

ganges – wie bei Trimethylsilylstyrolen – mit einer Vergrößerung des  $\pi$ -Systems in (2) erklärbar; bei den  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen können sie mit Vorbehalt aufgrund eines durch Winkelaufweitung vergrößerten p-Anteils des freien Elektronenpaares und des dadurch verschärften Übergangsverbotes in der Silylverbindung gedeutet werden.

[14] O. Exner u. J. Jonas, Collect. czechoslov. chem. Commun. 27, 2296 (1962).

[15] Meßergebnisse an silyl- und alkyl-substituierten Aldimin-Derivaten  $RHC=N-X$ , deren  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien (Tabelle 1) sich auch um mehr als 0,8 eV unterscheiden, belegen ebenfalls, daß zwischen dem  $n_N$ -Elektronenpaar und unbesetzten Atomorbitalen des  $\alpha$ -ständigen Siliciumatoms zusätzlich eine  $Si \leftarrow n_N$ -Wechselwirkung auftritt [4].

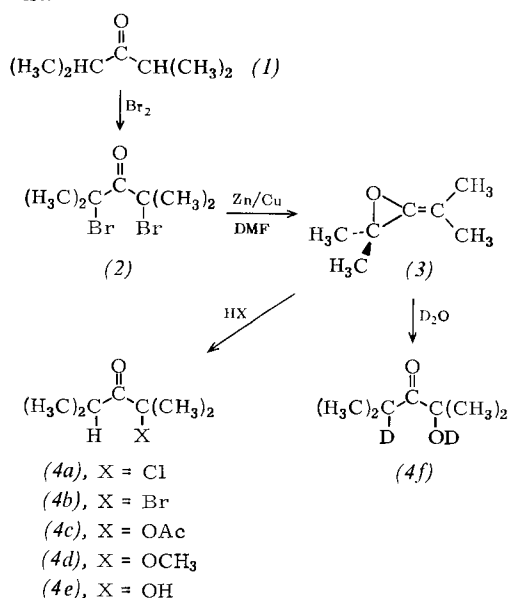
[16] Vgl. die ESR-Daten des Radikalanions von  $N,N'$ -Bis(trimethylsilyl)benzochinonidimin [F. Gerson, U. Krynitzy u. H. Bock, Helv. chim. Acta 52, im Druck].

[17] Anmerkung bei der Korrektur (5. Dez. 1969): Die  $n_a/n_s$ -Aufspaltung in Azomethan wurde von E. Haselbach, J. A. Hashmall, E. Heilbronner u. V. Hornung photoelektronenspektroskopisch zu  $3,3 \pm 0,2$  eV bestimmt [Angew. Chem. 81, 897 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 878 (1969)].

### 3-Isopropyliden-2,2-dimethyloxiran (Tetramethylallenoxid)<sup>[1,2]</sup>

Von H. M. R. Hoffmann und R. H. Smithers<sup>[\*]</sup>

Allenoxide treten bei zahlreichen Reaktionen als vielseitige Zwischenstufen auf, z. B. bei (4+3)-Cycloadditionen als Vorstufen allylischer Kationen<sup>[3]</sup>. Wie erhielten 3-Isopropyliden-2,2-dimethyloxiran (Tetramethylallenoxid) (3) in zwei einfachen Stufen ausgehend vom leicht erhältlichen Diisopropylketon (1), das durch  $PBr_3$ -katalysierte Bromierung in das 1,3-Dibromketon (2)<sup>[4]</sup> überführt wurde. Die Debromierung von (2) mit einem Zink-Kupfer-Paar in Dimethylformamid lieferte eine ca. 5-proz. Lösung der Verbindung (3)<sup>[5]</sup>. Überraschenderweise entstand dabei kein Tetramethylcyclopropanon<sup>[7]</sup>. Die Lösung von (3) in Dimethylformamid ist bei  $-78^\circ C$  beständig; bei  $35^\circ C$  hält sie sich eine Stunde lang unzersetzt, vorausgesetzt, daß  $ZnBr_2$  abwesend ist.



(3) reagiert mit zahlreichen Verbindungen, die aciden Wasserstoff enthalten, unter Ringöffnung zu den Oxo-Derivaten (4). So bildet sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung von (3) sofort (4a)<sup>[8]</sup>, während Bromwasserstoff (4b)<sup>[9]</sup> liefert. Mit Essigsäure erhält man aus der Lösung von (3) das Acetat (4c)<sup>[6a]</sup>. (3) und Methanol ergeben (4d)<sup>[9]</sup>, das sich interessanterweise auch durch Debromierung von (2) mit einem Zink-Kupfer-Paar in Methanol gewinnen läßt. (3) und Wasser bilden (4e)<sup>[9]</sup>, das man ebenfalls in hoher

Ausbeute direkt aus (2) durch Behandlung mit einem Zink-Kupfer-Paar in Tetrahydrofuran-Wasser (4 : 1 v/v) bei Zimmertemperatur darstellen kann. (3) und  $D_2O$  führen zur Bildung von (4f);  $^1H$ -NMR in Dimethylformamid:  $\tau = 8.95$  (6H/br. s),  $\tau = 8.7$  (6H/s). Allgemein wird die Ringöffnung von (3) durch  $ZnBr_2$  stark beschleunigt. Die Verbindungen (4) wurden NMR-spektroskopisch und, soweit bekannt, durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert.

#### 3-Isopropyliden-2,2-dimethyloxiran (3)

Eine Lösung von 5 g 2,4-Dibrom-2,4-dimethyl-3-pentanone (2)<sup>[4]</sup> in 7 ml DMF wird unter Rühren in eine Suspension von 3.6 g eines Zink-Kupfer-Paars in 20 ml DMF bei  $-10^\circ C$  (unter Stickstoff) getropft. Die Debromierung setzt augenblicklich ein; der Ansatz erwärmt sich dabei auf ca.  $-5^\circ C$ . Nach vollständiger Zugabe von (2) wird die Reaktionsmischung weitere 30 min gerührt und das überschüssige Metall schnell unter Stickstoff abfiltriert. Das Filtrat (ca. 25 ml) wird zur Entfernung von  $ZnBr_2$  mit 25 ml Formamid verdünnt und destilliert ( $-10^\circ C/0.002$  Torr), wobei eine ca. 5-proz. Lösung von (3) in DMF übergeht. (Formamid hinterbleibt zusammen mit  $ZnBr_2$ ).  $^1H$ -NMR (in DMF):  $\tau = 8.44$  (6H/s),  $\tau = 8.55$  (3H/s),  $\tau = 8.65$  (3H/s). IR (in DMF):  $1145\text{ cm}^{-1}$ ; das übrige Spektrum wird durch DMF-Banden gestört. Massenspektrum:  $m/e = 112$  sowie Bruchstückspitzen, die sich mit teilweiser Umlagerung von (3) in Tetramethylcyclopropanon vereinbaren lassen (s. auch [6b,9]).

Eingegangen am 29. September 1969 [Z 109]

[\*] Dr. H. M. R. Hoffmann und R. H. Smithers  
William Ramsay and Ralph Forster Laboratories  
University College  
Gower Street, London W. C. 1 (England)

[1] Allenoxide, 1. Mitteilung.

[2] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council (London) und von dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund unterstützt.

[3] H. M. R. Hoffmann, Brit. Pat. 1155535 (26. Febr. 1968); Franz. Pat. 1555424 (11. März 1968); Dtsch. Pat.-Anm. D 55520 IVb/12 o (8. März 1968); s. auch H. M. R. Hoffmann, D. R. Joy u. A. K. Suter, J. chem. Soc. (London) B 1968, 57; H. M. R. Hoffmann u. D. R. Joy, ibid. B 1968, 1182; H. M. R. Hoffmann u. N. F. Janes, ibid. C 1969, 1456.

[4] R. G. Doerr u. P. S. Skell, J. Amer. chem. Soc. 89, 4684 (1967).

[5] (3) tritt wahrscheinlich auch bei der Epoxidation von Tetramethylallen mit Peressigsäure als Zwischenprodukt auf, war aber unter diesen Bedingungen für die Gewinnung einer Lösung zu instabil [6a]; bei der Epoxidation von 1,3-Di-tert.-butylallen erhält man das bemerkenswert stabile 1,3-Di-tert.-butylallenoxid [6b, 9]. Dies ist außer (3) das einzige bekannte Allenoxid.

[6] a) J. K. Crandall u. W. H. Machleder, J. Amer. chem. Soc. 90, 7292, s. auch 7347 (1968); J. K. Crandall, W. H. Machleder u. M. J. Thomas, ibid. 90, 7346 (1968); b) R. L. Camp u. F. D. Greene, ibid. 90, 7349 (1968); s. auch R. C. Cookson u. M. J. Nye, J. chem. Soc. (London) 1965, 2009.

[7] Siehe N. J. Turro u. W. B. Hammond, Tetrahedron 24, 6017 (1968).

[8] D. P. Wyman u. P. R. Kaufman, J. org. Chemistry 29, 1956 (1964); das von diesen Autoren bei  $\tau = 8.34$  beobachtete Dublett für (4a) erschien in unseren Versuchen bei  $\tau = 8.94$ .

[9] H. O. House u. G. A. Frank, J. org. Chemistry 30, 2948 (1965).

### Struktur des Anions im festen $K_4[Ni_2(CN)_6]$

Von O. Jarchow<sup>[\*]</sup>, H. Schulz und R. Nas<sup>[\*\*]</sup>

Die Aufklärung der Struktur des „Belluccisalzes“  $K_4[Ni_2(CN)_6]$  war bereits Ziel einer vorläufigen Röntgenstrukturanalyse<sup>[1,2]</sup> und mehrerer IR- und raman-spektroskopischer Arbeiten<sup>[3-6]</sup>, deren Ergebnisse die oft diskutierte Frage nach der Struktur des  $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$ -Ions jedoch nicht eindeutig beantworten konnten. Eine neuerliche röntgenographische Untersuchung der Verbindung<sup>[7]</sup> hat nun den in der Abbildung gezeigten Bau des Hexacyanodiniccolat(II)-Ions ergeben. Da-