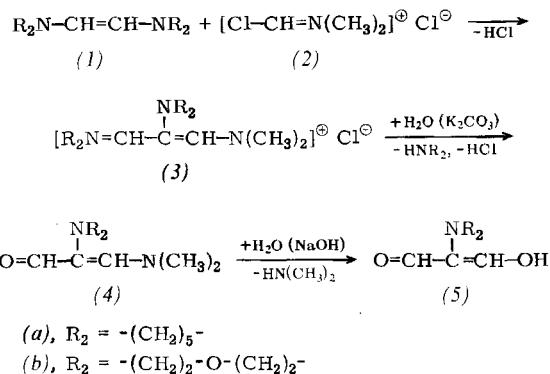


Oxalylchlorid erzeugten *N*-Chlormethylen-*N,N*-dimethylammoniumchlorid (2) in Chloroform um, so lassen sich nach Hydrolyse des intermediär gebildeten Trimethiniumsalzes (3) zunächst die 2-Dialkylamino-3-dimethylaminoacroleine (4) isolieren, aus denen durch alkalische Hydrolyse der Piperidino- (5a) bzw. Morpholino-malondialdehyd (5b) entsteht.



Die Konstitution aller neuen Verbindungen wurde durch Elementaranalyse, IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren belegt. Die erstmals dargestellten Dialkylamino-malondialdehyde (5) sind wertvolle Ausgangsverbindungen zur Gewinnung dialkylamino-substituierter Polymethinfarbstoffe und Heterocyclen.

2-Piperidino-3-dimethylamino-acrolein (4a)

Zu 11.9 g (163 mmol) *N,N*-Dimethylformamid in 30 ml Chloroform wurden unter Eiskühlung 21.6 g (170 mmol) Oxalylchlorid getropft. Nach Zutropfen einer Lösung von 29.0 g (150 mmol) 1,2-Dipiperidino-äthylen^[3] in 30 ml Chloroform bei -5°C wurde die Reaktionsmischung zunächst 12 h bei Raumtemperatur gerührt, dann 12 h auf 65°C erwärmt. Nach Abkühlen auf 0°C wurde mit 15 ml Eiswasser, anschließend mit 180 ml gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung hydrolysiert und 2 h auf 70°C erwärmt. Extraktion mit Chloroform, Abdestillieren des Lösungsmittels und Feinvakuumdestillation des Rückstandes ergaben nach einem Vorlauf bei 77°C/0.03 Torr eine Hauptfraktion bei 126°C/0.03 Torr, die in der Vorlage zu gelblichen Kristallen erstarrte. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther ($K_p = 40-60^\circ\text{C}$) erhielt man 5.5 g (20%) farblose Kristalle vom $\text{Fp} = 76-77^\circ\text{C}$. - ¹H-NMR(CDCl_3): 1.50(m), 3.03(m), 3.25(s/ CH_3), 6.35(s/ $\text{CH}-\text{N}$) und 8.78 ppm (s/ CHO) (6:4:6:1:1). - Massenspektrum: $m/e = 182$ (M^+).

Piperidino-malondialdehyd (5a)

1.82 g (10 mmol) (4a) und 0.5 g NaOH in 3 ml Wasser wurden ca. 2 h bei 100°C gerührt. Zur Homogenisierung wurde etwas n-Propanol zugesetzt und mit 2 N HCl ein pH-Wert von 4-5 eingestellt. Danach wurde mit Diäthyläther extrahiert und der nach Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand bei 120°C Badtemperatur und 0.1 Torr sublimiert. Man erhielt 0.99 g (64%) farblose feine Kristalle vom $\text{Fp} = 195^\circ\text{C}$. - ¹H-NMR (CDCl_3): 1.90 (m),

[1] Synthesen mit substituierten Malondialdehyden, 14. Mitteilung. - 13. Mitteilung: C. Reichardt u. P. Miederer, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[2] A. G. Cook: Enamines: Synthesis, Structure, and Reactions. Dekker, New York 1969, S. 391.

[3] L. Duhamel, P. Duhamel u. G. Plé, Bull. Soc. Chim. France 1968, 4423; 1971, 4169; L. Duhamel, P. Duhamel u. V. Truxillo, C. R. Acad. Sci. Paris C 275, 225 (1972).

3.65 (m), 7.95 (s/ OH) und 8.66 ppm (s/ CH) (6:4:1:2). - Massenspektrum: $m/e = 155$ (M^+).

Der Morpholino-malondialdehyd (5b), $\text{Fp} = 205^\circ\text{C}$ (Zersetzung), wurde analog erhalten.

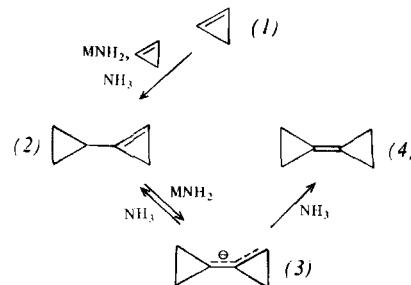
Eingegangen am 27. Dezember 1972 [Z 782]

Eliminierungen am Dreiring — Cyclopropyl-cyclopropen und Bicyclopropyliden aus 1-Chlor-bicyclopropyl^[**]

Von Lutz Fitjer und Jean-Marie Conia^[*]

Im Rahmen der Chemie der Polycyclopropylidene ([n]-Rotane)^[1] nimmt Bicyclopropyliden (4) als unmittelbarer Vorläufer von Tricyclopropyliden ([3]-Rotan)^[2] und Tetracyclopropyliden ([4]-Rotan)^[3] eine Schlüsselstellung ein.

(4) kann durch Cyclopropanierung von Dimethylenallen^[3] sowie durch anionische Dimerisierung von Cyclopropen (1) mit Metallamiden in flüssigem Ammoniak unter anschließender Isomerisierung des Cyclopropylcyclopropens (2) über das Allyl-Anion (3) erhalten werden^[4].



Der präparative Wert der Isomerisierung von (2) zu (4) blieb jedoch wegen der mangelnden Verfügbarkeit von Cyclopropen (1)^[5] und der geringen Ausbeute bei dessen Dimerisierung^[4] begrenzt.

Wir haben daher versucht, (2) unter Eliminierung von Chlorwasserstoff aus 1-Chlor-bicyclopropyl (12) herzustellen, und hierbei mit Natriumamid eine Base verwendet, die gleichermaßen die Eliminierung zu (2) wie die anschließende Isomerisierung zu (4) bewirken konnte^[6].

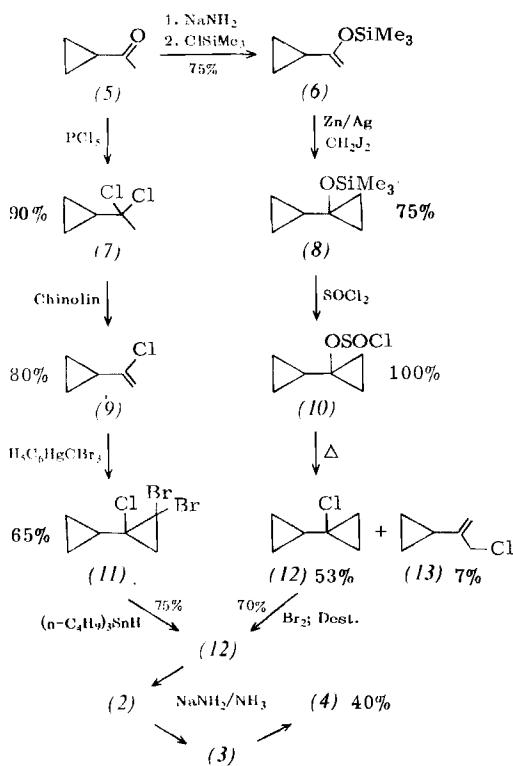
Ausgehend von Methyl-cyclopropylketon (5) haben wir 1-Chlor-bicyclopropyl (12)^[8] auf zwei Wegen zugänglich gemacht:

1. durch geminale Dihalogenierung zu (1,1-Dichloräthyl)cyclopropan (7)^[10], Eliminierung zu (1-Chlorvinyl)cyclopropan (9)^[11], Addition von Dibromcarben mit Phenylquecksilber-tribrommethan als Dibromcarbenquelle^[12] zu 1-Chlor-2,2-dibrom-bicyclopropyl (11) und selektive Reduktion mit Tri-n-butyl-zinnhydrid^[13] zu (12), und

2. durch Umsatz des Natriumenolats von (5) mit Trimethylsilylchlorid zu (1-Trimethylsilyloxyvinyl)cyclopropan (6)^[14], Cyclopropanierung unter Verwendung einer modifizierten Simmons-Smith-Reaktion^[15] zu 1-Trimethylsilyloxy-bicyclopropyl (8), Überführung in das nicht

[*] Dr. L. Fitjer und Prof. Dr. J. M. Conia
Laboratoire des Carbocycles
Université de Paris-Sud
F-91 Orsay (Frankreich)

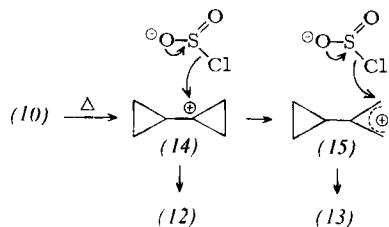
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch ein Forschungsstipendium (L. F.) unterstützt.



isolierbare, aber spektroskopisch nachweisbare Chlorosulfit (10) und Pyrolyse zu (12). Das mit anfallende Cyclopropyl-allylchlorid (13) lässt sich nach Addition von Brom leicht abtrennen.

Die Reaktionsfolge (8) → (10) → (12) ist unseres Wissens das erste Beispiel für den Austausch einer Trimethylsilyloxy-Gruppe gegen Chlor.

Daß bei der Pyrolyse von (10) überwiegend (12) und nicht (13) gebildet wird, macht erneut die relative Stabilität des 1-Cyclopropyl-cyclopropyl-Kations (14) deutlich. Es erleidet in nur untergeordnetem Maße Ringöffnung zum 2-Cyclopropylallyl-Kation (15)^[16].



Die abschließende Eliminierung von Chlorwasserstoff aus 1-Chlorbicyclopropyl (12) gelingt bei Verwendung von Natriumamid in flüssigem Ammoniak ohne jede Nebenreaktion und führt über Cyclopropyl-cyclopropen (2) zu Bicyclopropylen (4). In Übereinstimmung hiermit steigt das Produktverhältnis (4)/(2) bei Verlängerung der Reaktionszeit stark an. Nach 18 h erhielten wir 15% (2) und 52% (4). Anschließende Destillation lieferte unter vollständiger Polymerisation von (2) 40% reines Bicyclopropylen (4) vom Kp = 101 °C. Es ist zu erwarten, daß die Ausbeute an (4) gesteigert werden kann^[18].

Im Gemisch mit (4) konnte (2) aufgrund seines charakteristischen Methinprotonensignals ($\tau = 4.10$ ppm, t, J = 3 Hz (Pentan)) eindeutig identifiziert werden. Die spektroskopischen Daten von (4)^[3], (7)^[10b], (9)^[10a] und (12)^[9] stimmten mit denen der Literatur überein.

Alle neuen Verbindungen gaben befriedigende Analysenwerte. Ihre wichtigsten physikalischen und spektroskopischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen (6), (8), (11) und (13).

Verb.	Kp [°C/Torr]	IR [a] [cm ⁻¹]	¹ H-NMR [b] τ [ppm]
(6)	145/760	$\nu_{\text{C}-\text{H}}$ 3114, 3092, 3012 2960, 2900 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1648	d 5.98 (1) (J = 1 Hz), d 6.11 (1) (J = 1 Hz), m 8.45–8.90 (1), m 9.35–9.65 (4), s 9.82 (9)
(8)	65/23	$\nu_{\text{C}-\text{H}}$ 3082, 3006, 2956 2896	m 8.50–9.10 (1), m 9.40–9.80 (8), s 9.90 (9)
(11)	52/0.015	$\nu_{\text{C}-\text{H}}$ 3085, 3011	s 8.21 (2), m 8.25–8.70 (1), m 9.05–9.75 (4)
(13)	[c]	$\nu_{\text{C}-\text{H}}$ 3083, 3004, 2950 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1642	q 5.03 (1) (J = 1 Hz), t 5.23 (1) (J = 1 Hz), d 6.01 (2) (J = 1 Hz), m 8.30–8.90 (1), m 9.10–9.50 (4)

[a] Charakteristische IR-Frequenzen, aufgenommen an reinen Flüssigkeiten.

[b] Aufgenommen an CCl₄-Lösungen mit TMS als innerem Standard.

[c] Gaschromatographisch gereinigt; (13) ist von (12) (Kp = 75 °C/150 Torr) destillativ nicht abtrennbar.

Wir bevorzugen die Synthese über (6). Unter Verwendung kommerziell erhältlicher Reagenzien erlaubt sie die Darstellung von (4) in präparativem Maßstab.

Eingegangen am 29. Dezember 1972 [Z 783 a]

[1] J. L. Ripoll, J. C. Limasset u. J. M. Conia, Tetrahedron 27, 2431 (1971), und dort zit. Lit.

[2] L. Fitjer u. J. M. Conia, Angew. Chem. 85, 349 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 4 (1973).

[3] P. LePerche u. J. M. Conia, Tetrahedron Lett. 1970, 1587.

[4] A. J. Schipperijn, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 90, 1110 (1971).

[5] G. L. Closs u. R. D. Krantz, J. Org. Chem. 31, 638 (1966).

[6] Eliminierungen am Dreiring mit anschließender Wanderung der Doppelbindung in exo-Stellung sind bekannt [7]. Als Basen wurden bisher ausschließlich Alkalimetallalkoholate (Natriumhydrid-Äthanol in Äther [7a], Kalium-isopropanolat [7b,d] und Kalium-tert.-butanolat [7c, e-h] in DMSO) verwendet.

[7] a) J. A. Carbon, W. B. Martin u. L. R. Swett, J. Amer. Chem. Soc. 80, 1002 (1958); b) T. C. Shields, B. A. Shoulders, J. F. Krause, C. L. Osborn u. P. D. Gardner, ibid. 87, 3026 (1965); c) C. L. Osborn, T. C. Shields, B. A. Shoulders, J. F. Krause, H. V. Cortez u. P. D. Gardner, ibid. 87, 3158 (1965); d) T. C. Shields u. P. D. Gardner, ibid. 89, 5425 (1967); e) T. C. Shields u. W. E. Billups, Chem. Ind. (London) 1967, 1999; f) M. Bertrand u. H. Monti, C. R. Acad. Sci. Paris C 264, 998 (1967); g) T. C. Shields, W. E. Billups u. A. R. Lepley, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4749 (1968); h) W. Eymann u. M. Hanack, Tetrahedron Lett. 1972, 4213.

[8] 1-Chlor-bicyclopropyl (12) wurde erstmals von Landgrebe und Becker [9] durch Photochlorierung von Bicyclopropyl erhalten, konnte jedoch nicht von mit anfallendem (1-Chloräthyl)cyclopropan getrennt werden.

[9] J. A. Landgrebe u. L. W. Becker, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2505 (1967); 90, 395 (1968).

[10] a) M. Hanack u. T. Bäßler, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2117 (1969); b) C. E. Hudson u. N. L. Bauld, ibid. 94, 1158 (1972). Man erhält (7) in nahezu quantitativer Ausbeute, wenn man den freien Chlorwasserstoff einer Suspension von Phosphorpentachlorid in Methylenchlorid vor Zugabe von (5) mit 0.1 Äquivalenten Pyridin bindet.

[11] Zur Eliminierung genügt kurzezeitiges Erhitzen äquivalenter Mengen (7) und Chinolin. Die Verwendung von Kaliumhydroxid in Triäthylenglykol [10a] bietet demgegenüber keine Vorteile.

[12] D. Seyerth u. R. L. Lambert Jr., J. Organometal. Chem. 16, 21 (1969); vgl. auch D. Seyerth, Accounts Chem. Res. 5, 65 (1972), und dort zit. Lit.

[13] D. Seyferth, H. Yamazaki u. D. L. Alleston, J. Org. Chem. 28, 703 (1963).

[14] Die Methoden zur Darstellung von Trimethylsilyl-enoläthern (Übersicht siehe H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall u. H. D. Olmstead, J. Org. Chem. 34, 2324 (1969)) unterscheiden sich im wesentlichen nur durch die Art der zur Enolatbildung verwendeten Base. Natrium-amid bietet gegenüber den bisher verwandten Basen den Vorteil, daß neben dem gewünschten Enoläther als einzige Produkte Ammoniak und Natriumchlorid entstehen. Filtration und Abziehen des Lösungsmittels (Äther) genügen zur Isolierung des rohen Enoläthers.

[15] J. M. Denis, C. Girard u. J. M. Conia, Synthesis 1972, 549.

[16] Vgl. hierzu auch die bei Solvolyseversuchen mit 1-Chlorbicyclopropyl [9], 1-Tosyloxy-bicyclopropyl [17a], 1-Tosyloxy-2,2-dideutero-bicyclopropyl [17b] und Tosyloxymethyl-spiropentan [17c] erhaltenen Ergebnisse.

[17] a) B. A. Howell u. J. G. Jewett, J. Amer. Chem. Soc. 93, 798 (1971); b) R. A. Martin u. J. A. Landgrebe, J. Org. Chem. 37, 1996 (1972); c) J. J. Gajewski u. J. P. Oberdier, J. Amer. Chem. Soc. 94, 6053 (1972).

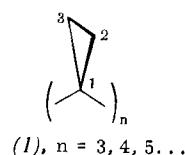
[18] Anmerkung bei der Korrektur (15. März 1973): (4) konnte inzwischen in 55% Reinausbeute durch Umsatz von (12) mit Kalium-tert.-butanolat in DMSO erhalten werden.

Tricyclopropyliden ([3]-Rotan)^{**}

Von Lutz Fitjer und Jean-Marie Conia[†]

Polycyclopropylidene ([n]-Rotane) (1)¹¹ interessieren vor allem wegen der Frage, ob ihre ohne Unterbrechung in *s-cis*-Verknüpfung aufeinanderfolgenden Cyclopropanringe zur Ausbildung eines über den Zentralring delokalisierten Elektronensystems führen können.

Eine qualitative Betrachtung auf der Grundlage des „bent-bond“-Modells für Cyclopropan¹² zeigt, daß dies um so wahrscheinlicher ist, je kleiner der Winkel (β) zwischen zwei benachbarten Cyclopropanringebenen und je höher der p-Anteil an den von C-1 nach C-2 und von C-1 nach C-3 gerichteten Cyclopropan-Hybridorbitalen ist.



Danach sind für das Hexacyclopropyliden ([6]-Rotan) (1), $n=6$ ($\beta=60^\circ$, Hybridisierung C-1, C-2=C-1, C-3= sp^5) die günstigsten, für das Tricyclopropyliden ([3]-Rotan) (1), $n=3$ ($\beta=120^\circ$, Hybridisierung C-1, C-2=C-1, C-3= sp^3)¹³ dagegen die ungünstigsten Voraussetzungen für eine eventuelle Delokalisierung gegeben¹⁴.

Wir berichten hier über die Synthese des Tricyclopropylidens (1), $n=3$ und werden durch einen spektroskopischen Vergleich mit Dispiroheptan (2), Spiropentan (3) und Cyclopropan (4) zeigen, daß bei (1), $n=3$ eine Delokalisierung der Cyclopropan-Hybridorbitale über den Zentralring hinweg auszuschließen ist.

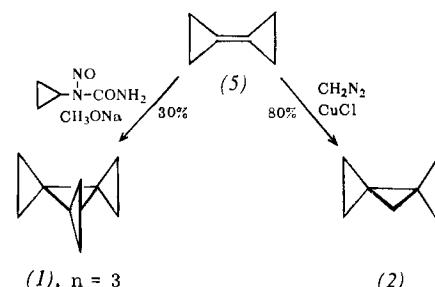
Tricyclopropyliden (1), $n=3$ konnte durch Spiroalkylierung von Bicyclopropyliden (5)¹⁵ mit *N*-Nitroso-*N*-

[*] Dr. L. Fitjer und Prof. Dr. J. M. Conia
Laboratoire des Carbocycles
Université de Paris-Sud
F-91 Orsay (Frankreich)

[**] Etude des Rotanes V.-IV. Mitteilung: [1e]. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch ein Forschungsstipendium (L. F.) unterstützt. Wir danken der Jeolco Ltd., Grove Park-Edgware Road, London N. W. 9, für die Aufnahmen der ^{13}C -NMR-Spektren.

cyclopropyl-harnstoff¹⁶ als Cyclopropylidenquelle gewonnen werden. Derartige Spiroalkylierungen sind bekannt¹⁷, wurden jedoch bisher stets in Gegenwart eines hohen Überschusses an Olefin durchgeführt. Wir haben dagegen einen Überschuß an *N*-Nitroso-*N*-cyclopropyl-harnstoff verwendet und neben Allen in 30% Ausbeute das gesuchte Tricyclopropyliden (1), $n=3$ erhalten.

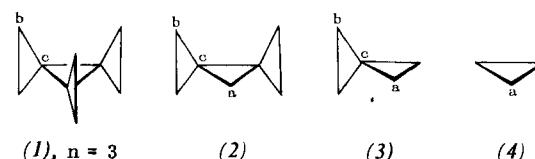
Die für Vergleiche benötigten Verbindungen (2)¹⁸ und (3) wurden durch CuCl-katalysierte Umsetzung von (5) mit Diazomethan¹⁹ bzw. nach¹¹ hergestellt.



Reines Tricyclopropyliden (1), $n=3$ ($F_p=29\text{--}31^\circ\text{C}$) ist trotz der zu erwartenden hohen Spannungsenergie thermisch außerordentlich stabil. Es zeigt nach einstündigem Erhitzen auf 300°C keine Schmelzpunktserniedrigung und zerfällt erst bei etwa 350°C . Seine Struktur ist aufgrund seiner spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 1) gesichert.

Wegen der geringen Intensität des Molekülions (<1%) haben wir die präzise Masse von $M-1$ (charakteristisch für viele Cyclopropanerivate^{12b}) bestimmt. Berechneter (119.086) und gefundener Wert (119.086 \pm 0.002) zeigten die erwartete Übereinstimmung.

Ob Tricyclopropyliden (1), $n=3$ ein delokalisiertes Elektronensystem besitzt, kann durch Vergleich der spektroskopischen Daten von (4), (3), (2) und (1), $n=3$ entschieden werden (siehe Tabelle 1).



Während die annähernde Übereinstimmung der C—H-Valenzschwingungsfrequenzen und ^{13}C -H-Kopplungskonstanten nicht überrascht und kein Argument für oder gegen das Vorliegen einer konjugativen Wechselwirkung der Cyclopropanringe in (1), $n=3$ liefert, können die nahezu identischen UV-Spektren von (1), $n=3$ und (2) als Hinweis dafür gewertet werden, daß (1), $n=3$ in der Reihe (4), (3), (2), (1), $n=3$ keine Ausnahmestellung einnimmt.

Noch deutlicher zeigt dies ein Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten. Wie dies bei alleiniger Wirkung induktiver Effekte zu erwarten war, verschieben sich die ^1H - und ^{13}C -Resonanzsignale in der Reihe (4), (3), (2), (1), $n=3$ um nahezu konstante Beträge: $\tau(\text{CH}_2)_a$ und $\delta(^{13}\text{C})_a$ um jeweils ca. 0.5 bzw. 9 ppm nach tieferem, $\tau(\text{CH}_2)_b$ und $\delta(^{13}\text{C})_b$ um jeweils ca. 0.05 bzw. 0.6 ppm nach höherem Feld¹⁹. Lediglich die ^{13}C -Resonanzsignale der von einer eventuellen Delokalisierung der C-1, C-2- und C-1, C-3-Hybridorbitale unmittelbar betroffenen quartären C-Atome weichen von der sonst beobachteten Additivität der Verschiebungen geringfügig ab. So steigt die beim Über-