

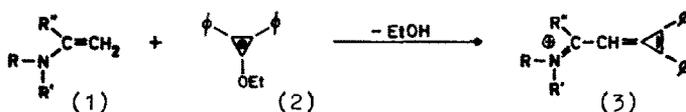
ZUR REAKTIONSWEISE DES CYCLOPROPENONSYSTEMS, 5. MITTEILUNG:  
 SYNTHESE VON CYCLOPROPENYLIUM-CYANINEN

Theophil Eicher und Anna Hansen

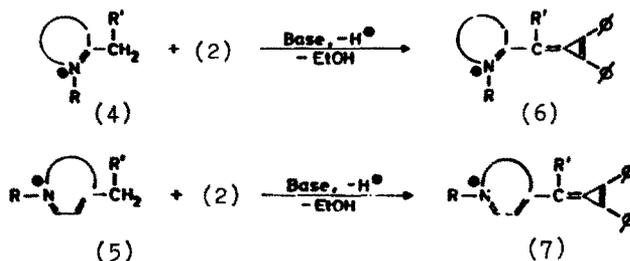
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 28 July 1967)

Wie schon früher mitgeteilt<sup>1)</sup>, setzen sich Enamine (1) geeigneter Basizität<sup>2)</sup> glatt mit 1.2-Diphenyl-3-äthoxy-cyclopropenyl-ium-fluoroborat (2) zu Cyclopropenyl-ium-Cyaninen (3) um:



In Erweiterung dieser Methodik können auch 2- resp. 4-alkylsubstituierte heterocyclische Quartärsalze ((4) resp. (5)) in Gegenwart einer Hilfsbase - bevorzugt Diisopropyläthylamin<sup>3)</sup> - mit (2) zur Reaktion gebracht werden, wobei die Cyanin-Typen (6) resp. (7) entstehen:

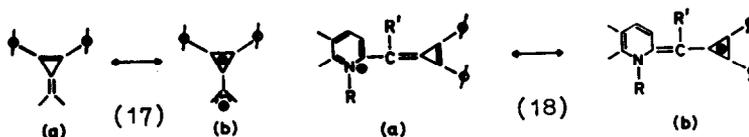


In der nachfolgenden Tabelle (1) sind einige der dargestellten Cyanine (6) und (7) nebst ihren wichtigsten physikalischen Daten zusammengestellt.

TABELLE 1: Cyclopropenylium-Cyanine (6) und (7)

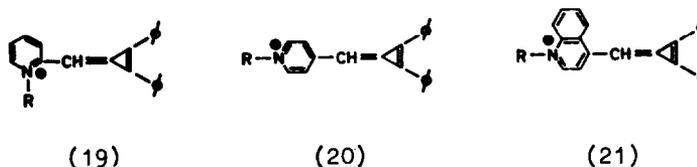
Cyclopropenylium-Cyanin	Ausbeute (%d.Th.)	Schmp (°C)	IR (KBr, $\text{cm}^{-1}$ )	UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) Max. ( $\text{m}\mu$ ); $\epsilon \cdot 10^{-4}$
(8)	49	245-46	1850	375 300 266 (Schulter) 2.72 2.72
(9)	79	163-64	1850	362 285 268 (Schulter) 1.55 2.75
(10)	66	189-90	1830	383 273 248 3.94 2.54 2.24
(11)	35	217-18	1830	435 417 305 265 4.58 4.52 1.65 2.27
(12)	80	204-05	1810	391 275 246 5.30 2.19 2.25
(13)	41	190-91	1810	338 300 260 (Schulter) 3.97 1.26
(14)	60	188-89	1810	401 270 261 240 4.38 2.37 2.34 2.70
(15)	60	209-10	1810	428 327 303 255 (Schulter) 3.13 2.92 2.37
(16)	95	255-56	1830	390 295 280 250 (Schulter) 4.70 1.38 2.01

Die Struktur der Cyanine (8) - (16) geht aus den Spektren eindeutig hervor. Im IR findet sich die charakteristische Absorption des Methylencyclopropen-Systems<sup>4)</sup> im Bereich von  $1830 - 1850 \text{ cm}^{-1}$ . Im NMR erscheinen die gesamten Phenylprotonen in einem einzigen, wenig strukturierten Multipllett bei  $\tau 2.5$ . Da für das Resonanzhybrid der Methylencyclopropene (17) eine Aufspaltung der Phenylprotonen in o- und (m+p)-Multipletts typisch ist<sup>5)</sup>, dürfte dieser Effekt auf eine - im Vergleich zu (17) geringere - Anteiligkeit der "Cyclopropenylium-Form" (b) am Grundzustand der Cyanine (18) zurückzuführen sein:



Offenbar leistet die heterocyclische Quartärstruktur (a) einen größeren Beitrag zur Stabilisierung des Systems (18) als die Cyclopropenylium-Struktur (b), da diese mit der Aufhebung des aromatischen Systems in der heterocyclischen Endgruppe gekoppelt ist.

Bei der Umsetzung von quarterniertem  $\alpha$ -Picolin,  $\gamma$ -Picolin und Lepidin erhält man unerwarteterweise nicht die Cyanine (19) - (21):



Statt deren werden Verbindungen isoliert, deren analytische Zusammensetzung und Protonenverhältnis im NMR (aliphatische Protonen : aromatische Protonen) auf eine zusätzliche Diphenyl-cyclopropenyl-Gruppierung und ein  $\text{BF}_4$ -Anion hinweist.

Zusammen mit den IR- und UV-Kriterien (siehe Tabelle(2)) erscheint für die erhaltenen Verbindungen die Konstitution von Bis(diphenylcyclopropenylium)-monomethin-Cyaninen (22) als plausibel:

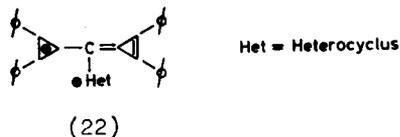
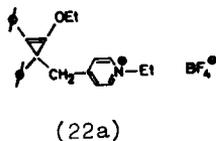


TABELLE 2: Bis(diphenyl-cyclopropenylium)-monomethin-Cyanine (22)

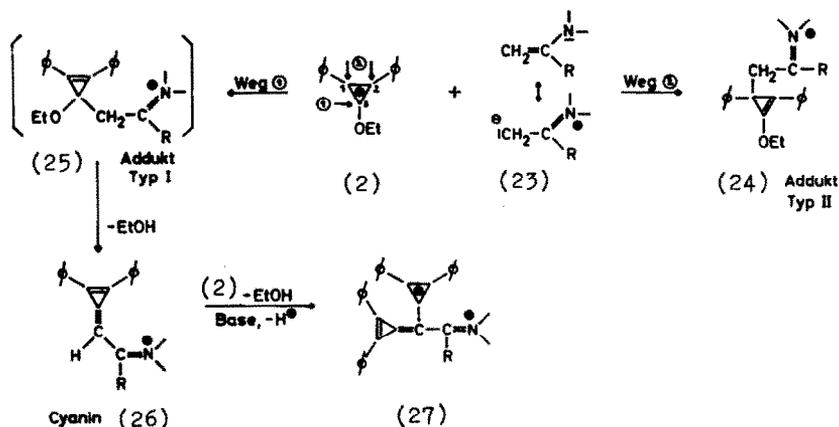
Cyanin	Ausbeute (%d.Th.)	Schmp (°C)	IR (KBr, cm <sup>-1</sup> )	UV (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) Max. (mμ); ε · 10 <sup>-4</sup>	
(22), Het = 4-Pyridyl	30	305-06	1850, 1830	358 275 250	5.44 4.00 (Schulter)
(22), Het = 2-Pyridyl	28	306-07	1840	350 268 230	4.46 3.41 2.42
(22), Het = 4-Chinolyl	44	282-83	1820	363 274 238	4.32 3.82 4.80

Außer dem Dikation ((22), Het = Pyridin-4) wurde bei der Umsetzung von (2) mit  $\gamma$ -Picolin ein 1:1-Addukt isoliert, für das die spektralen Daten (IR: intensive Cyclopropen-Bande bei 1850 cm<sup>-1</sup>; NMR: O-CH<sub>2</sub>-Quadruplett bei  $\tau$  5.55) die Struktur eines 3-Äthoxy-cyclopropen-pyridinium-Kations (22a) nahelegen:



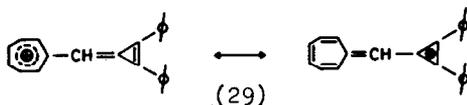
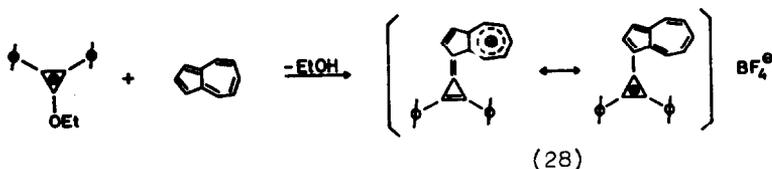
Addukte dieses Typs wurden bei der Umsetzung einiger Anionen  $R^1R^2R^3C1^{\ominus}$  und  $R^1\text{-}\overset{\ominus}{\text{O}}\text{-R}^2$  mit dem Cyclopropenylium-Kation (2) beobachtet und eingehend untersucht; darüber wird an anderer Stelle berichtet.

Für die Reaktionsmöglichkeit des Kations (2) gegenüber "Enaminen" (die ja auch bei den Reaktionen der heterocyclischen Quartärsalze intermediär anzunehmen sind) ergibt sich damit folgendes Schema:



Die isolierten Produkte (Cyanine (26) auf der einen, Addukte (24) auf der anderen Seite) lassen darauf schließen, daß das anionische Zentrum in (23) entweder am C<sup>3</sup> (Weg 1) oder am C<sup>1</sup> ( $\equiv$  C<sup>2</sup>) (Weg 2) des Kations (2) angreift. Als zusätzlicher Reaktionstyp tritt die "Cyclopropenylierung" der über Weg 1 gebildeten Cyanine (26) zu den Dikationen (27) auf. Die Untersuchungen über die genaue Struktur der hier beschriebenen Cyanine und ihren Bildungsmechanismus werden fortgesetzt.

Auch Cyclopropenylium-Cyanine mit carbocyclischen Endgruppen sind mit Hilfe des Äthoxykations (2) zugänglich. So entsteht aus (2) und Azulen in 93 % Ausbeute das ziegelrote Azulenium-Kation (28):



Die Struktur dieses Kations, eines cyclischen Vinylogen des Siebenring-Dreiring-monomethin-Cyanins (29) bestätigen die Spektren. (IR:  $1820\text{ cm}^{-1}$  (Methylen-cyclopropen),  $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{BF}_4^-$ ); UV:  $421\text{ m}\mu$ ; NMR: Multipllett von Aromaten-Protonen zwischen  $\tau$  3.15 und  $\tau$  1.6, darunter zwei wenig strukturierte Multi-pletts bei  $\tau$  2.7 und  $\tau$  2.4 (Verhältnis 6:4 (o + (m+p)-Phenyl-H)).<sup>6)</sup>

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch Gewährung von Forschungsbeihilfen.

- 
- 1) Th.Eicher und A.Löschner, Z.Naturforschg. 21b, 295 (1966).
  - 2) Umsetzung im Sinne der "Cyclopropenylierung" war lediglich bei den schwächer basischen aromatischen substituierten Enaminen möglich, aliphatisch substituierte Enamine führten Entalkylierung von (2) zu Diphenyl-cyclopropenon herbei.
  - 3) S.Hünig und M.Kiessel, Chem.Ber. 91, 380 (1958).
  - 4) A.W.Krebs, Angew.Chem. 77, 10 (1965).
  - 5) S.Andreades, J.Amer.chem.Soc. 87, 3941 (1965).
  - 6) Das (28) analoge Perchlorat aus 4.6.8-Trimethyl-azulen wurde auch von anderer Seite dargestellt: B.Föhlisch, P.Bürgle und D.Krockenberger, Angew.Chem. 77, 1019 (1965) (Vortragsreferat).