Die Einwirkung von Bromierungsmitteln auf Cyclopropenone

Cyclopropenone Chemistry, VI

Conversion of Cyclopropenones with Brominating Agents

SIGRID S. DEHMLOW und ECHEHARD V. DEHMLOW

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **30b**, 404–408 [1975]; eingegangen am 26. November 1974)

Addition Complex, Ring Opening, Catalized Dimerization

The synthesis of methyl-phenylcyclopropenone (**1a**) is described. Bromination of this and of diphenylcyclopropenone yields saltlike complexes **2** which are in equilibrium with their components. Di-*n*-propylcyclopropenone and bromine give the ring opened product **3d**. **1a** and N-bromosuccinimide give **4** and **5**, phenyl brominated derivatives, in sulfuric acid. With cupric bromide substituted β -bromoacrylic acids are formed along with cyclopropenone dimers (**7**).

Während die Chemie des Cyclopropenon-Ring-systems in einer Vielzahl von Veröffentlichungen beschrieben ist², wurde auffällig wenig über die Reaktivität von CH₂-Gruppen berichtet, die α -ständig zu einem Cyclopropenon sind. Auch die Möglichkeit der Einbeziehung von Seitenketten in Reaktionen am Cyclopropenon-Teil wurde nicht untersucht. Um solche Probleme anzugehen, wählten wir 1-Methyl-2-phenyl-cyclopropenon (**1a**) als einfache Modell-Verbindung aus. Wir berichten hier über die Umsetzung mit bromierenden Agentien.

1a war zu Beginn dieser Arbeit unbekannt. In einer soeben erschienenen Veröffentlichung von EICHER werden Enamin-Umsetzungen von **1a** beschrieben, wobei für die Darstellung auf eine Privatmitteilung verwiesen wird³. Wir erhielten die Verbindung aus Äthyl-benzylketon durch doppelte Bromierung zum Gemisch der diastereomeren α,α' -Dibromketone und anschließende Bisdehydrobromierung mit Triäthylamin auf konventionelle Weise⁴. Bei viertelstündiger Behandlung mit Deuteriomethanol in Gegenwart katalytischer Mengen Base bei Zimmertemperatur wurden die Methyl-

protonen gegen Deuterium ausgetauscht⁵. Es ist uns bisher nicht gelungen, das damit belegte Carbanion durch Aldoladdition an Benzaldehyd, *p*-Nitrobenzaldehyd oder Chloral abzufangen.

Wir wandten uns daher Bromierungsversuchen zu. **1a** lieferte in Eisessig oder Chloroform mit Brom gelbe Nadeln (**2a**) von unscharfem und wechselndem Schmelzpunkt. Im Massenspektrum der Verbindung waren keine bromhaltigen Fragmente vorhanden, obwohl die Beilsteinprobe positiv war. Der Körper war löslich in Wasser und lieferte mit Silbernitratlösung einen Niederschlag. Schüttelte man die Methylenchloridlösung von **2a** mit Natriumhydrogensulfit, so konnte **1a** zurückgewonnen werden. Mit Natriumjodid in Aceton erfolgte Jodausscheidung; **1a** wurde auch hier regeneriert. Diese Versuche zeigen, daß das Umsetzungsprodukt die Struktur **2a** haben muß. Eine Lösung in viel Chloroform kann durch mehrfaches Abdestillieren des Lösungsmittels völlig entbromiert werden; die Bromierung muß also eine Gleichgewichtsreaktion sein. Ferner zeigt die Analyse selbst dann stets ein Gemisch von

viel **2a** mit wenig **1a** an, wenn aus bromhaltigem Lösungsmittel umkristallisiert wurde.

BRESLOW und Mitarbeiter beobachteten, daß das unsubstituierte Cyclopropenon (**1b**) analog bei $-30^\circ C$ **2b** lieferte, daß diese Substanz jedoch bereits bei $0^\circ C$ in β -Bromacrylsäurebromid (**3b**) überging⁶. Dagegen war **2a** auch nicht beim Kochen in **3a** umzulagern.

Die unterschiedliche Stabilität von **2a** und **2b** veranlaßte uns, auch die Bromierung von Diphenylcyclopropenon (**1c**) und Di-*n*-propylcyclopropenon (**1d**) in die Untersuchung einzubeziehen.

1c lieferte ein ebenfalls kristallines Addukt, das weitgehend aus **2c** (mit Beimengungen von **1c**) bestand. Es konnte nicht in **3c** umgelagert werden. In deutlichem Unterschied dazu wurden aus dem aliphatisch substituierten **1d** nach 12-stündigem Stehen mit Brom in Eisessig nach Abdestillieren des Lösungsmittels unumgesetztes **1d** neben dem Ringöffnungsprodukt **3d** erhalten. Das Säurebromid **3d** wurde durch die Spektren, die Analyse und als Amid charakterisiert. Kochte man **1d** 4 Stunden in Methylenchlorid mit Brom, so trat vollständige Umwandlung in **3d** ein. Das intermediäre Auftreten des Salzes **2d** konnte nur spektral nachgewiesen werden: Die NMR-Signale einer Tetrachlorkohlenstofflösung von **1d** wurden durch Bromzusatz zu niederen Feldern verschoben, wie man das für ein Kation erwartet.

Der Versuch, **1a** mit Pyridiniumhydrobromidperbromid umzusetzen, führte zur Verharzung des Cyclopropenons. Ebenfalls ohne Erfolg verlief die Umsetzung von **1a** mit N-Bromsuccinimid (NBS) in Tetrachlorkohlenstoff. Von **1c** ist bekannt, daß es in Schwefelsäure mit diesem Reagens ionisch kernbromiert werden kann; es entsteht *m,m'*-Dibromdiphenylcyclopropenon⁷. Wir erhielten unter diesen Bedingungen aus **1a** mit einem geringen molaren Überschuß an NBS das kristalline Methyl-*m*-bromphenylcyclopropenon (**4**). In der Mutterlauge waren geringe Mengen eines zweiten Cyclopropenons vorhanden, das bei der Reaktion mit größerem Überschuß an NBS Hauptprodukt wurde und sich auf Grund seiner spektralen Daten als **5** erwies. Im Rohprodukt beider Ansätze war NMR-spektro-

skopisch auch keine Spur eines in der Methylgruppe bromierten Produkts nachweisbar.

Als weiteres Bromierungsmittel ließen wir Kupfer-(II)-bromid in siedendem Essigester/Chloroform auf **1a** einwirken. Neben Kupfer-(I)-bromid wurden eine Carbonsäure und ein Neutralstoff bei der Aufarbeitung erhalten. Die Säure (Schmp. $92^\circ C$) war eine ungesättigte Bromverbindung mit intakten Methyl- und Phenylgruppen.

Literaturbekannt sind die *trans*- und *cis*- α -Methyl- β -bromzimtsäuren mit Schmp. $129-130^\circ C$ bzw. $128-129^\circ C$ ⁸. Unsere Verbindung muß also eines der geometrischen Isomeren von **6a** sein. Diese Zuordnung wird bestätigt durch die IR- und UV-Spektren: Die von uns dargestellte Substanz hat eine CO-Bande bei 1710 cm^{-1} (für Zimtsäuren erwartet man $1680-1695\text{ cm}^{-1}$). Ferner hat **6a** kein Absorptionsmaximum bis $220\text{ m}\mu$ (jedoch starke Endabsorption), im Gegensatz zur oben erwähnten *trans*- α -Methyl- β -bromzimtsäure ($\lambda_{\text{max}} = 255\text{ m}\mu$ (log $\epsilon = 3,74$)⁸).

Das zusammen mit der Säure erhaltene Neutralprodukt war nach massenspektroskopischer Molekulargewichtsbestimmung ein Dimeres von **1a**. Es hatte eine Carbonylbande bei 1735 cm^{-1} und im NMR-Spektrum zwei olefinische Methylsingulets bei $7,78$ und $7,97\tau$. Unter sonst gleichen Bedingungen wurde in Abwesenheit des Kupfersalzes kein Dimeres erhalten.

Die bekannten Dimere anderer Cyclopropenone² sind rein thermisch erhalten worden. Überwiegend (zwei Dimere von **1c** sind noch unaufgeklärt⁹) haben sie die allgemeine Struktur **7**. Um zu prüfen, ob das Kupfersalz die übliche thermische Dimerisierungsrichtung beschleunigt, wurde **1c** in siedendem Essigester/Äthanol/Chloroform umgesetzt. Man erhielt das bekannte **7c**¹⁰ sowie die Säure **6c** und ihren Äthylester. Auch hier war bei der Temperatur von etwa $80^\circ C$ ohne CuBr_2 keine Veränderung des Cyclopropenons zu beobachten.

Es erschien daher gerechtfertigt, auch für das Dimere des Methylphenylcyclopropenons (**1a**) eine Spirolactonstruktur **7** anzunehmen. Die Stellung der Reste wie in **7a** wird durch das UV-Spektrum wahrscheinlich gemacht ($\lambda_{\max} = 249 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 30500$)). Das Methylcyclopropenon-Dimere hat Struktur **7e**. Sein UV-Maximum liegt bei $241 \text{ m}\mu$ (Extinktion nicht angegeben)¹¹ und damit erheblich längerwellig als das von 2,3-Dimethylcrotonolacton ($\lambda_{\max} = 213 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 13400$)¹²), woraus auf eine Beteiligung des spirokonjugierten Cyclopropenchromophors geschlossen wurde¹¹. Unser Dimeres hat einerseits eine etwas kürzerwellige Absorption als 2-Methyl-3-phenylcrotonolacton ($\lambda_{\max} = 260 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,20$)¹³ und 2,4-Dimethyl-3-phenylcrotonolacton ($\lambda_{\max} = 261 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,25$)¹⁴), andererseits zeigt das UV-Spektrum keine Ähnlichkeit mit dem von **1c** (langwellige Absorptionsgruppe bei $313 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 28600$; 297 , $\epsilon = 39300$; 284 , Schulter $\epsilon = 35200$). Diese Daten schließen aus, daß in **7a** eine Konjugation zwischen dem Phenylring und der Lactoncarbonylgruppe zusätzlich zur Spirokonjugation vorliegt. Zur Bildung von **7a** wird dieselbe Cyclopropenonbindung gespalten wie zur Bildung von **6a**.

Durch Übergießen von **1a** mit Oxalylechlorid und anschließende Behandlung mit Thioessigsäure kann das Methyl-phenylthiocyclopropen (**8**) in mäßiger Ausbeute dargestellt werden. Die versuchte Bromierung von **8** führte zur Verharzung.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Analysen wurden in der Mikrochemischen Abteilung unseres Instituts unter der Leitung von Frau Dr. U. FAASS ausgeführt, der an dieser Stelle gedankt sei. IR-Spektren wurden in CCl_4 bzw. CHCl_3 (je nach Löslichkeit) mit dem Beckman-Gerät IR-9 gemessen. NMR-Spektren wurden in CCl_4 oder CDCl_3 mit TMS als innerem Standard mit den Varian-Geräten A-60 oder HA-100 aufgenommen.

1,3-Dibrom-1-phenylbutanon(2)-Stereoisomeren-gemisch

50 g Äthyl-benzylketon wurden in 400 ml Chloroform und 20 ml Eisessig langsam bei Zimmertemperatur unter Rühren mit 110 g Brom in 100 ml Chloroform versetzt. Nach etwa 3 Stunden war Entfärbung eingetreten. Das Lösungsmittel wurde weitgehend abgezogen, und der Rückstand wurde mit

Petroläther angerieben, wobei Kristallisation eintrat. Ausbeute 81 g (78%). Zur Analyse wurde aus Methylenchlorid/Petroläther umkristallisiert. Schmp. $30-40^\circ\text{C}$ (unscharf, da Diastereomeren-gemisch).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}$ (306,0)

Ber. C 39,25 H 3,29,

Gef. C 39,34 H 3,00.

1-Methyl-2-phenylcyclopropenon (**1a**)

33 g der Vorstufe wurden in 150 ml Methylenchlorid unter Rühren mit 26 g Triäthylamin in 100 ml CH_2Cl_2 versetzt, wobei eine schwache Wärmetönung auftrat. Dann wurde 15 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Erkalten wurde zur Entfernung des überschüssigenamins und des Ammoniumsalzes dreimal mit je 100 ml 2 N HCl gewaschen. Zur Reinigung des Cyclopropenons wurde dieses in Schwefelsäure überführt. Dazu wurde die organische Phase achtmal mit je 20 ml 60-proz. H_2SO_4 ausgeschüttelt. Sodann wurde die Schwefelsäurephase mit 2 l Wasser verdünnt, und **1a** wurde daraus mit 10–50 ml-Mengen Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknung mit Na_2SO_4 und Abziehen wurde das noch rötliche **1a** durch Kugelrohrdestillation (Sdp._{0,2} $140-160^\circ\text{C}$) gereinigt. Ausbeute 12,2 g (77%). Schmp. 74°C (aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$). IR: 1640, 1855 cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$ (144,2)

Ber. C 83,31 H 5,59,

Gef. C 83,39 H 5,40.

Bromierung von **1a**

Zu 500 mg **1a** in 25 ml Chloroform wurden 560 mg = 0,18 ml Brom gegeben. Nach Stehen über Nacht wurde das IR-Spektrum aufgenommen. Die typische Cyclopropenonbanden waren verschwunden ($1640, 1855 \text{ cm}^{-1}$), dafür lag eine Bande bei 1410 ¹⁵ neu vor. Einengen erbrachte 570 mg (54%) Kristalle, Schmp. unscharf bei 115°C , Farbe je nach Ansatz gelb oder rötlich. Ähnliche Ergebnisse in Eisessig. Kochen in CHCl_3 oder CCl_4 und langsames Abdestillieren regenerierte **1a**. Analyse berechnet für ein Gemisch von 86,72% **2a** und 13,28% **1a**.

Ber. C 45,32 H 3,04 Br 45,60,

Gef. C 44,73 H 3,27 Br 44,80.

Bromierung von **1c**

Zu 500 mg **1c** in 20 ml Eisessig wurden 388 mg = 0,12 ml Brom gegeben. Es wurde über Nacht stehen gelassen. Die gebildeten Kristalle waren zunächst manchmal rot, manchmal gelb. Ausbeute 385 mg (43%). Beim Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Petroläther entwich deutlich Brom, weshalb dem Lösungsmittelgemisch etwas Brom zugemischt wurde. Gelbe Kristalle, Schmp. 158°C (Zers.), IR 1410 cm^{-1} ¹⁵. Analyse berechnet für ein Gemisch von 89,35% **2c** und 10,65% **1c**.

Ber. C 53,28 H 2,98 Br 39,01,
Gef. C 53,24 H 3,05 Br 39,01.

Bromierung von 1d

1 g 1d wurde mit 1,58 g = 0,5 ml Brom in CCl₄ einige Stunden stehen gelassen. Eine Probe wurde abgezogen und zeigte im IR-Spektrum weitgehend unverändertes 1d an. Eine weitere Probe wurde NMR-spektroskopisch vermessen. Die auftretenden drei Bandengruppen waren gegenüber der Ausgangsverbindung 1d wie folgt verschoben: Methyltriplett 8,98 τ (bei 1d 9,00), Quartett-Triplett 8,23 (bei 1d 8,30), Methylentriplett 7,27 (bei 1d 7,41). Offenbar findet in der Lösung ein schneller Austauschprozeß $1d + Br_2 \rightleftharpoons 2d$ statt. – Wurde die Lösung nun 4 Stunden gekocht, so war IR-spektroskopisch kein Cyclopropenon mehr nachweisbar. Der Abdampfrückstand wurde im Kugelrohr destilliert. Sdp._{0,6} 105 °C. Ausbeute 1,2 g (56%), IR 1790 cm⁻¹.

C₉H₁₄Br₂O (298,0)

Ber. C 36,27 H 4,73 Br 53,63,
Gef. C 36,38 H 4,83 Br 53,72.

3-Brom-2-n-propyl-hexen(2)-säureamid

Dargestellt durch Umsetzen von 3d mit wäßrigem Ammoniak, Ausbeute praktisch quantitativ, Schmp. 134 °C (aus Äther/Petroläther).

C₉H₁₆BrNO (234,1)

Ber. C 46,16 H 6,89 N 5,98,
Gef. C 45,57 H 6,73 N 5,80.

1-Methyl-2-[m-bromphenyl]-cyclopropenon (4)

1,25 g 1a wurden in 10 ml 80-proz. Schwefelsäure mit 2 g NBS über Nacht gekocht. Es wurde in Wasser gegossen und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die Lösung wurde eingengt und an Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Laufmittel chromatographiert. Nach Verunreinigungen (im wesentlichen unreines 5) wurden 820 mg (42%) 4 eluiert. Schmp. 98 °C, IR: 1860, 1650 cm⁻¹, NMR: 7,50 τ (s, 3 H), 2,64 (dd, J = 8 und 7,4 Hz, meta-Proton), 2,14 (dd, J = 1,5 und 1,5 Hz ortho-Proton), 2,25–2,45 (m, 2 H).

C₁₀H₇BrO (223,1)

Ber. C 53,84 H 3,16 Br 35,82,
Gef. C 53,85 H 3,01 Br 35,83.

1-Methyl-2-[m.m.-Dibromphenyl]-cyclopropenon (5)

Wie vorstehend, jedoch mit 5 g NBS. Chromatographie erbrachte 1,7 g (65%), Schmp. 151 °C, IR 1855–1860, 1650 cm⁻¹, NMR: 7,40 (s, 3 H), 2,0–2,6 (m, 3 H).

C₁₀H₆Br₂O (302,0)

Ber. C 39,77 H 2,00,
Gef. C 39,51 H 2,03.

Umsetzung von 1a mit CuBr₂

2 g 1a wurden in 20 ml Chloroform gelöst zu

einer Aufschlammung von 4,48 g CuBr₂ in 20 ml Essigester gegeben und 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach 20 Min. begann die Ausscheidung von Cu₂Br₂. Dieses wurde nach Erkalten abgesaugt, die Lösung wurde abgezogen. 2,5 g Rohausbeute. Diese wurde an Kieselgel chromatographiert, wobei Petroläther/Äther-Gemische als Laufmittel dienten. Nach Verunreinigungen wurde mit einem 2:1-Gemisch 1,4 g eines farblosen Feststoffes isoliert, der in CH₂Cl₂ gelöst und mit Sodalösung mehrfach ausgeschüttelt wurde. Ansäuern der Sodalösung und Rückextraktion mit frischem CH₂Cl₂ lieferte nach Trocknen mit Na₂SO₄ und Abdampfen 640 mg (19%) 6a. Schmp. 92 °C (aus CH₂Cl₂/Petroläther), IR- und UV-Absorptionen siehe theoret. Teil. NMR: Methylsinglett 7,73 τ . MS: Molpeak 240 bezogen auf ⁷⁹Br.

C₁₀H₉BrO₂ (241,1)

Ber. C 49,82 H 3,76 Br 33,15,
Gef. C 49,84 H 3,71 Br 33,38.

Abziehen der Methylenchloridlösung des Neutralstoffs ergab 600 mg (30%) 7a, Schmp. 169 °C (aus CH₂Cl₂/Petroläther). MS: M⁺ 288, intensive Fragmente bei m/e 273, 245, 115.

C₂₀H₁₆O₂ (288,3)

Ber. C 83,31 H 5,59,
Gef. C 83,36 H 5,51.

Umsetzung von 1c mit CuBr₂

2 g 1c wurden in 20 ml Chloroform zu einer Aufschlammung von 3,65 g CuBr₂ in 20 ml Essigester, der etwas Äthanol enthielt, gegeben und 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Absaugen des Cu₂Br₂ wurde abdestilliert. Es verblieben 2,5 g Rückstand. Dieser wurde an Kieselgel chromatographiert. Petroläther-5% Äther eluierte 530 mg (16,5%) α -Phenyl- β -bromzimsäureäthylester, Schmp. 78 °C (aus CH₂Cl₂/Petroläther). MS: M⁺ 330 bezogen auf ⁷⁹Br, 301 (M–C₂H₅), 285 (M–OC₂H₅), 251 (M–Br), 223, 195, 178 (base peak).

C₁₇H₁₅BrO₂ (331,2)

Ber. C 61,64 H 4,57 Br 24,13,
Gef. C 61,75 H 4,55 Br 24,25.

Anschließend wurden mit Petroläther-Äther 3:1 235 mg (11,8%) 7c (Schmp. und Mischschmp. mit authentischem Material¹⁰ 180–181 °C) eluiert. IR identisch mit authentischem 7c.

Petroläther-Äther 1:1 schließlich eluierte ein Gemisch von 1c und einer freien Säure. Säure-Neutralstoff-Trennung erbrachte 122 mg (6%) unumgesetztes 1c und 255 mg (9%) 6c, Schmp. 128 °C (aus Methylenchlorid/Petroläther). MS: M⁺ 302 bezogen auf ³⁵Br, 223 (M–Br), im übrigen niederen Bereich dem Ester ähnlich.

C₁₅H₁₁BrO₂ (303,2)

Ber. C 59,43 H 3,66 Br 26,36,
Gef. C 59,41 H 3,62 Br 26,24.

1-Methyl-2-phenyl-thiocyclopropen (8)

2 g **1a** wurden in 50 ml absol. Benzol mit 2,5 ml Oxalylchlorid (Überschuß) gerührt. Nach einer Stunde wurde scharf abgezogen, erneut in Benzol aufgenommen und mit 1 ml Thioessigsäure über Nacht gerührt. Die nach Abziehen am Rotationsverdampfer erhaltene dunkle Schmiere wurde an Kieselgel chromatographiert. Mit Äther-Petroläther 1:1 wurden nach Verunreinigungen 360 mg (16%) **8** eluiert. Schmp. 124 °C, die Substanz kann durch

Sublimation im Wasserstrahlvakuum bei 90 °C Badtemperatur gereinigt werden: hellgelbe Kristalle. IR: 1800, 1350 cm⁻¹.

C₁₀H₈S (160,2)

Ber. C 74,96 H 5,03,

Gef. C 75,27 H 5,42.

Die Förderung dieser Arbeit durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie wird dankend anerkannt.

¹ 5. Mitt.: Chem. Ber. **102**, 3863 [1969].

² Zusammenfassung: K. T. POTTS und J. S. BAUM, Chem. Rev. **74**, 189 [1974].

³ T. EICHER und S. BÖHM, Chem. Ber. **107**, 2215 [1974], daselbst Hinweis auf Privatmitteilung von A. KREBS, Heidelberg.

⁴ R. BRESLOW und J. POSNER, Organic Synthesis, Coll. Vol. **5**, 514 [1973].

⁵ Gleiches ist von Di-*n*-propylcyclopropenon bekannt: P. T. IZZO und A. S. KENDE, Chem. and Ind. **1964**, 839.

⁶ R. BRESLOW, M. ODA und J. PECORARO, Tetrahedron Letters **1972**, 4415.

⁷ I. AGRANAT und M. R. PICK, Tetrahedron Letters **1972**, 3111.

⁸ I. IWAI, T. IWASHIGE, Y. YURA, N. NAKAMURA und

K. SHINOZAKI, Chem. Pharm. Bull. (Tokio) **12**, 1446 [1964]; C. A. **62**, 10367c [1965].

⁹ R. GRIGG und J. L. JACKSON, J. Chem. Soc., C, **1970**, 552.

¹⁰ R. BRESLOW, T. EICHER, A. KREBS, R. A. PETERSON und J. POSNER, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1320 [1965].

¹¹ R. BRESLOW und L. A. ALTMAN, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 504 [1966].

¹² D. E. AMES, R. E. BOWMAN und T. F. GREY, J. Chem. Soc. **1954**, 375.

¹³ P. S. STEYN, W. J. CONRADIE, C. F. GARBERS und M. J. DE VRIES, J. Chem. Soc. **1965**, 3075.

¹⁴ K. OKA, J. Pharm. Soc. Japan **81**, 892 [1961].

¹⁵ IR-Absorptionen in diesem Bereich sind charakteristisch für Cyclopropenyliumsalze, vgl. ².