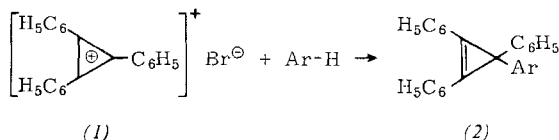


Synthese eines Methylencyclopropen-Derivates

Von Dr. B. Föhlisch und Dipl.-Chem. P. Bürgle

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart

Aktiviert Aromaten lassen sich durch Cyclopropeniumsalze C-alkylieren. Erhitzt man Triphenylcyclopropenium-bromid (1) in Eisessig/Pyridin (10:1) mit Dimethylanilin, Anisol, Resorcindimethyläther, 2-Methoxynaphthalin oder Anthron, so erhält man substituierte Tetraarylcyclopropene (2). Die

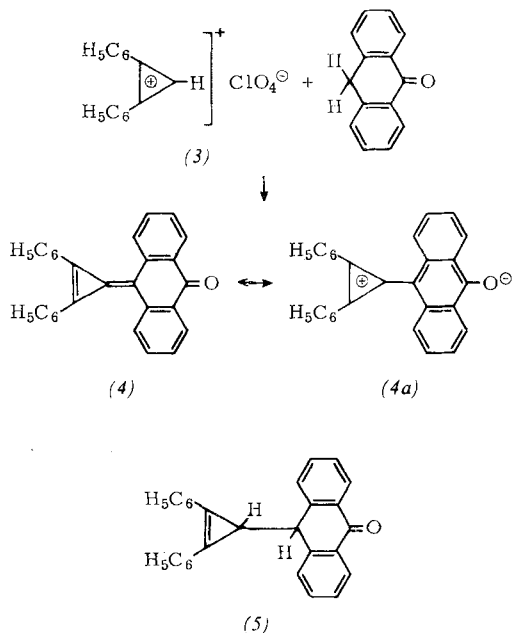


- (2a): Ar = p-Dimethylaminophenyl, Fp = 189–190 °C
 (2b): Ar = p-Methoxyphenyl, Fp = 124–126 °C
 (2c): Ar = 2,4-Dimethoxyphenyl, Fp = 193 °C
 (2d): Ar = 2-Methoxynaphthyl, Fp = 123–125 °C
 (2e): Ar = Anthron-10-yl, Fp = 198–199,5 °C.

IR-Spektren von (2) weisen die charakteristische Bande bei ca. 1800 cm⁻¹ auf, die der ν_{C=C}-Schwingung des Cyclopropenrings zuzuordnen ist.

Diphenylcyclopropenium-perchlorat (3) setzt sich mit Anthron zum 10-(Diphenylcyclopropenyliden)-anthron (4) um, einem thermisch sehr stabilen Abkömmling des Methylencyclopropens [1].

Wir nehmen an, daß das aus Anthron und (3) primär entstehende 10-(Diphenylcyclopropenyl)-anthron (5) durch ein weiteres Molekül (3) über die Stufe des Cyclopropenium-Ions zu (4) dehydriert wird. Im Einklang damit ist die Ausbeute an (4) beim Einsatz von 2 Mol (3) pro Mol Anthron wesentlich höher.



Man erhält (4) unter gleichen Bedingungen auch aus Bis(diphenylcyclopropenyl)-äther und Anthron.

(4) bildet gelbe Nadeln vom Fp = 322–324 °C (aus n-Butanol), λ_{max} (in Chloroform): 242 mμ (log ε = 4,59), 275 (4,47), 315 (Schulter), 368 (Schulter); breite Bande mit verwaschener Struktur bei 405 mμ (log ε = 4,10). Es löst sich in konz. H₂SO₄ mit karminroter Farbe, λ_{max} (in H₂SO₄): 251 mμ (log ε = 4,68), 287 (4,26), 379 (4,11), 432 (4,04), 540 (4,15). Am Grundzustand von (4) ist die zwitterionische

Grenzformel (4a) beteiligt, denn die ν_{C=O}-Schwingung liegt (in Chloroform) bei 1639 cm⁻¹, d. h. im Vergleich zu anderen Derivaten des 10-Methylanthrone [2] bei besonders niedriger Wellenlänge.

Eingegangen am 5. August 1964 [Z 800]

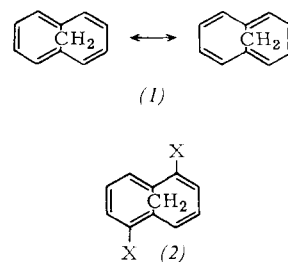
- [1] Derivate des Methylencyclopropens synthetisierten: A. S. Kende, J. Amer. chem. Soc. 85, 1882 (1963); M. A. Battiste, ibid. 86, 944 (1964); W. M. Jones u. J. M. Denham, ibid. 86, 944 (1964).
 [2] (2e) absorbiert bei 1659 cm⁻¹, 10-Cinnamylidenanthron bei 1653 cm⁻¹ (in Chloroform).

Substitutionen am 1.6-Methano-cyclodecapentaen

Von Prof. Dr. E. Vogel und Dr. W. A. Böll

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Für 1.6-Methano-cyclodecapentaen diskutierten wir auf Grund des NMR-Spektrums die Struktur (1) mit einem delokalisierten 10-π-Elektronensystem [1]. Wie neuere Untersuchungen zeigen, entspricht auch die Chemie des Kohlenwasserstoffs weitgehend den herkömmlichen Vorstellungen vom aromatischen Charakter. Obwohl (1) formal fünf Doppelbindungen enthält, neigt es nicht zur Polymerisation und ist in siedendem Benzol inert gegenüber Maleinsäureanhydrid. Bei der Umsetzung mit elektrophilen Agentien entstehen mono- und disubstituierte 1.6-Methano-cyclodecapentaene (2) [2], wobei, zumindest in einigen Fällen, ein Additions-Eliminierungs-Mechanismus anzunehmen ist.



monosubstituiert: X = Br, Cl, COCH₃, COOH, NO₂
 disubstituiert: X = Br, NO₂

Bromierung von (1) mit einem Mol N-Bromsuccinimid liefert eine gelbe Monobromverbindung, Kp = 87–88 °C/0,05 Torr (Ausbeute 90 %); NMR: komplexes Multipllett bei 2,1 bis 3,4 τ und AB-System bei 10,5 τ (Protonenverhältnis 7:2), UV: Maxima bei 244 (ε = 17700), 266 (49500), 313 (6700), 395 (260), 405 (285) und 415 mμ (225) [3]. Mit zwei Mol N-Bromsuccinimid entsteht eine gelbe Dibromverbindung vom Fp = 87 °C (40 %); NMR: ABC-System bei 2,1 bis 3,2 τ und Singulett bei 10,3 τ (6:2); UV: Maxima bei 234 (ε = 13500), 277 (61000), 327 (8200) und 419 mμ (530). Aus dem Monobromid erhält man leicht die Grignardverbindung, die bei der Carboxylierung eine orange-braune Säure, Fp = 172–173 °C, ergibt (82 %). Acetylierung mit Acetanhydrid und SnCl₄ führt zu einem orangefarbenen Monoacetylderivat, Kp = 92–94 °C/0,06 Torr (82 %), das sich durch Reaktion mit NaOBr ebenfalls in die Säure umwandeln läßt. Bei der Nitrierung mit Cu(NO₃)₂ in Acetanhydrid bilden sich ein gelbes Mononitrierungsprodukt, Kp = 109–110 °C/0,04 Torr (53 %) (wahrscheinlich ein Gemisch von 2- und 3-Nitroderivat), und eine gelb-orange Dinitroverbindung, Fp = 113 °C (4 %).

Während die neuen Verbindungen durch die Spektren eindeutig als Substitutionsprodukte von (1) charakterisiert sind, wird die Stellung der Substituenten an C-2 und C-7 (2) lediglich durch die NMR-Spektren [4] des Dibrom- und Dinitroderivates wahrscheinlich gemacht. Röntgenstruktur-Untersuchungen [5] an der Dibromverbindung bestätigten, daß sich die Bromatome tatsächlich an C-2 und C-7 befinden.