

DIÄTHOXY-CYCLOPROPENON (DREIECKSÄUREDIÄTHYLESTER)

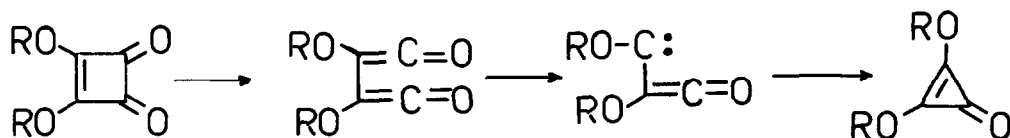
Eckehard V. Dehmlow

Organisch-chemisches Institut, Technische Universität, 1 Berlin 12. Germany

(Received in Germany 15 February 1972; received in UK for publication 21 February 1972)

Für cyclische Anionen $C_nO_n^{2-}$ haben R. West und Mitarbeiter eine hohe aromatische Stabilisierung vorausgesagt¹⁾. Bisher sind nur die Vertreter mit $n = 6$, 5 und 4 bekannt. Die entsprechende Verbindung mit $n = 3$ sollte eine starke Säure sein. Wir geben ihr den Trivialnamen "Dreiecksäure", englisch nach R. West "deltic acid". Vielfältige Versuche zu ihrer Darstellung^{2,3,4)} verliefen bisher erfolglos. Einzig 2-Hydroxy-3-phenylcyclopropenon⁵⁾ konnte synthetisiert werden. Wir berichten hier über die Gewinnung eines Dreiecksäureesters durch Ringverengung eines Quadratsäureesters.

Die Photolyse von Cyclobutendionen ist gut untersucht^{6,7)}. Es entsteht zunächst ein Bis-keten, das teilweise zu einem Carben umlagert. Wir hofften, daß das Bis-keten in unserem Falle womöglich decarboxyliert zu einem Carben-keten würde, das dann intramolekulare Addition eingehen könnte:



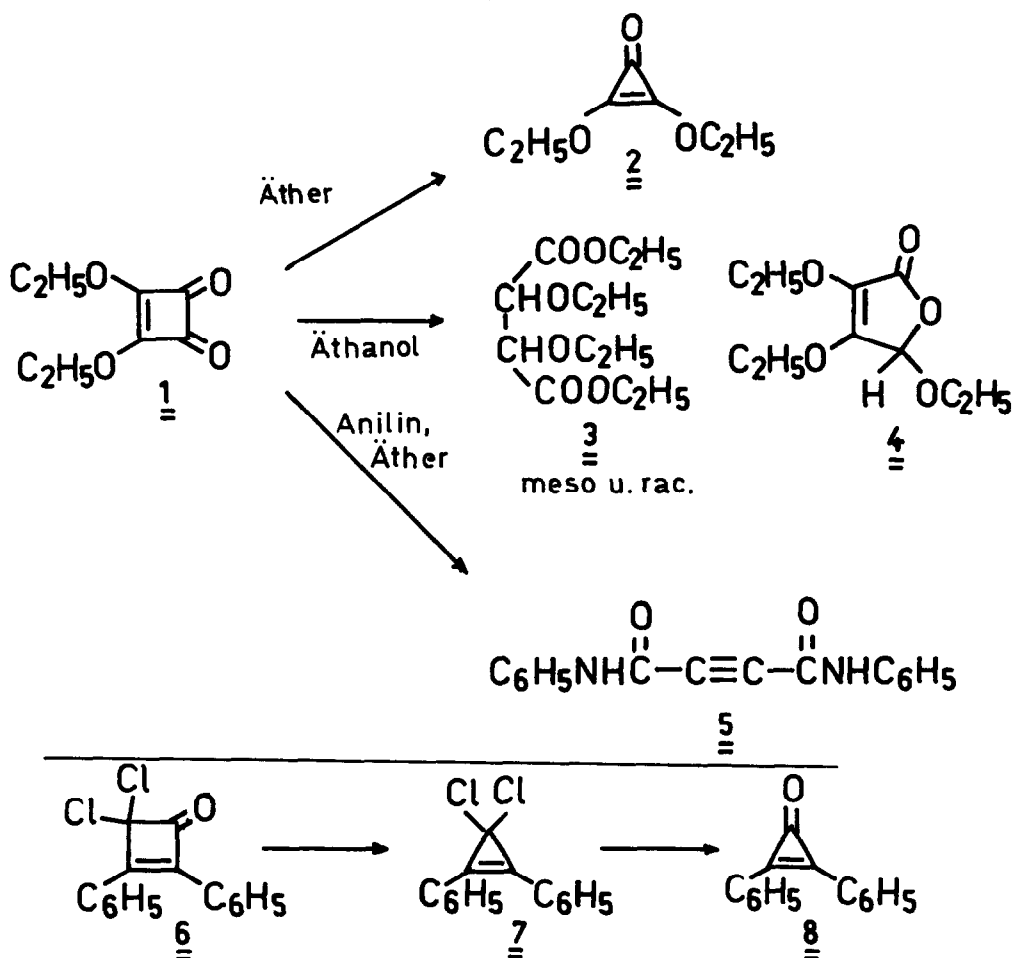
Man mußte jedoch von Anfang an damit rechnen, daß das gebildete Produkt gegenüber der Bestrahlung nicht sonderlich stabil sein würde: Cyclopropenone werden leicht decarboxyliert. Von dem hier zu erwartenden Diäthoxyacetylen weiß man, daß es bereits in Lösung rasch polymerisiert⁸⁾. Auf Grund der charakteristischen Cyclopropenonbanden - normalerweise bei 1845-1860 und 1620-1645 cm^{-1} erhofften wir die Entdeckung eines Dreiecksäureesters noch in geringer Menge.

Bei der Bestrahlung einer 0,4 % igen Lösung von Quadratsäurediäthylester (1) in absolutem Äther mit einem Philips-HPK 125 W Quecksilberdampf-Hochdruckbrenner durch Quarz beobachtete man in der Tat das Auftreten einer neuen IR-Bande bei 1890 cm^{-1} . Es erwies sich als günstig, die Reaktion nicht bis zum völligen Verschwinden von 1 durchzuführen, sondern nach ca. 20 Stunden abubrechen, da sonst die Ausbeute am gewünschten Produkt sehr gering war. Die Aufarbeitung gestaltete sich in jedem Falle schwierig, da das erwünschte Produkt (2) sehr polar und zersetzlich war und von den reichlich gebildeten Harzen weder durch Säulenchromatographie noch durch Gaschromatographie abgetrennt werden konnte. Am günstigsten erwies sich die drei- bis viermalige fraktionierte Kugelrohrdestillation bei $0,3\text{ mm}/70^{\circ}$. Ausbeute : etwa 10 %.

Diäthoxycyclopropenon (Dreiecksäurediäthylester, 2) hat charakteristische IR-Banden bei $1890, 1680, 1310$ und 1045 cm^{-1} von hoher Intensität. Sein Massenspektrum weist eine Molspitze bei 142 und intensive Fragmente bei 113 ($M^+ - C_2H_5$), 86 ($M^+ - 2 C_2H_4$), 73, 57, 45 und 43 auf. Ein UV-Maximum von $244\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2470$) wird in Äther gefunden. Im NMR-Spektrum liegen ein Triplet bei $\tau 8,57$ und ein Quartett bei $\tau 5,71$ vor. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch. Ein feuchtes Präparat hat im Massenspektrum neben der erwähnten Molspitze eine weitere für das Hydrat bei 160 mit einem Fragment für den Verlust von OH bei $m/e 143$.

2 übersteht wenigstens teilweise das kurze Schütteln mit Natronlauge sowie das Lösen in kalter konzentrierter Schwefelsäure. Beim Versuch der Verseifung durch Erwärmen in 10 %iger Salzsäure auf 60° ($1/2$ Std.) tritt Verharzung ein. 1 wird unter diesen Bedingungen zur freien Säure hydrolysiert. Mit Natrium-methylat in Methanol tritt beim Erwärmen Ringspaltung auf.

Der Zusatz von Sensibilisatoren (Benzophenon, Aceton) verbessert die Photolyse nicht; Verwendung von Pyrex-Filtern verhindert die 2-Bildung. Als Nebenprodukt tritt immer eine Verbindung mit IR-Banden bei 1785 und 1700 cm^{-1} auf, deren Molgewicht 188 um die Elemente des Wassers größer als das des Ausgangsmaterials 1 ist. Photolysiert man nun in Äthanol, so wird ein analoger Körper



Hauptprodukt, das durch die IR-Daten, Molpeak im MS-Spektrum (216) und ein Singlett bei τ 4,63 im NMR-Spektrum als das erwartete^{6,7)} 4 identifiziert werden kann. Durch Säulenchromatographie findet man daneben die ebenfalls erwarteten Diastereomeren von 3.- Ganz anders verläuft die Photolyse in Äther in Gegenwart von Anilin. Das erhaltene, in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer lösliche $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ hat einen Zers.-P. über 280° . Im IR-Spektrum liegen NH-Banden bei 3400 und 3490 sowie eine breite Amidbande bei 1630 cm^{-1} vor. Wir schreiben der Verbindung Struktur 5 zu.

Ermutigt durch die Ergebnisse mit 1 haben wir auch 4.4-Dichlor-1.2-diphenyl-

cyclobutenon (6)⁹⁾ bestrahlt. Das zunächst gebildete Ringverengungsprodukt 7 wurde durch kurzes Schütteln mit Wasser²⁾ zum Diphenylcyclopropenon (8) hydrolysiert. Auch hier war die Ausbeute enttäuschend gering : 5 - 10 % . Die Photolyse von 4.4-Dichlor-1-äthoxy-2-methylcyclobutenon-(3)⁹⁾ unter anschließender Behandlung mit Wasser ließ überhaupt kein Cyclopropenon erkennen.

Diese Arbeiten wurden durch den Senator für Wirtschaft (ERP-Fonds) gefördert. Für geschickte experimentelle Mitarbeit danke ich Frl. H. Korff und Frl. I. Hoppe.

Literaturhinweise.

- 1) R. West und D.L.Powell, J.Amer.Chem.Soc. 85. 2577 (1963), R.West, H.-Y. Niu, D.L.Powell und M.V.Evans, *ibid.* 82. 6204 (1960)
- 2) E.V.Dehmlow, Chem. Ber. 101. 410 (1968)
- 3) E.V.Dehmlow, Habilitationsschrift, T.U. Berlin 1968
- 4) R.West, J. Chickos und E.Osawa, J.Amer.Chem.Soc. 90. 3885 (1968)
- 5) D.G.Farnum und P.E.Thurston, *ibid.* 86. 4206 (1964) , D.G.Farnum, J. Chickos und P.E.Thurston, *ibid.* 88. 3075 (1966)
- 6) H.A.Staab und J.Ipaktshi, Chem. Ber. 101. 1457 (1968)
- 7) O.L.Chapman, C.L.Mc Intosh und L.L.Barber, Chem.Communic. 1971. 1162
- 8) L.Brandtsma, E.Harryvan und J.F.Arens, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 87.1238(1968), B.R.O'Connor, J. Organ.Chem. 33. 1991 (1968)
- 9) E.V.Dehmlow, Chem. Ber. 100. 3829 (1967)