

bung in den Gleichungen (5) und (6) ist dies eine „Reaktion ohne Reaktion“ mit einem Diradikal als Durchgangsstadium, ähnlich wie es Turro<sup>[9]</sup> zur Erklärung der Dissipation elektronischer Energie diskutiert.

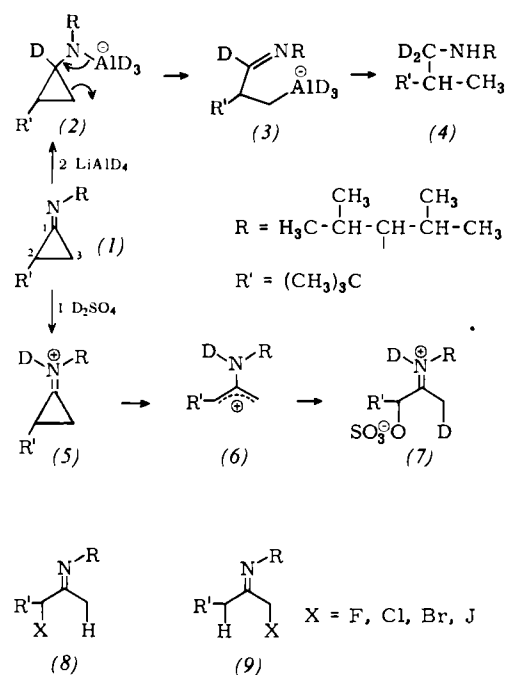
Wenn man die erwartete niedrige Schwelle für Reaktion (6) voraussetzt und die Aktivierungsenergien für Wasserstoffverschiebungen entsprechend Reaktion (7) berücksichtigt, erscheint der Mechanismus recht plausibel und erklärt auch die niedrigen Quantenausbeuten ( $\approx 10^{-2}$ ) bei der Cyclopropan- und Methylcyclopropanbildung.

- [1] R. Srinivasan, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4498 (1968), und dort zit. Lit.  
 [2] W. Th. A. M. van der Lugt u. L. J. Oosterhoff, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6042 (1969).  
 [3] R. Srinivasan u. S. Boué, Tetrahedron Lett. 1970, 203.  
 [4] S. Boué u. R. Srinivasan, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3226 (1970).  
 [5] R. Srinivasan u. S. Boué, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5606 (1971).  
 [6] S. Boué u. R. Srinivasan, Mol. Photochem. 4 (1972), im Druck.  
 [7] Eine Energiebarriere konnte beim Ringschluß 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien  $\rightarrow$  1,3,3-Trimethylcyclobuten nachgewiesen werden; vgl. hierzu R. Srinivasan u. S. Boué, J. Amer. Chem. Soc. 93, 550 (1971).  
 [8] N. C. Baird, Mol. Photochem. 2, 53 (1970); N. C. Baird u. R. M. West, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4427 (1971); E. M. Evleth, Chem. Phys. Lett. 3, 122 (1969); J. Saltiel, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6393 (1968), und dort zit. Lit.  
 [9] Vgl. N. J. Turro, Angew. Chem. 84, 317 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 4 (1972).

## Cyclopropanimine

Von Helmut Quast (Votr.), Rolf Frank und Edeltraud Schmitt<sup>[\*]</sup>

Eine ergiebige Synthese des Cyclopropanimins (1) gelingt durch eine 1,3-Eliminierung von HBr aus (8),  $X = Br^{[1]}$ . Im folgenden werden Ringöffnungsreaktionen dieses neuen Heteroanalogons des Methylcyclopropan mitgeteilt.



[\*] Doz. Dr. H. Quast, Dipl.-Chem. R. Frank und E. Schmitt  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 87 Würzburg, Landwehr

Dem Angriff an C-1 durch nucleophile Agentien (KOH,  $LiAlD_4$ ) folgt eine regiospezifische Spaltung der Bindung zwischen C-1 und C-3: Durch zweitägiges Kochen von (1) unter Rückfluß mit  $LiAlD_4$  in Äther entstehen 80–90% (4). Die Isomerisierung (2)  $\rightarrow$  (3) entspricht der Cyclopropylmethyl-Carbanion-Umlagerung und der basenkatalysierten Ringöffnung von Cyclopropanonen bei der Favorskii-Reaktion.

Im Gegensatz hierzu liefern starke Säuren unter milden Bedingungen Produkte der 2,3-Spaltung.  $D_2SO_4$  in  $CH_2Cl_2$  überführte (1) glatt in das Zwitterion (7), Ausbeute 87–95%. Mit Halogenwasserstoffsäuren in  $CH_2Cl_2$  erhält man (im Falle von HF erst nach Zusatz von  $HSO_3F$ ) in 66–85% Ausbeute die  $\alpha$ -Halogenimine (8) und (9), wobei das Isomerenverhältnis [(8) : (9)] = 94:6 (F), 94:6 (Cl), 91:1 (Br), 93:7 (J) nicht von der Nucleophilie des Anions abhängt. Diese Reaktion läßt sich am besten durch eine disrotatorische Ringöffnung von (5) interpretieren. Cyclopropanimine können offensichtlich als Vorstufen – ohne austretende Gruppen – für 2-Aminoallylkationen wie z. B. (6) fungieren.

[1] Vgl. H. Quast, E. Schmitt u. R. Frank, Angew. Chem. 83, 728 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 651 (1971).

## Einblicke in die Struktur kleiner cyclischer Carbo-Kationen durch MO-Berechnungen

Von Paul v. R. Schleyer<sup>[\*]</sup>

Aus experimentellen Untersuchungen ist über die genauere Struktur von Carbo-Kationen nur sehr wenig bekannt. Durch Molekül-Orbital-Berechnungen können jedoch Informationen erhalten werden<sup>[1–8]</sup>, die ihrerseits zur experimentellen Bestätigung der Ergebnisse anregen<sup>[9–13]</sup>. Eine Reihe solcher Berechnungen wurde in Zusammenarbeit mit Prof. L. C. Allen, Princeton<sup>[11–14]</sup>, sowie besonders mit Prof. J. A. Pople und Dr. Leo Radom, Carnegie Mellon University<sup>[13, 5–8]</sup>, ausgeführt.

Frühere Erfahrungen mit semi-empirischen (Valenzelektronen-) Methoden (CNDO, MINDO, NDDO) besagten, daß hierbei Strukturen mit kleinen Ringen zu stark begünstigt werden<sup>[2]</sup>; für allgemein anwendbar hielt man diese Methoden daher nicht. Poples ab-initio-Verfahren (unter Einbeziehung aller Elektronen) erfaßt die gesamte Geometrie mit einem minimalen Satz von Basisfunktionen (STO-3G); verbesserte Energiewerte lassen sich mit einem erweiterten Ansatz (4-31G) erhalten. Die Ergebnisse werden zwar noch immer nicht allen Ansprüchen gerecht, stimmen aber mit den vorliegenden experimentellen Daten überein. Eine Auswahl der wichtigsten Ergebnisse ist im folgenden wiedergegeben:

1. Eine Verzerrung der Methylspezies  $(H_3)_2CH_2$  hat beim Kation eine andere Wirkung als beim Anion oder beim Radikal<sup>[11, 4]</sup>. Die Verkleinerung des  $H_3CH_2$ -Winkels von 120 auf 90° erhöht die Inversionsbarriere im Methyl-Anion und begünstigt eine nicht-ebene Struktur des Methyl-Radikals; hingegen erhöht eine solche 90°-Deformation beim Methyl-Kation die Kraftkonstante der  $CH_3$ -Knickschwingung (out-of-plane C–H<sub>3</sub> bending).
2. „Klassische“ Strukturen sind gegenüber solchen mit Protonenbrücken bei Äthyl- und vor allem Vinyl-Kationen bevorzugt<sup>[2, 8]</sup>. Die Vinyl-Kationen sind in linearer An-

[\*] Prof. Dr. P. v. R. Schleyer  
 Department of Chemistry, Princeton University,  
 Princeton, New Jersey 08540 (USA)