

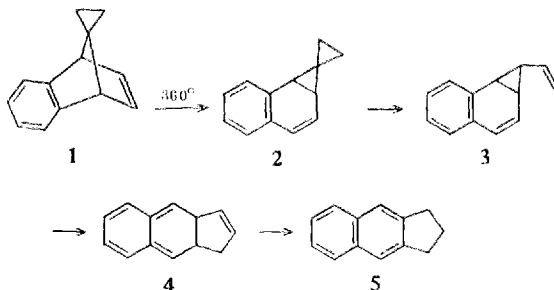
Junes Ipaktschi

Notiz über die thermische Isomerisierung von Spiro[2.3-benzo-norbornadien-7.1'-cyclopropan]

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 11. September 1970)

Im Verlauf unserer Untersuchungen über die Photolyse von Spiro[2.3-benzo-norbornadien-7.1'-cyclopropan] (**1**) und von dessen Derivaten¹⁾ interessierte uns das thermische Verhalten von **1**. Erhitzt man **1** in einer evakuierten Ampulle auf 360–370°, so erhält man als einziges Isomerisierungsprodukt mit 60% Ausbeute 2.3-Dihydro-1*H*-benz[*f*]inden (**5**). Die Bildung von **5** läßt sich so erklären, daß bei der Pyrolyse von **1** zunächst **2** als Zwischenprodukt entsteht²⁾, das dann unter Öffnung der Dreiringe und Wasserstoffverschiebung über **3** und **4** zu **5** isomerisiert wird.



Obwohl die massenspektroskopische Produktanalyse eine geringfügige Fragmentierung von **1** zu Dehydrobenzol nicht ausschließt, halten wir im Gegensatz zu *Criegee* und *Bastani*³⁾ das Auftreten von Dehydrobenzol als Zwischenprodukt dieser Isomerisierung für wenig wahrscheinlich. Würde Dehydrobenzol entstehen, so müßte man wegen dessen kurzer Lebensdauer bei der Pyrolyse in der verdünnten Gasphase die Bildung von Biphenylen als Konkurrenzreaktion erwarten⁴⁾. Sublimiert man **1** bei 0.05 Torr durch ein auf 450–470° erhitztes Glasrohr, so läßt sich **5** aus dem Pyrolysat mit fast gleicher Ausbeute wie bei den Versuchen in geschlossenen Gefäßen isolieren. Einen Hinweis für den angenommenen Reaktionsverlauf liefert ferner die Pyrolyse von Spiro[norbornadien-7.1'-cyclopropan] (**6**). **6** ließ sich unter ähnlichen Bedingungen, wie sie bei der Pyrolyse von **1** angewandt wurden, zu einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen pyrolysieren, in dem Indan (**7**) bis zu 25% Ausbeute nachgewiesen werden konnte.

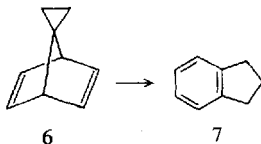
¹⁾ J. Ipaktschi, *Tetrahedron Letters* [London] 1970, 3183.

²⁾ Eine analoge Isomerisierung von Norbornadien bzw. Benzonorbornadien über die entsprechende Norcaradien-Zwischenstufe zu den Cycloheptatrien-Derivaten wurde bereits von verschiedenen Autoren beschrieben; s. M. R. Willcott III und C. J. Boriak, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 3287 (1968), sowie M. Pomerantz und G. W. Gruber, *J. org. Chemistry* 33, 4501 (1968).

³⁾ R. Criegee und B. Bastani, *Chem. Ber.* 103, 3942 (1970), vorstehend.

⁴⁾ R. W. Hoffmann, *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, S. 256, Verlag Chemie, Academic Press, New York 1967.

Versuche, durch Markierung von **1** eine Entscheidung zwischen den beiden Mechanismen zu treffen, sind in Angriff genommen.



Herrn Prof. Dr. R. Criegee bin ich für die Überlassung seines Manuskripts vor der Veröffentlichung und Herrn Prof. Dr. H. A. Staab für seine stetige Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Alle Gefäße, in denen pyrolysiert wurde, wurden zunächst mit wäbr. Natronlauge, dann mit dest. Wasser gewaschen und im Trockenschrank getrocknet.

Spiro[2.3-benzo-norbornadien-7.1'-cyclopropan] (**1**)⁵⁾: Eine Lösung von 286 g (1.2 Mol) *o*-Chlor-jodbenzol und 92 g (1.0 Mol) *Spiro[2.4]heptadien*⁶⁾ in 500 ccm absol. Tetrahydrofuran wurde unter Stickstoffatmosphäre während 2 Stdn. zu 29.1 g (1.2 g-Atom) *Magnesiumspänen* getropft und während der Reaktion unter Rückfluß gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgedampft und der Rückstand mit Wasser zersetzt. Nach dem Extrahieren mit Äther wurde die Ätherlösung getrocknet und eingedampft. Den erhaltenen Rückstand destillierte man bei 25 Torr. Umkristallisation der Fraktionen zwischen 94 und 110° aus Benzin (40–60°) ergab 71 g **1** (42% Ausb.); Schmp. 42–43° (Lit.⁵⁾; 43°).

Pyrolyse von **1**

a) *Im geschlossenen System*: 1.0 g **1** wurden in einem auf 0.1 Torr evakuierten Bombenrohr von 110 ccm Inhalt in einer Stickstoffatmosphäre 4–14 Stdn. auf 370° erwärmt. Nach mehrmaligem Sublimieren des Pyrolysats bei 90°/0.01 Torr erhielt man 500–600 mg **5** (50–60%); Schmp. 95–96° (Lit.⁷⁾; 94°). *Pikrat*-Schmp. 118–119° (Lit.⁷⁾; 118°).

b) *Im strömenden System*: 1.2 g **1** wurden bei 30°/0.05 Torr in einem Argonstrom verdampft und durch ein auf 450–470° erwärmtes Glasrohr geleitet. Das Pyrolysats wurde an einem Kühlfinger kondensiert und an neutralem Aluminiumoxid zuerst mit 400 ccm Pentan und anschließend mit Cyclohexan chromatographiert. Aus der Pentan-Fraktion wurden nach dem Entfernen des Solvens 400 mg **1** und aus der Cyclohexan-Fraktion 550 mg (46%) **5** isoliert.

Pyrolyse von 6: 1.0 g **6**⁸⁾ wurden analog zu **1** in einem Bombenrohr von 120 ccm Inhalt 4 Stdn. auf 370° erwärmt. Beim Destillieren des Bombeninhalts in einem Kugelrohr bei 70°/60 Torr erhielt man neben einem dunklen Rückstand 300 mg hellgelbes Öl, das nach Ausweis des NMR-Spektrums und Gaschromatogramms außer geringen Mengen anderer Produkte hauptsächlich aus *Indan* besteht.

NMR (CCl₄): τ 2.85 (m); 7.1 (t); 8.0 (q) und Verunreinigung zwischen τ 8.6 bis 9.7.

⁵⁾ Die Synthese von **1** aus *o*-Benzol-diazonium-carboxylat als Dehydrobenzol-Generator wurde kürzlich beschrieben: B. M. Trost, J. org. Chemistry **34**, 3644 (1969), sowie W. Eberbach, P. Würsch und H. Prinzbach, Helv. chim. Acta **53**, 1235 (1970).

⁶⁾ K. Alder, H. J. Ache und F. H. Flock, Chem. Ber. **93**, 1888 (1960).

⁷⁾ F. G. McQuillin und R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1941**, 586.

⁸⁾ C. F. Wilcox jr. und R. R. Craig, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4258 (1961).

[320/70]