

[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).

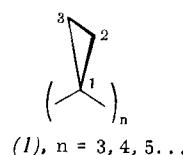
[18] Anmerkung bei der Korrektur (15. März 1973): (4) konnte inzwischen in 55% Reinausbeute durch Umsatz von (12) mit Kalium-tert.-butanolat in DMSO erhalten werden.

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=sp⁵) die günstigsten, für das Tricyclopropyliden ([3]-Rotan) (1), n=3 ($\beta=120^\circ$, Hybridisierung C-1, C-2=C-1, C-3=sp³¹³) 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.

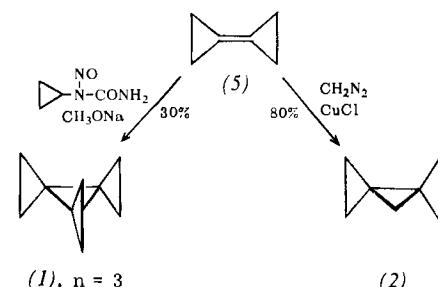
Tricyclopropyliden (1), n=3 konnte durch Spiroalkylierung von Bicyclopropyliden (5)¹⁵ mit *N*-Nitroso-*N*-

[*] 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 ¹³C-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.

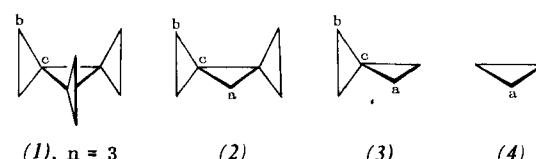
Die für Vergleiche benötigten Verbindungen (2)¹⁸ und (3) wurden durch CuCl-katalysierte Umsetzung von (5) mit Diazomethan¹⁹ bzw. nach¹¹ hergestellt.



Reines Tricyclopropyliden (1), n=3 (Fp=29–31 °C) ist trotz der zu erwartenden hohen Spannungsenergie thermisch außerordentlich stabil. Es zeigt nach einstündigem Erhitzen auf 300 °C keine Schmelzpunktserniedrigung und zerstellt sich 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^{12,20}) bestimmt. Berechneter (119.086) und gefundener Wert (119.086 ± 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 ¹³C-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 ¹³C-NMR-Daten. Wie dies bei alleiniger Wirkung induktiver Effekte zu erwarten war, verschieben sich die ¹H- und ¹³C-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 ¹³C-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-

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen (4), (3), (2) und (1), $n=3$.

Verb.	IR [a] [cm ⁻¹] ν_{C-H}	¹ H-NMR [b] τ [ppm] (CH ₂) _a (CH ₂) _b	¹³ C-NMR [c] δ [ppm] (¹³ C) _a (¹³ C) _b (¹³ C) _c	$J^{13}C-H$ [d] [Hz]	UV [e] λ [nm] (ϵ)
(4)	3081 [13] 3013	s 9.87 [14] 9.78 [15]	196.3 [16] 195.7 [17]	161.8 [14] 162 ± 2 [16]	
(3)	3080 3012	s 9.24 s 9.24	186.8 186.8 180.9	159.8 [14] 162 ± 3	232.0 (42)
(2)	3062 2980	s 8.85 m 9.30 [f]	179.0 187.4 178.4	160 ± 2 [g]	201.5 (15) 209.5 (16) 262 (3)
(1), $n=3$	3060 2982		s 9.34 188.0 174.5	162 ± 2	205.0 (30) Sch 212.5 (34) 262 (2)

[a] Aufgenommen an CCl_4 -Lösungen, mit Ausnahme von (4) (kapillar).

[b] Aufgenommen an CCl_4 -Lösungen mit TMS als innerem Standard.

[c] Protonenentkoppelte Spektren; aufgenommen an $CDCl_3$ -Lösungen mit TMS als innerem Standard. Die erhaltenen chemischen Verschiebungen wurden unter Verwendung der Beziehung $\delta(CS_2) = \delta(TMS) + 192.8$ [18] auf CS_2 als Standard umgerechnet.

[d] Nicht entkoppelte ¹³C-NMR-Spektren entnommen; die relativ große Fehlerbreite ist auf die durch ¹³C—C—H-Fernkopplungen bedingte Komplexität der Spektren zurückzuführen.

[e] Aufgenommen an Cyclohexan-Lösungen; Sch = Schulter.

[f] Zentrum eines AA'BB'-Liniensystems mit $\nu_A - \nu_B \approx 0.20$ ppm.

[g] ($J^{13}C-H$)_b; ($J^{13}C-H$)_a konnte wegen der zu geringen Anzahl von Akkumulationen nicht bestimmt werden.

gang von (3) zu (2) gefundene Differenz $\Delta\delta$ (¹³C)_c = 2.5 ppm beim Übergang zu (1), $n=3$ auf 3.9 ppm an. Diese Abweichung ist jedoch zu gering, um eine Delokalisierung der Cyclopropan-Hybridorbitale in (1), $n=3$ wahrscheinlich zu machen.

Wir erwarten daher, daß auch die Spannungsenergie von (1), $n=3$ den aus den Spannungsenergien von Cyclopropan (27.15 kcal/mol^[20]) und Spiropentan (63.13 kcal/mol^[20, 21]) errechneten Wert von 135.1 kcal/mol nicht wesentlich unterschreiten wird.

Eingegangen am 29. Dezember 1972 [Z 783 b]

[1] a) J. L. Ripoll u. J. M. Conia, Tetrahedron Lett. 1969, 979; b) J. L. Ripoll, J. C. Limasset u. J. M. Conia, Tetrahedron 27, 2431 (1971); c) J. M. Conia u. J. M. Denis, Tetrahedron Lett. 1969, 3545; d) P. Le Perche u. J. M. Conia, ibid. 1970, 1587; e) J. M. Denis u. J. M. Conia, ibid. 1973, 461.

[2] C. A. Coulson u. W. E. Moffit, Phil. Mag. 40, 1 (1949); C. A. Coulson u. T. H. Goodwin, J. Chem. Soc. 1962, 1285; M. Randic u. Z. Maksic, Theor. Chim. Acta 3, 59 (1965).

[3] W. A. Bennett, J. Chem. Educ. 44, 17 (1967); M. Randic u. L. Jakob, Croat. Chem. Acta 42, 425 (1970).

[4] Hierbei sind lediglich geometrische Faktoren, nicht jedoch der Einfluß der Zahl der verfügbaren pseudo- π -Elektronen berücksichtigt.

[5] L. Fitjer u. J. M. Conia, Angew. Chem. 85, 347 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 4 (1973).

[6] W. Kirmse u. H. Schütte, Chem. Ber. 101, 1674 (1968).

[7] W. M. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 82, 6200 (1960); W. M. Jones, M. H. Grasley u. W. S. Brey, Jr., ibid. 85, 2754 (1963); W. M. Jones, M. H. Grasley u. D. G. Baarda, ibid. 86, 912 (1964); W. M. Jones u. J. M. Walbrick, J. Org. Chem. 34, 2217 (1969); C. J. Rostek u. W. M. Jones, Tetrahedron Lett. 1969, 3957.

[8] Dispiroheptan (2) kann auch durch Cyclopropanierung von MethylenSpiropentan [9a] oder Dimethylen-allen [9b] erhalten werden.

[9] a) W. R. Dolbier, Jr., K. Akiba, J. M. Riemann, C. A. Harmon, M. Bertrand, A. Bezaquet u. M. Santelli, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3933 (1971); b) J. M. Denis, C. Girard u. J. M. Conia, Synthesis 1972, 549.

[10] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963).

[11] D. E. Applequist, G. F. Fanta u. B. W. Henrickson, J. Org. Chem. 23, 1715 (1958).

[12] R. Bloch, J. M. Dedieu u. J. M. Conia, Bull. Soc. Chim. France 1969, 3957.

[13] C. Brecher, E. Krikorian, J. Blanc u. R. S. Halford, J. Chem. Phys. 35, 1097 (1961).

[14] D. J. Patel, M. E. H. Howden u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3218 (1963).

[15] K. B. Wiberg u. B. J. Nist, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1226 (1961).

[16] J. J. Burke u. P. C. Lauterbur, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1870 (1964).

[17] K. M. Crecely, R. W. Crecely u. J. H. Goldstein, J. Phys. Chem. 74, 2680 (1970).

[18] P. S. Pregosin u. E. W. Randall in F. C. Nachod u. J. J. Zuckerman: Determination of Organic Structure by Physical Methods. Academic Press, New York 1971, Bd. 4, S. 270.

[19] Nach Untersuchungen an acyclischen Kohlenwasserstoffen bewirken α - und β -ständige Kohlenstoffatome eine Verschiebung der ¹³C-Resonanzsignale nach tieferem, γ -ständige dagegen nach höherem Feld (D. M. Grant u. E. G. Paul, J. Amer. Chem. Soc. 86, 2984 (1964)). Die in der Reihe (4), (3), (2), (1), $n=3$ beobachteten Verschiebungen von $\delta^{13}C_{a,b,c}$ folgen dieser Regel.

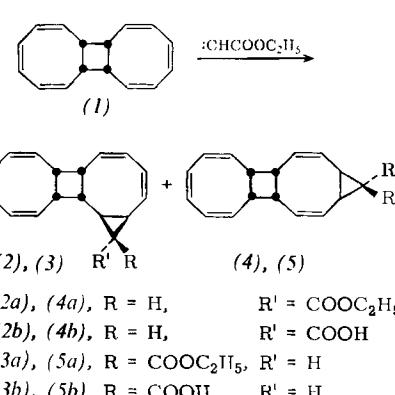
[20] R. B. Turner, P. Goebel, W. v. E. Doering u. J. F. Coburn, Jr., Tetrahedron Lett. 1965, 997.

[21] J. W. Knowlton u. F. D. Rossini, J. Res. Natl. Bur. Standards 54, 143 (1955).

Ein [17]Annulenyl-Anion^{[1] [**]}

Von Gerhard Schröder, Günter Plinke, Donald M. Smith und Jean F. M. Oth^[†]

Von den der Hückel-Regel gehorchenden Vinylogen des Cyclopentadienyl- oder [5]Annulenyl-Anions sind bislang



[*] Prof. Dr. G. Schröder und Dipl.-Chem. G. Plinke

Institut für Organische Chemie der Universität

75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

Dr. D. M. Smith und Prof. Dr. J. F. M. Oth

Organisch-chemisches Institut der ETH Zürich (Schweiz)

[**] Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG danken wir für das Cyclooctatetraen.