

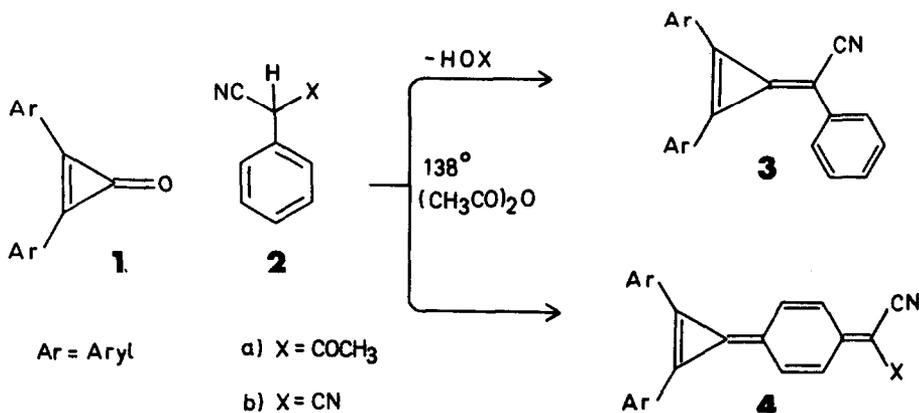
(CYAN-ARYL-METHYLEN)-CYCLOPROPENE

H.-U. Wagner, R. Seidl und H. Fauß

Institut für Organische Chemie, Universität, D 8 München 2, Karlstr. 23

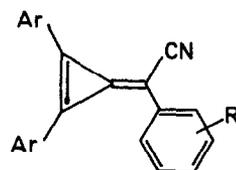
(Received in Germany 24 July 1972; received in UK for publication 10 August 1972)

Die Kondensation von Diphenylcyclopropenon **1** (Ar = Phenyl) mit Phenylmalodinitril **2b** (X = CN, R = H) führt zu den roten Chinodimethanen **4**^{1,2}. Wir fanden, daß die entsprechende Umsetzung von Phenylcyanacetone **2a** (X = COCH₃, R = H) mit **1** in siedendem Essigsäureanhydrid nicht zu Chinodimethanen führt. Es entstehen gelbe Produkte, denen wir aufgrund der analytischen und spektroskopischen Eigenschaften die Struktur **3** zuordnen.



Die Umsetzung gelingt am besten in sehr konzentrierter Lösung; etwa 2 g Essigsäureanhydrid pro 1 g Diphenylcyclopropenon. Die Reaktionszeit liegt um 3-5 Minuten. Die besten Ausbeuten (um 50 - 70%) werden durch Zusatz einer katalytischen Menge Bortrifluorid-Diäthyläther-Komplex erreicht. Die folgende Tabelle zeigt die Daten einiger auf diese Weise hergestellter Methylencyclopropene **4**.

Tabelle. Eigenschaften der Methylencyclopropene 3



Ar ¹	Ar ²	R	Schmp. °C	$\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{N}}$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}}$ [cm ⁻¹]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ [nm] (log ϵ)	
						1. Bande	2. Bande
Ph	Ph	H	182 - 183	2190	1848	413 (3.72)	321 (4.35)
Ph	Ph	3-CH ₃	182 - 183	2183	1835	418 (3.71)	319 (4.33)
Ph	Ph	4-CH ₃	198 - 200	2200	1850	417 (3.70)	321 (4.33)
Ph	Ph	4-F	176 - 178	2190	1840	406 (3.72)	311 (4.27)
Ph	Ph	3-Cl	183 - 184	2190	1835	412 (3.78)	321 (4.37)
Ph	Ph	4-Cl	191 - 192	2190	1840	412 (3.72)	324 (4.35)
Ph	Ph	4-Br	197 - 199	2190	1850	405 (3.72)	325 (4.39)
p-Tolyl	Ph	4-CH ₃	160 - 162	2190	1840	413 (3.73)	322 (4.31)
p-Tolyl	p-Tolyl	H	173 - 174	2190	1840	400 (3.61)	320 (4.23)
p-Tolyl	p-Tolyl	4-CH ₃	170 - 171	2185	1840	410 (3.75)	322 (4.32)

Eicher und Eiglmeier² isolierten ebenfalls bei der Umsetzung von 1 (Ar = p-Methoxyphenyl) mit 2b (X = CN) neben den als Hauptprodukt auftretenden Chino-dimethanen 4 als Nebenprodukte die Methylencyclopropene 3 (Ar = p-Methoxyphenyl), die in ihren Eigenschaften den obigen sehr ähneln.

Der hier beschriebene einfache Weg zur Synthese von Cyan-aryl-methylencyclopropenen ist offensichtlich sehr allgemein anwendbar.

Literatur

- 1) R. Gompper, E. Kutter und H.-U. Wagner, *Angew.Chem.* **78**, 545 (1966);
R. Gompper, H.-U. Wagner und E. Kutter, *Chem.Ber.* **101**, 4123, 4144 (1968).
- 2) K. Eiglmeier und Th. Eicher, *Angew.Chem.* **80**, 798 (1968);
Th. Eicher und K. Eiglmeier, *Chem.Ber.* **104**, 605 (1971).