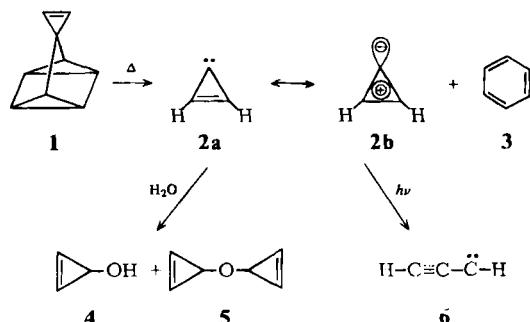


## Cyclopropenyliden\*\*

Von Hans Peter Reisenauer, Günther Maier\*, Achim Riemann und Reinhard W. Hoffmann\*

Cyclopropenyliden **2a** ↔ **2b** ist von großem theoretischen Interesse<sup>[1]</sup>. Bisher war nur der indirekte Nachweis des Diphenyl-<sup>[2]</sup> und des Bis(dialkylamino)-Derivats<sup>[3]</sup> durch Abfangreaktionen gelungen. Wir berichten über die blitzthermolytische Erzeugung und Matrixisolierung von Cyclopropenyliden **2**.



Das Quadricyclan-Derivat **1**<sup>[4]</sup> wurde zur präparativen Vakuum-Blitzpyrolyse auf 523 K bei 1 Torr erhitzt. Die bei 77 K aufgefangenen Produkte polymerisierten exotherm beim Aufstauen, daneben ließ sich in fast quantitativer Ausbeute Benzol **3** isolieren. Schloß man bei der Reaktion Wasser nicht vollständig aus, so entstanden Cyclopropenol **4** und Dicycloprenylether **5**<sup>[5]</sup>. Dies ist ein Beweis dafür, daß bei der Pyrolyse von **1** ein C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>-Fragment mit intaktem Cyclopropenring abgespalten wird.

Kondensiert man die Pyrolyseprodukte nach Verlassen der Heizzone mit Argon in hohem Überschuß<sup>[6]</sup> auf ein Fenster von 10 K, so zeigt das IR-Spektrum neben den Banden von Benzol vier weitere Absorptionen (Tabelle 1). Deren Frequenzen und relative Intensitäten stimmen mit denen der vier stärksten für **2** vorhergesagten IR-Banden<sup>[1a]</sup> innerhalb der für solche Rechnungen üblichen Abweichungen (die berechneten Frequenzen liegen um etwa 10% zu hoch) überein. Vier weitere Banden sind zu schwach, um unter unseren Bedingungen beobachtet werden zu können.

Tabelle 1. Experimentelles und berechnetes [1a] IR-Spektrum von Cyclopropenyliden **2**.

Bandenlage [cm <sup>-1</sup> ] Gef.	Rel. Intensitäten Ber.	Bandenlage [cm <sup>-1</sup> ] Gef.	Rel. Intensitäten Ber.
—	0.006	3457	—
—	0.012	3418	—
—	0.004	1759	—
1279	1.0	1419	1.000
1063	0.16	1191	0.321
—	—	1071	inaktiv
—	0.031	998	—
888	0.33	983	0.309
789	0.34	854	0.395

[\*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Prof. Dr. R. W. Hoffmann, Dr. A. Riemann  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Kleine Ringe, 51. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 50. Mitteilung: G. Maier, K. Euler, H. Irngartinger, M. Nixdorf, *Chem. Ber.*, im Druck.

Das Vorliegen von Cyclopropenyliden **2** lässt sich durch folgendes Experiment bestätigen: Bei Bestrahlung ( $\lambda > 360$  nm) der matrixisolierten Pyrolyseprodukte von **1** verschwinden lediglich die vier zu **2** gehörenden IR-Banden. Gleichzeitig sind neue Absorptionen bei 3390, 3366, 412, 405, 261 und 248 cm<sup>-1</sup> zu registrieren, deren Frequenzen den bekannten Werten für matrixisoliertes Propinyliden **6**<sup>[7]</sup> entsprechen.

Die photochemische Umwandlung von **2** in **6** lässt sich auch ESR-spektroskopisch beobachten. In Übereinstimmung mit einem Singulett-Grundzustand von **2**<sup>[1b]</sup> weist das ESR-Spektrum der matrixisolierten Pyrolyseprodukte kein Triplet-Signal auf. Nach Bestrahlung erhält man – in Einklang mit den Ergebnissen der IR-Untersuchungen – das bekannte Spektrum<sup>[8]</sup> des Triplet-Carbens **6**.

Bei mehrstündigem Tempern der Matrix auf 35–40 K reagiert **2** nicht. Nach Verdampfen des Argons verbleibt ein brauner, polymerer Rückstand. Hinweise auf die Bildung des interessanten Dimers von **2**, 1,1'-Bicyclopropanyliden, konnten nicht erhalten werden.

Fazit: Cyclopropenyliden **2** ist in einer Argon-Matrix bei 10 K stabil und hat, wie gefordert<sup>[1b]</sup>, einen Singulett-Grundzustand.

Eingegangen am 25. April 1984 [Z 807]

- [1] a) T. J. Lee, A. Bunge, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck. – Wir danken Prof. Schaefer für die Berechnung des IR-Spektrums von **2** und einen Vorabdruck; b) R. Gleiter, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5457; c) W. J. Hehre, J. A. Pople, W. A. Lathan, L. Radom, E. Wasserman, Z. R. Wasserman, *ibid.* 98 (1976) 4378; d) N. C. Baird, K. F. Taylor, *ibid.* 100 (1978) 1333; e) H. Kollmar, *ibid.* 100 (1978) 2660; f) R. Shepard, A. Banerjee, J. Simons, *ibid.* 101 (1979) 6174; g) W. W. Schoeller, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1509; h) P. Saxe, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3239.
- [2] W. M. Jones, M. E. Stowe, E. E. Wells, E. W. Lester, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1849, zit. Lit.
- [3] Z. Yoshida, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 1059, zit. Lit.
- [4] a) D. N. Butler, I. Gupta, *Can. J. Chem.* 60 (1982) 415; b) A. Riemann, R. W. Hoffmann, J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [5] **4** und **5** polymerisieren oberhalb 243 K, so daß nur NMR-Daten (203 K, [D<sub>6</sub>]Aceton) erhalten werden konnten. **4**: <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.91 (d, 2 H, J = 1.5 Hz), 3.76 (t, 1 H, J = 1.5 Hz), 3.35 (1 H); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 120.8 (d, J(C-H) = 227 Hz), 43.9 (d, J(C-H) = 200 Hz). **5**: <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.86 (d, 4 H, J = 1.6 Hz), 3.89 (t, 2 H, J = 1.6 Hz); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 128.6 (d, J(C-H) = 224 Hz), 48.7 (d, J(C-H) = 200 Hz).
- [6] Pyrolysofen (G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* 115 (1982) 801) an den Vakuummantel des Kryostaten (Displex Closed Cycle Refrigeration System CSA 202, Air Products) angeflanscht. **1** wurde in einer mit dem Pyrolyserohr verbundenen Vorlage auf 223 K gekühlt ( $10^{-4}$ – $10^{-5}$  Torr), innerhalb von 5 h bei 820–920 K pyrolysiert und mit einem hohen Argon-Überschuß auf das CsI-Fenster (10 K, Abstand vom Ende der Heizzone ca. 5 cm) kondensiert.
- [7] C. F. Kang, Dissertation, Michigan State University 1972.
- [8] R. A. Bernheim, R. J. Kempf, J. U. Gramas, P. S. Skell, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 196.

## 1,4,7,10-Tetraphenyl-dibenzo[a,e]cycloocten-5,6,11,12-tetron aus 3,6-Diphenyl-phthalsäureanhydrid\*\*

Von Theodor Troll\*, Georg W. Ollmann und Helga Leffler

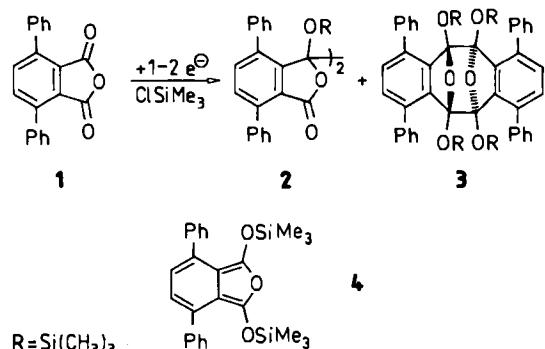
Die elektrochemische Reduktion von *N*-Phenyl- und *N*-Methylphthalimid führt unter aprotischen Bedingungen in Gegenwart von Trimethylchlorsilan zu 1,3-Bis(trimethylsiloxy)isoindolen<sup>[1,2]</sup>. Diese Reaktion bietet einen sehr einfachen Zugang zu 1,3-bis-donorsubstituierten Isoindolen<sup>[3]</sup>.

[\*] Priv.-Doz. Dr. T. Troll, Dr. G. W. Ollmann, H. Leffler  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

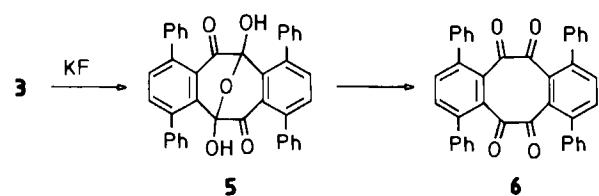
Überträgt man die Reaktion auf Phthalsäureanhydrid, so entstehen ausschließlich Bis-lactonether<sup>[1]</sup>.

Bei der Reduktion von 3,6-Diphenyl-phthalsäureanhydrid **1** unter vergleichbaren Bedingungen erhielten wir jedoch neben 4,7-Diphenyl-3-hydroxy-phthalid (7% Ausbeute) und den Dimeren **2** (34%, zwei Diastereomere) auch das Acetal **3**.

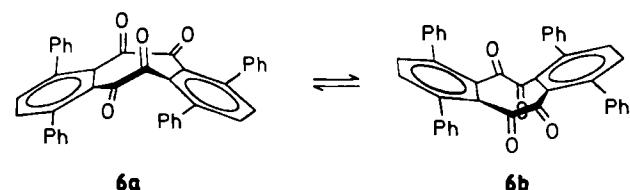


Reduziert man **1** beim Potential  $E^1$  ( $E_{1/2} = -1.32$  V vs. SCE, reversible Bildung des Radikalanions), so kann **3** in 13% Ausbeute isoliert werden; beim Potential  $E^2$  ( $E_{1/2} = -2.10$  V, reversible Bildung des Dianions) erhöht sich die Ausbeute auf 25%. Eine reduktive Cyclisierung von **2** kann ausgeschlossen werden, da für **2** im verfügbaren Potentialbereich keine Reduktionsstufe gefunden wurde. Somit bietet sich erstmals auch ein bis-donorsubstituiertes Isobenzofuran **4** als Zwischenstufe an; bisher wurden nur 1-Alkoxyisobenzofurane beschrieben<sup>[4]</sup>.

Für **3** wird wie für das Dimer der Stammverbindung<sup>[5]</sup> die sterisch günstigere Konfiguration mit *anti*-ständigen Sauerstoffbrücken angenommen. Eine Unterscheidung durch Komplexierung mit NMR-Verschiebungsreagentien gelang nicht. Kaliumfluorid in Acetonitril wandelt **3** in **5** um, das säurekatalysiert zum Tetraketon **6**, dem ersten Beispiel dieser Verbindungsklasse<sup>[6]</sup>, dehydratisiert werden kann.



Überraschend ist die Ähnlichkeit der UV-Spektren von **5** und **6** (Tabelle 1). Die beiden zusätzlichen Carbonylgruppen in **6** verschieben die Absorptionsmaxima praktisch nicht. Der Bereich des langwelligsten Maximums von **6** ist in Einklang mit 1,2-Dicarbonylverbindungen mit orthogonalen Carbonylgruppen<sup>[7,8]</sup>. Nach diesen Daten nimmt der achtgliedrige Ring eine verdrillte Bootform ein. Zwei Carbonylgruppen befinden sich in einer Ebene und damit in Konjugation mit dem benachbarten Terphenylsystem, die beiden andern stehen senkrecht dazu und sind parallel



zueinander angeordnet. Am Modell sehr leicht durchführbar ist die Konformationsumwandlung von **6a** in **6b** unter paarweisem Austausch der Carbonylgruppen. Für Tetrahydro-dibenzo[*a,e*]cycloocten und einige Derivate konnte eine verdrillte Bootform nachgewiesen werden<sup>[9]</sup>.

Dieser bereits bei Raumtemperatur rasch ablaufende Konformationswechsel zeigt sich im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum, das bis -80°C nur ein Signal für die Carbonylkohlenstoffatome aufweist (Tabelle 1). Eine Röntgen-Strukturanalyse von **6** scheiterte an der zu geringen Zahl an beobachtbaren Reflexen.

Tabelle 1. Schmelzpunkte und spektroskopische Daten von **3**, **5** und **6**. <sup>13</sup>C-NMR: **3** und **6** in CDCl<sub>3</sub>, **5** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. UV: in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Verb.	Fp [°C]	IR [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>13</sup> C-NMR (δ-Werte)	UV, λ <sub>max</sub> [nm] (lg ε)
3 [a]	322-324	kein C=O	0.0 (SiCH <sub>3</sub> ) 105.0 (C(C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )) 126.5-141.0 (Aryl-C)	265 (4.8) 245 (4.7)
5 [b]	252-254	3440 (OH) 1725 (C=O)	96.8 (C(C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )) 126.5-143.5 (Aryl-C) 187.3 (C=O)	310 (3.5) 231 (4.4)
6 [c]	264-267	1720 und 1780 (C=O)	122.3-142.3 (Aryl-C) 192.1 (C=O)	303 (4.1) 229 (4.6)

[a] In einer geteilten Zelle (Hg-Kathode) werden wasserfreies Acetonitril (ca. 60 mL), Et<sub>3</sub>NCl (0.3-0.4 M) und 5.0 mL (39.5 mmol) ClSiMe<sub>3</sub> vorgelegt. Bei -2.2 V (Ag/AgNO<sub>3</sub>) werden 2.0 g (6.6 mmol) **1** portionsweise zugegeben (*i* = 300-400 mA). Waßrige Aufarbeitung und Niederdruck-Säulenchromatographie (50 g Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) führen zu 745 mg (25%) **3** (1. Fraktion). Die weiteren Fraktionen enthalten die Dimeren **2**. [b] 860 mg (0.96 mmol) **3** und 2.0 g KF werden in 40 mL Acetonitril **5** d bei Raumtemperatur gerührt. Hydrolyse und Extraktion mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> führen zu 510 mg **5** (90%). [c] 270 mg (0.46 mmol) **5**, 4 g Molekularsieb (4 Å, ausgeheizt) und ca. 50 mg *p*-Tolulsulfinsäure werden in 100 mL Toluol **5** d unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wird der Feststoff abfiltriert und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 165 mg **6** (63%).

Eingegangen am 25. Januar,  
in veränderter Fassung am 25. Mai 1984 [Z 689]

- [1] T. Troll, G. W. Ollmann, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 3497.
- [2] T. Troll, G. W. Ollmann, *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 467.
- [3] R. Bonnett, S. A. North, *Adv. Heterocycl. Chem.* 29 (1981) 341.
- [4] a) L. Contreras, C. E. Semon, C. B. McLean, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4237; b) M. A. Makhoul, B. Rickborn, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 2734; c) W. Friedrichsen, *Adv. Heterocycl. Chem.* 26 (1980) 135.
- [5] R. N. Warrener, J. G. Pitt, R. A. Russell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1195.
- [6] P. Yates, E. G. Lewars, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 796.
- [7] P. L. Verheydt, H. Cerfontain, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1982, 1541.
- [8] K. Alder, H. K. Schäfer, H. Esser, H. Krieger, R. Reubke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 593 (1955) 23.
- [9] K. W. White, B. J. Slater, S. H. Graham, *Aust. J. Chem.* 36 (1983) 517.

### Umallenierung von 1,3-Bis(dialkylamino)-1,3-diethoxyallenen mit disubstituierten Malonylchloriden\*\*

Von Rolf W. Saalfrank\*, Walter Rost, Franz Schütz und Ulrike Röß

Tetraethoxyallen **1a** – Äquivalent des Malonester-Dianions – reagiert mit Phosgen zu Bis(ethoxycarbonyl)keten

[\*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dipl.-Chem. W. Rost, Dipl.-Chem. F. Schütz, Dipl.-Chem. U. Röß  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[\*\*] 2. Mitteilung der Reihe 1,3-Donor/Donor-substituierte Allene in der Synthese. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 1. Mitteilung: [1].