

8. Ausblick

Die referierten Arbeiten zeigen die Bedeutung der α -Eliminierung für zahlreiche Substitutions- und Additionsreaktionen. Ihre Untersuchung wird interessant – aber auch schwierig – durch verschiedene Zwischenstufen mit ähnlichen chemischen Eigenschaften. Sowohl α -substituierte Metallalkyle (oder Carbanionen) als auch Carbene verhalten sich nach heutiger Kenntnis elektrophil. Die Umwandlung von Olefinen in Cyclopropanderivate, ursprünglich ein starkes Stimulans der Carben-Konzeption, wird zunehmend als Reaktion metallorganischer (Carbanion-)Zwischenstufen erkannt. Als Carben-Nachweis ist die Olefin-Addition völlig un-

brauchbar geworden. Ein verlässliches Kriterium für Carbene besitzen wir gegenwärtig nur in der (intramolekularen) Einschiebung in C–H-Bindungen. Hiermit ließ sich die Bildung von Alkyl- und Dialkylcarbenen nachweisen.

Daß gerade in dieser Verbindungsklasse die α -Eliminierung bis zur Carben-Stufe fortschreitet, ist nicht unerwartet. Der Übergang von primärem zu sekundärem und tertiärem Kohlenstoff erhöht stets die Tendenz zu S_N1 -Reaktionen und behindert die S_N2 -Substitution. Alkylgruppen sollten daher auch bei α -substituierten Alkyl-Metall-Verbindungen (Carbanionen) den S_N1 -analogen Übergang in das Carben begünstigen.

Eingegangen am 13. Juli 1964 [A 411]

Cyclopropenylium-Verbindungen und Cyclopropenone

VON DR. A. W. KREBS

ORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG

Die Voraussagen der Hückel-Regel gaben den Anstoß zu zahlreichen Untersuchungen, die zu einer neuen Definition des aromatischen Charakters führten und unsere Kenntnisse der Eigenschaften und Reaktivität aromatischer Verbindungen wesentlich erweiterten. Dabei wurden zunehmend physikalische Größen als Kriterien für die „Aromatizität“ einer Verbindung herangezogen. Das erste Glied ($n = 0$) in der Reihe der Hückelschen $(4n+2)\pi$ -Systeme ist das Cyclopropenylium-Kation. Die Voraussagen über die Stabilität dieser Systeme wurden durch die Synthese der Cyclopropenylium-Salze zumindest qualitativ bestätigt. Eigenschaften und Reaktionen von Cyclopropenylium-Verbindungen und Cyclopropenonen wurden untersucht.

I. Einleitung

Seit der Entdeckung des Benzols 1825 durch Faraday hat die Theorie der cyclischen ungesättigten Systeme das Interesse der Organiker immer stärker in Anspruch genommen [1, 2]. Die Aufstellung der $(4n+2)\pi$ -Regel 1931 durch E. Hückel [3] bedeutete einen Markstein in dieser Entwicklung. Die $(4n+2)\pi$ -Regel lässt sich folgendermaßen formulieren:

Monocyclische ebene Systeme mit trigonal hybridisierten Atomen, die $4n+2\pi$ -Elektronen enthalten, besitzen besondere elektronische Stabilität.

Damit wurde nicht nur die bereits bekannte Sonderstellung des Benzols durch quantentheoretische Überlegungen begründet, sondern es wurden auch quantitative Voraussagen über die Stabilität noch nicht synthetisierter Systeme gemacht.

[1] Zur historischen Entwicklung der Theorie aromatischer Verbindungen, auf die hier nicht näher eingegangen wird, siehe z. B. C. K. Ingold: *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca 1953, S. 156–196 und [2].
[2] W. v. E. Doering u. H. Krauch, *Angew. Chem.* **68**, 661 (1956).
[3] E. Hückel, *Z. Physik* **70**, 204 (1931); **76**, 628 (1932).

Die Darstellung des Tropylium-Kations [2, 4–5b] und die Übereinstimmung der gefundenen mit den vorausgesagten Eigenschaften bewiesen die Gültigkeit der Hückel-Regel für $n = 1$ [6]. Auf die theoretisch zu er-

[4] P. L. Pauson, *Chem. Reviews* **55**, 9 (1955).
[5a] T. Nozoe in D. Ginsburg: *Non-Benzenoid Aromatic Compounds*. Interscience, New York 1959, S. 339.

[5b] T. Nozoe: *Progress in Organic Chemistry*. Butterworths, London 1961, Bd. 5, S. 132.

[6] In den letzten Jahren wurde auch die Gültigkeit der Hückel-Regel für $n = 2$ durch die Synthese des Cyclooctatetraen-Dianions und Cyclononatetraenyl-Anions bestätigt: A. R. Ubbelohde, *Chem. and Ind.* 1956, 153; T. J. Katz, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 3784, 3785 (1960); H. P. Fritz u. H. Keller, *Z. Naturforsch.* **16b**, 231 (1961); T. J. Katz u. P. J. Garratt, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2852 (1963); E. A. La Lancette u. R. E. Benson, *ibid.* **85**, 2853 (1963).

Cyclodeca-1,3,5,7,9-pentaen scheint aus sterischen Gründen relativ zu 9,10-Dihydronaphthalin instabil zu sein: E. E. van Tamelen u. B. Pappas, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3296 (1963); E. Vogel u. H. D. Roth, *Angew. Chem.* **76**, 145 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 228 (1964).

Zur Frage des aromatischen Charakters höherer konjugierter Cyclopolyyolefine ($n = 3$), insbesondere des C-18-Annulens: W. Baker u. J. F. W. McOmie in D. Ginsburg: *Non-Benzenoid Aromatic Compounds*. Interscience Publishers, New York 1959, S. 477; A. Streitwieser: *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*. J. Wiley, New York 1961; L. M. Jackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, D. A. Ben-Efraim, Y. Gaoni, R. Wolovsky u. A. A. Bothner-By, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 4307 (1962).

wartende Stabilität des einfachsten aromatischen Systems mit $n = 0$, des Cyclopropenylium-Kations (1), wurde zuerst von *Roberts, Streitwieser* und *Regan* [7] hingewiesen. Der Inhalt dieser Voraussagen läßt sich graphisch einfach gemäß Abbildung 1 darstellen [2, 8].

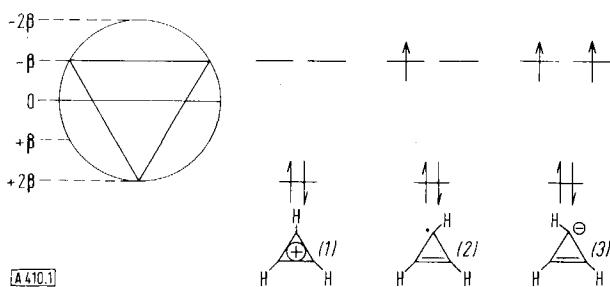


Abb. 1. Graphische Darstellung der Energieniveaus für Cyclopropenyl-Systeme.

Die Delokalisierungsenergie DE des Cyclopropenylium-Kations (1) ergibt sich nun aus der Differenz der π -Elektronenenergie von (1) und Äthylen zu $DE = 4\beta - 2\beta = 2\beta$. Analog ergeben sich die Delokalisierungsenergien des Cyclopropenyl-Radikals (2) und des Cyclopropenyl-Anions (3) zu 1β bzw. 0β . In ähnlicher

Das als stabil vorausgesagte Dreiring-Kation (1) fordert naturgemäß zum Vergleich mit dem Tropylium-Kation, $C_7H_7^+$, heraus. In der Tat hat sich die Chemie der Cyclopropenylium-Verbindungen ganz analog zu der der Tropylium-Verbindungen entwickelt. Bei einem Vergleich von (1) mit $C_7H_7^+$ ist aber zu beachten, daß die berechnete Delokalisierungsenergie DE einer aromatischen Verbindung nicht mit einer experimentell (aus Verbrennungs- oder Hydrierwärmen) ermittelten, sogenannten empirischen Resonanzenergie RE identisch ist. Denn die MO-Berechnungen erfassen nur den Beitrag, den die Delokalisierung der π -Elektronen zur Stabilisierung des Moleküls leistet; sie berücksichtigen nicht andere Einflüsse wie Ringspannung, Änderung der Hybridisierung oder der Bindungslängen, oder gegebenenfalls elektrostatische Arbeit für Ladungstrennung.

Die Energie der Ringspannung des Cyclopropenylium-Kations (1), die sich aus der Ringspannung des Cyclopropens [11, 12] und der zusätzlichen, durch Änderung der Hybridisierung in (1) auftretenden Spannung [13] abschätzen läßt, beträgt etwa 74 kcal/Mol, gegenüber etwa 7 kcal/Mol beim Tropylium-Ion.

Setzt man $\beta = 32$ kcal/Mol [14], so wird die berechnete Delokalisierungsenergie 2β des Cyclopropenylium-Kations durch die Energie der Ringspannung überkom-

Tabelle 1. Nach der Hückel-Theorie berechnete Delokalisierungsenergien für Cyclopropenyl-Derivate und Zuwachs ΔDE bei Phenyl-Substitution.

	Kation		Radikal		Anion	
	DE [β]	ΔDE [β]	DE [β]	ΔDE [β]	DE [β]	ΔDE [β]
Cyclopropenyl	2,00		1,00		0,00 [*]	
Phenylcyclopropenyl	4,39	0,39	3,79	0,79	3,20	1,20
1,2-Diphenylcyclopropenyl	6,70	0,70	6,20	1,20	5,69	1,69
1,2,3-Triphenylcyclopropenyl	9,19	1,19	8,68	1,68	8,18	2,18
Cycloheptatrienyl	2,99		2,54		2,10 [*]	

[*] Triplet.

Weise wurden auch für das Cyclopropenon (4) sowie das Methylencyclopropen (5) und ihre Derivate hohe Delokalisierungsenergien berechnet [7, 9, 10].

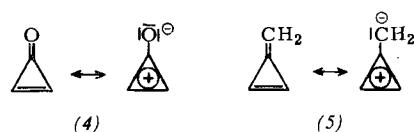


Tabelle 2. Nach der Hückel-Methode berechnete Delokalisierungsenergien DE einiger Cyclopropenon-Derivate und Zuwachs ΔDE bei Phenyl-Substitution.

	DE [β]	ΔDE [β]
Cyclopropenon	1,36	
Phenylcyclopropenon	3,75	0,39
Diphenylcyclopropenon	6,15	0,79
Methylencyclopropen	0,96	
1-Phenyl-methylencyclopropen	3,37	0,41
1,2-Diphenyl-methylencyclopren	5,79	0,83

[7] J. D. Roberts, A. Streitwieser u. C. M. Regan, J. Amer. chem. Soc. 74, 4579 (1952).

[8] A. A. Frost u. B. Musulin, J. chem. Physics 21, 572 (1953).

[9] S. L. Manatt u. J. D. Roberts, J. org. Chemistry 24, 1336 (1959).

[10] D. A. Bochvar, I. V. Stankevich u. A. L. Chistyakov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1958, 793; Chem. Abstr. 52, 19424 (1958); J. physik. Chem. (russ.) 33, 2712 (1959); Chem. Abstr. 55, 15104 (1961); J. physik. Chem. (russ.) 34, 2543 (1960); Chem. Abstr. 55, 8324 (1961).

pensierte. Es war daher nicht vorauszusehen, ob die hohe Delokalisierungsenergie dem Cyclopropenylium-System eine zur Isolierung ausreichende Stabilität verleihen würde.

II. Cyclopropenylium-Verbindungen

A. Darstellung von Cyclopropenylium-Verbindungen

Alle Synthesen gehen von Cyclopropenen aus, die ihrerseits meist durch Addition von Carbenen an substituierte Acetylene gewonnen wurden.

So erhielt *Breslow* [15, 16] bei der Umsetzung von Phenyl-diazoacetonitril (7) mit Diphenylacetylen (6) das

[11] H. A. Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie. 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962, S. 54, 547.

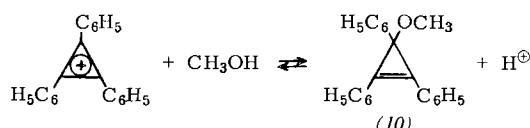
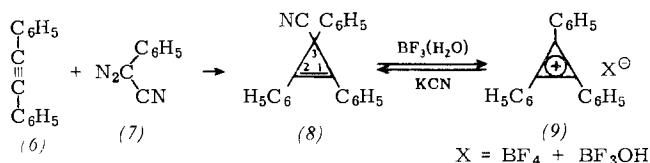
[12] K. B. Wiberg, W. J. Bartley u. F. P. Lossing, J. Amer. chem. Soc. 84, 3980 (1962).

[13] R. Breslow u. H. W. Chang, J. Amer. chem. Soc. 83, 2367 (1961).

[14] Zur Diskussion des Wertes von β bei aromatischen Verbindungen siehe A. Streitwieser: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. Wiley, New York 1961, und [13].

[15] R. Breslow, J. Amer. chem. Soc. 79, 5318 (1957).

[16] R. Breslow u. C. Yuan, J. Amer. chem. Soc. 80, 5991 (1958).

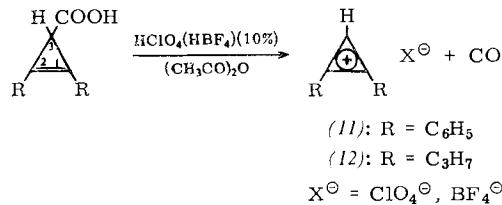


1,2,3-Triphenylcyclopropen-carbonsäurenitril (8), das mit feuchtem Bortrifluorid-ätherat das 1,2,3-Triphenylcyclopropenyl-Salz (9), das gemischte Fluoroborat/Hydroxofluoroborat, lieferte.

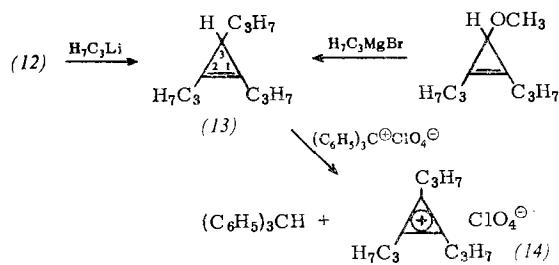
Der 1,2,3-Triphenylcyclopropenyl-methyläther (10) erwies sich als geeignetes Ausgangsmaterial für Cyclopropenyl-Salze; mit Bromwasserstoff wurde aus (10) das 1,2,3-Triphenylcyclopropenyl-bromid erhalten [16].

Einige andere triaryl-substituierte Cyclopropenyl-Salze [13, 17] und das Diphenylcyclopropenyl-Kation [18] wurden direkt durch Addition von Aryl-chlor-carbenen an Diarylacetylene oder Phenylacetylen synthetisiert.

Eine andere Darstellung disubstituierter Cyclopropenyl-Salze, z. B. (11) und (12), besteht in der Decarbonylierung 1,2-disubstituierter Cyclopropencarbon-säuren mit starken Säuren in Acetanhydrid [19–21].



Die Umsetzung von (12) mit Propyllithium ergab 1,2,3-Tripropylcyclopropen (13), das anschließend durch Hydrid-Entzug mit dem Triphenylmethyl-Kation in das Tripropylcyclopropenyl-Perchlorat (14) übergeführt wurde [21].



[17] A. S. Kende, J. Amer. chem. Soc. 85, 1882 (1963).

[18] R. Breslow, J. Lockhart u. H. W. Chang, J. Amer. chem. Soc. 83, 2375 (1961).

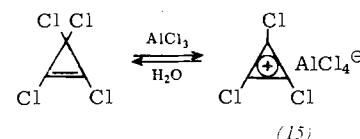
[19] D. G. Farnum u. M. Burr, J. Amer. chem. Soc. 82, 2651 (1960).

[20] R. Breslow u. H. Höver, J. Amer. chem. Soc. 82, 2644 (1960).

[21] R. Breslow, H. Höver u. H. W. Chang, J. Amer. chem. Soc. 84, 3168 (1962).

Eine auf dem Hydrid-Entzug mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzechinon in Gegenwart von Säuren beruhende Methode war schon vorher zur Darstellung einiger Triphenylcyclopropenyl-Salze aus 1,2,3-Triphenylcyclopropen benutzt worden [22].

Versuche, das unsubstituierte Cyclopropenyl-Kation (1) durch Hydrid-Entzug mit dem Triphenylmethyl-Kation aus Cyclopropen zu gewinnen, scheiterten [12]. Auch Versuche, (1) in der Gasphase nachzuweisen und seine Bildungswärme massenspektrometrisch zu bestimmen, brachten kein eindeutiges Ergebnis, da nicht geklärt werden konnte, ob dem beobachteten C₃H₃[⊕]-Ion die Struktur (1) oder die eines Propargyl-Kations zuzuordnen sei [12, 23]. Dagegen gelang es, das Trichlorcyclopropenyl- (15) [24] und das Tribromcyclopropenyl-Kation [25] in Form der Tetrahalogeno-aluminate durch Umsetzen der entsprechenden Tetrahalogenocyclopropene mit Aluminiumtrihalogeniden zu gewinnen. Die vorsichtige Hydrolyse von (15) lieferte das Tetrachlorcyclopropen zurück.



B. Strukturbeweis und physikalische Eigenschaften der Cyclopropenyl-Verbindungen

Obwohl schon manche Darstellungsmethoden, wie die Decarbonylierung der Cyclopropencarbonsäuren und der Hydrid-Entzug mit Triphenylmethyl-perchlorat, deutliche Hinweise auf die Stabilität des Cyclopropenyl-Kations boten, so brachten doch erst die physikalischen Untersuchungen den schlüssigen Beweis für das symmetrische Kation.

1. Löslichkeit

Alle Cyclopropenyl-Verbindungen, sowohl die aromatischen als auch die aliphatischen, sind nur in stark polaren Lösungsmitteln wie Alkoholen, Acetonitril, Dimethylformamid oder wässriger Säure löslich, aber unlöslich in Äther, Chloroform oder Benzol. Dagegen sind die kovalenten Cyclopropen-Derivate, z. B. (8), löslich in Benzol. (8) gibt auch – im Gegensatz zu den Cyclopropenyl-chloriden und -bromiden – keinen Niederschlag mit äthanolischem Silbernitrat [15, 16].

2. Röntgenstrukturanalyse

Eine Röntgenstrukturanalyse, die am Triphenylcyclopropenyl-perchlorat durchgeführt wurde, zeigte eindeutig, daß die Verbindung aus Triphenylcyclopropenyl-Kationen und Perchlorat-Anionen besteht [26]. Der Dreiring und die drei Phenyl-Kohlenstoffatome, die mit ihm verknüpft sind, liegen in einer Ebene. Alle C–C-Abstände im Dreiring sind gleich und betragen

[22] D. H. Reid, M. Fraser, B. B. Molloy, H. A. S. Payne u. R. G. Sutherland, Tetrahedron Letters 1961, 530.

[23] G. P. Glass u. G. B. Kistiakowsky, J. chem. Physics 40, 1448 (1964); G. B. Kistiakowsky u. J. V. Michael, ibid. 40, 1447 (1964).

[24] S. W. Tobey u. R. West, J. Amer. chem. Soc. 86, 1459 (1964).

[25] R. West, persönliche Mitteilung; S. W. Tobey u. R. West, J. Amer. chem. Soc. 86, 4215 (1964).

[26] M. Sundaralingam u. L. H. Jensen, J. Amer. chem. Soc. 85, 3302 (1963).

1,40 Å, besitzen also etwa die gleiche Länge wie im Benzol (1,39 Å). Die „semicyclischen“ C–C-Einfachbindungen haben eine Länge von 1,45 Å und sind damit gegenüber einer „normalen“ C–C-Einfachbindung (1,54 Å) ähnlich verkürzt wie die zentrale C–C-Bindung im Butadien (1,48 Å) [27] oder Diphenyl (1,48 Å) [28].

Da im Gegensatz zu früheren Annahmen [10,13] das Triphenylcyclopropenylum-Kation nicht eben gebaut ist, sondern die Phenylgruppen wegen der sterischen Behinderung der ortho-Wasserstoffe um etwa 21° aus der Ebene des Dreirings herausgedreht sind, wird die Verkürzung in erster Linie auf die Änderung der Hybridisierung und erst in zweiter Linie auf einen durch Mesomerie hervorgerufenen Mehrfachbindungscharakter zurückzuführen sein [29].

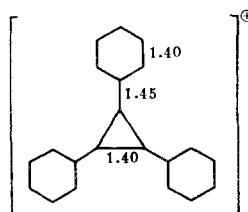


Abb. 2. Bindungsabstände im Triphenylcyclopropenylum-Kation in Å [26].

3. Spektren

Die nur mit Alkylresten substituierten Cyclopropenyl-Verbindungen zeigen im Gegensatz zu Cyclopropen [30] keine Absorption im ultravioletten Bereich oberhalb 185 mμ [21]. Dieses Resultat stimmt mit der einfachen Hückel-Theorie überein, die eine Anregungsenergie von 3β für den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang voraussagt (siehe Abb. 1). Da diese Anregungsenergie wesentlich größer als die für das Äthylen berechnete (2β) ist, sollte der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Cyclopropenylum-Kations bei sehr kurzen Wellenlängen (< 180 mμ) auftreten.

Auch die UV-Spektren aryl-substituierter Cyclopropenyl-Verbindungen [13,16–19] sind – abgesehen von der Triphenyl-Verbindung – eindeutig verschieden von denen der kovalenten Cyclopropene.

Die Ähnlichkeit und die Bandenarmut der IR-Spektren des Trichlorcyclopropenylum-tetrachloroaluminats (15) und des -hexachloroantimonats wurden als Beweis für die hohe Symmetrie des $C_3Cl_3^{\oplus}$ -Kations gewertet [24]. Dem Cyclopropenylum-System selbst wurde im IR-Spektrum bisher nur eine Bande zugeordnet, die in Abhängigkeit von den Substituenten zwischen 1400 und 1430 cm⁻¹ auftrat [21,31].

Mehr als die UV- und IR-Spektren geben die Kernresonanzspektren Einblick in die Bindungsverhältnisse der Cyclopropenylum-Kationen [17,20,21], da eine lineare Beziehung zwischen der chemischen Verschiebung aromatischer Protonen und der π -Elektronendichte pro C-Atom des jeweiligen aromatischen Systems besteht [32].

[27] A. Almenningen, O. Bastiansen u. T. Munthe-Kaas, Acta chem. scand. 12, 1221 (1958).

[28] O. Bastiansen u. M. Traetteberg, Tetrahedron 17, 147 (1962).

[29] Siehe hierzu: Epistologue on the Effect of Environment on the Properties of Carbon Bonds. Organisiert durch M. J. S. Dewar, Tetrahedron 17, 123–266 (1962).

[30] K. B. Wiberg u. B. J. Nist, J. Amer. chem. Soc. 83, 1226 (1961).

[31] J. Chatt u. R. G. Guy, Chem. and Ind. 1963, 212.

[32] T. Schaefer u. W. G. Schneider, Canad. J. Chem. 41, 966 (1963).

Diese an den „klassischen“ aromatischen Systemen ($C_7H_7^{\oplus}$, C_6H_6 und $C_5H_5^{\oplus}$) gefundene Regel wurde oft als Test für den aromatischen Charakter einer neu synthetisierten Verbindung herangezogen [6]. Die Abbildung 3 zeigt, daß der am Dipropylcyclopropenylum-Kation für das Ringproton ermittelte Wert von ~3,0 ppm (relativ zu Benzol) [21] in guter Übereinstimmung mit dem nach dieser Regel erwarteten Wert ist.

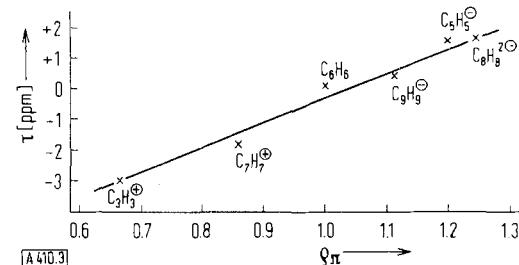


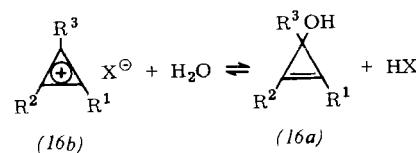
Abb. 3. Chemische Verschiebung aromatischer Protonen τ in [ppm] relativ zu Benzol als Funktion der π -Elektronendichte ρ_{π} pro C-Atom [33].

Diese Übereinstimmung kommt anscheinend dadurch zu stande, daß sich die Einflüsse des im Vergleich zu Benzol geringeren Ringstroms und der im Dreiring veränderten Hybridisierung auf die Lage der 1H -Resonanzabsorption gerade aufheben, so daß allein der Einfluß der π -Elektronendichte pro C-Atom ins Gewicht fällt.

Aber auch die NMR-Spektren der Substituenten am Cyclopropenylum-System führen zu interessanten Aussagen. Sie lassen den Schluß zu, daß im Tri- und im Dipropylcyclopropenylum-Kation alle Propylgruppen gleich sind, daß alle Cyclopropenylum-Salze, unabhängig von der Art des Substituenten, eine ähnliche Ladungsverteilung besitzen und daß selbst bei den phenyl-substituierten Kationen nicht viel von der positiven Ladung über die Phenylreste ausgebreitet ist [21].

4. Cyclopropenylum-Cyclopropenol-Gleichgewichte

Der Einfluß von Substituenten auf die Stabilität von Cyclopropenylum-Ionen wurde in erster Linie durch die pK-Werte [34] des Gleichgewichts (16a) \rightleftharpoons (16b) geprüft.



Der pK-Wert der Kationen wird von zwei Einflüssen bestimmt: 1. Die Kationen werden besser durch Propylgruppen als durch Phenylgruppen stabilisiert. 2. Die kovalenten Carbinole werden dagegen besser durch Phenylreste als durch Propylgruppen stabilisiert. Da der pK-Wert von der Differenz der freien Energien von Kation und Carbinol abhängt, kommen beide Faktoren ins Spiel.

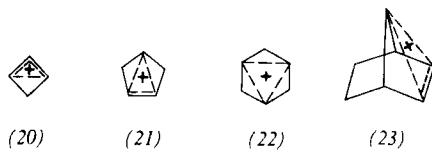
[33] H. Spiesecke u. W. G. Schneider, Tetrahedron Letters 1961, 468.

[34] Der pK-Wert ist hier der pH-Wert, bei dem 50 % des Carbinols zum Kation ionisiert sind.

siert werden können. So tauschte z. B. 1,2-Diphenyl-3-tert.-butoxycarbonyl-cyclopropen (19) mit Kalium-tert.butanolat in siedendem Deutero-tert.butanol 5 % seines am Dreiring stehenden Wasserstoffs gegen Deuterium aus; doch verläuft dieser Austausch wesentlich langsamer als bei einem Cyclopropan-carbonsäureester, was wiederum auf einen destabilisierenden Einfluß der Doppelbindung hinweist [40].

D. Homocyclopropenylium-Kationen

Nach dem Konzept der Homoaromatizität [46,47] wurden die nicht-klassischen Carbonium-Ionen (20), (21) und (22) [sowie ihre Derivate, z. B. (23)], die als Zwischenstufen bei Solvolysereaktionen formuliert wurden, als Mono- [48], Bis- [49–52] und Tris-homocyclopropenylum-Ionen [47,53,54] aufgefaßt, und ihre relative Stabilität durch die Verwandtschaft mit dem Cyclopropenylum-System begründet. Doch sind die Beweise



für diese speziellen Kationen Gegenstand der allgemeineren Kontroverse über klassische [55, 56] und nicht-klassische [52] Carbonium-Ionen.

E. Chemische Reaktionen der Cyclopropenylium-Salze

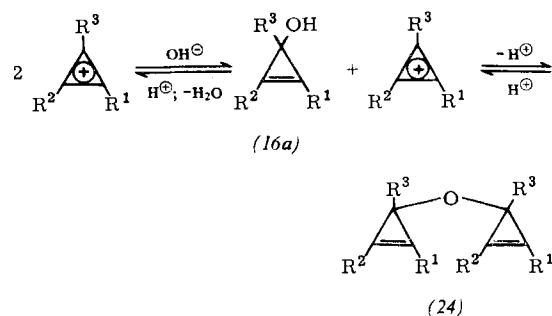
Die Cyclopropenylium-Verbindungen gehen infolge ihrer vollen positiven Ladung leicht Reaktionen mit nucleophilen Reagentien ein. Oft bilden diese Reaktionen die erste Stufe einer Umlagerung, die entweder zu Äthylenderivaten oder zu weniger gespannten Fünf- und Sechsring-Verbindungen führt.

1. Reaktionen mit Basen

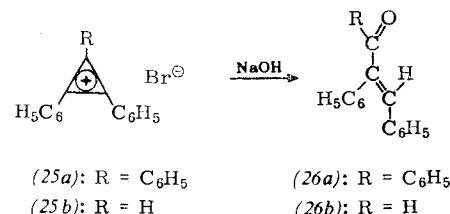
In wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung liegt ein Gleichgewicht zwischen den Cyclopropenylum-Kationen (*16b*) und den kovalenten Carbinolen (*16a*) vor, dessen Lage von den Substituenten des Kations und vom pH-Wert der Lösung abhängt (vgl. Abschn. II.B.4). Aber auch die Carbinole (*16a*) verhalten sich noch wie

- [46] *S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 81, 6524 (1959).*
 - [47] *S. Winstein u. J. Sonnenberg, J. Amer. chem. Soc. 83, 3244 (1961).*
 - [48] *E. F. Kiefer u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 84, 784 (1962).*
 - [49] *S. Winstein, M. Shatavsky, C. Norton u. R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 77, 4183 (1955).*
 - [50] *S. Winstein u. M. Shatavsky, J. Amer. chem. Soc. 78, 592 (1956).*
 - [51] *W. G. Woods, R. A. Carboni u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 78, 5653 (1956).*
 - [52] *S. Winstein, A. H. Lewin u. K. C. Pande, J. Amer. chem. Soc. 85, 2325 (1963).*
 - [53] *S. Winstein u. J. Sonnenberg, J. Amer. chem. Soc. 83, 3235 (1961); T. Norin, Tetrahedron Letters 1964, 37.*
 - [54] *R. R. Sauers, Tetrahedron Letters 1962, 1015.*
 - [55] *H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 85, 2324 (1963).*
 - [56] *H. C. Brown, F. J. Chloupek u. M. H. Rei, J. Amer. chem. Soc. 86, 1246, 1247, 1248 (1964).*

Basen und reagieren mit einem weiteren Kation zu den Äthern (24). Daher lassen sich die Carbinole im Gegensatz zu den Äthern nicht isolieren [13, 15, 16, 19, 21].



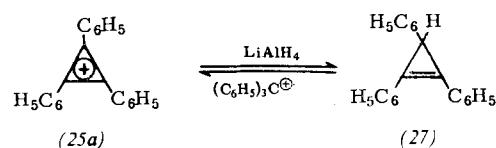
In stark alkalischer Lösung (10-proz. Natronlauge) wird dagegen der Ring irreversibel geöffnet; das Triphenylcyclopropenylum-bromid (*25a*) liefert dabei über den Äther als Zwischenstufe 1.2.3-Triphenylpropen (*26a*) [16], das Diphenylderivat (*25b*) analog 2.3-Diphenylpropen-1-al (*26b*) [18, 19].



Auch das Anion metallorganischer Reagentien greift das Cyclopropenylium-Kation an (vgl. Abschn. II. A); so führt z. B. die Umsetzung von (25a) mit Methylmagnesiumbromid zum 3-Methyl-1,2,3-triphenylcyclopropen [41].

2. Reduktion der Kationen

Die Reduktion von (25a) mit Lithiumaluminiumhydrid ergab Triphenylcyclopropen (27) in hoher Ausbeute [41]. Diese Reaktion ist damit formal die Umkehr der Darstellung von Cyclopropenylium-Salzen durch Hydrid-Entzug [21, 22, 42].



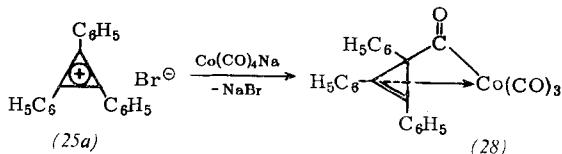
Die Umsetzung von Triphenyl- oder Diphenylcyclopropenylum-Salzen mit Zinkstaub lieferte, wie die polarographische Reduktion (siehe Abschn.II.C), die Dimeren (*17a*) und (*17b*) der entsprechenden Radikale. Diese Dimeren lagern sich bei 130 °C zu Benzolderivaten um; als Produkte der thermischen Umlagerung des Bis-3.3'-(diphenylcyclopropenyls) (*17b*), die möglicherweise über eine Prisman-Zwischenstufe verläuft, wurden 1.2.4.5- und 1.2.3.4-Tetraphenylbenzol isoliert [38, 57, 58].

- [57] R. Breslow in P. de Mayo: Molecular Rearrangements. Interscience Publishers, New York-London 1963, Bd. 1, S. 243-245.

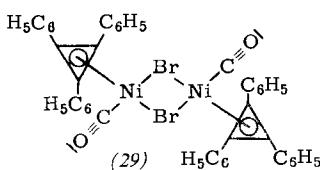
[58] Die photochemische Dimerisierung von Cyclopropenen zu Tricyclo-hexanen ist bekannt: H. H. Stechl, Angew. Chem. 75, 1176 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 743 (1963).

3. Reaktionen mit Übergangsmetall-Komplexen

Kobalt-tetracarbonylat reagierte mit (25a) unter Carbonylierung des Kations zu einem π -Komplex, der gemäß (28) formuliert wurde, aber nicht zum gewünschten symmetrischen π -Komplex des Triphenylcyclopropenyl-Kations [59].



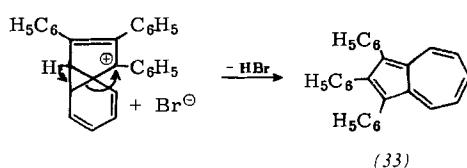
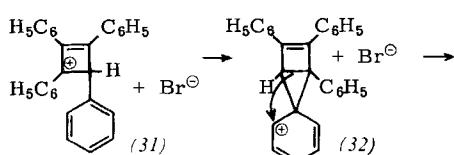
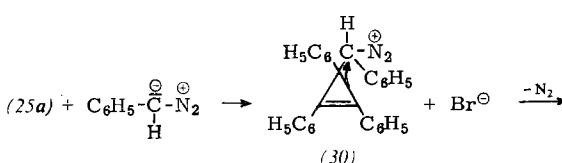
Auch Versuche, durch Umsetzung von (25a) mit Kalium-trichloro-(äthylen)-platinat(II) und thermische Abspaltung des Äthylens aus dem erhaltenen Produkt zum Ziel zu kommen, verliefen erfolglos [31]. Dagegen lieferte (25a) mit Nickel-tetracarbonyl unter CO-Entwicklung eine im festen Zustand stabile Komplexverbindung, der die Struktur (29) zugeschrieben wurde [60].



(29) wird als Komplex des formal nullwertigen Nickels mit dem Triphenylcyclopropenyl-Kation aufgefaßt. Jedes Nickelatom ist tetraedrisch von vier Elektronenpaaren umgeben, wovon zwei von den Bromid-Anionen, eines von der Kohlenmonoxyd-Gruppe und eines von der Cyclopropenyl-Gruppe stammen [**].

4. Reaktionen mit Diazoverbindungen und Aziden

Aus Phenyl-diazomethan und (25a) bildet sich 1,2,3-Triphenylazulen (33). Zunächst wird die Diazoniumverbindung (30) angenommen, die unter Stickstoff-Abspaltung (31) und (32) reagiert.



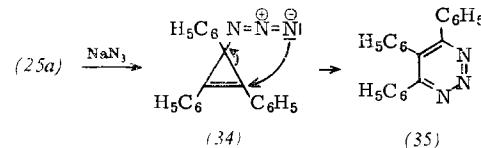
[59] C. E. Coffey, J. Amer. chem. Soc. 84, 118 (1962).

[60] E. W. Gowling u. S. F. A. Kettle, Inorg. Chem. 3, 604 (1964).

[**] Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen wurde auch ein Diphenylcyclopropenon-Nickelcarbonyl-Komplex hergestellt [65].

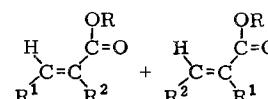
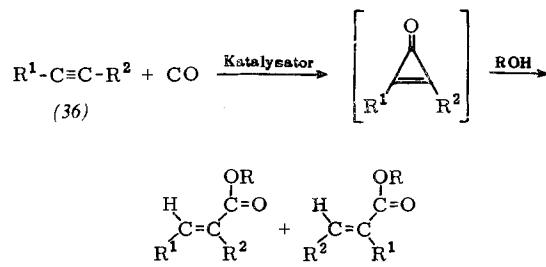
spaltung und Ringerweiterung in das Cyclobutenykation (31) übergeht. (31) lagert sich über das Phenonium-Ion (32) in (33) um. Bei Überschuß an Phenyl-diazomethan wird durch Ringerweiterung von (31) Pentaphenylcyclopentadien zum Hauptprodukt [60a].

Mit Natriumazid reagiert (25a) zum 1,2,3-Triphenylcyclopropenyl-azid (34), das sich schon bei Zimmer-temperatur langsam zum 4,5,6-Triphenyltriazin (35) umlagert [60b, 60c]; diese Stabilisierung unter Ring-erweiterung ist typisch für viele ähnliche Cyclopropen-derivate [60d].



III. Cyclopropenone

Während bei den Siebenring-Verbindungen die Synthese des Tropons der des Tropylium-Kations vorausging [2], wurde ein Cyclopropenon, das Diphenylcyclopropenon (37) [61, 62], erst nach den ersten Cyclopropenyl-Salzen beschrieben. Vorher jedoch waren Cyclopropenone – allerdings ohne eindeutigen Beweis – schon als Zwischenstufen diskutiert worden [63], insbesondere bei der katalytischen Carbonylierung von Acetylenen (36), die in Gegenwart von Wasser oder Alkoholen zu Acrylsäuren bzw. Acrylsäureestern führt [64].



In den letzten Jahren wurde diese Annahme am Diphenylcyclopropenon (37) geprüft. Die Ergebnisse sprechen gegen ein Cyclopropenon-Zwischenprodukt bei der Carbonylierung von Acetylenen [65].

Erst die Voraussagen der MO-Berechnungen (siehe Einleitung) und die Darstellung von Cyclopropenyl-Salzen weckten das Interesse an den Cyclopropenonen von neuem. Die Isolierung der stabilen Cyclopropenone bewies glänzend die Richtigkeit der MO-Voraussagen, denn nach klassischen Vorstellungen sollten die stärker gespannten Cyclopropenone wesentlich instabiler als Cyclopropanone sein,

[60a] Siehe [57], S. 276.

[60b] R. Breslow, R. Boikess u. M. Battiste, Tetrahedron Letters 26, 42 (1960).

[60c] E. Chandross u. E. Smolinsky, Tetrahedron Letters 13, 19 (1960).

[60d] Siehe [57], S. 240–241.

[61] R. Breslow, R. Haynie u. J. Mirra, J. Amer. chem. Soc. 81, 247 (1960).

[62] D. N. Kursanov, M. E. Volpin u. Yu. D. Koreshkov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1959, 560; Chem. Abstr. 53, 21799 (1959); J. allg. Chem. (russ.) (engl. Übers.) 30, 2855 (1960).

[63] L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 260, 79 (1890).

[64] W. Reppe, Liebigs Ann. Chem. 582, 1 (1953).

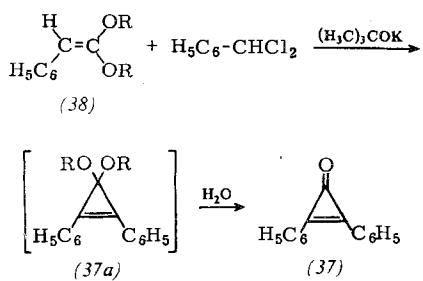
[65] C. W. Bird u. J. Hudec, Chem. and Ind. 1959, 570; C. W. Bird u. E. M. Hollins, ibid. 1964, 1362.

was auch für die analogen Vierring-Verbindungen zutrifft [66]. Cyclopropanone konnten aber bisher nur als Zwischenstufen in einigen Reaktionen nachgewiesen werden, ohne daß ihre Isolierung gelang [67–71].

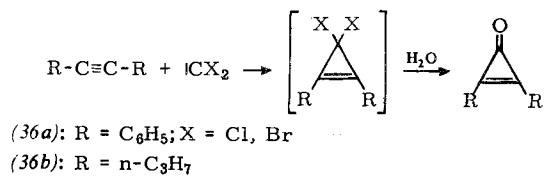
A. Darstellung der Cyclopropenone

Von den vier bekannten Cyclopropenon-Synthesen verlaufen drei über substituierte Cyclopropene, die durch Hydrolyse in Cyclopropenone verwandelt werden können; die vierte ist der Faworski-Reaktion analog, wobei der Dreiring erst im letzten Reaktionsschritt gebildet wird.

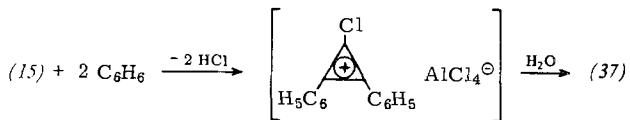
Diphenylcyclopropenon (37) wurde erstmals dargestellt durch Addition von Phenyl-chlorcarben an Phenyl-ketenacetal (38) und anschließende HCl-Abspaltung zum Cyclopropenon-ketal (37a), das leicht zu (37) hydrolysiert [61].



Eine einfachere Cyclopropenon-Synthese beruht auf der Addition von Dichlor- oder Dibromcarben an disubstituierte Acetylene (36a) oder (36b) und Hydrolyse des entstandenen Produkts [62, 72, 73].



(37) entsteht auch in einer Friedel-Crafts-Reaktion aus Benzol und dem Trichlorcyclopropenyl-Kation (15) nach der Hydrolyse [25].



[66] Siehe hierzu E. Vogel u. K. Hasse, Liebigs Ann. Chem. 615, 22 (1958).

[67] P. Lipp, J. Buchkremer u. H. Seelers, Liebigs Ann. Chem. 499, 1 (1932).

[68] R. B. Loftfield, J. Amer. chem. Soc. 72, 632 (1950); 73, 4707 (1951).

[69] D. A. Semenow, E. F. Fox u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 78, 3221 (1956); dort auch frühere Arbeiten.

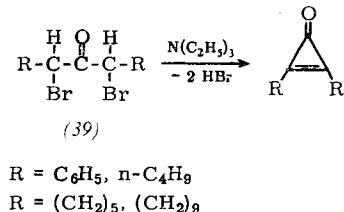
[70] W. B. De More, H. O. Pritchard u. N. Davidson, J. Amer. chem. Soc. 81, 5874 (1959).

[71] A. W. Fort, J. Amer. chem. Soc. 84, 4979 (1962).

[72] R. Breslow u. R. Peterson, J. Amer. chem. Soc. 82, 4426 (1960).

[73] R. A. Peterson, Dissertation, Columbia University, 1962; Dissertation Abstracts 23, 1517 (1962).

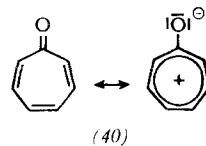
Eine grundsätzlich andere Methode geht von α,α' -Dibromketonen (39) aus, die mit Triäthylamin oder anderen Basen 2 Mol. Bromwasserstoff zum Cyclopropenon abspalten [74–77].



Die Synthese des unsubstituierten Cyclopropenons (4) ist noch nicht gelungen; dies liegt aber eher an dessen Instabilität als an einem Versagen der Darstellungsmethoden [62, 74].

B. Physikalische und chemische Eigenschaften der Cyclopropenone

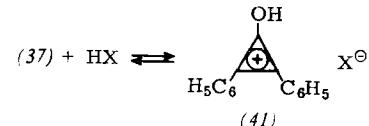
Die hohe Stabilität der Cyclopropenyl-Kationen läßt – ähnlich wie beim Tropon (40) – eine erhebliche Beteiligung der zwitterionischen Form von (4) am Grundzustand der Cyclopropenone erwarten; dies sollte sich auch in den Eigenschaften widerspiegeln.



1. Basizität

Cyclopropenone sind wesentlich basischer als andere α,β -ungesättigte Ketone mit Ausnahme des Tropons [78–80]. Die Hammettschen H_0 -Werte, bei denen in wässriger Lösung die Hälfte des Ketons protoniert ist, liegen für (37) bei $-2,5 \pm 0,3$ ($\sim 5,5 \text{ N HClO}_4$) und für (40) bei $-0,4 \pm 0,2$ ($\sim 1,3 \text{ N HClO}_4$) [80]. Dipropylcyclopropenon ist basischer als Diphenylcyclopropenon (37) [72, 73]; hier zeigt sich also der gleiche Substituenteneinfluß wie bei den Cyclopropenyl-Kationen.

Die hohe Basizität der Cyclopropenone wird oft zu ihrer Abtrennung und Reinigung ausgenutzt [62, 72–74]. Die Salze (41) von (37) lassen sich kristallin gewinnen und können thermisch oder mit schwachen Basen wieder zum Cyclopropenon zersetzt werden [62].



[74] R. Breslow, J. Posner u. A. Krebs, J. Amer. chem. Soc. 85, 234 (1963).

[75] R. Breslow u. J. Posner, unveröffentlicht.

[76] R. Breslow u. Th. Eicher, unveröffentlicht.

[77] R. Breslow u. A. Krebs, unveröffentlicht.

[78] Yu. G. Borodko u. Ya. K. Syrkin, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 136, 1335 (1961); Chem. Abstr. 55, 19743 (1961).

[79] B. E. Zaitsev, Yu. D. Koreshkov, M. E. Volpin u. Yu. N. Sheinker, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 139, 1107 (1961); Chem. Abstr. 56, 344 (1962).

[80] A. S. Kende, persönliche Mitteilung.

Die Struktur der Salze (41) ergibt sich aus dem Verschwinden der beiden typischen Cyclopropenon-Banden (siehe unten) und dem Auftreten einer OH- und der Cyclopropenylum-Bande (siehe Abschn.II.B.3) im IR-Spektrum. Diese Änderung des IR-Spektrums wurde zur quantitativen Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts (37) \rightleftharpoons (41) ausgenutzt und so die thermodynamischen Größen bestimmt [78,79].

2. Spektren

Für die IR-Spektren aller Cyclopropenone sind zwei sehr intensive Banden bei 1845 bis 1865 und 1620 bis 1645 cm^{-1} charakteristisch [61,62,72–79]. Die Zuordnung dieser Banden wurde nicht von allen Autoren einheitlich getroffen, doch sind auf Grund der Lösungsmittelabhängigkeit der Bandenlage die Bande bei 1850 cm^{-1} dem an der Doppelbindung disubstituierten Cyclopropen-System und die bei 1640 cm^{-1} der C=O-Valenzschwingung zuzuschreiben [81]. Das Auftreten der Carbonyl-Bande bei dieser für kleine cyclische Ketone niedrigen Wellenzahl [82] weist auf den hohen Einfachbindungscharakter der C=O-Bindung und damit den beträchtlichen Anteil der zwitterionischen Form von (4) am Grundzustand der Cyclopropenone hin. Diese Vorstellung wird auch durch die hohe Intensität der Carbonyl-Bande und das hohe Dipolmoment des Diphenyl- (37) und des Cyclohepteno-cyclopropenons (42) von 5,08 bzw. 5,3 D gestützt (Zum Vergleich: Benzophenon 3,0 D; Tropon 4,3 D; Trimethylaminoxyd 5,03 D) [62,81,83–85].

Auch die Kernresonanzspektren der Cyclopropenone entsprechen dieser Struktur. So treten die α -Methylen-Protonen in den Dialkyl-cyclopropenonen bei niedrigerem Feld als in den entsprechenden kovalenten Cyclopropen auf, sind aber nicht so stark verschoben wie in den Cyclopropenylum-Salzen [73,81]. Auch die Verschiebungsdifferenzen Δ der α - und β -ständigen CH_2 -Gruppen, die in vielen Fällen der Elektronegativität des Substituenten proportional sind [21,86], liegen bei Cyclopropenonen zwischen den bei Cyclopropen und Cyclopropenylum-Salzen gefundenen Werten [73,81].

C. Chemische Reaktionen der Cyclopropenone

Die Reaktionen der Cyclopropenone lassen sich in Decarbonylierungen und Additionen einteilen. Bei den Additionen lagert sich der Reaktionspartner entweder an die C=O- oder an die C=C-Doppelbindung an: oft wird hierbei unter Umlagerung der Dreiring geöffnet [87].

[81] A. Krebs, unveröffentlicht.

[82] Cyclopropanon weist eine Bande bei 1825 cm^{-1} auf [70].

[83] Yu. G. Borodko u. Ya. K. Syrkin, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 134, 1127 (1960); Chem. Abstr. 55, 12039 (1961).

[84] B. E. Zaitsev, Yu. N. Sheinker u. Yu. D. Koreshkov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 136, 1090 (1961); Chem. Abstr. 55, 19480 (1961).

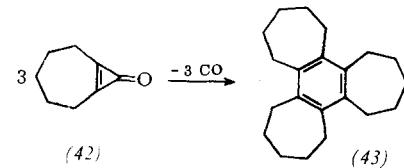
[85] A. N. Shidlovskaja u. Ya. K. Syrkin, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 139, 418 (1961).

[86] J. R. Cavanaugh u. B. P. Dailey, J. chem. Physics, 34, 1094 (1961); B. P. Dailey u. J. N. Shoolery, J. Amer. chem. Soc. 77, 3977 (1955).

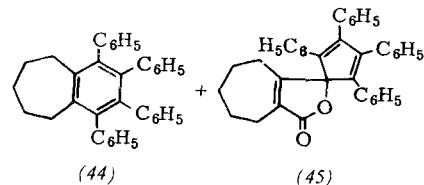
[87] Es liegen in keinem Fall Untersuchungen vor, die eine Entscheidung darüber zulassen, ob bei einer Reaktion eines Cyclopropenons die Ringöffnung vor, gleichzeitig mit, oder nach der Addition eines Reaktionspartners eintritt.

1. Decarbonylierungen

Die thermische Zersetzung der Cyclopropenone führt bei 130 bis 250 °C unter CO-Abspaltung zu den entsprechenden Acetylenen; hierbei werden Dialkyl-cyclopropenone erst bei höherer Temperatur als Diphenylcyclopropenon (37) decarbonyliert [61,72–74,77]. Auch die Photolyse von (37) liefert Diphenylacetylen und Kohlenmonoxid [65,88]. Beim Erhitzen von Cyclohepteno-cyclopropenon (42) bildet sich Tris-cyclohepteno-benzol (43) [74]. Wird (42) in Gegenwart von

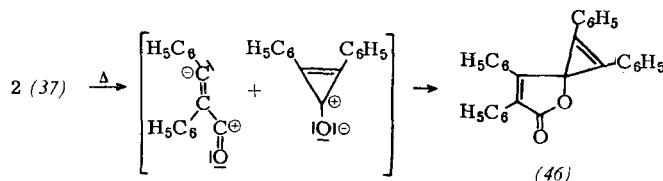


Tetraphenylcyclopentadienon zersetzt, so findet man neben wenig (43) (ca. 3 %) 1,2-Cyclohepteno-3,4,5,6-tetraphenylbenzol (44) (23 %) und (45) (21 %) als Hauptprodukte [77].



Wahrscheinlich werden (43) und (44) über intermediäres Cycloheptin gebildet [89]; doch ist eine Addition der gespannten C=C-Doppelbindung von (42) an das Tetraphenylcyclopentadienon und eine anschließende Abspaltung von 2 Mol Kohlenmonoxid nicht ausgeschlossen.

Ob die beiden C–C-Bindungen bei der Decarbonylierung der Cyclopropenone – die sich als Umkehrreaktion einer Carben-Addition auffassen lässt – nacheinander oder gleichzeitig gelöst werden, ist noch nicht geklärt. Möglicherweise bildet sich über eine Zwischenstufe aus (37) das Dimere, dem wahrscheinlich Struktur (46) zukommt. Denn nur bei höheren Temperaturen (>160 °C) ist Diphenylacetylen das Hauptprodukt der thermischen Zersetzung von (37). Bei 145 bis 150 °C – insbesondere in Gegenwart katalytischer Mengen Base – entsteht vorwiegend (46), das sich thermisch nicht zu Diphenylacetylen zersetzen lässt [77].



2. Additionsreaktionen

Additionen an die Carbonylgruppe können entweder am elektronenreichen Sauerstoff durch elektrophile, oder am positivierten Kohlenstoff durch nucleophile Reagentien erfolgen. Allerdings ist die

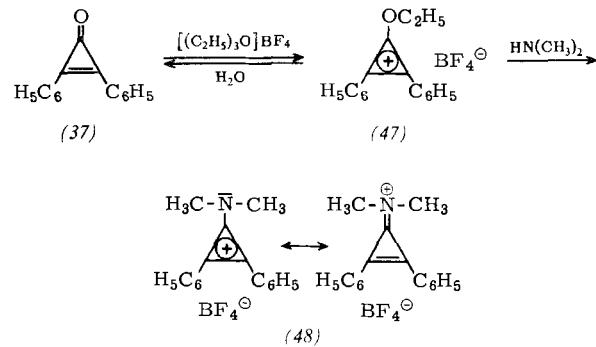
[88] G. Quinkert, K. Opitz, W. W. Wiersdorff u. J. Weinlich, Tetrahedron Letters 1963, 1836.

[89] Siehe hierzu G. Wittig u. A. Krebs, Chem. Ber. 94, 3260 (1961); G. Wittig u. R. Pohlke, ibid. 94, 3276 (1961); G. Wittig, Angew. Chem. 74, 479 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 415 (1962); F. G. Willey, Angew. Chem. 76, 144 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 138 (1964).

nucleophile Addition an das Carbonyl-Kohlenstoff-atom infolge der Ladungsdelokalisation in der zwitterionischen Form von (4) im Vergleich zu anderen α,β -ungesättigten Ketonen erschwert.

α . Elektrophile Additionen an die Carbonylgruppe

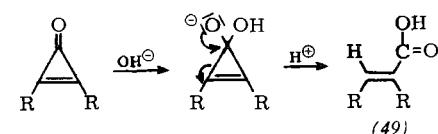
Hierzu gehören die Protonierung der Cyclopropenone mit starken Säuren (siehe Abschn. III.B.1) und die Alkylierung mit Triäthyloxonium-fluoroborat, die bei (37) zum Äthoxy-diphenylcyclopropenylum-fluoroborat (47) führt [76, 89a]. Die gegenüber (37) erhöhte Reaktivität



von (47) zeigt sich bei der Umsetzung mit Dimethylamin; hierbei erhält man das Dimethylamino-diphenylcyclopropenylum-fluoroborat (48), dessen Stabilität gegen siedendes Wasser durch Mesomerie zu erklären ist [76].

β . Nucleophile Additionen an die Carbonylgruppe

Die Hydrolyse der Cyclopropenone mit Natronlauge zu α,β -ungesättigten Säuren (49) [62, 72–74] setzt wahrscheinlich mit einer Addition des OH^- -Ions an das C-Atom der Carbonylgruppe ein; sie verläuft damit analog zur Ringöffnung der Cyclopropanon-Zwischenstufe bei der Faworski-Umlagerung [90].



Bei dieser Reaktion zeigt sich die gleiche Abstufung der Reaktivität wie bei der Decarbonylierung: Die alkyl-substituierten Cyclopropenone sind stabiler als Diphenylcyclopropenon [72–74]. Dies kann man entweder durch die größere stabilisierende Wirkung der Alkylgruppen auf das Keton (wie die Basizitätsmessungen nahelegen) oder eine erhöhte Stabilisierung des Übergangszustandes durch die Phenylgruppen bei der Ringöffnung erklären.

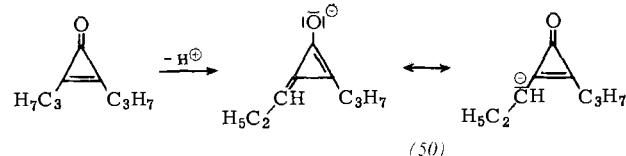
Dagegen bildet sich mit anderen Basen wie Natrium-methanolat in Methanol beim Dipropylcyclopropenon das 2-Propyl-3-propyliden-cyclopropenolat-Anion (50), wie durch Deuterium-Austausch bewiesen wurde [80, 94].

[89a] B. Föhlisch, persönliche Mitteilung.

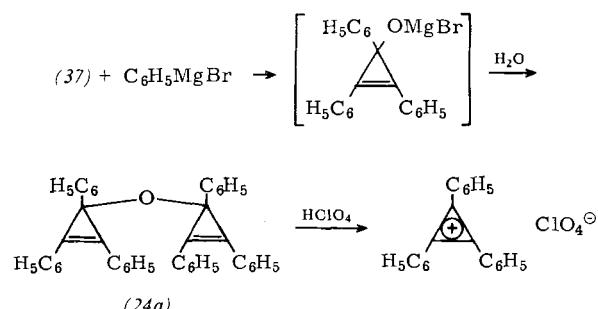
[89b] Th. Eicher, persönliche Mitteilung.

[90] A. Kende, Organic Reactions 11, 261 (1960).

[90a] Zur Diskussion der Mechanismen der Reaktion von (37) mit Hydroxylamin siehe [73], S. 42–44.

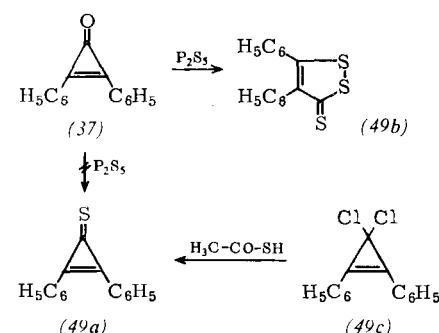


Auch Grignard-Verbindungen addieren sich in manchen Fällen an die Carbonylgruppe der Cyclopropenone, während bei den Troponen diese Reaktion neben der 1,3-Addition nur in geringem Maße eintritt [91]. Für den anderen Verlauf bei der Umsetzung von (37) mit Phenylmagnesiumbromid [73] sind entweder sterische Gründe verantwortlich, oder die Bildung eines Cyclopropanons ist so erschwert, daß die 1,3-Addition unterdrückt wird und sich der Äther (24a) bildet.



Lithiumaluminiumhydrid greift die C=O- und die C=C-Doppelbindung von (37) unter Bildung von 2,3-Diphenylcyclopropan-1-ol an [62], dessen Struktur jedoch nicht ausreichend gesichert scheint.

Bei Versuchen, (37) mit Phosphorpentasulfid in das Thioketon (49a) zu überführen, wurde nur 4,5-Diphenyltrithion (49b) isoliert [89a]; (49a) konnte jedoch aus 3,3-Dichlor-1,2-diphenylcyclopropen (49c) mit Thioessigsäure gewonnen werden [89b].



Auch bei der polarographischen Reduktion von (37) konnte nicht entschieden werden, welche der beiden Doppelbindungen zuerst reduziert wurde [92].

Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin bildet (37) ein Hydrazon [62]; das Tosylhydrazon konnte jedoch nur über das 3,3-Dichlor-1,2-diphenylcyclopropen mit Tosylhydrazin gewonnen werden [93]. Hydrazin [93], Semicarbazid und Hydroxyl-

[91] G. L. Closs u. L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. 83, 599 (1961); T. Nozoe, T. Mukai u. T. Tezuka, Bull. chem. Soc. Japan 34, 619 (1961).

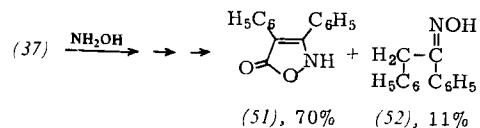
[92] S. I. Zhdanov u. M. K. Polievkoy, J. allg. Chem. (russ.) (engl. Übers.) 31, 3607 (1961); Chem. Abstr. 57, 10935 (1962).

[93] W. M. Jones, persönliche Mitteilung.

amin [62] lieferten mit (37) nicht die normalen Carbonyl-Derivate. Diese Reaktionsträgheit ist offensichtlich eine Folge der Delokalisierung der positiven Ladung in der zwitterionischen Form von (4).

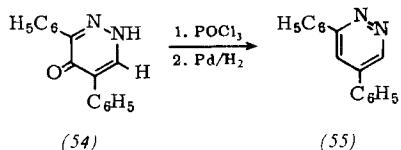
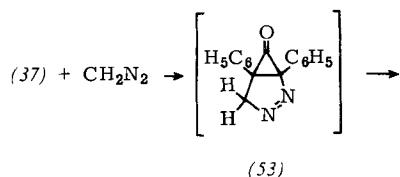
γ. Additionen an die C=C-Doppelbindung

Die Reaktion von (37) mit Hydroxylamin ergab 3,4-Diphenyl-isoxazolon (51) und Desoxybenzoin-oxim (52) [73].



Als erster Schritt wird eine 1,4-Addition oder eine 1,2-Addition (an die C=C-Doppelbindung) des Hydroxylamins angenommen. Die Zwischenprodukte gehen dann unter Oxydation, oder Oxydation und Decarboxylierung in (51) bzw. (52) über [90a].

Diazomethan greift nicht wie bei gesättigten cyclischen Ketonen an der Carbonylgruppe an, sondern addiert sich als 1,3-Dipol – wie an normale α,β -ungesättigte Ketone – an die gespannte Cyclopropen-Doppelbindung von (37) [76, 94] oder Dipropylcyclopropenon [94]. Das Cyclopropanon-Zwischenprodukt (53) isomerisiert zum 3,5-Diphenyl-4-pyridazon (54), dessen Struktur durch Reduktion zu (55) bewiesen wurde [76, 94].



Die katalytische Hydrierung (Pt/H_2) von (37) lieferte in einem Fall Dibenzylketon [73]; von anderen Autoren wurde als einziges Produkt 2,3-Diphenylcyclopropan-1-ol isoliert [62].

D. Cyclopropenon-Derivate

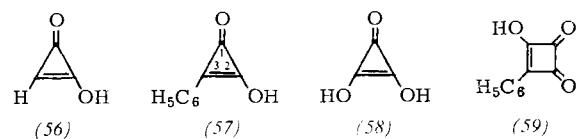
1. Hydroxycyclopropenone

Wegen der Analogie zur Tropolon-Reihe und der berechneten hohen Delokalisierungsenergien für die Anionen des Hydroxycyclopropenons (56) [95] und des 2-Hydroxy-3-phenylcyclopropenons (57) sowie das Dianion des Dihydroxycyclopropenons (58) [96] verdienen die Hydroxycyclopropenone Interesse. So sollten (56), (57) und (58) – ähnlich wie das bekannte 4-

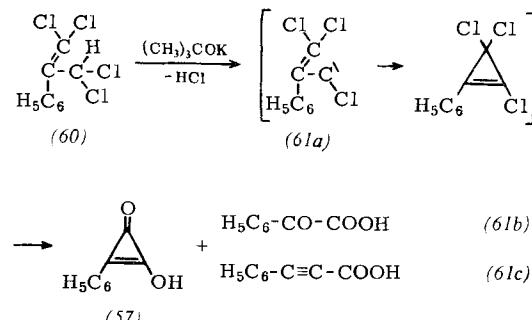
[94] P. T. Izzo u. A. S. Kende, Chem. and Ind. 1964, 839.

[95] E. J. Smutny, M. C. Caserio u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 82, 1793 (1960).

[96] R. West u. D. L. Powell, J. Amer. chem. Soc. 85, 2577 (1963).



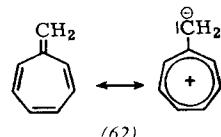
Hydroxy-3-phenylcyclobuten-1,2-dion (59) [95] – sehr starke Säuren sein ($\text{pK}_a \approx 0$). Doch ist bis jetzt nur die Synthese von (57) gelungen; bei der Umsetzung von 1,1,3,3-Tetrachlor-2-phenylpropen (60) mit Kalium-tert.butanolat, die wahrscheinlich über das Vinylcarben (61a) verläuft, wurde (57) neben Phenylpropionsäure, Phenylbrenztraubensäure, (61b) und (61c) erhalten. (57) hat in Übereinstimmung mit den Voraussagen $\text{pK}_a \approx 1$ [97].



Während die „aromatischen“ Oxo-Anionen $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$ und $\text{C}_6\text{O}_6^{2-}$ bekannt sind, ist das erste Glied dieser Reihe, das Dianion zu (58) $\text{C}_3\text{O}_3^{2-}$, noch nicht beschrieben [96]. Bei Versuchen, (58) durch Hydrolyse von Tetrachlorcyclopropen zu erhalten, trat immer Ringöffnung ein [98].

2. Methylencycloprenone (Triafulvene)

Das Methylencycloprenen (5) ist das einfachste gekreuzt konjugierte cyclische System. Deshalb, und wegen der Verwandtschaft zum Cyclopropenon einerseits und zum 1-Methylen-cycloheptatrien (Heptafulven) (62) andererseits waren das Methylencycloprenen (5) und seine Derivate schon früh Gegenstand theoretischer Betrachtungen [7, 9, 99]. Trotz der großen berechneten Delokalisierungsenergie (siehe Tabelle 2) fordert die MO-Theorie wegen des hohen Index der freien Valenz [*] an der exocyclischen Methylengruppe leichte Polymerisierbarkeit und hohe Reaktivität gegenüber Radikalen [7]. In Übereinstimmung damit sind am exocyclischen C-Atom unsubstituierte Derivate von (5) noch nicht



isoliert worden. Dagegen sollten Substituenten, die eine negative Ladung am exocyclischen C-Atom induktiv oder mesomer stabilisieren können, den Anteil der zwitterionischen Form von (5) am Grundzustand erhöhen und damit eine

[97] D. G. Farnum u. P. E. Thurston, J. Amer. chem. Soc. 86, 4206 (1964).

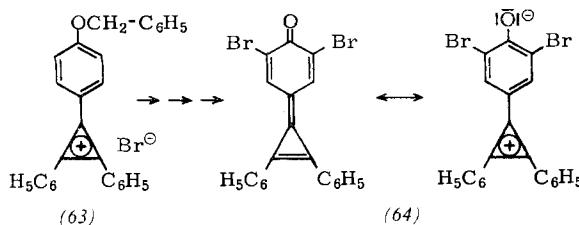
[98] S. W. Tobey u. R. West, Tetrahedron Letters 1963, 1179.

[99] J. Syrkin u. M. Dyatkina, Acta physicochim. UdSSR 21, 641 (1946); Chem. Abstr. 41, 1648 (1947); G. Berthier u. B. Pullman, Bull. Soc. chim. France 16 D, 457 (1949); A. Jugl u. P. Francois, J. Chim. Physique 59, 339 (1962); O. Chalvet, R. Daudel u. J. J. Kaufman, J. phys. Chem. 68, 490 (1964).

[*] Definition des „free valence index“ siehe z. B. A. Streitwieser jr.: Molecular Orbital Theory. Wiley, New York-London 1961, S. 56.

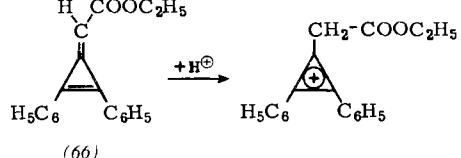
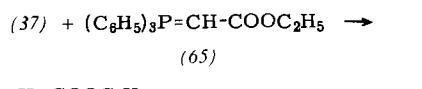
Steigerung der chemischen Stabilität des Methylencycloprens bewirken.

Die erste Synthese eines stabilen Methylencycloprens, des 1,2-Diphenyl-3,4'-(2',6'-dibromchino)-cyclopropens (64), gelang durch thermische Ätherspaltung des Cyclopropenylum-Salzes (63), Bromierung des erhaltenen Diphenyl- (p - hydroxyphenyl) - cyclopropenylum - bromids mit N-Bromsuccinimid und anschließende reversible HBr-Abspaltung mit einem tertiären Amin zu (64) [17]. (64) ist wesentlich basischer als Diphenylcyclopropenon (37).

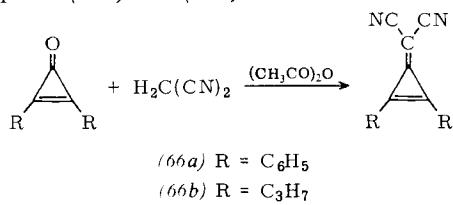


Eine ähnliche Verbindung wie (64), das 10-(Diphenylcyclopropenyliden)-anthron (64a) wurde bei der Umsetzung von Diphenylcyclopropenylum-perchlorat (11) mit Anthron erhalten [99a].

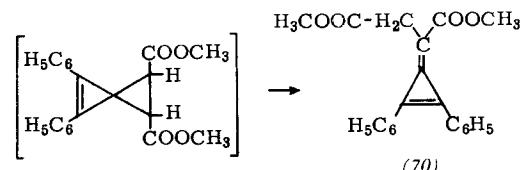
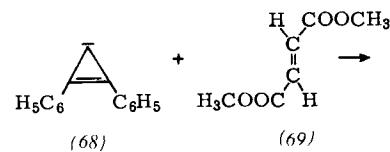
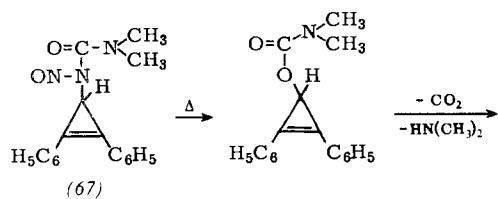
Der einfachste Weg zu Methylencyclopropen ist aber die Wittig-Olefinierung von Cyclopropenonen. So wurde das 1,2-Diphenyl-4-äthoxycarbonyl-methylencyclopro-
pen (66) aus (37) mit Triphenylphosphin-äthoxy-
carbonylmethylen (65) gewonnen [100].



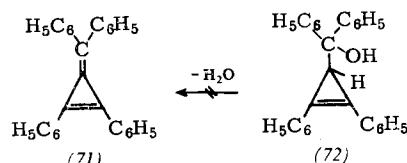
Auch die Kondensation von (37) [100a] und Dipropylcyclopropenon [100b] mit Malonsäuredinitril führt zu den entsprechenden 1,1-Dicyanomethylen-cyclopropanen (66a) und (66b).



Ein anderes Methylenycyclopropen, nämlich (70), wurde bei Versuchen, das 1,2-Diphenylcyclopropenyliden (68) mit Fumarsäuredimethylester (69) abzufangen, erhalten. (68) wurde durch Zersetzen des Harnstoffderivats (67) erzeugt [93, 101].



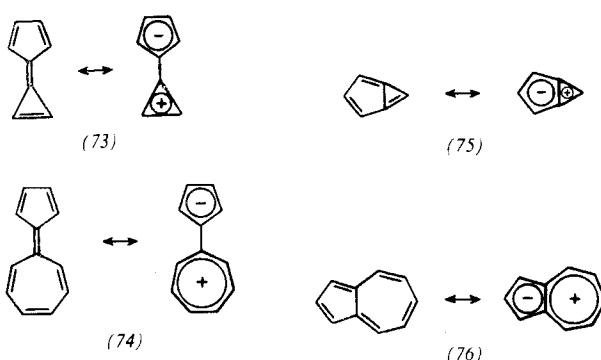
Bei Versuchen, Tetraphenyl-methylencyclopropen (71) durch Wasserabspaltung aus (72) darzustellen, trat Umlagerung zum 1.2.4-Triphenylnaphthalin und 1.2.3-Triphenylazulen (33) ein [102].



Die Kernresonanzspektren von (66) [100] und (66b) [100b], das hohe Dipolmoment für (66a) (7,9 Debye) [100a] und die Lage der Carbonyl-Bande in (64a) [99a] weisen wie die starke Lösungsmittelabhängigkeit der UV-Spektren von (66) [100] und (66a) [100a] auf eine beträchtliche Beteiligung der zwitterionische Form am Grundzustand der Methylencycloprenen hin, die für (66b) auf fast 50 % geschätzt wurde [100b].

Ebenso steht die Tatsache hiermit in Einklang, daß sich Protonen bevorzugt an das Exomethylen-Kohlenstoffatom von (66) und (70) unter Bildung des Cyclopropenylum-Systems addieren.

Die formale Kombination des Cyclopropenylum-Kations mit dem Cyclopentadienyl-Anion ergibt zwei interessante Derivate des Methylencycloprens, das **Callicen** (73) und das **Bicyclo[3.1.0]hexatrien** (75); sie stell-



[99a] *B. Föhlichs* u. *P. Bürgle*, Angew. Chem. 76, 784 (1964);
Angew. Chem. internat. Edit. 3, 699 (1964).

[100] M. A. Battiste, J. Amer. chem. Soc. 86, 942 (1964).

[100a] E. D. Bergmann u. I. Agranat, J. Amer. chem. Soc. 86, 3587 (1964).

[100b] A. S. Kende u. P. T. Izzo, J. Amer. chem. Soc. 86, 3587 (1964).

[101] *W. M. Jones* u. *J. M. Denham*, J. Amer. chem. Soc. 86, 944 (1964).

[102] *R. Breslow u. M. Battiste, J. Amer. chem. Soc. 82, 3626 (1960).*

len die Dreiring-Analogen des Sesquifulvalens (74) und des Azulens (76) dar.

Obwohl für (73) und (75) die beträchtlichen Delokalisierungsenergien von 2,94 bzw. 2,39 β berechnet wurden [7], sind Synthesen dieser Systeme bisher gescheitert [103, 104].

Möglicherweise fehlt (73), ähnlich wie (74), die angenommene Resonanzstabilisierung, da sich die Eigenschaften von (74) und dessen Derivaten befriedigend durch die Struktur mit weitgehend lokalisierten Doppelbindungen deuten lassen [105, 106]. Im Falle von (75) dürfte die Resonanzenergie durch die enorme Spannungsenergie aufgezehrt werden; dies erkennt man schon daraus, daß sich (75) auch als Valenzisomeres eines m-Dehydrobenzols beschreiben läßt.

IV. Schluß

Die Chemie der Cyclopropenylum-Verbindungen ist erst acht Jahre alt. In dieser kurzen Zeit wurden jedoch die wesentlichen Fragen beantwortet, so daß nur noch einige synthetische Aufgaben harren: Das unsubsti-

[103] H. Prinzbach u. W. Rosswog, Angew. Chem. 73, 543 (1961); H. Prinzbach, persönliche Mitteilung.

[104] B. Föhlisch, Chem. Ber. 97, 88 (1964).

[105] H. Prinzbach, Angew. Chem. 76, 235 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 319 (1964).

tuierte Cyclopropenylum-Kation (1), das Benzo-cyclopropenylum-Kation und das Bicyclo[3.1.0]hexatrien (75).

Die Darstellung der substituierten Cyclopropenylum-Salze, Cyclopropenone und Methylen-cyclopropene hat den Kreis der „Hückel-aromatischen“ Systeme erweitert. Das Studium ihrer Eigenschaften und Reaktivität hat die erwartete Verwandtschaft mit den „Hückel-homologen“ Siebenring-Verbindungen eindrucksvoll bewiesen. Akzeptiert man die Gleichheit der Bindungslängen und die Existenz eines Ringstroms als Kriterien für den aromatischen Charakter, dann verdienen die Cyclopropenylum-Salze mit Recht den Namen aromatische Verbindungen.

Herrn Prof. Dr. R. Breslow bin ich für Diskussionen und Hinweise verbunden. Ihm sowie den Herren Dr. B. Föhlisch, Prof. Dr. W. M. Jones, Dr. A. S. Kende, Dr. H. Prinzbach und Prof. Dr. R. West danke ich für die Überlassung unveröffentlichter Ergebnisse, Herrn Prof. Dr. H. A. Staab für Anregungen bei der Durchsicht des Manuskripts.

Eingegangen am 10. Juli 1964 [A 410]

Ergänzt am 4. Oktober 1964

[106] T. Nakajima u. S. Katagiri, Bull. Chem. Soc. Japan 35, 910 (1962).

Synthesen von Oxydhalogeniden

VON DR. K. DEHNICKE

LABORATORIUM FÜR ANORGANISCHE CHEMIE
DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE STUTTGART

Durch neue Darstellungsverfahren hat die Kenntnis der Oxydhalogenide in den letzten Jahren bedeutenden Aufschwung genommen. Darauf hinaus hat das systematische Studium älterer Verfahren zu variationenreichen Synthesen geführt, nach denen zahlreiche neue Oxydhalogenide zugänglich wurden. Anwendungsbereich, Grenzen und Problematik der einzelnen Verfahren werden an Hand charakteristischer Beispiele kurz skizziert.

I. Partielle Hydrolyse von Halogeniden

Obwohl die Methode der partiellen Hydrolyse von Halogeniden schon sehr lange bekannt ist, kann man damit in besonderen Fällen definierte, wasserfreie Oxydhalogenide herstellen. Die Reaktion verläuft nach der allgemeinen Gleichung (a).



Der Ablauf solcher Hydrolysen ist jedoch wesentlich komplizierter, da man in vielen Fällen noch andere Reaktionsmöglichkeiten in Betracht ziehen muß, z. B. die Bildung stabiler Hydrate, Sauerstoffsäuren der Halogene, Hydroxo-Verbindungen, Oxyde usw. Die Methode kann also nur erfolgreich sein, wenn das Reak-

tionsprodukt irgendwie stabilisiert oder entfernt wird, z. B. durch seine Flüchtigkeit. Beispiele dafür bieten die Darstellung von $POCl_3$ [1] aus PCl_5 , von $P_2O_3Cl_4$ [2] aus $POCl_3$, oder die durch partielle Hydrolyse von $SiCl_4$ zugänglichen Siliciumoxydhalogenide der allgemeinen Formel $Si_nO_{n-1}Cl_{2n+2}$, die bis zu einer Gliedzahl von $n = 10$ isoliert werden konnten [3-7].

[1] C. A. Wurtz, Ann. Chim. Physique 20, 472 (1847).

[2] E. Fluck, Angew. Chem. 72, 752 (1960).

[3] R. Rheinboldt u. W. Wisfeld, Liebigs Ann. Chem. 517, 197 (1935).

[4] W. C. Schumb u. D. F. Holloway, J. Amer. chem. Soc. 63, 2753 (1941).

[5] W. C. Schumb u. A. J. Stevens, J. Amer. chem. Soc. 69, 726 (1947); 72, 3178 (1950); 75, 1513 (1953).

[6] J. Goubeau u. R. Warncke, Z. anorg. allg. Chem. 259, 109 (1949).

[7] F. K. Scholl, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1960.