

- [54] A. J. Deeming, S. Hasso, M. Underhill, A. J. Canty, B. F. G. Johnson, W. Jackson, J. Lewis, T. W. Matheson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 807; A. J. Deeming, M. Underhill, J. Organomet. Chem. 42, C60 (1972); J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 277.  
 [55] V. W. Day, R. O. Day, J. S. Kristoff, F. J. Hirsekorn, E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 97, 2571 (1975).  
 [56] G. W. Parshall, Acc. Chem. Res. 3, 139 (1970); 8, 113 (1975).

- [57] D. E. Webster, Adv. Organomet. Chem. 15, 147 (1977).  
 [58] P. C. Stair, G. A. Somorjai, noch unveröffentlicht.  
 [59] A. J. Deeming, M. Underhill, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 1415; J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis, T. W. Matheson, J. Organomet. Chem. 97, C 16 (1975).  
 [60] R. B. Calvert, J. R. Shapley, J. Am. Chem. Soc. 99, 5225 (1977).

## Spirokonjugation

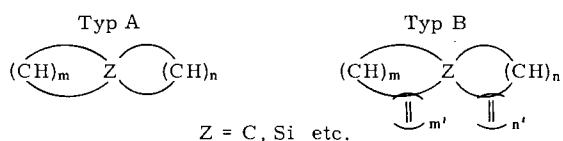
Von Heinz Dürr und Rolf Gleiter<sup>[\*]</sup>

Professor Georg Wittig gewidmet

Spiroverbindungen mit senkrecht zueinander angeordneten  $\pi$ -Elektronensystemen („Spiro-polyene“) weisen eine neue Art der Homokonjugation auf, die als Spirokonjugation bezeichnet wird. Spiro-polyene sind z. B. durch Cycloaddition, durch Eliminierung von Distickstoff aus 1,2-Diazaspiro-polyenen und durch Cyclisierung von Carbeniumionen oder Carbanionen gut zugänglich. Die Größe des Effektes, den die Spirokonjugation bewirkt, wird durch Modellrechnungen abgeschätzt. Der Nachweis gelingt u. a. durch Vergleich der Elektronen- und Photoelektronenspektren von Spiro-polyenen und analogen Verbindungen, die nicht die Möglichkeit zu dieser Wechselwirkung haben.

### 1. Einleitung

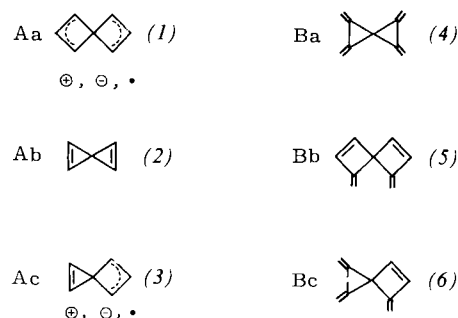
Die Verknüpfung zweier cyclischer Systeme über ein Zentralatom Z (Z = C, Si usw.) ergibt Spiroverbindungen. Enthalten beide Ringe  $\pi$ -Elektronensysteme, so bezeichnen wir die Verbindungen, um die komplexe systematische Nomenklatur zu vermeiden, als *Spiro-polyene* oder *Spirene*. Spiro-polyene lassen sich im Prinzip in zwei große Gruppen, A und B, gliedern. In Spiro-polyenen vom Typ A liegen nur endocyclische Doppelbindungen vor, während Moleküle vom Typ B auch exocyclische Doppelbindungen aufweisen. Die CH-Gruppierungen können durch Heteroatome ersetzt sein.



B: m = gerade, n = gerade m' = gerade oder ungerade n' = gerade oder ungerade	
Aa: m, n = ungerade (3, 5, 7)	Ba: m = n = 0, m', n' = 2, 3, 4
Ab: m, n = gerade (2, 4, 6)	Bb: m, n = 2, 4, 6, 8, m', n' = 1, 2, 3
Ac: m = gerade (2, 4, 6, 8) n = ungerade (3, 5, 7)	Bc: m = 0, n = 2, 4, 6, m' = 2, 3, 4, n' = 1, 2, 3, 4

Spiro-polyene weisen infolge ihrer senkrecht zueinander angeordneten  $\pi$ -Elektronensysteme eine neue Art der Homokonjugation auf, die als *Spirokonjugation*<sup>[1-5]</sup> bezeichnet worden ist.

[\*] Prof. Dr. H. Dürr  
 Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität  
 D-6600 Saarbrücken  
 Prof. Dr. R. Gleiter  
 Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
 D-6100 Darmstadt



Die Spirokonjugation sollte mit den bekannten physikalischen Meßmethoden nachweisbar sein und sich auch in der Reaktivität der Verbindungen spiegeln. Eine Ausnahme machen Verbindungen vom Typ Ac, da hier der Effekt nur an Ionen oder Radikalen beobachtbar ist.

Neben diesen theoretischen Aspekten haben Spiro-polyene technisches Interesse gefunden. Hetero-spirene vom Typ A sind photochrome Systeme, die eine reversible photochemische (oder auch säurekatalysierte) Ringöffnung eingehen können. Sie sind daher auf ihre Verwertbarkeit für die silberfreie Photographie sowie als Informationsspeicher in Daten-Display-Systemen untersucht worden<sup>[6]</sup>.

In der Natur sind Spiro-polyene bis jetzt nur in teilweise hydrierter Form gefunden worden; einige davon werden als Pharmaka verwendet (z. B. Griseofulvin)<sup>[7]</sup>.

In diesem Übersichtsaufsatz sind nur voll konjugierte Spiro-polyene vom Typ A und B berücksichtigt worden (Literatur über teilweise gesättigte Systeme siehe<sup>[8,9]</sup>).

### 2. Synthesen von Spiro-polyenen

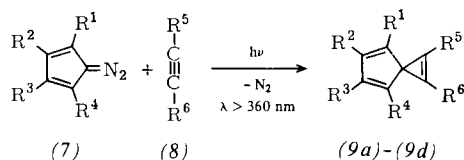
#### 2.1. Cycloaddition

Spiroverbindungen können im Prinzip auf sehr einfache Weise synthetisiert werden. Als allgemeines Reaktionsprinzip

bietet sich die [1+2]-Cycloaddition geeigneter Vorstufen (Cycloalkenylidene) an Alkine oder Benzol-Derivate an. Auf diese Weise sind zugänglich: Spiro[2,4]heptatriene (9), Spiro[2,5]octatrienone (11), Spiro[4,6]undecapentaene (16), Spiro[4,8]tridecahexaene (18) und dibenzoanellierte Spiro[5,8]tetradecahexaenone (20). Manche Hetero-spiropolyene werden ebenfalls durch Cycloaddition erhalten.

### 2.1.1. [1+2]-Cycloadditionen von Cycloalkenylidenen

Durch Photolyse von Diazo-cyclopolyenen (7) entstehen Cycloalkenylidene (cyclische Carbene), die sich in einer intermolekularen [1+2]-Cycloaddition z. B. an Alkine (8) addieren können. Auf diese Weise lassen sich in mittleren bis guten Ausbeuten die Spiro[2,4]heptatriene (9) synthetisieren<sup>[10-13]</sup>.

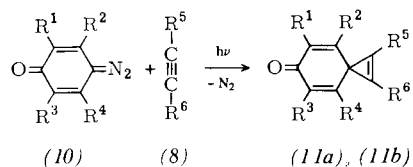


	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Ausb. [%]
a	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	47
b	Cl	Cl	Cl	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	22
c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—CH=CH—	—CH=CH—	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	26
d	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	40 [10]

Substituierte Diazo-cyclopentadiene (7) müssen mit langwelligem UV-Licht ( $\lambda > 360 \text{ nm}$ ) zerlegt werden, da sonst photochemische Sekundärreaktionen der Produkte (9) ablaufen können<sup>[11-13]</sup>.

Ein verwandtes Hetero-spiropolyen, 2,3-Diphenylspiro[cyclopropen-1,1'-phthalan]-3'-on, wurde durch Photolyse von Benzocyclobutendion in Tolan erhalten. Hierbei geht 3-Oxophthalan-1-yliden die [1+2]-Cycloaddition ein<sup>[14]</sup>.

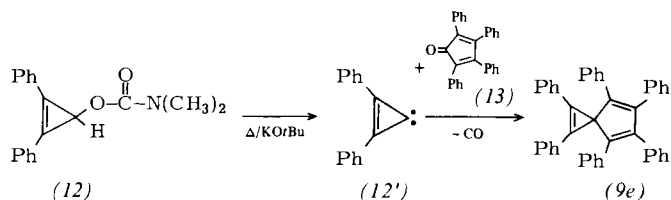
In gleicher Weise reagiert das aus dem *p*-Chinon-Derivat (10) erzeugte cyclische Carben mit Alkinen (8) zu Spiro[2,5]octatrien-6-onen (11)<sup>[15, 16]</sup>.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Ausb. [%]
a	<i>t</i> -Bu	H	H	<i>t</i> -Bu	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	61 [15]
b	—CH=CH—	—CH=CH—	—CH=CH—	—CH=CH—	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	32 [16]

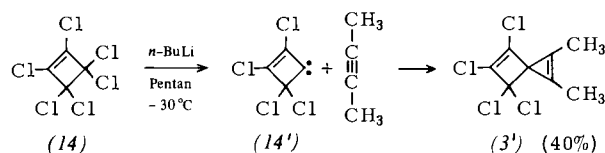
Die schwermetallkatalysierte Thermolyse von Tetrachlor-diazo-cyclopentadien (7b) in Alkinen führt in mittleren Ausbeuten zu den Spiro[2,4]heptatrienen (9)<sup>[17a]</sup>. Weitere Beispiele für diese Reaktion sind nicht bekannt.

Eine interessante Route über eine Cycloaddition von Diphenylcyclopropenyliden (12') an Tetracyclon (13) unter gleichzeitiger C=O-Eliminierung eröffnet ebenfalls einen Zugang zum Spiro[2,4]heptatrien-System (9)<sup>[17b]</sup>.



Versuche zur analogen Synthese des Spiro[2,6]nonatetraen-Systems (33) (siehe Abschnitt 2.2) blieben ohne Erfolg<sup>[18]</sup>.

Die Cycloaddition einer carbenoiden Zwischenstufe ist bei der Behandlung von Hexachlor-cyclobuten (14) mit *n*-Butyllithium beobachtet worden. Das intermediär auftretende Tetrachlor-cyclobutenyliden (14') ergibt durch [1+2]-Cycloaddition mit 2-Butin 4,5,6,6-Tetrachlor-1,2-dimethylspiro[2,3]hexa-1,4-dien<sup>[25]</sup>.

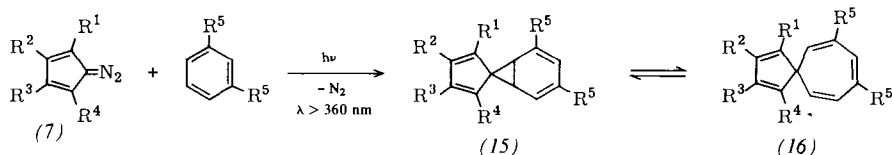


**[1+2]-Cycloaddition und Valenzisomerisierung:** Cycloalkenylidene können – entsprechend der Reaktion mit Alkinen – mit Benzol oder Benzol-Derivaten unter [1+2]-Cycloaddition reagieren. Dabei entsteht zunächst ein Spiro-norcaradien (15), das in einer thermischen disrotatorischen Ringöffnung Spiro[4,6]undecapentaene (16) ergibt<sup>[19]</sup>. Die Lage des Gleichgewichts zwischen (15) und (16) hängt von den Substituenten ab<sup>[19]</sup> (vgl. [22, 23]).

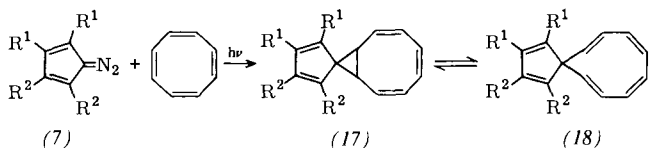
Die Übertragung dieser Synthese auf größere Ringsysteme durch Cycloaddition von Cyclopentadienylidenen an Cyclooctatetraen führt nicht zu Spiro[4,8]tridecahexaenen (18), sondern nur zu ihren Valenzisomeren (17). Das NMR-Spektrum des Dibenzo-Derivats (42% Ausbeute) weist jedoch bei höheren Temperaturen auf ein Gleichgewicht zwischen den valenzisomeren Formen (17) und (18) hin.

Analog ergibt Diazo-anthron (10b) mit Cyclooctatetraen die Verbindung (19), die im Gleichgewicht mit dem Spiro[5,8]tetradecahexaen (20) vorliegt<sup>[21, 24]</sup>.

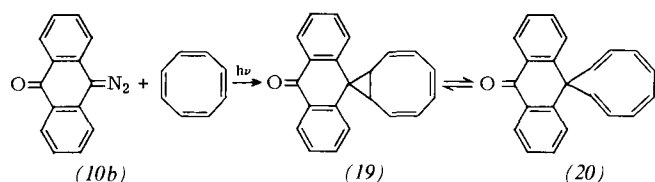
In einer nicht eindeutig geklärten Reaktion addiert sich thermisch erzeugtes Tetrachlor-cyclopentadienyliden an den aus 2-Butin oder 3-Hexin gebildeten Pd-Komplex (22) unter Bildung von Spiro[4,4]nonatetraenen (24)<sup>[17]</sup>.



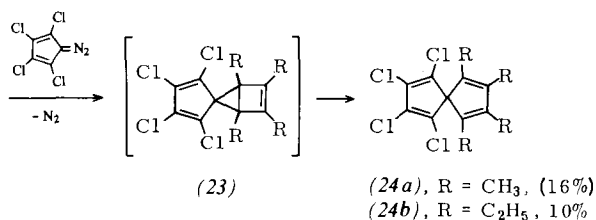
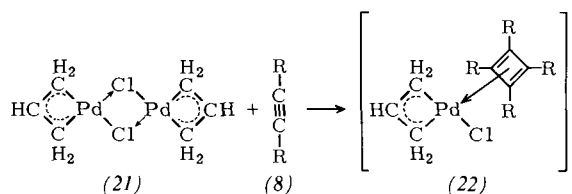
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	(15)⇌(16)	Ausb. [%]
H	H	H	H	H	30-40	[21]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	17	[19, 20]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	10	[19, 20]
Cl	Cl	Cl	Cl	H	40	[19, 20]
Cl	Cl	Cl	Cl	CF <sub>3</sub>	47	[19, 20]
—CH=CH—CH=CH—		—CH=CH—CH=CH—		H	15	[19, 20]



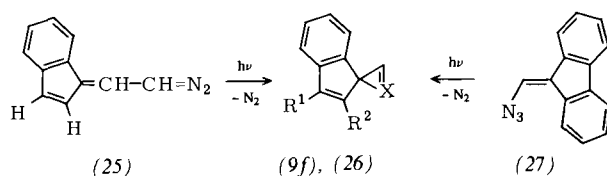
*Intramolekulare Cycloaddition von Vinylcarbenen oder Vinylnitrenen: Die photochemische N<sub>2</sub>-Eliminierung aus geeignet*



substituierten Diazo-alkenen wie (25) oder Vinyl-aziden wie (27) erzeugt intermediär reaktive Carbene bzw. Nitrene, die



eine intramolekulare Cycloaddition zu Spiro[2.4]heptatrienen (9) bzw. deren Aza-Analogen (26) eingehen können.

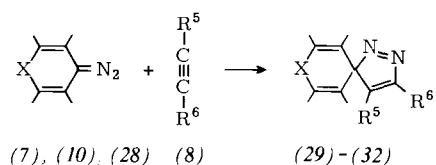


(25)→(9f): X = CH; R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H : 21%<sup>[26]</sup>  
(27)→(26): X = N; R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = —CH=CH—CH=CH— : 74%<sup>[27]</sup>

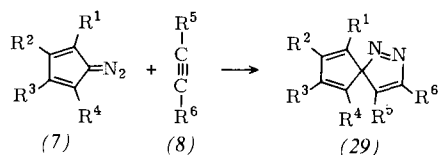
## 2.1.2. 1,3-Dipolare Cycloaddition

Die 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazo-cycloalkenen an Alkine (8) führt ausschließlich zu Hetero-spiropolyenen, genauer gesagt zu Diaza-spiropolyenen. Diese Reaktion ist sehr intensiv studiert worden. Die Ausbeuten bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition sind meist gut bis sehr gut; das Reaktionsprinzip selbst ist schon längere Zeit bekannt<sup>[28a]</sup>.

Das Diazo-cycloalken fungiert als 1,3-Dipol, das Alkin als Dipolarophil. Beispiele sind die Reaktionen von (7) zu (29), von (28), X = —CH=CH—, O oder S zu (30) bzw. (31), X = —CH=CH—, O bzw. S, sowie von (10) zu (32), X = CO.

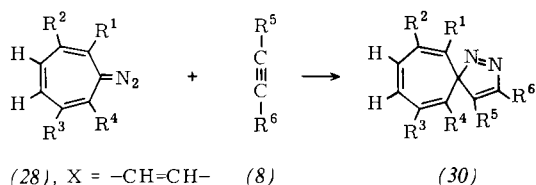


Bei höheren Temperaturen können bereits irreversible [1,5]sigmatrope Umlagerungen eintreten, so daß möglichst bei Raumtemperatur in aprotischen Solventien gearbeitet



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Ausb. [%]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	84 [28b]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> —		66 [28c]
—CH=CH—CH=CH—		—CH=CH—CH=CH—		CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	82 [28a]
—CH=CH—CH=CH—		—CH=CH—CH=CH—		CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	91 [29a]
—CH=CH—CH=CH—		—CH=CH—CH=CH—		CH <sub>3</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	22 [29b]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—CH=CH—CH=CH—		45 [30]

werden sollte. Außerdem müssen die 1- und die  $\omega$ -Stellung des Diazo-cycloalkens substituiert sein, da sich sonst [1,5]sigmatrope Verschiebungen selbst bei Raumtemperatur an die 1,3-dipolare Cycloaddition anschließen.



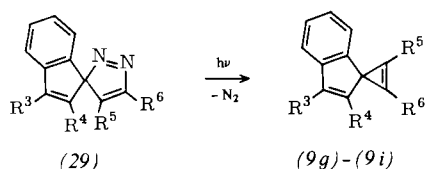
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Ausb. [%]
$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$		H	H	CO <sub>2</sub> R	CO <sub>2</sub> R	53 [31]
$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$		H	H	$-(\text{CH}_2)_6-$		80 [31]
$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$				$-(\text{CH}_2)_6-$		64 [31]

Auf analoge Weise können die 8-Oxa- und 8-Thia-1,2-diazaspiro[4.5]decatetraene (31)<sup>[32]</sup> sowie 1,2-Diaza-spiro[4.5]decatetraenone (32)<sup>[33]</sup> synthetisiert werden.

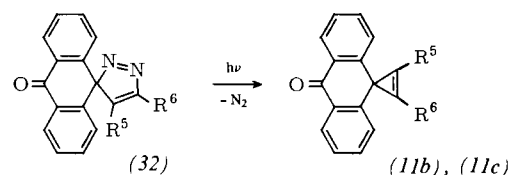
## 2.2. Eliminierung von Distickstoff aus 1,2-Diazaspiro-polyenen

Ein weiterer einfacher Zugang zu den Spiro-polyenen ist die Eliminierung von Distickstoff aus den 1,2-Diazaspiro-polyenen (29)–(32). Die Eliminierung kann in speziellen Fällen thermisch vorgenommen werden; schonender ist jedoch die photochemische Variante.

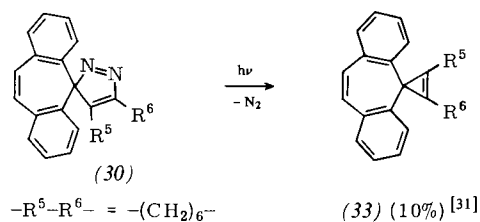
Um Folgereaktionen zu verhindern, müssen Mono- oder Dibenzo-Derivate der Diaza-spiropolyene (29)–(32) verwendet werden. In diesem Fall findet die photochemische N<sub>2</sub>-Eliminierung praktisch quantitativ statt, und die Spiro-polyene entstehen in hohen Ausbeuten. Diese Route ermöglicht nur die Synthese von Spiro[2.n]polyenen. Drei Beispiele seien hierzu aufgeführt.



	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Ausb. [%]
g	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$-(\text{CH}_2)_6-$		59 [34]
h	$-\text{CH}=\text{CH}-$	$-\text{CH}=\text{CH}-$	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	66 [35a]
i	$-\text{CH}=\text{CH}-$	$-\text{CH}=\text{CH}-$	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	86 [35b]



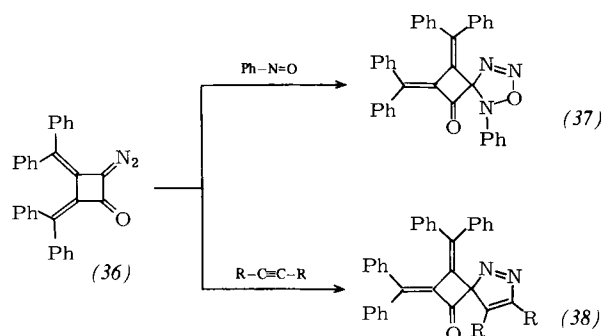
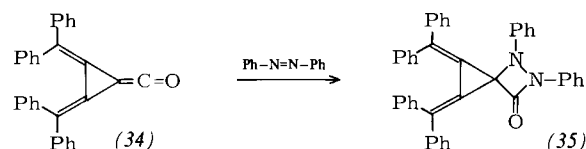
	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Ausb. [%]
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	48 [33b] (thermisch 78 %)
c	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	64 [33a]



In gleicher Weise wurden Spiro[2.5]octatrien-Derivate erhalten<sup>[32]</sup>.

Ist der Cyclopentadienring von (29) nur mit Phenylgruppen substituiert, entstehen in einer Alternativreaktion Benzocyclopropene<sup>[35c]</sup>.

Durch Cycloaddition des Ketens (34) an Azobenzol konnten Diazaspiro[2.3]hexene (35) mit exocyclischen Doppelbindungen vom Typ Bc synthetisiert werden<sup>[35d]</sup>.



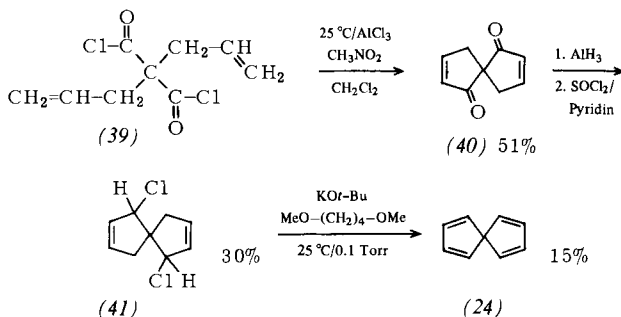
1,3-Dipolare Cycloadditionen der Diazoverbindung (36) führen zu Spiro[3.4]octenen (37) und (38), die ebenfalls dem Typ Bc angehören.

Hetero[2.5]-<sup>[35e]</sup> und Hetero[4.5]spirene<sup>[35f]</sup> wurden ebenfalls durch Cycloadditionen erhalten.

## 2.3. Cyclisierung von Carbeniumionen oder Carbanionen

### 2.3.1. Cyclisierung von Carbeniumionen

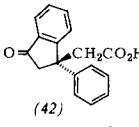
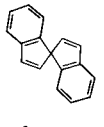
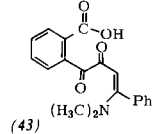
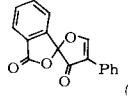
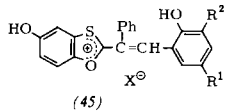
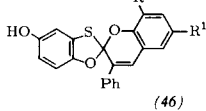
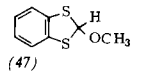
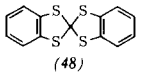
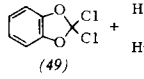

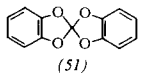
Ein klassischer Weg zur Darstellung von Spiro-polyenen geht von der Cyclisierung geeigneter Carbeniumionen aus. Oft muß das Cyclisierungsprodukt in mehreren Schritten – meist Eliminierungsreaktionen – in das Spiro-polyen umgewandelt werden. Dieses Syntheseprinzip ist daher umständlicher und ergibt die Spiro-polyene meist in geringeren Ausbeuten als Cycloaddition und Cycloelimination.



Als Beispiel sei die Synthese des unsubstituierten Spiro[4.4]-nonatetraens (24) schematisch wiedergegeben<sup>[36]</sup>.

der Synthese des Spiro[5.5]undecatetraendions (58) von Bedeutung<sup>[42]</sup>.

Tabelle 1. Synthese von Spiro[4.4]- und [4.5]polyenen durch Cyclisierung von Carbeniumionen.

Ausgangsverbindung(en)	Reagentien Bedingungen	Spiro-polyene	Ausb. [%]	Lit.
 (42)	[a]	 (24c)	[a]	[37, 38]
 (43)	H <sup>+</sup>	 (44)	63	[39a]
 (45)	Base	 (46)	26–96	[39b–39f]
 (47)	200 °C Base	 (48)	15	[39c]
 (49)	 (50) Δ	 (51)		[39d]

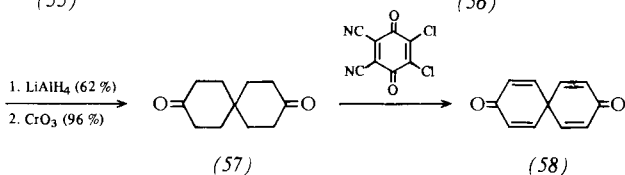
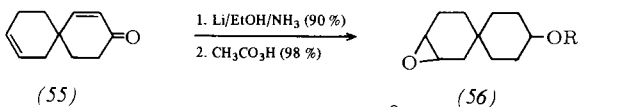
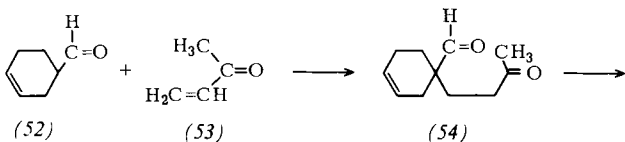
[a] 1. SOCl<sub>2</sub>/AlCl<sub>3</sub>, Ausb.: 35%; 2. NaBH<sub>4</sub>, 3. Δ(Gaschromatographie), Ausb. 2 + 3: 55%.

Analoge Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Weitere bekannte Spiro-polyene sind ein dibenzo-anelliertes Tetraazaspiro[4.4]nonadien<sup>[39e]</sup> und ein Monobenzotetraoxa[5.5]-spiro-polyen<sup>[39f]</sup>; auch Tetraoxa[6.6]spiro-polyene sind bekannt<sup>[39g]</sup>.

Eine S<sub>N</sub>-Reaktion als entscheidende Stufe zur Bildung der Spiroverbindung wird bei der Behandlung von Pentaerythrit-tetrabromid mit Natrium-malonester durchlaufen<sup>[40]</sup>. Durch Decarboxylierung und anschließende Eliminierungsreaktionen (Hofmann-Abbau oder Cope-Eliminierung) erhält man Spiro[3.3]heptadien<sup>[41]</sup>.

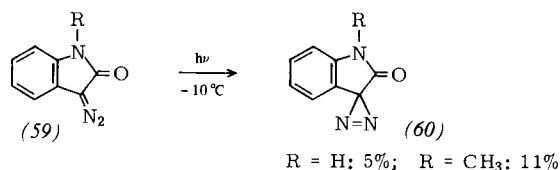
### 2.3.2. Cyclisierung von Carbanionen

Eine intramolekulare Aldolreaktion als entscheidender Reaktionsschritt (54) → (55) zur Spiropolyen-Bildung ist bei

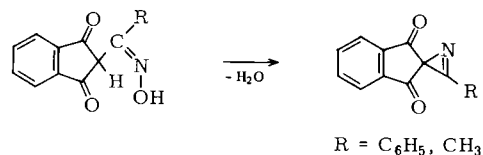


### 2.4. Weitere Synthesemethoden

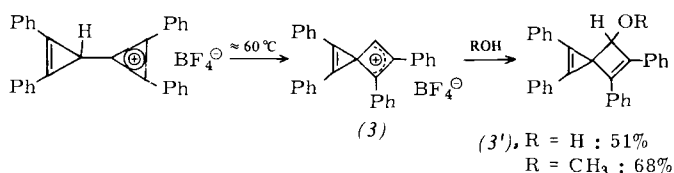
Auch durch Valenzisomerisierung können Spiroverbindungen entstehen. Ein bemerkenswertes Beispiel ist die photochemische Valenzisomerisierung des Diazo-ketons (59) zum Triaza-spiro[2.4]heptadienon-Derivat (60)<sup>[43]</sup>.



Durch Dehydratisierung können Oxime in Aza-spiro[2.4]heptadien-dion-Derivate übergehen.



Einen sehr interessanten Zugang zu Spiro-polyenen eröffnet die Umlagerung von Carbeniumionen. Die thermisch induzierte Umlagerung des 1,2-Diphenyl-3-(2,3-diphenyl-2-cyclopropenyl)cyclopropenylumions in siedendem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vollzieht sich unter Ringerweiterung zum Spiro[2.3]hexadienylumion (3). Dieses kann mit Wasser oder Methanol als Spiro[2.3]hexadien-Derivat abgefangen werden<sup>[44]</sup>. – Weitere Synthesen sind in <sup>[45]</sup> zusammengestellt.



### 3. Modellrechnungen

Für den Fall des unsubstituierten Spiro[4.4]nonatetraens (24) (Typ Ab, m=n=4) soll die Spirokonjugation anhand eines qualitativen Wechselwirkungsdiagramms diskutiert werden.

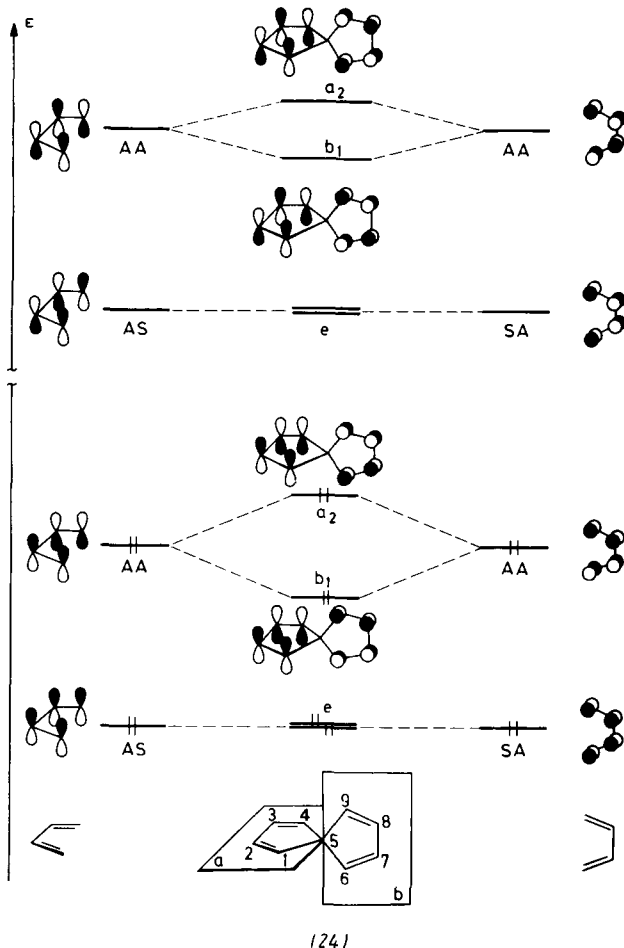


Abb. 1. Qualitatives Wechselwirkungsdiagramm zweier zueinander senkrecht angeordneter Butadien-teilsysteme (Spiro[4.4]nonatetraen (24)). Die Bezeichnungen A und S bedeuten antisymmetrisch bzw. symmetrisch bezüglich der Ebenen a und b.

In Abbildung 1 sind links und rechts die vier  $\pi$ -Orbitale der Butadien-teilsysteme gezeichnet und gemäß den beiden Ebenen a und b charakterisiert. Dabei bedeuten die Symbole A und S antisymmetrisch bzw. symmetrisch bezogen auf die entsprechenden Symmetrieebenen[\*].

Diese qualitativen Überlegungen ergeben, daß nur die Orbitale, die antisymmetrisch zu beiden Spiegelebenen sind (AA), miteinander in Wechselwirkung treten können. Im Falle von (24) erhalten wir sowohl für die besetzten als auch für die unbesetzten Orbitale je zwei Linearkombinationen, die zu

[\*] Für die Konstruktion des Wechselwirkungsdiagramms in Abb. 1 gilt, daß nur Orbitale gleicher Symmetrie miteinander in Wechselwirkung treten können.

den irreduziblen Darstellungen  $b_1$  und  $a_2$  in der Punktgruppe  $D_{2d}$  gehören. Diese beiden Linearkombinationen sind in Abbildung 2 in der Newman-Projektion gezeichnet.

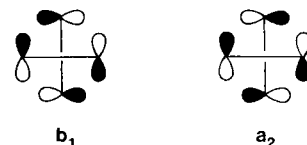


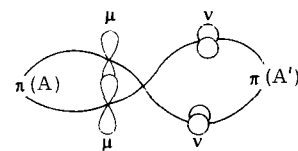
Abb. 2. Phasenbeziehung der Orbitale  $b_1$  und  $a_2$  von (24) (Newman-Projektion).

Die Ursache für die Aufspaltung der AA-Niveaus im Wechselwirkungsdiagramm (Abb. 1) ist die räumliche Wechselwirkung der 2p-Atomorbitale der Zentren  $C^1$  und  $C^4$  mit denen von  $C^6$  und  $C^9$ [\*\*].

Die Aufspaltung zwischen den beiden höchsten besetzten Niveaus in (24) beträgt nach „Extended Hückel“- und nach MINDO/3-Rechnungen ca. 0.6 eV<sup>[46, 47]</sup>.

Eine Verallgemeinerung ergibt, daß nur solche Orbitale der  $\pi$ -Teilsysteme miteinander in Wechselwirkung treten, die eine ungerade Anzahl von Knotenflächen besitzen. Auf die Ebene a und b von Abbildung 1 bezogen heißt dies, daß sie die Symmetriebezeichnung AA besitzen müssen.

Mit der Störungstheorie<sup>[48]</sup> läßt sich ableiten, daß die Spirowechselwirkung zweier zueinander senkrecht angeordneter  $\pi$ -



Systeme ( $\pi(A)$  und  $\pi(A')$ ) um so größer ist, je größer das Wechselwirkungsintegral  $\beta_{\text{Spiro}}^{\mu\nu}$  und je kleiner der Energieunter-

$$\beta_{\text{Spiro}}^{\mu\nu} = \langle \pi^{\mu}(A) / \pi^{\nu}(A') \rangle$$

schied zwischen den Basisorbitalenergien der miteinander in Wechselwirkung tretenden Orbitale ist.

Der Forderung, daß  $\beta_{\text{Spiro}}^{\mu\nu}$  möglichst groß sein soll, sind dadurch Grenzen gesetzt, daß sich die Zentren  $\mu$  und  $\nu$  nicht beliebig nahe kommen können.

Die zweite Bedingung für eine möglichst große Spirowechselwirkung, die Energiedifferenzen der Basisorbitale der Teilsysteme A und A' möglichst klein zu halten, führt zu Spirosystemen mit  $D_{2d}$ -Symmetrie ( $\pi(A) = \pi(A')$ ).

In Abbildung 3 sind die  $\pi$ -Orbitaldiagramme für (1), (4), (9) und (61) bis (64) vor und nach der Spirokonjugation gezeichnet. Ein Vergleich der Wechselwirkungsdiagramme in Abbildung 1 und 3 bestätigt die zuletzt gemachte Aussage: Die Wechselwirkung ist nur dann groß, wenn beide Teilsysteme gleich sind ( $\pi(A) = \pi(A')$ ;  $D_{2d}$ -Symmetrie). Wenn  $\pi(A) \neq \pi(A')$  ist wie in (9), (61) und (62), ist die Spirokonjugation gering und kann, wie dies am Beispiel des Spiroheptatriens (9) gezeigt wurde, durch andere Effekte verdeckt werden<sup>[48]</sup>.

Vergleicht man das MO-Diagramm von (4) mit dem von (24), so findet man in (24) die größere Aufspaltung zwischen den besetzten AA-Orbitalen, in (4) dagegen die größere Auf-

[\*\*] Das Überlappungsintegral für die Abstände zwischen  $C^1$  und  $C^6$  sowie  $C^4$  und  $C^9$  (2.51 Å) errechnet sich zu je 0.025. Die relative große Wechselwirkung zwischen den AA-Niveaus läßt sich dadurch verstehen, daß diese Wechselwirkung viermal vorkommt.

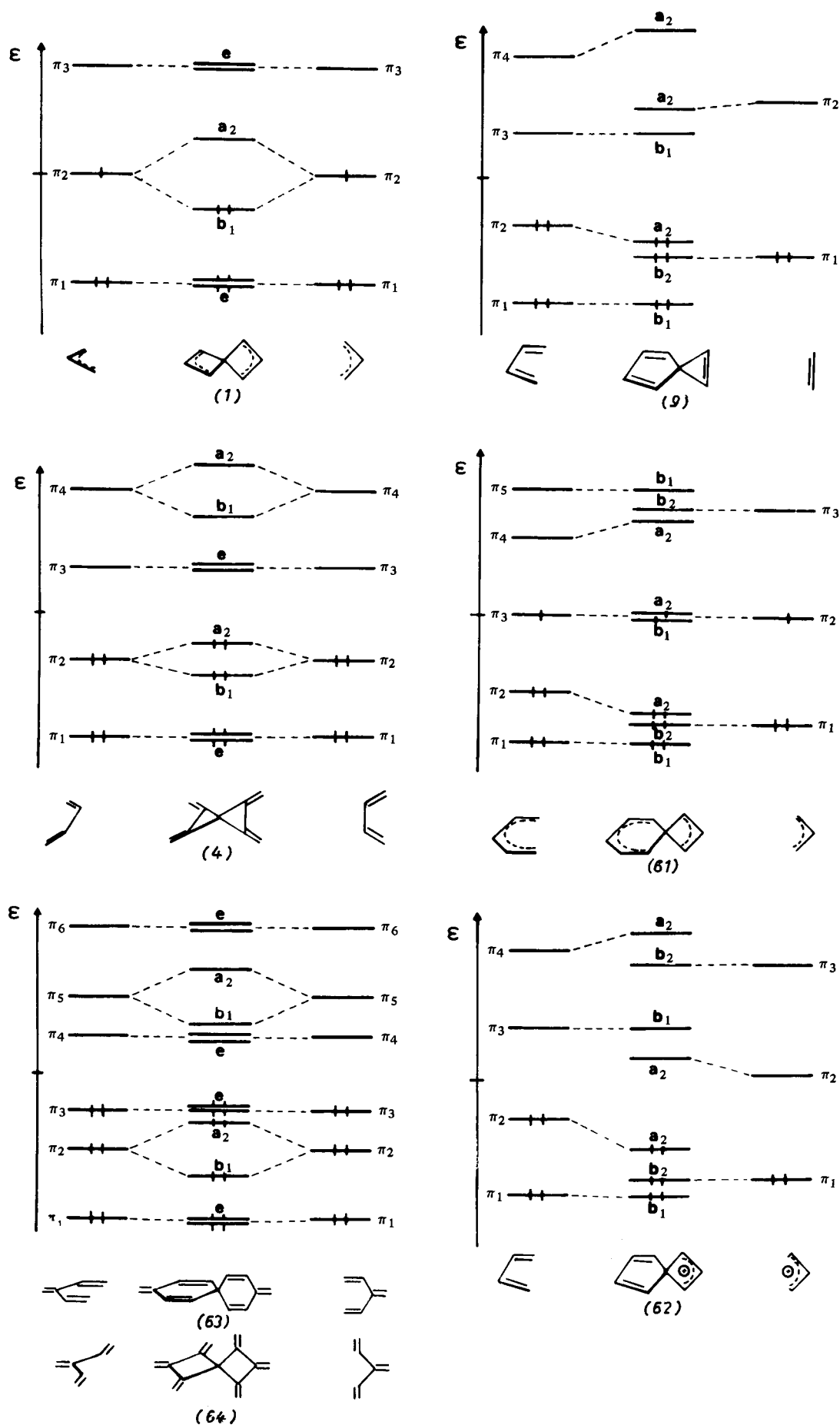
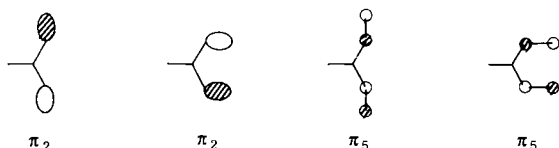


Abb. 3. Qualitative Wechselwirkungsdiagramme für die Spirosysteme (1), (4), (9) und (61) bis (64).

spaltung zwischen den unbesetzten AA-Orbitalen. Auch diese Resultate lassen sich mit der Störungstheorie verstehen. Während die Energien der Basisorbitale der Butadien-teilsysteme in (24) und (4) in erster Näherung gleich sind, unterscheiden sich die Koeffizienten an den Verknüpfungsstellen in den entsprechenden Wellenfunktionen.

Bei (63) und (64) dagegen sind die Koeffizienten an den Verknüpfungsstellen der Wellenfunktionen mit der Symmetriebezeichnung AA gleich groß; deshalb resultieren identische Wechselwirkungsdiagramme.



Am interessantesten für den Chemiker sind die Systeme, bei denen die Spirokonjugation zu einer Stabilisierung des Grundzustandes führt. Bei (62) wird durch Spirokonjugation das HOMO stabilisiert (Abb. 3). Dadurch erfolgt ein Ladungsausgleich, der sich auch auf den Fünfring erstreckt.

Ein weiteres System, für das eine Stabilisierung vorausgesagt wird, ist (1)<sup>[2]</sup> (vgl. Abb. 3). Diese Stabilisierung ist besonders groß<sup>[2]</sup>, wenn für eine Spiroverbindung vom Typ Aa folgende Beziehung gilt:

$$m = n = 4q + 3 \quad \text{für} \quad q = 0, 1, \dots$$

Nur bei diesen Systemen besitzt das höchste, durch ein Elektron besetzte Orbital der Teilsysteme m und n jeweils die Symmetrie AA. Als Resultat der Spirokonjugation wird die B<sub>1</sub>-Linearkombination beider Wellenfunktionen stabilisiert und die A<sub>2</sub>-Linearkombination destabilisiert. Diese Wechselwirkung kann so groß sein, daß der Singulett-Zustand des entsprechenden Biradikals gegenüber dem Triplettzustand stabilisiert wird. So haben z. B. Modellrechnungen an (1) mit der PPP-CI-Methode<sup>[2]</sup> ergeben, daß der Singulettzustand (<sup>1</sup>A<sub>1</sub>) um 0.64 eV stabiler ist als der tiefste Triplettzustand (<sup>3</sup>B<sub>2</sub>). MINDO/3-Rechnungen mit reduzierter CI ergaben dagegen eine Energiedifferenz von 0.63 eV zugunsten des <sup>3</sup>B<sub>2</sub>-Zustands<sup>[47]</sup>.

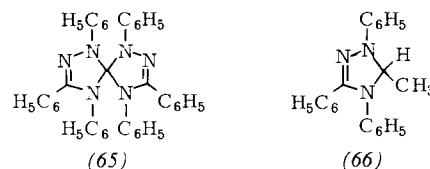
Durch semiempirische Rechenverfahren ließen sich die aufgrund von  $\pi$ -Näherungen abgeleiteten Konzepte<sup>[1, 2]</sup> bestätigen<sup>[3, 46, 47]</sup>; allerdings zeigt ein Vergleich zwischen Experiment und theoretischen Modellen<sup>[46]</sup>, daß die Spirowechselwirkung als zu klein vorausgesagt wird. Die mit der MINDO/3-Methode vorausgesagten Geometrien<sup>[47, 49]</sup> von Spiroverbindungen stimmen gut mit den experimentellen Daten überein. Modellrechnungen, die im Zusammenhang mit spektroskopischen Untersuchungen ausgeführt werden, werden in den folgenden Kapiteln noch erwähnt.

## 4. Spektroskopischer Nachweis der Spirokonjugation

Der Nachweis der Spirokonjugation durch Molekülspektroskopie läuft im allgemeinen auf einen Vergleich zwischen dem Spektrum der Spiroverbindung und dem einer Referenzsubstanz ohne Spirokonjugation hinaus.

### 4.1. Elektronenspektroskopie

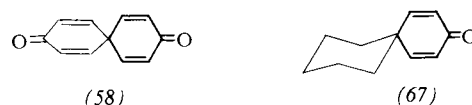
Das Modell der Spirokonjugation erwies sich als brauchbar bei der Diskussion der Elektronenspektren des 3,3'-Spirobi(triazolins) (65)<sup>[50]</sup>. Das Elektronenspektrum von (65) zeigt eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Bande um 2500 cm<sup>-1</sup><sup>[51]</sup> gegenüber der ersten Bande des Elektronenspektrums von (66).



Die Elektronenspektren einiger Ketale, die sich von Cyclopentadienonen, Cyclopropenonen und Tropon ableiten, ergaben im Vergleich mit den entsprechenden Dialkylverbindungen eine langwellige (Cyclopentadienon-Derivate) und eine kurzwellige (Cyclopropenon- und Tropon-Derivate) Verschiebung der längstwelligen Bande<sup>[1]</sup>. Auch diese Beobachtungen ließen sich zwanglos durch das Spiromodell erklären: Im Falle der Cyclopentadienonketale wird das HOMO durch die Spirowechselwirkung destabilisiert, in den anderen beiden Fällen stabilisiert.

Weitere Beispiele für die Spirokonjugation fand man beim Vergleich der Elektronenspektren von Spirobi(inden) (24c) mit Indan<sup>[37]</sup>, Spiro[5.5]undeca-1,4,7,10-tetraen-3,9-dion (58) mit Spiro[5.5]undeca-1,4-dien-3-on (67)<sup>[52]</sup>, von (24) mit Spiro[4.4]nona-1,3-dien (68)<sup>[36, 53]</sup> und von Spiro[2.4]heptatrienen (9) mit Spiro[2.4]heptadienen<sup>[1b, 12]</sup>.

Beim Vergleich von (58) mit (67) wurde eine bathochrome Verschiebung der zweiten  $\pi^* \leftarrow \pi$ -Bande um 7400 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Daraus läßt sich ein Wert von  $\beta' \approx -0.5$  eV für das Spiroresonanzintegral ableiten.



Im Gegensatz zu diesen Befunden können die Elektronenspektren von Fluoren, 9,9'-Spirobi(fluoren) (24d) und dessen doppelt überbrücktem Derivat [6.6]Vespiro ohne Annahme einer Spirowechselwirkung in (24d) interpretiert werden<sup>[54]</sup>.

### 4.2. Photoelektronenspektroskopie

Vorausgesetzt, daß Koopmans' Theorem ( $-\epsilon_i = I_{V,i}$ )<sup>[55]</sup> gilt<sup>[\*]</sup>, so ist die Photoelektronenspektroskopie die Methode der Wahl zum Nachweis der Spirokonjugation. Bis jetzt untersuchte Beispiele sind: 3,3-Divinyl-1,4-pentadien („Tetravinylmethan“)<sup>[56]</sup>, Tetravinylsilan<sup>[57]</sup>, 9,9'-Spirobi(fluoren) (24d)<sup>[58]</sup>, 1,1'-Spirobi(inden) (24c)<sup>[59]</sup>, 1,4,6,9-Tetrathiaspiro[4.4]nonan<sup>[60]</sup> sowie die unsubstituierten Verbindungen (24)<sup>[53]</sup> und (9)<sup>[49]</sup>. Dabei wurden Wechselwirkungseffekte zwischen 0.3 und 1.5 eV bei den Systemen mit D<sub>2d</sub>-Symmetrie registriert. Daraus läßt sich unter Berücksichtigung der Koeffizienten der Wellenfunktionen das Spiroresonanzintegral zu  $\beta' \approx -0.2$  bis  $-0.5$  eV abschätzen<sup>[52, 59, 60]</sup>.

[\*] Das Theorem gilt unter der Voraussetzung, daß der Grundzustand eines Moleküls sowie die Zustände des Monokations mit den gleichen Wellenfunktionen beschrieben werden können.

Besonders interessant sind die Untersuchungen an (24). Die gemessene Energiedifferenz zwischen den ersten beiden Ionisationspotentialen (1.23 eV) entspricht der Energiedifferenz zwischen den ersten beiden Banden im Elektronenspektrum dieser Verbindung. Infolge der hohen Symmetrie ( $D_{2d}$ ) von (24) können die Coulomb- und Austauschintegrale für die beiden ersten Elektronenübergänge ( $8e \leftarrow 1a_2$  und  $8e \leftarrow 1b_1$ ) vernachlässigt werden<sup>[53]</sup>. Dies bedeutet, daß in diesem Falle  $\Delta E = \Delta I$  ist, d. h. die gemessene Energiedifferenz ( $\Delta E$ ) zwischen den beiden ersten Banden im Elektronenspektrum ist gleich der Differenz ( $\Delta I$ ) zwischen den ersten beiden Ionisationspotentialen. Durch Vergleich der Elektronen- und PE-Spektren von (24) mit denen des Spiro[4.4]nona-1,3-diens (68) ließ sich dies zeigen (Abb. 4): Das Elektronenspektrum (Abb. 4b) von (68) enthält zwischen  $30 \times 10^3$  und  $55 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  nur eine Bande bei  $39.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , die dem Übergang  $\pi_3 \leftarrow \pi_2$  entspricht. Im Elektronenspektrum von (24) dagegen werden zwei Banden bei  $37.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  und  $48.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  gemessen. Diese Banden entsprechen den Übergängen  $8e \leftarrow 1a_2$  und  $8e \leftarrow 1b_1$ , ihre Energiedifferenz beträgt 1.23 eV.

Analog sind die Verhältnisse bei den PE-Spektren der Verbindungen (24) und (68) (Abb. 4c). Die Bande bei 8.38 eV im PE-Spektrum von (68) wird durch die Ionisation aus  $\pi_2$  hervorgerufen. Bei (24) findet man im PE-Spektrum zwei Banden (7.99 und 9.22 eV), die einem Ionisationsvorgang aus  $1a_2$  und  $1b_1$  zugeordnet werden. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Banden beträgt 1.23 eV.

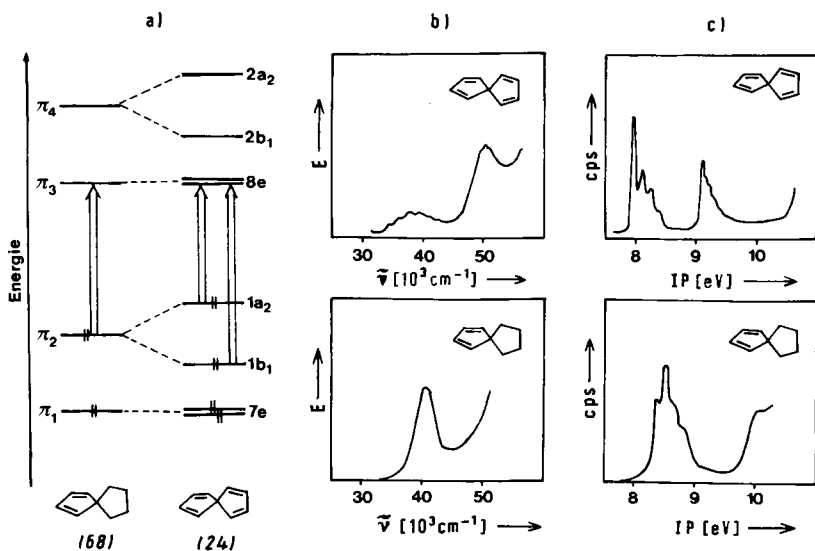


Abb. 4. a) HMO-Diagramm der höchsten besetzten und tiefsten unbesetzten  $\pi$ -MOs für (68) und (24); b) Elektronenspektren und c) Photoelektronenspektren von (24) und (68).

#### 4.3. NMR- und ESR-Spektroskopie

Durch die Spirowechselwirkung wird eine Änderung der Nettoladungen in der Spiroverbindung, verglichen mit dem entsprechenden Monocyclus, vorausgesagt<sup>[1,47]</sup>. Eine direkte Korrelation zwischen den gemessenen  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen und den nach MINDO/3 berechneten Ladungsdichten bei (24), (68), (9) und (16) sowie Spiro[2.4]hepta-4,6-dien ist aber nicht möglich<sup>[61]</sup>. Eine schematische Übersicht hierzu gibt Abbildung 5.

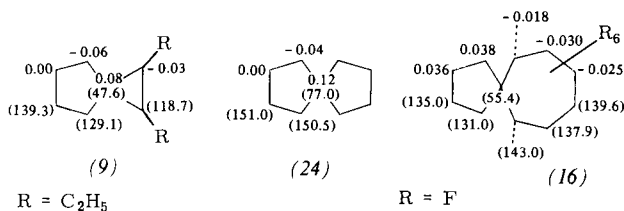


Abb. 5. Nach MINDO/3 berechnete Ladungsdichten und gemessene  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen der Spiro-polyene 1,2-Diethylspiro[2.4]hepta-1,4,6-trien [Typ (9)], Spiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen (24) [36] und 6,7,8,9,10,11-Hexafluorospiro[4.6]undeca-1,3,6,8,10-pentaen [Typ (16)]. Die Ladungsdichten gelten für die unsubstituierten Grundkörper [47].  $\delta(^{13}\text{C})$  ist bezogen auf TMS=0.

Mit der ESR-Spektroskopie wurden die Radikalanionen von (58) und (67)<sup>[62]</sup> sowie von Spirobi(fluorenen) (24d) untersucht<sup>[63]</sup>. Eine Spirokonjugation konnte nicht nachgewiesen werden, da in allen Beispielen das ungepaarte Elektron ein Orbital besetzte, das nicht durch Spirokonjugation beeinflusst wurde.

#### 5. Reaktivität

Gegenüber einem Vergleichssystem ohne Spirokonjugation ist bei den Spirosystemen vom Typ Ab mit  $m=n$ , z. B. (24), nur dann eine wesentliche Änderung in der Reaktivität zu erwarten, wenn das HOMO oder das LUMO durch die Spiro-

konjugation beeinflusst wird. So sollte zum Beispiel bei (24) das HOMO destabilisiert und bei Spiro[2.2]pentadien (2) das LUMO stabilisiert werden.

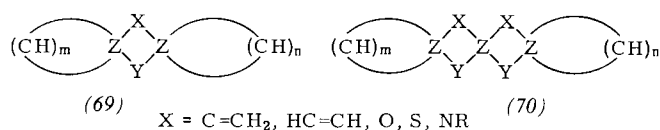
Die Spirokonjugation beeinflusst aber nicht nur die Lage der Energieniveaus, die miteinander in Wechselwirkung treten, sondern auch die entsprechenden Wellenfunktionen. Die AO-Koeffizienten in den Wellenfunktionen der Spirosysteme, die antisymmetrisch bezüglich der Ebenen a und b sind (AA), sollten kleiner als in den Wellenfunktionen der isolierten Teilsysteme sein.

Beide Änderungen, die der Energieniveaus und die der Wellenfunktionen, haben entgegengesetzte Konsequenzen für die Reaktivität. Die Destabilisierung (Stabilisierung) des HOMOs (LUMOs) läßt eine größere Reaktivität gegenüber Elektrophilen (Nucleophilen) erwarten und umgekehrt. Durch die erwähnte Verkleinerung der Koeffizienten sollte aber die Wechselwirkung verkleinert werden.

Bis jetzt liegen erst wenige Untersuchungen zur Reaktivität von Spiroverbindungen vor. Bei (24) findet man nicht die erwartete höhere Reaktivität gegenüber Dienophilen, dagegen eine erhöhte Bereitschaft zur Dimerisation<sup>[36]</sup>. Eine theoretische Deutung dieser Beobachtungen wurde vor kurzem aufgrund von störungstheoretischen Betrachtungen vorgeschlagen<sup>[46]</sup>. Neben (24) wurden Cycloadditionen auch bei (9) gefunden<sup>[11]</sup>. Interessant ist noch, daß (24) sich thermisch zu Inden umlagert<sup>[64]</sup> und daß bei der Thermolyse von (16) Phenylcyclopentadien entsteht<sup>[65]</sup>. Diels-Alder-Reaktionen mit (16) wurden nicht beobachtet<sup>[32]</sup>.

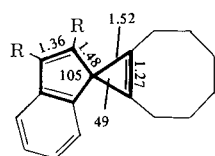
## 6. Ausblick

Überblickt man die vorliegenden Resultate, so stellt man fest, daß das Gebiet der Spiroverbindungen ein interessantes Feld für synthetisch arbeitende Chemiker und für Physikochemiker geworden ist.

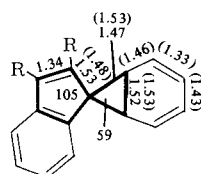


In den elf Jahren seit der Postulierung des Spiroeffektes sind vor allem bicyclische Systeme synthetisiert worden, um die Grenzen des Konzepts zu erkunden. In neuester Zeit wurde

### Carbocyclische Spirene



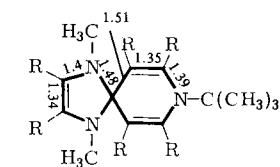
a)  $R = C_6H_5$



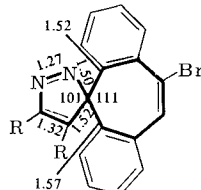
b)  $R = R' = H$

c)  $-R-R' =$

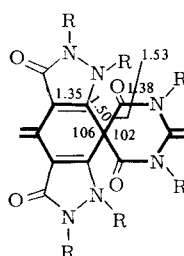
### Heterocyclische Spirene



d)  $R = CO_2CH_3$



e)  $R = CO_2CH_3$



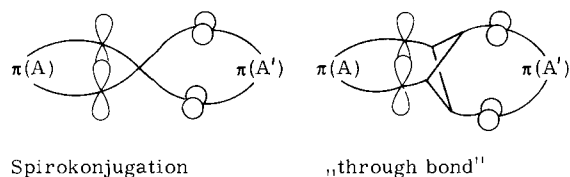
f)  $R = C_6H_5$

Abb. 6. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in Spiro-polyenen mit und ohne Heteroatome im Gerüst. Die Werte für c) sind eingeklammert.

auch die Synthese polycyclischer Systeme<sup>[66, 67]</sup> bekannt, die sich von (69) und (70) ableiten.

Auffallend ist, daß trotz zahlreicher spektroskopischer Untersuchungen bis jetzt erst wenige Strukturuntersuchungen<sup>[43a, 45b, 67c, 68]</sup> vorliegen (siehe Abb. 6).

Interessant sind Überlegungen zur Verstärkung der Wechselwirkung in senkrecht zueinander angeordneten  $\pi$ -Systemen. Hierzu gehören die Einbeziehung von Zentralatomen Z mit niedrig liegenden d-Orbitalen<sup>[69]</sup> oder der Ersatz der Spirowechselwirkung durch die „through-bond“-Wechselwirkung<sup>[47, 70]</sup>.



Diese kurze Zusammenstellung zeigt, daß Spiroverbindungen und Spirowechselwirkungen ein zukunftssträchtiges Forschungsgebiet bleiben werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung der in diesem Aufsatz zitierten eigenen Arbeiten.

Eingegangen am 16. Dezember 1976,  
ergänzt am 6. März 1978 [A 223]

- [1] H. E. Simmons, T. Fukunaga, J. Am. Chem. Soc. 89, 5208 (1967).
- [2] R. Hoffmann, A. Imamura, G. D. Zeiss, J. Am. Chem. Soc. 89, 5215 (1967).
- [3] A. Tajiri, T. Nakajima, Tetrahedron 27, 6089 (1971).
- [4] M. J. Goldstein, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 93, 619 (1971).
- [5] a) G. Hohlneicher, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 71, 917 (1967); b) Hetero-spirene: A. Kantlehner, B. Funke, E. Haug, P. Speh, L. Kienitz, T. Maier, Synthesis 1977, 73.
- [6] a) R. J. Cox: Non Silver Photography Processes. Academic Press, London 1975; b) J. Robillard in [6a], S. 113; c) R. Guglielmetti in [6a], S. 141; d) J. Metzger in [6a], S. 155; e) G. H. Brown: Photochromism. Wiley Interscience, New York 1971.
- [7] A. P. Krapcho, Synthesis 1974, 384.
- [8] W. R. Dolbier, Jr. in B. S. Thyagarajan: Mechanisms of Molecular Migrations. Wiley, New York 1971, Vol. 3, S. 1.
- [9] A. P. Krapcho, Synthesis 1976, 425.
- [10] H. Dürr, L. Schrader, Angew. Chem. 81, 426 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 446 (1969).
- [11] a) H. Dürr, B. Ruge, Angew. Chem. 84, 215 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 225 (1972); b) H. Dürr, B. Ruge, B. Weiß, Justus Liebigs Ann. Chem. 1974, 1150.
- [12] H. Dürr, B. Ruge, H. Schmitz, Angew. Chem. 85, 616 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 577 (1973).
- [13] H. Dürr, L. Schrader, H. Seidl, Chem. Ber. 104, 391 (1971).
- [14] H. A. Staab, J. Ipaktschi, Chem. Ber. 101, 1457 (1968).
- [15] W. H. Pirkle, D. Chamont, W. A. Day, J. Org. Chem. 33, 2152 (1968).
- [16] H. Weißgerber, Staatsexamensarbeit, Universität Saarbrücken 1973.
- [17] a) E. T. McBee, G. W. Calundann, T. Hodgins, J. Org. Chem. 31, 4260 (1966); eine analoge Spiro-Struktur wie das hier beschriebene Allyl-Pd-dichlorid besitzt auch  $(SiS_2)_n$ ; b) W. M. Jones, T. Mitsuhashi, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 1033.
- [18] E. E. Waali, W. M. Jones, J. Org. Chem. 38, 2573 (1973).
- [19] H. Dürr, H. Kober, Angew. Chem. 83, 362 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 342 (1971); Tetrahedron Lett. 1972, 1259; H. Dürr, H. Kober, V. Fuchs, P. Orth, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 973.
- [20] H. Dürr, H. Kober, Chem. Ber. 106, 1565 (1973); vgl. auch J. I. Cadogan et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 618. Hier wird jedoch nur die Norcaradienform erhalten.
- [21] D. Schönleber, Chem. Ber. 102, 1789 (1969); Angew. Chem. 81, 83 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 76 (1969).
- [22] M. Jones, Jr., J. Org. Chem. 33, 2538 (1968).
- [23] D. Rewicki, C. Tuchscherer, Angew. Chem. 84, 31 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 44 (1972).
- [24] H. Dürr, H. Kober, Justus Liebigs Ann. Chem. 740, 74 (1970).

- [25] M. F. Semmelhack, R. J. DeFranco, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1061; M. F. Semmelhack, D. J. DeFranco, Z. Margolin, J. Stock, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 2116 (1972).
- [26] T. Severin, H. Krämer, P. Adhikary, *Chem. Ber.* 104, 972 (1971).
- [27] W. Bauer, K. Hafner, *Angew. Chem.* 81, 787 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 772 (1969).
- [28] a) J. van Alphen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 62, 491 (1943); b) H. Dürr, L. Schrader, *Z. Naturforsch. B* 24, 536 (1969); vgl. auch [29a]; c) H. Dürr, A. C. Ranade, I. Halberstadt, *Synthesis* 1974, 877.
- [29] a) H. Dürr, R. Sergio, *Tetrahedron Lett.* 1972, 3479; *Chem. Ber.* 107, 2027 (1974); b) H. Dürr, R. Sergio, W. Schmidt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1974, 1140.
- [30] A. Hackenberger, Diplomarbeit, Universität Saarbrücken 1976; siehe auch *Synthesis* 1978, im Druck; vgl. auch C. Tuchscherer, M. Bruch, D. Rewicki, *Tetrahedron Lett.* 1973, 865; T. Yamazaki, H. Shechter, *ibid.* 1973, 1417.
- [31] H. Dürr, B. Weiss, *Angew. Chem.* 87, 674 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 646 (1975); B. Schley, Staatsexamensarbeit, Universität Saarbrücken 1976.
- [32] S. Fröhlich, Diplomarbeit, Universität Saarbrücken 1976; vgl. auch H. Dürr, S. Fröhlich, B. Schley, H. Weißgerber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 843.
- [33] a) J. C. Fleming, H. Shechter, *J. Org. Chem.* 34, 3962 (1969); b) H. Weissgerber, Staatsexamensarbeit, Universität Saarbrücken 1974.
- [34] H. Dürr, A. C. Ranade, I. Halberstadt, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1972.
- [35] a) G. Ege, *Tetrahedron Lett.* 1963, 1667; thermische Variante vgl. H. Reimlinger, *Chem. Ber.* 100, 3097 (1967); b) H. Dürr, W. Schmidt, R. Sergio, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1974, 1132; die N<sub>2</sub>-Eliminierung kann bei 60–80°C auch thermisch ablaufen; H. J. Ahr, Diplomarbeit, Universität Saarbrücken 1976; c) H. Dürr, L. Schrader, *Chem. Ber.* 103, 437 (1970); H. Dürr, H. Schmitz, *Angew. Chem.* 87, 674 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 647 (1975); d) K. Ueda, M. Igaki, F. Toda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49, 3173 (1976); e) M. S. Chauhan, D. M. McKinnon, R. G. Cook, *Can. J. Chem.* 55, 2363 (1977); f) T. Eicher, E. von Angerer, *Chem. Ber.* 103, 339 (1970).
- [36] M. F. Semmelhack, J. S. Foos, S. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 7325 (1973).
- [37] J. H. Brewster, R. T. Prudence, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 1217 (1973); vgl. auch K. Hill, D. A. Cullison, *ibid.* 95, 1229 (1973).
- [38] 9,9'-Spirobi(fluoren) („Tetrabenzo-spiro[4.4]nonatetraen“): R. G. Clarkson, M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* 52, 2881 (1930); J. H. Weisburger, E. K. Weisburger, F. E. Ray, *ibid.* 72, 4253 (1950); vgl. auch W. Ried, E. König, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 757, 153 (1972): Hier wird das Hydroxy-diphenyl-Derivat beschrieben.
- [39] a) M. Weigele, S. L. De Bernardo, J. P. Tengi, W. Leimgruber, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 5927 (1972); b) P. Appriou, F. Garnier, R. Guglielmetti, *Helv. Chim. Acta* 58, 2553, 2563 (1975); vgl. auch E. V. Bashutskaya, E. R. Zakhs, L. S. Efros, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* 1975, 969; *Cheminform* 45-290 (1975); H. Otomatsu, K. Natori, H. Takahashi, *Chem. Pharm. Bull.* 23, 1431 (1975); *Cheminform* 45-265 (1975); c) J. Nakayama, *Synthesis* 1975, 168; vgl. auch E. Fanghaenel, R. Mayr, *Z. Chem.* 4, 384 (1964); die Entstehung dieses Produktes ist allerdings unklar; d) H. Gross, A. Rieche, E. Höft, *Chem. Ber.* 94, 544 (1961); K. Findeisen, K. Wagner, H. Holtschmidt, *Synthesis* 1972, 549; G. Ege, G. Jooss, *Chem. Ber.* 106, 1678 (1973); e) H. Quast, E. Schmitt, *ibid.* 101, 1137 (1968); K. Dimroth, K. Severin, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1973, 380; f) G. Paal, G. Arnold, *Z. Naturforsch. B* 29, 228 (1974); g) C. M. Yoder, I. J. Zuckerman, *J. Heterocycl. Chem.* 4, 166 (1967); C. Schiele, A. Wilhelm, D. Hendriks, U. Stepec, G. Paal, *Tetrahedron* 24, 5029 (1968), zit. Lit.
- [40] H. Fecht, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 40, 3883 (1907); H. Backer, H. B. Schurink, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 50, 921 (1931); E. Buchta, W. Merck, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 694, 1 (1966).
- [41] L. A. Hulshoff, H. Wynberg, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2191 (1974).
- [42] G. Farges, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 49, 552 (1966); vgl. auch A. Dreiding, *ibid.* 40, 1812 (1957); R. H. Burnell, W. I. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 1954, 3486.
- [43] a) E. Voigt, H. Maier, *Angew. Chem.* 87, 109 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 103 (1975); *Chem. Ber.* 108, 3326 (1975); b) A. F. Mishnev, Y. Y. Bleidelis, L. S. Geita, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* 1977, 1217; *Cheminform* 1978, 7804–184.
- [44] R. Weiss, S. Andrae, *Angew. Chem.* 86, 276 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 271 (1974).
- [45] a) R. Breslow, T. Eicher, A. Krebs, R. A. Peterson, J. Posner, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 1320 (1965); vgl. auch R. West, *Acc. Chem. Res.* 3, 130 (1970); b) G. Liso, A. Reho, G. Trapani, F. M. Moracci, *Phosphorus Sulfur Rel. Elements* 2, 123 (1976); vgl. auch A. T. Balaban, I. Bally, V. I. Minikin, A. I. Usachev, *Tetrahedron* 33, 3265 (1977); c) C. W. Baird, E. M. Briggs, *J. Organomet. Chem.* 69, 311 (1974); G. Adembris, S. Chimichi, R. Nesi, M. Scotton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1977, 1020; D. H. Hey, G. E. Jones, J. Perkins, *Chem. Commun.* 1971, 47; K. Praefke, C. Weichsel, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2229; L. Capuano, K. Benz, *Chem. Ber.* 110, 3849 (1977); d) A. Etienne, G. Lonchambon, P. Girardeau, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* 9, 321 (1977); e) S. Mangiavacchi, M. T. Calistri, *Ann. Chim. (Roma)* 3, 883 (1973); f) G. E. Wilson, B. A. Belkind, *J. Org. Chem.* 42, 765 (1977); L. B. Littlefield, G. O. Doak, *Phosphorus Sulfur Rel. Elements* 3, 35 (1977); g) Phosphaspirane: siehe u. a. D. Hellwinkel, H. J. Wilfinger, *Chem. Ber.* 103, 1056 (1970); D. Hellwinkel, W. Krapp, *ibid.* 111, 13 (1978); 110, 693 (1977).
- [46] M. D. Gordon, T. Fukunaga, H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 8401 (1976).
- [47] a) P. Bischof, R. Gleiter, R. Haider, *Angew. Chem.* 89, 122 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 100 (1977); b) *J. Am. Chem. Soc.* 100, 1036 (1978).
- [48] E. Heilbronner, H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung*. Verlag Chemie, Weinheim 1968, Bd. 1, S. 168f.; M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty: *The PMO Theory of Organic Chemistry*. Plenum Press, New York 1975.
- [49] P. Bischof, R. Gleiter, H. Dürr, B. Ruge, P. Herbst, *Chem. Ber.* 109, 1412 (1976).
- [50] G. Hohlneicher, Habilitationsschrift, Technische Hochschule München 1967.
- [51] R. Huisgen, R. Grashey, R. Kunz, G. Wallbillich, E. Aufderhaar, *Chem. Ber.* 98, 2174 (1965).
- [52] R. Boschi, A. D. Dreiding, E. Heilbronner, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 123 (1970).
- [53] C. Batich, E. Heilbronner, E. Rommel, M. F. Semmelhack, J. S. Foos, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7662 (1974).
- [54] J. Sagiv, A. Yoge, Y. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 6861 (1977); H. Labhart, E. R. Pantke, K. Seibold, *Helv. Chim. Acta* 55, 658 (1972).
- [55] T. Koopmans, *Physica (Utrecht)* 1, 104 (1934).
- [56] A. Schweig, U. Weidner, J. G. Berger, W. Grahn, *Tetrahedron Lett.* 1973, 557.
- [57] U. Weidner, A. Schweig, *Angew. Chem.* 84, 551 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 537 (1972).
- [58] A. Schweig, U. Weidner, D. Hellwinkel, W. Kress, *Angew. Chem.* 85, 360 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 310 (1973).
- [59] A. Schweig, U. Weidner, R. K. Hill, D. A. Cullison, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 5426 (1973).
- [60] M. Kobayashi, R. Gleiter, D. L. Coffen, H. Bock, W. Schulz, H. Stein, *Tetrahedron* 33, 433 (1977); A. D. Baker, M. A. Bisk, T. S. Venanzi, Y. S. Kwon, S. Sadka, D. C. Liotta, *Tetrahedron Lett.* 1976, 3415; R. Gleiter, R. Haider, H. Quast, *J. Chem. Res.* 1978, 138.
- [61] H. Dürr, H. Kober, M. Kausch, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1945; vgl. auch M. Kausch, Dissertation, Universität Saarbrücken 1977; H. Dürr, K. H. Albert, M. Kausch, *Tetrahedron*, im Druck.
- [62] F. Gerson, R. Gleiter, G. Moshuk, A. S. Dreiding, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 2919 (1972).
- [63] R. D. Cowell, G. Urry, S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.* 38, 2028 (1963); A. L. Shain, J. P. Ackerman, M. W. Teague, *Chem. Phys. Lett.* 3, 550 (1969); F. Gerson, B. Kowert, B. M. Peake, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 118 (1974).
- [64] M. F. Semmelhack, H. N. Weller, J. S. Foos, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 292 (1977).
- [65] H. Dürr, H. Kober, M. Kausch, *Chem. Ber.* 107, 3415 (1974).
- [66] P. Margaretha, P. Tissot, *Helv. Chim. Acta* 58, 933 (1975); I. K. Stamos, G. A. Howie, P. E. Manni, W. J. Haws, S. R. Byrn, J. M. Cassidy, *J. Org. Chem.* 42, 1703 (1977).
- [67] a) U. Wannagat, M. Schlingmann, H. Autzen, *Z. Naturforsch. B* 31, 612 (1976); U. Wannagat, Vortrag auf dem Symposium für Anorganische Ringe, Juni 1977, Madrid; b) A. Schönberg, M. Mamluk, *Tetrahedron Lett.* 1971, 4993; 1972, 1512; c) H. Rosenberg, T. T. Tsai, W. W. Adams, M. C. Gehatia, A. V. Fratini, D. R. Wiff, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 8083 (1976).
- [68] a) H. Dürr, E. Carstensen-Oeser, unveröffentlicht, vgl. auch [32]; b) D. Rewicki, C. Tuchscherer, *Cryst. Struct. Commun.* 2, 197 (1973); c) H. Dürr, K.-H. Pauly, unveröffentlicht; d) H. Quast, K.-H. Ross, E. Spiegel, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 89, 202 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 177 (1977); e) R. Hoge, K.-H. Pauly, K. Fischer, H. Dürr, *Cryst. Struct. Commun.*, im Druck; f) L. Fanfani, A. Nunzi, P. F. Zanazzi, A. R. Zanazzi, *Acta Crystallogr. B* 30, 273 (1974).
- [69] A. J. Ashe III, *Tetrahedron Lett.* 1968, 359; M. Böhm, R. Gleiter, unveröffentlicht.
- [70] R. Hoffmann, A. Imamura, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 1499 (1968); R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* 4, 1 (1971); R. Gleiter, *Angew. Chem.* 86, 770 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 696 (1974).