

Theophil Eicher und Norbert Pelz

Synthese und Kernresonanzuntersuchungen asymmetrisch substituierter Methylencyclopropene

Ein Beitrag zur inneren Rotation um die C-3/C-4-Bindungsachse im Methylencyclopropen-System

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 12. Februar 1970)

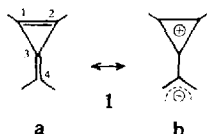
Asymmetrisch substituierte Methylencyclopropene (3-Diacylmethylencyclopropene **11** und **12**, Cyclopropenyliden-anthrone **14** und andere Derivate (**19**, **21**)) werden synthetisiert und ihre $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Abhängigkeit der erhaltenen ΔG_c^\ddagger -Werte von Struktur- und Solvensparametern wird systematisch untersucht und die Möglichkeit einer Konfigurationszuordnung der beobachteten Rotationsisomeren diskutiert.

Synthesis and n. m. r. Spectroscopical Investigation of Asymmetrically Substituted Methylene Cyclopropenes

The synthesis of asymmetrically substituted methylene cyclopropenes (e. g. 3-(diacylmethylene)cyclopropenes **11** and **12**, cyclopropenylideneanthrones **14** and other derivatives (**19**, **21**)) and investigation of the temperature dependence of their $^1\text{H-n.m.r.}$ spectra are reported. The variation of ΔG_c^\ddagger -values with structural changes and solvent polarity is systematically investigated and the possibility of assigning a configuration to the observed rotational isomers is discussed.

A. Allgemeines

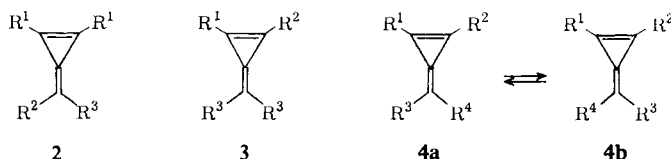
Die Beteiligung der dipolaren Grenzform **b** am Grundzustand der Methylencyclopropene **1** ist durch eine Reihe von experimentellen Befunden¹⁾ angezeigt. Der dadurch bedingte „Einfachbindungscharakter“ der semicyclischen Doppelbindung sollte eine Erniedrigung der Energiebarriere der Rotation um die C-3/C-4-Bindungsachse zur Folge haben.



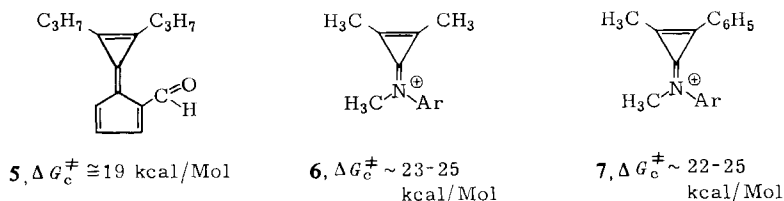
¹⁾ Siehe dazu A. W. Krebs, *Angew. Chem.* 77, 10 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 10 (1965).

Zur Untersuchung dieses Rotationsvorgangs bietet sich die temperaturabhängige Kernresonanzspektroskopie²⁾ asymmetrisch substituierter Methylencyclopropene 2–4 an. Koaleszenzmessungen geeigneter Substituentensignale sollten dabei ermöglichen,

- die innere Rotation in 2 und 3 zu diagnostizieren,
- den Übergang der rotationsisomeren *cis-trans*-Formen 4a und 4b ineinander zu verfolgen und
- den Rotationsprozeß durch die Freie Enthalpie der Aktivierung ΔG_c^\ddagger ^{3,4)} zu charakterisieren.



So wurde bereits von Kende⁵⁾ am Calicen-Derivat 5 eine erhebliche Absenkung der Rotationsbarriere der semicyclischen Doppelbindung im Vergleich zu einfachen Äthylenderivaten⁶⁾ festgestellt. Analoge Befunde ergaben Untersuchungen von Krebs⁷⁾ an Cyclopropenylum-Imonium-Kationen 6 und 7.



Wir haben nun eine Reihe von Methylencyclopropen-Derivaten synthetisiert und die Temperaturabhängigkeit ihrer ¹H-NMR-Spektren untersucht. Den Prototypen 2–4 entsprechend waren am Methylencyclopropen-System Substituenten einzuführen, deren NMR-Signale als Singulett auftreten: nur dann gelten die einfachen Gesetzmäßigkeiten der Bestimmung von ΔG_c^\ddagger aus Koaleszenzmessungen.

²⁾ R. A. Pethrick und E. Wyn-Jones, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **23**, 301 (1969).

³⁾ H. S. Gutowsky und C. H. Holm, J. chem. Physics **25**, 1228 (1956).

⁴⁾ Vgl. H. Eyring, J. chem. Physics **3**, 107 (1935).

⁵⁾ A. S. Kende, P. T. Izzo und W. Fulmor, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 3697.

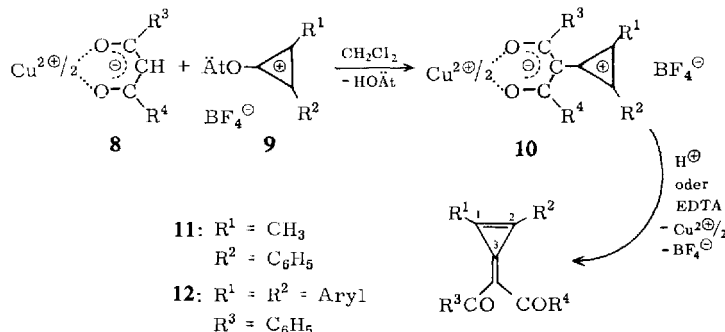
⁶⁾ 1,2-Dideutero-äthylen: $\Delta G_c^\ddagger = 65$ kcal/Mol, J. F. Douglas, B. S. Rabinowitch und S. F. Looney, J. chem. Physics **23**, 315 (1955); *trans*-Stilben: $\Delta G_c^\ddagger = 44$ kcal/Mol, G. B. Kistiakowsky und W. R. Smith, J. Amer. chem. Soc. **56**, 638 (1934); 2-Amino-acrylester: ΔG_c^\ddagger 15–19 kcal/Mol, Y. Shvo und H. Shanan-Atidi, J. Amer. chem. Soc. **91**, 6689 (1969); siehe dort auch weitere Literatur.

⁷⁾ A. Krebs und J. Breckwoldt, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 3797.

B. Synthese asymmetrisch substituierter Methylencyclopropene

1. 3-Diacylmethylen-cyclopropene **11** und **12**

3-Diacylmethylen-cyclopropene sind aus Äthoxy-cyclopropenyl-Kationen **9** und Cu-Chelatkomplexen von 1,3-Dicarbonylverbindungen **8** leicht zugänglich⁸⁾:



Die primär gebildeten Cu-Komplexe **10** werden durch wäßrig-alkoholische Säure oder — präparativ günstiger — durch Titriplex (Äthylendiamintetraessigsäure-dinatriumsalz) zu den Methylencyclopropenen **11** und **12** gespalten. Die Kationen **9** erhält man durch Alkylierung von Methyl-phenyl-cyclopropenon⁹⁾ bzw. methyl-, methoxy- oder tert.-butyl-substituierten Diarylcyclopropenonen mittels Triäthylxonium-tetrafluorborat¹⁰⁾.

Tab. 1 gibt einen Überblick über die so dargestellten Methylencyclopropene **11** und **12**, deren Struktur durch Analyse und Spektren gesichert ist (siehe Versuchsteil).

Tab. I. Nach der Cu-Chelat-Methode dargestellte 3-Diacylmethylen-cyclopropene **11** und **12**

R ³	R ⁴	% Ausb.	Schmp.	Ar	R ⁴	% Ausb.	Schmp.		
11a	CH ₃	53 ^{*)} , 74 ^{**)}	131–132°	12a	<i>p</i> -H ₃ C–C ₆ H ₄	CH ₃	82	163–164°	
11b	C ₆ H ₅	49 ^{*)}	122–123°	12b	<i>p</i> -CH ₃ O–C ₆ H ₄	CH ₃	58	168–170°	
11c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ –CH ₂	53 ^{*)}	122–123°	12c	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ C–C ₆ H ₄	CH ₃	65	166–167°
11d	C ₆ H ₅	H	26 ^{**)}	129–132°	12d	<i>p</i> -(CH ₃) ₃ C–C ₆ H ₄	C ₆ H ₅ –NH	97	254–255°
11e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ –NH	91 ^{*)}	218–219°	12e	4-Methoxy-3,5-dimethyl-phenyl	CH ₃	76	145–146°
11f	CH ₃	C ₆ H ₅ –NH	96 ^{*)}	206–210°	12f	4-Methoxy-2-methyl-phenyl	CH ₃	51	166–167°

^{*)} Aufarbeitung mit HCl/Isopropylalkohol.

^{**)} Aufarbeitung mit Titriplex.

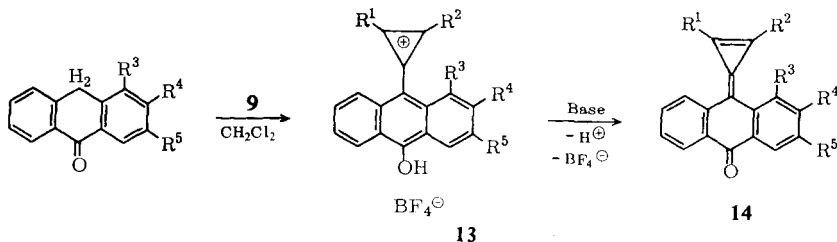
⁸⁾ Th. Eicher und A. Löschner, Z. Naturforsch. **21b**, 899 (1966).

⁹⁾ A. Krebs, Privatmittel.; für die Überlassung der Darstellungsvorschrift sind wir Herrn Dr. A. Krebs, Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg, zu Dank verbunden.

¹⁰⁾ R. Breslow, Th. Eicher, A. Krebs, R. A. Peterson und J. Posner, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1320 (1965); Th. Eicher und A. Hansen, Chem. Ber. **102**, 319 (1969).

2. Cyclopropenyliden-anthrone 14

Asymmetrisch substituierte Anthrone wie 2.3-Dimethyl-anthron, 2.3- und 3.4-Benzanthron werden mit 3-Äthoxy-cyclopropenyl-Kationen **9** umgesetzt^{11,12)} und die zunächst gebildeten Cyclopropenyl-Salze **13** mit Äthyl-diisopropylamin zu Cyclopropenyliden-anthrone **14** deprotoniert:



Die Chinocyclopropene **14** sind durch Analyse und Spektren charakterisiert, einen Überblick gibt Tab. 2.

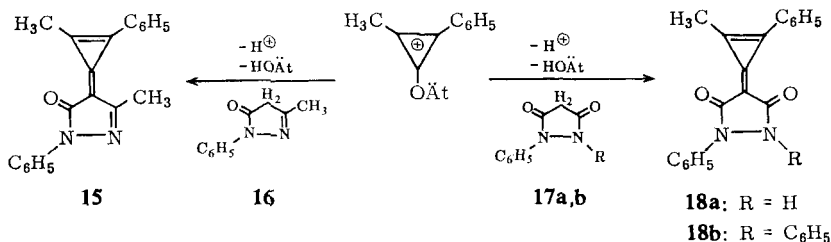
Tab. 2. Cyclopropenyliden-anthrone **14**

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	% Ausb.	Schmp.
14a	CH ₃	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	84	174–176°
14b	CH ₃	C ₆ H ₅	Benzo-Anelland	H	H	16	188–193°
14c	<i>p</i> -(CH ₃) ₃ C	C ₆ H ₄ [*])	Benzo-Anelland	H	H	86	157–160°
14d	<i>p</i> -(CH ₃) ₃ C	C ₆ H ₄	H	Benzo-Anelland	H	37	181–185°
14e	<i>p</i> -(CH ₃) ₃ C	C ₆ H ₄	H	CH ₃	CH ₃	49	196–199°

*¹) R¹ = R².

3. Weitere Methylencyclopropen-Derivate

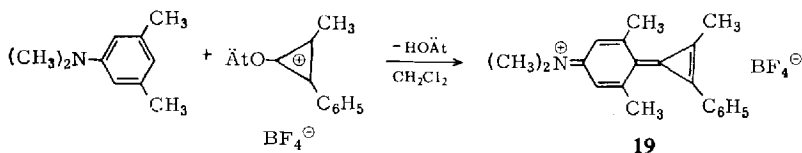
Durch Umsetzung mit 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) (**16**) bzw. den 3.5-Dioxy-pyrazolidinen **17** erhält man aus dem Kation **9** (R¹ = CH₃, R² = C₆H₅) die Methylencyclopropene **15** und **18**:



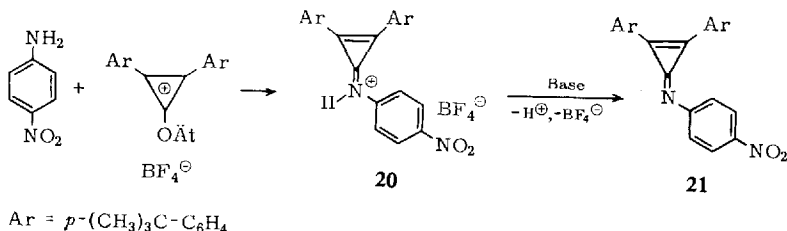
Als Vertreter der phenylogenen Cyclopropenyliden-imonium-Kationen¹²⁾ wurde aus **9** (R¹ = CH₃, R² = C₆H₅) und 3.5-Dimethyl-*N,N*-dimethyl-anilin das Kation **19**,

¹¹⁾ Th. Eicher und A. Löschner, Z. Naturforsch. **21b**, 295 (1966).

¹²⁾ B. Föhlich und P. Bürgle, Liebigs Ann. Chem. **701**, 67 (1967).



als Vertreter der Cyclopropenyliden-imine¹³⁾ aus *p*-Nitranilin und 1.2-Bis-[*p*-tert-butyl-phenyl]-3-äthoxy-cyclopropenylum-tetrafluorborat das *p*-Nitro-phenylimin **21** dargestellt:



C. Die ¹H-NMR-Spektren der Methylencyclopropene und ihre Temperaturabhängigkeit

Erwartungsgemäß hängen die NMR-Spektren der asymmetrisch substituierten Methylencyclopropene von der Meßtemperatur ab. Bei Methylencyclopropenen des Typs 2 und 3 mit Methylsubstituenten treten die Signale der gleichartigen Substituenten wegen ihrer unterschiedlichen Umgebung als zwei Singulets gleicher Intensität auf, die bei Temperaturerhöhung nach Signalverbreiterung und Durchlaufen eines – in der Regel gut fixierbaren – „Koaleszenzpunktes“ zu einer einzigen Resonanzlinie zusammenfallen.

Bei Methylencyclopropenen des Typs 4 treten in Lösung – wie die Verdopplung der Substituentensignale zeigt – jeweils zwei Formen (A und B in Tab. 4) auf, deren Mengenverhältnis aus den relativen Signalintensitäten hervorgeht. Temperaturerhöhung führt wieder über Koaleszenzen zusammengehöriger Signalpaare zu Singulets. Hier wie oben beobachtet man beim Abkühlen auf Ausgangstemperatur die unveränderten Primärspektren, wodurch irreversible Veränderungen ausgeschlossen werden.

Die Auswertung der Temperaturmessungen führt über die Verknüpfung der Geschwindigkeitskonstanten des Rotationsvorgangs – als reversibler monomolekularer Reaktion³⁾ – mit der Eyring-Gleichung⁴⁾ zur Freien Enthalpie der Aktivierung ΔG_c^\ddagger am Koaleszenzpunkt. Wir errechneten sie wie *Mannschreck*¹⁴⁾ nach der Gleichung:

$$A \xrightleftharpoons[k_B]{k_A} B \quad \Delta G_c^\ddagger = 4.57 \cdot T_c (10.32 + \log \frac{T_c}{k_c})$$

¹³⁾ Th. Eicher und G. Frenzel, Z. Naturforsch. **20b**, 274 (1965).

¹⁴⁾ A. Jaeschke, H. Münsch, H. G. Schmid, H. Friebolin und A. Mannschreck, J. molecular Spectroscopy **31**, 14 (1969).

Wird die Eigenbreite (b_E) von Substituentensignalen mit der Größe des Linienabstandes ($\Delta\nu$) vergleichbar (12d, 14c), so ist eine Korrektur nach *Friebolin*¹⁵⁾ angebracht.

Die Ergebnisse der Messungen der temperaturabhängigen NMR-Spektren und ihre Auswertung sind in den Tabellen 3–6 zusammengefaßt.

Tab. 3. Ergebnisse und Auswertung der NMR-Messungen für die 3-Diacylmethylencyclopropene **11** und **12** (Typ 2 und 3)

Verb.	Substituentensignale (CDCl ₃ ^a , 32° ^b , τ)	Solvens	$\Delta\nu^c$ (Hz)	T_c (°C)	ΔG_c^\ddagger (kcal/Mol)
11a	7.50 } 7.68 } CO-CH ₃	Nitrobenzol	11.2	+86.5	19.0 ± 0.3
12a	7.56 } 7.64 } C ₆ H ₄ -CH ₃	1-Chlor-naphthalin	8.5	+98	19.7 ± 0.3
12b	6.09 } 6.16 } C ₆ H ₄ -OCH ₃	1-Chlor-naphthalin	5.8	+80.5	19.0 ± 0.3
12c	8.58 } 8.64 } C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃	1-Chlor-naphthalin Nitrobenzol	5.3 5.2	+110 +70	20.7 ± 0.3 18.5 ± 0.3
12d	8.61 } 8.89 } C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃	1-Chlor-naphthalin Nitrobenzol	2.8 4.0	+107.5 +108.5	21.2 ± 0.5 ^d 20.9 ± 0.5
12e	6.20 } 6.24 } -OCH ₃	1-Chlor-naphthalin	5.2	+84	19.3 ± 0.3
	7.54 } 7.75 } -CH ₃		19	+90	18.9 ± 0.3
12f	7.79 } 5.91 } <i>o</i> -CH ₃ <i>p</i> -OCH ₃	1-Chlor-naphthalin	11 ^e 7	-7 +10	14.1 ± 0.5 14.7 ± 0.5

a) Die Werte in diesem Solvens sind aus Gründen der allgemeinen Vergleichbarkeit angegeben.


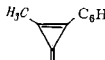
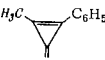
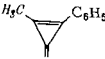
b) Gerätetemperatur.

c) Linienabstände ca. 60° unterhalb der Koaleszenztemperatur.

d) Da die Eigenbreite der tert.-Butyl-Signale 1.5 Hz beträgt, ist nach l. c.¹⁵⁾ zu korrigieren: $k_A = k_B = 4.34$; ΔG_c^\ddagger (korr.) = 21.4.

e) Linienabstand bei -10°.

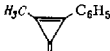
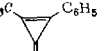
Tab. 4. Ergebnisse und Auswertung der NMR-Messungen für die 3-Diacylmethylencyclopropene **11** (Typ 4)

Verb.	Isomerenverhältnis A : B ^a)	Substituentensignale (CDCl ₃ , 32°, τ)	Solvens	$\Delta\nu$ (Hz)	T_c (°C)	Eigenbreite b_E (Hz)	k_A	k_B (sec ⁻¹)	$\Delta G_c^\ddagger \pm 0.3$ (kcal/Mol)
11b	2:1 (CDCl ₃) 3.3:1 (Nitrobenzol)	A: 7.44 } B: 7.58 } CO-CH ₃	Nitrobenzol	9	+130	1.3	4.69	15.45	A: 22.6 B: 21.6
		A: 8.38 } B: 7.12 } 		67	> +165		46.8	154.3	A: >22.6 B: >21.6
11c	1.9:1 (CDCl ₃) 3:1 (Nitrobenzol)	A: 5.67 } B: 5.81 } CO-CH ₂ -	Nitrobenzol	9	+131	1.2	5.13	15.4	A: 22.6 B: 21.8
		A: 8.45 } B: 7.17 } 		75	+165		52.9	158.8	A: 22.8 B: 21.8
11d	1:1 (CDCl ₃) 2:1 (Nitrobenzol)	A: 7.54 } B: 6.95 } 	Nitrobenzol	42	+148	1.5	43.6	87.2	A: 21.8 B: 21.2
11e	4:1 (CDCl ₃) 5:1 (Nitrobenzol)	A: 8.42 } B: 6.98 } 	Nitrobenzol	88	> +180	1.5	36.1	180.5	A: >23.7 B: >22.2

a) Als „Isomeres A“ wurde willkürlich das Isomere der höheren Signalintensität gewählt.

15) H. Friebolin, W. Faißt, S. Kabuß und H. G. Schmid, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

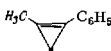

Tab. 5. Ergebnisse und Auswertung der NMR-Messungen für die Chinocyclopropene 14

Nr.	Isomerenverhältnis A : B	Substituentensignale (CDCl ₃ , 32°, τ)	Solvens	Δν (Hz)	T _c (°C)	ΔG _E [‡] (kcal/Mol)
14a	1 : 1 (CDCl ₃ und Nitrobenzol)	A: 7.58 } B: 7.72 } 	1-Chlor-naphthalin ^{a)}	11.5	+111.5	21.1 ± 0.3
		7.14 } 7.58 } Anthron-CH ₃ in 2.3-Stellung	Nitrobenzol ^{a)}	5.5	+48.5	17.3 ± 0.3
14b	1.2 : 1 (CDCl ₃)	A: 7.11 } B: 7.66 } 	Nitrobenzol	32	+ 32	15.3 ± 0.3
14c	--	8.64 C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃ ^{c)}	Methylenchlorid	9.5	+7	14.7 ± 0.5
			Nitrobenzol	11	+10	14.8 ± 0.5
14e	--	8.55 C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃ ^{c)}	1-Chlor-naphthalin	1.5	+107.5	21.5 ± 0.5 ^{b)}

a) Koaleszenzen der Dreiring-Methylgruppe.

b) Da $b_E = 1.5$ Hz, ist nach l. c.¹⁵⁾ zu korrigieren: $k_C = 1.45$, $\Delta G_E^{\ddagger} = 22.2$.c) Die Signale spalten in CDCl₃ nicht auf.

Tab. 6. Ergebnisse und Auswertung der NMR-Messungen für die Methylencyclopropen-Derivate 19 und 21

Nr.	Substituentensignale	Solvens	Δν (Hz)	T _c (°C)	ΔG _E [‡] (kcal/Mol)
19	7.39 	Methylenchlorid	~10 ^{a)}	< -60 ^{b)}	<11 ^{c)}
	8.06  (Nitrobenzol)				
21	8.57 C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃ (CDCl ₃)	Methylenchlorid	~3 ^{a)}	< -90	<9.5 ^{c)}

a) Nur Signalverbreiterung, Δν abgeschätzt nach l. c.⁷⁾.

b) Aus Löslichkeitsgründen konnte nur bis -60° gemessen werden.

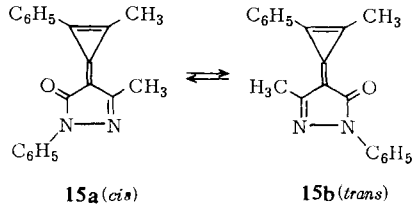
c) Oberer Grenzwert.

D. Diskussion der NMR-Ergebnisse

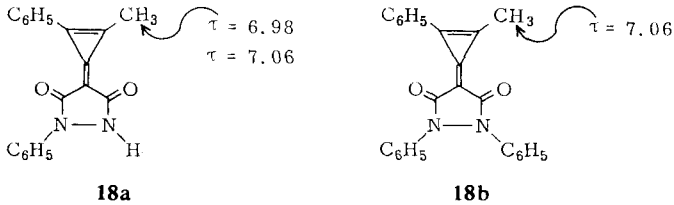
1. Konfigurationszuordnung

Die Zuordnung der beobachteten Signale zu bestimmten Molekülkonfigurationen des Typs 4 gelingt für das Pyrazolon-Derivat 15 und die 3-Benzoylmethylen-cyclopropene 11b–11e.

a) Für das Pyrazolon-Derivat 15 sind zwei hinsichtlich der Methylgruppen *cis-trans*-isomere Anordnungen (15a und 15b) möglich. Gefunden werden Methylsignale der Intensität 15 bei $\tau = 7.41$ und $\tau = 7.74$ und der Intensität 1 bei $\tau = 7.06$ und $\tau = 7.53$ ppm.



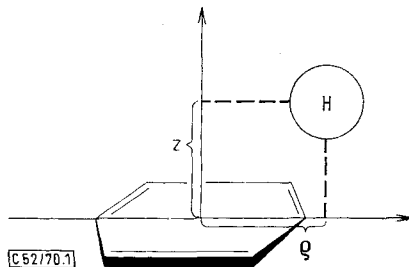
Als „Modellsubstanzen“ bieten sich die Dicarbonyl-methylencyclopropene **18** an, deren Ring-Carbonylgruppen zur Dreiring-Methylgruppe *cis*-konfiguriert sind:



Die NMR-Position einer zu einer exocyclischen Carbonylgruppe *cis*-konfigurierten Dreiring-Methylgruppe ist, wie besonders klar aus dem Beispiel **18b** hervorgeht, bei $\tau = 7.06$ ppm zu suchen.

Der Vergleich von **15** mit **18a** und **18b** lehrt dann, daß das Signal bei $\tau = 7.06$ ppm der Dreiring-Methylgruppe im *trans*-konfigurierten **15b** zuzuordnen ist; das Signal bei $\tau = 7.53$ gehört somit der Fünfring-Methylgruppe an. Eine Bestätigung dieser Zuordnung ergibt die Berechnung des Ringstrom-Effekts der Dreiring-Phenylgruppe in **15b** nach Johnson und Bovey¹⁶⁾.

Danach ist die Abschirmung eines zu einem Aromaten benachbarten Protons durch Koordinaten ρ (Abstand zum Aromatenzentrum) und z (Abstand senkrecht zur Ringebene in Richtung der sechszähligen Symmetrieachse) gegeben (Abbild. 1):



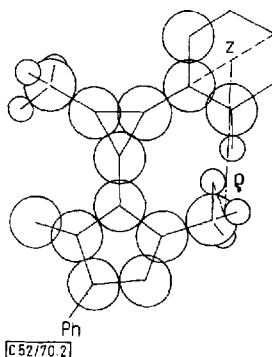
Abbild. 1. Zum „Ringstrom“-Effekt der Abschirmung eines Protons durch einen Phenylring

Diese Größen können für **15b** einem maßstäblichen Modell (Abbild. 2) entnommen werden und ergeben dann¹⁷⁾ eine Verschiebung der zur Phenylgruppe benachbarten Methylgruppe

¹⁶⁾ C. E. Johnson und F. A. Bovey, J. chem. Physics **29**, 1012 (1960).

¹⁷⁾ Siehe dazu H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, S. 34, S. 331, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1965.

gegenüber dem Fünfring-Methylsignal von **15a** zu $\Delta\tau = -0.3$ ppm. Der experimentell gefundene $\Delta\tau$ -Wert von -0.21 steht damit in befriedigender Übereinstimmung (Fünfring-Methylgruppe in **15a** bei $\tau = 7.74$, in **15b** bei $\tau = 7.53$ ppm), wobei zu berücksichtigen ist, daß die τ -Werte gegen externen Standard, jedoch alle in CDCl_3 bei vergleichbaren Konzentrationen ermittelt wurden.



Abbild. 2. Verkleinerung eines maßstäblichen Modells von **15b** bei planarer Anordnung. Die verwandten Atomradien wurden entnommen aus *H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie*, 4. Aufl., S. 193, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1966

Für die sehr unterschiedliche Häufigkeit der Isomeren **15a** und **15b** (15:1) dürfte neben der größeren Raumerfüllung der CH_3 -Gruppe – verglichen zur Carbonylgruppe – die für eine planare Anordnung der Phenylgruppe zum Dreiring günstigere Substituentenanordnung in **15a** verantwortlich sein, da nur so der Aromat an der Delokalisierung der positiven Partialladung des Dreirings teilnehmen kann.

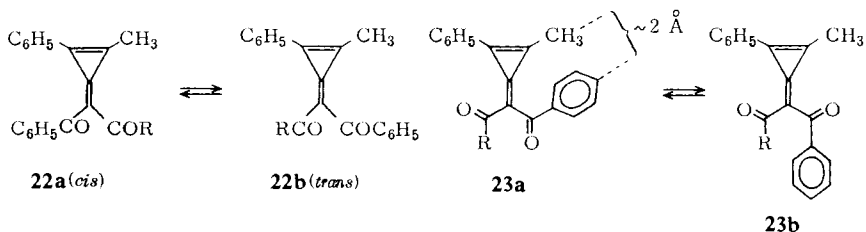
b) Bei den 3-Benzoylmethylen-cyclopropenen **11b**, **11c** und **11e** erscheint das Signal der Dreiring-Methylgruppe in einem der beiden „Isomeren“ bei ungewöhnlich hohen Feldstärken ($\tau \sim 8.4$ ppm), während die Signale im anderen Isomeren dem Pyrazolon **15** und der Diacetylverbindung **11a** vergleichbare NMR-Positionen einnehmen ($\tau \sim 7.1$ ppm), wie der Vergleich in Tab. 7 zeigt.

Tab. 7. Dreiring-Methylpositionen von 3-Benzoylmethylen-cyclopropenen und Vergleich mit **11a** und **15**

	Nr.	R	Dreiring- CH_3 (τ)		$\Delta\tau$	
	{ 11b 11c 11e 11d	11b	CH_3	7.12	8.34	1.22
		11c	$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	7.17	8.45	1.28
		11e	$\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	6.98	8.42	1.44
		11d	H	6.95	7.54	0.59
	11a			7.29		—
15			7.06	7.41	0.35	

Eine plausible Deutung dieser Phänomene bietet sich in den verschiedenen Konformationsmöglichkeiten der Benzoylgruppe an. Aus Modellbetrachtungen (analog

wie bei **15b**) geht hervor, daß für die „*trans*“-Konfiguration **22b** der 3-Benzoylmethylen-cyclopropene zwei Konformationen **23a** und **23b** möglich sind:



Dabei erscheint die „*s-cis*“-Anordnung der Phenylgruppe zur semicyclischen Doppelbindung in **23a** gegenüber der „*s-trans*“-Anordnung infolge der geringeren sterischen Hinderung begünstigt. Da sich in **23a** die Benzoyl-Phenylgruppe senkrecht zur Ebene des Dreirings einstellen muß, sollten die Dreiring-Methylprotonen in **23a** gegenüber der gleichen Gruppe in **23b** stärker abgeschirmt, d. h. nach höherer Feldstärke verschoben sein. Dies wird in der Tat (s. Tab. 7) bei einem der beiden Isomeren in **11b**, **11c** und **11e** beobachtet.

Der Abschirmeffekt bietet also die Möglichkeit, dem betreffenden Rotationsisomeren die „*trans*“-Konfiguration **22b** zuzuordnen; die in sämtlichen 3-Benzoylmethylen-cyclopropenen bei $\tau \approx 7.1$ ppm gefundenen Methylprotonen gehören somit der „*cis*“-Konfiguration **22a** an. Ihre Lage bei relativ tiefem Feld erscheint durch den Anisotropieeffekt¹⁷⁾ der gegenüberstehenden Carbonylgruppe gerechtfertigt. Abschätzung des Ringstromeffekts nach Johnson und Bovey¹⁶⁾ führt zu einer Verschiebung der Methylgruppen-Signale (**22a** gegenüber **22b**) von $\Delta\tau = +1.5$, die mit den experimentell gefundenen Werten (s. Tab. 7) gut übereinstimmt.

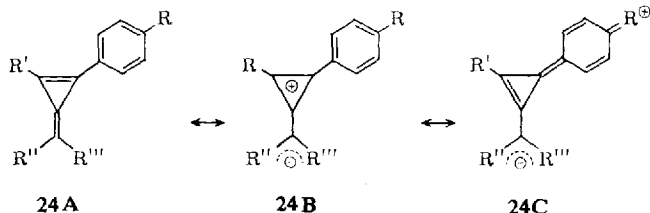
Abweichend von den übrigen 3-Benzoylmethylen-cyclopropenen sind bei der Formylverbindung **11d** die Methylsignale nur um $\tau \sim 0.6$ ppm gegeneinander verschoben. Der Wegfall eines Abschirmeffekts weist auf eine „*s-trans*“-Anordnung **23b** der Benzoyl-Phenylgruppe hin, die für $R = H$ sterisch möglich wird.

2. ΔG_c^+ -Werte

a) Aus Tab. 3 ergibt sich für 1,2-Diaryl-3-methylen-cyclopropene ein charakteristischer Gang der ΔG_c^+ -Werte in Abhängigkeit von den induktiven und mesomeren Eigenschaften der Phenylsubstituenten:

	<i>p</i> -tert.-Butyl- (schwacher +I-Effekt)	<i>p</i> -Methyl- (mittelstarker +I-Effekt)	<i>p</i> -Methoxy- (+M-Effekt)
Nr.	12c	12a	12b
ΔG_c^+ [kcal/Mol]	20.7	19.7	19.0

Absenkung der Rotationsbarriere um die C-3/C-4-Doppelbindung ist mit zunehmendem +I- bzw. +M-Effekt zu erwarten, da steigende Delokalisierung der positiven Partialladung des Dreirings die dipolare „Cyclopropenylium“-Grenzstruktur **24B** der Methylencyclopropene (**24A**) begünstigen sollte:



Bei den 1-Methyl-2-phenyl-3-diacetylmethylen-cyclopropenen **11a**–**11f** ist eine entsprechende Korrelation der ΔG_c^+ -Werte mit Substituenteneigenschaften an C-4 nicht gegeben, den entscheidenden Beitrag zur Delokalisierung der negativen Partialladung scheinen die beiden Carbonylgruppen zu liefern.

b) Auffällig niedrig liegen die ΔG_c^+ -Werte bei den Anthronderivaten **14b** und **14c** sowie dem Diaryl-methylcyclopropen **12f**. Dies dürfte darin begründet sein, daß starke sterische Wechselwirkungen im Grundzustand Koplanarität des Anthronsystems bzw. der Phenylkerne in **12f** mit dem Dreiring verhindern. Dadurch würde die Energie des Grundzustandes relativ zur Energie des Übergangszustandes der Rotation angehoben; die Energieschwelle der Rotation ist dann kleiner als bei einem Molekül mit vollkommen planarer Anordnung und ungestörter Mesomeriefähigkeit.

c) Bei den Verbindungen **12e** und **12f** kann man Koaleszenzen von zwei Signalfpaaren beobachten. Liegen die Werte für die Koaleszenztemperaturen T_{c1} und T_{c2} nahe beieinander, so werden auch für ΔG_c^+ innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Werte gefunden. Differieren T_{c1} und T_{c2} um einen größeren Betrag – z. B. bei **11b** 130° und $>165^\circ$ – so sind auch die ΔG_c^+ -Werte unterschiedlich. Nach $\Delta G_c^+ = \Delta H^+ + T \cdot \Delta S^+$ ist ΔG_c^+ dann merklich temperaturabhängig, wenn die Aktivierungsentropie stark von 0 abweicht¹⁸⁾. Als Maß für die Geschwindigkeit eines Vorgangs eignet sich daher streng genommen nur die Freie Enthalpie der Aktivierung bei einer Standardtemperatur, sinnvoller Vergleich von bei verschiedenen Koaleszenztemperaturen ermittelten ΔG_c^+ -Werten ist nur bei kleinen Differenzen von T_c oder kleinem ΔS^+ möglich.

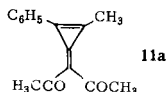
d) Der Einfluß der Solvenspolarität auf die innere Rotation wurde am 1-Methyl-2-phenyl-3-diacetylmethylen-cyclopropen (**11a**) untersucht. Die Ergebnisse einer Meßreihe in verschiedenen Solventien sind in Tab. 8 deren Dielektrizitätskonstanten (DK) und Dipolmomenten¹⁹⁾ gegenübergestellt.

Aus Tab. 8 ist abzulesen, daß die freie Enthalpie der Aktivierung ΔG_c^+ , der Liniennabstand $\Delta\nu$ der Acetylgruppen und die Koaleszenztemperatur mit fallender DK des Solvens zunehmen. Eine gleichartige Korrelation zur Änderung des Dipolmoments erscheint nicht gegeben. Ähnliche Abhängigkeit von der Solvenspolarität ergaben die Untersuchungen der Rotation um die C–N-Bindung in Säureamiden²⁰⁾ und um die exocyclische C–C-Bindung im Calicenderivat **5**⁵⁾.

¹⁸⁾ J. E. Anderson, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **19**, 426 (1965).

¹⁹⁾ A. Weissberger und E. S. Proskauer, Organic Solvents, 2. Aufl., S. 270, Interscience Publishers Inc., New York 1955.

²⁰⁾ J. Woodbrey und M. T. Rogers, J. Amer. chem. Soc. **84**, 13 (1962).

Tab. 8. Koaleszenzmessungen an **11a** in verschiedenen Lösungsmitteln

Solvens	DK	Dipolmoment (D)	$\Delta\nu$ (Hz)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ΔG_c^{\ddagger} (kcal/Mol)
Formamid	109.5	3.57	7	73.5	18.5
Nitrobenzol	34.8	3.99	11.2	86.5	18.9
Benzonitril	25.2	4.05	12.3	135	21.6
Benzylcyanid	18.7	3.5	18.5	—	—
Chlorbenzol	5.6	1.56	23	145	21.8
1-Chlor-naphthalin	5.04	1.59	35	180	23.1
Benzol	2.28	208	41	—	—

e) Die konsequente Fortsetzung der voranstehenden Untersuchungen mit dem Ziel einer präparativen Trennung der beobachteten Rotationsisomeren hat, wie Tab. 4 lehrt, bei den 3-Diacylmethylen-cyclopropenen **11**, besonders aber bei Aniliden wie **11e** ($\Delta G_c^{\ddagger} > 23.7$ kcal/Mol), anzusetzen; wie Untersuchungen an anderen Systemen^{21, 22)} zeigen, muß ΔG_c^{\ddagger} dazu einen Mindestwert von $\sim 21 - 22$ kcal/Mol aufweisen. Untersuchung der Umwandlungskinetik der isolierten Rotationsisomeren sollte dann zu einer genaueren Bestimmung von ΔG_c^{\ddagger} aus kinetischen Parametern führen, als dies mit Hilfe von Koaleszenzmessungen möglich ist. Diesbezügliche Untersuchungen sind im Gange.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit durch die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln.

Herrn Priv.-Doz. Dr. A. Mannschreck und Frau G. Rissmann, Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg, sind wir für Anregungen und Diskussionen und für die Durchführung von Temperatur-NMR-Messungen sehr zu Dank verbunden.

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 137G von Perkin-Elmer, die UV-Spektren mit dem Cary 14-Gerät aufgenommen.

Die säulenchromatographischen Fraktionierungen (SC) an Kieselgel (Merck) wurden mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (DC) auf Kieselgelplatten (HF₂₅₄ nach Stahl der Fa. Merck) verfolgt.

Die Kernresonanzspektren wurden mit dem Varian A 60-Gerät aufgenommen; als externer Standard diente Tetramethylsilan. Die so ermittelten τ -Werte sind auf ± 0.05 genau, die Verschiebungsdifferenzen $\Delta\nu$ sind mit einem Fehler von höchstens ± 1 Hz behaftet. Die jeweiligen

²¹⁾ Varian Associates, Preliminary Instruction Manual, V-6057 Variable Temperature System for A-60 Analytical Spectrometers.

²²⁾ A. Allerhand, H. S. Gutowsky, J. Jonas und R. A. Meinzer, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3185 (1966).

Temperaturen am Ort des Meßröhrchens wurden mit Eichröhrchen der Fa. Varian auf $\pm 2^\circ$ genau bestimmt²¹⁾. Der Fehler der Aufspaltungstemperaturen in der Tabelle variiert etwas, da er von der Konzentration der Lösung und von $\Delta\nu$ abhängt. Die Unsicherheit von ΔG_c^+ resultiert durch maximale Fehlerfortpflanzung aus den Unsicherheiten der Meßgrößen T_c , $\Delta\nu$ und z. T. b_E ²²⁾. Nach jeder Temperaturänderung wurde mit Hilfe des stärksten Resonanzsignals die beste erreichbare Auflösung eingestellt.

A) 3-Diacylmethylen-cyclopropene 11

1. *1-Methyl-2-phenyl-3-diacetylmethylen-cyclopropen-(1)* (**11a**): Zu 5 mMol **9** ($R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$) (dargestellt aus 0.72 g *Methyl-phenyl-cyclopropenon*⁹⁾ und 1.0 g *Triäthylxonium-tetrafluorborat* in 10 ccm absol. Methylenchlorid fügte man 1.31 g (5 mMol) *Cu-Acetylacetonat*²³⁾. Während das Cu-Chelat in Lösung ging, schied sich ein neuer hellblauer Niederschlag aus, der nach 3 Stdn. abgesaugt und mit Methylenchlorid gewaschen wurde: 1.65 g (95%) *Cu-Komplex von 11a*.

Aufarbeitung a): Der *Cu-Komplex* wurde in 10 ccm *2n HCl* und 10 ccm Isopropylalkohol durch kurzes Aufkochen gelöst. Da auf Zugabe von Wasser nur ein öliges Produkt ausfiel, wurde mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, die organische Phase neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Solvens hinterblieben 0.81 g braungelbes Rohprodukt, Schmp. 119–123°. SC an Kieselgel ergab mit Äther/Methylenchlorid (1 : 1) als Eluens 0.60 g (53%) farbloses **11a**, Schmp. 130–132°; aus Benzol/Petroläther (1 : 1) farblose Nadeln, Schmp. 131–132°.

Aufarbeitung b): Der *Cu-Komplex* wurde, suspendiert in 50 ccm Methylenchlorid, mit mehreren Portionen einer gesättigten Lösung von *Titriplex* in Wasser geschüttelt, bis in der wäbr. Phase keine Blaufärbung mehr zu erkennen war. Die organische Phase wurde nach Neutralwaschen und Trocknen (Na_2SO_4) im Rotationsverdampfer eingedampft: 0.98 g gelbliches Rohprodukt, Schmp. 126–129°; aus Benzol/Petroläther (1 : 1) 0.835 g (74%) farbloses **11a**, Schmp. 130–132°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (226.3) Ber. C 79.48 H 6.25 Gef. C 79.15 H 6.31

IR (KBr): 1845 (Methylencyclopropen⁸⁾), 1630/cm (C=O).

UV (CH_2Cl_2 , $\epsilon \cdot 10^{-4}$): 325 (0.93), 281 (1.46), 272 (Schulter), 240 nm (1.80).

NMR (CDCl_3): $\tau = 7.68$ (s, 3H, COCH₃), 7.50 (s, 3H, COCH₃), 7.29 (s, 3H, Dreiring-CH₃), 2.55 (m, 3H, (*m* + *p*)-Phenyl-H), 1.9 ppm (m, 2H, *o*-Phenyl-H).

2. *1-Methyl-2-phenyl-3-[acetyl-benzoyl-methylen]-cyclopropen-(1)* (**11b**): Zu 5 mMol **9** ($R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$) in 10 ccm Methylenchlorid gab man 1.93 g (5 mMol) *Cu-Benzoylacetonat*²⁴⁾. Aus der blaugrünen Lösung fiel nach 3 Min. ein grüner Niederschlag aus, der nach 3 Stdn. abgesaugt wurde; 1.76 g (94%) *Cu-Komplex von 11b*.

Aufarbeitung nach 1a) ergab 1.27 g eines gelben Öls, das durch Anreiben mit Benzol/Petroläther (1 : 5) kristallisierte: 0.70 g (49%) **11b**, Schmp. 115–117°. Nach Auskochen des Rohprodukts mit Petroläther und Umfällen aus Aceton/Petroläther erhielt man farblose Kristalle vom Schmp. 122–123°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (288.3) Ber. C 83.27 H 5.59 Gef. C 83.48 H 5.51

IR (KBr): 1840 (Methylencyclopropen), 1640, 1610/cm (C=O).

NMR (CDCl_3): $\tau = 8.38$, 7.12 (s, 3H, Dreiring-CH₃), 7.58, 7.44 (s, 3H, COCH₃), 2.55 (m, 8H, (*m* + *p*)-Phenyl-H- und Phenyl-H), 1.75 ppm (m, 2H, *o*-Phenyl-H).

²³⁾ L. Claisen, Liebigs Ann. Chem. 277, 162 (1893).

²⁴⁾ W. Wislicenus und W. Stoeber, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 539 (1902).

3. *1-Methyl-2-phenyl-3-[phenylacetyl-benzoyl-methylen]-cyclopropen-(1)* (**11c**): Zur Lösung von 5 mMol **9** ($R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$) in 10 ccm Methylenchlorid fügte man 2.68 g (5 mMol) *Cu-Benzoyl-phenylacetonat*²⁵⁾. Nach 3 Stdn. begann aus der dunkelgrünen Lösung ein grün-blauer Niederschlag auszufallen, der nach 6 Stdn. abgesaugt wurde; 2.02 g (84%) *Cu-Komplex von 11c*.

Aufarbeitung nach 1a) ergab 2.10 g eines rotorangefarbenen Öls, das nach Anreiben mit Benzol/Petroläther kristallisierte. Das Rohprodukt (Schmp. 116–118°) lieferte nach Auskochen mit Petroläther und Umfällen aus Benzol/Petroläther 0.97 g (53%) farbloses **11c**, Schmp. 122–123°.

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (364.4) Ber. C 85.68 H 5.53 Gef. C 85.19 H 5.64

IR (KBr): 1850 (Methylen-cyclopropen), 1635/cm ($\text{C}=\text{O}$).

NMR (CDCl_3): $\tau = 8.45, 7.17$ (s, 3H, Dreiring- CH_3), 5.81, 5.67 (s, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$), 2.65 (m, 13H, (*m* + *p*)-Phenyl-H und Phenyl-H), 1.80 ppm (m, 2H, *o*-Phenyl-H).

4. *1-Methyl-2-phenyl-3-[formyl-benzoyl-methylen]-cyclopropen-(1)* (**11d**): In eine Lösung von 10 mMol **9** ($R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$) in 20 ccm Methylenchlorid trug man 3.60 g (10 mMol) *Cu-Benzoyl-acetaldehyd*²⁶⁾ ein. Der nach 1 Stde. gebildete grüne Niederschlag wurde nach 2 Stdn. abgesaugt; 3.40 g (87%) *Cu-Komplex von 11d*.

Aufarbeitung nach 1b) ergab 0.88 g gelbes Rohprodukt, Schmp. 120–124°, aus dem nach zweimaligem Auskochen mit Petroläther und Umkristallisation aus Isopropylalkohol 0.72 g (26%) **11d** in hellgelben Kristallen vom Schmp. 129–132° erhalten wurden, DC einheitlich.

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (274.3) Ber. C 83.19 H 5.14 Gef. C 83.38 H 5.07

IR (KBr): 2740 (Aldehyd-CH), 1850 (Methylen-cyclopropen), 1655, 1615/cm ($\text{C}=\text{O}$).

NMR (CDCl_3): $\tau = 7.54, 6.95$ (s, 3H, Dreiring- CH_3), 2.40 (m, 8H, (*m* + *p*)-Phenyl-H und Phenyl-H), 1.95, 1.65 (m, 1H, *o*₁- und *o*₂-Phenyl-H), 0.10 ppm (s, 1H, Aldehyd-H).

5. *1-Methyl-2-phenyl-3-[benzoyl-phenylcarbamoyl-methylen]-cyclopropen-(1)* (**11e**): Zu 5 mMol **9** ($R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$) in 10 ccm Methylenchlorid fügte man 2.21 g (5 mMol) *Cu-Benzoyl-acetanilid*²⁷⁾. Nach 2 Stdn. wurde abgesaugt; 2.30 g (93%) *Cu-Komplex von 11e*.

Man hydrolysierte durch Aufkochen mit 70 ccm Isopropylalkohol und 9 ccm 2*n* HCl; nach Zugabe von 10 ccm Wasser kristallisierten beim Abkühlen 1.65 g (91%) **11e** in feinen farblosen Nadeln vom Schmp. 217–218° aus, DC einheitlich; nach Umkristallisieren aus Chloroform/Petroläther (7:1) Schmp. 218–219°. Die Substanz färbt sich am Licht rasch gelb.

$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (365.4) Ber. C 82.15 H 5.24 N 3.84 Gef. C 81.58 H 5.24 N 3.85

IR (KBr): 1845 (Methylen-cyclopropen), 1655/cm ($\text{C}=\text{O}$).

NMR (CDCl_3): $\tau = 8.42, 6.98$ (s, 3H, Dreiring- CH_3), 2.60 (m, 13H, (*m* + *p*)-Phenyl-H und Phenyl-H), 1.65 ppm (m, 2H, *o*-Phenyl-H).

6. *1-Methyl-2-phenyl-3-[acetyl-phenylcarbamoyl-methylen]-cyclopropen-(1)* (**11f**): In eine Lösung von 5 mMol **9** ($R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$) in 10 ccm Methylenchlorid trug man 2.09 g (5 mMol) *Cu-Acetessigsäure-anilid*²⁸⁾ ein. Aus der dunkelgrünen Lösung fiel nach ca. 1 Min. ein gelbgrüner Niederschlag aus, der nach 3 Stdn. abgesaugt wurde; 2.10 g (98%) *Cu-Komplex von 11f*.

25) C. Bülow und H. Grotowsky, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1479 (1901).

26) C. Bülow und W. v. Sicherer, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 3891 (1901).

27) Dargestellt aus Benzoyl-acetanilid und Cu^{II} -Acetat in Methanol: Th. Eicher, Habilitationsschrift, S. 111, Univ. Würzburg 1967.

28) Dargestellt aus Acetessigsäure-anilid wie in l. c.²⁷⁾.

Zur Hydrolyse wurde mit 30 ccm Isopropylalkohol und 6 ccm 2*n* HCl kurz erhitzt; aus der dunkelgrünen Lösung fielen beim Abkühlen 1.47 g (96%) farbloses **11f**, Schmp. 206–210° (Zers.), das sich am Licht rasch gelb verfärbte; DC einheitlich.

C₂₀H₁₇NO₂ (303.4) Ber. C 79.09 H 5.65 N 4.62 Gef. C 78.94 H 5.76 N 4.64

IR (KBr): 1845 (Methylencyclopropen), 1665/cm (C=O). Die Aufnahme eines NMR-Spektrums scheiterte an der Schwerlöslichkeit der Substanz.

B) 1,2-Diaryl-3-diacylmethylen-cyclopropene **12**

1. *1,2-Di-*p*-tolyl-3-[acetyl-benzoyl-methylen]-cyclopropen-(1)* (**12a**): Zu einer Suspension von 5 mMol **9** (R¹ = R² = *p*-Tolyl)¹⁰ in 20 ccm Methylenchlorid gab man 1.93 g (5 mMol) *Cu-Benzoylacetat*. Nach 2 Stdn. bei 20° wurde das Solvens abgezogen, der dunkelgrüne Rückstand in 20 ccm heißem Isopropylalkohol gelöst und mit 10 ccm 2*n* HCl hydrolysiert. Auf Zugabe von 10 ccm Wasser fielen beim Abkühlen 1.55 g (82%) **12a** in hellgelben Kristallen aus, Schmp. 163–163.5°, DC einheitlich.

C₂₇H₂₂O₂ (378.5) Ber. C 85.69 H 5.86 Gef. C 85.93 H 5.79

IR (KBr): 1825, 1810 (Methylencyclopropen), 1640, 1630/cm (C=O).

NMR (CDCl₃): τ = 7.64, 7.56 (s, 9H, COCH₃, C₆H₄–CH₃), 2.65 (m, 9H, (*m* + *p*)-Phenyl-H, *p*-Tolyl-H), 2.20, 1.75 ppm (m, 2H, *o*-Phenyl-H und *p*-Tolyl-H).

2. *1,2-Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-3-[acetyl-benzoyl-methylen]-cyclopropen-(1)* (**12b**): Zu einer Suspension von 5 mMol **9** (R¹ = R² = *p*-Methoxy-phenyl)¹⁰ in 15 ccm Methylenchlorid fügte man 1.93 g (5 mMol) *Cu-Benzoylacetat*. Man rührte die dunkelgrüne Lösung 3 Stdn. bei 20°, zog das Solvens ab und arbeitete den Rückstand nach **1b**) auf: 2.10 g hellgelbes Rohprodukt, das nach DC durch Benzoylacetat verunreinigt war, Schmp. 152–160°. Auskochen mit Petroläther und Umkristallisation aus Glykolmonomethyläther führte zu 1.18 g (58%) DC-einheitlichem **12b**, Zers.-P. 168–170°.

C₂₇H₂₂O₄ (410.5) Ber. C 79.01 H 5.40 Gef. C 78.99 H 5.14

IR (KBr): 1830 (Methylencyclopropen), 1630, 1610/cm (C=O).

NMR (CDCl₃): τ = 7.66 (s, 3H, COCH₃), 6.16, 6.09 (s, 6H, OCH₃), 3.25–2.20 ppm (m, 13H, Phenyl-H und *p*-Methoxy-phenyl-H).

3. *1,2-Bis-[*p*-tert.-butyl-phenyl]-3-[acetyl-benzoyl-methylen]-cyclopropen-(1)* (**12c**): 5 mMol **9** (R¹ = R² = *p*-tert.-Butyl-phenyl), dargestellt aus 1.59 g (5 mMol) *Bis-[*p*-tert.-butyl-phenyl]-cyclopropenon* und 2.0 g (5 mMol) *Triäthylxonium-tetrafluoroborat*, in 10 ccm Methylenchlorid wurden mit 1.93 g (5 mMol) *Cu-Benzoylacetat* versetzt. Nach 3 Stdn. wurde das Solvens abgezogen und der Rückstand nach **1a**) aufgearbeitet. Das rotgelbe Öl schied aus Cyclohexan 1.50 g (65%) **12c** in hellgelben Kristallen vom Schmp. 166–167° ab, DC einheitlich.

C₃₃H₃₄O₂ (462.6) Ber. C 85.69 H 7.41 Gef. C 85.77 H 7.42

IR (KBr): 1825 (Methylencyclopropen), 1630, 1605/cm (C=O).

NMR (CDCl₃): τ = 8.64, 8.58 (s, 18H, tert.-Butyl-H), 7.62 (s, 3H, COCH₃), 2.60 bis 1.55 ppm (m, 13H, Aromaten-H).

4. *1,2-Bis-[*p*-tert.-butyl-phenyl]-3-[benzoyl-phenylcarbamoyl-methylen]-cyclopropen-(1)* (**12d**): Zu einer Lösung von 3.7 mMol **9** (R¹ = R² = *p*-tert.-Butyl-phenyl) in 10 ccm Methylenchlorid gab man 2.00 g (3.7 mMol) *Cu-Benzoylacetanilid*. Nach 3 Stdn. wurde filtriert, das Filtrat zur Trockne gebracht und der grüne Rückstand mit 10 ccm Isopropylalkohol und

2 ccm 2*n* HCl durch kurzes Aufkochen hydrolysiert. Auf Zugabe von 5 ccm Wasser kristallisierten beim Abkühlen 1.83 g (97%) **12d**, Schmp. 252–254°; aus Cyclohexan/Benzol (5:1) Schmp. 254–255°.

$C_{38}H_{37}NO_2$ (539.7) Ber. C 84.56 H 6.91 N 2.59 Gef. C 84.55 H 6.96 N 2.62

IR (KBr): 1835 (Methylen-cyclopropen), 1660, 1605/cm (C=O).

NMR (CDCl₃): τ = 8.89, 8.61 (s, 18H, tert.-Butyl-H), 2.90–2.30 (m, 18H, Aromaten-H), –1.50 ppm (s, 1H, –NH–).

5. 1.2-Bis-[4-methoxy-3.5-dimethyl-phenyl]-3-[acetyl-benzoyl-methylen]-cyclopropen-(1) (**12e**): Zu einer Lösung von 2.18 mMol **9** (R¹ = R² = 4-Methoxy-3.5-dimethyl-phenyl), dargestellt aus 0.70 g (2.18 mMol) Bis-[4-methoxy-3.5-dimethyl-phenyl]-cyclopropenon und 0.50 g (2.5 mMol) Triäthylxonium-tetrafluorborat, in 10 ccm Methylenchlorid fügte man 0.84 g (2.18 mMol) Cu-Benzoylacetat. Nach 3 Stdn. wurde die dunkelgrüne Lösung zur Trockne gebracht und der Rückstand nach 1 b) aufgearbeitet. Das erhaltene gelbe Öl kristallisierte im Eisbad nach Anreiben. Das Rohprodukt wurde von anhaftendem Benzoylacetat durch Auskochen mit Petroläther befreit; man erhielt so 0.77 g (76%) DC-einheitliches **12e**, Schmp. 145–146°.

$C_{31}H_{30}O_4$ (466.6) Ber. C 79.79 H 6.49 Gef. C 79.35 H 6.66

IR (KBr): 1835 (Methylen-cyclopropen), 1635, 1610/cm (C=O).

NMR (CDCl₃): τ = 7.75, 7.54 (s, 12H, Phenyl-CH₃), 7.51 (s, 3H, COCH₃), 6.20 (2 s, 6H, OCH₃), 2.95–1.85 ppm (m, 9H, Aromaten-H).

6. 1.2-Bis-[4-methoxy-2-methyl-phenyl]-3-[acetyl-benzoyl-methylen]-cyclopropen-(1) (**12f**): Zu einer Lösung von 5 mMol **9** (R¹ = R² = 4-Methoxy-2-methyl-phenyl), dargestellt aus 1.47 g (5 mMol) Bis-[4-methoxy-2-methyl-phenyl]-cyclopropenon und 1.0 g (5 mMol) Triäthylxonium-tetrafluorborat, in 15 ccm Methylenchlorid wurden 1.93 g (5 mMol) Cu-Benzoylacetat zugefügt. Nach 3 Stdn. wurde das Solvens abgezogen und der schmierige Rückstand mit wenig Isopropylalkohol angerieben; 1.80 g (65%) türkisfarbene Kristalle, Cu-Komplex von **12f**.

Diese wurden mit 15 ccm Isopropylalkohol und 15 ccm 2*n* HCl 1 Stde. bei 20° gerührt, zurück blieben 1.12 g (51%) **12f** vom Schmp. 162–164°. Umkristallisation aus Isopropylalkohol ergab blaßgelbe Kristalle, Schmp. 166–167°.

$C_{29}H_{26}O_4$ (438.5) Ber. C 79.42 H 5.98 Gef. C 78.74 H 6.00

IR (KBr): 1845 (Methylen-cyclopropen), 1640, 1615/cm (C=O).

NMR (CDCl₃): τ = 7.79 (s, 6H, Phenyl-CH₃), 7.48 (s, 3H, COCH₃), 5.91 (s, 6H, OCH₃), 3.20–2.30 ppm (m, 11H, Aromaten-H).

C) Cyclopropenyliden-anthrone **14**

1. 2.3-Dimethyl-10-[2-methyl-3-phenyl-cyclopropenyliden]-anthron (**14a**): In eine Lösung von 5 mMol **9** (R¹ = CH₃, R² = C₆H₅) in 15 ccm Methylenchlorid trug man 1.11 g (5 mMol) 2.3-Dimethyl-anthron²⁹⁾ ein. Dabei trat sofort Verfärbung nach Dunkelrot ein, nach 5 Min. begann ein Niederschlag auszufallen. Nach 3 Stdn. isolierte man 2.03 g (93%) des „Salzes“ **13**.

Dieses wurde in Methylenchlorid suspendiert und die äquimolare Menge Äthyl-diisopropylamin (4.65 mMol = 0.83 g) zuge tropft. Aus der mit Wasser gewaschenen und über Na₂SO₄

²⁹⁾ E. de Barry Barnett und J. A. Low, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 49 (1931); E. de Barry Barnett und F. C. Morrison, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 535 (1931).

³⁰⁾ L. F. Fieser und E. B. Hershberg, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1028 (1937); W. Theilacker G. Kortüm, H. Elliehausen und H. Wilsky, Chem. Ber. **89**, 1578 (1956).

getrockneten Lösung erhielt man nach Abziehen des Solvens 1.50 g (84%) orangerotes **14a**, Schmp. 171–172°; aus Benzol/Acetonitril (6:1) Schmp. 174–176°.

$C_{26}H_{20}O$ (348.4) Ber. C 89.62 H 5.79 Gef. C 89.71 H 5.60

IR (KBr): 1830 (Methylencyclopropen), 1630, 1610/cm ($C=O$).

NMR ($CDCl_3$): $\tau = 7.72$ (s, 1.5H, Dreiring- CH_3), 7.58 (s, 4.5H, Dreiring- CH_3 und Anthron- CH_3), 7.14 (s, 3H, Anthron- CH_3), 2.40–2.70 ppm (m, 11H, Aromaten-H) (Isomerenverhältnis 1:1).

2. 7-Oxo-12-[2-methyl-3-phenyl-cyclopropenyliden]-7.12-dihydro-benz[a]anthracen (**14b**): Zu einer Lösung von 5 mMol **9** ($R^1 = CH_3$, $R^2 = C_6H_5$) in 10 ccm Methylenchlorid gab man 1.22 g (5 mMol) 7-Oxo-7.12-dihydro-benz[a]anthracen („3,4-Benzanthron“) ³⁰⁾. Die Reaktionslösung färbte sich rasch rot, nach 2 1/2 Stdn. isolierte man 0.50 g (22%) orangegelbes „Salz“ **13** vom Schmp. 238–240°. Dieses wurde in Methylenchlorid suspendiert und tropfenweise mit der äquimolaren Menge Äthyl-diisopropylamin (1.09 mMol = 0.15 g) versetzt. Die dunkelrote Lösung wurde mit Wasser neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Solvens abgezogen: 0.28 g (16%) **14b**, Zers.-P. 182–190°; DC einheitlich; aus Benzol orangerote Kristalle, Zers.-P. 188–193°.

$C_{28}H_{18}O$ (370.4) Ber. C 90.79 H 4.90 Gef. C 90.43 H 5.15

IR (KBr): 1835 (Methylencyclopropen), 1625/cm ($C=O$).

NMR ($CDCl_3$): $\tau = 7.66$, 7.11 (s, 3H, Dreiring- CH_3), 2.40–1.35 ppm (m, 15H, Aromaten-H).

3. 7-Oxo-12-[bis-(*p*-tert.-butyl-phenyl)-cyclopropenyliden]-7.12-dihydro-benz[a]anthracen (**14c**): Zu einer Lösung von 3 mMol **9** ($R^1 = R^2 = p$ -tert.-Butyl-phenyl) in 10 ccm Methylenchlorid fügte man 0.73 g (3 mMol) 7-Oxo-7.12-dihydro-benz[a]anthracen („3,4-Benzanthron“) ³⁰⁾. Es trat sofort eine tiefe Rotfärbung ein. Nach 18 Stdn. Rühren bei 20° filtrierte man 20 mg nicht umgesetztes Benzanthron ab. Nach Waschen und Trocknen wurde das Solvens abgezogen: 1.55 g (86%) **14c**, Schmp. 151–153°, das nach DC nur Spuren von Verunreinigung enthielt. Diese konnten durch SC an Kieselgel (Eluens Methylenchlorid) und Umkristallisation aus Cyclohexan/Benzol (6:1) entfernt werden, orangerote Kristalle, Zers.-P. 157–160°.

$C_{41}H_{36}O$ (544.7) Ber. C 90.40 H 6.66 Gef. C 89.72 H 6.68

IR (KBr): 1840, 1815 (Methylencyclopropen), 1665, 1630/cm ($C=O$).

NMR ($CDCl_3$): $\tau = 8.64$ (s, 18H, tert.-Butyl-H), 2.50–0.95 ppm (m, 18H, Aromaten-H).

UV (CH_2Cl_2 , $\epsilon \cdot 10^{-4}$): 464 (2.13), 368 (Schulter), 349 (1.31), 319 nm (Schulter).

4. 5-Oxo-12-[bis-(*p*-tert.-butyl-phenyl)-cyclopropenyliden]-5.12-dihydro-naphthacen (**14d**): Eine Lösung von 2.5 mMol **9** ($R^1 = R^2 = p$ -tert.-Butyl-phenyl) in 10 ccm Methylenchlorid wurde mit 0.61 g (2.5 mMol) 5-Oxo-5.12-dihydro-naphthacen („2,3-Benzanthron“) ³¹⁾ versetzt. Nach 12 Stdn. bei 20° tropfte man in die tief dunkelblaue Lösung 0.33 g (2.5 mMol) Äthyl-diisopropylamin ein, worauf Farbumschlag nach Rot eintrat. Man wusch mit Wasser neutral, trocknete (Na_2SO_4) und zog das Solvens ab. Das Rohprodukt (1.45 g) enthielt viel Bis-[*p*-tert.-butyl-phenyl]-cyclopropenon (DC). SC an Kieselgel (Eluens Methylenchlorid) erbrachte 0.50 g (37%) DC-einheitliches **14d**, Schmp. 178–181°; aus Cyclohexan/Benzol (1:1) Zers.-P. 181–185°.

$C_{41}H_{36}O$ (544.7) Ber. C 90.40 H 6.66 Gef. C 89.84 H 6.61

³¹⁾ L. F. Fieser, J. Amer. chem. Soc. **53**, 2329 (1931); G. Schröter, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2242 (1921).

IR (KBr): 1835, 1815 (Methylen cyclopropen), 1655, 1625/cm (C=O).

NMR (CDCl₃): $\tau = 8.62$ (s, 18 H, tert.-Butyl-H), 2.60–2.00 ppm (m, 18 H, Aromaten-H).

UV (CH₂Cl₂, $\epsilon \cdot 10^{-4}$): 493 (1.28), 383 (1.94), 349 (Schulter), 280 nm (6.50).

5. *2,3-Dimethyl-10-[bis-(p-tert.-butyl-phenyl)-cyclopropenyliden]-anthron (14e)*: Zu einer Lösung von 5 mMol **9** (R¹ = R² = *p*-tert.-Butyl-phenyl) in 15 ccm Methylenchlorid gab man 1.11 g (5 mMol) *2,3-Dimethyl-anthron* (sofort Rotfärbung). Nach 3 Stdn. Rühren bei 20° konnten 2.00 g (65.5%) orangerotes „Salz“ **13** isoliert werden. Dieses wurde in Methylenchlorid suspendiert und die äquimolare Menge *Äthyl-diisopropylamin* (3.28 mMol = 0.43 g) zugeetropt. Aufarbeitung der tiefroten Lösung wie zuvor ergab 1.45 g Rohprodukt, Schmp. 169–171°, das durch SC an Kieselgel weiter gereinigt wurde. Methylenchlorid eluierte 1.06 g (49%) rotorangefarbenes **14e**, Zers.-P. 196–199°, DC einheitlich.

C₃₉H₃₈O (522.7) Ber. C 89.62 H 7.32 Gef. C 89.35 H 7.22

IR (KBr): 1835, 1820 (Methylen cyclopropen), 1635, 1610/cm (C=O).

NMR (CDCl₃): $\tau = 8.55$ (s, 18 H, tert.-Butyl-H), 7.79, 7.57 (s, 3 H, Anthron-CH₃), 2.77–1.34 ppm (m, 14 H, Aromaten-H).

D) Weitere Methylen cyclopropen-Derivate

a) Umsetzungen des 3-Äthoxy-1-methyl-2-phenyl-cyclopropenylidinium-tetrafluoroborats

1. *3-Methyl-1-phenyl-4-[2-methyl-3-phenyl-cyclopropenyliden]-pyrazolon-(5) (15a bzw. b)*: Zur Lösung von 5 mMol **9** (R¹ = CH₃, R² = C₆H₅) in 10 ccm Methylenchlorid gab man 0.88 g (5 mMol) *3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5)* (**16**)³²⁾. Im Laufe von 3 Stdn. färbte sich die Reaktionslösung gelborange. Das nach Abziehen des Solvens erhaltene Öl kristallisierte nach Anreiben mit Isopropylalkohol/Wasser (1:3): 0.60 g, Schmp. 161–164°. Aus Butanol 0.435 g (29%) **15** als DC-einheitliche gelbe Kristalle, Zers.-P. 208–209°.

C₂₀H₁₆N₂O (300.4) Ber. C 79.98 H 5.37 N 9.30 Gef. C 79.52 H 5.33 N 9.27

IR (KBr): 1870 (Methylen cyclopropen), 1670, 1655/cm (C=O, C=N).

NMR (CDCl₃): $\tau = 7.41, 7.06$ (s, 3 H, Dreiring-CH₃), 7.74, 7.53 (s, 3 H, Fünfring-CH₃), 2.60–1.60 ppm (m, 10 H, Phenyl-H).

2. *3,5-Dioxo-1-phenyl-4-[2-methyl-3-phenyl-cyclopropenyliden]-pyrazolidin (18a)*: Eine Lösung von 15 mMol **9** (R¹ = CH₃, R² = C₆H₅) und 0.88 g (5 mMol) *3,5-Dioxo-1-phenyl-pyrazolidin (17a)*³³⁾ in 30 ccm Methylenchlorid wurde 3 Stdn. bei 20° gerührt. Das isolierte zähe Öl wurde mit wenig Isopropylalkohol/Wasser (1:1) angerieben: 1.15 g (76%) **18a**, Zers.-P. 208–209°; hellgelbe Kristalle aus Isopropylalkohol, Zers.-P. 216–217°.

C₁₉H₁₄N₂O₂ (302.3) Ber. C 75.49 H 4.68 N 9.27 Gef. C 75.24 H 4.82 N 9.30

IR (KBr): 1870 (Methylen cyclopropen), 1680, 1650/cm (C=O, C=N).

NMR (CDCl₃): $\tau = 7.06, 6.98$ (s, 3 H, Dreiring-CH₃), 2.66–2.30 (m, 10 H, Aromaten-H), 1.45 ppm (s, 1 H, –NH–).

3. *3,5-Dioxo-1,2-diphenyl-4-[2-methyl-3-phenyl-cyclopropenyliden]-pyrazolidin (18b)*: Eine Lösung von 15 mMol **9** (R¹ = CH₃, R² = C₆H₅) und 1.26 g (5 mMol) *3,5-Dioxo-1,2-diphenyl-pyrazolidin (17b)*³⁴⁾ in 30 ccm Methylenchlorid wurde 16 Stdn. bei 20° gerührt. Der ölige

³²⁾ L. Knorr, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 2597 (1883).

³³⁾ M. Conrad und A. Zart, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 2282 (1906).

³⁴⁾ H. Ruhkopf, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 820 (1940).

Rückstand wurde mit Isopropylalkohol angerieben: 1.17 g (69%) **18b**, Zers.-P. 215–220°; aus Isopropylalkohol farblose Nadeln, Zers.-P. 234–239°.

$C_{25}H_{18}N_2O_2$ (378.4) Ber. C 79.34 H 4.80 N 7.40 Gef. C 78.97 H 4.80 N 7.58

IR (KBr): 1870 (Methylencyclopropen), 1690, 1650/cm (C=O, C=N).

NMR (CDCl₃): $\tau = 7.06$ (s, 3H, Dreiring-CH₃), 2.5 ppm (m, 15H, Aromaten-H).

4. 5-Dimethylimonio-1.3-dimethyl-2-[2-methyl-3-phenyl-cyclopropenyliden]-cyclohexadien-(3.6)-tetrafluorborat (**19**): Zu einer Lösung von 5 mMol **9** (R¹ = CH₃, R² = C₆H₅) in 10 ccm Methylenchlorid tropfte man 0.75 g (5 mMol) frisch dest. 3.5-Dimethyl-N,N-dimethyl-anilin³⁵). Nach 18 Stdn. bei 20° wurde das Solvens im Rotationsverdampfer abgedampft und mit 10 ccm Methanol digeriert; 0.30 g (16%) **19**, Zers.-P. 190–193°; gelbe Prismen aus Acetonitril/Äthanol (1:1), Zers.-P. 191–194°.

$C_{20}H_{22}N]BF_4$ (363.2) Ber. C 66.14 H 6.11 N 3.83 Gef. C 66.31 H 6.11 N 3.85

b) N-(2.3-Bis-(p-tert.-butyl-phenyl)-cyclopropenyliden)-p-nitranilin (**21**)

Zu einer Lösung von 5 mMol 1.2-Bis-[p-tert.-butyl-phenyl]-3-äthoxy-cyclopropenylum-tetrafluorborat (**9**, R¹ = R² = p-tert.-Butyl-phenyl) in 15 ccm Methylenchlorid fügte man 0.69 g (5 mMol) p-Nitranilin. Nach 3 Stdn. waren 1.90 g (72%) hellgelbes Imoniumsalz **20**, Schmp. 242–246°, auskristallisiert.

1.50 g (2.85 mMol) **20** wurden in 10 ccm Methylenchlorid suspendiert und 0.37 g (2.85 mMol) Äthyläisopropylamin unter Rühren zugetropft. Danach wurde das Solvens abgezogen, der Rückstand mit 10 ccm Äther/10 ccm Wasser geschüttelt und die zwischen den Phasen verbleibende Substanz abfiltriert: 0.63 g (51%) **21** als feine gelbe Nadeln, Zers.-P. 187–193°; aus Benzol/Cyclohexan Zers.-P. 188–194°.

$C_{20}H_{30}N_2O_2$ (438.6) Ber. C 79.42 H 6.89 N 6.39 Gef. C 78.75 H 6.81 N 6.24

IR (KBr): 1850, 1835 (Methylencyclopropen), 1330/cm (NO₂).

NMR (CDCl₃): $\tau = 8.57$ (s, 18H, tert.-Butyl-H), 2.86 bis 1.64 (m, 12 arom. H).

E) Diaryl-cyclopropenone

1. Bis-[p-tert.-butyl-phenyl]-cyclopropenon: 15.0 g (112 mMol) Aluminiumtrichlorid wurden in 45 ccm tert.-Butyl-benzol suspendiert und dazu unter Rühren 10.0 g (56 mMol) Tetrachlor-cyclopropen³⁶) in 15 ccm tert.-Butyl-benzol in 1 Stde. so zugetropft, daß eine Innentemp. von 30° nicht überschritten wurde. Dabei trat Verfärbung nach Dunkelbraun und kräftige HCl-Entwicklung ein.

Nach 3 Stdn. Rühren bei 20° versetzte man mit 160 ccm Methylenchlorid und tropfte 80 ccm 2n HCl langsam zu. Die organische Phase wurde mit Wasser neutral gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und vom Solvens befreit; dabei hinterblieben 9.0 g orangefarbenes Rohprodukt (nach DC noch tert.-Butyl-benzol enthaltend), aus Benzol/Petroläther (1:2) 5.59 g (60.5%) des Cyclopropenons in farblosen Blättchen vom Schmp. 155–156° (DC einheitlich).

$C_{23}H_{26}O$ (318.5) Ber. C 86.74 H 8.23 Gef. C 87.06 H 8.17

IR (KBr): 1850, 1830, 1800, 1630 und 1605/cm (Schulter) (Cyclopropenon-Schwingungen¹⁰).

2. Bis-[4-methoxy-3.5-dimethyl-phenyl]-cyclopropenon: Zu einer Suspension von 27.0 g (200 mMol) Aluminiumtrichlorid in 60 ccm Schwefelkohlenstoff tropfte man 18.0 g (100 mMol)

³⁵) S. Hünig und W. Baron, Chem. Ber. **90**, 395 (1957).

³⁶) R. West und S. W. Tobey, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2478 (1966).

Tetrachlorcyclopropen in 20 ccm Schwefelkohlenstoff. Nach 50 Min. Rühren fügte man 27.2 g (200 mMol) *2,6-Dimethyl-anisol*³⁷⁾ in 20 ccm Schwefelkohlenstoff während einer Stde. unter Eiskühlung zu; es wurde anschließend noch 1 Stde. bei 0° und 5 Stdn. bei 20° gerührt.

Nach Zugabe von 250 ccm Methylenchlorid hydrolysierte man durch Zutropfen von 70 ccm 2*n* HCl. Die organische Phase wurde in 5 Portionen mit insgesamt 400 ccm 75proz. Schwefelsäure extrahiert. Die dunkelroten Schwefelsäureextrakte wurden in 4.5 l Wasser eingegossen, das ausgefallene Festprodukt in Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser mehrfach gewaschen und getrocknet (Na₂SO₄). Abziehen des Solvens ergab 8.15 g Rohprodukt, das durch SC weiter gereinigt wurde (Eluens Methylenchlorid/Äther 1:1). Die Mittelfraktion, 4.35 g (13.5 %), Schmp. 164–166°, enthielt das Cyclopropenon, das von einer geringen Verunreinigung durch nochmalige SC (Eluens Methylenchlorid) abgetrennt werden konnte. Dieses sofort eluierte Produkt (0.07 g, Schmp. 138–140°) wurde nicht weiter untersucht. Das danach eluierte *Cyclopropenon*, Schmp. 169–170°, war DC-einheitlich und änderte bei Umkristallisation aus Isopropylalkohol seinen Schmp. nicht mehr.

C₂₁H₂₂O₃ (322.4) Ber. C 78.23 H 6.88 Gef. C 77.90 H 6.79

IR (KBr): 1850, 1615/cm (*Cyclopropenon*).

3. *Bis-[4-methoxy-2-methyl-phenyl]-cyclopropenon*: Zu einer Suspension von 10.8 g (80 mMol) *Aluminiumtrichlorid* in 24 ccm Schwefelkohlenstoff gab man langsam 7.2 g (40 mMol) *Tetrachlorcyclopropen* in 8 ccm Schwefelkohlenstoff. Nach 60 Min. tropfte man 9.8 g (80 mMol) *3-Methyl-anisol*³⁷⁾ in 8 ccm Schwefelkohlenstoff während 20 Min. unter Eiskühlung ein.

Nach 6 Stdn. Rühren bei 20° wurden 250 ccm Methylenchlorid zugegeben und durch Eintropfen von 200 ccm 2*n* HCl hydrolysiert. Die organische Phase extrahierte man in 4 Portionen mit insgesamt 200 ccm 75proz. Schwefelsäure. Die Schwefelsäureextrakte goß man in 400 ccm Wasser, wobei sich das Cyclopropenon als glaßgelbe Festsubstanz abschied. Es wurde in Methylenchlorid aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Solvens abgezogen: 3.10 g (26%) Rohprodukt, Schmp. 144–154°. Bei der SC über Kieselgel (Eluens Äther/Methylenchlorid 1:1) erhielt man nach wenig gelbem Vorlauf, der verworfen wurde, das farblose, DC-einheitliche *Cyclopropenon* vom Schmp. 158–160°, aus Isopropylalkohol gleicher Schmp.

C₁₉H₁₈O₃ (294.4) Ber. C 77.54 H 6.16 Gef. C 76.73 H 6.10

IR (KBr): 1855, 1600/cm (*Cyclopropenon*).

³⁷⁾ Darstellung nach Organikum, 5. Aufl., S. 186, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965.