

ZUR CHEMIE DES PHENYLCYCLOPROPENONS

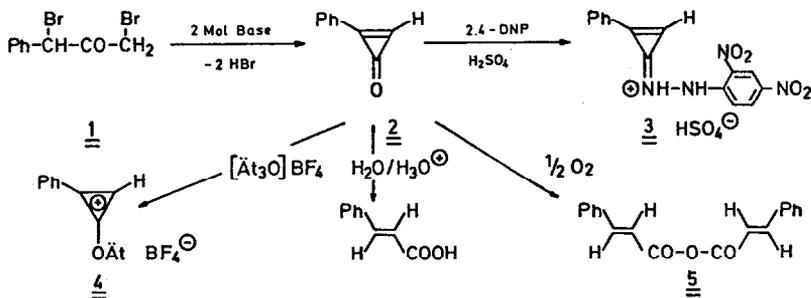
Theophil Eicher und Norbert Pelz

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 11 March 1974; received in UK for publication 20 March 1974)

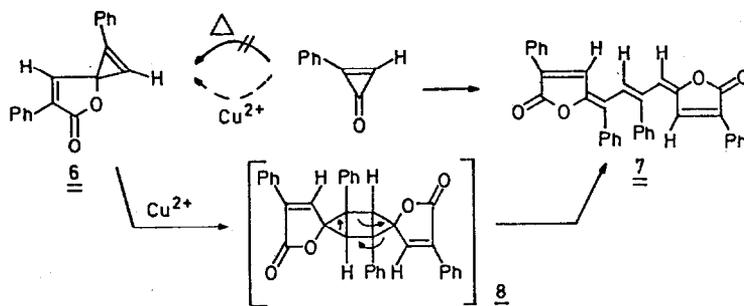
Cyclopropenon<sup>1)</sup> zeigt im Vergleich zu seinen dialkyl- und diarylsubstituierten Analoga<sup>2)</sup> eine Reihe von ungewöhnlichen Reaktionen<sup>3)</sup>. Es erschien uns daher von Interesse, in Ergänzung zu den monoalkylsubstituierten Cyclopropenonen<sup>4)</sup> das bis dato unbekannte Phenylcyclopropenon (2) darzustellen und sein Reaktionsverhalten kennenzulernen.

Phenylcyclopropenon (2) wird in Anwendung des Synthesepinzips von R. Breslow<sup>5)</sup> aus dem durch Bromierung von Phenylaceton leicht zugänglichen  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-phenylaceton (1) in Ausbeuten von 25-33% gewonnen, wenn die Dehydrohalogenierung in Acetonitril bei 50°C mit Diisopropyläthylamin als Base durchgeführt wird. Man erhält nach säulenchromatographischer Reinigung ( $\text{SiO}_2$ ) das Cyclopropenon 2 als farbloses, mäßig beständiges Produkt vom Schmp. +2°C (Tieftemperaturkristallisation aus Äther), das durch seine Spektraldaten (IR: 1830/1810, 1600  $\text{cm}^{-1}$ ; NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 1.55$  (s, 1H, =CH), 2.35-2.95 (m, 5H, Ph); MS (70 eV): m/e = 102 (100%,  $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 77 (12%,  $\text{C}_6\text{H}_5^+$ )) und durch das gelbe 2,4-Dinitrophenylhydrazon-hydrogensulfat 3 (Schmp. 164-165°C, IR: 1855  $\text{cm}^{-1}$ ) charakterisiert ist.



In einigen seiner Reaktionen weicht 2 erheblich von seinem Diphenylanalogon ab. So erfolgt die (zu trans-Zimtsäure führende) hydrolytische Ringöffnung schon im stark sauren wässrigen Medium (75 proz.  $H_2SO_4$ ), die oxidative Ringöffnung schon beim Stehenlassen an der Luft, wobei 2 vollständig in trans-Zimtsäure-anhydrid (5) übergeht. "Normal" verläuft hingegen die Alkylierung mit Triäthylxonium-tetrafluoroborat, bei der das Äthoxy-cyclopropenylium-kation 4 entsteht.

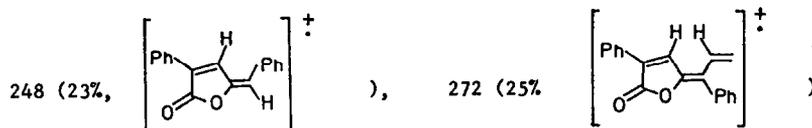
Während bei Versuchen zur Thermolyse von 2 (bei der in Analogie zu anderen Cyclopropenonen<sup>1)</sup> das Dimere 6 oder Decarboxylierung zu Phenylacetylen erwartet wurde) stets undefinierte Zersetzung eintrat, liefert die Behandlung von 2 (oder seines Alkylierungsproduktes 4) mit  $Cu^{2+}$ -Ionen (z.B. Cu(II)stearat in  $CH_2Cl_2$ ) ein wohlkristallisiertes, rotes "Tetrameres" von 2 (Schmp.  $\sim 340^\circ C$ ), dem aufgrund seiner Spektraldaten die Struktur 7 eines Tetraphenyl-polyen-dilactons zugeordnet werden kann.



$^1H$ -NMR, IR- und Elektronenanregungsspektrum (NMR ( $CF_3COOH$ ): nur Signale im Aromatenbereich  $\tau = 2.15-2.75$ , darunter ein Singulett  $\tau = 2.72$ ; IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1750 (CO), 1080 (COC); UV ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\log \epsilon$ ) = 260 (4.07), 452 (4.74), 482 nm (4.75)) diagnostizieren die Strukturelemente eines ungesättigten,  $\beta$ -H-substituierten Fünfringlactons<sup>6)</sup> und eines phenylsubstituierten Polyenchromophors. Entscheidende Hinweise auf deren Verknüpfung zu Struktur 7 liefert das Fragmentierungsschema des Massenspektrums durch folgende Bruchstücke (Zusammensetzung bestimmt durch hochauflösende Massenspektrometrie):

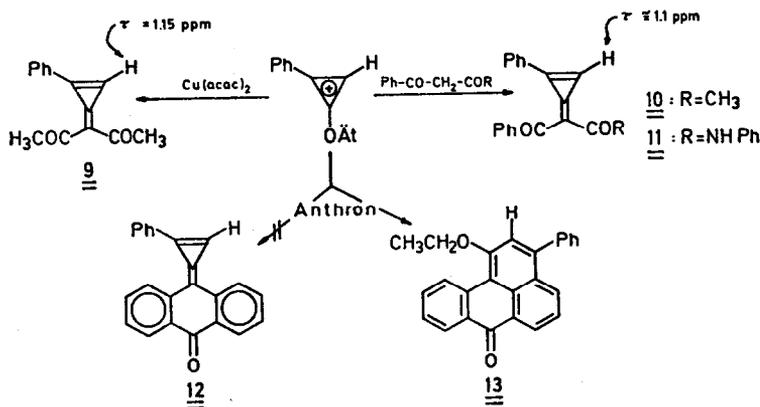
MS (70 eV):  $m/e = 520$  (100%,  $M^+$ ),  $430$  (4%,  $M^+ - 2 CO_2 - 2 H$ ),

$333$  (10%,  $[CO-\underset{Ph}{C}=\underset{Ph}{CH}-C=\underset{Ph}{C}-CH=CPh]^+$ ),  $102$  (16%,  $[PhC=CH]^+$ )



Die chemische Struktursicherung dieses unerwarteten "Oligomeren" von 2 ist Gegenstand laufender Untersuchungen, für seine Bildung dürfte eine Sequenz von  $\text{Cu}^{2+}$ -katalysierten Dimerisationen ( $2 \times \underline{2} \longrightarrow \underline{6}$ ,  $2 \times \underline{6} \longrightarrow \underline{8}$ ) verantwortlich sein<sup>7)</sup>.

Schließlich haben wir die Fähigkeit von 2 resp. 4 zur Bildung von Methylencyclopropenderivaten untersucht. Während säure- oder baseninduzierte Kondensationen mit CH-aciden Verbindungen (Malodinitril, Cyanessigester etc.) ohne Erfolg waren, entstanden bei Umsetzung von 4 mit Cu-Acetylacetonat oder Benzoylaceton bzw. Benzoylacetanilid (ohne Base!) die gewünschten 3-Diacylmethylen-cyclopropene 9-11:



Deren spektrales Verhalten entspricht dem anderer Methylencyclopropene des gleichen Strukturtyps<sup>8)</sup>, bemerkenswert ist jedoch die bathochrome Versetzung der - sonst im Bereich von 1820 - 1860  $\text{cm}^{-1}$  auftretenden - "Methylencyclopropenbande"<sup>9)</sup> (1770-1780  $\text{cm}^{-1}$  bei 9-11).

Überraschenderweise führt die Umsetzung von Anthron mit 4 nicht zum 9-(Phenylcyclopropenyli-den)-anthron (12), sondern zu einem orangefarbenen, in Lösung grün fluoreszierenden Produkt (Schmp. 184-185°C), in dem gemäß <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\tau = 1.40-2.83$  (m, 13H, Aromaten-H, 5.90 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 8.75 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ )) die O-Äthylgruppe aus 4 erhalten geblieben ist. Dies sowie die IR- und UV-Daten (1640  $\text{cm}^{-1}$  (CO), 421 nm (4.02)) machen für das Produkt die Struktur 13 eines 1-Äthoxy-3-phenyl-benzanthrons wahrscheinlich<sup>10)</sup>. Sein Bildungsmechanismus ist bislang ungeklärt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

- 1) R.Breslow und M.Oda, J.Amer.Chem.Soc. 94, 4787 (1972).
- 2) D.Wendisch in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller) 4.Aufl., Bd. IV/3, S.753, Thieme, Stuttgart.
- 3) R.Breslow, M.Oda und J.Pecoraro, Tetrahedron Lett. 1972, 4415, 4419.
- 4) R.Breslow und L.J.Altman, J.Amer.Chem.Soc. 88, 504 (1966);  
N.J.McCorkindale, R.A.Raphael, W.T.Scott und B.Zwanenburg, J.C.S.,Chem.Comm. 1966, 133.
- 5) R.Breslow, Th.Eicher, A.W.Krebs, R.A.Peterson und J.Posner, J.Amer.Chem.Soc. 87, 1320 (1965).
- 6)  $\beta$ -Protonen an einem ungesättigten Lactonfünfring erscheinen im Bereich  $\tau = 2.7-2.8$ :  
siehe dazu A.Loeffler, F.Norris, W.Taub, K.L.Svanholt und A.S.Dreiding, Helv.Chim.Acta 53, 403 (1970) sowie F.Bohlmann und Ch.Zdero, Chem.Ber. 98, 2236 (1965).
- 7) Siehe dazu R.Noyori, I.Umeda und H.Takaya, Chem.Lett. 1972, 1189.
- 8) Th.Eicher und A.Löschner, Z.Naturforsch. 21B, 899 (1966).
- 9) Th.Eicher und A.Hansen, Chem.Ber. 102, 319 (1969).
- 10) Zum Vergleich mit Benzanthron siehe R.C.Fuson, W.A.Hills und B.Vittemberga, J.Amer.Chem.Soc. 82, 2559 (1960) sowie E.Clar und D.G.Stewart, J.Amer.Chem.Soc. 74, 6235 (1952).