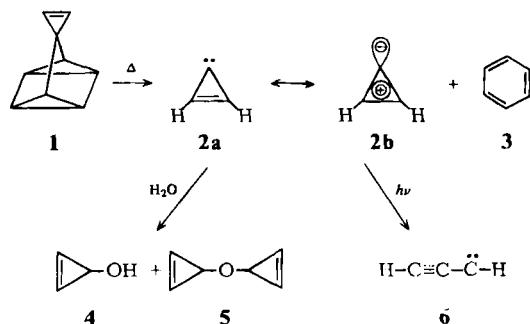


## Cyclopropenyliden\*\*

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.
—	—	3457	0.006
—	—	3418	0.012
—	—	1759	0.004
1279	1.0	1419	1.000
1063	0.16	1191	0.321
—	—	1071	inaktiv
—	—	998	0.031
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.