

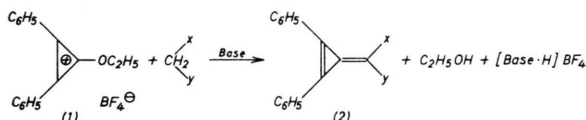
## Zur Reaktionsweise des Cyclopropenon-Systems

## 3. Mitt.: Methylencyclopropene aus 1.3-Dicarbonyl-Verbindungen

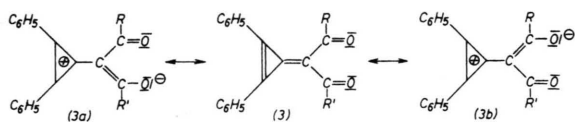
THEOPHIL EICHER und ANNA LÖSCHNER

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg  
(Z. Naturforsch. **21 b**, 899–900 [1966]; eingegangen am 5. Juli 1966)

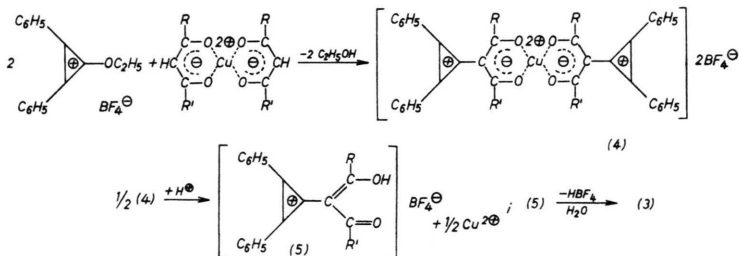
Derivate des 1.2-Diphenyl-methylencyclopropens (2), die am exocyclischen C-Atom elektronenanziehende Substituenten (X resp. Y) tragen, werden aus dem 1.2-Diphenyl-3-äthoxy-cyclopropenylum-tetrafluorborat (1) durch Umsetzung mit den entsprechenden C–H-aciden Verbindungen  $X-CH_2-Y$  in Gegenwart einer Hilfsbase erhalten<sup>1</sup>.



Versuche, nach dieser Methodik auch 1.3-Diketone umzusetzen, ergaben jedoch nur geringe Mengen (ca. 10%) der Methylencyclopropen-Derivate (3); bei Umsetzung der Na-Enolate mit (1) blieb die Bildung von Methylencyclopropenen völlig aus<sup>2</sup>.



Brachte man nun die Cu- oder Zn-Chelate von 1.3-Dicarbonyl-Verbindungen –  $\beta$ -Diketonen,  $\beta$ -Ketoaldehyden,  $\beta$ -Ketoestern oder  $\beta$ -Ketoamiden – mit (1) in  $CH_2Cl_2$  zur Reaktion, so erhielt man entweder direkt oder nach Abziehen des Solvens Cu- resp. Zn-Komplexe, deren Spaltung mit wäßrig-alkoholischer HCl zu den gewünschten Verbindungen (3) führte. Analyse und Spektren der Cu-(resp. Zn-)Intermediate sind mit einer dikationischen Struktur (4) in Einklang.



<sup>1</sup> Th. EICHER u. A. LÖSCHNER, Z. Naturforsch. **21 b**, 295 [1966].

<sup>2</sup> Diese Umsetzungen wurden mit Dimedon und Acetylaceton durchgeführt. Die Versuche zur Aufklärung der Enolat-Reaktion sind noch nicht abgeschlossen.

<sup>3</sup> J. P. COLLMAN u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **83**, 531 [1961]; J. org. Chemistry **28**, 1449 [1963]; **29**, 3216 [1964].

<sup>4</sup> Zum Problem der Schwingungskopplung im Cyclopropenon-System s. A. KREBS u. B. SCHRADER, Z. Naturforsch. **21 b**,

Da bekannt ist, daß Übergangsmetall-Chelate von 1.3-Dicarbonyl-Verbindungen leicht elektrophilen Substitutions-Reaktionen zugänglich sind<sup>3</sup>, dürfte das unten aufgeführte Schema den Reaktionsablauf wiedergeben.

Sehr wahrscheinlich wird bei der Spaltung der Komplexe (4) die protonierte Form (5) der Methylencyclopropene (3) durchlaufen, da bei der Behandlung von [(3),  $R=R'=COCH_3$ ] mit wasserfreier  $BF_4$  im schwach basischen Solvens (Äthanol, Eisessig) das Kation (5) isoliert wird, in Gegenwart von Zinkionen jedoch der Komplex (4) (mit Zn als Zentralatom); erst die Zugabe von wäßriger Säure bewirkt Rückspaltung zu (3).

Die so erhaltenen Methylencyclopropen-Derivate (3), für die jedoch die Nomenklatur als „2-(Diphenyl-cyclopropenyliden)-1.3-dicarbonyl-Verbindungen“ zweckmäßiger erscheint, stellen wohlkristallisierte gelbe Verbindungen dar, deren Struktur aus den Spektren eindeutig hervorgeht. Die IR-Spektren enthalten neben der Absorption der Cyclopropen-Doppelbindung (1810 bis 1850  $cm^{-1}$ ) intensive Banden der C=O-Valenzschwingung (1615–1690  $cm^{-1}$ ), für die eine stark bathochrome Versetzung gegenüber den zugrunde liegenden 1.3-Dicarbonyl-Verbindungen charakteristisch ist. Dieser Effekt dürfte durch den Einbau in ein Resonanzhybrid (3 a)  $\longleftrightarrow$  (3 b) mit erheblicher „Cyclopropenylum-Enolat“-Anteiligkeit bedingt sein. Außerdem finden sich intensive Banden zwischen 1400 und 1500  $cm^{-1}$ , für die möglicherweise Schwingungskopplungen innerhalb des obigen Resonanzsystems verantwortlich sind<sup>4</sup>; die Untersuchung dieser Frage ist jedoch noch nicht abgeschlossen.

Auch die NMR-Spektren weisen auf eine starke Beteiligung der polaren Grenzstrukturen (3 a) resp. (3 b) am Grundzustand von (3) hin, da die *o*-Protonen der Phenylkerne am Cyclopropenring von den (*m*- + *p*-) Protonen um 0,4–1,0  $\tau$ -Einheiten nach niedrigeren Feldstärken abgesetzt sind; diese durch Positivierung des Dreirings bedingte Separation ist auch für andere Methylencyclopropene<sup>5</sup>, Cyclopropenylum-Kationen<sup>6</sup> und Chinocyclopropene<sup>7</sup> bekannt.

194 [1966]. Dennoch dürfte auch die kurzzeitige Absorption von (3) durch Schwingungskopplung innerhalb des Methylencyclopropen-Systems bedingt sein, wie auch von anderer Seite vermutet wird (E. D. BERGMANN u. I. AGRANAT, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 2373).

<sup>5</sup> S. ANDREADES, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3941 [1965].

<sup>6</sup> R. BRESLOW, H. HÖVER u. H. W. CHANG, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3168 [1962].

<sup>7</sup> A. S. KENDE u. P. T. IZZO, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3587 [1964].

| Verbindung                                                                      | Ausbeute<br>[% d. Th.] | Schmp.<br>[°C] | IR (KBr, cm <sup>-1</sup> ) |                            | UV (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) |                                    |
|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
|                                                                                 |                        |                | $\nu_{C=O}$                 | $\nu_{\text{Cyclopropen}}$ | Max. [m $\mu$ ]                       | $\epsilon \cdot 10^{-4}$           |
| (3) (R=R'=COCH <sub>3</sub> )                                                   | 80 <sup>a</sup>        | 137–138        | 1660<br>1620                | 1830                       | 308<br>263                            | 2,14<br>2,43                       |
| (3) (R=COCH <sub>3</sub> , R'=COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )                 | 63                     | 180–181        | 1640<br>1620                | 1830                       | 323<br>270<br>246                     | 2,19<br>(Schulter)<br>2,74         |
| (3) (R=COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , R'=COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )  | 62                     | 104–105        | 1685<br>1635                | 1840                       | 317<br>265<br>248                     | 2,28<br>(Schulter)<br>3,09         |
| (3) (R=COCH <sub>3</sub> , R'=CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )               | 78                     | 202–203        | 1655                        | 1830                       | 306<br>258                            | 3,44<br>2,80                       |
| (3) (R=COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R'=CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) | 79                     | 186–188        | 1655                        | 1830                       | 315<br>270<br>248                     | 2,30<br>3,16<br>3,04               |
| (3) (R=CHO, R'=COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )                                | 74                     | 128–129        | 1660<br>1615                | 1830                       | 333<br>255<br>245                     | 2,54<br>2,65<br>2,48               |
| (3) (R=R'=COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )                                    | 10 <sup>b</sup>        | 95–96          | 1670                        | 1830                       | 350<br>294<br>270<br>241              | 0,86<br>2,62<br>(Schulter)<br>1,94 |

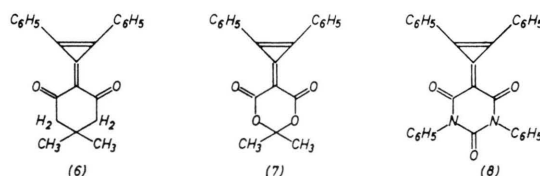
Tab. 1. Verbindungen vom Typ (3). <sup>a</sup> Bei Darstellung über Zn-Chelat 58 Prozent. <sup>b</sup> Darstellung nach der Diisopropyläthylamin-Methode.

| Verbindung | Ausbeute<br>[% d. Th.] | Schmp.<br>[°C]     | IR (KBr, cm <sup>-1</sup> ) |                            | UV (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) |                                    |
|------------|------------------------|--------------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
|            |                        |                    | $\nu_{C=O}$                 | $\nu_{\text{Cyclopropen}}$ | Max. [m $\mu$ ]                       | $\epsilon \cdot 10^{-4}$           |
| (6)        | 22 <sup>a</sup>        | 198–199            | 1660<br>1615                | 1825                       | 327<br>270<br>253<br>244              | 1,34<br>(Schulter)<br>1,28<br>1,34 |
| (7)        | 43                     | 234–235            | 1685                        | 1840                       | 335<br>315<br>265                     | 1,25<br>3,14<br>1,35               |
| (8)        | 40                     | 340–344<br>(Zers.) | 1720<br>1650                | 1845                       | 319<br>260<br>225                     | 4,25<br>1,47<br>3,94               |

Tab. 2. Verbindungen (6)–(8). <sup>a</sup> Mit BF<sub>3</sub>-Ätherat als Katalysator.

Tab. 1 enthält einige Vertreter von (3) nebst ihren wichtigsten physikalischen Daten, die – wenn nicht anders vermerkt – nach der Cu-Chelat-Methode dargestellt wurden.

Auch cyclische 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen wie Dimedon, Meldrum-Säure und Diphenyl-barbitursäure konnten mit dem Kation (I) in Gegenwart einer Hilfsbase <sup>8</sup> zur Reaktion gebracht werden. Die resultierenden Methylencyclopropen-Derivate (6)–(8) sind jedoch im Gegensatz zu den ringoffenen Typen (3) nur noch schwach gelb gefärbt (6) resp. farblos [(7), (8)]. Charakteristisch ist ihre schon bei Tageslicht wahrnehmbare, grünliche bis hellblaue Fluores-



zenz, die bei Verbindungen (3) erst bei UV-Einstrahlung in Erscheinung tritt. Ihre IR-, UV- und besonders NMR-spektroskopischen Eigenschaften sind denen von (3) ähnlich; Tab. 2 faßt die wichtigsten Kriterien zusammen.

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. H.-F. KLEIN, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, für die Aufnahme der Kernresonanzspektren.

<sup>8</sup> Diisopropyläthylamin, S. HÜNIG u. M. KIESSEL, Chem. Ber. **91**, 380 [1958].