

EINE UNGEWÖHNLICHE FORMALE EINSCHIEBUNG VON DICHLORCARBEN
IN EINE KOHLENSTOFF-KOHLENSTOFF-BINDUNG

Eckehard V. Dehmlow

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
Berlin

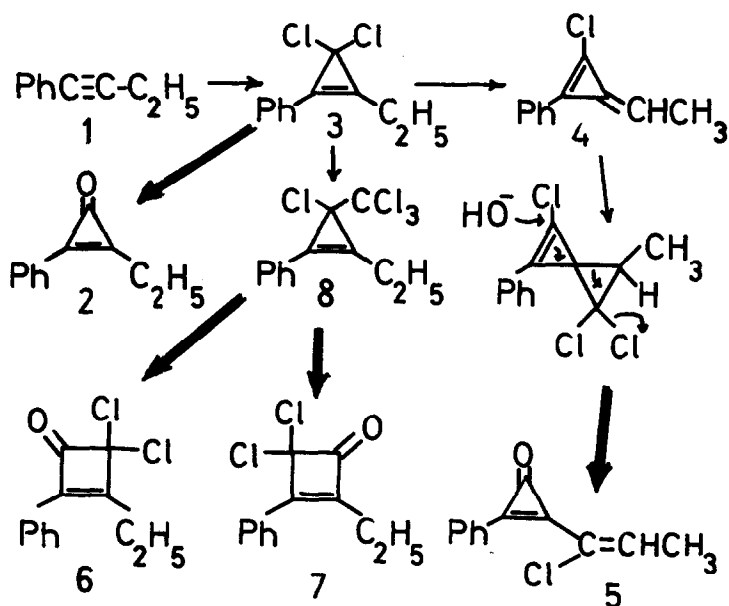
(Received 11 September 1965)

In Fortsetzung der Arbeiten über Darstellung und chemisches Verhalten von Cyclopropenonen¹⁾ wurde die Reaktion zwischen 1-Phenylbutin-(1) (1) und Kalium-tert.butylat/Chloroform untersucht. Statt des erwarteten 1-Äthyl-2-phenylcyclopropenons (2) wurde nach Hydrolyse mit Wasser ein Cyclopropenon(5) isoliert, dessen Summenformel auf Addition einer weiteren Dichlorcarbeneinheit und Abspaltung von HCl schließen ließ. Die nähere Untersuchung zeigte, daß (5) 1-[1'-Chlorpropen-(1')-yl]-2-phenylcyclopropenon ist, das Produkt einer formalen Einschlebung von Dichlorcarben in eine C-C-Bindung.

Die Struktur von (5) (F. 119,5 - 120,5° aus Äther) folgt aus der Analyse (C 70.42, H 4.35, Cl 17.28; ber. für C₁₂H₉ClO C 70.41, H 4.44, Cl 17.33), dem IR-Spektrum (Cyclopropenonbanden bei 1855 und 1650, ferner 1620 cm⁻¹), dem NMR-Spektrum (Dublett bei 7.95 τ [3, J=7 Hz], olefinisches Quartett bei 3.04 τ [1, J=7], Aromatenmultipletts um 2.54 τ [3] und 2.08 τ [2]) und dem UV-Spektrum (291 m μ [ϵ = 35500], 305 m μ [ϵ = 24700], Schulter 282 m μ [ϵ = 32400] in Äther). (5) ist bestän-

dig gegen konzentrierte Salpetersäure bei Zimmertemperatur, wird jedoch bereits durch kalte neutrale Permanganatlösung zu Benzoesäure abgebaut.

Der Mechanismus der Entstehung von (5) läßt sich über eine HCl-Abspaltung durch überschüssige Base aus dem zunächst gebildeten Dichlorcyclopropenon (3) zum Methylencyclopropen (4) verstehen. Derartige, durch Carboxyl- oder Cyangruppen stabilisierte Verbindungen wurden vor kurzem dargestellt²⁾. Addition von einem zweiten CCl_2 und Öffnung mit Wasser in dem in der Abbildung gezeigten Sinne führt zu (5).



Zur Prüfung dieses Mechanismus wurde (1) im Neutralen mit Natriumtrichloracetat in Dimethoxyäthan bei 80° umgesetzt. Wie erwartet entstand kein (5). Dagegen wurde ein von (5) dünn-schicht-chromatographisch und spektroskopisch verschiedenes, öliges Cyclopropenon (IR 1860, 1650) in geringer Menge gebildet. Obwohl die vollständige Reinigung dieser Substanz bisher nicht gelang, konnte durch die Hydrolyse zu trans- α -Äthylzimsäure (F. 103°, aus Petroläther, UV 262,5 m μ , ϵ = 22400 in Äther) sichergestellt werden, daß es sich um 1-Äthyl-2-phenylcyclopropenon (2) handelte. Als Hauptprodukt der zuletzt genannten Reaktion wurden die isomeren Cyclobutenone (6) und (7) gebildet. Dieser Typ der Ringerweiterung wurde kürzlich auch von Breslow beobachtet³⁾. Vermutlich verläuft die Reaktion über ein Cyclopropenyliumion, das CCl₃⁻ anlagert und (8) ergibt. Dieses verliert ein Chloridion unter Ringerweiterung zu isomeren Cyclobutenyliumionen, die bei der Hydrolyse (6) und (7) liefern.

Die Zuordnung von 1-Äthyl-2-phenyl-4.4-dichlorcyclobutenon (6, Kp. 0,120° [Badtemperatur], C 59.99, H 4.32; IR 1795, 1610, 855 cm⁻¹) und 1-Äthyl-2-phenyl-3.3-dichlorcyclobutenon (7, F. 119-121°, aus Äther-Petroläther, C 59.77, H 4.08, Cl 29.88; ber. für C₁₂H₁₀Cl₂O: C 59.57, H 4.18, Cl 29.41; IR 1795, 1615, 1360, 857 cm⁻¹) erfolgt auf Grund der UV-Spektren: 6: 272 m μ , ϵ = 16400 und 7: 286 m μ , ϵ = 27700⁴⁾ [beide in Äther].

Bei der Umsetzung von (1) mit Natriummethylat/Trichloressigsäureäthylester entstehen (2) und (5) nebeneinander.

Ich danke Herrn Professor Dr. F. Bohlmann für stetige Förderung und der Schering AG Berlin für eine Forschungshilfe.

-
- 1) Diese Zeitschrift, 1965, No. 27, 2317
 - 2) W.M. Jones, R.S. Pyron, ibid. 1965, No. 9, 479
Y. Kitahara, M. Funamizu, Bull. Chem. Soc. Japan 37
[1964] 1897
M.A. Battiste, J. Amer. Chem. Soc. 86 [1964] 942
 - 3) R. Breslow et al., ibid. 87 [1965] 1326
 - 4) 1-Phenyl-4,4-dichlorcyclobutenon hat λ 283 m μ , ϵ = 24700,
M.C. Caserio, H.E. Simmons Jr., A.E. Johnson, J.D. Roberts,
ibid. 82 [1960] 3102.