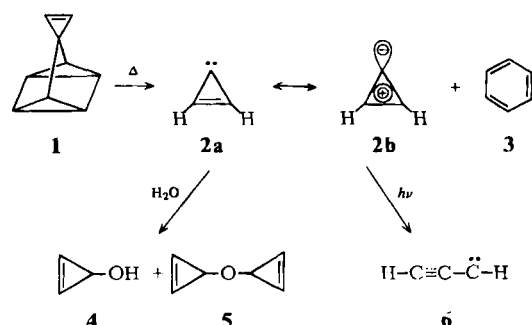


Cyclopropenyliden**

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

Cyclopropenyliden $2a \leftrightarrow 2b$ ist von großem theoretischem Interesse^[1]. Bisher war nur der indirekte Nachweis des Diphenyl-^[2] und des Bis(dialkylamino)-Derivats^[3] durch Abfangreaktionen gelungen. Wir berichten über die blitzthermolytische Erzeugung und Matrixisolierung von Cyclopropenyliden 2.



Das Quadricyclan-Derivat **1**^[4] wurde zur präparativen Vakuum-Blitzpyrolyse auf 523 K bei 1 Torr erhitzt. Die bei 77 K aufgefundenen Produkte polymerisierten exotherm beim Auftauen, daneben ließ sich in fast quantitativer Ausbeute Benzol **3** isolieren. Schloß man bei der Reaktion Wasser nicht vollständig aus, so entstanden Cyclopropenol **4** und Dicyclopentenylether **5**^[5]. Dies ist ein Beweis dafür, daß bei der Pyrolyse von **1** ein C_3H_2 -Fragment mit intaktem Cyclopropenring abgespalten wird.

Kondensiert man die Pyrolyseprodukte nach Verlassen der Heizzone mit Argon in hohem Überschuß^[6] 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^[1a] 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 ⁻¹]		Rel. Intensitäten	
Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
—	3457	—	0.006
—	3418	—	0.012
—	1759	—	0.004
1279	1419	1.0	1.000
1063	1191	0.16	0.321
—	1071	—	inaktiv
—	998	—	0.031
888	983	0.33	0.309
789	854	0.34	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⁻¹ zu registrieren, deren Frequenzen den bekannten Werten für matrixisoliertes Propinyliden **6**^[7] entsprechen.

Die photochemische Umwandlung von **2** in **6** läßt sich auch ESR-spektroskopisch beobachten. In Übereinstimmung mit einem Singulett-Grundzustand von **2**^[1] weist das ESR-Spektrum der matrixisolierten Pyrolyseprodukte kein Triplett-Signal auf. Nach Bestrahlung erhält man - in Einklang mit den Ergebnissen der IR-Untersuchungen - das bekannte Spektrum^[8] des Triplett-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'-Bicyclopropenyliden, konnten nicht erhalten werden.

Fazit: Cyclopropenyliden **2** ist in einer Argon-Matrix bei 10 K stabil und hat, wie gefordert^[1], 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, [D₆]Aceton) erhalten werden konnten. **4**: ¹H-NMR: $\delta = 7.91$ (d, 2H, $J = 1.5$ Hz), 3.76 (t, 1H, $J = 1.5$ Hz), 3.35 (1H); ¹³C-NMR: $\delta = 120.8$ (d, $J(C-H) = 227$ Hz), 43.9 (d, $J(C-H) = 200$ Hz). **5**: ¹H-NMR: $\delta = 7.86$ (d, 4H, $J = 1.6$ Hz), 3.89 (t, 2H, $J = 1.6$ Hz); ¹³C-NMR: $\delta = 128.6$ (d, $J(C-H) = 224$ Hz), 48.7 (d, $J(C-H) = 200$ Hz).

[6] Pyrolyseofen (G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* 115 (1982) 801) an den Vakuummantel des Kryostaten (Displex Closed Cycle Refrigerations 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^[1,2]. Diese Reaktion bietet einen sehr einfachen Zugang zu 1,3-bis-donorsubstituierten Isoindolen^[3].

[*] 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.