

Synthese und Eigenschaften von 3-Acylmethylen-2-(2-hydroxy-1-alkenyl)-1-phenylcyclopropen, einer neuartigen Klasse von stabilisierten Triafulvenen

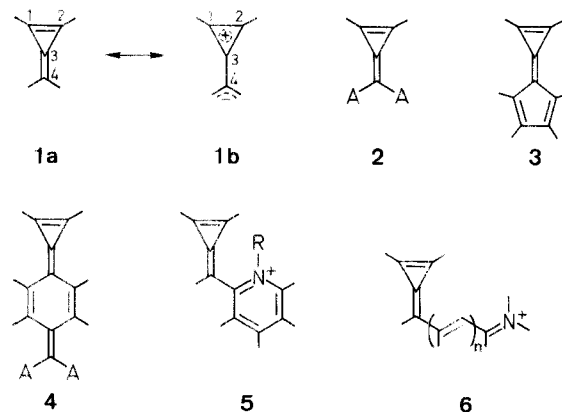
Theophil Eicher,* Volker Huch, Volker Schneider, Michael Veith

Fachbereich 13, Anorganische und Organische Chemie, Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken 11, Federal Republic of Germany

Synthesis and Properties of 3-Acylmethylene-2-(2-hydroxy-1-alkenyl)-1-phenylcyclopropenes, a New Class of Stabilized Triafulvenes

Triafulvenes of type **9** are obtained by reaction of dichloro(phenyl)cyclopropenyl cation **7** with two equivalents of silyl enol ethers **8**. They are characterized by means of their spectroscopic data and by X-ray analysis of **9c** as cyclic 7-hydroxy-2,4,6-heptatrien-1-one systems with intramolecular H-bonding (type **10**) representing a new type of stabilized methylenecyclopropenes. Similar compounds are formed by reaction of **7** with 4-methoxytoluene and 2-methoxynaphthalene (**12**, **15**) or with dimedone (**13**). The cyclopropenone **16** is obtained as main product of the 1:1 reaction of **7** and **8a**, it isomerizes thermally to give the α -pyrone **17**.

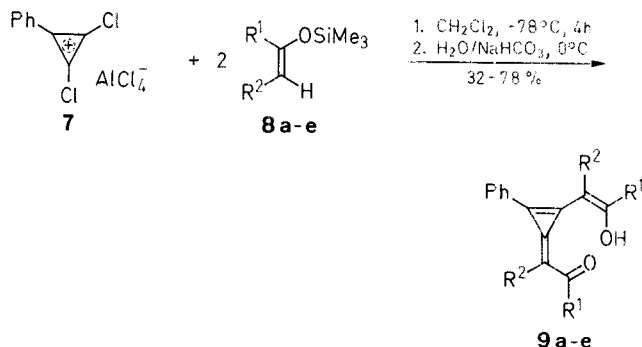
Wie bekannt¹ ermöglicht der Einbau des Methylenecyclopropens in mesomeriefähige Systeme eine wirkungsvolle Stabilisierung dieses – in Form des Grundkörpers **1** unbeständigen²– Dreiringsystems. Als Bauprinzipien stabiler „Triafulvene“ bewähren sich daher nach Maßgabe der Mesomerie **1a** ↔ **1b** (a) Akzeptor-Substitution am exocyclischen C-4-Atom (Typ **2**), (b) Einbau von C-4 in ein zur Delokalisierung negativer Ladung befähigtes Ringsystem (z. B. Calicen **3**, Chinocyclopropen **4**) oder c) Einbau des Dreirings in ein Cyaninsystem, z. B. **5**, **6**.



A = Akzeptor-Substituent, z.B., COR, CO₂R, CN, CF₃, etc.

Wir berichten nachstehend über Synthese und Eigenschaften von 3-Acylmethylen-2-(2-hydroxy-1-alkenyl)-1-phenylcyclopropenen **9**, deren Strukturelemente eine bis dato in der Dreiring-Chemie nicht beobachtete Stabilisierungsform des Triafulven-Systems ermöglichen.

Setzt man Dichlor(phenyl)cyclopropenylum-tetrachloroaluminat **7** – hergestellt nach einem modifizierten Literatur-Verfahren³ aus 1-Phenyl-2,3,3-trichlorcyclopropen⁴ und AlCl_3 – bei -78°C in Dichlormethan mit zwei Moläquivalenten 1-Trimethylsilyl-1-cyclohexen **8a** um, so erhält man nach hydrolytischer Aufarbeitung in 78% Ausbeute das intensiv gelbe Produkt **9a**, dessen Elementaranalyse und Massenspektrum (Basispeak bei $M^+ = 306$) ausweisen, daß zwei Moleküle **8a** mit dem Kation **7** reagiert haben.



8, 9	R ¹	R ²
a	(CH ₂) ₄	
b	(CH ₂) ₃	
c		
d	Ph	Ph
e	Ph	H

Charakteristisch sind – neben dem langwelligen Absorptionsmaximum im UV-Spektrum bei 357 nm – im IR-Spektrum intensive Banden des Acyltriafulvensystems¹ bei 1810 und 1580 cm^{-1} , im ^1H -NMR-Spektrum drei Signalgruppen von zwei 4H-Multipletts ($\delta = 2.47$ und 2.84) und 8H-Multipletts ($\delta = 1.80$), sowie ein stark chelatisiertes, mit D_2O austauschbares OH-Proton ($\delta = 16.92$). Das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt das Vorliegen einer symmetrischen Struktur, da lediglich vier Resonanzlinien im Bereich aliphatischer C-Atome sowie das intensive Signal eines Carbonyl-C-Atoms ($\delta = 182.5$) auftreten.

Das Produkt **9a** wird außerdem bei der Umsetzung des Kations **7** mit 1-Morpholino-1-cyclohexen und 1-Ethoxy-1-cyclohexen – allerdings in geringeren Ausbeuten (30% resp. 12%) – erhalten. Auch die Silylenolether **8b–e** bilden mit **7** gelbe Triafulvene **9b–e**, die in ihren spektroskopischen Charakteristika (siehe Tabelle 2) dem Produkt **9a** völlig entsprechen. Gemeinsam ist allen Verbindungen **9**, daß sie thermisch⁵ und gegenüber konzentrierter wäßriger Säure und Lauge beständig sind⁶. Für die Triafulvene **9a, c** werden Dipolmomente von 2.90 resp. 2.95 (± 0.1) D gefunden.

Um nun die durch die spektroskopischen Daten diagnostizierte Symmetrisierung der via Enolether **8** in die Triafulvene **9** eingebrachten Strukturelemente $=\text{C}-\text{CO}-$ resp. $-\text{C}=\text{C}-\text{OH}$, ihre geometrischen Relationen zum Dreiring sowie Natur und Ausmaß der vorhandenen Wasserstoffbrückenbindung (intramolekular vs. intermolekular) zwischen OH- und CO-Funktion zu quantifizieren, wurde von einem (kristallographisch geeigneten) Vertreter der Verbindungen **9**, dem 1-Tetralon-Derivat **9c**, eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse (Details siehe experimenteller Teil) liegen die beiden Sauerstoff-Atome an C_α und die jeweiligen C-Atome C_α und C_β in einer Ebene mit

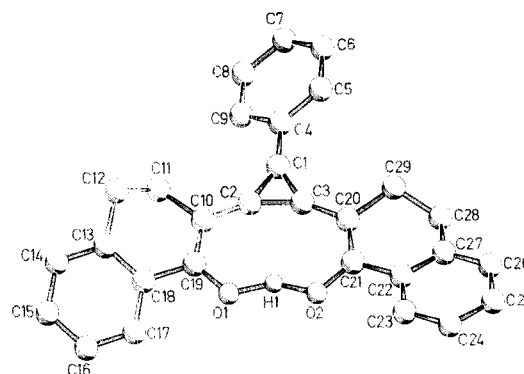
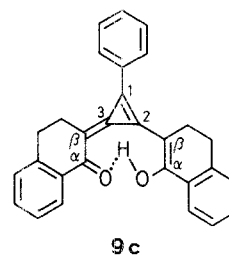


Abb.: Dreidimensionale zeichnerische Darstellung von **9c**⁸

den Dreiring-C-Atomen, der Enol-Wasserstoff bildet in diesem – praktisch planar angeordneten – „Perimeter“ eine nach innen zum Dreiring gerichtete, nahezu symmetrische Chelat-Brücke $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ aus.⁸ Die Bindungen $\text{O}-\text{C}_\alpha$ sind in beiden Tetralon-Resten nahezu gleich lang (130 resp. 131 pm) und liegen in der Größenordnung der $\text{C}-\text{O}$ -Bindungslängen vergleichbarer β -Diketone mit symmetrischer Wasserstoffbrücke⁹; gleiches gilt für die beiden Bindungsabstände $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ (jeweils 139 pm), die einer Bindungsordnung zwischen $\text{C}-\text{C}$ und $\text{C}=\text{C}$ ⁹ und in ihrer Größe dem Benzol- $\text{C}-\text{C}$ -Abstand (139.5 pm¹⁰) entsprechen. Bemerkenswert sind die Bindungsparameter des Dreirings. Während in konventionellen Triafulvenen des Typs 2–5 in der Regel die Bindungen $\text{C}-1/\text{C}-3$ und $\text{C}-2/\text{C}-3$ mit der gleichen Länge (≈ 140 pm) und die Bindung $\text{C}-1/\text{C}-2$ demgegenüber verkürzt (≈ 134 pm) gefunden werden¹, besitzt **9c** zwei „kurze“ Dreiring-Bindungen $\text{C}-1/\text{C}-2$ und $\text{C}-1/\text{C}-3$ (jeweils 138 pm) und eine „lange“ Bindung $\text{C}-2/\text{C}-3$ (142 pm). Innerhalb des „Perimeters“, Dreiring- $\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha-\text{O}$ sind also auch die Dreiring-C-Atome in einen weitgehenden Bindungsausgleich einbezogen, der sich damit über die beiden $\text{C}-\text{O}$ -Bindungen und sechs äquidistante $\text{C}-\text{C}$ -Bindungen ($\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta-\text{C}-2-\text{C}-1-\text{C}-3-\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha$) erstreckt.

Daraus ergeben sich folgende Schlußfolgerungen:

(a) In den Verbindungen **9** sind die $\text{C}-2/\text{C}-3$ -Strukturelemente $\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha-\text{O}$ bezüglich der Molekülachse $\text{C}-1$ -Phenyl völlig symmetrisch angeordnet. Damit entsprechen sie der Struktur eines delokalisierten („aromatischen“⁹) 10-Elektronen-Chelatliganden, der nach der Dreiringseite zweizählig das Enol-Proton einschließt. Geometrie und Lage der Wasserstoffbrücke erklären zwanglos, daß die Verbindungen **9** aus sterischen Gründen nicht zur Bildung von Metallchelatkomplexen (auch nicht mit dem kleinen Li^+ als Zentralatom) befähigt sind.

(b) Das Triafulven-Gerüst der Verbindungen **9** ist in die Grundstruktur eines symmetrisch substituierten cyclischen 7-Hydroxy-2,4,6-heptatrien-1-on-Systems **10** eingebunden, in der sich die beiden tautomeren Formen **9A** und **9B** durch cyclische Bindungsdelokalisierung und intramolekulare Chelatisierung des

Enol-Wasserstoffs strukturell angleichen; die sich daraus ergebende Bindungssituation kann durch die Mesomerie $9C \leftrightarrow 9D$ beschrieben werden.

(c) Die nach der Seite des Dreirings gerichtete Chelatisierung des Enol-Protons dürfte in den Systemen **9** eine Ladungsverteilung im Sinne der Formulierung **9C** aus elektrostatischen

Gründen begünstigen. Daß in den Systemen **9** die konventionelle Triafulven-Polarität gemäß **9D**¹¹ abgeschwächt ist, zeigen vor allem die – im Vergleich zu Triafulvenen des Typs **2** mit Dipolmomenten von 6–8 D¹ – niedrigen Dipolmomente von **9a, c**.

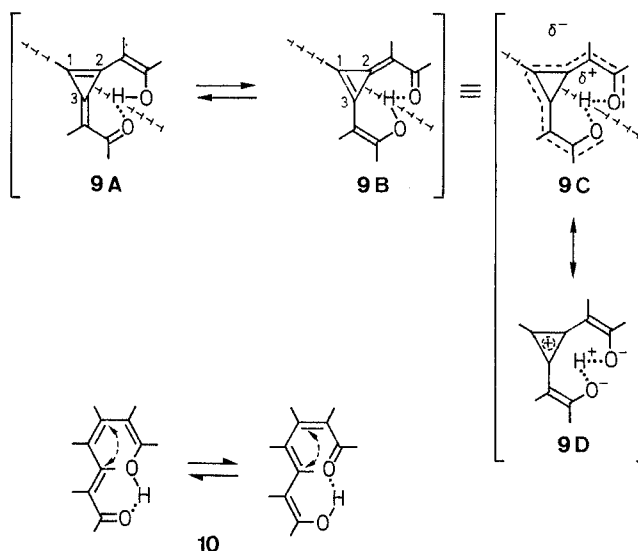
Somit repräsentieren die Verbindungen **9** eine neuartige Stabilisierungsform des Triafulven-Systems.

Tabelle 1. Strukturparameter des Triafulvens **9c**^a

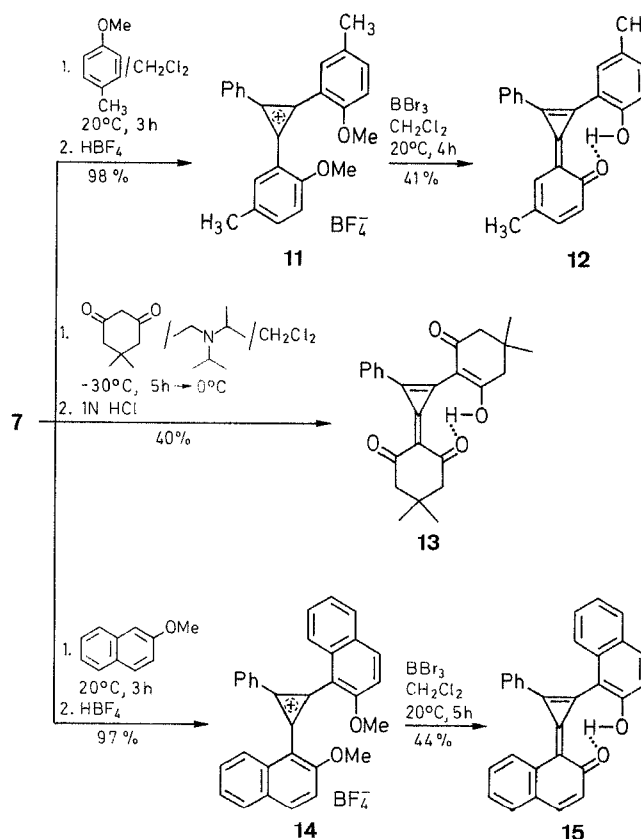
Atom 1	Atom 2	Bindungslängen (Å)
C19	O1	1.297 (0.006)
C21	O2	1.308 (0.006)
C2	C1	1.422 (0.007)
C20	C1	1.405 (0.007)
C10	C2	1.396 (0.007)
C11	C10	1.530 (0.007)
C12	C11	1.526 (0.007)
C19	C18	1.469 (0.006)
C29	C20	1.520 (0.007)
C28	C27	1.510 (0.006)
H1	O1	1.255 (0.074)
H1	O2	1.226 (0.073)
C3	C1	1.375 (0.007)
C3	C2	1.381 (0.006)
C4	C3	1.450 (0.005)
C19	C10	1.388 (0.006)
C13	C12	1.510 (0.006)
C21	C20	1.390 (0.007)
C22	C21	1.469 (0.005)
C29	C28	1.497 (0.007)

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Bindungswinkel (°)
H1	O1	C19	124.5 (2.8)
C3	C1	C2	59.1 (0.3)
C20	C1	C3	146.1 (0.5)
C10	C2	C1	154.1 (0.5)
C2	C3	C1	62.1 (0.3)
C4	C3	C2	148.3 (0.5)
C9	C4	C3	119.4 (0.2)
C19	C10	C2	122.7 (0.4)
C12	C11	C10	110.5 (0.4)
C14	C13	C12	121.3 (0.2)
C19	C18	C13	119.7 (0.2)
C10	C19	O1	124.4 (0.4)
C18	C19	C10	120.2 (0.4)
C29	C20	C1	117.5 (0.4)
C20	C21	O2	124.7 (0.4)
C22	C21	C20	120.4 (0.4)
C27	C22	C21	120.4 (0.2)
C28	C27	C26	120.9 (0.2)
C28	C29	C20	113.6 (0.4)
H1	O2	C21	121.8 (2.9)
C20	C1	C2	154.7 (0.5)
C3	C2	C1	58.7 (0.3)
C10	C2	C3	147.0 (0.5)
C4	C3	C1	149.5 (0.5)
C5	C4	C3	120.6 (0.2)
C11	C10	C2	118.3 (0.4)
C19	C10	C11	119.0 (0.4)
C13	C12	C11	111.1 (0.4)
C18	C13	C12	118.7 (0.2)
C19	C18	C17	120.3 (0.2)
C18	C19	O1	115.4 (0.4)
C21	C20	C1	123.4 (0.4)
C29	C20	C21	119.0 (0.5)
C22	C21	O2	114.9 (0.4)
C23	C22	C21	119.6 (0.2)
C28	C27	C22	118.9 (0.2)
C29	C28	C27	112.7 (0.4)
O2	H1	O1	151.7 (5.4)

^a Standardabweichungen in Klammern.



Analog aufgebaute Verbindungen **12**, **13**, **15** erhält man einmal durch Umsetzung von 4-Methoxytoluol resp. 2-Methoxynaphthalin mit **7** zu den Cyclopropenylumkationen **11** resp. **14** und deren Demethylierung mittels Bortribromid (zu **12**, **15**), zum andern durch Umsetzung mit Dimedon¹² in Gegenwart von Ethyldiisopropylamin (Hünig-Base) (zu **13**).



Auch die gelben – formal als 2-Oxo-3,5-cyclohexadienylidencyclopropene aufzufassenden – Triäfulvene **12**, **15** besitzen die spektroskopischen Charakteristika von delokalisierten 7-Hydroxy-2,4,6-heptatrien-1-on-Systemen (so z. B. im ^1H -NMR-Spektrum stark chelatisierte OH-Protonen bei

$\delta \approx 18.5$ und im UV-Spektrum langwellige Maxima bei ≈ 440 nm). Das farblose Dimedonderivat **13** zeigt – außer einem gegenüber **9a** auffälligen Rückgang der längstwelligen UV-Absorption auf 323 nm – zu den Verbindungen **9** und **12**, **15** (vgl. Tabelle 2) analoge Eigenschaften.

Tabelle 2. Charakterisierung der Produkte **9**, **11–17**

Pro- dukt	Aus- beute (%)	mp (°C) (Lösungs- mittel)	Summen- formel ^a (Molmasse)	IR (KBr) ^b ν (cm) ⁻¹	UV (CH ₃ CN) ^c λ_{max} (nm) (lg ϵ)	^1H -NMR (CDCl ₃ /TMS) ^d δ , J (Hz)	^{13}C -NMR (CDCl ₃ /TMS) ^d δ
9a	78	243–244 (EtOH)	C ₂₁ H ₂₂ O ₂ (306.4)	3440, 1810, 1580	252 (4.24); 283 (3.92); 357 (4.17) ^e	1.80 (m, 8H, CH ₂); 2.47, 2.84 (m, 4H, CH ₂); 7.48 (m, 3H, H _{arom}); 7.91 (m, 2H, H _{arom}); 16.92 (s, 1H, OH)	22.6, 23.6, 29.6, 34.1 (CH ₂), 91.4, 124.8, 129.2, 131.0, 131.9 (C-1), 136.8 (C-2/C-3), 182.5 (C=O)
9b	58	205–206 (EtOH)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂ (278.4)	3450, 1840, 1610	251 (4.26); 285 (3.92); 362 (4.33)	2.03, 2.62, 3.02 (m, 4H, CH ₂); 7.47 (m, 3H, H _{arom}); 7.81 (m, 2H, H _{arom}); 16.83 (s, 1H, OH)	20.6, 31.4, 37.0 (CH ₂), 91.4, 123.2, 124.4 (C-1), 129.3, 130.8 (C-2/C-3), 130.9, 131.3, 189.9 (C=O)
9c	57	238–239 (EtOH)	C ₂₉ H ₂₂ O ₂ (402.5)	3460, 1810, 1615	253 (4.39); 415 (4.44)	2.98, 3.11 (m, 4H, CH ₂); 7.24 (m, 2H, H _{arom}); 7.36 (m, 4H, H _{arom}); 7.53 (m, 3H, H _{arom}); 7.89, 8.21 (m, 2H, H _{arom}); 17.72 (s, 1H, OH)	27.9, 29.1 (CH ₂), 91.7, 125.1, 126.6, 126.7, 127.2, 129.3, 131.0, 131.1, 131.2, 131.5 (C-1), 133.8, 135.9 (C-2/C-3), 141.3, 173.0 (C=O)
9d	32	186–187 (EtOAc)	C ₂₇ H ₂₆ O ₂ (502.6)	3450, 1805, 1590	218 (4.37); 245 (4.41); 378 (4.35)	5.97, 6.92 (m, 2H, H _{arom}); 7.22 (m, 17H, H _{arom}); 7.47 (m, 4H, H _{arom}); 17.58 (s, 1H, OH)	99.7, 123.1, 126.8, 127.4, 128.1, 128.4, 129.4, 129.7, 131.2, 132.6, 132.9, 133.7 (C-1), 137.3 (C-2/C-3), 138.9, 140.6, 179.3 (C=O)
9e	56	236–237 (Et ₂ O)	C ₂₅ H ₁₈ O ₂ (350.4)	3450, 1835, 1605	250 (4.42); 285 (4.16); 380 (4.52)	5.68 (s, 1H, H _{vinyl}); 6.89 (s, 2H, H _{arom} + H _{vinyl}); 7.54 (m, 5H, H _{arom}); 7.68 (s, 3H, H _{arom}); 8.20 (m, 6H, H _{arom}); 17.54 (s, 1H, OH)	80.8, 124.8, 127.8, 128.5, 129.5, 131.3, 131.7, 132.1 (C-1), 134.5 (C-2/C-3), 138.1, 152.1, 178.9 (C=O)
11	98	205–206 (CH ₃ CN/ Et ₂ O)	C ₂₅ H ₂₃ BF ₄ O ₂ (442.3)	1620, 1575, 1260	221 (4.39); 288 (4.49); 378 (4.28)	2.48 (s, 6H, CH ₃); 4.10 (s, 6H, OCH ₃); 7.26 (d, 2H, J ₂ = 8.7, H _{arom}); 7.75 (dd, 2H, J ₁ = 2.2, J ₂ = 8.7, H _{arom}); 7.87 (m, 3H, H _{arom}); 8.01 (d, 2H, J ₁ = 2.2, H _{arom}); 8.36 (m, 2H, H _{arom}) ^f	20.3 (CH ₃), 56.3 (OCH ₃), 109.3, 113.0, 121.0, 130.2, 131.8, 135.4, 135.9, 137.2, 142.2, 150.6 (C-1/C-2), 153.4 (C-3), 160.9 ^f
12	41	166–167 (Et ₂ O)	C ₂₃ H ₁₈ O ₂ (326.4)	3450, 1820, 1615	218 (4.35); 284 (4.30); 372 (4.08); 430 (4.07)	2.29 (s, 6H, CH ₃); 6.94 (d, 2H, J ₂ = 8.8, H _{arom}); 7.34 (dd, 2H, J ₁ = 2.3, J ₂ = 8.8, H _{arom}); 7.61 (d, 2H, J ₁ = 2.3, H _{arom}); 7.75 (m, 3H, H _{arom}); 8.24 (m, 2H, H _{arom}); 18.45 (br s, 1H, OH)	20.4 (CH ₃), 106.9, 122.8, 123.4, 128.5, 128.7, 129.9, 132.1, 132.3, 132.7, 134.5, 141.4, 168.0 (C=O)
13	40	200–201 (Et ₂ O)	C ₂₅ H ₂₆ O ₄ (390.5)	3460, 1810, 1680	250 (4.37); 323 (4.36) ^g	1.14 (s, 12H, CH ₃); 2.49, 2.66 (s, 4H, CH ₂); 7.56 (m, 3H, H _{arom}); 8.14 (m, 2H, H _{arom}); 18.78 (s, 1H, OH)	28.4 (CH ₃), 31.1, 48.7 (CH ₂), 51.6 (CH ₂), 101.2, 125.1, 127.8, 132.5, 134.9, 137.4 (C-2/C-3), 143.3 (C-1), 192.8 (C=O), 195.6 (C=O)
14	97	264–265 (CH ₃ CN/ Et ₂ O)	C ₃₁ H ₂₃ BF ₄ O ₂ (514.3)	1625, 1570, 1270	222 (4.50); 257 (4.46); 336 (4.26); 413 (4.30)	3.95 (s, 6H, OCH ₃); 7.53 (m, 4H, H _{arom}); 7.71 (d, 2H, J ₁ = 9.2, H _{arom}); 7.81 (d, 2H, J ₄ = 8.2, H _{arom}); 7.89 (t, 2H, J ₃ = 7.7, H _{arom}); 8.02 (t, 1H, J ₂ = 7.5, H _{arom}); 8.09 (d, 2H, J ₃ = 7.7, H _{arom}); 8.29 (d, 2H, J ₂ = 7.5, H _{arom}); 8.59 (d, 2H, J ₁ = 9.2, H _{arom}) ^f	56.6 (OCH ₃), 112.8, 121.1, 124.1, 125.6, 128.6, 129.5, 129.6, 129.7, 132.8, 136.3, 136.8, 141.9, 150.5 (C-1/C-2), 154.7 (C-3), 163.6 ^f
15	44	187–188 (Et ₂ O)	C ₂₉ H ₁₈ O ₂ (398.5)	3450, 1820, 1620	240 (4.50); 328 (4.10); 447 (4.20)	7.12 (d, 2H, J ₁ = 9.1, H _{arom}); 7.40 (m, 6H, H _{arom}); 7.60 (m, 4H, H _{arom}); 7.75 (m, 3H, H _{arom}); 7.97 (d, 2H, J ₁ = 9.1, H _{arom}); 18.65 (br s, 1H, OH)	101.5, 123.6, 124.7, 125.3, 127.7, 128.2, 128.4, 129.1, 133.0, 134.4, 134.5, 140.6 (C-2/C-3), 143.9 (C-1), 172.1 (C=O)
16	50	138–139 (EtOAc)	C ₁₅ H ₁₄ O ₂ (226.6)	2620, 1845, 1630	220 (2.73); 280 (2.45)	1.77 (m, 4H, CH ₂); 2.54, 2.64 (m, 2H, CH ₂); 7.74 (m, 3H, H _{arom}); 7.81 (m, 2H, H _{arom}) ^h	–
17	80	122–123 (EtOAc)	C ₁₅ H ₁₄ O ₂ (226.3)	1705, 1645, 1560	213 (3.79); 243 (3.79); 329 (3.98)	1.79 (m, 4H, CH ₂); 2.46, 2.58 (m, 2H, CH ₂); 7.23 (s, 1H, H _{vinyl}); 7.36 (m, 3H, H _{arom}); 7.63 (m, 2H, H _{arom})	21.7, 22.1, 25.6, 27.3 (CH ₂), 113.0, 125.0, 128.2, 128.3, 135.1, 143.0, 159.0, 162.2 (C=O)

^a Zufriedenstellende Mikroanalysen erhalten: C $\pm$ 0.3, H $\pm$ 0.3. Die Massenspektren (aufgenommen mit dem Gerät MAT 311, Fa. Varian) der erhaltenen Produkte zeigen korrekte Molmassen, auf ihre vollständige Wiedergabe wird verzichtet.

^b IR-Spektren: Gerät Acculab 8 (Fa. Beckman).

^c UV-Spektren: Gerät DMS 80 (Fa. Varian).

^d ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Gerät AM 400 (Fa. Bruker).

^e UV-Spektrum: in Gegenwart von überschüssiger Base (10 mg KOH/mL CH₃CN): 252 (4.17), 280 (3.89), 360 (4.30). Auch die anderen Triäfulvene **9b–e** zeigen keine signifikante Veränderung der

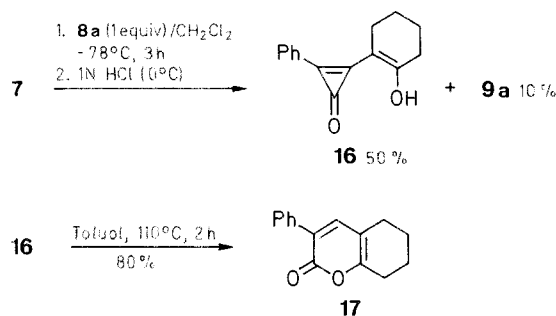
UV-Spektren bei Basen-Zusatz. UV-Spektrum in Gegenwart von überschüssiger Säure (10 mg Trifluormethansulfonsäure/mL CH₃CN): 252 (3.94), 285 (3.99), 329 (4.40); vgl. Lit. ⁹.

^f Gemessen in CDCl₃/DMSO.

^g UV-Spektrum in Gegenwart von Base (wie in (e)): 267 (4.35), 344 (4.36), 372 (sh, 4.03).

^h Strukturrelevant ist auch das Massenspektrum^a; MS (70 eV): m/z (%) = 226 (92, M⁺); 198 (88, M⁺ – CO); 170 (100, M⁺ – 2CO); 154 (19); 141 (49); 129 (34); 115 (33); 105 (90); 91 (28); 77 (47).

Setzt man das Kation **7** mit einem Moläquivalent **8a** um, so wird das Triafulven **9a** nur als Nebenprodukt (10%) erhalten. Hauptprodukt (50%) ist das farblose Cyclopropenon **16**, das durch seine spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 2), insbesondere die (für Cyclopropenone charakteristischen¹) intensiven IR-Absorptionen bei 1845 und 1630 cm⁻¹ ausgewiesen ist. **16** ist thermisch wenig beständig und isomerisiert – analog zur Umlagerung hydroxyphenylsubstituierter Diarylcyclopropenone zu 3-Phenylcumarinen⁵ – z. B. beim Erhitzen in Toluol vollständig zum α -Pyron-Derivat **17**.



Die Schmelzpunkte sind mit dem Gerät nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt und nicht korrigiert. Reaktionsabläufe und Produktreinheit werden durch Dünnschichtchromatographie (DC) auf Kieselgelfolie (Kieselgel HF₂₅₄ nach Stahl, Fa. Merck) kontrolliert. Für die Säulenchromatographie wird Kieselgel 60 (Fa. Macherey & Nagel, Korngröße 0.063–0.20 mm) verwendet.

1-Phenyl-2,3,3-trichlorcyclopropen¹³:

Die Lösung von Tetrachlorcyclopropen (17.8 g, 0.10 mol) in wasserfreiem CH₂Cl₂ (200 mL) wird mit wasserfreiem AlCl₃ (13.3 g, 0.10 mol) versetzt und 15 min bei +20°C gerührt. Man kühlt die erhaltene Suspension auf 0°C ab und tropft unter Rühren langsam wasserfreies Benzol (7.80 g, 0.10 mol) in CH₂Cl₂ (25 mL) zu; danach wird bei 0°C belassen, bis die HCl-Entwicklung beendet ist (ca. 1–2 h). Dann wird auf –20°C abgekühlt und langsam durch Zugabe von Eiswasser (200 mL) hydrolysiert, wobei die Innentemperatur 0°C nicht überschreiten soll. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase mit CH₂Cl₂ (2 × 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, das Solvens wird bei 0°C i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird mit Oxalsäuredichlorid (12.0 g, 0.15 mol) 15 h bei +20°C gerührt. Durch fraktionierende Destillation unter Vakuum erhält man 1-Phenyl-2,3,3-trichlorcyclopropen, Ausbeute: 18.5 g (84%); bp 49–51°C/0.01 Torr, mp 36–37°C (Lit.⁴ bp 65–70°C/0.2 Torr; mp 37–39°C).

Herstellung der Triafulvene **9**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zur Lösung von 1-Phenyl-2,3,3-trichlorcyclopropen (2.20 g, 10.0 mmol) in wasserfreiem CH₂Cl₂ (50 mL) fügt man wasserfreies AlCl₃ (1.33 g, 10.0 mmol) und rührt 30 min bei +20°C. Dann kühlt man auf –80°C ab, tropft unter Rühren die Lösung des entsprechenden Trimethylsilylenolethers **8**^{14,15} (20.0 mmol) in wasserfreiem CH₂Cl₂ (25 mL) zu und beläßt 4 h bei dieser Temperatur. Danach rührt man 1 h bei –20°C und hydrolysiert durch vorsichtige Zugabe von Eiswasser (100 mL). Die organische Phase wird abgetrennt, und die wäßrige Phase durch Zugabe von festem NaHCO₃ auf pH ca. 5 eingestellt; anschließend wird sie mit CH₂Cl₂ (2 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter wäßriger NaHCO₃-Lösung (100 mL) geschüttelt und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Solvens unter Vakuum wird der Rückstand durch Umkristallisation (siehe Tab. 2) gereinigt. Im Fall von **9e** erfolgt vorherige Reinigung durch Chromatographie (SiO₂, Eluens Et₂O).

1,2-Bis(2-methoxy-5-methylphenyl)-3-phenylcyclopropenylium-tetrafluorborat (**11**):

Zur Lösung von 1-Phenyl-2,3,3-trichlorcyclopropen (2.20 g, 10.0 mmol) in wasserfreiem CH₂Cl₂ (50 mL) gibt man wasserfreies AlCl₃ (1.33 g, 10.0 mmol) und rührt 30 min bei +20°C. Danach wird langsam die Lösung von 4-Methoxytoluol (2.44 g, 20.0 mmol) in wasserfreiem CH₂Cl₂ (25 mL) unter Rühren bei +20°C zutropft. Man beläßt 3 h bei +20°C, tropft Eiswasser (50 mL) zu, trennt die organische Phase ab

und extrahiert die wäßrige Phase mit CH₂Cl₂ (2 × 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet (Na₂SO₄) und das Solvens wird unter Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in MeOH (100 mL) aufgenommen und unter Rühren langsam mit 50 proz. wäßriger HBF₄ (50 mL) versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt, über P₂O₅ unter Vakuum getrocknet und aus CH₃CN/Et₂O (1:1) umkristallisiert; Ausbeute: 4.40 g (98%) **11**, gelbliche Kristalle, mp 205–206°C.

2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-3-(3-methyl-6-oxo-2,4-cyclohexadienyliden)-1-phenylcyclopropen (**12**):

Das Tetrafluorborat **11** (3.50 g, 8.00 mmol) wird in wasserfreiem CH₂Cl₂ (100 mL) gelöst und mit BBr₃ (5.00 g, 20.0 mmol) versetzt. Man rührt 4 h bei +20°C, hydrolysiert durch vorsichtige Zugabe von Eiswasser (100 mL) und trennt die organische Phase ab. Die wäßrige Phase wird durch Zugabe von festem Na₂CO₃ neutralisiert und mit CH₂Cl₂ (2 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10% wäßriger NaHCO₃-Lösung (100 mL) gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Das Solvens wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand durch Chromatographie (SiO₂, Eluens Et₂O) gereinigt; Ausbeute: 1.12 g (41%) **12**, gelbe Kristalle, mp 166–167°C (Et₂O).

1,2-Bis(2-methoxy-1-naphthyl)-3-phenylcyclopropenylium-tetrafluorborat (**14**):

Analog zur Herstellung von **11** werden 1-Phenyl-2,3,3-trichlorcyclopropen (2.20 g, 10.0 mmol), wasserfreies AlCl₃ (1.33 g, 10.0 mmol) und 2-Methoxynaphthalin (3.16 g, 20.0 mmol) in wasserfreiem CH₂Cl₂ (75 mL) umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält 5.04 g (97%) **14**, gelbliche Kristalle, mp 264–265°C (CH₃CN/Et₂O, 1:1).

2-(2-Hydroxy-1-naphthyl)-3-(2-oxo-1,2-dihydro-1-naphthyliden)-1-phenylcyclopropen (**15**):

Das Tetrafluorborat **14** (4.08 g, 4.92 mmol) wird in wasserfreiem CH₂Cl₂ (120 mL) gelöst, mit BBr₃ (5.00 g, 20.0 mmol) versetzt und 5 h bei +20°C gerührt. Danach wird analog zur Herstellung von **12** aufgearbeitet; Ausbeute: 1.40 g (44%) **15**; orange Kristalle, mp 187–188°C (Et₂O).

2-(2-Hydroxy-4,4-dimethyl-6-oxo-1-cyclohexenyl)-3-(4,4-dimethyl-2,6-dioxocyclohexanylidene)-1-phenylcyclopropen (**13**):

Man bereitet (wie voranstehend bei der Herstellung von **11**) eine Lösung von **7** (10.0 mmol) in wasserfreiem CH₂Cl₂ (50 mL), setzt 5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexandion (2.80 g, 20.0 mmol) zu und kühlt auf –30°C ab. Unter Rühren tropft man wasserfreies (i-Pr)₂NEt (3.88 g, 30.0 mmol) in wasserfreiem CH₂Cl₂ (30 mL) zu und beläßt 5 h bei –30°C. Danach läßt man das Reaktionsgemisch auf 0°C kommen und fügt langsam 1 N HCl (50 mL) von 0°C zu. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase mit CH₂Cl₂ (2 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10% wäßriger NaHCO₃-Lösung (100 mL) gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Das Solvens wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand durch Chromatographie (SiO₂, Eluens Et₂O) gereinigt; Ausbeute: 1.56 g (40%) **13**; farblose Kristalle, mp 200–201°C (Et₂O).

3-(2-Hydroxy-1-cyclohexenyl)-2-phenylcyclopropen-1-on (**16**):

Man bereitet (wie voranstehend bei der Herstellung von **11**) eine Lösung von **7** (10.0 mmol) in wasserfreiem CH₂Cl₂ (50 mL) und kühlt auf –78°C ab. Unter gutem Rühren tropft man langsam die Lösung von **8a**¹⁴ (1.70 g, 10.0 mmol) in wasserfreiem CH₂Cl₂ (25 mL) zu. Nach 3 h läßt man das Reaktionsgemisch auf +20°C kommen und hydrolysiert durch vorsichtige Zugabe von 1 N HCl (50 mL) von 0°C. Der zwischen den Phasen verbleibende Feststoff wird abgesaugt und aus EtOH umkristallisiert; Ausbeute: 0.30 g (10%) **9a**, mp 243–244°C. Vom Filtrat wird die wäßrige Phase abgetrennt und mit CH₂Cl₂ extrahiert (2 × 100 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet (MgSO₄), das Solvens wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus EtOAc umkristallisiert. Man erhält 1.12 g (50%) **16**, farblose Kristalle, mp 138–139°C.

2-Oxo-3-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-2H-1-benzopyran (**17**):

Die Lösung von **16** (1.00 g, 4.42 mmol) in wasserfreiem Toluol (20 mL) wird 2 h auf +110°C erhitzt. Danach wird das Solvens i. Vak. abdestilliert und der Rückstand durch Chromatographie (SiO₂, Eluens EtOAc) gereinigt. Man erhält 0.80 g (80%) **17**, farblose Kristalle, mp 122–123°C (EtOAc).

Zur Röntgenstrukturanalyse:

Verbindung **9c** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c (a = 10.70 (5), b = 9.59 (3), c = 20.50 (6) Å; β = 101.2 (1)°). Auf einem Einkristalldiffraktometer (Fa. Siemens, AED 2) wurden im Bereich

$3 \leq 2\Theta \leq 45^\circ$ 1783 unabhängige Reflexe gemessen (MoK α -Strahlung mit Graphitmonochromator, ω -Scan), von denen 317 als nicht beobachtet ($F_o = 2\sigma_{F_o}$) eingestuft wurden.

Die Strukturlösung erfolgte über direkte Methoden (SHELXS 86¹⁶), wodurch die Lagen aller Nichtwasserstoffatome lokalisiert werden konnten. Abschließende Verfeinerungscyclen (SHELX 76¹⁶) führten zu einem R-Wert von 0.067, wobei die Phenylringe als ideale Sechsringe fixiert wurden und alle Wasserstoffatome außer H(1) als starre Gruppe mit den zugehörigen Kohlenstoffatomen behandelt wurden¹⁷ (Reflex/Parameter-Verhältnis = 9.6; Gewichtsschema $w = 1.1932/(\sigma^2_F + 0.001325 F^2)$).

Für die Messung der Dipolmomente danken wir Herrn Prof. Dr. H.D. Breuer und Herrn Dr. E. Speck, Fachrichtung Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes.

Received: 16 August 1988; revised: 21 November 1988

- (1) Eicher, T., Weber, J.L. *Top. Curr. Chem.* **1975**, 57, 1.
- (2) Weber, A., Neuenschwander, M. *Angew. Chem.* **1981**, 93, 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 774.
Billups, W.E., Lin, L.-J., Casserly, E.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 369.
Staley, S.W., Norden, T.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3699.
- (3) West, R., Zecher, D.C., Tobey, S.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 168.
- (4) Chicos, J.S., Patton, E., West, R. *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 1647.
- (5) Siehe dazu die thermische Isomerisierung von *o*-hydroxyphenyl-substituierten Diarylcyclopropenonen zu 3-Phenylcumarinen und 3-Benzyliden-2-oxo-2,3-dihydro-1-benzofuranen: Eicher, T., Schneider, V. *Synthesis* **1989**, 372.
- (6) Die Verbindungen **9** werden weder durch konz. HCl noch durch 30 proz. KOH in EtOH/H₂O, 1:1 (auch bei kurzzeitigem Erhitzen auf +80 °C) verändert. Es gelingt nicht, aus **9** durch Behandlung mit Alkalien (KOH, NaOH, LiOH) oder mit Übergangsmetall-Salzen Chelatkomplexe zu erhalten. Die Verbindungen **9** ergeben mit Trifluoressigsäure farblose Lösungen, die Struktur der gebildeten – offenbar aus einer Protonierung des Triafulven-Systems¹ resultierenden – Spezies konnte jedoch nicht ermittelt werden (Schneider, V., unveröffentlichte Versuche).
- (7) Keller, G., Programm SCHAKAL, Universität Freiburg, 1987.
- (8) O–H-Bindungsabstände variieren mit dem Wasserstoffbrückenbindungs-Anteil, so z.B. in Wasser (Eis) von 96–138 pm; vgl. dazu Lit.¹⁰, p. 301 ff. Die O–H-Bindungsabstände vergleichbarer Enole werden bei ~120 pm gefunden, siehe dazu Lit.⁹.
- (9) So werden bei Dibenzoylmethan-Systemen C–O-Bindungsabstände von 129–132 pm und C–C-Bindungsabstände von 138–141 pm gefunden: Camerman, A., Mastropalo, D., Camerman, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1584.
- (10) Wells, A.F. *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 1975, p. 733.
- (11) Vgl. dazu: Fukunaga, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 610.
- (12) Andere 1,3-Diketone reagieren analog (Schneider, V., unveröffentlichte Versuche).
- (13) Modifikation der Vorschrift in Lit.⁴; ohne die Nachbehandlung mit Oxalsäuredichlorid ist das Produkt durch erhebliche Mengen Chlorphenylcyclopropenon verunreinigt.
- (14) Haus, H.O., Czuba, L.J., Gall, M., Ohnstead, H.D. *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 2324.
- (15) Bell, H.C., Pinkey, J.T., Sternhell, S. *Aust. J. Chem.* **1982**, 35, 2237.
- (16) Sheldrick, G.M. *Program for Crystal Structure Determination*, Version 1976 und 1986.
- (17) F_o/F_c -Tabellen und Temperaturfaktoren können bei den Autoren angefordert werden.