

Die Struktur von **11** ähnelt auffällig derjenigen von **7**, besonders hinsichtlich der asymmetrischen Anordnung des Alkenylidenliganden. Beide Male ist C3 über eine recht kurze Bindung an Mo und eine entsprechend lange Bindung an Ru gebunden. Darüber hinaus ist in **11** C4 stark zum Ru-Atom geneigt, während die CO-Liganden terminal gebunden bleiben^[9]. Trotz dieser Ähnlichkeiten ändert sich der „Verdrillungswinkel“ der terminalen Methylengruppe bezüglich des Dimetallacyclopans beim Übergang von **7** (69°) zu **11** (160°) ganz erheblich. Es ist bemerkenswert, daß, obwohl beide ungewöhnlich große Auslenkungen (typischerweise nur 10°^[3, 9]) von den idealen senkrechten bzw. coplanaren Konfigurationen erfahren, die Rotation auch hier (beim Übergang von **7** nach **11**) genau 90° beträgt. Ein Gleichgewicht wie **7** ⇌ **11** war bislang unbekannt. Interessanterweise entsteht **11** auch leicht durch Protodesilylierung von **6**.

Aus den homodinuclearen Analoga von **1** entstehen unter gleichen Reaktionsbedingungen völlig andere Produkte^[1, 6, 10], deren Eigenschaften^[11] teilweise denen der Produkte ähneln, die die verwandten Verbindungen [Cp₂M₂] (M = Ru, Mo) liefern^[12].

Eingegangen am 22. Mai [Z 4642]

- [1] Zusammenfassung der neueren Studien: P. A. McGovern, K. P. C. Vollhardt, *Synlett* 1990, 493.
- [2] a) J. Silvestre, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1461; b) A. B. Antonova, A. A. Joganson, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* 58 (1989) 693; c) M. I. Bruce, *Chem. Rev.* 91 (1991) 197.
- [3] Diese Bindungsart findet man bei veränderten Liganden, insbesondere bei CO: a) H. Werner, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1077; b) A. L. Sargent, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1563; c) R. A. Doyle, L. M. Daniels, R. J. Angelici, *ibid.* 111 (1989) 4995; d) Y. Chi, F.-J. Wu, B.-J. Liu, C.-C. Wang, S.-L. Wang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 873.
- [4] K. P. C. Vollhardt, T. W. Weidman, *Organometallics* 3 (1984) 82.
- [5] Alle neuen isolierten Verbindungen wurden vollständig charakterisiert. Beispielsweise **2**: grüne Prismen, Fp = 225°C (Zers.); ¹H-NMR (300 MHz, CD₃COCD₃): δ = 7.61–7.34 (m, 10 H), 6.17 (br s, 1 H), 5.75 (br s, 1 H), 5.65 (br s, 1 H), 5.44 (br s, 1 H), 5.16 (br s, 1 H), 5.06 (br s, 1 H), 4.08 (br s, 1 H), 3.98 (br s, 1 H); ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, [D₈]THF): δ = 241.9, 208.1, 205.0, 203.7, 199.4, 140.8, 138.7, 129.3, 129.2, 129.1, 128.4, 127.7 (2 C), 103.5, 96.0, 95.8, 90.3, 89.1, 85.2, 84.7, 81.2, 77.7, 76.8; IR (THF): ν_{CO} = 1985, 1935 cm⁻¹; MS (70 eV): m/z 587 (M⁺, 3.0), 559 (M⁺ - CO, 19.4), 502 (M⁺ - 3 CO, 100). Raumgruppe P₂/c, a = 18.966(5), b = 16.003(4), c = 16.265(3) Å, α = 90, β = 114.93(2), γ = 90°, V = 4477(2) Å³, Z = 8, μ = 1.234 mm⁻¹, ρ_{nc} = 1.74 g cm⁻³; Mo_{Kα}-Strahlung; 3° ≤ 2θ ≤ 50°; 7203 unabhängige Reflexe, davon 5982 beobachtet [F₀ ≥ 4σ(F)], R = 0.030, R_w = 0.036. – **7**: rote Nadeln, Fp = 155.5–156.5°C; ¹H-NMR (Gleichgewichtsverhältnis der Diastereomere in Lösung 3.5:1, 300 MHz, [D₈]THF): Überschußkomponente: δ = 7.11–6.72 (m, 5 H), 6.26 (m, 1 H), 5.60 (m, 1 H), 5.57 (m, 1 H), 5.54 (s, 1 H), 5.17 (m, 1 H), 4.84 (m, 1 H), 4.75 (m, 1 H), 4.45 (m, 1 H), 2.37 (m, 1 H); Unterschußkomponente: δ = 7.11–6.72 (m, 5 H), 6.05 (m, 1 H), 5.80 (m, 1 H), 5.57 (m, 1 H), 5.52 (m, 1 H), 5.29 (m, 1 H), 4.86 (m, 1 H), 4.70 (s, 1 H), 4.23 (m, 1 H), 3.08 (m, 1 H); ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, [D₈]THF): Überschußkomponente: δ = 319.3, 229.1, 228.5, 206.5, 144.2, 128.8, 126.2, 125.3, 97.5, 96.4, 94.7, 88.4, 88.0, 87.2, 86.6, 86.1, 86.0, 72.6, 61.5; IR (KBr): ν_{CO} = 1989, 1931, 1894 cm⁻¹; MS (70 eV): m/z 511 (M⁺, 8.3), 483 (M⁺ - CO, 23.0), 455 (M⁺ - 2 CO, 4.2), 427 (M⁺ - 3 CO, 100). Raumgruppe P₁, a = 7.201(2), b = 11.523(2), c = 14.940 Å, α = 79.99(2), β = 76.60(2), γ = 76.54(2)°, V = 1163.3(4) Å³, Z = 2, μ = 1.19 mm⁻¹, ρ_{nc} = 1.46 g cm⁻³; Mo_{Kα}-Strahlung; 3° ≤ 2θ ≤ 45°; 2953 unabhängige Reflexe, davon 2652 beobachtet [F₀ ≥ 4σ(F)], R = 0.031, R_w = 0.035; Fehlordnung wie gezeigt (Abb. 1). – **11**: Dunkelrote Kristalle, Fp = 115°C (Zers.); ¹H-NMR (300 MHz, [D₈]THF, -40°C): δ = 7.36 (m, 2 H), 7.17 (m, 2 H), 7.14 (s, 1 H), 6.98 (m, 1 H), 6.42 (m, 1 H), 6.04 (m, 1 H), 5.87 (m, 1 H), 5.75 (m, 1 H), 5.55 (m, 1 H), 5.44 (m, 1 H), 4.72 (m, 2 H); ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, [D₈]THF, -50°C): δ = 247.4, 243.4, 241.5, 205.7, 203.2, 152.1, 141.0, 128.5, 126.5, 125.6, 97.5, 96.8, 96.0, 95.7, 93.1, 90.9, 88.6, 87.3, 85.2, 84.1; IR (KBr): ν_{CO} = 2039(s), 1984(s), 1954(m), 1903(s), 1827(s) cm⁻¹; FAB-MS (NBA): m/z 540 (M⁺, 512 (M⁺ - CO), 485 (M⁺ - 2 CO)). Raumgruppe P₂/n, a = 15.931(2), b = 8.176(1), c = 16.463(2) Å, α = 90, β = 117.79(1), γ = 90°, V = 1896.8(4) Å³, Z = 4, μ = 1.45 mm⁻¹, ρ_{nc} = 1.889 g cm⁻³; Mo_{Kα}-Strahlung; 3° ≤ 2θ ≤ 55°; 5518 unabhängige Reflexe, davon 4992 beobachtet [F₀ ≥ 3.5σ(F)], R = 0.031, R_w = 0.038. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum

Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-320235 (2), 320236 (7) und 320237 (11), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

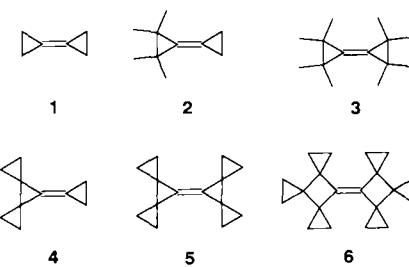
- [6] Mit Sauerstoff reagiert **2** zu [(Fv)Ru(CO)₂Mo(PhC₂Ph)(O)], das vorher schon unter Bedingungen entstanden war, die offenbar Luftkontakt nicht ausschlossen: J. S. Drage, M. Tilset, K. P. C. Vollhardt, T. W. Weidman, *Organometallics* 3 (1984) 812.
- [7] S. F. T. Froom, M. Green, R. J. Mercer, K. R. Nagle, A. G. Orpen, S. Schwiegk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1666.
- [8] Siehe D. R. Senn, A. Wong, A. T. Patton, M. Marsi, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6096, zit. Lit.
- [9] Wichtige Studie: H. Werner, F. J. Garcia Alonso, H. Otto, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1565.
- [10] J. S. Drage, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* 5 (1986) 280.
- [11] M. A. Huffman, K. P. C. Vollhardt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] Siehe a) D. L. Davies, A. F. Dyke, A. Endesfelder, S. A. R. Knox, P. J. Naish, A. G. Orpen, D. Plaas, G. E. Taylor, *J. Organomet. Chem.* 198 (1980) C43; b) R. E. Colborn, D. L. Davies, A. F. Dyke, A. Endesfelder, S. A. R. Knox, A. G. Orpen, D. Plaas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2661; c) R. J. Mercer, M. Green, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 567.

7,7'-Bi(dispiro[2.0.2.1]heptylidene) – das perspirocyclopanierte Bicyclopropyliden**

Von Stephan Zöllner, Herwig Buchholz, Roland Boese, Rolf Gleiter und Armin de Meijere*

Professor Michael Hanack zum 60. Geburtstag gewidmet

Schon Bicyclopropyliden **1**^[1] ist ein ungewöhnliches tetra-substituiertes Alken^[2], das aufgrund seines hochliegenden HOMOs^[3] und seiner gespannten Doppelbindung^[4] gegenüber Elektrophilen besonders reaktiv ist^[5]. Vier bzw. acht Methylsubstituenten wie in **2** und **3** erniedrigen die π-Ionisierungssnergie^[6] und erhöhen damit die Nucleophilie, doch wirkungsvoller sind spiroanellierte Cyclopropanringe, wie das He(I)-Photoelektronenspektrum des 7-Cyclopropylidendispiro[2.0.2.1]heptans **4**^[7] belegt^[8]. Das Nonplusultra



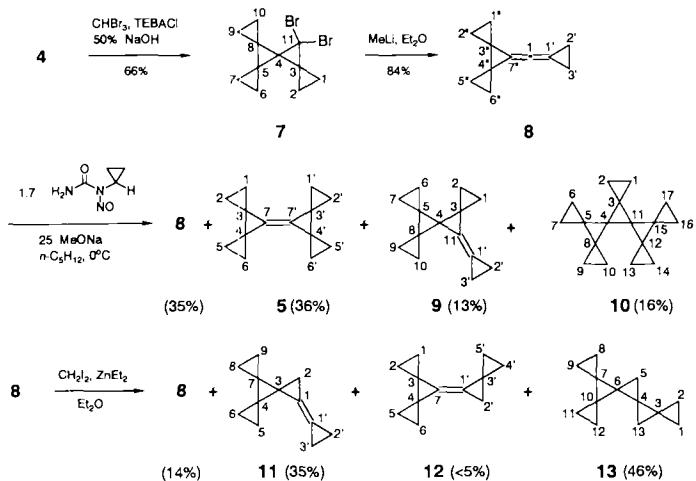
in dieser Reihe dürfte das perspirocyclopanierte Bicyclopropyliden **5** bieten. Auch wenn sich dies nicht vollständig in der Lage des π-HOMOs widerspiegeln sollte, könnte **5** in seiner Nucleophilie noch das früher von uns vorgestellte perspirocyclopanierte Bicyclobutyliden **6**^[9] übertreffen.

- [*] Prof. Dr. A. de Meijere*, Dr. S. Zöllner, Dipl.-Chem. H. Buchholz
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13
Dr. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH Essen
Prof. Dr. R. Gleiter
Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

[†] Neue Anschrift:
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, W-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Den Firmen Hoechst AG, Hüls AG und BASF AG danken wir für Chemikalienspenden. H. B. dankt der Hermann-Schlosser-Stiftung für ein Promotionsstipendium.

Von mehreren eingeschlagenen Wegen zu **5** führte schließlich einer zum Ziel (Schema 1). Ausgangsmaterial war das gut zugängliche **4**^[17], welches über das Dibromcarbenaddukt **7**^[10] (66 % Ausbeute nach Chromatographie) glatt das Cyclopropyliden(dispiro[2.0.2.1]heptylidene)methan **8**^[10] lieferte (84 %). Analog der ersten Synthese von [3]Rotan^[11] aus



Schema 1. TEBACl = Benzyltriethylammoniumchlorid.

Bicyclopropyliden **1** und Diazocyclopropan^[12] ergab die Behandlung von **8** mit in situ erzeugtem Diazocyclopropan neben dem vierfach spirocyclopropanierten [3]Rotan **10**^[10, 13, 14] (8 % Ausbeute, bezogen auf umgesetztes **8**) und 11-Cyclopropylidentetraspiro[2.0.0.2.0.2.0.1]undecan **9**^[10] (7 %) die Titelverbindung 7,7'-Bi(dispiro[2.0.2.1]heptylidene) **5**^[10] als Hauptprodukt (31 % Ausbeute, bezogen auf umgesetztes **8**). Entscheidend für einen ausreichenden Umsatz des Allens **8** (bis zu 65 %) war dabei, daß man eine relativ verdünnte Lösung von **8** in *n*-Pantan bei 0 °C mit 1.7 Äquiv. *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosoharnstoff^[15] und 25 Äquiv. festem Natriummethylalkoholat behandelte.

Die im Sinne der Bildung von **5** günstige Selektivität des Angriffs von Diazocyclopropan an der sterisch weniger ab-

Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten wichtiger neuer Verbindungen [10]. Mit einem Stern gekennzeichnete Signalzuordnungen sind nicht gesichert, ein Strich kennzeichnet ein negatives Signal im DEPT-¹³C-NMR-Spektrum.

5: weißer Feststoff, Fp = 115 °C (subl.); Raman (Pulver): $\tilde{\nu}$ = 1868 cm ⁻¹ (C=C), 1487, 1448, 1421, 1301, 1004, 956, 914, 887, 791, 620, 410; ¹ H-NMR (250 MHz, CDCl ₃): δ = 0.99, 1.01 (AA'BB', 16 H); ¹³ C-NMR (62.9 MHz, CDCl ₃ , zusätzlich DEPT): δ = 8.8 (–, C-1(2',2',5',6')), 16.1 (C _{quart} , C-3(3',4')), 115.0 (C _{quart} , C-7(7')). – 7: weißer Feststoff, Fp = 84 °C; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3070 cm ⁻¹ , 2994, 1499, 1436, 1419, 1216, 1138, 1115, 1044, 1002, 948, 913, 893, 766, 707; ¹ H-NMR (250 MHz, CDCl ₃): δ = 0.68 (m, 2 H), 0.76 (m, 2 H), 0.88 (m, 2 H), 1.12, 1.18 (AA'BB', 4 H), 1.43 (m, 2 H); ¹³ C-NMR (62.9 MHz, CDCl ₃ , zusätzlich DEPT): δ = 2.6 (–, C-6(9)*), 3.8 (–, C-7(10)), 9.3 (–, C-1(2)), 21.9 (C _{quart} , C-5(8)), 31.5 (C _{quart} , C-3), 32.9 (C _{quart} , C-4), 41.4 (C _{quart} , C-11). – 8: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3073 cm ⁻¹ , 2993, 2044 (C=C=C), 1415, 1146, 1044, 1000, 951, 885, 811, 758; ¹ H-NMR (250 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.77, 1.06 (AA'BB', 8 H), 1.33 (s, 4 H); ¹³ C-NMR (62.9 MHz, C ₆ D ₆ , zusätzlich DEPT): δ = 7.6 (–, C-2(3')), 8.2 (–, C-1'(2',5",6")), 21.3 (C _{quart} , C-3'(4')), 83.6 (C _{quart} , C-1'), 93.5 (C _{quart} , C-1'). – 9: ¹ H-NMR (250 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.60, 0.75 (AA'BB', 4 H), 0.94 (m, 4 H), 1.02, 1.21 (m, 8 H); ¹³ C-NMR (62.9 MHz, C ₆ D ₆ , zusätzlich DEPT): δ = 2.4 (–, C-2')*, 2.6 (–, C-3')*, 3.0 (–, C-1(2)), 5.1 (–, C-7(10))*, 6.3 (–, C-6(10))*, 15.9 (C _{quart} , C-3), 21.0 (C _{quart} , C-5(8)), 23.5 (C _{quart} , C-7), 104.5 (C _{quart} , C-1'), 119.1 (C _{quart} , C-11). – 10: Fp = 56–57 °C; ¹ H-NMR (250 MHz, CDCl ₃): δ = 0.47–0.56 (m, 4 H), 0.69–0.82 (m, 12 H), 0.70 (s, 4 H, 9-H ₂ , 10-H ₂); ¹³ C-NMR (62.9 MHz, CDCl ₃ , zusätzlich DEPT): δ = 1.3 (–, C-1(2)), 3.3 (–, C-6(9,14,16))*, 6.1 (–, C-7(10,13,17))*, 16.7 (C _{quart} , C-3), 17.8 (C _{quart} , C-5(8,12,15)), 25.9 (C _{quart} , C-4(11)).
--

geschirmten Doppelbindung von **8** wird bei der Simmons-Smith-Cyclopropanierung mit Diiodmethan/Diethylzink^[16] nicht beobachtet (Schema 1 unten). Das kleinere Reagens greift bevorzugt die offenbar aus Spannungsgründen reaktiver zentrale Doppelbindung an und liefert überwiegend **11** (35 %) sowie das Produkt der doppelten Cyclopropanierung **13**^[17] (46 %) neben wenig **12** (< 5 %).

Die Produkte **5**, **9** und **10** und die Hauptprodukte **11** und **13** der Carbenadditionen an **8** konnten durch Chromatographie an Kieselgel getrennt werden. **5** und **10** fielen jeweils nach Umkristallisieren aus Methanol in Kristallen an, die für Röntgenstrukturanalysen geeignet waren (Abb. 1)^[18].

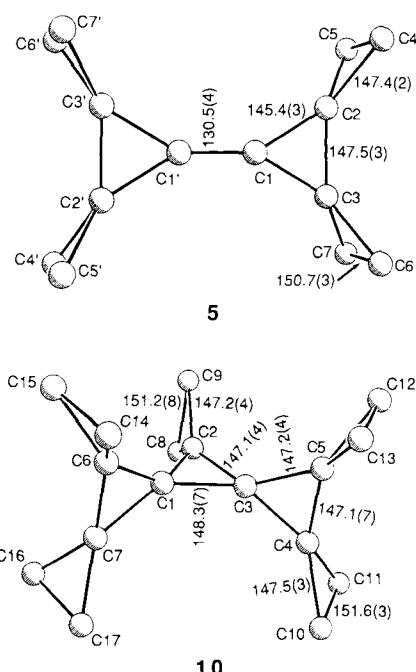
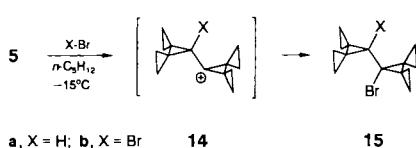


Abb. 1. Strukturen von **5** und **10** im Kristall. Die Bindungslängen [pm] sind jeweils über die *mmm*-Symmetrie gemittelt, für **10** zusätzlich über beide unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Die Numerierung stimmt nicht mit der in Tabelle 1 verwendeten systematischen Numerierung nach der IUPAC-Nomenklatur überein.

Auffälligste Strukturmerkmale von **5** und **10** sind die Längenunterschiede zwischen den proximalen und distalen Bindungen in den externen Cyclopropanringen, während die CC-Bindungen in den internen Cyclopropanringen sämtlich verkürzt sind^[19]. Beides ist eine Konsequenz der erhöhten Spannung und damit einhergehender Hybridisierungsänderungen^[20]. Die Doppelbindung in **5** ist mit 130.5(4) pm praktisch genauso lang wie die in Bicyclopropyliden **1** (130.4(8) pm^[4]). Demnach wird die Hybridisierung der zentralen C-Atome durch die vierfache Spiroanellierung kaum verändert^[20], und die elektronischen Eigenschaften der Doppelbindung werden vorwiegend von den vier α -Cyclopropangruppen bestimmt. Das Resultat ist eine Ionisierungsenergie, die mit 8.20 eV deutlich niedriger ist als die des Octamethylervates **3** mit IE_{i,v} = 8.35 eV^[6].

Im Unterschied zu Bicyclopropyliden **1**, das mit Brom^[21] und vielen anderen Elektrophilen^[5e] unter Umlagerung reagiert, liefert das perspirocyclopropanierte **5** mit Bromwasserstoff und Brom in *n*-Pantan bei –15 °C die unumgelagerten Produkte **15a** ($\geq 95\%$) bzw. **15b** ($\geq 95\%$, isoliert 71 %). Dies kann als Indiz dafür gelten, daß ein Cyclopropyl-Kation wie **14a, b** oder ein entsprechendes überbrücktes Kation ohne Ringöffnung überlebt. Im ¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz) des Dibromids **15b** beobachtet man bei Tempe-

raturen oberhalb + 50 °C zwei Signale für Methylenkohlenstoffatome, bei tiefen Temperaturen ($\leq -25^\circ\text{C}$) vier scharfe Signale. Demnach liegen von **15b** zwei Konformere neben-



einander im Gleichgewicht vor, deren Umwandlung ineinander durch eine für Bicyclopropylderivate^[22] ungewöhnlich hohe Rotationsbarriere ($\Delta G^\ddagger \approx 14.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, abgeschätzt aus der Koaleszenztemperatur) charakterisiert ist.

Eingegangen am 3. Juli 1991 [Z 4769]

CAS-Registry-Nummern:

4, 60538-43-4; **5**, 136504-44-4; **7**, 136504-45-5; **8**, 136504-46-6; **9**, 136504-47-7; **10**, 136504-48-8; **11**, 136504-49-9; **12**, 136504-50-2; **13**, 136504-51-3; **15a**, 136504-53-5; **15b**, 136504-52-4; CHBr₃, 15-25-2; CH₂I₂, 15-11-6; *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosoharnstoff, 10575-90-3.

- [1] a) P. LePerche, J.-M. Conia, *Tetrahedron Lett.* 1970, 1587; b) L. Fitjer, J.-M. Conia, *Angew. Chem.* 85 (1973) 347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 332; c) A. H. Schmitt, U. Schirmer, J.-M. Conia, *Chem. Ber.* 109 (1976) 2588; d) W. Weber, A. de Meijere, *Synth. Commun.* 16 (1986) 837.
- [2] a) R. C. Lord, C. J. Wurrey, *Spectrochim. Acta, Part A* 30 (1974) 915; b) F. Gerson, A. de Meijere, X.-Z. Qin, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1135.
- [3] R. Gleiter, R. Haider, J.-M. Conia, J.-P. Barnier, A. de Meijere, W. Weber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 130.
- [4] M. Traetteberg, A. Simon, E.-M. Peters, A. de Meijere, *J. Mol. Struct.* 118 (1984) 333.
- [5] a) W. Weber, U. Behrens, A. de Meijere, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1196; b) D. Kaufmann, A. de Meijere, *ibid.* 117 (1984) 3134; c) A. Hofland, H. Steinberg, T. J. de Boer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 104 (1985) 350; d) A. de Meijere, H. Wenck, F. Seyed-Mahdavi, H. G. Viehe, V. Gallez, I. Erden, *Tetrahedron* 42 (1986) 1291; e) A. de Meijere, I. Erden, W. Weber, D. Kaufmann, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 152.
- [6] F. Seyed-Mahdavi, R. Machinek, R. Gleiter, A. Flatow, M. Spiekermann, A. de Meijere, unpublizierte Ergebnisse; F. Seyed-Mahdavi, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg 1982.
- [7] L. Fitjer, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1035, 1047.
- [8] Mit $\text{IE}_{\text{v},\text{i}} = 8.50 \text{ eV}$ ist die π -Ionisierungsenergie von **4** um 0.1 eV niedriger als die von **2** ($\text{IE}_{\text{v},\text{i}} = 8.60 \text{ eV}$ [6]).
- [9] H. Wenck, A. de Meijere, F. Gerson, R. Gleiter, *Angew. Chem.* 98 (1986) 343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 335.
- [10] Alle neuen Verbindungen wurden mit spektroskopischen Methoden (¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, Raman, MS), Elementaranalyse und/oder Kristallstrukturanalyse vollständig charakterisiert.
- [11] L. Fitjer, J.-M. Conia, *Angew. Chem.* 85 (1973) 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 334.
- [12] W. Kirmse, H. Schütte, *Chem. Ber.* 109 (1968) 1674.
- [13] Systematischer Name: Heptaspiro[2.0.2.0.2.0.0.2.0.0]heptadecan. Für derartige ausschließlich aus spiroverknüpften Cyclopropanringen bestehende Kohlenwasserstoffe wurde der Trivialname [*n*]Triangulane vorgeschlagen: N. S. Zefirov, S. I. Kozhushkov, T. S. Kusnetsova, O. V. Kokoreva, K. A. Lukin, B. I. Ugrak, S. S. Tratch, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7702. **10** ist demnach ein [8]Triangulan mit C_{2v} -Symmetrie [14].
- [14] Über die Gewinnung des perspirocyclopropanierten Spiropentans, eines [6]Triangulans mit D_{2d} -Symmetrie, aus **4** und *in situ* erzeugtem Diazocyclopropan wird im Zusammenhang mit einer allgemeinen Strategie zur Darstellung von verzweigten [*n*]Triangulanten berichtet. Vgl. N. S. Zefirov, S. I. Kozhushkov, B. I. Ugrak, K. A. Lukin, O. V. Kokoreva, D. S. Yusif, Y. T. Struchkov, S. Zöllner, R. Boese, A. de Meijere, *J. Org. Chem.* 58 (1992), im Druck.
- [15] *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosoharnstoff wurde durch Nitrosierung von Cyclopropylharnstoff analog der Vorschrift für *N*-Nitroso-*N*-(*trans*-2-methylcyclopropyl)harnstoff gewonnen: W. Kirmse, H. Urbach, *Chem. Ber.* 105 (1972) 8.
- [16] Vgl. J. Furukawa, N. Kawabata, J. Nishimura, *Tetrahedron* 24 (1968) 53.
- [17] Das [6]Triangulan **13** wurde unabhängig auch auf anderem Wege gewonnen und dabei vollständig charakterisiert. Vgl. [14].
- [18] Strukturbestimmung von **5** und **10**: Diffraktometer Nicolet R 3m/V, $\lambda(\text{MoK}_\alpha)$. Graphitmonochromator, ω -Scan, $3^\circ < 2\theta < 45^\circ$, direkte Methoden (SHELXTL-PLUS). **5**: Kristalldimensionen: $0.24 \times 0.14 \times 0.03 \text{ mm}^3$, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 2$, $T = 210 \text{ K}$, Zelldimensionen

$a = 696.3(2)$, $b = 1013.4(3)$, $c = 819.1(2) \text{ pm}$, $\beta = 102.27(2)^\circ$, 612 unabhängige Intensitäten, davon 481 beobachtet ($F_0 \geq 4 \cdot \sigma(F)$), 68 Parameter zur Strukturverfeinerung mit Wasserstoffatomen als starre Gruppen, $R = 0.037$, $R_w = 0.038$. **10**: Kristalldimensionen: $0.20 \times 0.12 \times 0.09 \text{ mm}^3$, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 8$, $T = 190 \text{ K}$, Zelldimensionen $a = 1135.5(4)$, $b = 888.0(4)$, $c = 2751.5(10) \text{ pm}$, $\beta = 100.36(3)^\circ$, 3577 unabhängige Intensitäten, davon 1803 beobachtet ($F_0 \geq 4 \cdot \sigma(F)$), 308 Parameter zur Strukturverfeinerung mit Wasserstoffatomen als starre Gruppen, $R = 0.058$, $R_w = 0.052$. Niedrigere Meßtemperaturen führten bei **5** und **10** wegen reversibler Phasenumwandlungen zu Verschlechterung der Kristallqualität. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-320287 (für **5**) und CSD-320286 (für **10**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [19] Die gleichen Unterschiede in den Bindungslängen wurden für Spiropentan (vgl. R. Boese, D. Blaeser, K. Gomann, U. H. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1501), [3]Rotan (vgl. R. Boese, T. Miebach, A. de Meijere, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 1743) und für das perspirocyclopropanierte Spiropentan (vgl. [14]) beobachtet.
- [20] Vgl. M. Eckert-Maksic, S. Zöllner, L. Maksimovic, W. Göthling, R. Machinek, R. Boese, A. de Meijere, *Chem. Ber.* 124 (1991) 1591, zit. Lit.
- [21] L. Fitjer, unpublizierte Ergebnisse; persönliche Mitteilung an A. de Meijere, Mai 1991.
- [22] R. Stölevik, P. Bakken, *J. Mol. Struct.* 197 (1989) 137.

Das erste persistente β -Silyl-substituierte Vinyl-Kation **

Von Hans-Ullrich Siehl*, Frank-Peter Kaufmann, Yitzhak Apeloig, Viviana Braude, David Danovich, Armin Berndt und Nikolaos Stamatis

Professor Michael Hanack zum 60. Geburtstag gewidmet

Silyl-Gruppen können eine positive Ladung an einem zwei Bindungen entfernten Atom stabilisieren („ β -Silyl-Effekt“)^[1]. Gasphasen-Experimente^[2], Solvolyse-Untersuchungen^[3] und quantenmechanische Rechnungen^[4] zeigen, daß die Stabilisierung durch β -Silyl-Substituenten auf starke σ - π -Wechselwirkung, d. h. Hyperkonjugation, zurückzuführen ist. Die Stabilisierung durch eine β -SiR₃-Gruppe (relativ zu einem β -H) in sekundären Carbenium-Ionen beträgt ca. 18–22 kcal mol⁻¹.

Versuche, β -Silyl-substituierte Carbokationen in Lösung direkt nachzuweisen, waren bislang erfolglos^[5]. Erklärt wurde dies mit der im Vergleich zu Si-C-Bindungen größeren Bindungsenergie von Si-O- und Si-Hal-Bindungen, der leichten Bildung von Zwischenstufen mit fünffach koordiniertem Silicium und dem polaren Charakter der Si-C-Bindung (C $^{\delta-}$ -Si $^{\delta+}$). Aus diesen Gründen können auch die nur schwach nucleophilen Anionen in supersauren Lösungen Silicium leicht nucleophil angreifen, was dann zur Spaltung der Si-C-Bindung führt.

Wir berichten hier über den ersten erfolgreichen NMR-spektroskopischen Nachweis eines stabilen β -Silyl-substi-

[*] Priv.-Doz. Dr. H.-U. Siehl, Dipl.-Chem. F.-P. Kaufmann
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen

Prof. Dr. Y. Apeloig, V. Braude, D. Danovich
Department of Chemistry, Technion – Israel Institute of Technology
Haifa 32000 (Israel)

Prof. Dr. A. Berndt, N. Stamatis
Fachbereich Chemie der Universität Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie (Tübingen, Marburg), der Israel Academy of Sciences and Humanities und dem Henri Gutwirth Fund for the Promotion of Research (Technion) gefördert. D. D. dankt dem Center for the Absorption of Science, Ministry of Immigrant Absorption, State of Israel, für ein Stipendium.