

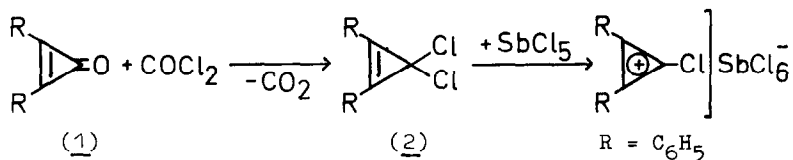
NEUE CYCLOPROPENYLIUMSALZE

Baldur Föhlisch und Peter Bürgle

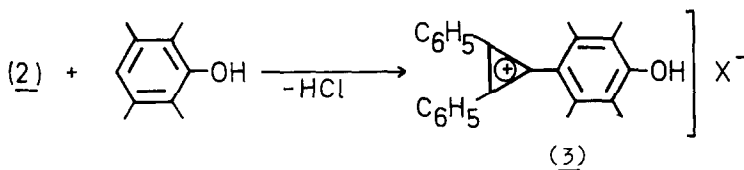
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
 Stuttgart

(Received 12 June 1965)

Diphenylcyclopropenon (1) setzt sich mit Phosgen bereits bei 0 - 20°C in praktisch quantitativer Ausbeute zu 3,3-Dichlor-1,2-diphenylcyclopropen (2), Fp. 112-115°C (Zers.) um ¹. Aus (2) und SbCl₅ in Methylenchlorid bildet sich Chlor-diphenylcyclopropenylium-hexachloroantimonat, Zers. >230°C.



Erwärmt man (2) in inerten Lösungsmitteln, wie Methylenchlorid oder Benzol, mit Phenolen, so entstehen unter HCl-Entwicklung in guten Ausbeuten Hydroxyaryl-cyclopropenyliumsalze (3)(X = Cl), die als Perchlorate (X = ClO₄) leicht isoliert werden können.



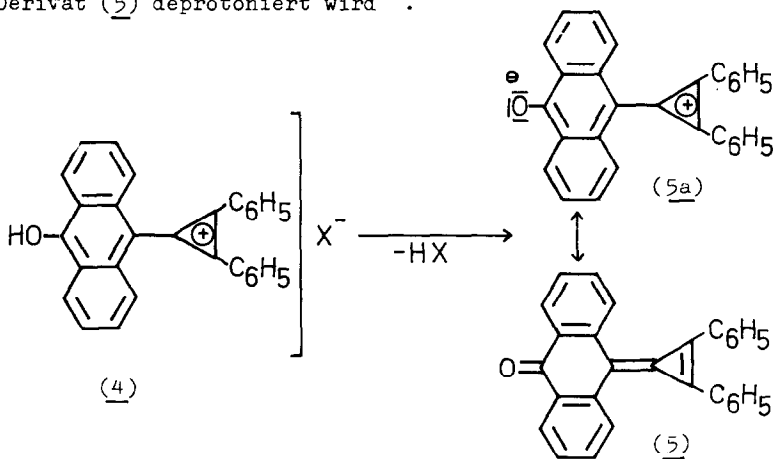
TABELLE

Hydroxyaryl-cyclopropenylum-perchlorate (3) aus (2) und Phenolen

Phenol	Zers.-Punkt ² von (3)	λ_{\max} [m μ] (log ϵ) ⁺
(3a) Phenol	211-214°C ³	340 (4,64)
(3b) 2.6-Dimethylphenol	217-225°C	348 (4,71)
(3c) 2.6-Diäthylphenol	194-198°C	347 (4,61)
(3d) Resorcin	235-240°C	353 (4,58)
(3e) 1-Naphthol	235-240°C	397 (4,54)
(3f) 2-Naphthol	186-189°C	382 (4,23), 395 (4,23)

+) längstwellige Absorptionsbande in Acetonitril/HClO₄

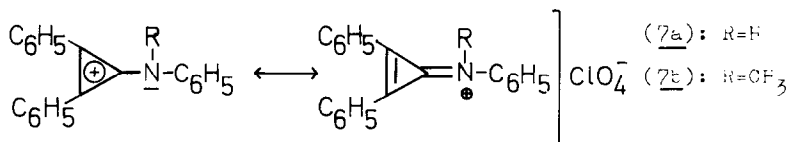
Die Umsetzung von (2) mit Anthon führt in 85 % Ausbeute zum Cyclopropenylum-salz (4) (X = BF₄), Zers.-Punkt 200°C, welches durch Triäthylamin in Acetonitril zum Methylen-cyclopropen-Derivat (5) deprotoniert wird⁴.



(5) bildet rote Kristalle vom Zers.-Punkt 225°C , λ_{max} (in Chloroform) $270 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,59$), 338 ($4,06$), 351 ($4,06$), 450 ($4,42$). Das IR-Spektrum (in Chloroform) zeigt charakteristische Banden bei 1820 cm^{-1} (Cyclopropen) und 1630 cm^{-1} (Carbonylgruppe). Sein Dipolmoment, gemessen in Chloroform, beträgt $9,4 \text{ D}$ und beweist, zusammen mit der niederen $\text{C}=\text{O}$ -Frequenz, den relativ großen Anteil der polaren Grenzformel (5a). (5) ist mit dem von uns früher beschriebenen Umsetzungsprodukt von Diphenylcyclopropenylium-perchlorat und Anthron⁵ nicht identisch, so daß die Strukturformel der letzteren Verbindung revidiert werden muß.

Mittels Triäthylloxoniumfluoborat läßt sich (1) in das Äthoxydiphenylcyclopropenylium-fluoborat (6), Zers.-Punkt 152°C überführen⁶. Die Umsetzung von (6) mit Anthron führt ebenfalls zu (4) ($\text{X} = \text{BF}_4$) bzw. (5).

Aus (6) und N,N-Dimethylanilin erhält man Diphenyl-p-dimethylaminophenylcyclopropenylium-fluoborat, Zers.-Punkt 228°C , λ_{max} (in Chloroform) $260 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,34$), 285 ($4,34$), 300 ($4,29$), 373 ($4,41$), 410 ($4,79$). (2) hingegen konnte mit Dimethylanilin nicht zur Reaktion gebracht werden; mit Anilin und N-Methylanilin reagiert (2) unter N-Substitution zu (7a), Zers.-Punkt $247\text{--}257^{\circ}\text{C}$, λ_{max} (in Acetonitril) $309 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,31$) bzw. (7b), Zers.-Punkt $230\text{--}233^{\circ}\text{C}$, λ_{max} $313 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,33$). Beide Verbindungen zeigen im IR-Spektrum eine intensive Bande bei 1900 cm^{-1} .



LITERATUR

- 1 Die Reaktion läßt sich auch mit Oxalylchlorid durchführen. S.W. Tobey und R. West beschrieben kürzlich die Darstellung von (2) aus (1) mittels Thionylchlorid (J. Amer. chem. Soc. 86, 4215 (1964)).
- 2 Die Zersetzungspunkte der aufgeführten Verbindungen sind nicht gut reproduzierbar. Zur Charakterisierung dienen besser die spektralen Daten. Alle Verbindungen gaben befriedigende Analysen.
- 3 (3a) (X = Br) wurde von A.S. Kende (J. Amer. chem. Soc. 85, 1832 (1963)) auf anderem Wege synthetisiert.
- 4 Analog läßt sich (3b) in ein Chinocyclopropen überführen, das jedoch nicht analysenrein erhalten werden konnte.
- 5 B. Föhlisch und P. Bürgle, Angew. Chem. 76, 784 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 699 (1964)
- 6 Die Darstellung von (6) wurde jüngst auch von R. Ereslow und Mitarbeitern beschrieben (J. Amer. chem. Soc. 87, 1320 (1965))