

sich durch Koaleszenz der $^1\text{H-NMR}$ -Signale bei $\tau = 3.95$ und 3.80 bis 200°C (in Hexamethylphosphorsäuretriamid) nicht nachweisen lassen. Die (*1a*)-Lösung in Methanol gibt mit wässriger 0.1 N Natronlauge Farbumschläge von weinrot über grün nach rotbraun, die durch Zusatz entsprechender Mengen 0.1 N Salzsäure rückgängig zu machen sind. Vermutlich entsteht über die Stufe des Monoanions das Dianion, das als diamagnetischer Donor-Acceptor-Komplex oder – durch vollständigen Elektronenübergang – als doppeltes Semichinon-Radikal anion vorliegen kann.

Eingegangen am 2. Juli 1973 [Z 881]

- [1] Transanulare Wechselwirkungen bei [2.2]Phanen, 4. Mitteilung. – 3. Mitteilung: M. Haenel u. H. A. Staab, Chem. Ber. 106, 2203 (1973).
[2] H. A. Staab u. M. Haenel, Chem. Ber. 106, 2190 (1973); s. a. M. Haenel u. H. A. Staab, Tetrahedron Lett. 1970, 3585.

[3] Wir verwenden diesen Begriff wegen seiner Anschaulichkeit, obwohl er eine „contradiccio in adiecto“ enthält: Chinhydrone sind als dissoziationsfähige Komplexe aus chinoiden Acceptor- und benzoïden Donor-Molekülen definiert, während sich in (*1a*) und (*1b*) Donor und Acceptor innerhalb eines Moleküls befinden.

[4] D. J. Cram u. A. C. Day [vgl. J. Org. Chem. 31, 1227 (1966)] haben die Synthese dieser „exotic quinhydrones“ bereits vor längerer Zeit in Angriff genommen, aber offenbar nicht verwirklichen können.

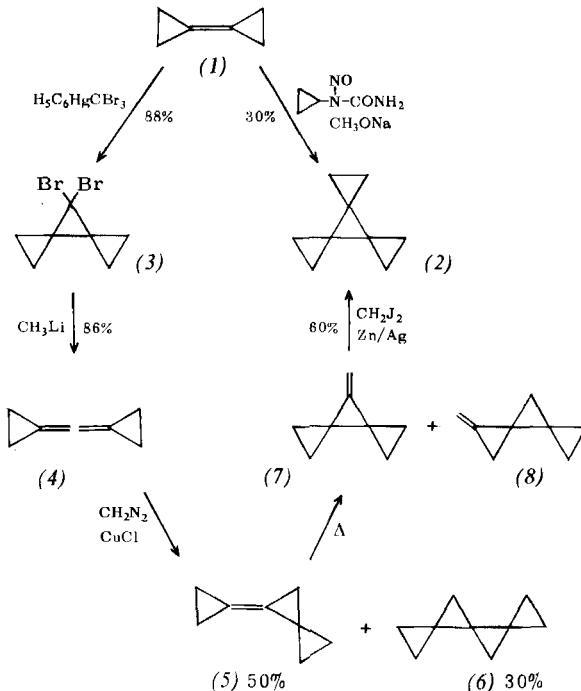
[5] F. Vögtle, Chem. Ind. (London) 1972, 346.

[6] Für diese Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten; $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren sowie andere spektroskopische Daten sind mit der vorgeschlagenen Struktur in Einklang.

[7] J. Bruhin u. W. Jenny, Tetrahedron Lett. 1973, 1215.

[8] Vgl. M. S. Kharash u. O. Reinmuth: Grignard Reactions of Nonmetallic Substances. Prentice Hall, New York 1954, S. 1013.

leicht als Hauptprodukt erhalten werden; als „offenkettiges“ Isomeres von (*2*) ist es besonders interessant. So erwarten wir von einer experimentellen Bestimmung der Gesamtspannungsenergien von (*2*) und (*6*) eine Bestätigung der aus $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und UV-spektroskopischen Daten abgeleiteten Folgerung^[11], daß (*2*) kein cyclisch delokalisiertes Elektronensystem besitzt.



Thermische Isomerisierung von Cyclopropyliden-spiropentan – ein ungewöhnlicher Weg zu Tricyclopropyliden ([3]-Rotan)^[**]

Von Lutz Fitjer und Jean-Marie Conia^[*]

Ausgehend von der Beobachtung, daß Bicyclopropylidene unter geeigneten Thermolysebedingungen selektiv zu Alkylen-spiropentanen isomerisiert werden können^[2,3], haben wir eine zweite Synthese für Tricyclopropylidenen ([3]-Rotan) (*2*)^[1] entwickelt, deren Schlüsselschritt die thermische Isomerisierung von Cyclopropyliden-spiropentan (*5*) ist.

Behandelte man Bicyclopropylidene (*1*)^[4] mit Phenylquecksilber-tribrommethan als Dibromcarbenquelle^[5], so erhielt man 7,7-Dibrom-dispiro[2.0.2.1]heptan (*3*) ($F_p = 71^\circ\text{C}$), das mit ätherischer Methylolithium-Lösung in 86% Ausbeute in das äußerst polymerisationsfreudige Dimethylcyclopropyliden-methan (*4*)^[6] überging.

Die anschließende CuCl-katalysierte Umsetzung von (*4*) mit Diazomethan^[7] wurde gaschromatographisch verfolgt und lieferte bei rechtzeitigem Abbruch der Cyclopropanierung bis zu 50% Cyclopropyliden-spiropentan (*5*). Das hierbei mit anfallende Trispido[2.0.0.2.1.1]nonan (*6*) konnte bei Verwendung eines Überschusses an Diazomethan

Die Thermolysen von (*5*) wurden bei 210°C und (zur Vermeidung von Dimerisierungen^[8]) bei 150–200 Torr in statischer Gasphase durchgeführt. Die Thermolysate wurden anschließend gaschromatographisch untersucht.

Nach 1 h enthielt das Thermolysat neben 5% unumgesetztem (*5*) ein Gemisch der Methylen-dispiro[2.0.2.1]heptane (*7*) und (*8*) (13:87) als alleinige Reaktionsprodukte. Nach 12 h war kein (*5*) mehr nachzuweisen, das Produktverhältnis (*7*) / (*8*) blieb unverändert. Reines (*8*) erwies sich unter den angegebenen Thermolysebedingungen als stabil.

Die abschließende Cyclopropanierung von 7-Methylen-dispiro[2.0.2.1]heptan (*7*) gelang bei Verwendung einer modifizierten Simmons-Smith-Reaktion^[9] und führte in 60% Ausbeute zu Tricyclopropylidenen ([3]-Rotan) (*2*), das durch Vergleich mit authentischem Material^[1] identifiziert wurde.

Die IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und UV-spektroskopischen Daten sowie die hochauflösten Massenspektren der neuen Verbindungen (*3*)–(*8*) sind mit den angegebenen Strukturen im Einklang.

Eingegangen am 18. Juni 1973 [Z 864]

[*] Dr. L. Fitjer [**] und Prof. Dr. J. M. Conia
Laboratoire des Carbocycles
Université de Paris-Sud
F-91 Orsay (Frankreich)

[**] Ständige Anschrift:
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[***] Etude des Rotanes VI. – V. Mitteilung: [1]. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch ein Forschungsstipendium (L. F.) unterstützt.

[1] L. Fitjer u. J. M. Conia, Angew. Chem. 85, 349 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 334 (1973).

[2] P. Le Perche u. J. M. Conia, Tetrahedron Lett. 1970, 1587.

[3] J. K. Crandall, D. R. Paulson u. C. A. Bunell, Tetrahedron Lett. 1969, 4217; D. R. Paulson, J. K. Crandall u. C. A. Bunell, J. Org. Chem. 35, 3708 (1970); W. E. Dolbier Jr., K. Akiba, M. Bertrand, A. Bézaguet u. M. Santelli, Chem. Commun. 1970, 717; W. R. Dolbier Jr., K. Akiba, J. M. Riemann, M. Bertrand u. A. Bézaguet, ibid. 1970, 718; W. R.

Dolbier Jr., K. Akiba, J. M. Riemann, C. A. Harmon, M. Bertrand, A. Bézaguet u. M. Santelli, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3933 (1971).

[4] L. Fitjer u. J. M. Conia, Angew. Chem. 85, 347 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 332 (1973).

[5] D. Seyferth u. R. L. Lambert Jr., J. Organometal. Chem. 16, 21 (1969); vgl. auch D. Seyferth, Accounts Chem. Res. 5, 65 (1972).

[6] Zur gaschromatographischen Isolierung wurde eine Glassäule ($3\text{ m} \times 1/4"$, 20% OV 210 auf Voraport, 100°C) verwendet. In Säulen mit Kupfermantel oder keramischem Trägermaterial zersetzte sich (4)

vollständig (vgl. auch P. S. Skell, L. D. Wescott Jr., J.-P. Goldstein u. R. R. Engel, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2829 (1965)).

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

[8] Thermolierte man (5) unter sonst gleichen Bedingungen in flüssiger Phase, so wurden Dimerisierungen zur Hauptreaktion. L. Fitjer u. J. M. Conia, noch unveröffentlicht.

[9] J. M. Denis, C. Girard u. J. M. Conia, Synthesis 1972, 549 (Zn/Ag-Paar, Aufarbeitung in Abänderung durch saure Hydrolyse). Ein Versuch, (2) durch CuCl-katalysierte Umsetzung von (7) mit Diazomethan [7] darzustellen, gelang nicht.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Konstitution nichtstöchiometrischer Verbindungen und fester Lösungen

Von J. S. Anderson^[*]

In den letzten Jahren wurde gefunden, daß zur Erklärung der Struktur nichtstöchiometrischer Festkörper die Begriffe der Punktfehlordnung, Leerstellen und Zwischengitteratome, allein nicht ausreichen: Die Grundstruktur wird in der Nähe einer Gitterstörstelle verändert, eine Punktfehlstelle etwa durch einen Fehlstellenkomplex ersetzt; alternativ kann durch kristallographische Scherung auch eine Lage von Gitterplätzen vollständig verschwinden (Versetzung).

Zur Bestimmung von Defektstrukturen hat sich die Neutronenbeugung als besonders geeignet erwiesen. Untersuchungen an festen Lösungen mit Anionen-Überschuß vom Fluorit-Typ zeigten, daß sie Defektkomplexe der Art enthalten, wie sie von Willis für U_4O_9 vorgeschlagen worden waren. Diese Komplexe sind aggregationsfähig und können größere Cluster bilden. Aus der Neutronenstreuung an Eisen(II)-oxid bei hoher Temperatur unter einem Gleichgewichts-Gasphasen-Puffer geht hervor, daß das Verhältnis Kation-Leerstellen/tetraedrische Kationen dem Koch-Cohen-Defektkomplex entspricht, wobei vier Kationen von dreizehn unbesetzten oktaedrischen Gitterplätzen umgeben sind. Bei variiertem Zusammensetzung und in einem weiten Temperaturbereich wird stets der gleiche Komplex gefunden. Auch solche Komplexe können sich wiederum vereinigen und so eine Nahordnung initiieren.

In anderen Strukturen (Rutil- und ReO_3 - sowie davon abgeleitete Strukturen) wird das Anionen/Kationen-Verhältnis dadurch verändert, daß eine Schicht von Anion-Gitterplätzen entlang kristallographischer Translationsflächen ausscheidet. Regelmäßig sich wiederholende „Gleitflächen“ erzeugen Familien homologer Verbindungen. Isolierte Gleitflächen eliminieren eine große Anzahl von Punktfehlstellen – Sauerstoff-Lücken oder Kationen auf Zwischengitterplätzen – und treten bereits bei sehr geringem Sauerstoff-Defizit auf. So beginnt schon in reduziertem Rutil der Zusammensetzung $\text{TiO}_{1.9986}$ ihre Aggregation zu Zwischenphasendomänen; die restliche Punktfehlstellenkonzentration ist niedriger als 10^{-4} . Die am stärksten reduzierten Zwischenphasen unterscheiden sich von den weniger reduzierten Phasen oder isolierten komplexen Defekten in der Orientierung der Gleitflächen. Für deren Drehung gibt es mechanistische Anhaltspunkte. Im Ti-O-System beispielsweise kommt es dazu im Zusammensetzungsbereich zwischen $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$ und $\text{Ti}_{16}\text{O}_{31}$, dem einzigen, in dem Redoxreaktionen ohne Hysterese ablaufen. In $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ gehen die Gleitflächen über einen weiten Zusammensetzungsbereich allmählich von der Orientierung (121) nach (132) über. Durch eine solche Rotation von Gleitflächen kann die Zusammensetzung eines Kristalls kontinuierlich variiert werden, ohne daß sich deren Anzahl dabei ändert, sondern lediglich ihre Orientierung bei nahezu konstantem Abstand. Eine derartige Phase hat in der Tat eine variable Zusammensetzung, sie bleibt jedoch in jedem Stadium durchaus geordnet. Experimentelle Belege sprechen dafür, daß die Beibehaltung der Planarität von Gleitebenen energetisch begünstigt ist. Gekrümmte oder anders verformte Gleitflächen wurden bisher elektronenmikroskopisch nur an wenigen Systemen beobachtet, bei welchen echtes inneres Gleichgewicht nur schwer zu erreichen ist.

[GDCh-Ortsverband Gießen, am 8. Mai 1973] [VB 371]

[*] Prof. Dr. J. S. Anderson
Inorganic Chemistry Laboratory
University of Oxford
South Parks Road, Oxford OX1 3QR (England)