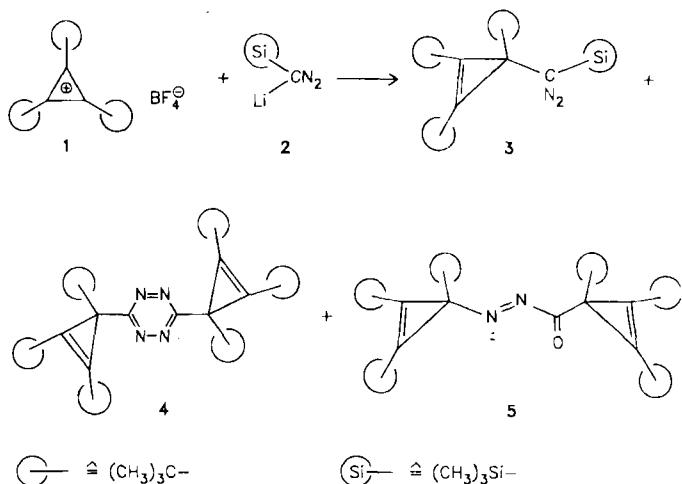


- stein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52028, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] D. Thoenes, E. Weiss, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3157; vgl. Besprechung von Organolithiumstrukturen: W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353.
- [9] Die unerwartete und im Vergleich zur höher symmetrischen *anti*-Anordnung ungünstigere *syn*-Geometrie könnte ihre Ursache in einem Dimer-Tetramer-Gleichgewicht haben (D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 308; R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *ibid.* 64 (1981) 2617). Die Geometrie von 1 im Kristall würde somit einem „halbierten“ Li-Tetraeder entsprechen.
- [10] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899, 4907; Lithium-Parametrisierung: W. Thiel, T. Clark, *QCPE-Programm*, Nr. 438.
- [11] C. Yu, G. C. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6533.
- [12] Natürliche Häufigkeit von ^6Li 7.4%, Vorteil gegenüber ^7Li (92.6%): ein sehr kleines Quadrupolmoment, lange Spin-Gitter-Relaxationszeiten (T_1); dies erst ermöglicht die Anwendung der HOESY-Pulsesequenz.
- [13] Alle NMR-Spektren wurden an einem JEOL-JNM-GX400-Spektrometer aufgenommen (^1H : 400 MHz). Spektroskopische Daten von 1-TMEDA ($[\text{D}_6]\text{THF}$, -70°C , $\delta_{\text{TMS}} = 0$, gelöste Kristalle): $^1\text{H-NMR}$ (α -H von $[\text{D}_6]\text{THF}$ als Referenz: $\delta = 3.58$; J [Hz]: 7.84 (d, 6, 2 H; H7, 11), 7.37 (s, 1 H; H5), 7.29 (dd, 6, 6, 2 H; H8, 10), 6.95 (t, 6, 1 H; H9), 6.29 (s, 1 H; H3), 6.20 (s, 1 H; H4), 2.20 (s, 4 H; CH_2), 2.01 (s, 12 H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (α -C von $[\text{D}_6]\text{THF}$ als Referenz: $\delta = 67.4$): 175.2 (C2), 148.1 (C6), 129.1 (C8, 10), 122.7 (C3), 122.1 (C9), 120.3 (C7, 11), 118.4 (C5), 111.2 (C4), 58.3 (CH_3), 46.3 (CH_3); $^6\text{Li-NMR}$ (1 M LiBr in $\text{THF}/[\text{D}_6]\text{THF}$ als Referenz, -70°C , $\delta = 0$): 1.00 (s, $\Delta_{1/2} = 2$ Hz); $^6\text{Li}-^1\text{H-HOESY}$: Sequenz [11]: $90^\circ(1\text{H})-t_1/2-180^\circ(6\text{Li})-t_1/2-90^\circ(1\text{H})$ -Mischzeit- $90^\circ(6\text{Li})-t_2/1\text{H-BB-Entkopplung-Wartezeit}$; 10 mm-Multikernsonde, 5 mm-Probenröhrchen; Datenmatrix $128(t_1) \times 512(t_2)$ Punkte; 42 Inkremente in t_1 mit 32 Pulsen pro Inkrement; Mischzeit 1.5 s, Wartezeit 7.0 s; Dauer eines 90° -Pulses: ^6Li 33 μs , ^1H 87 μs . Exponentielles Filter in t_2 ($BF = 0.8$ Hz), Gauss-Filter in t_1 ($GF = 100$ Hz, $BF = -90$ Hz).
- [14] Frühere Beobachtungen von $^6\text{Li}[^1\text{H}]$ -Kern-Overhauser-Effekten: F. W. Wehrli, *Org. Magn. Reson.* 11 (1978) 106.
- [15] G. W. H. Cheeseman, S. G. Greenberg, *J. Organomet. Chem.* 166 (1979) 139.

Hydroxy-Homocyclopropenylum-Ion^[1], das bereits bei Raumtemperatur eine Karussell-Umlagerung eingeht^[2]. Das zugehörige Cyclopropenylcarbinyl-Kation beschreibt den Übergangszustand dieses Prozesses. Fehlt im Ausgangsketon die *tert*-Butylgruppe am aliphatischen C-Atom des Dreirings, dann entspricht das mit Säure primär entstehende Cyclopropenylcarbinyl-System einem Energieminimum und kann daher direkt beobachtet werden^[3]. Wie verhält sich nun ein Dicycloprenylketon unter ähnlichen Bedingungen? Um diese Frage beantworten zu können, haben wir Bis(1,2,3-tri-*tert*-butyl-2-cyclopropenyl)keton 13, unseres Wissens das erste Dicycloprenylketon, synthetisiert und sein Verhalten bei der Protonierung NMR-spektroskopisch untersucht.

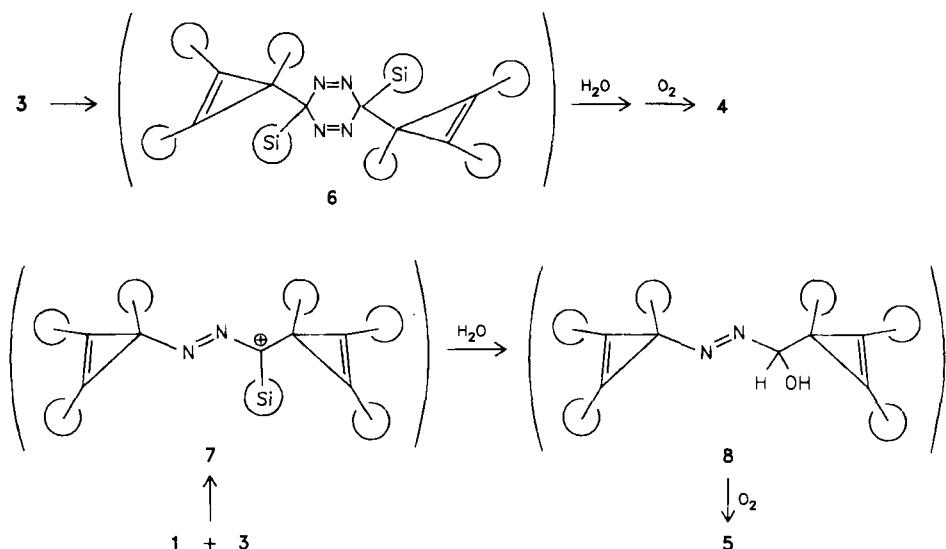


Tandem-Karussell-Umlagerung eines protonierten Dicycloprenylketons**

Von Günther Maier*, Ines Bauer, Dieter Born und Hans-Otto Kalinowski

Tert-butyl(*tri-tert*-butylcyclopropenyl)keton erfährt bei Protonierung eine Ringerweiterung zum entsprechenden

Der Weg zu 13 ist gespickt mit Besonderheiten: a) 1 reagiert mit lithiiertem Trimethylsilyldiazomethan 2 zum Cyclopropenyldiazen 3 (26%)^[4], Tetrazin 4 (neben wenig 1,4-Dihydro-Derivat von 4) und Acylium 5. Die



[*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. I. Bauer, cand. chem. D. Born,
Dr. H.-O. Kalinowski
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

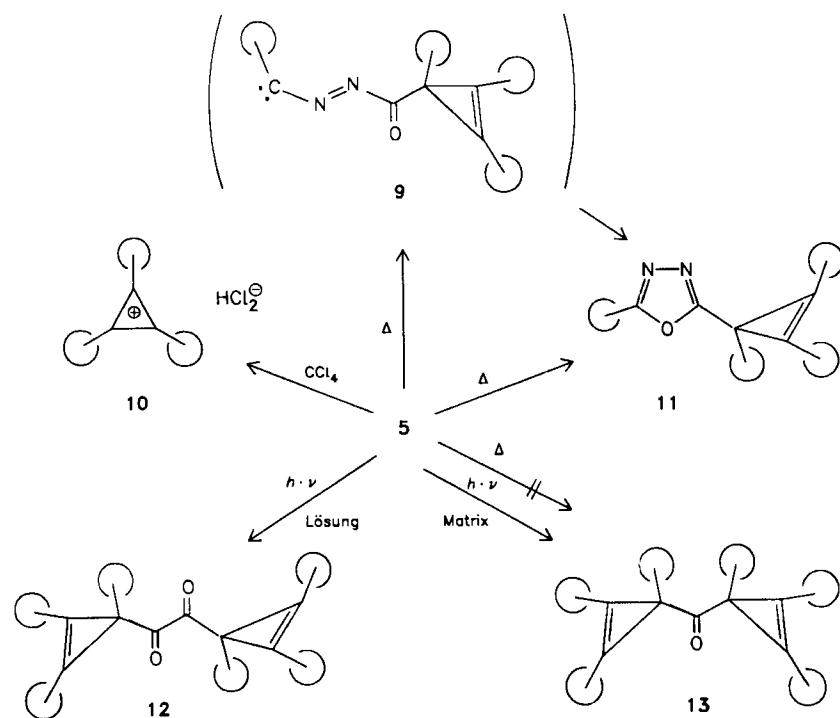
[**] Kleine Ringe, 61. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 60. Mitteilung: [3].

Dimerisierung von 3, die letztlich zu 4 führt, ist ungewöhnlich^[5]: Zunächst entsteht wahrscheinlich das Zwischenprodukt 6, das über Hydrolyse und anschließende Dehydrierung an Luft das Heteroaren 4 liefert. Die Bildung von 5 ist noch überraschender: Als erster Schritt ist der Angriff des endständigen N-Atoms von 3 auf das Kat-

ion 1 anzunehmen. Dabei resultiert 7, das durch Hydrolyse zu 8 und nachfolgende Oxidation mit Luftsauerstoff das Endprodukt 5 ergeben kann.

b) Auch 5, die potentielle Vorstufe für 13, zeigt unübliche Charakteristika: Beim Stehen einer Lösung von 5 in

trix bei -196°C aber bleibt dem gebildeten Acylradikal keine andere Wahl, als mit dem im gleichen Lösungsmittelkäfig entstandenen Cyclopropenyl-Radikal zu rekombinieren. In der Tat erzeugt man unter diesen Bedingungen das Keton 13.



Tetrachlormethan bilden sich schöne Kristalle des Hydrogendifchlorids **10**^[6]. Erhitzen von **5** führt nicht zur Stickstoff-Abspaltung (und damit auch nicht zu **13**), sondern zu einer Fragmentierung in Di-*tert*-butylacetylen und das Oxadiazol **11**. Die Spaltung beginnt demnach an der C1–C2-Bindung des N-gebundenen Cyclopropenrings. Eliminierung des Alkins liefert das Carben **9** (1,5-Dipol), das dann den Ring zu **11** schließt.

c) Das Photoverhalten von **5** ist gleichfalls nicht alltäglich: Belichtung bei Raumtemperatur (254 nm; Benzol, Cyclohexan oder Tetrahydrofuran (THF)) führt zu Gasentwicklung, doch man isoliert statt **13** das α -Diketon **12**, das durch Dimerisierung des gegenüber dem Cyclopropenyl-Radikal sterisch weniger gehinderten Acylradikals entsteht. Bei der Bestrahlung von **5** in einer organischen Ma-

Durch Protonierung von **13** mit Chlorwasserstoff und Anionenaustausch mit Silberhexafluoroantimonat erhält man ein stabiles Salz, dessen NMR-Spektren (^1H , ^{13}C) temperaturabhängig sind. Die Tieftemperatur-Spektren (Tabelle 1) belegen Struktur **15**. Die freie Rotation der *tert*-Butylgruppe am aliphatischen C-Atom des Dreirings ist aufgehoben, so daß man für die Methylgruppen zwei Signale im Verhältnis 2 : 1 beobachtet. Verfolgt man das ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz, CD_2Cl_2) während des Aufwärmens der Probe, so registriert man bei -53.5°C eine erste Koaleszenz ($\Delta\nu = 48 \text{ Hz}$, $\Delta G^+ = 44.7 \text{ kJ/mol}$) infolge der jetzt schnelleren Rotation der genannten *tert*-Butylgruppe, die bei -24.3°C ein einziges Signal bei $\delta = 0.94$ gibt. Weiteres Aufwärmen führt bei $+18.7^{\circ}\text{C}$ zu einer zweiten Koaleszenz ($\Delta\nu = 10 \text{ Hz}$, $\Delta G^+ = 63.9 \text{ kJ/mol}$), bei der die Si-

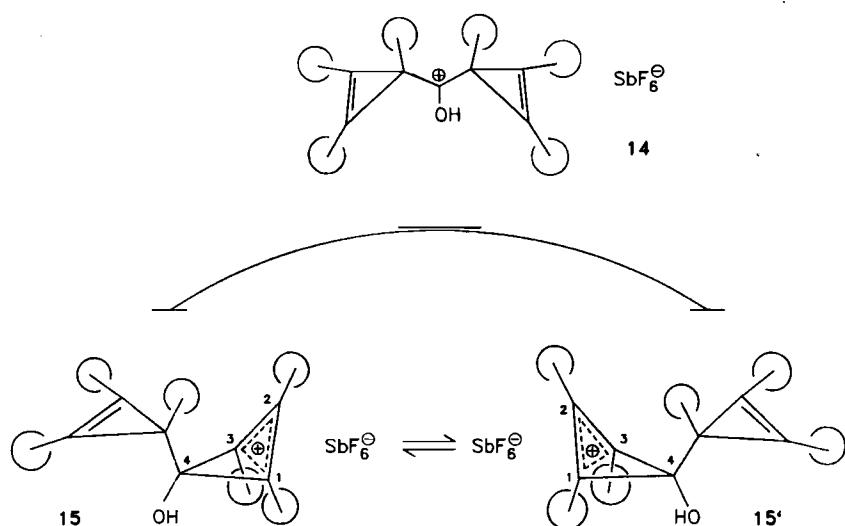


Tabelle 1. Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 4, 5, 10–13 und 15. NMR: δ -Werte relativ zu TMS. RT = Raumtemperatur. Korrekte Elementaranalysen aller Verbindungen.

Verbindung	Farbe, Fp [°C]	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [%]	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$
4	dunkelviolette Kristalle, 157	siehe Arbeitsvorschrift	11	1.20 (s, 36 H; <i>tBu</i>), 1.16 (s, 18 H; <i>tBu</i>) [b]	171.2 (C=N), 123.0 (C=C), 44.2 (s; Cyclopropen), 34.8 (s; <i>tBu</i>), 31.6 (s; <i>tBu</i>), 30.6 (q; <i>tBu</i>), 30.1 (q; <i>tBu</i>) [b]
5	orangerote Kristalle, 105	siehe Arbeitsvorschrift	25	1.24 (s, 18 H; <i>tBu</i>), 1.16 (s, 18 H; <i>tBu</i>), 1.15 (s, 9 H; <i>tBu</i>), 0.95 (s, 9 H; <i>tBu</i>) [c]	199.4 (C=O), 125.0 (C=C), 119.9 (C=C), 74.9 (s; Cyclopropen), 47.3 (s; Cyclopropen), 34.8 (s; <i>tBu</i>), 32.8 (s; <i>tBu</i>), 31.1 (s; <i>tBu</i>), 31.0 (s; <i>tBu</i>), 30.8 (q; <i>tBu</i>), 30.3 (q; <i>tBu</i>), 30.1 (q; <i>tBu</i>), 29.7 (q; <i>tBu</i>) [c]
10	farblose Kristalle, 165–170	2 d, RT, CCl_4	46	8.66 (s, 1 H; HCl^{g}), 1.65 (s, 27 H; <i>tBu</i>) [c]	180.7 (Ring), 35.5 (s; <i>tBu</i>), 28.5 (q; <i>tBu</i>) [b]
11	farblose Kristalle, 47	2 h, 130°C, in Substanz	96	1.36 (s, 9 H; <i>tBu</i>), 1.24 (s, 18 H; <i>tBu</i>), 1.13 (s, 9 H; <i>tBu</i>) [c]	171.0 (C=N), 170.6 (C=N), 120.6 (C=C), 36.7 (s; Cyclopropen), 33.8 (s; <i>tBu</i>), 32.0 (s; <i>tBu</i>), 31.1 (s; <i>tBu</i>), 30.3 (q; <i>tBu</i>), 29.3 (q; <i>tBu</i>), 28.2 (q; <i>tBu</i>) [c]
12	rote Kristalle, 174	Benzol, RT, 254 nm, 6 h, dünnschichtchromatographische Trennung	25	1.26 (s, 36 H; <i>tBu</i>), 1.02 (s, 18 H; <i>tBu</i>) [c]	205.7 (C=O), 120.9 (C=C), 50.0 (s; Cyclopropen), 34.1 (s; <i>tBu</i>), 31.5 (s; <i>tBu</i>), 30.5 (q; <i>tBu</i>), 30.4 (q; <i>tBu</i>) [c]
13	farblose Kristalle, 94	Rigisolve [a], –196°C, 254 nm, 15 h	21	1.27 (s, 36 H; <i>tBu</i>), 0.95 (s, 18 H; <i>tBu</i>) [b]	216.5 (C=O), 126.0 (C=C), 56.3 (s; Cyclopropen), 34.8 (s; <i>tBu</i>), 31.9 (q; <i>tBu</i>), 31.8 (s; <i>tBu</i>), 31.4 (q; <i>tBu</i>) [c]
15	gelbes Pulver, 114 (Zers.)	CH_2Cl_2 , –15°C, 5 min HCl, eindampfen, AgSbF_6 in THF, nochmals Lösungsmittel abziehen, Rückstand mit CH_2Cl_2 digieren	47	3.65 (s, 1 H; OH); 1.56 (s, 9 H; <i>tBu</i> an C2), 1.47 (s, 18 H; <i>tBu</i> an C1/3), 1.30 (s, 18 H; <i>tBu</i> an C=C), 1.03 (s, 6 H; 2CH ₃ von <i>tBu</i> an Cyclopropen), 0.58 (s, 3 H; 1CH ₃ von <i>tBu</i> an Cyclopropen) [d]	183.5 (C2), 164.9 (C1/3), 128.3 (C=C), 94.8 (C4), 55.1 (s; Cyclopropen), 37.7 (s; <i>tBu</i> an C1/3), 35.7 (s; <i>tBu</i> an C2), 34.4 (s; <i>tBu</i> an Cyclopropen), 31.3 (s; <i>tBu</i> an C=C), 30.7 (q; <i>tBu</i>), 30.0 (q; 2CH ₃ von <i>tBu</i> an Cyclopropen), 28.3 (q; 1CH ₃ von <i>tBu</i> an Cyclopropen) [e]

[a] 3,3-Dimethylbutan/n-Pentan = 8/3 (Merck). [b] CD_2Cl_2 . [c] CDCl_3 . [d] CD_2Cl_2 , –69.6°C. [e] CD_2Cl_2 , –60°C.

gnale der *tert*-Butylsubstituenten an C2 und C1/3 verschmelzen. Das heißt, daß bei dieser Temperatur die Karussell-Umlagerung im Homocyclopropenylium-Teil von 15 (C4 kreist um das Segment C1/2/3^[2]) genügend schnell abläuft. Demnach zeigt das Raumtemperatur-Spektrum von 15 für die *tert*-Butylgruppen nur drei breite Signale bei δ = 1.62, 1.53 und 1.04 im Verhältnis 3 : 2 : 1. Bei +42.5°C ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$; $\Delta\nu$ = 62 Hz, $\Delta G^+ = 64.4 \text{ kJ/mol}$) beobachtet man zum dritten Mal Koaleszenz. Dabei wird aus den drei Signalen ein einziges Signal. Bei +80°C^[7] ist nur ein relativ scharfes Signal für die *tert*-Butylgruppen bei δ = 1.5 zu sehen. Offenbar wird jetzt die positive Ladung im Sinne von 15 \rightleftharpoons 15' unter Verengung des Vier- und Erweiterung des Dreirings auch auf die andere Molekülhälfte übertragen. 15 geht über den symmetrischen Übergangszustand 14 eine Tandem-Karussell-Umlagerung ein, bei der das die Hydroxygruppe tragende C-Atom um sechs „äquivalente“ Ringpositionen herumwandert.

Arbeitsvorschrift

4/5: Zu einer Lösung von 2.73 g (24 mmol) (Trimethylsilyl)diazomethan in 250 mL wasserfreiem THF tropfte man bei –78°C 16.2 mL einer 1.64molaren Lösung von Methylolithium in Diethylether. Die nunmehr farblose Lösung wurde etwa 1/2 h gerührt und anschließend bei –78°C portionsweise mit 7.02 g (24 mmol) 1 versetzt. Nach 4 h ließ man die Temperatur langsam auf –10°C steigen und goß die Reaktionslösung unter heftigem Rühren auf ein Gemisch aus 600 mL gesättigter Kochsalzlösung und 300 mL Diethylether. Die organische Phase wurde zur Entfernung von THF mehrmals mit Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Ethers wurde das Produktgemisch an 400 g neutralem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III) bei –20°C mit Pentan/Ether (100:1) als Laufmittel getrennt. Dabei konnten vier Fraktionen eluiert werden: Diazoverbindung 3^[4], Tetrazin 4, Acyldiimid 5 und wenig (4%) Dihydro-Derivat von 4.

Eingegangen am 18. August,
ergänzte Fassung am 3. Oktober 1986 [Z 1905]

- [1] G. Maier, R. Emrich, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, M. Nixdorf, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2798.
- [2] G. Maier, R. Emrich, H.-O. Kalinowski, *Angew. Chem.* 97 (1985) 427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 429.
- [3] G. Maier, K. Euler, R. Emrich, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 3607.
- [4] G. Maier, K. A. Reuter, L. Franz, H. P. Reisenauer, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1845.
- [5] Von Diazoessigerester ist bekannt, daß er unter basischen Bedingungen in ähnlicher Weise dimerisiert (Übersicht: R. Huisgen, *Angew. Chem.* 67 (1955) 439). Dasselbe gilt für (Diazomethyl)diphenylphosphinoxid (W. Disteldorf, M. Regitz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1976, 225).
- [6] Dr. R. Boese (Essen) führt zur Zeit eine detaillierte Röntgen-Strukturanalyse von 10 durch, bei der es vor allem um die Struktur des Hydrogendifchlorid-Ions geht.
- [7] Bei dieser Temperatur ist die irreversible Zersetzung von 15 bereits nach 30 min vollständig. Deshalb war mit unseren apparativen Möglichkeiten eine Absicherung der Resultate durch parallel laufende ^{13}C -NMR-Messungen nicht möglich.

Divinylglyoxal und Methylvinylglyoxal**

Von Roland Kramme, Hans-Dieter Martin*, Bernhard Mayer und Ralf Weimann
Professor Edgar Heilbronner zum 65. Geburtstag gewidmet

Der Zusammenhang zwischen spektroskopischen und konformativen Eigenschaften bei 1,2-Diketonen ist Gegen-

[*] Prof. Dr. H.-D. Martin, Dipl.-Chem. R. Kramme, Dr. B. Mayer, Dipl.-Chem. R. Weimann
Institut für Organische Chemie I der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] Kleine und mittlere Ringe, 57. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. – 56. Mitteilung: M. Kummer, G. Martin, H.-D. Martin, *Angew. Chem.* 98 (1986) 995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1018.