

bzw. 11) über das Di-p-benzoxyphenyl-cycloproponon zu synthetisieren, ließ sich nicht verwirklichen. Jedoch konnten die Salze 10 und 11 aus dem Tri-benzyläther 9 durch Säurespaltung mit HBr oder HClO₄ in Eisessig gewonnen werden. 8 und 9 erhielten wir in eindeutiger Synthese in Analogie zu dem von R. Breslow ⁴⁾ angegebenen Verfahren aus Di-p-benzoxytolan, Kalium-tert.-butylat und p-Benzoxy-benzalchlorid. Letzteres wurde aus p-Benzoxy-benzaldehyd und PCl₅ in Dichlormethan dargestellt (Schmp. 68-69 °C). In unreinem Zustand ist es sehr zersetzlich. Auch die weiteren, in der Tabelle aufgeführten Cyclopropenylium-Salze 1 bis 7 wurden nach der Breslow-Methode erhalten. Das zur Synthese der Bromderivate 6 und 7 erforderliche p-Brom-benzalchlorid (Sdp. 0,7 80 °C) bildet sich leicht aus p-Brom-benzaldehyd und PCl₅.

Alle hier beschriebenen neuen Substanzen gaben (mit Ausnahme des nicht untersuchten 9) gute Analysenwerte. Alle Verbindungen 1 bis 11 zeigten im Ultrarotspektrum die für das Cyclopropenylium-System charakteristische intensive Bande bei 1400 cm⁻¹. Die Elektronenspektren ähneln denen der bereits bekannten Derivate ^{2) 4)}.

Mit Alkalien werden 10 und 11 gelb (λ_{\max} 404 nm, log ϵ 4,96 bei pH 10 bis 11). Der Farbumschlag beruht auf dem Übergang des Cyclopropenylium-Systems in das Dianion des 1.2-Di-p-hydroxyphenyl-3-[Cyclohexadien-(2',5',)-on-(4')]-cyclopropens (12). 12 kann als Dreiringanalogon des Aurins aufgefaßt werden. Ähnlich wie das kürzlich von R. West und D.C. Zecher ⁵⁾ dargestellte Hexa-tert.-butylderivat von 12 kann man die Stammverbindung (12) durch Behandeln von 11 mit Triäthylamin analysenrein gewinnen. Es ist ein kanariengelbes Pulver, das sich oberhalb von 345 °C ohne zu schmelzen zersetzt und in Alkalien, Dimethylformamid, Pyridin und Dimethylsulfoxid löslich ist.

Wir beabsichtigen, an den hier beschriebenen und weiteren, noch darzustellenden Cyclopropenylium-Verbindungen kinetische Studien anzustellen. Auch Messungen der Prototropiegleichgewichte sind geplant.

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) W. Broser, M. Brockt, Tetrahedron Letters, 1967, 3117
- 3) Die Zersetzung der Perchlorate erfolgte häufig unter Explosion.
- 4) R. Breslow, H.W. Chang, J.Amer.Chem.Soc., 83, 2367 (1961)
- 5) R. West, D.C. Zecher, J. Amer.Chem.Soc., 89, 153 (1967)