungsfähigkeit der Substituenten am Anion eine Rolle spielt. So bildet Diphenylacetonitril mit **1** ein 1 : 1-Addukt vom Typ II (IR: intensive Cyclopropen-Bande bei 1870/cm; NMR: O–CH₂-



Quadruplett bei $\tau = 5.25$) der Struktur **28**, während α -[*p*-Nitro-phenyl]-benzylcyanid mit **1** ein 1 : 1-Addukt vom Typ I (IR: schwache Cyclopropen-Bande bei 1780/cm; NMR: O–CH₂-Quadruplett bei $\tau = 6.7$) der Struktur **29** ergibt.

b) Solvenseffekte

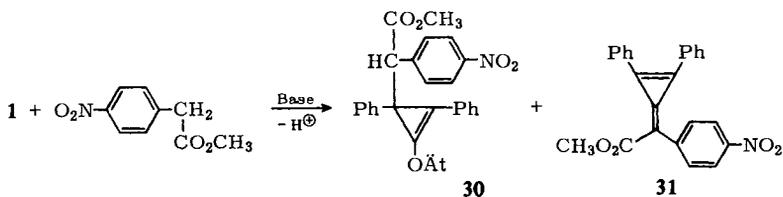
Im Zuge der Synthese von Methylencyclopropenen⁴⁾ wurde beobachtet, daß die Ausbeute an Methylencyclopropen zurückgeht, wenn statt in Äthylenchlorid in Gemischen mit Acetonitril gearbeitet wird, dafür steigt die relative Menge an 1 : 1-Addukt an. Variation des Solvens erlaubt also eine weitgehende Steuerung der Additionsrichtung der Anionen.

²³⁾ R. Schaal, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **52**, 684 (1955).

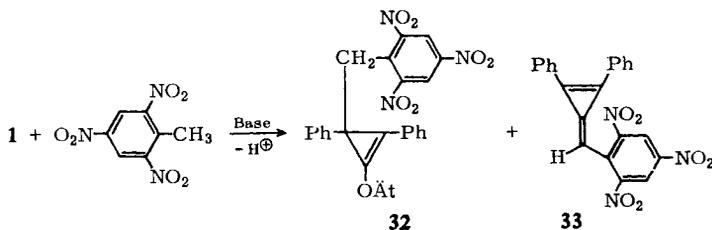
²⁴⁾ R. G. Pearson und R. L. Dillon, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2439 (1953).

²⁵⁾ Geschätzt aus weiteren Angaben in l. c.^{23,24)}.

Die Solvenseffekte wurden speziell an der folgenden Reaktion untersucht, die sich durch das Fehlen von Nebenreaktionen anbot, Tab. 2 gibt das Produktverhältnis **30/31** in Abhängigkeit vom Solvens an:



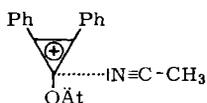
Gleichsinnige Änderung in der Produktverteilung wurde auch bei der Umsetzung von 2,4,6-Trinitro-toluol mit **1** beobachtet, die jedoch in erheblichem Maße von der Entalkylierung von **1** zu **11** begleitet ist (Tab. 2).



Tab. 2. Produktverteilung bei der Umsetzung von **1** mit *p*-Nitro-phenylessigsäure-methylester (A) und 2,4,6-Trinitro-toluol (B)

Solvens	Ausb. (%)	Ausb. (%)	
(A)	30	31	30/31
Äthylchlorid	49	49	1.0
Acetonitril	60	40	1.5
Äthylchlorid/ Acetonitril (1:1)	63.5	27	2.35
Äthylchlorid/ Benzonitril (1:1)	18	28.5	0.65
(B)	32	33	32/33
Äthylchlorid	10	51	0.2
Acetonitril	15	21	0.7
Äthylchlorid/ Acetonitril (1:1)	19	21	0.9

Obwohl die Ergebnisse mit Acetonitril bei der Umsetzung von *p*-Nitro-phenylessigsäure-methylester zunächst infolge der signifikanten Begünstigung des Angriffs am C-1 auf eine Art spezifischer Wechselwirkung des Acetonitrils mit **1** an C-3 nach Art einer Ionen-Dipol-Wechselwirkung hindeuten,

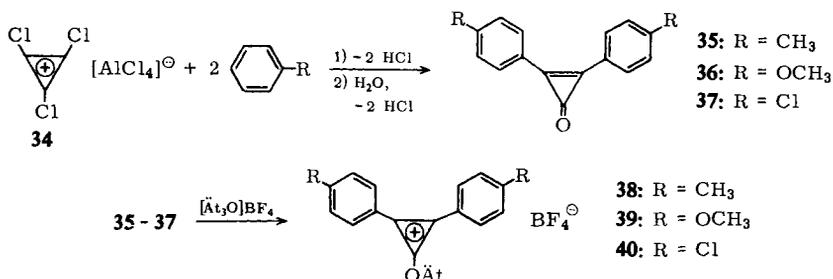


erklärt diese Hypothese nicht, warum mit Benzonitril **30/31** < 1 wird.

Eine einfache Änderung der Solvation der reagierenden Ionen müßte sich aber als Gang der Produktverteilung nach Maßgabe der *DK*-Werte (Äthylenchlorid 10.13; Acetonitril 25.2; Benzonitril 37.5) äußern. Da dies aber nicht gefunden wird, sind weitere Versuche mit Nitrilen abgestufter Basizität und Raumbeanspruchung abzuwarten.

c) Einfluß von Substituenten an den Phenylresten des Kations 1

In diesem Zusammenhang wurde lediglich der Einfluß von *p*-Substituenten untersucht, da die als Ausgangsprodukte benötigten *p*-substituierten Diarylcyclopropenone aus den entsprechenden Aromaten und dem Trichlor-cyclopropenylium-tetrachloroaluminat (34) leicht zugänglich waren²⁶⁾. Alkylierung mit Triäthylxonium-tetrafluoroborat führte die Cyclopropenone 35–37 in die Diaryl-cyclopropenylium-Salze 38–40 über.



Diese wurden nun mit den Anionen aus Malodinitril, 2,4,6-Trinitro-toluol und *p*-Nitro-phenylessigsäure-methylester umgesetzt, die mit dem Kation 1 die verschiedenen Reaktionstypen (Addition am C-3, C-1 und Ringöffnung) in präparativ eindeutig übersehbarer Weise ergeben hatten.

Tab. 3. Vergleichende Umsetzungen der Kationen 1 und 38–40 mit den Anionen von Malodinitril (a), 2,4,6-Trinitro-toluol (b) und *p*-Nitro-phenylessigsäure-methylester (c); Solvens Äthylenchlorid, Hilfsbase Diisopropyläthylamin

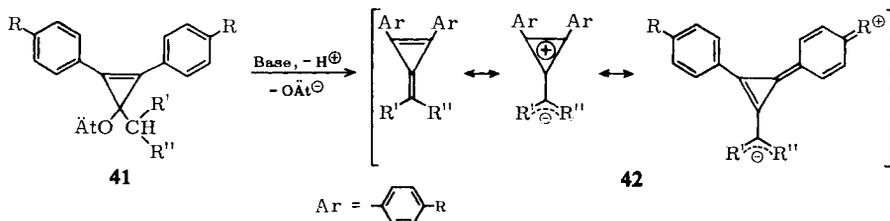
M = Methylencyclopropen, A II = Addukt vom Typ II, RÖ = Ringöffnungsprodukt = Addukt Typ III; Ausbeuten in %

Kation	Umsetzung	M	A II	RÖ	A II/M
40 (R = Cl)	(a)			44	
	(c)	11	25		2.2
1 (R = H)	(a)			42	
	(b)	50	10		
	(c)	49	49		1.0
38 (R = CH ₃)	(a)	34		29	
	(b)	53			
	(c)	40	8		0.2
39 (R = OCH ₃)	(a)	65			
	(b)	70			
	(c)	59			<0.01

In der letzten Spalte ist für die Reaktion (c) mit dem Verhältnis A II/M das Verhältnis Addition am C-1/ Addition am C-3 angegeben.

²⁶⁾ S. W. Tobey und R. West, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4215 (1964), haben dieses Prinzip der Cyclopropenon-Synthese erstmals angewandt.

Aus den Ergebnissen der Tab. 3 lassen sich folgende Aussagen herleiten: (1) Die Bildung von Methylencyclopropenen nimmt in der Reihe *p*-Chlor-phenyl – Phenyl – *p*-Tolyl zu und ist beim *p*-Methoxy-phenyl-Kation **39** der einzige vorhandene Reaktionstyp. (2) Die Konkurrenz zwischen Angriff am C-1 und C-3 (Reaktion (c) in Tab. 3) wird durch die Donator- resp. Acceptor-Eigenschaften der *p*-Substituenten am Phenylkern beeinflusst. Befund (1) dürfte sich daraus ergeben, daß in der Reihe *p*-Cl – H – *p*-CH₃ – *p*-OCH₃ die zwitterionische Form der Methylencyclopropene **42** in steigendem Maße stabilisiert und dadurch die Abspaltung von Alkoholat aus den primär zu fordernden Addukten **41** des Typs I zunehmend erleichtert sein sollte.



Zur Deutung von Befund (2) ist anzunehmen, daß mit steigender Donatorstärke des *p*-Substituenten am Phenylkern die relative Elektronendichte von C-3 gegenüber C-1 abnimmt und damit die relative Elektrophilie von C-3 gegenüber C-1 zunimmt. Wie die Versuche (Tab. 3) zeigen, wird das Verhältnis der Addition am C-1/Addition am C-3 durch elektronenspendende Substituenten erniedrigt, durch elektronenanziehende jedoch erhöht. Es gelang bisher noch nicht, einen Substituenten zu finden, der eine ähnliche Dominanz der Addition am C-1 bewirkt wie die *p*-Methoxy-phenyl-Gruppe für die Addition am C-3.

Wir danken Herrn Prof. Dr. S. Hünig für sein Interesse und die großzügige Unterstützung der vorliegenden Untersuchungen, Herrn Prof. Dr. E. Fahr für die Beratung bei IR-spektroskopischen Problemen, Herrn Dr. H. F. Klein, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, für die Aufnahme der NMR-Spektren und Frau A. Rödel für die Aufnahme der UV-Spektren.

Besonderer Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Gewährung eines Habilitanden-Stipendiums und von Sach- und Personalbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind mit dem Apparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi bestimmt und nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Infracord IR 137 und 137 G von Perkin-Elmer gemessen. Die UV-Spektren nahm man mit dem Cary 14-, die NMR-Spektren mit dem Varian A 60-Gerät auf.

Die Reaktionen und chromatographischen Fraktionierungen an Kieselgel (Merck) wurden in der Regel mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (DC) auf Kieselgelplatten (HF₂₅₄ nach Stahl der Fa. Merck) verfolgt.

Die Umsetzungen mit den Äthoxy-cyclopropenyl-Kationen wurden unter hochgereinigtem Stickstoff und unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Soweit nicht anders angegeben, wurden die Kationen durch Alkylierung der entsprechenden Cyclopropenone mit Triäthylxonium-tetrafluoroborat gemäß l. c.²⁾ bereitet und ohne Isolierung umgesetzt.

A. Addukte des Typs I aus Kation 1

1. *3-Äthoxy-3-[2-phenyl-1,1-dicyan-äthyl]-1,2-diphenyl-Δ¹-cyclopropen* (**9**, R' = R'' = CN, R''' = C₆H₅CH₂): Zu einer Lösung von 10 mMol *3-Äthoxy-1,2-diphenyl-cyclopropenylium-tetrafluorborat* (**1**) und 1.60 g (10 mMol) *Benzylmalonsäure-dinitril*²⁷⁾ in 10 ccm Äthylenchlorid und 10 ccm Acetonitril tropfte man innerhalb 5 Min. 3.0 g (23 mMol) *DIPÄA**) in 5 ccm Äthylenchlorid: Erwärmung und leichte Gelbfärbung. Nach 15 Min. wurde im Rotationsverdampfer eingedampft und der Rückstand mit 100 ccm Benzol digeriert; es hinterblieben 2.20 g (ca. 10 mMol) *DIPÄA*-Hydrotetrafluorborat. Die Benzollösung wurde auf 20 ccm eingengt und an Kieselgel chromatographiert (150 g, 0.05–0.2 mm). Benzol eluierte ein farbloses Öl, das beim Anreiben mit Äthanol kristallisierte: 1.90 g (49%) des *1:1-Addukts*, Schmp. 148–149°; farblose Kristalle aus Äthanol, Schmp. 148–149°.

C₂₇H₂₂N₂O (390.5) Ber. C 83.08 H 5.86 N 7.19 Gef. C 83.20 H 5.54 N 7.14

IR (KBr): 2300 (C≡N), 1800/cm (Cyclopropen, schwach).

UV (CH₂Cl₂ (ε · 10⁻⁴)): 319 nm (2.55), 303 (3.14), 289 (2.22), 231 (2.38), 224 (2.47).

NMR (CDCl₃, TMS_{ext.}): τ 8.8 (t, 3H, -CH₂CH₃), 6.5 (q, 2H, -CH₂CH₃), 7.0 (s, 2H, -CH₂-C₆H₅), 2.65 (s, 5H, Phenyl-H), 2.45 (m, 6H, (*m+p*)-Phenyl-H), 2.1 (m, 4H, *o*-Phenyl-H).

Fortsetzung der Chromatographie mit Äther/Methylenchlorid (1:1) ergab 0.56 g (27%) *Diphenylcyclopropenon* (**11**), Schmp. 117–118°, Identifizierung durch DC (Äther/Methylenchlorid 1:1) und Misch-Schmp.

2. *3-Äthoxy-1,2-diphenyl-3-[α-dicyan-benzyl]-Δ¹-cyclopropen* (**9**, R' = R'' = CN, R''' = C₆H₅): 10 mMol **1** und 1.5 g (10 mMol) *Phenylmalonsäure-dinitril*²⁸⁾ in 40 ccm Äthylenchlorid wurden wie in 1. mit 1.30 g (10 mMol) *DIPÄA* umgesetzt. Nach 15 Min. wurde im Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht, mit 100 ccm Benzol digeriert (Rückstand 2.18 g (ca. 10 mMol) *DIPÄA*-Hydrotetrafluorborat) und die Benzollösung zur Trockne gebracht. Der ölige Rückstand schied beim Anreiben mit 20 ccm Isopropylalkohol 0.88 g (23%) farblose Kristalle vom Schmp. 98–99.5° ab; aus Petroläther (50–70°), Schmp. 103–103.5°.

C₂₆H₂₀N₂O (376.4) Ber. C 82.95 H 5.36 N 7.44 Gef. C 82.81 H 5.22 N 7.77

IR (KBr): 2400 (C≡N), 1800/cm (Cyclopropen, schwach).

UV (CH₂Cl₂ (ε · 10⁻⁴)): 303 nm (2.82), 316, 291 (Schulter), 229 (2.22), 232, 224 (Schulter).

NMR (CDCl₃, TMS_{ext.}): τ 9.05 (t, 3H, -CH₂CH₃), 6.75 (q, 2H, -CH₂CH₃), 2.7 (m, wenig strukturiert, 15H, C₆H₅).

3. *3-Äthoxy-1,2-diphenyl-3-[α-äthoxycarbonyl-α-cyan-benzyl]-Δ¹-cyclopropen* (**9**, R' = CN, R'' = C₆H₅, R''' = CO₂C₂H₅): 10 mMol **1** und 1.80 g (10 mMol) *Phenylcyanessigsäure-äthylester*²⁹⁾ in 10 ccm Äthylenchlorid und 5 ccm Acetonitril wurden wie in 1. mit 1.30 g (10 mMol) *DIPÄA* umgesetzt. Nach 30 Min. wurde wie oben eingedampft, mit 100 ccm Benzol digeriert (Rückstand 2.22 g (ca. 10 mMol) *DIPÄA*-Hydrotetrafluorborat) und die Benzollösung eingedampft. Das zurückbleibende zähe Öl schied beim Anreiben mit Isopropylalkohol 2.15 g **9** mit Schmp. 135–139° ab, die sich beim Stehenlassen des Filtrats (15 Stdn.) um 0.31 g, Schmp. 134–138°, vermehrten, Gesamtausbe. 2.46 g (58%). Farblose Kristalle aus Äthanol, Schmp. 148–148.5°.

C₂₈H₂₅NO₃ (421.5) Ber. C 79.79 H 5.98 N 3.33 Gef. C 79.29 H 5.89 N 3.39

*) Diisopropyläthylamin¹⁰⁾.

²⁷⁾ P. B. Russel, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1853 (1950).

²⁸⁾ R. Gompper, Privatmitteilung. Wir danken Herrn Prof. Dr. R. Gompper für die Mitteilung dieser Vorschrift.

²⁹⁾ J. C. Hessler, Amer. chem. J. **32**, 119 (1904).

IR (KBr): 2300 (C≡N), 1790 (Cyclopropen, schwach), 1740/cm (Ester-C=O).

UV (CH₂Cl₂ (ε · 10⁻⁴)): 320 nm (2.12), 305 (2.68), 225 (2.32), 291, 232 (Schulter).

NMR (CDCl₃, TMS_{ext.}): τ 8.9 (t, 3H, -CH₂CH₃), 8.7 (t, 3H, -CH₂CH₃), 6.75 (q, 2H, -OCH₂CH₃), 5.65 (q, 2H, -CO₂CH₂CH₃), 3.0–1.65 (m, 15H, C₆H₅).

4. *3-Äthoxy-1.2-diphenyl-3-[α-carbamoyl-α-cyan-benzyl]-Δ¹-cyclopropen* (9, R' = CN, R'' = C₆H₅, R''' = CONH₂): 10 mMol **1** und 1.60 g (10 mMol) *Phenylcyanacetamid*²⁸ in 10 ccm Äthylchlorid und 10 ccm Acetonitril wurden wie in 1. mit 1.30 g (10 mMol) *DIPÄA* umgesetzt. Nach 45 Min. wurde das Solvens abgezogen und der Rückstand mit 100 ccm Benzol digeriert; 4.16 g Ungelöstes wurden mit 100 ccm Wasser 5 Min. gerührt und abfiltriert: 1.94 g (49%) farblose Kristalle vom Schmp. 144–148°; aus Isopropylalkohol Schmp. 167–168°.

C₂₆H₂₂N₂O₂ (394.4) Ber. N 7.11 Gef. N 7.02

IR (KBr): 3300 (NH₂), 2300 (C≡N), 1790 (Cyclopropen, schwach), 1700/cm (C=O).

NMR (CDCl₃, TMS_{ext.}): τ 8.8 (t, 3H, -CH₂CH₃), 6.7 (q, 2H, -CH₂CH₃), 2.5 (m, 15H, C₆H₅).

5. *3-Äthoxy-1.2-diphenyl-3-[2-nitro-α-äthoxycarbonyl-α-cyan-benzyl]-Δ¹-cyclopropen* (9, R' = CN, R'' = C₆H₄-NO₂(-o), R''' = CO₂C₂H₅): 10 mMol **1** und 2.35 g (10 mMol) *o-Nitro-phenylcyanessigsäure-äthylester*³⁰ in 10 ccm Äthylchlorid und 10 ccm Acetonitril wurden wie in 1. mit 1.30 g (10 mMol) *DIPÄA* umgesetzt. Nach 30 Min. zog man das Solvens ab, digerierte den Rückstand mit 100 ccm Benzol (Rückstand 2.20 g (ca. 10 mMol) *DIPÄA*-Hydrotetrafluorborat), dampfte die Benzollösung im Rotationsverdampfer ab und rieb das zurückbleibende Öl mit Isopropylalkohol an: 2.58 g (55%), Schmp. 142–144°; farblose Kristalle aus Isopropylalkohol, Schmp. 145–146°.

C₂₈H₂₄N₂O₅ (468.5) Ber. N 5.99 Gef. N 6.14

IR (KBr): 2300 (C≡N), 1730 (C=O), 1790 (Cyclopropen, schwach), 1520, 1240/cm (NO₂).

NMR (CDCl₃, TMS_{ext.}): τ 8.9 (t, 3H, -CH₂CH₃), 8.7 (t, 3H, -CH₂CH₃), 6.7 (q, 2H, -OCH₂CH₃), 5.65 (q, 2H, -CO₂CH₂CH₃), 2.5 (m, 14H, arom. H).

6. *3-Äthoxy-1.2-diphenyl-3-[4-nitro-α-cyan-benzhydryl]-Δ¹-cyclopropen* (9, R' = CN, R'' = C₆H₅, R''' = C₆H₄-NO₂(-p)[= **29**]): 5 mMol **1** und 1.30 g (5 mMol) *Phenyl-[p-nitro-phenyl]-acetonitril*³¹ in 5 ccm Äthylchlorid und 5 ccm Acetonitril wurden wie in 1. mit 0.65 g (5 mMol) *DIPÄA* umgesetzt. Nach 30 Min. wurde im Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht, mit 50 ccm Benzol digeriert (Rückstand 1.13 g (ca. 5 mMol) *DIPÄA*-Hydrotetrafluorborat) und die Benzollösung auf 20 ccm eingengt. Chromatographie an Kieselgel (150 g, 0.05–0.2 mm) ergab bei der Elution mit Benzol ein gelbes Harz, das beim Anreiben mit 70 ccm Isopropylalkohol 1.71 g (72%) vom Schmp. 141–143° abschied; farblose Kristalle aus Isopropylalkohol, Schmp. 142–143.5°.

C₃₁H₂₄N₂O₃ (472.5) Ber. C 78.80 H 5.12 N 5.93 Gef. C 78.79 H 5.11 N 5.97

IR (KBr): 2300 (C≡N), 1780 (Cyclopropen, schwach), 1510, 1330 (NO₂), 850 (*p*-disubst. Benzol), 760, 690/cm (monosubst. Benzol).

NMR (CDCl₃, TMS_{ext.}): τ 9.0 (t, 3H, -CH₂CH₃), 6.7 (q, 2H, -CH₂CH₃), 2.5 (m, 19H, arom. H).

³⁰ C. A. Grob und O. Weissbach, *Helv. chim. Acta* **44**, 1748 (1961).

³¹ R. B. Davies und L. C. Pizzini, *J. org. Chemistry* **25**, 1884 (1960).

B. Addukte des Typs II aus Kation 1

1. *3-Äthoxy-1-[1-(4-nitro-phenyl)-1-cyan-äthyl]-1.2-diphenyl-Δ²-cyclopropen* (**10**, R' = CH₃, R'' = CN, R''' = C₆H₄-NO₂(-p)): 10 mMol **1** und 1.76 g (10 mMol) 2-[*p*-Nitro-phenyl]-propionitril³²⁾ in 10 ccm Äthylenchlorid und 10 ccm Acetonitril wurden wie zuvor mit 3.0 g (23 mMol) *DIPÄÄ* umgesetzt, mit 100 ccm Benzol digeriert (Rückstand 2.15 g (ca. 10 mMol) *DIPÄÄ*-Hydrotetrafluorborat), die Benzollösung auf 20 ccm eingeengt und über Kieselgel chromatographiert (150 g, 0.05–0.2 mm). Benzol eluierte zunächst ein gelbliches Öl, das mit Isopropylalkohol kristallisierte: 0.42 g (18%) Schmp. 109–112°; farblose Kristalle aus Benzol/Petroläther (3:1), Schmp. 119.5–120.5°.

C₂₆H₂₂N₂O₃ (410.4) Ber. C 76.07 H 5.41 N 6.83 Gef. C 75.83 H 5.23 N 7.05

IR (KBr): 2300 (C≡N), 1850 (Cyclopropen, sehr intensiv), 1510, 1330 (NO₂), 855 (*p*-disubst. Benzol), 750, 700/cm (monosubst. Benzol).

UV (CH₂Cl₂ (ε · 10⁻⁴)): 275/nm (2.48).

NMR (CDCl₃, TMS_{ext.}): τ 8.7 (s, 3H, -CH₃), 8.4 (t, 3H, -CH₂CH₃), 5.4 (q, 2H, -CH₂CH₃), 2.65 (m, 12H, arom. H), 1.9 (d, 2H, AB-Teil der *p*-Nitro-phenyl-H).

Weitere Elution mit Benzol ergab 1.60 g (80%) Ausgangsnitril zurück, Schmp. 75–76° (Petroläther 50–70°).

Elution mit Äther/Methylenchlorid (1:1) ergab 1.58 g (77%) **11**, Schmp. 120–121° (Cyclohexan), Identifizierung durch DC.

2. *3-Äthoxy-1.2-diphenyl-1-[α-cyan-benzhydryl]-Δ²-cyclopropen* (**10**, R' = R'' = C₆H₅, R''' = CN ≡ **28**): 10 mMol **1** und 1.94 g (10 mMol) *Diphenylacetonitril*³³⁾ in 10 ccm Äthylenchlorid und 10 ccm Acetonitril wurden wie zuvor mit 3.0 g (23 mMol) *DIPÄÄ* umgesetzt. Nach 30 Min. schied sich ein farbloser Niederschlag aus, der nach 2 Stdn. abgesaugt und mit Äthylenchlorid gewaschen wurde: 1.65 g, Schmp. 164–164.5°. Das Filtrat wurde wie in 1. aufgearbeitet (2.05 g (ca. 10 mMol) *DIPÄÄ*-Hydrotetrafluorborat). Die Chromatographie (Benzol) ergab zunächst ein Gemisch von 1:1-Addukt und Diphenylacetonitril, das durch fraktionierte Kristallisation aus Cyclohexan/Benzol getrennt werden konnte. Danach eluierte Äther/Methylenchlorid (1:1) 0.17 g (8%) **11**, Schmp. 119–120°, Identifizierung durch DC. Insgesamt wurden erhalten: 1.78 g (42%) farblose Kristalle, Schmp. 164–164.5° (Benzol/Cyclohexan 1:1); 1.13 g (57%) Diphenylacetonitril zurück.

C₃₁H₂₅NO (427.5) Ber. C 87.09 H 5.90 N 3.28 Gef. C 87.35 H 5.89 N 3.40

IR (KBr): 2200 (C≡N), 1870/cm (Cyclopropen, sehr intensiv).

UV (CH₂Cl₂ (ε · 10⁻⁴)): 279 nm (1.39), 290, 267 (Schulter), 216 (3.23).

NMR (CF₃CO₂H, TMS_{ext.}): τ 8.75 (t, 3H, -CH₂CH₃), 5.25 (q, 2H, -CH₂CH₃), 3.3 bis 2.15 (m, 20H, C₆H₅).

3. *3-Äthoxy-1.2-diphenyl-1-[2.4-dinitro-benzyl]-Δ²-cyclopropen und 1.2-Diphenyl-3-[2.4-dinitro-benzyliden]-Δ¹-cyclopropen* (**17** und **16**, R' = H, R'' = C₆H₃(NO₂)₂(-2.4)): 40 mMol **1** und 7.60 g (40 mMol) 2,4-Dinitro-toluol wurden in 20 ccm Äthylenchlorid und 20 ccm Acetonitril mit 6.0 g (46 mMol) *DIPÄÄ* wie zuvor umgesetzt: Erwärmung und Rotorangefärbung. Nach 18 Stdn. wurde wie in 1. aufgearbeitet (8.30 g (ca. 40 mMol) *DIPÄÄ*-Hydrotetrafluorborat). Bei der Chromatographie an Kieselgel (250 g, 0.2–0.5 mm) wanderten eine gelbe

³²⁾ V. Meyer, Liebigs Ann. Chem. **250**, 123 (1889); St. Opolski, Z. Kowalski und J. Pilewski, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 2276 (1916), und zwar S. 2282.

³³⁾ L. Hellerman, M. L. Cohn und R. E. Hoer, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1725 (1928).

und eine karminrote Zone (Eluens Benzol). Gelbe Zone: Braunes Öl, das aus Äthanol umkristallisiert wurde: 2.92 g (17.5%) des 17-Derivats, Schmp. 124–126°; gelbe Nadeln aus Äthanol, Schmp. 126–127°.

$C_{24}H_{20}N_2O_5$ (416.4) Ber. C 69.22 H 4.85 N 6.73 Gef. C 68.96 H 4.87 N 6.97

IR (KBr): 1840 (Cyclopropen, sehr intensiv), 1530, 1340/cm (NO_2).

UV (CH_2Cl_2 ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)): 273 nm (2.52), breiter Ausläufer ins langwellige Gebiet.

NMR ($CDCl_3$, $TMS_{ext.}$): τ 8.65 (t, 3H, $-CH_2CH_3$), 5.8 (q, 2H, $-CH_2CH_3$), 6.0 (q, 2H, $J = 15$ Hz, $-CH_2-$), 2.05, 2.65 (q (2 d), 2H, Dinitrophenyl-H), 1.5 (s, 1H, Dinitrophenyl-H), 2.9 (m, 10H, C_6H_5).

rote Zone: Rotes Harz, nach Digerieren mit Tetrachlorkohlenstoff 0.15 g (2%) des 16-Derivats³⁾, Schmp. 164–166°; ziegelrote Nadeln aus Tetrachlorkohlenstoff, Schmp. 165 bis 166°³⁴⁾.

$C_{22}H_{14}N_2O_4$ (370.4) Ber. N 7.57 Gef. N 7.48

4. 3-Äthoxy-1.2-diphenyl-1-[2.4.6-trinitro-benzyl]- Δ^2 -cyclopropen und 1.2-Diphenyl-3-[2.4.6-trinitro-benzyliden]- Δ^1 -cyclopropen (17 u. 16, $R' = H$, $R'' = C_6H_2(NO_2)_3$ -(2.4.6)[\equiv 32 u. 33])

a) In Äthylenchlorid|Acetonitril (1:1): 10 mMol 1 und 2.40 g (10 mMol) 2.4.6-Trinitrotoluol in 15 ccm Äthylenchlorid und 15 ccm Acetonitril wurden wie zuvor mit 3.0 g (23 mMol) DIPÄA umgesetzt: Tiefrotfärbung und Erwärmung. Nach 15 Stdn. wurde wie in 1. aufgearbeitet (2.21 g (ca. 10 mMol) DIPÄA-Hydrotetrafluorborat). Bei der Chromatographie an Kieselgel (150 g, 0.05–0.2, Benzol) wanderte zunächst eine gelbe Zone, die im Rotationsverdampfer ein gelborangefarbenes Harz hinterließ; dieses kristallisierte beim Anreiben mit 20 ccm Äthanol: 0.87 g (19%) 17-Derivat = 32, Schmp. 105–106°, DC (Benzol/Cyclohexan 1:1) einheitlich; gelbe Nadeln aus Äthanol, Schmp. 106–107° (Zers.).

$C_{24}H_{19}N_3O_7$ (461.4) Ber. C 62.48 H 3.93 N 9.12 Gef. C 62.59 H 4.22 N 8.92

IR (KBr): 1840 (Cyclopropen, sehr intensiv), 1540, 1330/cm (NO_2).

UV (CH_2Cl_2 ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)): 260 nm (2.41), Ausläufer ins Langwellige.

NMR ($CDCl_3$, $TMS_{ext.}$): τ 8.7 (t, 3H, $-CH_2CH_3$), 5.8 (q, 2H, $-CH_2CH_3$), 5.75 (s, 2H, $-CH_2-$), 2.85 (m, 10H, C_6H_5), 1.55 (s, 2H, Trinitrophenyl-H).

Benzol eluierte weiter 1.32 g (55%) Trinitrotoluol, Schmp. 78–80°, und eine tiefrote Zone, die nach Abziehen des Solvens 0.85 g (21%) 16-Derivat = 33³⁾, Schmp. 130° (Zers.), hinterließ; schwarze Blättchen mit grünem Oberflächenglanz, Schmp. 133° (Zers.) nach Umlösen aus Benzol.

$C_{22}H_{13}N_3O_6$ (415.3) Ber. C 63.61 H 3.16 N 10.12 Gef. C 63.87 H 3.59 N 10.09

IR (KBr): 1820 (Methylencyclopropen)³⁾, 1530, 1310/cm (NO_2).

UV (CH_2Cl_2 ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)): 495 nm (1.79), 410 (Schulter), 253 (2.68).

NMR (CF_3CO_2H , $TMS_{ext.}$): τ 5.05 (s, 2H, $-CH_2-$ (Protonierung!)), 2.6 (m, 6H, (m+p)-Phenyl-H), 2.25 (m, 4H, o-Phenyl-H), 1.2 (s, 2H, Trinitrophenyl-H).

b) In Äthylenchlorid: Umsetzung wie unter a), jedoch in 30 ccm Äthylenchlorid; Reaktionszeit 15 Stdn. man erhielt 0.48 g (11%) 17-Derivat = 32, Schmp. 102–106°, DC (Benzol): leicht verunreinigt durch Methylencyclopropen 33; außerdem 2.12 g (51%) 16-Derivat = 33, Schmp. 133° (Zers.), DC (Benzol) einheitlich.

c) In Acetonitril: Umsetzung wie in a), jedoch in 30 ccm Acetonitril; Reaktionszeit 15 Stdn.; man erhielt 0.69 g (15%) 17-Derivat = 32, Schmp. 101–105°, DC (Benzol) wie in b), und 0.85 g (21%) 16-Derivat = 33, Schmp. 130° (Zers.), DC (Benzol) einheitlich.

³⁴⁾ Nähere Einzelheiten siehe Th. Eicher, Habilitationsschrift, Univ. Würzburg 1967.

5. 3-Äthoxy-1,2-diphenyl-1-[4-nitro- α -methoxycarbonyl-benzyl]- Δ^2 -cyclopropen und 1,2-Diphenyl-3-[4-nitro- α -methoxycarbonyl-benzyliden]- Δ^1 -cyclopropen (**17** und **16**, R' = C₆H₄-NO₂(*p*), R'' = CO₂CH₃ [\equiv **30** und **31**]).

a) In Äthylenchlorid/Acetonitril (1:1): 10 mMol **1** und 1.95 g (10 mMol) *p*-Nitro-phenylessigsäure-methylester³⁵⁾ wurden in 10 ccm Äthylenchlorid und 10 ccm Acetonitril wie zuvor mit 1.4 g (11 mMol) DIPÄÄ umgesetzt. Nach 2 Stdn. wurde wie üblich aufgearbeitet (2.16 g (ca. 10 mMol) DIPÄÄ-Hydrotetrafluorborat). Bei der Chromatographie an Kieselgel (150 g, 0.05–0.2 mm) wanderten mit Benzol als Eluens eine gelbliche und eine rote Zone. Erstere hinterließ nach Abziehen des Solvens 2.73 g (63.5%) **17**-Derivat = **30** als gelblichen Sirup (DC mit Benzol einheitlich). Anreiben mit Methanol ergab Kristallisation: 1.50 g, Schmp. 104–107°; farblose Nadeln aus Cyclohexan, Schmp. 116.5–117.5°, Substanz A.

C₂₆H₂₃NO₅ (429.5) Ber. C 72.71 H 5.40 N 3.27
A: Gef. C 72.69 H 5.34 N 3.40
B: Gef. C 72.64 H 5.31 N 3.24

IR (KBr): 1860 (Cyclopropen, sehr intensiv), 1750 (C=O Ester), 1520, 1340/cm (NO₂).
UV (CH₂Cl₂ ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)): 276 nm (2.57).

NMR (CDCl₃, TMS_{ext.}): τ 8.68 (t, 3H, -OCH₂CH₃), 5.70 (q, 2H, -OCH₂CH₃), 6.60 (s, 3H, -CO₂CH₃), 4.93 (s, 1H, >CH), 2.7 (m, 12H, arom. H), 2.1 (d, 2H, AB-Teil Nitrophenyl-H).

Das Methanol-Filtrat von A schied beim Eindunsten weitere Kristalle ab: 1.18 g, Schmp. 106–108°, farblose Prismen aus Cyclohexan, Schmp. 123–124°, DC (Benzol), R_F und Fluoreszenz wie A (Substanz B).

IR (KBr): 1860 (Cyclopropen, sehr intensiv), 1750 (C=O Ester), 1520, 1340/cm (NO₂).

NMR (CDCl₃, TMS_{ext.}): τ 8.63 (t, 3H, -OCH₂CH₃), 5.68 (q, 2H, -OCH₂CH₃), 6.46 (s, 3H, -CO₂CH₃), 5.00 (s, 1H, >CH), 2.7 (m, 12H, arom. H), 2.1 (d, 2H, AB-Teil Nitrophenyl-H).

Weitere Elution mit Benzol ergab 1.03 g (27%) des **16**-Derivats = **31** als rotorangefarbene Festsubstanz, Schmp. 175–185°; ziegelrote Prismen aus Glykolmonomethyläther, Schmp. 198–198.5°.

C₂₄H₁₇NO₄ (383.4) Ber. C 75.18 H 4.47 N 3.66 Gef. C 75.32 H 4.67 N 3.35

IR (KBr): 1840 (Methylencyclopropen)³⁾, 1670 (C=O), 1500, 1330/cm (NO₂).

UV (CH₂Cl₂ ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)): 392 nm (1.31), 293 (1.87), 268 (2.34), 246 (2.62), 305 (Schulter).

NMR (CF₃CO₂H, TMS_{ext.}): τ 6.5 (s, 3H, -CO₂CH₃), 2.5 (m, 14H, arom. H), 1.3 (s, 1H, >C-H , Protonierung!).

b) In Äthylenchlorid: Jeweils 5 mMol **1** und *p*-Nitro-phenylessigsäure-methylester in 20 ccm Äthylenchlorid wurden mit 5 mMol DIPÄÄ umgesetzt. Nach 2 Stdn. erhielt man nach chromatographischer Aufarbeitung 1.05 g (49%) **17**-Derivat = **30** als gelbliches Öl, DC (Benzol) einheitlich; mit 10 ccm Methanol angerieben: 0.81 g krist. Produkt, Schmp. 108–112°, farblose Nadeln aus Cyclohexan, Schmp. 116–117° und 0.95 g (49%) orangefarbenes **16**-Derivat = **31**, Schmp. 185–192°, aus Glykolmonomethyläther Schmp. 198–198.5°.

c) In Acetonitril: Jeweils 5 mMol **1** und 5 mMol Ester wurden in 20 ccm Acetonitril mit 5 mMol DIPÄÄ umgesetzt und nach 2 Stdn. wie in a) und b) aufgearbeitet. Man erhielt 1.32 g (61%) **17**-Derivat = **30** als gelbliches Öl, DC (Benzol) einheitlich; mit 10 ccm Methanol angerieben: 0.84 g krist. Produkt, Schmp. 114–116°, farblose Nadeln aus Cyclohexan, Schmp. 116–117°, und 0.78 g (40%) **16**-Derivat = **31** als orangefarbenes Harz, DC (Benzol) einheitlich; angerieben mit Äthanol: 0.74 g orangefarbene Kristalle, Schmp. 195–196°.

³⁵⁾ Th. Maxwell, Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 1764 (1879).

d) In *Benzonitril*/*Äthylenchlorid* (1:1): Jeweils 5 mMol **1** und 5 mMol *Ester* wurden in 10 ccm *Benzonitril* und 10 ccm *Äthylenchlorid* mit 5 mMol *DIPÄA* umgesetzt. Nach 2 Stdn. erhielt man 0.39 g (18%) **17**-Derivat = **30** als gelbliches Öl, DC (Benzol) einheitlich, 0.45 g (50% des eingesetzten Esters) *p*-Nitro-phenyllessigsäure-methylester zurück, und 0.52 g (28.5%) **16**-Derivat = **31** als orangefarbene Kristalle, Schmp. 195–196°, DC (Benzol) einheitlich.

C. Addukte des Typs III aus **1** und ihre Umwandlungen

1. *3-Äthoxy-2.4-diphenyl-1.1-dicyan-butadien-(1.3)* (**20**, R = CN): 20 mMol **1** und 1.35 g (20 mMol) *Malodinitril* in 20 ccm *Äthylenchlorid* und 20 ccm *Acetonitril* wurden während 5 Min. mit 6.0 g (46 mMol) *DIPÄA* in 5 ccm *Äthylenchlorid* versetzt: starke Erwärmung, Dunkelfärbung. Nach 15 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde im Rotationsverdampfer eingeeengt, die erhaltene braune Schmiere mit 200 ccm *Benzol* digeriert (Rückstand 4.32 g (ca. 20 mMol) *DIPÄA*-Hydrotetrafluorborat), die *Benzollösung* auf 30 ccm eingeeengt und an *Kieselgel* (250 g, 0.2–0.5 mm) chromatographiert. *Benzol* eluierte eine gelbe vorlaufende Zone, die 2.55 (42%) gelbe Kristalle vom Schmp. 110–111° hinterließ; gelbe Nadeln aus *Äthanol*, Schmp. 114–115°.

$C_{20}H_{16}N_2O$ (300.3) Ber. C 79.99 H 5.05 N 9.33 Gef. C 80.07 H 5.31 N 9.17

IR (KBr): 2230 (C≡N), 1620, 1550 (Aromaten-Gerüstschiwingung), 1180, 1030/cm (C–O Äther).

UV (CH_2Cl_2 ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)): 318 nm (1.05), 380 (Schulter), 258 (1.23).

NMR ($CDCl_3$, $TMS_{ext.}$): τ 8.6 (t, 3H, $-CH_2CH_3$), 5.95 (q, 2H, $-CH_2CH_3$), 3.8 (s, 1H, Vinyl-H), 3.0 (s, 5H, C_6H_5), 2.55 (m, 5H, C_6H_5)

Mit *Triäthylamin* als Base erhielt man beim 10 mMol-Ansatz 1.88 g (63%) Schmp. 108 bis 110°, aus *Äthanol* Schmp. 115–116°.

2. *Säurebehandlung des Addukts aus 1.*: 0.50 g (1.65 mMol) **20**, R = CN, wurden in 20 ccm *Eisessig* und 20 ccm konz. *Salzsäure* zum Sieden erhitzt. Nach 3 Min. begannen sich Kristalle auszuscheiden, die nach Abkühlen abgesaugt und mit *Eisessig* gewaschen wurden: 0.40 g (88%) *3-Amino-2.4-diphenyl-1-cyan-butadien-(1.3)-carbonsäure-(1)-lactam* (**24**), Schmp. 243 bis 250°; gelbe Nadeln aus *Glykolmonomethyläther*, Schmp. 264–264.5°.

$C_{18}H_{12}N_2O$ (272.3) Ber. C 79.13 H 4.45 N 10.30 Gef. C 78.94 H 4.70 N 10.37

IR (KBr): 2200 (C≡N), 1680/cm (C=O).

UV (CH_2Cl_2 ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)): 372 nm (2.54), 252 (Schulter), 245 (1.03).

NMR (CF_3CO_2H , $TMS_{ext.}$): τ 3.7 (s, 1H, Vinyl-H), 2.95 (s, 5H, C_6H_5), 2.85 (s, 5H, C_6H_5), 0.35 (s, 1H, OH oder NH).

3. *3-Äthoxy-2.4-diphenyl-1-methoxycarbonyl-1-cyan-butadien-(1.3)* (**20**, R = CO_2CH_3): 10 mMol **1** und 1.00 g (10 mMol) *Cyanessigsäure-methylester* in 10 ccm *Äthylenchlorid* und 10 ccm *Acetonitril* wurden wie in 1. mit 3.0 g (23 mMol) *DIPÄA* umgesetzt. Nach 2 Stdn. wurde wie zuvor aufgearbeitet (2.05 g (ca. 10 mMol) *DIPÄA*-Hydrotetrafluorborat). *Chromatographie* an *Kieselgel* (150 g, 0.05–0.2 mm) ergab bei *Elution* mit *Benzol* 1.55 g (48%) orangefarbenes Öl, DC (Benzol) einheitlich, das nach Anreiben mit *Isopropylalkohol* kristallisierte: 1.27 g, Schmp. 108–109°; orangegelbe Prismen aus *Isopropylalkohol*, Schmp. 109–109.5°.

$C_{21}H_{19}NO_3$ (333.4) Ber. C 75.65 H 5.75 N 4.21 Gef. C 75.30 H 5.74 N 4.25

IR (KBr): 2200 (C≡N), 1720 (C=O), 1620, 1550 (Aromaten), 1300–1000/cm mehrere intensive Banden (C–O Äther).

UV (CH_2Cl_2 ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)): 310 nm (0.97), 380 (Schulter), 258 (1.33).

NMR ($CDCl_3$, $TMS_{ext.}$): τ 8.7 (t, 3H, $-CH_2CH_3$), 6.0 (q, 2H, $-CH_2CH_3$), 6.2 (s, 3H, $-CO_2CH_3$), 4.0 (s, 1H, Vinyl-H), 3.0 (s, 5H, C_6H_5), 2.7 (m, 5H, C_6H_5).

4. *Säurebehandlung des Addukts aus 3.*: 1.15 g (3.5 mMol) **20**, R = CO₂CH₃, wurden in 10 ccm *Eisessig* zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz von 2 ccm konz. *Salzsäure* hellte sich die orangefarbene Lösung nach Lichtgelb auf. Abkühlen und Versetzen mit Wasser (10 ccm) ergab 0.72 g (65%) *3-Hydroxy-3-äthoxy-2.4-diphenyl-1-cyan-buten-(1)-carbonsäure-(1)-lacton* (**26**) als farblose Kristalle vom Schmp. 90–92°, DC (Benzol) einheitlich; farblose Nadeln aus Äthanol, Schmp. 92–93°.

C₂₀H₁₇NO₃ (319.3) Ber. C 75.20 H 5.37 N 4.39 Gef. C 74.81 H 5.44 N 4.54

IR (KBr): 2200 (C≡N), 1780/cm (C=O Lacton).

UV (CH₂Cl₂ (ε · 10⁻⁴)): 308 nm (1.67), 231 (0.66).

NMR (CDCl₃, TMS_{ext.}): τ 8.7 (t, 3 H, -CH₂CH₃), 6.6 (q, 2 H, -CH₂CH₃), 6.45 (AB-q, 2 H, -CH₂-, J_{AB} = 14 Hz), 3.3–1.8 (4 Multipletts (2 : 3 : 3 : 2), C₆H₅).

5. *Umsetzung von 26 mit Base*: 0.58 g (1.8 mMol) **26** wurden mit 2 g *Morpholin* in 5 ccm Äthanol 5 Min. zum Sieden erhitzt. Nach 1 Stde. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde mit 25 ccm Wasser verdünnt und die klare Lösung mit konz. *Salzsäure* angesäuert: gelbes Kristallinat von *3-Hydroxy-2.4-diphenyl-1-cyan-butadien-(1.3)-carbonsäure-(1)-lacton* (**27**), 0.47 g (100%), Schmp. 190–197°, DC (Benzol) einheitlich; gelbe Blättchen aus Glykolmonomethyläther, Schmp. 202–203°.

C₁₈H₁₁NO₂ (273.3) Ber. C 79.10 H 4.06 N 5.13 Gef. C 78.71 H 4.22 N 5.10

IR (KBr): 2200 (C≡N), 1775/cm (C=O Lacton).

UV (CH₂Cl₂ (ε · 10⁻⁴)): 377 nm (2.61), 245 (0.78), 250 Schulter.

NMR (CF₃CO₂H, TMS_{ext.}): τ 3.7 (s, 1 H, Vinyl-H), 2.8 (m, 10H, C₆H₅).

6. *3-Äthoxy-2.4-diphenyl-1-[4-nitro-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3)* (**20**, R = C₆H₄-NO₂(-p)): 20 mMol **1** und 3.30 g (20 mMol) *p-Nitro-phenylacetoneitril*³⁶⁾ in 20 ccm Äthylenchlorid und 20 ccm Acetonitril wurden wie in 1. mit 6.0 g (46 mMol) *DIPÄA* umgesetzt. Nach 12 Std. wurde wie üblich aufgearbeitet (4.37 g (ca. 20 mMol) *DIPÄA*-Hydrotetrafluoroborat). Chromatographie an Kieselgel (250 g, 0.2–0.5 mm) ergab bei Elution mit Benzol 6.06 g (76%) orangefarbenes Harz (DC (Benzol) einheitlich), das nach Digerieren mit 30 ccm Äthanol kristallisierte: 5.80 g, Schmp. 115–121°; orangegelbe Prismen aus Äthanol, Schmp. 126 bis 127°.

C₂₅H₂₀N₂O₃ (396.4) Ber. C 75.75 H 5.09 N 7.07 Gef. C 75.94 H 5.09 N 6.82

IR (KBr): 2200 (C≡N), 1620, 1590, 1560 (Aromaten), 1510, 1330/cm (NO₂).

UV (CH₂Cl₂ (ε · 10⁻⁴)): 315 nm (1.54), 380 (Schulter), 260 (1.80).

NMR (CDCl₃, TMS_{ext.}): τ 8.85 (t, 3 H, -CH₂CH₃), 6.2 (q, 2 H, -CH₂CH₃), 4.3 (s, 1 H, Vinyl-H), 2.6 (m, 14 H, arom. H).

7. *Säurebehandlung des Addukts aus 6.*

a) 0.40 g (1 mMol) **20**, R = C₆H₄-NO₂(-p), wurden in 15 ccm *Eisessig* und 5 ccm konz. *Salzsäure* 5 Min. zum Sieden erhitzt, wobei sich die orangefarbene Lösung nach Lichtgelb aufhellte. Beim Abkühlen kristallisierten 0.35 g (95%) *2.4-Diphenyl-1-[4-nitro-phenyl]-1-cyan-buten-(1)-on-(3)* (**22**), Schmp. 135–136°, DC (Benzol) einheitlich; farblose Blättchen aus Äthanol, Schmp. 135–136°.

C₂₃H₁₆N₂O₃ (368.4) Ber. C 74.98 H 4.38 N 7.61 Gef. C 75.25 H 4.44 N 7.75

IR (KBr): 2200 (C≡N), 1690 (C=O), 1510, 1330/cm (NO₂).

³⁶⁾ A. I. Vogel, A Text-book of Practical Organic Chemistry, 3rd Edition, S. 763, Longmans, Green and Co. Ltd., London 1959.

UV (CH_2Cl_2 ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)): 304 nm (1.41).

NMR (CDCl_3 , TMS_{ext}): τ 6.45 (s, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$), 2.6 (s, 5H, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$), 2.6 (m, 7H, arom. H), 1.9 (d, 2H, AB-Teil Nitrophenyl-H).

b) 0.50 g (1.3 mMol) *Keton 22* wurden in 20 ccm *Eisessig* und 20 ccm konz. *Salzsäure* 2.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei nach 1 Stde. und 2 Stdn. jeweils 5 ccm konz. *Salzsäure* zugesetzt wurden. Danach wurde das strohgelbe Kristallinat abgesaugt und mit *Eisessig* gewaschen: 0.41 g (80%) *3-Amino-2.4-diphenyl-1-[4-nitro-phenyl]-butadien-(1.3)-carbonsäure-(1)-lactam (23)*, Schmp. 250–255°. Da das umkristallisierte Produkt (Schmp. 265–266°, Glykolmonomethyläther) nach DC (Äther/Methylenchlorid 1:1) nicht ganz einheitlich war, wurde mit 10proz. methanolischer KOH-Lösung aufgeköcht, von einem geringen Rückstand abfiltriert und mit 20 ccm Wasser verdünnt: gelbe Kristalle, 0.38 g, Schmp. 271–273°; gelbe Nadeln aus Glykolmonomethyläther, Schmp. 276–277°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ (368.4) Ber. C 74.98 H 4.38 N 7.61 Gef. C 75.00 H 4.52 N 7.40

IR (KBr): 1670 (C=O), 3300 (NH oder OH), 1500, 1330/cm (NO_2).

UV (CH_2Cl_2 ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)): 365 nm (2.61).

NMR ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, TMS_{ext}): τ 3.7 (s, 1H, Vinyl-H), 3.0 (m, 12H, arom. H), 2.3 (d, 2H, AB-Teil Nitrophenyl-H), 0.0 (s, 1H, NH oder OH).

8. Umsetzung von **1** mit *Na-p-Nitro-phenylacetonitril*

a) 10 mMol **1** in 10 ccm Äthylchlorid und 10 ccm Acetonitril wurden portionsweise mit 1.90 g (10 mMol) *Na-p-Nitro-phenylacetonitril*³⁷⁾ versetzt. Dabei ging die braunrote Na-Verbindung sofort in Lösung, diese färbte sich gelblich, und es trat ein farbloser Niederschlag von NaBF_4 auf. Nach 3 Stdn. wurde abfiltriert, das Filtrat vom Solvens befreit und der Rückstand nach Aufnahme in 20 ccm Benzol über Kieselgel (150 g, 0.05–0.2 mm) chromatographiert. Benzol eluierte 1.70 g (46%) eines gelblichen Sirups, der zwar nach DC (Benzol) einheitlich war, jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

IR (Film): 2200 (C \equiv N), 1860 (Cyclopropen, sehr intensiv), 1520, 1340/cm (NO_2).

NMR (CCl_4 , TMS_{ext}): τ 8.7 (t, 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 5.75 (q, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 5.15 (s, 1H, >C-H), 2.6 (m, 12H, arom. H), 2.1 (d, 2H, AB-Teil Nitrophenyl-H).

Die Spektren sind nur mit einem 1:1-Addukt vom Typ II zu vereinbaren.

Weitere Elution mit Benzol ergab 0.82 g *p*-Nitro-phenylacetonitril (50% des eingesetzten Produkts).

Fortsetzung der Elution mit Äther/Methylenchlorid (1:1) führte zu 1.36 g eines braunen Harzes, das mit Cyclohexan ausgeköcht wurde. Daraus kristallisierten 0.86 g (43%) **11**, Schmp. 114–117°, identifiziert durch DC und Misch-Schmp.

b) 1.40 g (3.5 mMol) *Addukt* aus a) wurden in 20 ccm Äthylchlorid mit 1.3 g (10 mMol) *DIPÄA* versetzt: Erwärmung und Dunkelbraunfärbung. Nach 1.5 Stdn. wurde das Solvens abgezogen und das zurückbleibende orangefarbene Öl über Kieselgel (150 g, 0.05–0.2 mm) chromatographiert. Benzol eluierte 1.26 g (90%) **20** (R = $\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ -*p*) (vergleiche Versuch 6.), Schmp. 116.5–118°, DC (Benzol) einheitlich, aus Äthanol Schmp. 125–127°; identifiziert durch DC, Misch-Schmp. und Identität der IR-Spektren.

D. Darstellung *p*-substituierter Diarylcyclopropenone

1. *Di-p-tolyl-cyclopropenon (35)*: 10.8 g (80 mMol) *Aluminiumchlorid* wurden in 30 ccm absol. *Toluol* suspendiert und unter Rühren 7.2 g (40 mMol) *Tetrachlorcyclopropen*³⁸⁾ in 10 ccm *Toluol* so zugetropft, daß eine Innentemp. von 30° nicht überschritten wurde. Es trat kräftige HCl-Entwicklung auf. Nach 2 Stdn. Rühren wurde in 200 ccm Methylenchlorid und

³⁷⁾ F. Nerdel und G. Bankwitz, Chem. Ber. **87**, 330 (1957).

³⁸⁾ R. West und S. W. Tobey, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2478 (1966).

200 ccm 2*n* HCl eingegossen (Eiskühlung), die organische Phase abgetrennt, 2mal mit Wasser gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und das Solvens abgezogen. Der zurückbleibende gelbliche Kristallbrei wurde in 15 ccm heißem Essigester aufgenommen; beim Abkühlen kristallisierten 3.1 g (33%) **35**, Schmp. 165–170°, farblose Nadeln aus Essigester, Schmp. 176–177°.

C₁₇H₁₄O (234.3) Ber. C 87.13 H 6.03 Gef. C 87.16 H 6.03

IR (KBr): 2900 (aliph. CH), 1830, 1630 (Cyclopropenon)³⁹⁾, 820/cm (*p*-disubst. Benzol).

UV (CH₂Cl₂ (ε · 10⁻⁴)): 308 nm (3.24), 297 (Schulter), 240 (1.73), 234 (Schulter), 227 (2.13).

NMR (CDCl₃, TMS_{ext.}): τ 7.75 (s, 6H, -CH₃), 2.85 und 2.4 (2 d (AB-Spektrum), J_{AB} = 8 Hz, 8H, -C₆H₄-).

2. *Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-cyclopropenon (36)*: Zu einer Suspension von 2.7 g (20 mMol) Aluminiumchlorid in 6 ccm Schwefelkohlenstoff gab man unter Eiskühlung eine Lösung von 1.80 g (10 mMol) Tetrachlorcyclopropen in 2 ccm Schwefelkohlenstoff. Nach 15 Min. tropfte man eine Lösung von 2.20 g (20 mMol) Anisol in 3 ccm Schwefelkohlenstoff während 5 Min. ein: Dunkelfärbung und kräftige HCl-Entwicklung. Nach 30 Min. wurden 100 ccm Methylenchlorid zugegeben und die Lösung unter Eiskühlung in 100 ccm 2*n* HCl eingetragen. Die schwach gelbe organische Phase wurde mit 120 ccm 75proz. Schwefelsäure in zwei Portionen extrahiert und die Auszüge mit ca. 800 ccm Wasser verdünnt. Der farblose Niederschlag wurde in Methylenchlorid aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und das Solvens abgezogen. Es blieben 1.94 g (73%) **36** vom Schmp. 170–176° zurück, farblose Nadeln aus Isopropylalkohol, Schmp. 181–182°.

C₁₇H₁₄O₃ (266.3) Ber. C 76.57 H 5.31 Gef. C 76.58 H 5.35

IR (KBr): 1860, 1840, 1620, 1600 (Cyclopropenon), 2900 (aliph. CH), 830, 835/cm (*p*-disubst. Benzol).

UV (CH₂Cl₂ (ε · 10⁻⁴)): 342 nm (1.57), 315 (2.97), 296 (2.54), 256 (1.30), 233 (Schulter).

NMR (CDCl₃, TMS_{ext.}): τ 6.15 (s, 6H, -OCH₃), 3.0 und 2.2 (d 2 (AB-Spektrum), J_{AB} = 9 Hz, 8H, -C₆H₄-).

3. *Bis-[*p*-chlor-phenyl]-cyclopropenon (37)*: Zu einer Suspension von 2.7 g (20 mMol) Aluminiumchlorid in 5 ccm Schwefelkohlenstoff und 5 ccm Chlorbenzol tropfte man unter Eiskühlung 1.80 g (10 mMol) Tetrachlorcyclopropen in 5 ccm CS₂/Chlorbenzol (1:1): Rotfärbung und HCl-Entwicklung. Nach 15 Stdn. Rühren wurde in 200 ccm Methylenchlorid gegeben und unter Eiskühlung 200 ccm 2*n* HCl zugesetzt. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und im Rotationsverdampfer eingeengt. Es blieben 1.48 g (53%) **37** vom Schmp. 181–190° zurück, farblose Blättchen aus Chlorbenzol, Schmp. 214 bis 215° (Zers.).

C₁₅H₈Cl₂O (275.2) Ber. C 65.49 H 2.93 Cl 25.78 Gef. C 65.89 H 2.92 Cl 25.73

IR (KBr): 1850, 1630 (Cyclopropenon), 830/cm (*p*-disubst. Benzol).

UV (CH₂Cl₂ (ε · 10⁻⁴)): 310 nm (3.37), 300 (Schulter), 243 (1.76), 236 (Schulter), 227 (1.95).

NMR (CDCl₃, TMS_{ext.}): τ 2.9 und 2.5 (2 d (AB-Spektrum), J_{AB} = 9 Hz, 8H, -C₆H₄-).

E. Umsetzungen der Äthoxy-diaryl-cyclopropenylium-Kationen **38–40**

1. *Darstellung der Salze 38–40*: Man alkylierte die Cyclopropenone **35–37** mit der äquiv. Menge Triäthylxonium-tetrafluoroborat in Äthylenchlorid oder Methylenchlorid analog zum Verfahren in l. c.²⁾ und isolierte wie dort unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit; Ausbeuten quantitativ. Man erhält farblose Kristalle, Schmp. (unter N₂ im zugeschmolzenen Röhrchen): **38**: 193–195° (Zers.), **39**: 202–203° (Zers.), **40**: 234–235° (Zers.).

³⁹⁾ Zur IR-Problematik der Cyclopropenone siehe A. W. Krebs und B. Schrader, Z. Naturforsch. **21b**, 194 (1965).

Wegen ihrer außerordentlichen Schwerlöslichkeit konnten keine NMR-Spektren vermessen werden.

Die nachfolgend beschriebenen Umsetzungen der Kationen **38**–**40** wurden wie beim Kation **1** ohne Isolierung *in situ* durchgeführt.

2. Umsetzungen von Äthoxy-di-*p*-tolyl-cyclopropenylium-tetrafluorborat (**38**)

a) Mit *Malonsäuredinitril*: 5 mMol **38** und 0.40 g (5 mMol) *Malodinitril* in 40 ccm Äthylchlorid wurden mit 1.3 g (10 mMol) *DIPÄÄ* umgesetzt. Es schied sich ein kristalliner Niederschlag aus, der nach 30 Min. abgesaugt wurde: 0.48 g (34%) *1.2-Di-p-tolyl-3-dicyanmethylen-Δ¹-cyclopropen* (**42**, R = CH₃, R' = R'' = CN), Schmp. 289–290°; farblose Blättchen aus Glykolmonomethyläther, Schmp. 289–290°.

C₂₀H₁₄N₂ (282.3) Ber. N 9.93 Gef. N 10.13

IR (KBr): 2200 (C≡N), 1850 (Methylencyclopropen), 820/cm (*p*-disubst. Benzol).

UV (CH₂Cl₂ (ε · 10⁻⁴)): 361 nm (1.60), 302 (2.92), 293 (3.20), 284 (3.14), 275 (Schulter), 262 (Schulter), 246 (1.54).

Es wurde wie üblich aufgearbeitet und die Benzollösung (Rückstand: 1.10 g (ca. 5 mMol) *DIPÄÄ*-Hydrotetrafluorborat) über Kieselgel (150 g, 0.05–0.2 mm) chromatographiert. Benzol eluierte ein orangefarbenes Öl, das beim Anreiben mit 10 ccm Äthanol kristallisierte: 0.48 g (29%) *3-Äthoxy-2.4-di-p-tolyl-1.1-dicyan-butadien-(1.3)* (**20**, R = CN, C₆H₄–CH₃–(*p*) statt Ph) (Addukt-Typ III), Schmp. 140–141°, gelbe Nadeln aus Äthanol, Schmp. 141 bis 142°.

C₂₂H₂₀N₂O (328.4) Ber. N 8.54 Gef. N 8.54

IR (KBr): 2200 (C≡N), mehrere intensive Banden zwischen 1250 und 1000/cm (C–O Äther).

UV (CH₂Cl₂ (ε · 10⁻⁴)): 333 nm (1.53), 258 (1.56).

b) Mit *2.4.6-Trinitro-toluol*: 4 mMol **38** und 0.90 g (4 mMol) *2.4.6-Trinitro-toluol* in 15 ccm Äthylchlorid und 15 ccm Acetonitril wurden mit 1.1 g (7 mMol) *DIPÄÄ* umgesetzt. Nach 3 Stdn. wurde wie üblich aufgearbeitet (Digerieren mit 50 ccm Benzol: 1.02 g (ca. 4 mMol) *DIPÄÄ*-Hydrotetrafluorborat) und der Benzolrückstand mit 10 ccm Chloroform/Äthanol (1 : 3) angerieben: 0.89 g (53%) *1.2-Di-p-tolyl-3-[2.4.6-trinitro-benzyliden]-Δ¹-cyclopropen* (**42**, R = CH₃, R' = H, R'' = C₆H₂(NO₂)₃-(2.4.6)), Schmp. 150° (Zers.); schwarze Nadeln mit grünem Oberflächenglanz, aus Chloroform/Äthanol (1 : 3) Schmp. 154° (Zers.).

C₂₄H₁₇N₃O₆ (347.4) Ber. N 12.11 Gef. N 11.81

IR (KBr): 1820 (Methylencyclopropen), 1520, 1300 (NO₂), 820/cm (*p*-disubst. Benzol).

UV (CH₂Cl₂ (ε · 10⁻⁴)): 508 nm (1.99), 398 (0.99), 278 (2.53), 259 (2.42).

c) Mit *p-Nitro-phenylessigsäure-methylester*: 5 mMol **38** und 1.00 g (5 mMol) *p-Nitro-phenylessigsäure-methylester* in 30 ccm Äthylchlorid wurden mit 1.4 g (11 mMol) *DIPÄÄ* umgesetzt. Nach 45 Min. wurde wie üblich aufgearbeitet (Digerieren mit 100 ccm Benzol: 1.08 (ca. 5 mMol) *DIPÄÄ*-Hydrotetrafluorborat) und der Benzolrückstand mit Methanol behandelt: 0.82 g (40%) *1.2-Di-p-tolyl-3-[4-nitro-α-methoxycarbonyl-benzyliden]-Δ¹-cyclopropen* (**42**, R = CH₃, R' = C₆H₄–NO₂–(*p*), R'' = CO₂CH₃), Schmp. 200–204°; leuchtendrote Prismen aus Essigester, Schmp. 203–204°.

C₂₆H₁₁NO₄ (411.4) Ber. N 3.41 Gef. N 3.52

IR (KBr): 1830 (Methylencyclopropen), 1680 (C=O), 1520, 1330 (NO₂), 820/cm (*p*-disubst. Benzol).

UV (CH₂Cl₂ (ε · 10⁻⁴)): 393 nm (1.66), 309 (Schulter), 277 (2.89), 252 (Schulter).

Die Methanollösung wurde im Rotationsverdampfer eingedampft, der Rückstand in Benzol aufgenommen und über Kieselgel chromatographiert (150 g, 0.05–0.2 mm). Benzol

eluierte zunächst (nach Anreiben mit Äthanol) 0.20 g (8.5%) 3-Äthoxy-1.2-di-*p*-tolyl-1-[4-nitro- α -methoxycarbonyl-benzyl]- Δ^2 -cyclopropen (Addukt-Typ II), Schmp. 132–134°; farblose Kristalle aus Äthanol, Schmp. 148–150°.

$C_{28}H_{27}NO_5$ (457.5) Ber. N 3.07 Gef. N 3.11

IR (KBr): 1850 (Cyclopropen), 1730 (C=O), 1510, 1340/cm (NO₂).

UV (CH₂Cl₂ ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)): 277 nm (1.63).

NMR (CDCl₃, TMS_{ext.}): τ 8.7 (t, 3H, –CH₂CH₃), 7.8 und 7.7 (jeweils s, 3H, Toly-CH₃), 6.55 (s, 3H, –CO₂CH₃), 5.75 (q, 2H, –CH₂CH₃), 4.95 (s, 1H, \sphericalangle C–H), 3.15–1.8 (m, 12H, –C₆H₄–).

Benzol eluierte weiterhin noch 0.14 g (14% des eingesetzten Produkts) *p*-Nitro-phenylessigsäure-methylester, Schmp. 48–50°, identifiziert durch DC.

d) Mit Phenylmalonsäuredinitril

5 mMol **38** und 0.75 g (5 mMol) Phenylmalodinitril in 20 ccm Äthylenchlorid wurden mit 0.65 g (5 mMol) DIPÄA umgesetzt. Nach 1 Stde. wurde wie üblich aufgearbeitet (50 ccm Benzol: 1.20 g (5 mMol) DIPÄA-Hydrotetrafluorborat) und der Benzolrückstand mit 20 ccm Äthanol angerieben: 0.90 g (45%) 3-Äthoxy-1.2-di-*p*-tolyl-3-[α - α -dicyan-benzyl]- Δ^1 -cyclopropen (**41**, R = CH₃, C(CN)₂C₆H₅ statt CHR'R'' [= **12**]) (Addukt-Typ I), Schmp. 131–133°; farbose Nadeln aus Äthanol, Schmp. 134–135°.

$C_{28}H_{24}N_2O$ (404.5) Ber. C 83.14 H 5.98 N 6.93 Gef. C 82.91 H 6.05 N 7.17

IR (KBr): 1790 (Cyclopropen, schwach), 820/cm (*p*-disubst. Benzol).

NMR (CDCl₃, TMS_{ext.}): τ 8.9 (t, 3H, –CH₂CH₃), 7.6 (s, 6H, Toly-CH₃), 6.6 (q, 2H, –CH₂CH₃), 3.0–2.3 (m, 13H, arom. H).

e) Mit Diphenylacetoneitril: 5 mMol **38** und 1.00 g (5 mMol) Diphenylacetoneitril in 10 ccm Äthylenchlorid und 10 ccm Acetonitril wurden mit 1.3 g (10 mMol) DIPÄA umgesetzt. Nach 2 Stdn. wurde wie üblich aufgearbeitet (50 ccm Benzol: 1.17 g (ca. 5 mMol) DIPÄA-Hydrotetrafluorborat) und der Benzolrückstand mit 20 ccm Äthanol angerieben: 0.82 g (35%) 3-Äthoxy-1.2-di-*p*-tolyl-1-[α -cyan-benzhydryl]- Δ^2 -cyclopropen (**14**) (Addukt-Typ II), Schmp. 131–134°; farblose Kristalle aus Äthanol, Schmp. 134–135°.

$C_{33}H_{29}NO$ (455.6) Ber. C 87.00 H 6.41 Gef. C 86.86 H 6.24

IR (KBr): 1860 (Cyclopropen, intensiv), 820/cm (*p*-disubst. Benzol).

NMR (CDCl₃, TMS_{ext.}): τ 8.75 (t, 3H, –CH₂CH₃), 7.75 und 7.65 (jeweils s, 3H, Toly-CH₃), 5.9 (q, 2H, –CH₂CH₃), 3.1–2.1 (m, 18H, arom. H).

3. Umsetzungen von 3-Äthoxy-1.2-bis-[*p*-methoxy-phenyl]-cyclopropenylium-tetrafluorborat (**39**)

a) Mit Malodinitril: 2.5 mMol **39** und 0.20 g (3 mMol) Malodinitril in 15 ccm Äthylenchlorid wurden mit 0.65 g (5 mMol) DIPÄA umgesetzt. Nach 3 Stdn. wurde der farblose Niederschlag abgesaugt: 0.51 g (65%) 1.2-Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-3-dicyanmethylen- Δ^1 -cyclopropen (**42**, R = OCH₃, R' = R'' = CN), Schmp. 290–291°; farblose Nadeln aus Glykolmonomethyläther, Schmp. 290–291°.

$C_{20}H_{14}N_2O_2$ (314.3) Ber. N 8.92 Gef. N 9.14

IR (KBr): 2240, 2220 (C \equiv N), 1875, 1850/cm (Methylen-cyclopropen).

UV (CH₂Cl₂ ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)): 372 nm (2.45), 314 (3.27), 297 (4.00), 247 (1.21), 238 (Schulter), 226 (1.62).

b) Mit 2.4.6-Trinitro-toluol: 5 mMol **39** und 1.15 g (2.6 mMol) 2.4.6-Trinitro-toluol in 15 ccm Äthylenchlorid und 15 ccm Acetonitril wurden mit 1.3 g (10 mMol) DIPÄA umgesetzt. Nach 30 Min. wurde wie üblich aufgearbeitet (50 ccm Benzol: 1.13 g (ca. 5 mMol) DIPÄA-Hydrotetrafluorborat) und der Benzolrückstand mit Essigester angerieben: 1.62 g (70%) 1.2-Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trinitro-benzyliden]- Δ^1 -cyclopropen (**42**, R = OCH₃,

$R' = H$, $R'' = C_6H_2(NO_2)_3$ -(2.4.6)), Schmp. 158° (Zers.), braunrote Kristalle aus Nitromethan, Schmp. 158° (Zers.).

$C_{24}H_{17}N_3O_8$ (289.4) Ber. N 10.80 Gef. N 10.71

IR (KBr): 1830 (Methylen cyclopropen), 1520, 1300 (NO_2), 835/cm (*p*-disubst. Benzol).
UV (CH_2Cl_2 ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)): 524 nm (2.15), 398 (1.26), 295 (2.32), 278 (Schulter).

c) Mit *p*-Nitro-phenyllessigsäure-methylester: 2.5 mMol **39** und 0.50 g (2.6 mMol) *p*-Nitro-phenyllessigsäure-methylester in 20 ccm Äthylenchlorid wurden mit 0.56 g (5 mMol) *DIPÄÄ* umgesetzt. Nach 3 Stdn. wurde wie üblich aufgearbeitet (30 ccm Benzol: 0.54 g (ca. 2.5 mMol) *DIPÄÄ*-Hydrotetrafluorborat) und der Benzolrückstand mit Äthanol angerieben: 0.66 g (59%) 1.2-Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-3-[4-nitro- α -methoxycarbonyl-benzyliden]- Δ^1 -cyclopropen (**42**, $R = OCH_3$, $R' = CO_2CH_3$, $R'' = C_6H_4-NO_2$ -(*p*)), Schmp. 198–204°; orangefarbene Blättchen aus Glykolmonomethyläther, Schmp. 202–204°.

$C_{26}H_{21}NO_6$ (443.4) Ber. N 3.16 Gef. N 3.22

IR (KBr): 1840 (Methylen cyclopropen), 1670 (C=O), 835/cm (*p*-disubst. Benzol).

4. Umsetzungen von 3-Äthoxy-1.2-bis-[*p*-chlor-phenyl]-cyclopropenyl-ium-tetrafluorborat (**40**)

a) Mit Malodinitril: 5 mMol **40** und 0.40 g (5 mMol) Malodinitril in 20 ccm Äthylenchlorid wurden mit 1.3 g (10 mMol) *DIPÄÄ* umgesetzt. Nach 1 Stde. wurde wie üblich aufgearbeitet (100 ccm Benzol: 1.20 g (ca. 5 mMol) *DIPÄÄ*-Hydrotetrafluorborat) und die Benzollösung über Kieselgel (150 g, 0.05–0.2 mm) chromatographiert. Benzol eluierte 0.81 g (44%) 3-Äthoxy-2.4-bis-[*p*-chlor-phenyl]-1.1-dicyan-butadien-(1.3) (**20**, $R = CN$, *p*-Cl– C_6H_4 statt Ph) (Addukt-Typ III), Schmp. 177–179°; gelbe Prismen aus Glykolmonomethyläther, Schmp. 180–181°.

$C_{20}H_{14}Cl_2N_2O$ (369.2) Ber. N 7.59 Gef. N 7.68

IR (KBr): 2200 (C \equiv N), 830, 840/cm (*p*-disubst. Benzol).

UV (CH_2Cl_2 ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)): 400 nm (Schulter), 333 (1.54), 267 (1.62).

NMR ($CDCl_3$, $TMS_{int.}$): τ 8.55 (t, 3H, $-CH_2CH_3$), 5.9 (q, 2H, $-CH_2CH_3$), 3.75 (s, 1H, Vinyl-H), 2.95–2.5 (2 AB-Quadrupletts, 8H, $-C_6H_4-$).

b) Mit *p*-Nitro-phenyllessigsäure-methylester: 5 mMol **40** und 1.00 g (5 mMol) *p*-Nitro-phenyllessigsäure-methylester in 25 ccm Äthylenchlorid wurden mit 0.65 g (5 mMol) *DIPÄÄ* umgesetzt. Nach 1 Stde. wurde wie üblich aufgearbeitet (50 ccm Benzol: 1.23 g (ca. 5 mMol) *DIPÄÄ*-Hydrotetrafluorborat) und die Benzollösung über Kieselgel (150 g, 0.05–0.2 mm) chromatographiert. Benzol eluierte zunächst 0.85 g (25%) 3-Äthoxy-1.2-bis-[*p*-chlor-phenyl]-1-[4-nitro- α -methoxycarbonyl-benzyl]- Δ^2 -cyclopropen (Addukt-Typ II), Schmp. 133–138°, DC (Benzol) einheitlich, farblose Nadeln aus Äthanol, Schmp. 146–147°.

$C_{26}H_{21}Cl_2NO_5$ (498.3) Ber. N 2.81 Gef. N 2.79

IR (KBr): 1850 (Cyclopropen, intensiv), 1730 (C=O), 1510, 1340 (NO_2), 830/cm (*p*-disubst. Benzol).

UV (CH_2Cl_2 ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)): 279 nm (2.90).

NMR ($CDCl_3$, $TMS_{int.}$): τ 8.6 (t, 3H, $-CH_2CH_3$), 5.65 (q, 2H, $-CH_2CH_3$), 6.4 (s, 3H, $-CO_2CH_3$), 5.05 (s, 1H, >C-H), 2.6 (m, 10H, arom. H), 2.1 (d, 2H, AB-Teil Chlorphenyl-H).

Benzol eluierte weiter eine nachlaufende orangefarbene Zone: 0.26 g (11%) 1.2-Bis-[*p*-chlor-phenyl]-3-[4-nitro- α -methoxycarbonyl-benzyliden]- Δ^1 -cyclopropen (**42**, $R = Cl$, $R' = CO_2CH_3$, $R'' = C_6H_4-NO_2$ -(*p*)), Schmp. 205–206°, DC (Benzol) einheitlich; orangefarbene Nadeln aus Glykolmonomethyläther, Schmp. 206–207°.

$C_{24}H_{15}Cl_2NO_4$ (452.3) Ber. N 3.10 Gef. N 3.21

IR (KBr): 1830 (Methylen cyclopropen), 1510, 1330/cm (NO_2).

UV (CH_2Cl_2 ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)): 393 nm (1.68), 312 (Schulter), 278 (3.22) 268 (Schulter). [331/68]