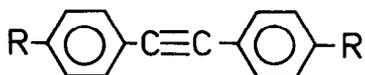


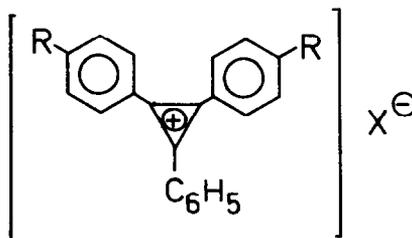
SUBSTITUIERTE TRIPHENYL-CYCLOPROPENYLIUM-KATIONEN

W. Broser und M. Brockt (1)
 Institut für Organische Chemie
 der Freien Universität Berlin
 (Received 25 April 1967)

Nach dem von R. Breslow (2) angegebenen Verfahren haben wir durch Umsetzung von Tolanen (I) mit Benzalchlorid und Kalium-tert.-butylat eine Reihe von p-disubstituierten Triphenyl-cyclopropenylium-Kationen (II) synthetisiert. Darunter befinden sich zwei Verbindungen (II d und II e), die als Dreiringanaloga der Triphenylmethyl-Farbstoffe Benzaurin und Malachitgrün von Interesse sind.



I



II

TABELLE

Triphenyl-cyclopropenylium-perchlorate II (X = ClO₄)

	R	Zers.-punkt (3)	λ_{\max} (log ϵ) in absol. Methanol		
a	CH ₃	214 °C	305 (4,52)	322 (4,47)	
b	Br	220 - 221 °C	307 (4,54)	323 (4,47)	
c	O-CH ₂ -C ₆ H ₅	180 - 182 °C	314 (4,57)	334 (4,45)	
d	OH	282 °C	316 (4,51)	333 (4,45)	389 (3,04)
e	N(CH ₃) ₂	250 - 253 °C	357 (4,55)	377 (4,59)	429 (4,41)

II_d wurde aus II_c durch Aetherspaltung mit HBr oder HClO₄ in Eisessig in guter Ausbeute erhalten. Alle Substanzen ergaben befriedigende Analysenwerte. Im ultraroten Gebiet zeigte sich bei allen Verbindungen die charakteristische Cyclopropenylumbande bei 1400 cm⁻¹. Die Elektronenspektren in absolutem Methanol (II_e in konz. Salzsäure) ähneln denen der Stammverbindung (R = H) und des Dimethoxyderivates (R = OCH₃), die bereits von R. Breslow (2) beschrieben wurden.

Bei II_d wird das Absorptionsmaximum mit steigendem pH-Wert batho- und hyperchrom verschoben, so daß neutrale bis schwach alkalische, wäßrig-äthanolische Lösungen gelb gefärbt sind (bei pH 10,1: $\lambda_{\max} = 398$ nm, $\log \epsilon = 4,93$). Damit wird die allgemeine Erfahrung bestätigt, daß Triphenyl-cyclopropenylum-Verbindungen bei kleineren Wellenlängen absorbieren als ihre Triphenylmethyl-Analoga, denn Benzaurin ist unter den gleichen Bedingungen rotviolett. In stärker alkalischen Lösungen wird II_d rasch zerstört.

II_e absorbiert von allen bisher bekannten Cyclopropenylumderivaten am weitesten im sichtbaren Gebiet (bei pH 3,1: $\lambda_{\max} = 424$ nm, $\log \epsilon = 4,74$). Vergleichsweise sei angeführt, daß Malachitgrün, welches der Verbindung II_e entspricht, sein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 623$ nm hat.

Die potentiometrisch in 50-proz. Acetonitril gemessenen pK-Werte (II_d: pK = 5,7; II_e: pK = 7,1) zeigen, daß mit zunehmendem Donatoreffekt der Substituenten das Cyclopropenylumsystem erwartungsgemäß stärker stabilisiert wird.

Das Tolan I_c (Schmp. 182 - 183 °C, ber. C 86,13 H 5,68, gef. C 86,13 H 5,73) erhielten wir durch Oxydation von 4.4'-Dibenzoxy-benzil-dihydrazon mit Quecksilberoxid. Das Dihydrazon (Schmp. 141 - 145 °C, ber. N 12,43, gef. N 12,36) bildete sich bei mehrtägigem Kochen von 4.4'-Dibenzoxy-benzil mit Hydrazinhydrat in Dioxan.

Analog erhielten wir 4.4'-Dibrombenzil-dihydrazon (Schmp. 130 - 133 °C, ber. C 42,45 H 3,05 N 14,15, gef. C 42,61 H 2,99 N 14,34), welches zum bereits auf anderem Wege (4) dargestellten I_b oxydiert werden konnte.

Metallierung von Ib mit n-Butyllithium und nachfolgendes Carbonisieren mit Trockeneis ergab Tolan-4.4'-dicarbonsäure (Schmp. 398 - 402 °C, ber. C 72,18 H 3,79, gef. C 72,21 H 3,85, λ_{\max} (KOH) 228 (3,59) 300 (4,64) 318 (4,56); Dimethylester: Schmp. 226 - 227 °C, ber. C 73,46 H 4,80 Mol.-Gew. 294,3, gef. C 73,70 H 4,91 Mol.-Gew. 294,1; Dichlorid: Schmp. 143 - 146 °C, ber. Cl 23,39, gef. Cl 24,04). Tolan-4.4'-dicarbonsäure ließ sich jedoch nicht zum entsprechenden Triphenyl-cyclopropenyl-Kation umsetzen, was auf die extreme Schwerlöslichkeit der Substanz zurückzuführen sein dürfte.

Ie wurde bereits von H. Kurreck (5) dargestellt.

Es soll nun zunächst versucht werden, über das Di-(p-benzoxypyphenyl)-cyclopropenon (aus Ic, Bromoform und Kalium-tert.-butylat; Schmp. 199,5 - 201,5 °C, ber. C 83,23 H 5,30, gef. C 83,61 H 5,74) zum Dreiringanalogon des Aurins zu gelangen.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die materielle Unterstützung.

LITERATUR UND FUSSNOTEN

- (1) Teil der in Arbeit befindlichen Dissertation, Freie Universität Berlin.
- (2) R. Breslow, H.W. Chang, J.Amer.Chem.Soc. 83, 2367 (1961)
- (3) Die Zersetzung erfolgte vielfach unter Explosion.
- (4) H.J. Barber, R. Slac, J.Chem.Soc. [London] 1944, 612
- (5) H. Kurreck, Dissertation Freie Universität Berlin, 1962.