

Reaktionen gekoppelter Dreiringe, X<sup>1)</sup>

## Synthese und Bildungsweise eines donorstabilisierten Dicyclopropenylioallyl-Kations

Robert Weiß\* und Hilmar Wolf

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 27. August 1979

Chlorbis(dimethylamino)cyclopropenylium-perchlorat (**5a**) zeigt beim Kupplungsversuch mit dem Lithiocyclopropenylium-System **6** ein völlig anderes Reaktionsverhalten als die sterisch gehinderten Bis(dialkylamino)cyclopropenylium-Systeme **5b**, **c**. Anstelle des erwarteten Triäfulvalen-Dikationsalzes **1a** bildet sich das donorstabilisierte Tricarbenium-Ion **12**. Aus MNDO-Modellrechnungen an dem Grundkörper **14** lassen sich erste Anhaltspunkte für den Mechanismus der zu diesem Triktion führenden Reaktionssequenz ableiten.

### Reactions of Linked Three-membered Rings, X<sup>1)</sup>

#### Synthesis and Mode of Formation of a Donor-Stabilized Dicyclopropenylioallyl Cation

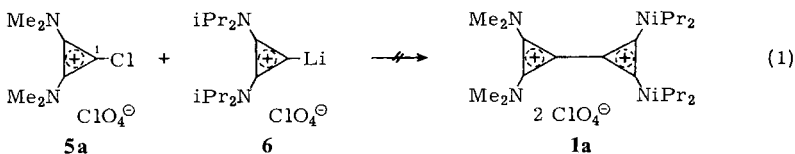
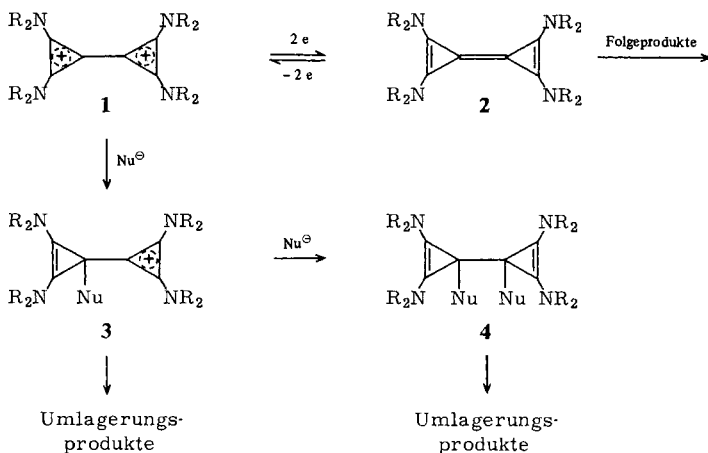
Attempted coupling of chlorobis(dimethylamino)cyclopropenylium perchlorate (**5a**) with the lithiocyclopropenylium system **6** takes a completely different course compared to the corresponding reaction of the sterically crowded analogues **5b**, **c**. A donor-stabilized tricarbenium ion **12** is formed in place of the expected triäfulvalene dication **1a**. MNDO-calculations on the model compound **14** allow preliminary conclusions to be made concerning the reaction mechanism.

Triäfulvalen-Dikationen **1**, über deren erstmalige Synthese kürzlich von drei Arbeitskreisen berichtet wurde<sup>1,2,3)</sup>, sind aus mehreren Gründen von aktuellem Interesse. So repräsentieren sie zum einen die ersten Vertreter der C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>2+</sup>-Reihe<sup>1)</sup> und stehen als solche in einer Redoxbeziehung<sup>2)</sup> zu den extrem elektronenreichen und bislang unbekanntem Triäfulvalensystemen **2** bzw. daraus abgeleiteten Folgesystemen innerhalb der C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Reihe. Zum anderen könnte die stufenweise Addition von Nucleophilen einen einfachen Zugang zu energiereichen Vertretern der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>- bzw. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Reihe (z. B. **3** und **4**) mit ihren vielfältigen Umlagerungsmöglichkeiten<sup>4,5)</sup> eröffnen.

Die Betrachtung von Molekülmodellen lehrt nun aber, daß bei allen bisher synthetisierten Triäfulvalen-Dikationen **1** die Annäherung von Nucleophilen an elektrophile Dreiringzentren durch die Kumulierung der durchweg länger-kettigen bzw. verzweigten Alkylreste<sup>1,2,3)</sup> (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) um die zentralen C-Atome massiv erschwert ist. Bezeichnenderweise fehlen in der Liste bekannter Systeme **1** dimethylamino-substituierte Vertreter, in denen die sterische Hinderung im Rahmen des bei **1** Möglichen minimiert wäre. Nachdem wir kürzlich einfache Synthesewege zu den bislang nicht bzw. nur schwierig zugänglichen Cyclopropenylium-Systemen **5a**<sup>6)</sup> bzw. **6**<sup>1)</sup> gefunden hatten, eröffnete sich die Möglichkeit, durch die Kupplungsreaktion (1) zum

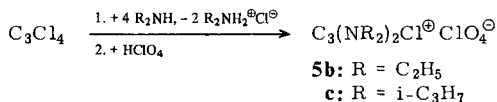
Dikationsalz **1a** zu gelangen. Dieses Triafulvalen-Dikationsalz sollte nucleophilem Angriff besser als alle anderen bisher bekannt gewordenen Systeme dieser Art zugänglich sein. Bei der Durchführung der Reaktion (1) wurde jedoch ein völlig neues Reaktionsmuster beobachtet, über das wir nachfolgend berichten.

Schema 1

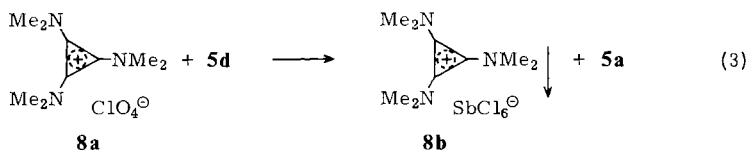
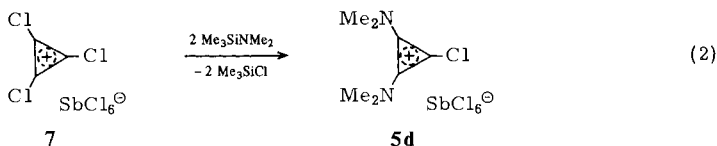


### Synthese von **5a**

Die Chlorbis(dialkylamino)cyclopropenyl-Systeme **5** werden normalerweise aus Tetrachlorcyclopropen und dem entsprechenden Amin erhalten<sup>7)</sup>.



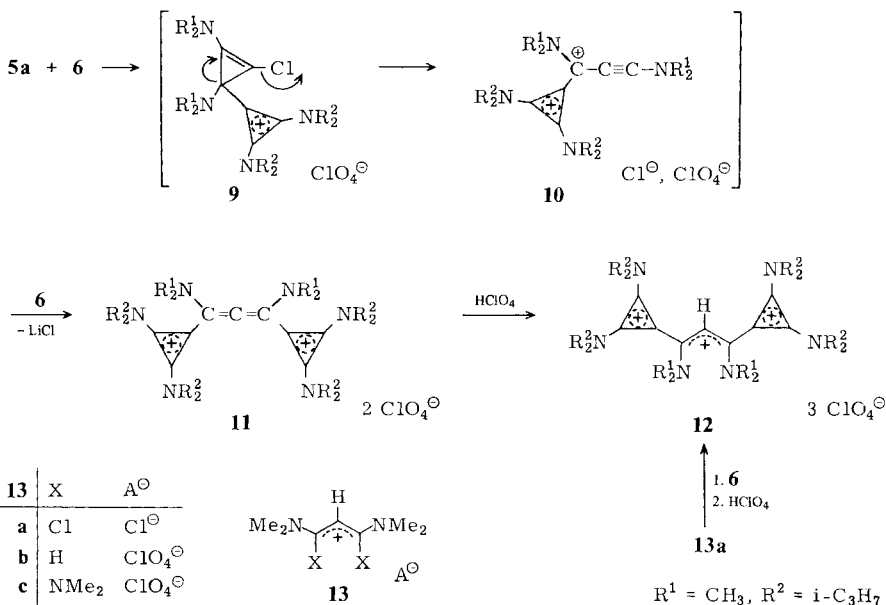
**5a** ist auf diesem Weg nicht zugänglich, da er auf solche Fälle beschränkt ist, wo sperrige Reste R die Trisaminierung verhindern. Eine kontrollierte Bisaminierung gelingt in diesem Fall jedoch gemäß (2)<sup>8)</sup>, wobei die Natur der dabei auftretenden Gegenionkontrolle in einem anderen Zusammenhang zu diskutieren sein wird<sup>9)</sup>. **5d** ist wegen seiner Schwerlöslichkeit und des oxidierenden SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>-Ions<sup>10)</sup> für die beabsichtigte Kupplungsreaktion (1) ungeeignet. Deshalb wird durch die nahezu quantitativ ablaufende Metathesisreaktion (3) **5d** in das in Dichlormethan gut lösliche Perchlorat **5a** übergeführt. Dieser Anionenaustausch wird durch die außerordentlich geringe Löslichkeit des tiefgelben Salzes **8b** ermöglicht<sup>9)</sup>.



### Kupplungsversuch

Bemerkenswerterweise wurde nun bei der Umsetzung von **5a** mit **6** anstelle des erwarteten Triäfulvalen-Dikationsalzes **1a** als einziges identifizierbares Reaktionsprodukt das neuartige trikationische Dicyclopropenylioallyl-System **12** erhalten (vgl. Schema 2).

Schema 2



**12** liegt nach Umfällen aus Acetonitril/Ether in Form zitronengelber, luftstabiler Nadeln vor, die eine bemerkenswerte thermische Stabilität besitzen. Die analytischen und spektroskopischen Daten von **12** entsprechen voll den Erwartungswerten. So sind die IR-Absorptionen bei 1895 (A') und 1580 cm<sup>-1</sup> (E') typisch für unsymmetrisch substituierte Cyclopropenylium-Verbindungen; die längstwellige UV-Absorption bei 396 nm sowie die damit verbundene Farbigekeit der Verbindung beweisen das Vorliegen eines

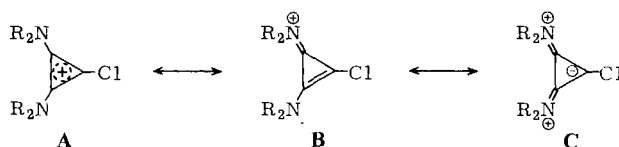
ausgedehnten konjugierten  $\pi$ -Systems. Aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergeben sich Hinweise auf die Ladungsverteilung in dem System. Trimethincyanine, wofür **12** ein spezielles Beispiel darstellt, tragen bekanntlich am  $\beta$ -C-Atom eine negative Partialladung<sup>11</sup>. Ein grobes Maß zur Abschätzung der Elektronendichte am  $\beta$ -C-Atom bietet der  $\delta$ -Wert für das Methinproton<sup>12</sup>, der mit 5.72 dem von **13b** vergleichbar ist ( $\delta = 5.82$ ). Der an letzterem System durchgeführte elektrophile H/D-Austausch ließ sich bei **12** jedoch nicht erreichen. Weiterhin zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die Dimethylaminogruppierungen bei einer Meßtemperatur von 30°C in  $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$  ein breites Singulett, das bei 23°C zu einem Dublett aufspaltet. Diese Aufspaltung entspricht einer gehinderten Rotation der Dimethylaminogruppen, die für Trimethincyanine charakteristisch ist<sup>13</sup>. Aus sterischen Gründen erscheint, wie auch anhand von Molekülmodellen festgestellt werden kann, die in Schema 2 angegebene Konfiguration für **12** wahrscheinlich. Diese Anordnung zeichnet sich gegenüber den Isomeren, die durch Rotation um die C-C-Allylbindungen erhältlich sind, durch die geringste räumliche Behinderung aus. Auch in diesem günstigsten Fall muß jedoch angenommen werden, daß das System nicht planar, sondern wie **13c** verdrillt ist<sup>14</sup>. Ein überzeugender Beweis für die Konstitution von **12** konnte mit der unabhängigen Synthese dieser Substanz aus dem Allylsystem **13a** und dem Carbenoid **6** erbracht werden. Dazu wurde **13a** bei  $-78^\circ\text{C}$  mit zwei Äquivalenten **6** umgesetzt. Die Daten der nach mehrmaligem Umfällen mit ca. 30% Endausbeute gewonnenen Substanz stimmen mit denen von **12** überein.

## Diskussion

Die Bildung von **12** dürfte so zu erklären sein, daß das Carbenoid **6** mit dem sterisch zugänglichen, methylsubstituierten Ion **5a** nicht nach bekanntem Muster unter Cl-Substitution an der C-1-Position reagiert, sondern daß der einleitende Angriff an der aminosubstituierten C-2-Position unter intermediärer Erzeugung der Cyclopropenyliocyclopropen-Zwischenstufe **9** erfolgt. Der Übergang von **9** in **10** kann als dreifachbindungsbildende Fragmentierung aufgefaßt werden, die durch eine Retrocarbenspaltung der Cyclopropeneinheit in **9** induziert wird. Wegen der schnellen Weiterreaktion mit **6** entzieht sich das Cyclopropenyliopropargyl-Dikationsalz **10** der direkten Beobachtung. Daß der Zweitangriff des Carbenoids **6** an **10** unter Bildung von **11** offensichtlich wesentlich schneller als der Primärangriff an **5a** erfolgt, ist plausibel, weil in letzterem Fall das hochgespannte und äußerst elektronenreiche Cyclopropen **9** durchlaufen werden muß<sup>15</sup>. Diese Reaktion erfolgt spezifisch an der Allenylstellung von **10**. Gegenüber dem ebenfalls denkbaren Angriff an der Propargylstellung<sup>16</sup> minimiert dieser Reaktionsablauf die sterischen Wechselwirkungen. Der in Schema 2 formulierte Mechanismus stützt sich u.a. darauf, daß konkrete Hinweise für das Auftreten des dikationischen Allens **11** vorliegen. So zeigt das unmittelbar nach der Umsetzung gewonnene Rohprodukt eine IR-Absorption bei  $2185\text{ cm}^{-1}$ , die nach der Umsetzung mit Perchlorsäure nicht mehr vorhanden ist. Offenbar ist das  $\beta$ -C-Atom des Allens aufgrund der Donorkapazität der Aminofunktionen und der Cyclopropenylioreste (bez. deren Donorvermögen vgl. Lit.<sup>17</sup>) stark basisch, so daß **11** leicht unter Protonenaufnahme in **12** übergeht. Versuche, **12** mit starken Basen (z. B. *n*-Butyllithium) durch Deprotonierung in **11** zu überführen, scheiterten, da unübersichtliche, unter Ringöffnung ablaufende Reaktionen stattfanden.

Wie im vorstehenden gezeigt wurde, verhält sich die methylsubstituierte Substanz **5a** gegenüber **6** grundsätzlich anders als die vergleichbaren Systeme **5b** und **c**. Zur Erklärung dieses veränderten Reaktionsverhaltens werden im folgenden bis(dialkylamino)-substituierte Cyclopropenylium-Verbindungen hinsichtlich ihrer Elektronenverteilung näher untersucht.

Die Beschreibung der Spezies **5** als aromatische  $2\pi$ -Systeme ist sicherlich stark vereinfacht und bringt nicht zum Ausdruck, daß **5** ein Vinamidiniumsystem<sup>18)</sup> beinhaltet (Grenzformen **B** und **C**).



Sowohl experimentelle Befunde wie auch Berechnungen zeigen, daß mit der Formulierung als Vinamidiniumsystem die tatsächlichen Verhältnisse besser erfaßt werden. So konnte bei dem 3-H-substituierten Bis(diisopropylamino)cyclopropenylium-perchlorat<sup>19)</sup> sowie der entsprechenden Dimethylaminoverbindung<sup>20)</sup> mit dem H/D-Austausch in  $[D_2]$ Schwefelsäure gezeigt werden, daß das C-3-Atom des  $C_3^+$ -Kerns einem elektrophilen Angriff zugänglich ist. Dies steht in Einklang mit dem Verhalten entsprechender offenkettiger Vinamidiniumsysteme, die, wie bereits erwähnt, am  $\beta$ -C-Atom eine negative Partialladung tragen und mit Elektrophilen umgesetzt werden können<sup>11)</sup>. Voraussetzung für die optimale Wechselwirkung der freien Elektronenpaare der Aminofunktionen mit dem  $2\pi$ -System des Dreiringes im Sinne einer Vinamidiniumresonanz ist naturgemäß die koplanare Einstellung der Aminogruppen bezüglich der Dreiringebene. Die Betrachtung von Molekülmodellen zeigt, daß lediglich für die dimethylaminosubstituierte Verbindung **5a** Koplanarität der Donorfunktionen angenommen werden darf, nicht hingegen für die homologen Kationen in **5b** und **c**, bei denen es zu starken Kontakten der Alkylreste kommt. Die Werte der  $^{13}C$ -NMR-Resonanz, die ein geeignetes Maß zur Abschätzung der Elektronendichte an den C-Atomen des Ringsystems darstellen<sup>17)</sup>, sind in Einklang mit dieser Annahme (Tab. 1).

Tab. 1.  $^{13}C$ -NMR-Werte der Systeme **5a** – **c** ( $CDCl_3$ ; TMS interner Standard)

	C-1	C-2/3
<b>5a</b>	91.7	135.0
<b>5b</b>	92.4	133.3
<b>5c</b>	93.4	132.2

Die Positivierung der aminosubstituierten C-Atome nimmt in Abhängigkeit von den Alkylresten in der Reihe Methyl, Ethyl, Isopropyl ab, während die der C-1-Position in gleicher Reihenfolge zunimmt, wie es aufgrund der in dieser Reihenfolge zunehmenden Verdrillung zu erwarten ist.

Zum besseren Verständnis der Konsequenzen für die elektronische Struktur und gegebenenfalls Reaktivität von **5b**, **c** im Vergleich zu **5a**, die durch die Verdrillung der

Aminogruppen hervorgerufen werden, wurden am Modellkation **14** MNDO-Berechnungen durchgeführt<sup>21)</sup>. Schema 3 zeigt die Ergebnisse für die Extremfälle der koplanaren und der um 90° verdrillten Einstellung der Donorfunktionen bezüglich der Dreireingebene.

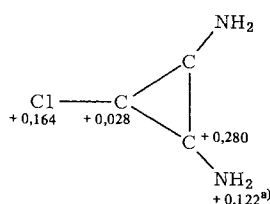
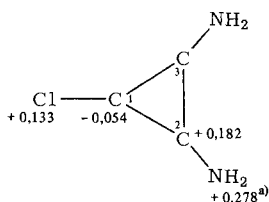
Schema 3

MNDO-Berechnungen für **14**

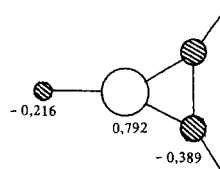
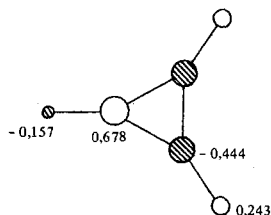
Rotationswinkel: 0°

90°

Ladungsverteilung:

a) Gesamtladung der NH<sub>2</sub>-Gruppe

Koeffizienten des LUMO:



Aus den Berechnungen geht erwartungsgemäß hervor, daß die koplanare Einstellung der Aminogruppen eine Negativierung der C-1-Position und eine vermehrte Übernahme der positiven Ladung durch die Donorgruppen zur Folge hat. Bei der Umsetzung mit Nucleophilen ist bei einer ladungskontrolliert ablaufenden Reaktion in beiden Fällen mit einem Angriff an den C-2/3-Positionen zu rechnen, während bei einer orbital-kontrollierten Reaktion die Koeffizienten des LUMO einen Angriff an der C-1-Position bevorzugt erscheinen lassen. Es besteht jedoch die Tendenz, daß sowohl bei Ladungs- als auch bei Orbitalkontrolle der Angriff an der C-2/3-Position in der planaren Form günstiger ist als in der orthogonalen; das Umgekehrte gilt für die C-1-Position.

Die Ergebnisse dieser Berechnung und die oben angeführten experimentellen Befunde lassen darauf schließen, daß bei der Reaktion von **5a** mit dem Carbenoid **6** ein thermodynamisch kontrollierter Reaktionsabschluß beobachtet wird. Bei **5b**, **c** ist dies nicht der Fall, weil dort die sperrigen Reste zum einen allein durch ihre sterische Ausdehnung eine Abschirmung der elektrophilen Zentren bewirken und zum anderen die

damit einhergehende Verdrillung der Aminofunktionen in der oben diskutierten Weise die kinetisch kontrollierte Reaktion an C-1 in den Vordergrund treten läßt.

Wie wir kürzlich auch mit der Synthese eines stabilen tetrakationischen Tricyclopropenyliocyclopropenylium-Systems zeigen konnten<sup>17)</sup>, sind donorstabilisierte Polycarbenium-Ionen existenzfähig. Bei dem stabilisierten Tricarbenium-Ion **12** sind Allyl-Kation- und Cyclopropenylium-Einheiten in einem Molekül enthalten. Dieses Prinzip der Verknüpfung positiv geladener C<sub>3</sub>-Einheiten erscheint uns geeignet zur Synthese ausgedehnter polykationischer Systeme, die aus donorstabilisierten Allyl-Kation- und/oder Cyclopropenylium-Bausteinen zusammengesetzt sind.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*. Den Herren Dr. T. Clark und Dr. J. Chandrasekhar danken wir für die Unterstützung bei den MNDO-Berechnungen.

## Experimenteller Teil

Verwendete Geräte: IR-Spektren: Beckman Accu Lab A3. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Jeol C 60-H (TMS interner Standard). – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Jeol PS 100 (TMS interner Standard). – UV-Spektren: Leitz Unicam SP 800. – Die Schmelzpunkte wurden in der Kapillare bestimmt und sind nicht korrigiert.

*1-Chlor-2,3-bis(dimethylamino)cyclopropenylium-hexachloroantimonat (5d)*: Zu einer Suspension von 3.0 g **7**<sup>22)</sup> (6.3 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird unter Rühren innerhalb von 15 min eine Lösung von 1.58 g (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (13.5 mmol) in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Die rotbraune Suspension wird 30 min gerührt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und 1 h im Ölvakuum bei Raumtemp. getrocknet. Das so erhaltene grüngelbliche Produkt wird aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 1.98 g (64%). Gelbe Nadeln, Schmp. 252 °C (Zers.). – IR (KBr): 1955, 1635, 1409, 1390 cm<sup>-1</sup>. – UV (Acetonitril): Nur Endabsorption. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 3.21 (d; 12H).

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Sb (493.9) Ber. C 17.00 H 2.43 N 5.67 Gef. C 17.15 H 2.39 N 5.34

*1-Chlor-2,3-bis(dimethylamino)cyclopropenylium-perchlorat (5a)*: 14.85 g **5d** (30 mmol) werden unter Erwärmen in 130 ml Acetonitril gelöst und unter Rühren mit 8.02 g **8a** (30 mmol) in 20 ml Acetonitril versetzt. Nach 1 d Stehenlassen bei Raumtemp. wird vom ausgefallenen **8b** abfiltriert, die Lösung auf ca. 1/3 des ursprünglichen Volumens eingeeengt, auf –20 °C abgekühlt und erneut filtriert. Dann wird mit Ether versetzt und das ausgefallene Salz mehrmals aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether umgefällt. Ausb. 5.98 g (77%). Farblose Kristalle, Schmp. 149–150 °C. – IR (KBr): 1960, 1640, 1410, 1390 cm<sup>-1</sup>. – UV (Acetonitril): λ<sub>max</sub> = 230 nm (lg ε = 3.94). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.36 (d; 12H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 91.7 (s; C-1), 135.0 (s; C-2).

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (259.1) Ber. C 32.45 H 4.67 N 10.81 Gef. C 32.29 H 4.63 N 10.41

*1,3-Bis[2,3-bis(diisopropylamino)cyclopropenylo]-1,3-bis(dimethylamino)allyl-trisperchlorat (12)*: Eine Lösung von 742 mg **5c**<sup>7)</sup> (2 mmol) in 30 ml absol. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird in einer Aceton-Trockeneismischung auf –78 °C gekühlt und tropfenweise mit 128 mg n-Butyllithium (2 mmol), gelöst in n-Hexan, versetzt. Es entsteht eine homogene gelbe Lösung von **6**, zu der langsam 259 mg **5a** (1 mmol) bei –78 °C gegeben werden. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Acetonitril extrahiert. Die so erhaltene Lösung wird mit 0.2 ml 11.6 M HClO<sub>4</sub> versetzt, anschließend über Calciumchlorid getrocknet und dann mit Ether bis zur ersten Trübung versetzt. Beim Abkühlen fallen gelbe Kristalle. Ausb. 430 mg (47.9%). Zitronengelbe Nadeln, Schmp. 223 °C (Zers.). – IR (KBr): 1895, 1580, 1530,

1395  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}} = 396 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 4.54$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 5.72$  (s; 1H), 4.07 (mc; 8H), 3.45 (s; 12H), 1.35 (dd;  $J = 7.2 \text{ Hz}$ ; 48H).

$\text{C}_{37}\text{H}_{69}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{O}_{12}$  (896.4) Ber. C 49.58 H 7.76 Cl 11.87 N 9.38  
Gef. C 49.63 H 7.68 Cl 11.69 N 9.65

*Unabhängige Synthese von 12:* Zu einer nach obiger Vorschrift dargestellten Lösung von 685 mg **6** (2 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren eine Lösung von 231.5 mg **13a**<sup>23</sup> (1 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Acetonitril aufgenommen und mit einigen Tropfen 11.6 M  $\text{HClO}_4$  versetzt. Anschließend wird über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und Ether bis zur ersten Trübung zugegeben. Das bei der Abkühlung ausgefallene Produkt wird mehrmals aus Acetonitril/Ether umgefällt. Ausb. 278 mg (31%). Die Daten der so erhaltenen Substanz stimmen mit denen von **12** überein.

## Literatur

- 1) IX. Mitteil.: R. Weiß, C. Priesner und H. Wolf, *Angew. Chem.* **90**, 486 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 446 (1978).
- 2) Z. Yoshida, H. Konishi, S. Sawada und H. Ogoshi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 850.
- 3) R. Gompper und E. Bartmann, *Angew. Chem.* **90**, 490 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 456 (1978).
- 4) R. Weiß und S. Andrae, *Angew. Chem.* **86**, 276 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 271 (1974).
- 5) <sup>5a</sup>) R. Weiß und C. Schlierf, *Angew. Chem.* **83**, 887 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 811 (1971). – <sup>5b</sup>) R. Weiß und S. Andrae, *Angew. Chem.* **85**, 145 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 150 (1973). – <sup>5c</sup>) R. Weiß und S. Andrae, *Angew. Chem.* **85**, 147 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 152 (1973). – <sup>5d</sup>) R. Weiß und H. Kölbl, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3222 (1975). – <sup>5e</sup>) R. Weiß und H. Kölbl, ebenda **97**, 3224 (1975).
- 6) H. Wolf, Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg 1978.
- 7) Z. Yoshida und Y. Tawara, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2573 (1971).
- 8) R. Weiß, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.
- 9) R. Weiß, G. Huttner und U. Schubert, in Vorbereitung.
- 10) Das lithiierte System **6** wird durch Oxidationsmittel in das Triäfulvalen-Dikation **1** übergeführt (vgl. Lit.<sup>1)</sup>).
- 11) G. Scheibe in *Optische Anregung organischer Systeme*, S. 109, Verlag Chemie, Weinheim 1966, und dort zit. Lit.
- 12) D. Lach, Dissertation, Univ. München 1972, S. 36.
- 13) G. Scheibe, C. Jutz, W. Seiffert und D. Grosse, *Angew. Chem.* **76**, 270 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 306 (1964).
- 14) E. Oeser, *Chem. Ber.* **107**, 627 (1974).
- 15) Bis(dialkylamino)-substituierte Cyclopropene sind bisher nicht bekannt.
- 16) D. Mirejovski, W. Drenth und F. B. Duijneveldt, *J. Org. Chem.* **43**, 763 (1978).
- 17) R. Weiß, M. Heriel und H. Wolf, *Angew. Chem.* **91**, 506 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 473 (1979).
- 18) D. Lloyd und H. McNab, *Angew. Chem.* **88**, 496 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 459 (1976).
- 19) R. Weiß und C. Priesner, *Angew. Chem.* **90**, 484 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 444 (1978).
- 20) R. Weiß und H. Wolf, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 21) M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899, 4907 (1977); M. J. S. Dewar, M. L. McKee und H. S. Rzepa, ebenda **100**, 3607 (1978).
- 22) S. W. Tobey und R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1459 (1964).
- 23) Z. Janousek und H. G. Viehe, *Angew. Chem.* **83**, 615 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 574 (1971).