

Tris-(4-morpholino-phenyl)-cyclopropenyl-ium-kation

Tris (4-morpholino-phenyl) Cyclopropenyl Cation

THEOPHIL EICHER und RICHARD GRAF

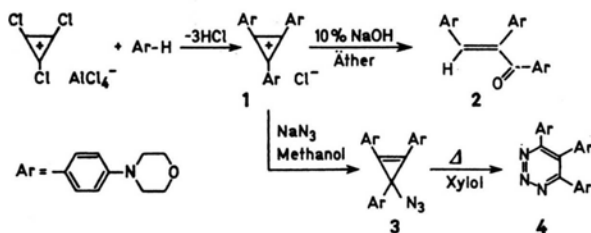
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. 28b, 535-536 [1973];
eingegangen am 26. März 1973)

Aminosubstituted cyclopropenyl cation, synthesis, pK_{R+} -measurement, polarography

Tris-dialkylamino-substituierte Cyclopropenyl-ium-kationen wurden vor einiger Zeit von Z. YOSHIDA und Y. TAWARA¹ synthetisiert. Wir berichten nachstehend über die Darstellung des ersten Vertreters der tris-(4-aminophenyl)-substituierten Cyclopropenyl-ium-kationen, des Tris-(4-morpholino-phenyl)-cyclopropenyl-ium-chlorids (1).

Das Kation 1 wurde durch Reaktion von Trichlor-cyclopropenyl-ium-tetrachloroaluminat mit *N*-Phenyl-morpholin erhalten. Seine Struktur geht aus den Spektren (s. exp. Teil) und aus Reaktionen a. mit OH⁻-Ionen und b. mit Azidionen hervor. Dabei entsteht a. das morpholin-substituierte Benzyliden-desoxybenzoin (2) (Schmp. 99-101 °C, IR: 1635/cm (C=O), NMR: $\tau = 2,75$ ppm (Vinyl-H)), b. das Azidocyclopropen (3) (Schmp. 186-187 °C, IR: 2040/cm (N₃)), das thermisch erwartungsgemäß zum 1.2.3.-Triazin (4) (Schmp. 110-112 °C, IR: 1705/cm) isomerisiert.

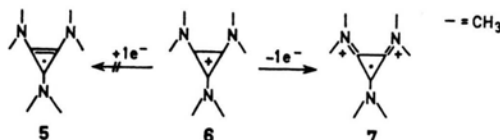


Die bemerkenswerte Stabilisierung des Cyclopropenyl-ium-systems durch die *p*-Aminophenyl-substituenten (1 ist z.B. unzersetzt aus Wasser umkristallisierbar) drückt sich auch im pK_{R+} -Wert von 1 aus. Dieser wurde UV-spektrometrisch nach der Methode von BRESLOW³ zu einem Wert von $+8,2 \pm 0,1$ bestimmt, der Beständigkeit von 1 noch im schwach basischen Medium indiziert (z. Vgl.: Triphenyl-cyclopropenyl-ium-kation: $pK_{R+} = +2,8^3$; Tris-(4-methoxy-phenyl)-cyclopropenyl-ium-kation: $pK_{R+} = 6,4^3$).

Polarographische Untersuchung von 1 durch Gleichstrompolarographie und cyclische Voltametrie (Benzonitril, [(C₂H₅)₄N]BF₄ als Leitsalz, Pt-Elek-

trode, Referenzelektrode Ag/AgCl in Acetonitril) ergab ein irreversibles Einelektronen-Oxidationspotential von +1,20 V (z.Vgl.: Triphenyl-cyclopropenyl-ium-kation zeigt ein reversibles Einelektronen-Reduktionspotential von -1,13 V⁴).

Dieses Verhalten steht in Analogie zum Trisdimethylamino-cyclopropenyl-ium-kation (6), bei dem die Aminosubstitution gleichfalls die Elektronenaufnahme zum 3 π -Cyclopropenylradikal (5) unterbindet und die Oxidation zum 7 π -Radikal-dikation (7) begünstigt⁵.



Experimenteller Teil

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren sind mit den Geräten „IR 157 NaCl“ von Perkin Elmer und „IR 33“ von Beckman, die UV-Spektren mit dem Spektralphotometer „Cary 14“ der Applied Physics Corporation, die NMR-Spektren mit dem Gerät „T 60“ von Varian Associates und das Massenspektrum mit dem Gerät „SM-1 BH“ von Varian MAT aufgenommen. Die polarographischen Messungen wurden mit dem Gerät „PAR 170“ von Princeton Applied Research durchgeführt.

Darstellung von 1

3,14 g (10 mmol) in 30 ml abs. Äthylchlorid suspendiertes Trichlorcyclopropenyl-ium-AlCl₄⁶ wurden bei 0 °C mit einer Lösung von 6,25 g (40 mmol) *N*-Phenyl-morpholin in 25 ml abs. Äthylchlorid versetzt. Man erhitzte 20 Min. zum Sieden, hydrolysierte mit Eiswasser und extrahierte die mit Triäthylamin alkalisierte wäßrige Phase mit Methylchlorid. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet (Na₂SO₄) und die Solventen abgezogen. Der Rückstand wurde aus Äthanol/Wasser 5:1 umkristallisiert: 3,80 g (68%) 1, Schmp. 280-285 °C; weitere Umkristallisation aus aus Methanol und Wasser ergab hellgelbe Prismen, Schmp. 300-301 °C.

C₃₃H₃₆N₃O₃Cl (558.1)

Ber. C 71,02 H 6,50 N 7,53 Cl 6,35,
Gef. C 70,82 H 6,52 N 7,43 Cl 6,54.

IR (KBr, /cm): 1600 (Aromaten), 1405 (Cyclopropenyl-ium-Gerüstschwingung⁷), 815 (*p*-disubstituiertes Benzol).

UV (CH₃CN, nm (ϵ)): 434 (11500).

NMR (CF₃COOH, TMS_{ext.}, τ): 5,95, 6,62 (*t*, $J=2,5$ Hz, 24 H, Morpholin-H), 1,92, 2,64 (AB-q, $J=8$ Hz, 12 H, Aromaten-H).

MS (*m/e*): 523 (M⁺ - 2 Morpholin).

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. TH. EICHER, Institut f. Organ. Chemie d. Univ. Würzburg, D-8700 Würzburg, Landwehr.

Wir danken Herrn Dipl. Chem. MICHAEL HORNER für die Durchführung der polarographischen Messungen.

- ¹ Z. YOSHIDA u. Y. TAWARA, J. Amer. chem. Soc. **93**, 2573 [1971].
- ² H. NEUNHÖFFER, H.D. VÖTTER u. H. OHL, Chem. Ber. **105**, 3695 [1972].
- ³ R. BRESLOW u. H.W. CHANG, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2367 [1961].
- ⁴ R. BRESLOW, W. BAHARY u. W. REINMUTH, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1763 [1961].
- ⁵ F. GERSON, G. PLATTNER u. Z. YOSHIDA, Molecular Physics **21**, 1027 [1971].
- ⁶ R. WEST u. S.W. TOBEY, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4215 [1962].
- ⁷ R. BRESLOW, H. HÖVER u. H.W. CHANG, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3168 [1962].