

Cyclopropenonchemie, IX^{1a)}

Chemische und photoelektronenspektroskopische Eigenschaften von cyclopropylsubstituierten Cyclopropenonen

Eckehard V. Dehmlow*, Sigrid S. Dehmlow²⁾ und Freimut Marschner**)

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 13. April 1976

Bis(1-methylcyclopropyl)acetylen (**1a**) gibt mit verschiedenen Dichlorcarben-Reagenzien Gemische des acetylenischen Ketons **3a** und des Cyclopropenons **4a**, während Dicyclopropylacetylen (**1b**) neben den analog strukturierten Verbindungen **3b** und **4b** zusätzlich das Produkt **10** der Aufnahme von 2CCl_2 (Addition und formale Einschlebung in eine C–C-Bindung) liefert. Ähnlich gebaute aliphatische Alkine sind weniger reaktiv, nur mit dem CCl_2 -Reagens der Phasentransfer-Katalyse werden nennenswerte Umsetzungen zu **12a** und **b** sowie **13a** und **b** erreicht. — In seiner thermischen und Hydrolysebeständigkeit liegt das cyclopropylsubstituierte Cyclopropenon **4b** zwischen Diphenylcyclopropenon und dem sehr wenig reaktiven Di-*tert*-butylcyclopropenon. Dipolmomente und Basizitäten der Cyclopropenone werden zusammengefaßt; die cyclopropyltragenden Verbindungen sind die stärksten Basen.

Die Photoelektronenspektren einiger Cyclopropenone wurden gemessen, der Substituenteneinfluß auf die Ionisationspotentiale der n- und π -Elektronen wird diskutiert.

Cyclopropenone Chemistry, IX^{1a)}

Chemical and Photoelectron Spectroscopic Properties of Cyclopropyl-substituted Cyclopropenones

Bis(1-methylcyclopropyl)acetylene (**1a**) reacts with various dichlorocarbene reagents to give mixtures of acetylenic ketone **3a** and cyclopropenone **4a**, while dicyclopropylacetylene (**1b**) gives **10** in addition to **3b** and **4b**. **10** is formed by addition plus formal insertion into a C–C bond by 2 moles of CCl_2 . Aliphatic alkynes of structures similar to **1a** are much less reactive, only the dichlorocarbene of phase transfer catalysis leads to conversions to **12a** and **b**, and **13a** and **b**. — Cyclopropyl substituted cyclopropenone **4b** is thermally and hydrolytically more stable than diphenylcyclopropenone, though less so than di-*tert*-butylcyclopropenone. Dipol moments and basicities of cyclopropenones are tabulated. The compounds carrying cyclopropyl groups are the most basic ones.

Photoelectron spectra of some cyclopropenones were measured. The influence of substituents on the ionization potentials of n- and π -electrons is discussed.

*¹⁾ Photoelektronenspektroskopie.

^{1a)} VIII. Mitteil.: E. V. Dehmlow und J. Schönefeld, Zeitschr. Naturforsch., Teil B **30**, 824 (1975). —

^{1b)} VII. Mitteil.: E. V. Dehmlow, R. Zeisberg und S. S. Dehmlow, Org. Magn. Reson. **7**, 418 (1975).

²⁾ Auszug aus der Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1976.

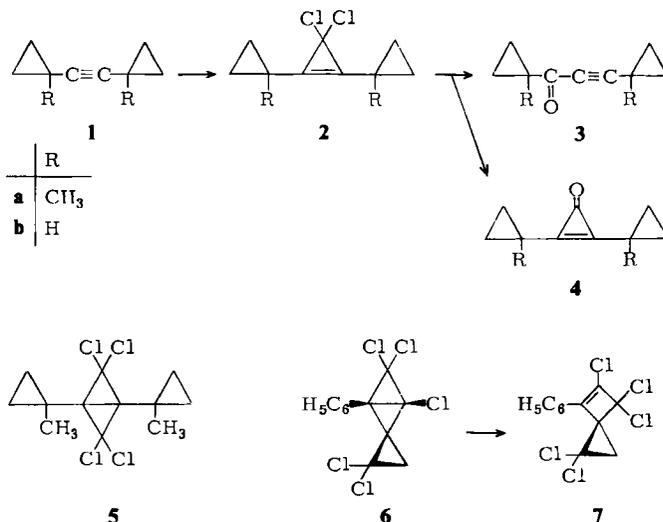
Die Delokalisierung der partiellen positiven Ladung eines Cyclopropenons durch Konjugation mit einem π -Elektronensystem bewirkt ein Absinken von Stabilität und Basizität des Cyclopropenons: Alkylsubstituierte Verbindungen sind stärkere Basen als Diphenylcyclopropenon³⁾. Zur näheren Charakterisierung dieser Systeme erschien die Einbeziehung von cyclopropyl-substituierten Cyclopropenonen wünschenswert. Derartige Verbindungen waren zu Beginn der vorliegenden Untersuchung²⁾ noch unbekannt; unterdessen haben Kerber und Mitarbeiter⁴⁾ eine vielstufige Synthese von Dicyclopropylcyclopropenon (**4b**) beschrieben.

Die von uns in früheren Arbeiten dieser Reihe angewandte Dihalogencarben-Addition an Alkine erschien uns wegen der Kürze und Einfachheit als Syntheseweg der Wahl. Zusätzlich bot sich dabei der Reaktivitätsvergleich der cyclopropylsubstituierten Acetylene mit normalen Alkinen an.

Die dargestellten Cyclopropenone wurden bereits in Beziehung zu anders substituierten Verbindungen ¹³C-spektroskopisch charakterisiert und diskutiert^{1b)}. Hier wird nun über die photoelektronenspektroskopische Untersuchung berichtet.

Dichlorcarben-Additionen

Bis(1-methylcyclopropyl)acetylen (**1a**) wurde mit folgenden drei Dichlorcarben-Reagenzien umgesetzt: Chloroform/konz. NaOH/Phasentransfer-Katalysator, Chloroform/Kalium-*tert*-butylat und Phenylquecksilber-bromdichlormethylid. In allen Fällen wird das zunächst gebildete Dichlorcyclopropen **2a** zu einem Gemisch von 1,3-Bis(1-methyl-



cyclopropyl)-2-propin-1-on (**3a**) und Cyclopropenon **4a** hydrolysiert (vgl. Lit.⁵⁾). Das phasentransfer-katalytische Verfahren lieferte trotz der im alkalischen Milieu begünstigten **3a**-Bildung (53%) die beste Ausbeute auch an **4a** (17%). In den unpolaren Fraktionen der

³⁾ Übersichten zur Cyclopropenonchemie: T. Eicher und J. L. Weber, Fortschr. Chem. Forsch. **57**, 1 (1975); K. T. Potts und J. S. Baum, Chem. Rev. **74**, 189 (1974).

⁴⁾ R. C. Kerber und C.-M. Hsu, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 3239 (1973).

⁵⁾ E. V. Dehmlow, Chem. Ber. **101**, 410 (1968).

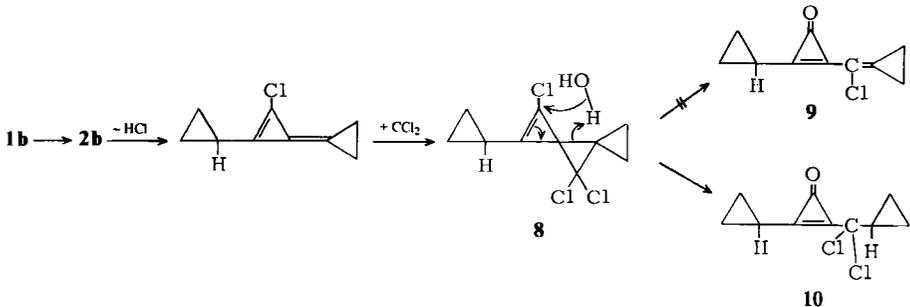
Chromatographie des Produktgemisches waren hochchlorierte Verbindungen enthalten, die trotz mehrfacher Versuche nicht in Substanz rein isoliert werden konnten. Nach Ausweis von Massen- und NMR-Spektren^{*)} ist das Auftreten eines Bisaddukts **5** von Dichlorcarben an die Dreifachbindung (sowie seiner Folge- und Zersetzungsprodukte) wahrscheinlich. Solche Tetrahalogenbicyclobutane sind bisher nie bei Dichlorcarben-Additionen, wohl aber beim Difluorcarben⁶⁾, isoliert worden. Zudem konnten wir kürzlich zeigen, daß sich das Bicyclobutanelement der Verbindung **6** bereits bei Raumtemperatur in **7** umlagert⁷⁾.

Dicyclopropylacetylen⁸⁾ (**1b**) erbrachte mit dem Seyferthschen Reagenz PhHgCBrCl_2 keine Cyclopropenonbildung. Vielmehr bewirkte die metallorganische Verbindung Verharzung. Mit Chloroform/Kalium-*tert*-butylat dagegen wurden das offenkettige **3b** und zwei Cyclopropenone erhalten, die mit Hilfe der präparativen Dünnschichtchromatographie getrennt wurden.

Durch IR-, NMR- und Massenspektroskopie sowie durch Datenvergleich mit den Angaben von Kerber und Mitarbeiter⁴⁾ erwies sich die flüssige Verbindung als **4b**. Das feste Cyclopropenon (Schmp. 122°C) hatte die Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$, es mußten also ursprünglich zwei CCl_2 -Einheiten aufgenommen worden sein. Nach dem früher von uns aufgeklärten Mechanismus solcher Reaktionen⁵⁾ mit formaler Einschlebung eines CCl_2 in eine C-C-Bindung durfte man zunächst die Bildung des Zwischenprodukts **8** erwarten. Normalerweise führt die Hydrolyse solcher Spiroverbindungen zu Cyclopropenonen, die eine chlortragende Doppelbindung in Nachbarstellung enthalten, hier **9** mit der Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClO}$. Da die gefundene Zusammensetzung um HCl größer ist, wurden drei Möglichkeiten in Betracht gezogen:

- HCl-Anlagerung an **9** unter Öffnung eines der Dreiringe
- HCl-Anlagerung an die aktivierte Doppelbindung von **9**
- Öffnung von **8** zu **10**.

Die gefundene Verbindung hatte im NMR-Spektrum nur Cyclopropylprotonen und kein UV-Maximum oberhalb von 213 nm. Damit scheiden alle Konstitutionen außer **10** aus. Die ungewöhnliche Richtung der Ringöffnung erklären wir damit, daß so die Bildung des gespannten Methylencyclopropans vermieden wird.



*) Molpeak 198 auf ^{35}Cl berechnet, zusätzliche Isotopenpeaks im erwarteten Verhältnis; das NMR-Spektrum [τ 8.74 (s), 8.55–9.22 (m)] zeigt intakte Cyclopropanringe an.

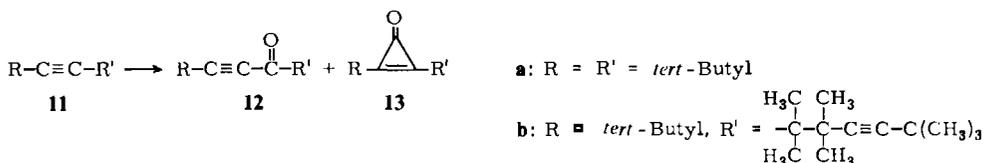
6) W. Mahler, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4600 (1962).

7) E. V. Dehmlow, Tetrahedron Lett. **1975**, 203.

8) G. Köbrich, Chem. Ber. **105**, 1689 (1972); G. Köbrich, D. Merkel und K. W. Thiem, ebenda **105**, 1683 (1972).

Zum Vergleich wurde das der Verbindung **1a** sterisch sehr ähnliche Di-*tert*-butylacetylen (**11a**) sowie **11b** mit Kalium-*tert*-butylat/Chloroform umgesetzt. Beide Verbindungen konnten so auch nicht in Spuren in Cyclopropenone umgewandelt werden. Ähnliche Beobachtungen über die starke sterische Hinderung in **11a** hatte *Ciabattoni* gemacht⁹⁾, der mit Natriumtrichloracetat als Dichlorcarben-Vorstufe extrem niedrige Ausbeuten an **13a** erhielt.

Erst das Dichlorcarben-Reagenz nach *Makosza*¹⁰⁾ (Chloroform, konzentrierte wäßrige Natronlauge, Benzyltriethylammoniumchlorid-Katalysator) ist so reaktiv, daß die Dreifachbindung angegriffen wird^{*)}. Phenylquecksilber-bromdichlormethylid ist hier ebenfalls als Carbenvorstufe anwendbar. Nach Chromatographie wurden **12a** und **13a** bzw. **12b** und **13b** erhalten.



Bei **11b** konnte nur die Addition an eine der Dreifachbindungen beobachtet werden. Für das acetylenische Keton **12b** kommt im Prinzip auch die Konstitution mit vertauschter Stellung von R und R' in Frage. Das NMR-Spektrum weist zwei fast identische *tert*-Butylsignale bei τ 8.78 und 8.80 und etwas stärker unterschiedene geminale Methylgruppensingulets (τ 8.62 und 8.70) auf. Nun liegt im 5,5-Dimethyl-3-hexin-2-on das Signal der *tert*-Butylgruppe bei τ 8.73¹¹⁾, während eine solche neben einem Carbonyl ein Signal bei τ 8.88¹²⁾, in **11b** aber bei 8.82 zeigt. **12a** hat Signale bei 8.87 ((CH₃)₃C-CO) und 8.70 ((CH₃)₃C-C≡C). Da in dem Addukt an **11b** alle Signale bei τ 8.80' oder niedrigerem Feld liegen, ist die Konstitution **12b** wahrscheinlicher.

Die endgültige Entscheidung fällt durch das Massenspektrum: Es zeigt neben M⁺ (*m/e* 274; 3%) und M⁺ + 1 (2%) zunächst die trivialen Fragmente 259 = M⁺ - CH₃ (22%) und M⁺ - *tert*-Butyl (8%). Wichtig dagegen ist die McLafferty-Spaltung von M⁺ zum base peak 152. Eine zweite McLafferty-Spaltung vom erwähnten Bruchstück 259 ebenfalls nach *m/e* 152 wird durch eine metastabile Spitze *m* = 89 untermauert. Das Ion der Masse 152 seinerseits verliert eine Methylgruppe zu 137 (28%; metastabiler peak *m** = 123 vorhanden). Dieser geht unter Verlust von C₃H₄O in 81 (67%) über. Eine weitere Zerfallskette ist M⁺ → 123 (67%) → 81, worin 123 → 81 durch den metastabilen peak *m** = 53 belegt wird. Ein dritter Weg zu 81 kommt vom Bruchstück 109 (11%) durch CO-Verlust. 109 ist aber durch α -Spaltung aus M⁺ hervorgegangen. Strukturentscheidend

^{*)} Die erhöhte Reaktivität dieses Verfahrens bei gleichbleibender Selektivität hat zwei Ursachen: Erstens sind in der organischen Phase kaum Nucleophile vorhanden, die Konkurrenzreaktionen eingehen können, und zweitens bleibt das Reagenz als an der Phasengrenzfläche verankertes Ionenpaar bei Raumtemperatur in Abwesenheit von Carbenakzeptoren über lange Zeiträume stabil, während beispielsweise KOC(CH₃)₃/HCCl₃ momentan abreagiert (*E. V. Dehmlo*, *M. Lissel* und *J. Heider*, *Tetrahedron* **32**, (1976), im Druck).

⁹⁾ *J. Ciabattoni* und *E. C. Nathan III*, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 4766 (1969).

¹⁰⁾ *M. Makosza* und *W. Wawrzyniewicz*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4659.

¹¹⁾ *J. W. Wilson* und *V. S. Stubblefield*, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 3423 (1968).

¹²⁾ *L. M. Jackman* und *S. Sternhall*, *Applications of NMR-Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2nd. Ed. S. 164, Pergamon Press 1969.

In 76proz. Ausbeute fand sich die 2,3-Bis(1-methylcyclopropyl)acrylsäure. Mit 2 N ethanolischer KOH wurde erst nach mehrstündigem Kochen ein langsamer Rückgang der Cyclopropenonbanden beobachtet, nach *Breslow* und Mitarbeitern wird Diphenylcyclopropenon von 0.1 N alkoholischer NaOH in wenigen Minuten bei 50°C gespalten¹³⁾.

Somit gilt sowohl für die thermische Stabilität als auch für die Beständigkeit gegen Basenangriff folgende Reihenfolge: Di-*tert*-butylcyclopropenon > Bis(1-methylcyclopropyl)cyclopropenon > Diphenylcyclopropenon.

Unter Lewis-Säure-Katalyse neigt **4a** auch nicht zu Umlagerungen. Drastische Bedingungen bringen dabei Verharzungen.

Basizitäten und Dipolmomente

Die Basizitäten verschiedener Cyclopropenone werden in der Literatur meist in der Weise verglichen, daß die Änderung der relativen chemischen Verschiebungen typischer NMR-Signale in Wasser/Schwefelsäure-Gemischen gegenüber Tetramethylammoniumchlorid als innerem Standard gegen die Aciditätsfunktion H_0 aufgetragen wird. In günstigen Fällen zeigt sich der Halbprotonierungspunkt als Wendepunkt der erhaltenen Kurve. Oftmals verhalten sich die Cyclopropenone jedoch nicht als echte *Hammett*-Basen, es ergeben sich gekrümmte Kurven ohne klaren Umschlagpunkt, weil innerer Standard und Probe unterschiedlich durch das Medium beeinflußt werden³⁾. Bei Dicyclopropylcyclopropenon (**4b**) beobachteten *Kerber* und Mitarbeiter⁴⁾, daß die α -Protonen sich anders als die β -Protonen verschoben. Nur letztere erlaubten die Beobachtung eines brauchbaren Umschlagpunktes. Wir haben die H_0 -Werte der Halbprotonierungspunkte von Bis(1-methylcyclopropyl)cyclopropenon (**4a**), Di-*tert*-butylcyclopropenon (**13a**) und Methyl(phenyl)cyclopropenon bestimmt. Für die Methylprotonen von **4a** ergibt sich eine gute Kurve mit Umschlagpunkt $H_0 - 1.6$, die zugehörigen Cyclopropylketone zeigen einen weniger ausgeprägten Wendepunkt im gleichen Bereich. Leider ist die Situation bei **13a** noch unglücklicher, man erhält eine monoton abfallende Kurve ohne Wendepunkt. Methyl(phenyl)cyclopropenon gibt einen normalen Umschlag bei -2.2 .

Die bekannten Basizitätsmeßwerte sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Ein qualitatives Maß für die Basizität findet man zusätzlich im R_f -Wert an Dünnschichtplatten aus Kieselgel. Ein Vergleich dieser Art setzt voraus, daß die Basizität die vorherrschende, adsorptionsbestimmende Eigenschaft ist, während andere Substituenteneffekte als konstant angenommen werden. Es ergibt sich so folgende Reihe der steigenden Basizitäten, die nun auch Di-*tert*-butylcyclopropenon (**13a**) enthält: Diphenyl- < Di-n-propyl- < Di-*tert*-butyl- < Bis(1-methylcyclopropyl)- < Dicyclopropylcyclopropenon.

Man sollte annehmen, daß die Verbindungen umso basischer sind, je besser die positive Ladung der protonierten Form durch die Substituenten stabilisiert wird. Hier, wie auch bei den Cyclopropenyliumkationen⁴⁾ findet man die Reihenfolge Cyclopropyl > Alkyl > Phenyl. *Kerber* hat Literaturhinweise für das Argument gesammelt, daß Phenyl ganz allgemein dem Alkylrest in der Stabilisierung eines Carboniumions *relativ zu einer ungeladenen, im Gleichgewicht befindlichen Spezies* unterlegen ist⁴⁾. Für stabile Carbokationen ist andererseits aus ¹H- und ¹³C-NMR-Messungen jetzt ganz sicher, daß die Reihe der

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

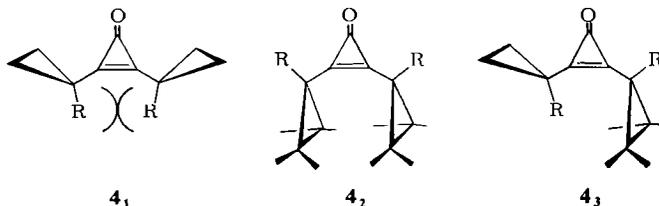
Ladungsdelokalisierung Cyclopropyl \geq C₆H₅ > CH₃ ist ¹⁷⁾, wobei eine starke Abhängigkeit von der Orientierung des Dreirings auftritt.

Tab. 1. H_0 -Wert der Halbprotonierung und Dipolmomente [in Debye] von Cyclopropenonen

Cyclopropenon	H_0 -Wert	μ	Verfasser
unsubstituiert	-5.2	4.39	Breslow et al. ^{14, 18)}
Methyl-	-3.5 ^{a)}		Breslow et al. ¹⁵⁾
Diphenyl-	-2.5	5.08	Breslow et al. ¹³⁾
	-2.3	5.05	Kerber et al. ⁴⁾
Dimethyl-	-2.3 ^{a)}		Breslow et al. ¹⁵⁾
2-Methyl-3-phenyl-	-2.2		diese Arbeit
Di-n-propyl-	-1.9	4.78	Breslow et al. ¹⁶⁾
Di- <i>tert</i> -butyl- (13a)	\approx -1.8	4.70	diese Arbeit
Bis(1-methylcyclopropyl)- (4a)	-1.6	4.93	diese Arbeit
Dicyclopropyl- (4b)	-1.2	4.58	Kerber et al. ⁴⁾

^{a)} Bei einer alternativen Meßmethode (Methyl- und Dimethylcyclopropenon jeweils als innerer Standard für die andere Verbindung) finden die Autoren -5.0 bzw. -1.5 für die beiden Verbindungen ¹⁵⁾.

Tab. 1 zeigt weiterhin die Dipolmomente der Cyclopropenone. Man erkennt, daß dieses bei **4a** höher liegt als in der offenkettigen Analogverbindung **13a**, was eine stärkere Ladungsdelokalisierung anzeigt und sich in der höheren Basizität von **4a** niederschlägt. Vergleicht man nun **4a** und **4b**, so sollte oberflächlich betrachtet die zusätzliche Methylgruppe in **4a** ebenfalls eine relativ zu **4b** erhöhte Stabilisierung einer positiven Ladung bewirken. Jedoch wird bekanntermaßen der stabilisierende Einfluß eines Cyclopropanringes auf ein Carbokation stark von seiner räumlichen Orientierung beeinflusst. Folgende 3 Konformeren von **4** weisen die elektronisch günstige „bisected“ Anordnung auf:



Konformation **4₂** ist sterisch ungünstig. Aus dem relativ niedrigen Dipolmoment (verglichen etwa mit dem von Di-n-propylcyclopropenon) schließen Kerber und Mitarbeiter ⁴⁾ auf das Vorherrschen von Konformation **4₁** bei **4b** (R = H). In Verbindung **4a** (R = CH₃) wird nun Stellung **4₁** ebenfalls räumlich überfüllt, so daß Konformation **4₃** am wichtigsten

¹⁴⁾ R. Breslow und M. Oda, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 4787 (1972).

¹⁵⁾ R. Breslow und L. J. Altman, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 504 (1966).

¹⁶⁾ R. Breslow, L. J. Altman, A. Krebs, E. Mohacsi, I. Murata, R. A. Peterson und J. Posner, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1326 (1965).

¹⁷⁾ H. Volz, J.-H. Shin und J.-H. Streicher, Tetrahedron Lett. **1975**, 1297; G. A. Olah und R. J. Spear, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 1539 (1975).

¹⁸⁾ R. C. Benson, W. H. Flygare, M. Oda und R. Breslow, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 2772 (1973).

sein sollte. In dieser Position sind die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladung weiter auseinander gerückt, so daß ein erhöhtes Dipolmoment selbst dann auftreten kann, wenn eine etwas geringere Ladungsdelokalisierung vorhanden ist. Wir nehmen an, daß diese weniger symmetrische Anordnung **4₃** für die unerwarteterweise etwas geringere Basisität von **4a** gegenüber **4b** verantwortlich ist.

Photoelektronenspektroskopische Diskussion des Substituenteneinflusses

(F. Marschner)

Zur Diskussion von Substituenteneinflüssen auf die Elektronenstruktur von Cyclopropenonen eignen sich in besonderer Weise die photoelektronenspektroskopisch gemessenen vertikalen Ionisationspotentiale $I_{v,i}$ (s. Tab. 2). Die Zuordnung der charakteristischen $I_{v,1}$ - und $I_{v,2}$ -Werte wird durch den Vergleich mit korrespondierenden Meßdaten entsprechender Bezugsverbindungen sowie mit quantenchemisch berechneten Werten gestützt²¹⁾. Danach ist $I_{v,1}$ einer Ionisation der n-Elektronenpaare am Sauerstoffatom, $I_{v,2}$ einer Ionisation von π -Elektronen des $b_1(\pi)$ -MO's, das hauptsächlich in der C=C-Bindung lokalisiert ist, zuzuordnen.

Tab. 2. Die ersten beiden vertikalen Ionisationspotentiale $I_{v,i}$ von Cyclopropenonen

Zuordnung ^{a)}	$I_{v,1}$ [eV] $b_2(n)$	$I_{v,2}$ [eV] $b_1(\pi)$	$I_{v,2} - I_{v,1}$ [eV]
Cyclopropenon unsubstituiert	9.57 ^{b)}	11.19 ^{b)}	1.62
Di- <i>tert</i> -butyl- (13a)	8.36 ^{b)} 8.23	9.67 ^{b)} 9.61	1.31 1.38
Dicyclopropyl- (4b)	8.55	9.15	0.60
Bis(1-methylcyclopropyl)- (4a)	8.44	9.04	0.60
2-Methyl-3-phenyl-	8.64	9.11	0.47
Diphenyl-	8.47	8.65	0.18
Bis(<i>m</i> -bromphenyl)-	(8.51) ^{c)}	(8.51) ^{c)}	0
Bis(dimethylamino)-	8.39 ^{d)}	7.43 ^{d)}	-0.96

^{a)} Irreduzible Darstellung der MO's in Punktgruppe C_{2v} .

^{b)} Lit.²¹⁾.

^{c)} Werte unsicher, da Substanz thermisch instabil.

^{d)} Lit.²⁴⁾.

Da die n-Orbitale am O-Atom weitestgehend im σ -Elektronengerüst delokalisiert sind, werden sie durch Substituenten hyperkonjugativ destabilisiert. Tatsächlich zeigt der Vergleich in Tab. 2, daß $I_{v,1}$ in der Substituentenreihe H \ll Cyclopropyl < *m*-Bromphenyl < Phenyl < Methylcyclopropyl < *tert*-Butyl sinkt.

¹⁹⁾ S. S. Dehmlow und E. V. Dehmlow, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 1753.

²⁰⁾ G. F. Hennion und T. F. Banigan Jr., J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1202 (1946).

²¹⁾ W. Schäfer und A. Schweig, Tetrahedron Lett. **1974**, 1213.

²²⁾ P. Maschet, D. Grosjeau, G. Mouvier und J. Dubois, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **2**, 225 (1973).

²³⁾ T. Kobayashi, K. Yokota und S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Japan **48**, 412 (1975).

²⁴⁾ T. Kobayashi, S. Nagakura, Z. Yoshida, H. Konishi und H. Ogoshi, Chem. Lett. **1974**, 445.

Die Substituenten beeinflussen ebenfalls die induktiven und konjugativen π -Wechselwirkungen zwischen den C=C- und C=O-Teilsystemen. Der Vergleich von **13a** ($I_{v,2} = 9.67$ [eV]) und *cis*-1,2-Di-*tert*-butylethen ($I_{v,(\pi)} = 8.69$ [eV]²²⁾ zeigt, daß die stabilisierenden Effekte dominieren ($\Delta I_v = 8.69 - 9.67 = -0.98$ [eV]; vgl. Lit.²¹⁾).

Bei Phenyl-Substitution machen sich jedoch auch die destabilisierenden konjugativen Effekte infolge einer Änderung der Wechselwirkung zwischen den π -MO's der C=C- bzw. C=O-Doppelbindung bemerkbar. Der Vergleich von *cis*-Diphenylethen ($I_{v,(\pi)} = 8.17$ [eV])²³⁾ mit Diphenylcyclopropenon ($I_{v,2} = 8.65$ [eV]) zeigt, daß durch den Phenylsubstituenten die C=C/C=O-Wechselwirkung ($\Delta I_v = 8.17 - 8.65 = -0.48$ [eV]) um die Hälfte gegenüber *tert*-Butyl ($\Delta I_v = -0.98$ [eV]) reduziert wird^{*)}.

In der Reihe *tert*-Butyl < Cyclopropyl < Methylcyclopropyl < Phenyl < *m*-Bromphenyl steigt die Summe von induktiven und mesomeren Substituenteneffekten. Da der Einfluß auf die π -Elektronen dominiert, verringert sich der Abstand zwischen $I_{v,1}$ und $I_{v,2}$ (s. Tab. 2), so daß bei Bis(*m*-bromphenyl)cyclopropenon die beiden ersten PE-Banden nicht mehr getrennt werden können^{**)}. Wie oben gezeigt sinkt die thermische Stabilität in der gleiche Reihenfolge (*tert*-Butyl- > Methylcyclopropyl > Phenyl).

Die Arbeit wurde in dankenswerterweise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Wir danken Frau Dr. Faass für die Mithilfe bei der Gaschromatographie und den Analysen, Frau Dr. Jutz für die Messung der Dipolmomente und PE-Spektren. F. M. dankt Prof. Dr. H. Goetz für seine Förderung.

Experimenteller Teil

Die Siedepunkte sind Luftbadtemperaturen einer Kugelrohrdestillationsapparatur. – Photoelektronenspektren: Gerät PS 16 der Fa. Perkin-Elmer. Die einzelnen I_v 's wurden als Mittelwert von jeweils 10 Einzelmessungen bestimmt, wobei vor und nach jeder Messung die Kalibrierung mit einem Ar/Xe-Gemisch überprüft wurde. Genauigkeit: ± 0.03 [eV]. – NMR-Spektren (in CCl₄ oder CDCl₃): Varian Geräte A 60 bzw. HA 100. – Dipolmomente: nach dem LeFevre-Verfahren in Benzol bei 20°C mit dem Dipolmeter der Fa. W. T. W., Weilheim.

Umsetzung von Bis(1-methylcyclopropyl)acetylen (**1a**)¹⁹⁾ mit Dichlorcarben-Reagenzien

a) 13 g **1a** wurden mit 100 g festem Kalium-*tert*-butylat in 250 ml absol. Benzol unter Eiskühlung gerührt, während unter Stickstoff 100 g Chloroform in 150 ml Benzol innerhalb von 2 h langsam zugegeben wurden. Es wurde über Nacht nachgerührt, in Eiswasser gegossen, getrennt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Na₂SO₄ getrocknet, eingeeengt und an Kieselgel mit Petrolether (50–70°C)/Ether chromatographiert. Mit Petrolether kamen unumgesetztes **1a** sowie die im allgemeinen Teil erwähnte, nicht rein erhaltene Substanz C₁₂H₁₄Cl₄ von der Säule. 20% Ether/Petrolether eluierte 5.47 g (35%) 1,3-Bis(1-methylcyclopropyl)-2-propin-1-on (**3a**), Sdp. 70–75°C/0.2 Torr.

IR: 3080, 2940, 2210, 1655, 1460, 1380, 1015, 920 cm⁻¹. – NMR: τ 8.68 (s, 3H), 8.73 (s, 3H), 8.64–8.78 (m, 2H), 8.88–9.03 (m, 2H), 9.22–9.42 (m, 4H).

^{*)} Zu einer Untersuchung der Wechselwirkungen C=C/SO₂ in Thiirendioxiden in Abhängigkeit von Substituenten vgl. C. Müller, A. Schweig und H. Vermeer, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 982 (1975).

^{***)} Für die letzte Verbindung der Tab. 2 (Bis(dimethylamino)cyclopropenon) wird sogar die Sequenz $b_1(\pi)$ vor $b_2(n)$ gefunden²⁴⁾.

Mit Ether/Petrolether (1:1) wurde *Bis(1-methylcyclopropyl)cyclopropenon* (**4a**) eluiert. Ausb. 1.82 g (12%), Schmp. 85°C (aus Ether/Petrolether). — IR: 3080, 3020, 1870, 1850, 1640, 1380, 1150, 1030, 870 cm^{-1} . — NMR: τ 8.60 (s, 6H), 8.63–8.87 (m, 4H), 9.03–9.27 (m, 4H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ (162.2) Ber. C 81.44 H 8.90

3a: Gef. C 81.03 H 8.66

4a: Gef. C 81.50 H 8.78

b) 5 g **1a** wurden in 50 ml CHCl_3 mit 0.5 g Benzyltriethylammoniumchlorid versetzt und mit 30 g 50proz. Natronlauge im Eisbad über Nacht gerührt. Man verdünnte sodann mit viel Wasser, trennte, extrahierte mit Chloroform nach, trocknete und zog ab. Bei 90°C/80 Torr wurden 2.1 g unreines **1a** wiedergewonnen. Die restliche Menge (4.2 g) wurde in 20 ml CCl_4 gelöst. Diese Lösung wurde zehnmal mit je 25 ml H_2SO_4 /Wasser (1:1, v/v) ausgezogen. Neutralisation und Rückextraktion in CH_2Cl_2 lieferte so 1.02 g (17%) des Cyclopropenons **4a**. Die CCl_4 -Phase ergab nach Chromatographie w. o. 3.14 g (53%) **3a**.

c) 1 g **1a** in 15 ml absol. Benzol wurde mit 3.1 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Hg-CBrCl}_2$ über Nacht unter N_2 gekocht. Nach dem Erkalten wurde vom $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgBr}$ abfiltriert und mit 20 ml Wasser geschüttelt. Es wurde getrennt, mit Ether nachextrahiert, getrocknet, abgezogen und **4a** w. o. aus CCl_4 -Lösung mit Säure extrahiert. Ausb. 86 mg (7.2%).

Umsetzung von Dicyclopropylacetylen (1b) mit Dichlorcarben

3.5 g **1b** wurden w. o. mit 35 g Kalium-*tert*-butylat, in 180 ml Benzol aufgeschlämmt, mit 35 g CHCl_3 in 50 ml Benzol umgesetzt. Chromatographie an Kieselgel ergab mit 5% Ether/Petrolether 1.38 g unumgesetztes **1b**, mit 10% Ether/Petrolether 1.22 g (28%) *1,3-Dicyclopropyl-2-propin-1-on* (**3b**), Sdp. 95°C/0.4 Torr. Zur Analyse wurde präparativ gaschromatographisch nachgereinigt.

IR: 3100, 3020, 2205, 1660, 1380, 1265, 1215, 1170, 1081, 950 cm^{-1} . — NMR: τ 7.84–8.27 (m, 1H); 8.45–9.28 (m, 9H).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ (134.2) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.64 H 7.39

Reiner Ether eluierte 2.25 g eines Gemisches zweier Cyclopropenone. Diese wurden mit Ether als Laufmittel präparativ dünnenschichtchromatographisch getrennt:

Dicyclopropylcyclopropenon (**4b**) (vgl. Lit.⁴⁾), Sdp. 98–103°C/0.4 Torr, Ausb. 0.66 g (15%). — IR: 3000, 1850, 1620, 1425, 1380, 1315, 1280, 1180, 1095, 1080, 1065, 1030, 975, 915, 820 cm^{-1} . — NMR: τ 7.99–8.24 (m, 2H), 8.72–8.94 (m, 8H). — MS: m/e 134 (M^+ , $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$).

3-Cyclopropyl-2-[dichlor(cyclopropyl)methyl]cyclopropenon (**10**), Schmp. 122°C (aus Ether/Petrolether), Ausb. 0.65 g (9.2%). — IR: 3080, 3000, 1860, 1640, 1430, 1385, 1305, 1220, 1040, 980, 960, 940 cm^{-1} . — NMR: τ 8.20–8.46 (m, 1H), 8.70–8.90 (m, 3H), 8.97–9.14 (m, 2H), 9.16–9.36 (m, 4H). — MS: m/e 216 (5%, M^+ , Cl_2 enthalten), 201 (1%, M^+ – CH_3), 188 (2%), 181 (51%, $\text{M} - \text{Cl}$), 173 (10%), 153 (63%, M^+ – $\text{CO} - \text{Cl}$), 125 (100%), 117 (90%), 115 (90%), 103 (55%), 91 (91%), 89 (61%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$ (207.1) Ber. C 55.32 H 4.65 Gef. C 55.42 H 4.76

*Umsetzung von Di-*tert*-butylacetylen (11a)²⁰⁾ mit Dichlorcarben*

a) 1.8 g **11a** wurden in 17 g CHCl_3 mit 0.2 g Benzyltriethylammoniumchlorid und 11 g 50proz. Natronlauge wie oben beschrieben umgesetzt und chromatographisch aufgearbeitet. 5% Ether/Petrolether eluierte 0.66 g (33%) *2,2,6,6-Tetramethyl-3-heptin-5-on* (**12a**), Sdp. 100°C/20 Torr. — IR: 2970, 2200, 1670, 1480, 1370, 1280, 1120, 900 cm^{-1} . — NMR: τ 8.87 (s), 8.70 (s).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ (166.3) Ber. C 79.34 H 10.98 Gef. C 79.16 H 10.90

Ether/Petrolether (1:1) eluierte 0.14 g (6.5%) *Di-*tert*-butylcyclopropenon* (**13a**), Schmp. 61°C (vgl. Lit.⁹⁾).

b) Bei der Umsetzung von 1 g **11a** mit 3,5 g $C_6H_5-Hg-CBrCl_2$ und anschließendem Schütteln mit Wasser wurden 0,17 g (14%) **13a** erhalten.

Umsetzung von 2,2,5,5,6,6,9,9-Octamethyl-3,7-decadiin (11b) mit Dichlorcarben

a) Nach analoger phasentransfer-katalytischer Umsetzung und Chromatographie entstanden aus 5 g **11b**: Nach Elution mit 10% Ether/Petrolether 1,39 g (25%) 2,2,6,6,7,7,10,10-Octamethyl-3,8-undecadiin-5-on (**12b**), Schmp. 80°C (aus Methanol). — IR: 2980, 2220, 1670, 1470, 1450, 1360, 1270, 1140, 1100 cm^{-1} . — NMR: τ 8,62 (s, 6H), 8,70 (s, 6H), 8,78 (s, 9H), 8,80 (s, 9H).

Mit Ether wurde 1-tert-Butyl-2-(1,1,2,2,5,5-hexamethyl-3-hexinyl)cyclopropon (**13b**), Schmp. 71°C (aus Ether/Petrolether) eluiert. Ausb. 0,36 g (6,5%). — IR: 1860, 1640 cm^{-1} .

$C_{19}H_{30}O$ (274,4) Ber. C 83,15 H 11,02

12b: Gef. C 82,80 H 11,26

13b: Gef. C 82,86 H 11,13

b) Bei der Umsetzung von 1 g **11b** mit 2,2 g $C_6H_5-Hg-CBrCl_2$ wurden 0,57 g (47%) **13b** erhalten.

Die *Basizitätsbestimmungen* erfolgten durch Messung der chemischen Verschiebungen, relativ zu Tetramethylammoniumchlorid als innerem Standard, in verschiedenen konzentrierten wäßrigen Schwefelsäuren bekannten H_0 -Werts nach dem Literaturverfahren⁴⁾.

Alkalische Hydrolyse von Bis(1-methylcyclopropyl)acetylen (1a): 320 mg **1a** wurden in 10 ml 25proz. Natronlauge 2 h gekocht. Es wurde in Wasser gegossen und zweimal ausgeethert. Trocknen und Abziehen des Etherextrakts lieferte 32 mg unverändertes **1a**. Die wäßr. Phase wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und mit CH_2Cl_2 zweimal extrahiert. Abziehen nach Trocknen hinterließ 270 mg (76%) krist. 2,3-Bis(1-methylcyclopropyl)acrylsäure, Schmp. 104°C (aus Petrolether). — IR: breit 3400–2400, 1680, 1620, 1277, 1020, 944 cm^{-1} . — NMR: τ 3,28 (s, 1H), 8,62 (s, 3H), 8,70 (s, 3H), 9,15–9,45 (m, 8H). — MS: M^+ 180, 165 ($M - CH_3$), 162, 147, 125, 119, 107, 105, 93, 91 (base peak), 81, 79, 77, 55.

$C_{11}H_{16}O_2$ (180,2) Ber. C 73,30 H 8,95 Gef. C 72,90 H 8,99

[156/76]