

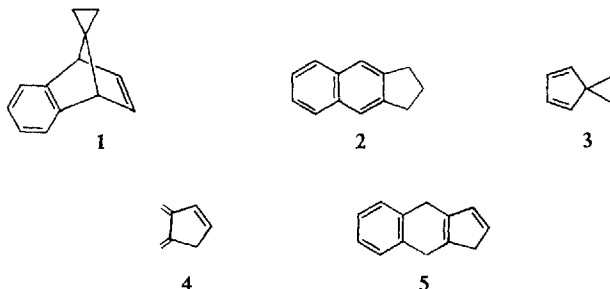
Rudolf Criegee und Bahram Bastani

## Notiz über die Pyrolyse von Spiro[2.3-benzo-norbornadien-7.1'-cyclopropan]

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Eingegangen am 24. Juli 1970)

In der Absicht, das Spiran **1** als Quelle für Cyclopropylyden zu verwenden, wurde seine Pyrolyse studiert<sup>1)</sup>. Im strömenden System trat erst über 400° eine Reaktion ein. Diese führte mit 55% Ausbeute überraschenderweise zum Dihydro-benz[*f*]inden **2**. Wahrscheinlich erfolgt bei der Pyrolyse zunächst eine Retro-Diels-Alder-Reaktion unter Bildung von Dehydrobenzol und Spiro[2.4]heptadien **3**. Dieses lagert sich, worüber soeben *Krekels, de Haan* und *Kloosterziel* berichteten<sup>2)</sup>, in 3.4-Dimethylen-cyclopenten (**4**) um, das sich mit Dehydrobenzol zum Addukt **5** vereinigt. Intra- oder intermolekulare H-Verschiebung führt dann zu **2**. Andere Mechanismen sind aber denkbar<sup>2a)</sup>.



Das Spiran **1** wurde kürzlich von *Trost*<sup>3)</sup> aus **3** und *o*-Benzol-diazonium-carboxylat hergestellt. Wir gewannen das benötigte Dehydrobenzol aus *o*-Fluor-brombenzol und Magnesium nach *Wittig*<sup>4)</sup>. Eine Fortsetzung der Untersuchung ist nicht beabsichtigt.

### Beschreibung der Versuche

*Spiro[2.3-benzo-norbornadien-7.1'-cyclopropan]* (**1**)<sup>3)</sup>: 15 ccm einer Lösung von 13.0 g 2-Fluor-1-brom-benzol und 6.9 g *Spiro[2.4]heptadien-(4.6)* (**3**) in 15 ccm absol. THF gab man unter Stickstoff zu 2.0 g *Magnesiumspänen* und hielt die nach Erwärmen anspringende Reaktion durch langsames Zutropfen der restlichen Lösung unter Rühren in Gang. Nach 40 Min. war das Magnesium gelöst; man zog das Solvens ab, zersetzte mit Ammoniumchloridlösung und nahm in Äther auf. Der Rückstand der Ätherlösung konnte durch Destillation (Sdp.<sub>0.5</sub> 51°) oder durch Kristallisation aus Methanol rein erhalten werden. Schmp. 43–44° (Lit.<sup>3)</sup>: 40–42°), Ausb. 7.0 g (56%).

<sup>1)</sup> B. Bastani, Dissertation, Techn. Hochschule Karlsruhe 1965.

<sup>2)</sup> J. M. E. Krekels, J. W. de Haan und H. Kloosterziel, *Tetrahedron Letters* [London] **1970**, 2751.

<sup>2a)</sup> Siehe die folgende Notiz von J. Ipaktschi, *Chem. Ber.* **103**, 3944 (1970).

<sup>3)</sup> B. M. Trost, *J. org. Chemistry* **34**, 3644 (1969).

<sup>4)</sup> G. Wittig und F. Knauss, *Chem. Ber.* **91**, 895 (1958).

IR (3500—1200/cm: CCl<sub>4</sub>, 1200—600/cm: CS<sub>2</sub>): Starke Banden bei 3080, 2980, 1460, 1300, 790, 743 und 694/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): Übereinstimmend mit dem in l. c.<sup>5)</sup>.

*Spiro[2.3-benzo-norbornen-7.1'-cyclopropan]*: Aus 200 mg **1** in 10 ccm Methanol durch Hydrierung an Pd/Kohle. Schmp. 43°.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub> (170.2) Ber. C 91.71 H 8.29 Gef. C 91.32 H 8.16

NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS als äußerer Standard): τ 9.57 (verbr. Singulett), 8.80 (m), 8.06 (m), 7.25 (m), 3.20 (m) im Verhältnis 4 : 2 : 2 : 2 : 4.

*2.3-Dihydro-1H-benz[f]inden (2)*<sup>5,6)</sup>: 1.0 g **1** in 10 ccm absol. Benzol wurden im Stickstoffstrom im Laufe von 2 Std. langsam in ein senkrechtes, zu <sup>2</sup>/<sub>3</sub> mit Glasperlen gefülltes, auf 440° geheiztes Pyrexrohr getropft. Ein Teil des Pyrolyseproduktes schied sich am unteren Ende des Rohres ab, der Rest fand sich mit dem Benzol in einer nachgeschalteten Kühlfalle. Nach Vertreiben des Benzols, Kristallisieren aus Äther und Sublimieren bei 80°/20 Torr wurden 0.55 g (55%) **2** gewonnen, Schmp. 94—95° (Lit.<sup>5,6)</sup>: 94°).

IR (CCl<sub>4</sub>): 3050, 2850, 1600, 1500, 1480, 948 und 870/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS als äußerer Standard): τ 8.00 (Quintett, *J* = 7 Hz), 7.10 (t, *J* = 7 Hz), 2.7 (m) im Verhältnis 2 : 4 : 6.

*Pikrat*: Schmp. 118—119° (Lit.<sup>6)</sup>: 120—121°.

<sup>5)</sup> F. G. McQuillin und R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1941**, 586.

<sup>6)</sup> S. C. Sen-Gupta, J. Indian chem. Soc. **16**, 89 (1939), C. **1939** II, 3411.