

Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien und Vergleichsverbindungen: Darstellung, UV-, NMR- und Photoelektronen-spektroskopische Untersuchungen¹⁾

Armin de Meijere

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, D-3400 Göttingen, Windausweg 2
Eingegangen am 5. November 1973

Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien (**4**) und Spiro[2.5]octa-4,6-dien (**5**) lassen sich aus den entsprechenden Monoolefinen **6** bzw. **10** durch Bromierung und anschließende Dehydrobromierung gewinnen. Die UV-Absorptionen von **5** und **4** mit $\lambda_{\max} = 269$ nm ($\log \epsilon = 3.4$) bzw. 284 nm (3.7) sind bathochrom verschoben gegenüber derjenigen des 1,3-Cyclohexadiens. Aus einer Analyse der chemischen Verschiebungen und H,H-Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen im ¹H-NMR-Spektrum von **4** ist zu schließen, daß **4** kein cyclisch delokalisiertes Elektronensystem enthält. Der Sechsring in **4** ist nur wenig stärker eingeebnet als derjenige im 1,3-Cyclohexadien. Anhand der Photoelektronen-Spektren von **4**, **5** sowie Spiro[2.5]octan (**13**), Spiro[2.5]oct-4-en (**15**), Dispiro[2.0.2.4]decan (**14**) und Dispiro[2.0.2.4]dec-7-en (**16**) wird der Effekt der Wechselwirkung zwischen π -Orbitalen und Cyclopropyl-Walsh-Orbitalen aufgezeigt; für die jeweils ersten Banden in den PE-Spektren dieser Verbindungen wird eine Zuordnung vorgeschlagen.

Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-diene and Related Model Compounds: Synthesis, U.V., N.M.R., and Photoelectron-Spectroscopic Investigations¹⁾

Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-diene (**4**) and spiro[2.5]octa-4,6-diene (**5**) can be obtained from the corresponding monoolefins **6** and **10**, respectively, by bromine addition and subsequent dehydrobromination. The u. v. spectra of **5** and **4** with $\lambda_{\max} = 269$ nm ($\log \epsilon = 3.4$) and 284 nm (3.7), respectively, show bathochromic shifts of their longest wavelength bands as compared to 1,3-cyclohexadiene. An analysis of the ¹H n. m. r. chemical shifts and H,H-coupling constants for the olefinic protons in **4** indicates that there is no cyclic electron delocalization in this ring system. The six-membered ring in **4** is only slightly flatter than the one in 1,3-cyclohexadiene. The photoelectron spectroscopic data of **4**, **5**, spiro[2.5]octane (**13**), spiro[2.5]oct-4-ene (**15**), dispiro[2.0.2.4]decane (**14**), and dispiro[2.0.2.4]dec-7-ene (**16**) demonstrate the effect of the interaction between π -orbitals and cyclopropyl Walsh-orbitals; an assignment for the first bands in the p. e. spectra of these compounds is proposed.

Die konjugative elektronische Wechselwirkung zwischen Cyclopropanringen und benachbarten p-Elektronenzentren ist dann am stärksten, wenn die Achse des p-Orbitals parallel zur Dreiringebene angeordnet ist^{2,3)}. Für das Cyclopropylcarbinyll-

¹⁾ Vorläufige Mittel.: A. de Meijere, Angew. Chem. **82**, 934 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 899 (1970).

²⁾ Vgl. M. Charton in The Chemistry of Alkenes, Herausgeber J. Zabicky, Bd. 2, S. 511 bis 610, Interscience, London 1970.

³⁾ Literatur zu dieser Frage bei: ^{3a)} P. von R. Schleyer und V. Buss, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5880 (1969). — ^{3b)} B. R. Ree und J. C. Martin, ebenda **92**, 1660 (1970). — ^{3c)} H. G. Richey jr. in Carbonium Ions, Bd. 3, S. 1201, G. Olah und P. von R. Schleyer Herausgeber, Interscience, New York 1969.

Kation³⁾ ist diese Anordnung in der sogenannten „bisektischen“, für das Vinylcyclopropan in der antiplanaren (*s-trans*) und in der synplanaren (*s-cis*) Konformation verwirklicht (vgl. Abb. 1). Während das unsubstituierte Vinylcyclopropan in der Gasphase und in der Flüssigkeit^{4,5)} als Gleichgewichtsgemisch von 75% antiplanarem und 25% synclinalem (*gauche*-) Konformerem vorliegt, können in oligocyclischen Verbindungen Vinylcyclopropan-Einheiten mit fixierter *s-cis*- (z. B. im Bullvalen 1⁶⁾) oder auch *s-trans*-Konformation (z. B. im Dispiro[2.0.2.2]octen-7 (2)⁷⁾ und Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (3)^{8,9)} enthalten sein.

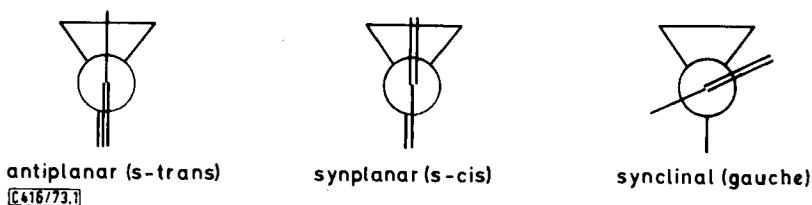
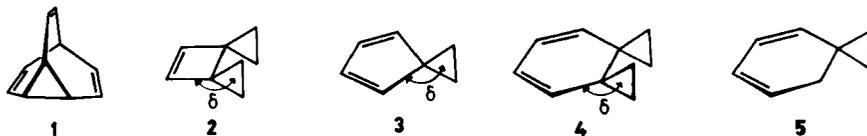


Abb. 1. Vinylcyclopropan in verschiedenen Konformationen



Auch das bisher unbekannte Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien (4) besteht formal aus zwei Vinylcyclopropan-Einheiten, die in *s-trans*-Konformation festgehalten sind, denn der Sechsring in 4 wird von 6 sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen¹⁰⁾ gebildet und sollte daher eben oder nahezu eben sein¹¹⁾. Die Vinylcyclopropan-Systeme in 4 unterscheiden sich jedoch von denen in 2 und 3 in dem Winkel δ zwischen der Ebene des Cyclopropanringes und der C—C-Einfachbindung, die den Cyclopropanring mit der Äthyleneinheit verbindet. In 2 und 3 ist δ größer als im offenkettigen Vinylcyclopropan, und in 4 ist er annähernd genau so groß wie im Stammsystem. Darüber hinaus ist die Gesamtzahl der π - bzw. quasi- π -Elektronen¹²⁾, die miteinander in Wechselwirkung treten können, in 4 um zwei größer als in 2 und 3.

4) A. de Meijere und W. Lüttke, *Tetrahedron* **25**, 2047 (1969).

5) 5a) G. R. DeMaré und J. S. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 5033 (1966). — 5b) H. Günther, H. Klose und D. Wendisch, *Tetrahedron* **25**, 1531 (1969).

6) 6a) G. Schröder, *Chem. Ber.* **97**, 3140 (1964). — 6b) P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung und G. Schröder, *Helv. Chim. Acta* **53**, 1645 (1970).

7) W. R. Dolbier jr., D. Lomas und P. Tarrant, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 3594 (1968).

8) 8a) R. Ya. Levina, N. N. Mezentsova und O. V. Lebedev, *Zh. Obshch. Khim.* **25**, 1097 (1955) [*C. A.* **50**, 3257a (1956)]. — 8b) C. F. Wilcox jr. und R. R. Craig, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 3866 (1961).

9) R. Gleiter, E. Heilbronner und A. de Meijere, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1029 (1971).

10) Zur Frage der Hybridisierung der C-Atome im Cyclopropan vgl.: N. Muller und D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.* **31**, 768 (1959).

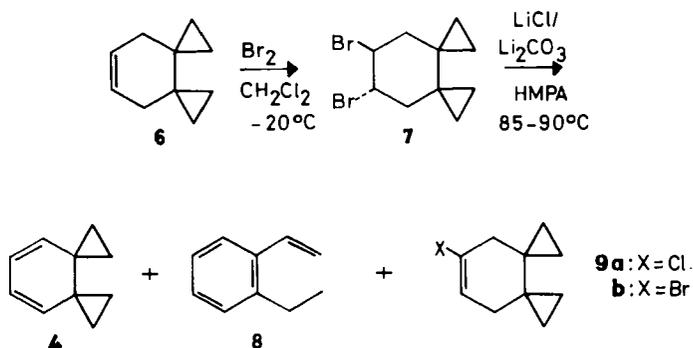
11) Der einebnende Einfluß eines Spirocyclopropanringes auf einen Cyclohexanring ist nicht so groß wie derjenige einer *exo*-Methylengruppe. Vgl. J. B. Lambert, J. L. Gosnell jr. und D. S. Bailey, *J. Org. Chem.* **37**, 2814 (1972).

12) A. D. Walsh, *Nature (London)* **159**, 167, 712 (1947); *Trans. Faraday Soc.* **45**, 179 (1949); vgl. C. A. Coulson und W. E. Moffitt, *Phil. Mag.* **40**, 1 (1949); Th. Förster, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)* **B43**, 58 (1939).

Aus diesen Gründen ließ **4** interessante chemische und spektroskopische Eigenschaften erwarten. In der vorliegenden Arbeit wird daher über die Darstellung und die spektroskopische Untersuchung von **4** sowie einiger zum Vergleich wichtiger Verbindungen wie Spiro[2.5]octa-4,6-dien (**5**) berichtet. Die chemischen Umsetzungen und Umlagerungsreaktionen von **4** werden in der nachstehenden Mitteilung diskutiert¹³.

Darstellung von **4** und Vergleichsverbindungen

Als Ausgangsmaterial für **4** wurde das relativ gut zugängliche Dispiro[2.0.2.4]-dec-8-en (**6**)¹⁴ gewählt, das bereits das komplette Ringsystem von **4** enthält. **6** wurde in Methylenchlorid bei -20°C bromiert, das entstehende Dibromid, dem wahrscheinlich die *trans*-Konfiguration **7** zukommt, wurde ohne besondere Reinigung weiterverarbeitet. Die zweifache Dehydrobromierung von **7** zum Dien **4** gelang am besten mit Lithiumchlorid in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA)¹⁵ in



Gegenwart von Lithiumcarbonat bei $85-90^{\circ}\text{C}$. **4** wurde so in einer Ausbeute von 53%, bezogen auf **6**, gewonnen; als Nebenprodukte wurden *o*-Äthylstyrol (**8**) (5%), 8-Chlordispiro[2.0.2.4]dec-8-en (**9a**) (3%) und zwei weitere, nicht näher charakterisierte Komponenten (2 bzw. 0.3%) isoliert, von denen die eine wahrscheinlich das Bromid **9b** war.

Bei Verwendung von 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN)¹⁶ als Dehydrobromierungsreagenz in Dimethylformamid (DMF) entstand ebenfalls **4**, jedoch nur in 20proz. Ausbeute. Umsetzung von **7** mit Kalium-*tert*-butylat in Dimethylsulfoxid lieferte ausschließlich das Monoolefin **6** zurück; derartige reduktive Enthalogenierungen mit Kalium-*tert*-butylat in DMSO sind auch für andere Fälle dokumentiert¹⁷.

¹³) A. de Meijere, Chem. Ber. **107**, 1702 (1974), nachstehend.

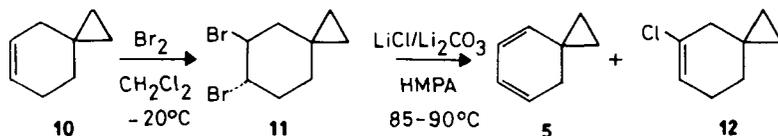
¹⁴) D. S. Magrill, J. Altmann und D. Ginsburg, Isr. J. Chem. **7**, 479 (1969).

¹⁵) J. F. Normant und H. Deshayes, Bull. Soc. Chim. France **1967**, 2455.

¹⁶) H. Oediger, H.-J. Kabbe, F. Möller und K. Eiter, Chem. Ber. **99**, 2012 (1966).

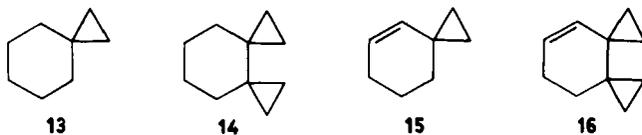
¹⁷) J. F. Bunnett und R. R. Victor, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 810 (1968).

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei **4** wurde aus Spiro[2.5]oct-5-en (**10**)¹⁸⁾ über das Dibromid **11** das Spiro[2.5]octa-4,6-dien (**5**) mit 52% Ausbeute gewonnen, 5-Chlorspiro[2.5]oct-5-en (**12**) (3%) und eine nicht identifizierte Komponente (9%) waren die einzigen isolierbaren Nebenprodukte.



Die Strukturzuordnung für **4**, **5**, **8**, **9a** und **12** wurde aufgrund der NMR-, IR- und UV-Spektren getroffen; der Strukturbeweis für **4** und **5** gründet sich darüber hinaus noch auf ihr chemisches Verhalten¹⁹⁾. So zeigt das NMR-Spektrum von **4** im Bereich olefinischer Protonen zwei Multipletts zentriert bei $\tau = 4.03$ (2H) und 4.81 (2H) mit typischer AA'XX'-Kopplungsaufspaltung und bei hohem Feld ($\tau = 9.49$) ein Multiplett mit AA'BB'-Struktur, das 8 Protonen entspricht und den 8 Cyclopropylprotonen zuzuordnen ist. Im IR-Spektrum treten keine C-H-Valenzschwingungsbanden unterhalb 3000 cm^{-1} auf, entsprechend dem Fehlen aliphatischer C-H-Bindungen. Das NMR-Spektrum von **5** spiegelt dessen geringere Symmetrie gegenüber der von **4** wieder; zentriert bei $\tau = 4.13$ (2H), 4.37 (1H) und 4.86 (1H) liegen die Multipletts der olefinischen Protonen in 5-,6- bzw. 7- und 4-Stellung; die allylischen Protonen in 8-Stellung absorbieren bei $\tau = 7.75$ (m, 2H) und die Cyclopropylprotonen bei $\tau = 9.40$ (s, 4H). Das Spektrum von **8** ist dem des Styrols sehr ähnlich²⁰⁾, wenn man von der zusätzlichen Äthylgruppe absieht; die Spektren von **9a** und **12** zeigen Absorptionen im olefinischen Bereich, die jeweils nur einem Proton entsprechen, und auch sonst die nach den Strukturvorschlägen in Zahl und Kopplungsaufspaltung zu erwartenden Peaks.

Von den für die spektroskopischen Untersuchungen von **4** und **5** zu Vergleichszwecken noch wichtigen Verbindungen **13**–**16** waren **13**²¹⁾, **14**¹⁴⁾ und **15**¹⁸⁾ bereits bekannt. Analog der basenkatalysierten Umlagerung von **10** zu **15**¹⁸⁾ ließ sich auch **6** mit Lithiumdiäthylamid in HMPA zu Dispiro[2.0.2.4]dec-7-en (**16**) isomerisieren.



Das Gleichgewichtsgemisch enthielt bei Raumtemperatur neben 5% einer nicht identifizierten Komponente 14% **6** und 81% des konjugierten Isomeren **16**. Die Gleichgewichtskonstante für die Isomerisierung $\mathbf{6} \rightleftharpoons \mathbf{16}$ ist demnach nicht signifikant verschieden von derjenigen für das Gleichgewicht $\mathbf{10} \rightleftharpoons \mathbf{15}$.

¹⁸⁾ S. W. Staley, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 1532 (1967).

¹⁹⁾ Vgl. I. c. 13).

²⁰⁾ Spektrenkatalog, Bd. 2. Spektrum Nr. 498, Varian Associates, Palo Alto, Calif., USA.

²¹⁾ R. W. Shorridge, R. A. Craig, K. W. Greenlee, J. M. Derfer und C. E. Boord, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 946, 948 (1948).

UV-Spektren

Aufschluß über die konjugative Wechselwirkung zwischen den Cyclopropanringen und der Dieneinheit im Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien (**4**) vermag zunächst das UV-Spektrum zu geben. Das längstwellige Absorptionsmaximum liegt überraschend langwellig bei 284 nm. Gegenüber dem unsubstituierten 1,3-Cyclohexadien bewirken also die beiden Spirocyclopropanringe eine bathochrome Verschiebung von 28 nm (vgl. Tab. 1). Vergleicht man jedoch das Spiro[2.5]octa-4,6-dien (**5**) mit **4**

Tab. 1. UV-Daten des Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-diens (**4**) und einiger Vergleichsverbindungen

Verbindung	λ (nm)	ϵ (cm ⁻¹ · mol ⁻¹ · l)	Lösungsmittel	Lit.
Cyclohexen	λ 210	ϵ 280	Cyclohexan	a)
	λ_{\max} 185			
15	λ 210	ϵ 8400	Cyclohexan	b)
16	λ 210	5000	Cyclohexan	b)
1,3-Cyclohexadien	λ_{\max} 256	ϵ_{\max} 4500	n-Hexan	c)
	λ_{\max} 269			
5	λ_{\max} 269	ϵ_{\max} 2200	Cyclohexan	b)
4	λ_{\max} 284	ϵ_{\max} 4800	Cyclohexan	b)

a) L. Bateman und H. P. Koch, J. Chem. Soc. 1944, 600, 601, 603.

b) Diese Arbeit.

c) H. Böhme und G. Peters, Z. Naturf. 12B, 5, 8 (1957).

und 1,3-Cyclohexadien, so fällt auf, daß die bathochrome Verschiebung des längstwelligen Maximums durch die beiden Spirodreiringe in **4** nur wenig mehr als doppelt so groß ist wie die durch den einen Dreiring in **5**. Pro Cyclopropanring beträgt die bathochrome Verschiebung in dieser Reihe durchschnittlich 14 nm; dieser Wert entspricht offenbar der maximalen Verschiebung, wie man sie für ein Vinylcyclopropan-System in *s-trans*-Konformation erwarten kann²²). UV-Spektroskopisch verhält sich **4** wie eine *s-cis*-fixierte Butadieneinheit, die an beiden Enden konjugativ mit je einer Cyclopropylgruppe in *s-trans*-Konformation verknüpft ist. Das konjugierte System ist offenbar zwischen den beiden Cyclopropanringen unterbrochen, so daß die Verbindung sich nicht wie ein cyclisch konjugiertes Polyen verhält.

Zu dem gleichen Schluß gelangt man auch beim Vergleich der UV-Daten von Cyclohexen, Spiro[2.5]oct-4-en (**15**) und Dispiro[2.0.2.4]dec-7-en (**16**). Obwohl die Absorptionsmaxima dieser Verbindungen unterhalb der Meßgrenze (<200 nm) eines normalen UV-Spektrometers liegen, kann man aus den Extinktionskoeffizienten bei 210 nm doch indirekt auf Unterschiede in der Lage der Absorptionsmaxima schließen. Während beim Übergang von Cyclohexen zu **15** der Extinktionskoeffizient bei 210 nm stark ansteigt — entsprechend einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums — wird er beim weiteren Übergang zu **16** wieder etwas kleiner, d. h. das Anfügen eines zweiten Spirodreiringes an **15** bewirkt keine zusätzliche bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums mehr (vgl. Tab. 1). Offenbar ist das konjugierte System in **16** nicht länger als in **15**; ein Konjugationseffekt zwischen der Doppelbindung und dem benachbarten Cyclopropanring tritt in **16** genau wie in **15**¹⁸⁾ auf, jedoch wird er durch diesen benachbarten Dreiring nicht zum nächsten weitergeleitet. Zu dieser Interpretation paßt auch der Befund, daß die Gleichgewichtskonstanten für die beiden basenkatalysierten Isomerisierungen **10** \rightleftharpoons **15** und **6** \rightleftharpoons **16** nahezu gleich sind: der zweite Cyclopropanring in **16** kann sich nicht an der Stabilisierung des Grundzustandes beteiligen.

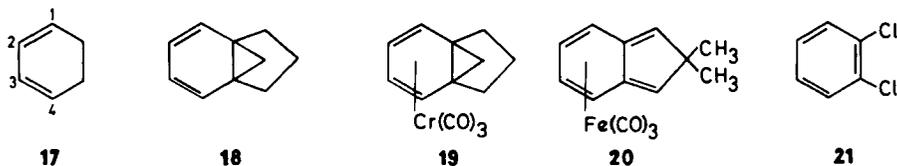
²²) Vgl. C. H. Heathcock und S. R. Poulter, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3766 (1968).

¹H-NMR-Spektren

Da die in den UV-Spektren beobachteten bathochromen Verschiebungen grundsätzlich von einer Energieänderung sowohl des Grundzustandes wie des angeregten Zustandes herühren können, muß man andere spektroskopische Methoden heranziehen, um zu einer gültigen Aussage über die Auswirkung der elektronischen Wechselwirkung in einem konjugierten System auf den Grundzustand des Moleküls zu gelangen.

Die interessante Frage, ob der Sechsring in **4** ein cyclisch delokalisiertes Elektronensystem enthält, läßt sich am besten an Hand seiner ¹H-NMR-spektroskopischen Daten beantworten. Bei cyclischer Elektronendelokalisation in einem konjugierten System wird bekanntlich im Magnetfeld ein Ringstrom in dem Molekül induziert, dessen Wirken häufig als Aromatizitäts-Kriterium herangezogen wurde²³⁾.

Die olefinischen Protonen 2-H und 3-H^{22a)} in **4** absorbieren jedoch mit $\tau = 4.18$ im Normalbereich solcher Protonen in 1,3-Cyclohexadienen (vgl. Tab. 2). Lediglich die Signale des 1-H und 4-H erscheinen bei $\tau = 4.95$; sie sind durch den diamagnetischen Anisotropieeffekt der benachbarten Dreiringe in **4** gegenüber denjenigen des unsubstituierten Cyclohexadiens nach höherem Feld verschoben. Aus der sonst völlig normalen Lage der Olefinprotonen von **4** kann man auf das Fehlen eines Ringstromes im Sechsring schließen. Dagegen tritt in dem Tricarbonylchrom-Komplex **19**²⁴⁾ des überbrückten Norcaradiens und dem Tricarbonylisen-Komplex **20**²⁵⁾ des Isoindens ein derartiger Ringstrom auf, denn die Signale der olefinischen Protonen sind gegenüber denen von **17** nach höherem bzw. tieferem Feld verschoben.



Tab. 2. Chemische Verschiebungen und H,H-Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen in einigen 1,3-Cyclohexadien-Systemen

Verbindung	τ (ppm) 1-, 4-H ^{a)}	τ (ppm) 2-, 3-H ^{a)}	$J_{1,2(3,4)^a}$ (Hz)	$J_{2,3^a}$ (Hz)	$J_{1,3(2,4)^a}$ (Hz)	$J_{1,4^a}$ (Hz)	Lit.
17	4.32	4.17	9.66	5.04	1.02	1.12	c)
22 \triangleq 4	4.95	4.18	9.26	5.32	1.05	0.82	d)
18	3.93	4.29	9.25	5.95	0.58	1.31	e)
19	4.29	5.51	6.73	6.18	0.69	1.09	f)
20	2.54 ^{b)}	2.54 ^{b)}	8.62	6.64	0.98	1.07	g)
21	2.80	3.06	8.06	7.49	1.58	0.32	h)

a) Numerierung des Diensystems wie in Formel **17** angegeben.

b) Zentrum des AA'BB'-Systems.

c) l. c. 30^{b)}

d) Diese Arbeit.

e) l. c. 30^{a)}

f) l. c. 24)

g) l. c. 25)

h) S. M. Castellano und R. Kostelnik, Tetrahedron Lett. 1967, 5211.

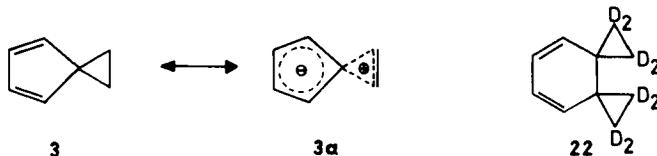
^{22a)} Bezifferung des Diensystems wie in 1,3-Cyclohexadien (**17**).

²³⁾ J. W. Feeney, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 1, S. 141, Pergamon Press, Oxford 1965.

²⁴⁾ W. E. Bleck, W. Grimme, H. Günther und E. Vogel, Angew. Chem. **82**, 292 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 303 (1970).

²⁵⁾ W. R. Roth und J. D. Meier, Tetrahedron Lett. 1967, 2053.

Im Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**3**) absorbieren die Cyclopropylprotonen bei $\tau = 8.38$, das ist verglichen mit anderen Spirocyclopropyl-Verbindungen ein außergewöhnlich niedriger Wert. *Clark* und *Fiato*²⁶⁾ haben diesen Befund so interpretiert, daß die aromatische Resonanzstruktur **3a** einen 15proz. Anteil an der Gesamt-Elektronenstruktur des Moleküls hat.



Die Signale der Cyclopropylprotonen von **4** liegen dagegen ganz normal bei $\tau = 9.46$ und 9.58 . Auch das spricht für die Abwesenheit eines Ringstromeffektes in diesem Molekül.

Außer dem Ringstromeffekt sind die π -Bindungsordnungen in einem cyclisch konjugierten System ein gutes Kriterium für den Grad der Delokalisierung der π -Elektronen. Es ist mehrfach gezeigt worden, daß vicinale H,H-Kopplungskonstanten in $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit Bindungsordnungen korrelieren²⁷⁻²⁹⁾. Daher können die vicinalen H,H-Kopplungskonstanten im AA'XX'-Spinsystem der olefinischen Protonen von 1,3-Cyclohexadien-Derivaten als Maß für den Bindungsausgleich herangezogen werden³⁰⁾. In Systemen mit vollständigem Bindungsausgleich wie *o*-Dichlorbenzol (**21**) sind $J_{1,2}$ und $J_{2,3}$ nahezu gleich³¹⁾ (vgl. Tab. 2). Auch in den Systemen **19** und **20**, die deutlich einen Ringstromeffekt zeigen, sind $J_{1,2}$ und $J_{2,3}$ ähnlich groß.

In **4** wurden dagegen $J_{1,2} = 9.26$ und $J_{2,3} = 5.32$ Hz gefunden³²⁾; diese Werte sind genauso verschieden wie diejenigen im 1,3-Cyclohexadien (**17**) und im überbrückten Norcaradien **18**, zwei Systemen mit stark alternierenden Bindungen³⁰⁾.

Aus der Größe der Kopplungskonstante $J_{2,3}$ in **4** kann weiterhin abgeleitet werden, daß der Sechsring in diesem Molekül nicht ganz eben ist. Der Wert 5.32 Hz liegt zwischen demjenigen für 1,3-Cyclohexadien (5.04 Hz) mit einem Interplanarwinkel von rund 18° zwischen den beiden Äthyleneinheiten³³⁾ und dem für **18** (5.95 Hz), das einen völlig ebenen Sechsring enthält. Nach dem allgemeinen Verlauf der *Karplus*-Kurve³⁴⁾ für vicinale H,H-Kopplungskonstanten kann daraus abgeschätzt werden, daß der Interplanarwinkel für die Dieneinheit in **4** etwas kleiner als der in **17** — etwa 12° — jedoch nicht 0° ist. Aus all diesen Befunden muß geschlossen werden, daß **4** kein cyclisch delokalisiertes Elektronensystem enthält.

26) R. A. Clark und R. A. Fiato, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 4736 (1970).

27) R. Dischler und G. Englert, Z. Naturforsch. **16A**, 1180 (1961).

28) N. Jonathan, S. Gordon und B. P. Daily, J. Chem. Phys. **36**, 2443 (1962).

29) M. A. Cooper und S. L. Manatt, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 6325 (1969).

30) Vgl. 30a) H. Günther und H. H. Hinrichs, Liebigs Ann. Chem. **706**, 1 (1967). — 30b) M. A. Cooper, D. D. Ellemann, C. D. Pearce und S. L. Manatt, J. Chem. Phys. **53**, 2343 (1970).

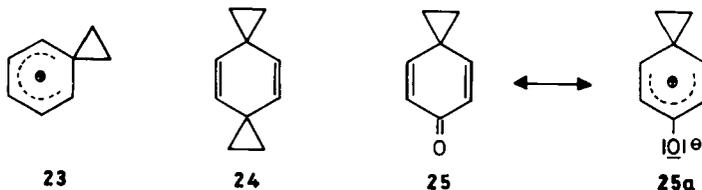
31) Vgl. hierzu die kritische Betrachtung von Cooper und Manatt²⁹⁾.

32) Wegen der Fernkopplung zwischen den Cyclopropylprotonen und den olefinischen Protonen in **4** wurde das Spektrum des [1,1,2,2,5,5,6,6-D₈]Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-diens (**22**) unter Deuterium-Entkopplung gemessen und zur Analyse des AA'XX'-Spinsystems herangezogen.

33) 33a) S. S. Butcher, J. Chem. Phys. **42**, 1830 (1965). — 33b) M. Traetteberg, Acta Chem. Scand. **22**, 2294 (1968).

34) M. Karplus, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2870 (1963); vgl. A. A. Bothner-By und E. Moser, ebenda **90**, 234 (1968).

Eine Betrachtung der Molekülorbitale des Cyclopropan¹²⁾ macht verständlich, daß 4 im Unterschied zu 3 kein homoaromatisches System sein kann. Von den drei besetzten Molekülorbitalen des Cyclopropanringes (nach *Walsh*¹²⁾) kann aus Symmetriegründen nur das e_A -Orbital mit einem π -Orbital entsprechender Symmetrie in Wechselwirkung treten. Jeder Cyclopropanring in einem spirocyclischen konjugierten System wie 3 oder 4 trägt zwei „quasi- π “-Elektronen zum Gesamt-Elektronensystem bei. Demnach könnten das Spiro[2.4]-hepta-4,6-dien (3) und auch das Äthylenphenonium-Ion **23**³⁵⁾ homoaromatischen Charakter tragen, während die beiden Dispirodecadiene 4 und **24**³⁶⁾ mit insgesamt acht „quasi- π “-Elektronen im Sechsring eher „antihomoaromatische“ Eigenschaften zeigen sollten.



Dagegen sind das Spiro[2.5]octa-4,7-dien-6-on (**25**) und sein 4,5-Benzoderivat wiederum cyclische Systeme mit sechs bzw. zehn π -Elektronen; wegen des Beitrags aromatischer Valenzstrukturen des Typs **25a** zeigen sie „homoaromatische“ Eigenschaften, wie kürzlich experimentell bestätigt wurde³⁷⁾.

Photoelektronen-Spektren

Zur quantitativen Bestimmung von elektronischen Wechselwirkungseffekten ist die Photoelektronen-Spektroskopie (PES) hervorragend geeignet³⁸⁾. Diese Methode gestattet die bequeme Messung der Ionisationspotentiale von Elektronen in den verschiedenen Bindungszuständen in einem Molekül. Nach *Koopmans* Theorem³⁹⁾ sind diese Ionisationspotentiale I_v gleich den negativen Werten der Energien ϵ von Einelektronen-Molekülorbitalen.

Mit gewissen Einschränkungen liefert das PE-Spektrum demnach direkt ein Energie-niveauschema der Molekülorbitale eines Moleküls im Grundzustand⁴⁰⁾. Dementsprechend lassen sich aus PES-Daten auch Wechselwirkungseffekte quantitativ ablesen, für die in erster Näherung gilt, daß sie vorwiegend im Grundzustand des Moleküls auftreten.

Aus diesem Grunde wurden die PE-Spektren von 4 und der Serie von Vergleichsverbindungen 5, 13–16 aufgenommen⁴¹⁾. Die den Spektren entnommenen Maxima der Banden⁴²⁾ mit Ionisationspotentialen unterhalb 12.5 eV sind in den Abb. 2 und 3 in Form von Orbitalenergie-Liniendiagrammen aufgetragen.

³⁵⁾ G. A. Olah und R. D. Porter, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 7627 (1970).

³⁶⁾ T. Tsuji, S. Nishida und H. Tsubomura, J. C. S. Chem. Commun. **1972**, 284.

³⁷⁾ P. Rys, P. Skrabal und H. Zollinger, Tetrahedron Lett. **1971**, 1797.

³⁸⁾ Vgl. I. c. 6b) und 9).

³⁹⁾ ^{39a)} A. D. Baker, Accounts Chem. Res. **3**, 17 (1970). — ^{39b)} D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, London 1970.

⁴⁰⁾ Vgl. die Diskussion der Einschränkungen bei C. R. Brundle und M. B. Robin in Determination of Organic Structures by Physical Methods, Bd. 3, S. 1, Academic Press, New York 1971.

⁴¹⁾ Die Aufnahme der PE-Spektren dieser Verbindungsreihe erfolgte in Zusammenarbeit mit Prof. M. Klessinger und Dr. K. Wilhelm, Münster.

⁴²⁾ Die Bandenmaxima entsprechen den vertikalen Ionisationspotentialen I_v ; vgl. I. c. ³⁹⁾.

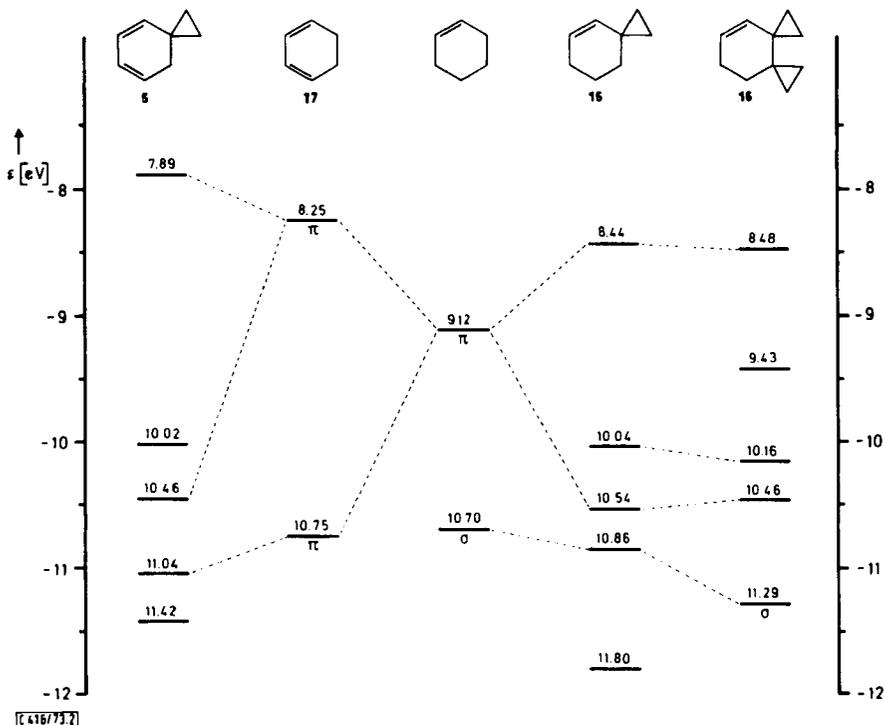


Abb. 2. Korrelationsdiagramm der aus PE-Spektren gewonnenen Orbitalenergien für die Verbindungen 5, 17, Cyclohexen, 15 und 16

Im Hinblick auf die Effekte der Wechselwirkung zwischen den Orbitalen der Spirocyclopropanringe und denjenigen der Doppelbindungen wurde versucht, auf der Grundlage von Symmetriebetrachtungen einige Korrelationen zwischen den Orbitalenergien der verschiedenen Moleküle aufzuzeigen. Die Daten sollen an dieser Stelle jedoch nur qualitativ diskutiert werden⁴³⁾, dabei lehnt sich die Behandlung weitgehend an die von Heilbronner und Mitarbb. gegebene Interpretation der Wechselwirkungen von Cyclopropyl-Walsh-Orbitalen mit π -Orbitalen^{6b, 9)} und mit Walsh-Orbitalen⁴⁴⁾ an.

Die aus dem PE-Spektrum gewonnenen Energien der beiden höchsten besetzten Walsh-Orbitale e_s und e_A des Cyclopropans liegen bei -10.5 und -11.3 eV, die Aufspaltung der eigentlich entarteten Niveaus kommt durch eine Jahn-Teller-Verzerrung des Radikalkations zustande⁴⁵⁾. Alkylsubstitution bewirkt allgemein eine

43) Die hier gegebene Zuordnung der PES-Banden stützt sich vorwiegend auf einen Vergleich der Bandenlagen mit bekannten Zuordnungen für andere Cyclopropanderivate. Eine quantitative Auswertung unter Zugrundelegung von quantenmechanischen Modellrechnungen ist in Zusammenarbeit mit Prof. M. Klessinger, Münster, geplant.

44) E. Heilbronner, R. Gleiter, T. Hoshi und A. de Meijere, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1594 (1973).

45) H. Basch, M. B. Robin, N. A. Kuebler, C. Baker und D. W. Turner, *J. Chem. Phys.* **51**, 52 (1969).

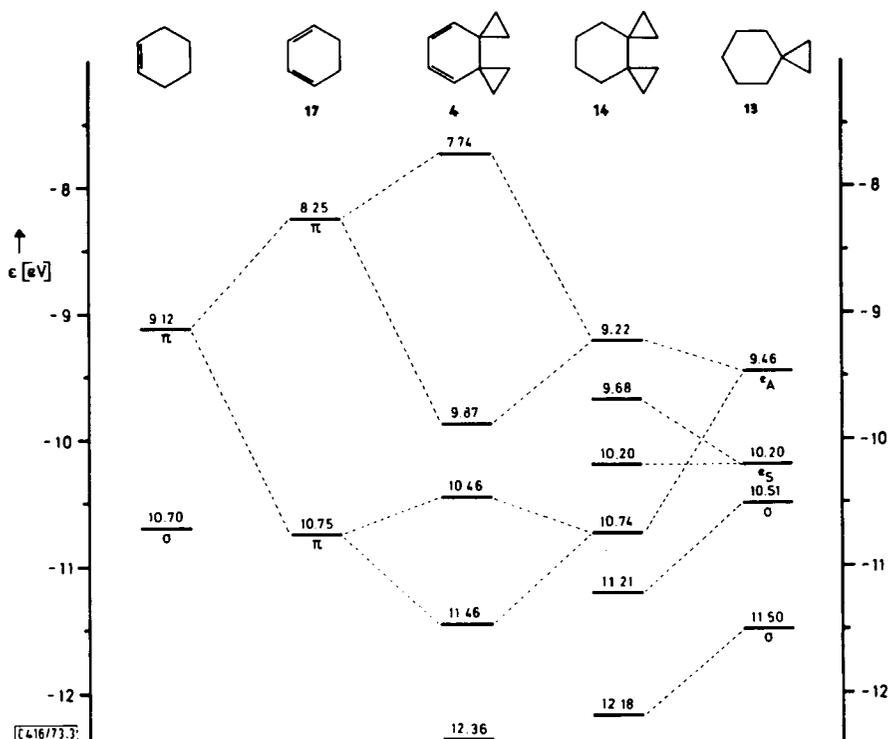


Abb. 3. Korrelationsdiagramm der aus PE-Spektren gewonnenen Orbitalenergien für die Verbindungen Cyclohexen, 17, 4, 14 und 13

Destabilisierung dieser Orbitale, für Spiro[2.5]cotan (13), entsprechend einem 1,1-disubstituierten Cyclopropanderivat, findet man daher die ersten beiden Banden bei $I_v = 9.46$ und 10.2 eV.

Beim Cyclohexen wird die der Ionisation aus dem π -Orbital entsprechende Bande bei $I_v = 9.12$ eV⁴⁶⁾ gefunden, beim 1,3-Cyclohexadien liegen die aufgrund der Wechselwirkung zwischen den zwei Äthyleneinheiten nicht energiegleichen beiden π -Orbitale bei -8.25 und -10.75 eV⁴⁶⁾. Ganz entsprechend führt die Wechselwirkung zwischen dem π -Orbital der Doppelbindung ($\epsilon = -9.12$ eV) und dem Walsh-Orbital ϵ_A des Cyclopropanringes ($\epsilon = -9.46$ eV) in 15 zu einer „Abstoßung“ der beiden Orbitale; die zugehörigen Banden im PE-Spektrum treten bei $I_v = 8.44$ und wahrscheinlich 10.54 eV auf (vgl. Abb. 2). Die für 15 gefundene Aufspaltung ist mit 2.1 eV kleiner als diejenige im 1,3-Cyclohexadien und auch etwas kleiner als die für das offenkettige Vinylcyclopropan gemessene von 2.5 eV⁹⁾. Letzteres hat seinen Grund wahrscheinlich darin, daß das Vinylcyclopropan im Rotameren-Gleichgewicht zu 75% in der für die Wechselwirkung günstigeren antiplanaren (*s-trans*-) Konformation vorliegt⁴⁾, während die Vinylcyclopropan-Einheit in 15 sicherlich eine etwas verdrillte – d. h. antiperi-

46) P. Bischof und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 53, 1677 (1970).

planare oder anticlinale -- Konformation hat, weil der Sechsring in diesem System nicht ganz eben ist (siehe oben). Die Bande mit $I_v = 10.04$ im Spektrum von **15** wird dem aus Symmetriegründen nicht wechselwirkenden e_s -Orbital des Cyclopropanringes, diejenige bei 10.86 eV einem hochliegenden σ -Orbital zugeordnet.

In ähnlicher Weise lassen sich die Banden des 1,3-Cyclohexadiens (**17**) mit denen des Spiro[2.5]octa-4,6-diens (**5**) korrelieren. Das obere π -Orbital ($I_v = 8.25$) und das Cyclopropan- e_A -Orbital ($I_v = 9.46$ eV) wechselwirken und führen zu zwei Orbitalen mit $I_v = 7.89$ und 10.46 eV (siehe Abb. 2). Das *Walsh*- e_s -Orbital hat wie in **15** $I_v = 10.02$ eV, das untere π -Niveau liegt geringfügig tiefer als in **17** bei -11.04 eV.

Aufschlußreich ist der Vergleich der Banden von **15** und **16**. Danach und nach Vergleich mit den Daten für **13** und **14** korrelieren die Banden bei $I_v = 8.44$ bzw. 10.54 in **15** mit denjenigen bei $I_v = 8.4_8$ bzw. 10.4_6 in **16**. Aus der nahezu unveränderten Aufspaltung von 2.0 eV ist zu schließen, daß der zweite Spirocyclopropanring in **16** nicht über den ersten hinweg mit der Doppelbindung in Wechselwirkung tritt. Die Banden bei 9.4_3 und 10.1_6 lassen sich zwanglos dem e_A -Orbital des nicht mit der Doppelbindung konjugierten und dem e_s -Orbital des konjugierten Dreiringes zuordnen.

Die Gegenüberstellung von **13** und **14** bestätigt, daß auch zwischen den e_A -Orbitalen zweier benachbarter Cyclopropanringe eine nicht zu vernachlässigende Wechselwirkung vorhanden ist⁴⁷⁾ (siehe Abb. 3). Das PE-Spektrum von **14** zeigt vier Banden bei niedrigen Ionisationspotentialen, die nach der von *Heilbronner* angegebenen Orbitalfolge⁴⁴⁾ wahrscheinlich den vier höchsten besetzten *Walsh*-Orbitalen der Bicyclopropyleinheit zuzuordnen sind (vgl. Abb. 4). Die durch die Wechselwirkung zwischen den e_A -Orbitalen bedingte Aufspaltung beträgt $10.7_4 - 9.2_2 = 1.5$ eV. Da das Bicyclopropylsystem in **14** eine *synclinale* (*gauche*-) Konformation (C_2 -Symmetrie)⁴⁸⁾ haben dürfte, haben auch die beiden e_s -Orbitale verschiedene Energien, nämlich $I_v = 9.6_8$ und 10.2 eV⁴⁷⁾.

Mit dieser für **14** vorgeschlagenen Zuordnung ist es nun möglich, die vier ersten Banden des PE-Spektrums von **4** zuzuordnen. Die Wechselwirkung zwischen den jeweils obersten Orbitalen der Bicyclopropyl- und Dieneinheit, die zur gleichen Symmetrieklasse (A_2 bei C_{2v} - B bei C_2 -Symmetrie) gehören, führt zu einem höher ($I_v = 7.7_4$ eV) und einem niedriger liegenden Orbital ($I_v = 9.8_7$ eV). Auch zu dem unteren π -Orbital des Dienteils existiert ein symmetriegleiches *Walsh*-Orbital des Bicyclopropylteils, daher können diese beiden Niveaus ebenfalls miteinander mischen (vgl. Abb. 3 und 4). Dementsprechend findet man zwei Banden bei $I_v = 10.4_6$ und 11.4_6 eV. Aus Symmetriegründen können die beiden übrigen Bicyclopropyl-Orbitale nicht mit den Dien-Orbitalen wechselwirken, die zugehörigen Banden dürften daher gegenüber **14** unverändert liegen und im experimentellen Spektrum von **4** unter den beiden Banden bei 9.8_7 und 10.4_6 verborgen sein; dafür spricht auch die im Vergleich zu den anderen Banden erheblich höhere Intensität dieser beiden.

47) Vgl. l. c.⁴⁴⁾.

48) Vgl. *A. de Meijere, W. Lüttke und F. Heinrich*, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 306.

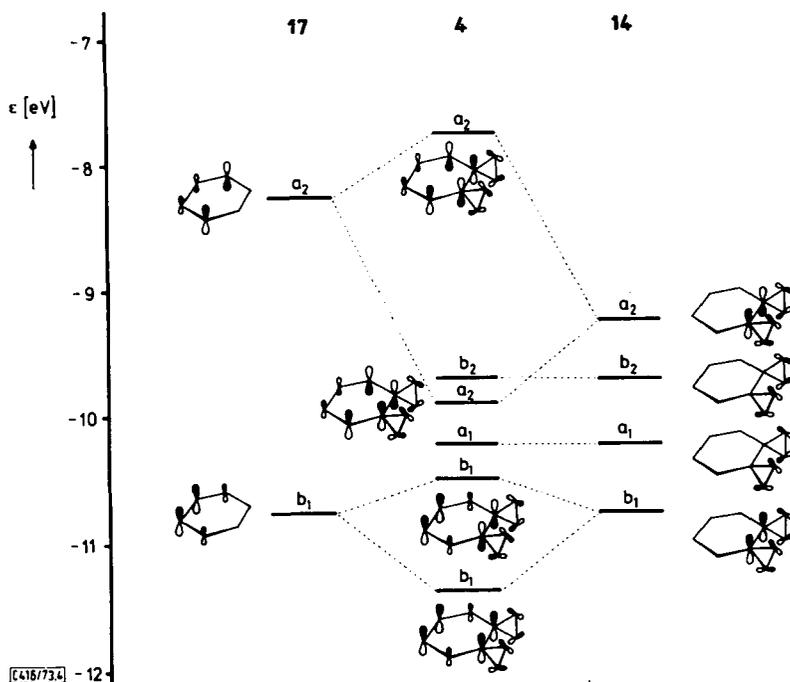
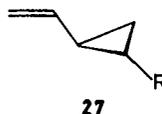
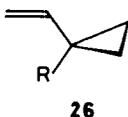


Abb. 4. Schematisches Orbitalsymmetrie-Korrelationsdiagramm für die obersten besetzten π - und Walsh-Orbitale von **14**, **17** und **4** (Vereinfachend wurde die Betrachtung für planare Sechsringe, d. h. für C_{2v} -Symmetrie durchgeführt)

Diskussion der Ergebnisse

Die PE-spektroskopischen Befunde bestätigen, daß im Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien (**4**) eine elektronische Wechselwirkung zwischen den π -Orbitalen der Dieneinheit und bestimmten Walsh-Orbitalen der Bicyclopropyleinheit auftritt. Sie ist von der gleichen Größenordnung wie diejenige im Spiro[2.4]heptadien (**3**)⁹⁾, einem System, in dem eine exakt antiplanare Konformation der Vinylcyclopropan-Einheiten festgelegt ist. Nach Aussage der vicinalen Kopplungskonstante 3J_s im Dienteil von **4** ist der Sechsring in dieser Verbindung nicht völlig eben, der relativ kleine Interplanarwinkel von ca. 12° für den Dienteil läßt jedoch darauf schließen, daß auch die Vinylcyclopropan-Einheiten in **4** nur geringfügig aus der antiplanaren Konformation verdrillt sind. Das PE-Spektrum von **14** belegt eindeutig, daß auch zwischen benachbarten Cyclopropanringen eine elektronische Wechselwirkung vorhanden ist⁴¹⁾. Trotzdem muß aus dem PE-Spektrum der Verbindung **16** sowie aus den UV-Daten von **16** und **4** geschlossen werden, daß die Fähigkeit eines Cyclopropanringes, einen konjugativen Effekt zwischen einer Gruppe R und einer Doppelbindung weiterzuleiten, auch bei der in **16** vorliegenden Anordnung entsprechend **26** gering ist. Für eine Anordnung wie in **27** hatten kürzlich *Kispert, Pittmann et al.*⁴⁹⁾ durch INDO-Rechnungen und

⁴⁹⁾ L. D. Kispert, C. Engelmann, C. Dyas und C. U. Pittmann jr., J. Amer. Chem. Soc. **93**, 6948 (1971).



vor ihnen andere Autoren⁵⁰⁾ experimentell nachgewiesen, daß der Cyclopropanring einen Konjugationseffekt zwischen dem Rest R und der Doppelbindung nicht meßbar weiterleitet. Wenn das Gleiche auch für die Anordnung **26** gilt, läßt sich erklären, daß in **4** nicht der geringste Effekt einer cyclischen Elektronendelokalisation nachweisbar ist. In diesem Befund stimmen alle auf diese Verbindung angewandten spektroskopischen Methoden überein.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* durch Sachbeihilfen gefördert. Ich danke den Herren Prof. Dr. *M. Klessinger*, Dr. *P. Rademacher* und Dr. *K. Wilhelm*, Münster, für die Messung der zahlreichen Photoelektronenspektren und für klärende Diskussionen, Herrn Prof. Dr. *M. Klessinger* darüber hinaus für die kritische Durchsicht des Manuskripts. Den Herren Prof. Dr. *G. Spiteller* und Dr. *G. Remberg*, Göttingen, danke ich für die Aufnahme der Massenspektren. Die Analyse des NMR-Spektrums von **4** haben freundlicherweise die Herren Dr. *G. Schrumpf* und Dipl.-Chem. *W. auf der Heyde*, Göttingen, besorgt. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. *W. Lüttke* für die nachhaltige Unterstützung der Untersuchungen durch Institutsmittel.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian A 60 und HA 100 (bezogen auf $\tau = 10$ für Tetramethylsilan, s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadrupelett, m = Multipelett). Wenn nicht anders erwähnt, beziehen sich die Angaben auf 60 MHz-Spektren. IR-Spektren: hochauflösendes Gitterspektrometer Perkin-Elmer Modell 125. Massenspektren: CH-4 und SM-1 (Hochauflösung) der Firma Varian MAT. UV-Spektren: Perkin-Elmer Modell 137 und Varian Cary 14. Photoelektronen-Spektren: Perkin-Elmer PS-16⁴¹⁾. Die Schmelzpunktbestimmungen erfolgten — wenn nicht anders vermerkt — mit dem Schmelzpunktmikroskop der Firma Reichert, Wien. Die Werte sind unkorrigiert.

Für gaschromatographische Arbeiten wurden die folgenden Geräte verwendet: 1) Analytischer Gaschromatograph Typ 1740 der Firma Varian Aerograph, mit Ausgangsteiler 1:10 für präparative Trennungen (Trägergas Stickstoff). Kurzbezeichnung: GC 1740. 2) Gaschromatograph 90 P der Firma Varian Aerograph für präparative Trennungen (Trägergas Wasserstoff). Kurzbezeichnung: GC 90 P. Für analytische Trennungen verwendete man Säulen mit einem Durchmesser von 1/8", für präparative Isolierungen 3/8" Säulen. Weitere Angaben bei den jeweiligen Versuchsbeschreibungen.

*Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylester*⁵¹⁾: Zur Darstellung größerer Mengen des Esters wurde die folgende Vorschrift ausgearbeitet: In einem 4-Liter-Dreihalskolben löste man 69 g (3 mol) krustenfreies Natrium in 1.5 Liter wasserfreiem Äthanol (über Calciumoxid getrocknet). Unter Rühren ließ man 240 g (1.5 mol) Malonsäure-diäthylester zutropfen. 1 Liter wasserfreier Äther wurde zugesetzt, und in einem Thiele-Pape-Aufsatz wurden 381 g (1.5 mol) Jod vorgelegt. Die Mischung wurde erwärmt, so daß der Äther unter Rückfluß siedete und der vom Rückflußkühler abtropfende Äther das Jod langsam aus dem Aufsatz löste und in die Reaktionsmischung überführte. Nach beendeter Jodzugabe mußte noch 2 h unter Rückfluß

⁵⁰⁾ Literaturübersicht zu dieser Frage siehe l. c.⁴⁹⁾

⁵¹⁾ *C. A. Bischoff* und *C. Rach*, Ber. Deut. Chem. Ges. **17**, 278 (1884).

gekocht werden. Äther und Alkohol wurden am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde mit 2 Liter Äther/Wasser (1:1) aufgenommen, die Äther-Phase viermal mit je 100 ml Wasser, die wäbr. viermal mit je 100 ml Äther ausgeschüttelt, und die vereinigten Äther-Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Die Destillation des Rückstandes i. Ölpumpenvak. lieferte 130–150 g Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylester, der einmal aus Äther umkristallisiert wurde. Sdp. 140–150°C/0.1 Torr, Ausb. 120–140 g (51–59%).

*4-Cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbonsäure-tetraäthylester*⁵²⁾: 500 ml kondensiertes Butadien und 400 g Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylester wurden mit 2 g Pyrogallol in einem 1-Liter-Stahlautoklaven unter Schütteln 10 h auf 190°C erhitzt. Die niedrig siedenden Oligomerisationsprodukte des Butadiens wurden i. Wasserstrahlvak. abdestilliert, der ölige Rückstand i. Ölpumpenvak. fraktioniert. Hauptfraktion Sdp. 148–152°C/0.1 Torr, Ausb. 350 bis 380 g (75–81%).

*1,1,2,2-Tetrakis(hydroxymethyl)-4-cyclohexen-tetramesylat*⁵³⁾: 113 g (0.305 mol) 4-Cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbonsäure-tetraäthylester wurden in 800 ml absol. Tetrahydrofuran mit 32 g Lithiumaluminiumhydrid nach *Buchta* und *Billenstein*⁵³⁾ reduziert. Man erhielt das 1,1,2,2-Tetrakis(hydroxymethyl)-4-cyclohexen in der angegebenen Ausbeute. Es wurde ohne weitere Reinigung zum Tetramesylat umgesetzt. Rohausb. 95%. Das Tetramesylat ließ sich am besten aus Aceton/Isopropylalkohol (1:1) umkristallisieren, doch wurde mehrfach das rohe Produkt nach Trocknen i. Ölpumpenvak. für die folgende Reaktion eingesetzt.

1,1,2,2-Tetrakis(brommethyl)-4-cyclohexen: Die folgende modifizierte Vorschrift¹⁶⁾ bewährte sich zur Gewinnung größerer Mengen: 171 g (0.33 mol) 1,1,2,2-Tetrakis(hydroxymethyl)-4-cyclohexen-tetramesylat und 348 g (4 mol) Lithiumbromid wurden in 4 Liter Äthylenglycolmonoäthyläther 48 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in 3 Liter Äther/Wasser (1:1) gelöst und die wäbr. Phase noch viermal mit je 150 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und danach der Äther am Rotationsverdampfer abgezogen. Nach Trocknen i. Ölpumpenvak. blieb ein leicht bräunliches, festes Produkt zurück, das mit wenig –20°C kaltem Äthanol digeriert wurde. Die Hauptmenge des Produktes wurde so fast farblos erhalten. Nach Abdestillieren des Alkohols wurde aus der Mutterlauge das restliche Bromid durch Säulenchromatographie rein isoliert (kurze Säule, \varnothing 5 cm, 150 g Aluminiumoxid Woelm neutral, Aktivitätsstufe III, Laufmittel Methylencchlorid). Ausb. 136 g (90%).

Dispiro[2.0.2.4]dec-8-en (6)¹⁴⁾: 85.2 g (0.19 mol) 1,1,2,2-Tetrakis(brommethyl)-4-cyclohexen wurden nach *Ginsburg* et al.¹⁴⁾ mit 85 g Zinkstaub in 1800 ml wäbr. Methanol (1:2) umgesetzt. Bei der üblichen Aufarbeitung wurde jedoch mit Pentan anstelle von Äther extrahiert. Sdp. 49–51°C/12 Torr, Ausb. 22.2 g (88%).

8,9-Dibromdispiro[2.0.2.4]decan (7): Zu 10.0 g (74.5 mmol) 6 in 75 ml Methylencchlorid wurde unter Kühlung (Eis/Kochsalz) und Rühren eine Lösung von 12.8 g (80.0 mmol) Brom in 25 ml Methylencchlorid getropft, danach rührte man noch 15 min bei Raumtemp. weiter. Das Methylencchlorid wurde vorsichtig am Rotationsverdampfer ohne Heizung abgezogen. Das zurückbleibende Dibromid 7 erstarrte häufig zu einer farblosen bis blaßgelben Kristall-

52) *K. Alder* und *H. F. Rickert*, Ber. Deut. Chem. Ges. **72**, 1983 (1939).

53) *E. Buchta* und *S. Billenstein*, Liebigs Ann. Chem. **702**, 51 (1967).

masse. Für die weitere Umsetzung zu **4** wurde es normalerweise nicht gereinigt. Ausb. 21.8 g (100%). Eine analysenreine Probe erhielt man durch Umkristallisieren aus Äthanol. Schmp. 38°C.

NMR (CCl₄): τ = 5.63 (m, 2H); 7.81 (m, 4H); 9.65 (schmales m, 8H).

C₁₀H₁₄Br₂ (294.05) Ber. C 40.85 H 4.79 Br 54.34 Gef. C 40.83 H 4.84 Br 54.21

Dispiro[2.0.2.4]deca[7,9-dien (**4**): 21.8 g (74.5 mmol) rohes **7**, 26 g (0.61 mol) Lithiumchlorid und 20 g (0.27 mol) Lithiumcarbonat wurden in 500 ml wasserfreiem Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA, getrocknet über Molekularsieb Merck 4 Å) gelöst und unter Reinststickstoff 24 h bei 85–90°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde auf 1.5 Liter Eis gegossen, die wäßrige Mischung 5 mal mit je 100 ml n-Pentan extrahiert, nach Trocknen über Sikkon (Fluka) das Pentan über eine 20-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert und der Rückstand i. Vak. kurzweg-destilliert. Hauptfraktion Sdp. 60–65°C/11 Torr, 5.70 g (57%), Nachlauf Sdp. 70–80°C/11 Torr, 0.65 g.

Nach dem Gaschromatogramm (GC 1740, 1.60 m 10% SE 30, 100°C) bestand die Hauptfraktion aus 86% **4** (rel. Retentionszeit 1.00); 7% **8** (1.13); 3% einer nicht identifizierten Komponente (1.26) und 4% **9** (2.34). Der Nachlauf enthielt 47% **4**; 15% **8**; 9% der Komponente mit der rel. Ret.-Zeit 1.26; 22% **9** und 7% einer weiteren nicht identifizierten Komponente mit der rel. Retentionszeit 4.34.

Die Komponenten ließen sich durch PGC (GC 1740, gleiche Säule wie oben) trennen und an Hand ihrer NMR-Spektren identifizieren.

Fraktion 1, **4**: NMR (100 MHz, CCl₄): τ = 4.03 (m, 2H); 4.81 (m, 2H); 9.49 (AA'BB'-System, 8H). — IR: Starke Banden bei 3073, 3058, 3029, 3000 (νC—H); 1568, 1562 (νC=C); 1045, 1013, 987, 980, 836, 694 und 463 cm⁻¹. — Massenspektrum: Molekülion *m/e* = 132.

C₁₀H₁₂ (132.2) Ber. C 90.9 H 9.1 Gef. C 90.9 H 9.3

Fraktion 2, *o*-Äthylstyrol (**8**): NMR (100 MHz, CCl₄): τ = 2.60 (m, 1H); 2.91 (m, 3H); 3.02 (m, 1H); 4.60 (AB-Teil eines ABX-Systems, 2H); 7.29 (q, 2H); 8.78 (t, 3H). Das Spektrum ist dem des Styrols sehr ähnlich⁵⁴). — UV (Cyclohexan): Längstwellige Bande mit Feinstruktur λ_{\max} = 297 (ε = 439); 286 (772); 277 (772); Hauptbande λ_{\max} = 244 (ε = 12000). Zum Vergleich: Styrol⁵⁴): λ_{\max} = 291 (ε = 570); 282 (740); 273 (750); λ_{\max} = 248 (ε = 15000). — Massenspektrum: Molekülion *m/e* = 132.

Fraktion 3: nicht identifiziert.

Fraktion 4, 8-Chlordispiro[2.0.2.4]dec-8-en (**9a**): NMR (CCl₄): τ = 4.26 (m, 1H); 7.82 (m, 2H); 7.98 (m, 2H); 9.75 (schmales m, 8H).

Fraktion 5: nicht identifiziert.

Die Hauptfraktion der Destillation wurde für die meisten Umsetzungen des Dispirodiens **4**, insbesondere mit Dienophilen¹³), ohne weitere Reinigung verwendet.

Dehydrobromierung von 7 mit 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN): Zur Lösung von 5.0 g (17 mmol) **7** in 150 ml wasserfreiem Dimethylformamid gab man 6.0 g (48 mmol) DBN¹⁶) und erwärmte unter Rühren unter Stickstoffatmosphäre 14 h auf 85°C. Nach dem Erkalten goß man auf 300 g Eis, extrahierte die wäßr. Lösung 5 mal mit je 30 ml Pentan, trocknete die Pentan-Lösung über Natriumsulfat und destillierte das Pentan über eine 20-cm-Füllkörperkolonne ab. Der Rückstand wurde i. Vak. kurzweg-destilliert. Die Hauptfraktion, Siedebereich 45–70°C/13 Torr (0.9 g), enthielt nach dem Gaschromatogramm mehr als 5 Komponenten, darunter hatte **4** einen rel. Anteil von 50%. Die GC-bestimmte Ausb. betrug demnach 0.45 g (20%).

⁵⁴) DMS UV-Atlas Organischer Verbindungen, Bd. 1, Spektrum Nr. D 10/1, Butterworth, London, und Verlag Chemie, Weinheim 1966.

Umsetzung von **7** mit Kalium-*tert*-butylat in Dimethylsulfoxid (DMSO): 6.7 g trockenes Kalium-*tert*-butylat wurden in einem trockenen und mit Stickstoff gespülten Kolben in 75 ml wasserfreiem DMSO vorgelegt. Unter Rühren wurde eine Lösung von 3.0 g rohem **7** in 5 ml DMSO zugetropft und unter Stickstoff 20 h bei Raumtemp. weitergerührt. Man goß in 130 ml Eiswasser und extrahierte die wäbr. Lösung 5 mal mit je 30 ml *n*-Pentan. Nach Trocknen der Extrakte über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel vorsichtig am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand gaschromatographisch analysiert (GC 90 P, 5 m 20% DOW 710, 145°C). Das Gaschromatogramm zeigte nur ein Hauptprodukt, dessen Retentionszeit mit der des Dispiro[2.0.2.4]dec-8-ens (**6**) identisch war. Eine kleine Probe des Hauptproduktes wurde isoliert, ihr NMR-Spektrum war deckungsgleich mit dem von **6**.

[1,1,2,2,5,5,6,6- D_8]Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien (**22**): 32 g 4-Cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbonsäure-tetraäthylester wurden wie oben, jedoch mit Lithiumaluminiumdeuterid (Deuterierungsgrad 99.7%) in Tetrahydrofuran reduziert. Man erhielt 12.2 g nahezu farbloses Tetrakis-(hydroxy[D_2]methyl)-4-cyclohexen. Die Umsetzung zum [D_8]Tetramesylat ergab 28.9 g (96%), es wurde ohne weitere Reinigung mit 65 g Lithiumbromid in 850 ml Äthylenglycolmonoäthyläther unter Rühren 48 h unter Rückfluß gekocht. Nach der Aufarbeitung (wie oben) erhielt man 18.6 g (73%) Tetrakis([D_2]brommethyl)-4-cyclohexen. Dessen Umsetzung mit 18 g Zinkstaub in 450 ml wäbr. Methanol (1:2) führte nach der üblichen Aufarbeitung (vgl. oben) zu 4.55 g (81%) **22**. Die Hauptfraktion des destillierten Produktes (Sdp. 48–50°C/12 Torr) war nach gaschromatographischer Prüfung (GC 90 P, 5 m 20% DOW 710-Säule, 140°C) mindestens 99.5% proz. rein. Nach dem NMR-Spektrum war der Deuterierungsgrad in den Cyclopropyl-Methylengruppen 99.2%, entsprechend 93.4% [D_8]- und 6.6% [D_7]-Verbindung.

0.57 g (4 mmol) [D_8]Dispirodecen in 5 ml Methylenchlorid wurden mit 0.65 g Brom in 5 ml Methylenchlorid bei –20°C bromiert (vgl. oben). Die Umsetzung des rohen Dibromids mit 1.5 g Lithiumchlorid und 1.1 g Lithiumcarbonat in 50 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid führte in der üblichen Ausbeute zu **22**, das durch PGC (GC 1740, 1.60 m 10% SE 30, 90°C) gereinigt wurde.

4,4-Bis(hydroxymethyl)-1-cyclohexen und 4,4-Bis(tosyloxymethyl)-1-cyclohexen: 180 g (0.79 mol) 1-Cyclohexen-4,4-dicarbonsäure-diäthylester⁵⁵ wurden analog dem Tetracarbonsäureester (siehe oben)⁵³ mit 38 g (1 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 1.2 Liter Tetrahydrofuran reduziert. Rohausb. 114.7 g.

Zu einer gerührten Lösung von 85.7 g (0.596 mol) rohem Bis(hydroxymethyl)cyclohexen in 1 Liter wasserfreiem Pyridin gab man unter Kühlung mit Eis/Kochsalz portionsweise 228 g (1.2 mol) *p*-Toluolsulfochlorid, rührte noch 2 h bei –20°C und 20 h bei Raumtemp. und goß in eine Mischung von 1.25 kg Eis und 1.25 Liter konz. Salzsäure. Die organische Phase wurde abgetrennt, in Äther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers blieb ein schwach hellbraunes Öl zurück, das nach einigen Tagen teilweise kristallisierte (Rohausb. 237 g). Die Kristallmasse wurde mit kaltem Methanol digeriert und abgesaugt. Nach Trocknen wurde das 4,4-Bis(tosyloxymethyl)-1-cyclohexen ohne weitere Reinigung verwendet. Ausb. 85 g.

4,4-Bis(brommethyl)-1-cyclohexen: 50 g 4,4-Bis(tosyloxymethyl)-1-cyclohexen wurden mit 70 g Lithiumbromid in 1000 ml Äthylmethylketon 7 Tage unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp. 70–74°C/0.2 Torr, Ausb. 27.0 g (89%). — NMR (CCl_4): τ = 4.31 (m, 2H); 6.50 (s, 4H); 7.90 (m, 4H); 8.31 (t, 2H).

⁵⁵ G. B. Bachmann und H. A. Tanner, J. Org. Chem. **4**, 493 (1939).

*Spiro[2.5]oct-5-en (10)*¹⁸⁾: 15.7 g (58.5 mmol) 4,4-Bis(brommethyl)-1-cyclohexen wurden mit 13.5 g Zinkstaub in 510 ml Wasser/Methanol (1:2) analog dem Tetrabromid (vgl. oben)¹⁴⁾ umgesetzt, Ausb. 4.7 g (75%) destilliertes Produkt, Sdp. 61°C/85 Torr. — NMR (CCl₄): τ = 4.28 (breites s, 2H); 7.91 (m, 2H); 8.12 (m, 2H); 8.62 (t, 2H); 9.75 (s, 4H).

5,6-Dibromspiro[2.5]octan (11) und Spiro[2.5]octa-4,6-dien (5): Zu 2.0 g (18.5 mmol) **10** in 15 ml Methylenchlorid wurde unter Kühlung (Eis/Kochsalz) und Rühren eine Lösung von 3.3 g (20.6 mmol) Brom in 5 ml Methylenchlorid getropft. Die Lösung wurde noch 15 min bei Raumtemp. gerührt und danach am Rotationsverdampfer ohne Heizung eingedampft.

Das rohe **11** wurde zusammen mit 15.2 g Lithiumchlorid und 7.6 g Lithiumcarbonat in 300 ml wasserfreiem HMPA unter Stickstoff 20 h bei 85–90°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. goß man in 600 ml Eiswasser und extrahierte die wäßr. Lösung 5 mal mit je 40 ml Pentan. Das Pentan wurde von der über Natriumsulfat getrockneten Lösung über eine 20-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert und das Produkt i. Vak. kurzweg-distilliert. Hauptfraktion Sdp. 49–50°C/12 Torr, 1.03 g; Nachlauf Sdp. 50–63°C/12 Torr, 0.4 g. Nach dem Gaschromatogramm (5 m 20% DOW 710-Säule, 110°C) bestand die Hauptfraktion aus zwei Komponenten: I 92% (rel. Retentionszeit 1.00) und II 8% (1.26); der Nachlauf enthielt drei Komponenten: I 18% (1.00); II 2% (1.26); III 80% (2.54). Die Komponenten I und III wurden rein isoliert und durch NMR-Spektrum und Elementaranalyse charakterisiert.

1, 5: NMR (100 MHz, CCl₄): τ = 4.13 (m, 2H); 4.37 (m, 1H); 4.86 (m, 1H); 7.75 (m, 2H); 9.40 (s, 4H).

C₈H₁₀ (106.2) Ber. C 90.51 H 9.49 Gef. C 89.50 H 9.37

Die Substanz verharzte rasch beim Aufbewahren an der Luft, nach einem Tag im Kühlschrank war ein viskoses Harz entstanden; dagegen war sie bei Luftausschluß im Kühlschrank monatelang haltbar. Die schnelle Autoxidation war wohl der Grund für den um 1% zu niedrigen C-Wert.

II: nicht identifiziert, da zu wenig Substanz verfügbar.

III, *5-Chlorspiro[2.5]oct-5-en (12)*: NMR (100 MHz, CCl₄): τ = 4.31 (m, 1H); 7.71 (m, 2H); 8.11 (m, 2H); 8.55 (m, 2H); 9.70 (s, 4H).

C₈H₁₁Cl (142.6) Ber. C 67.37 H 7.77 Cl 24.86 Gef. C 67.30 H 7.70 Cl 24.55

*Spiro[2.5]octan (13)*²¹⁾: 5 ml Methylcyclohexan wurden nach der *Gaspar-Roth-Methode*⁵⁶⁾ cyclopropaniert. Das Reaktionsgemisch wurde durch PGC getrennt (GC 90 P, 5 m 20% DOW 710-Säule, 140°C). Das Spirooctan wurde charakterisiert durch sein NMR-Spektrum (CCl₄): τ = 8.51 (m, 6H); 8.70 (m, 4H); 9.80 (s, 4H).

*Dispiro[2.0.2.4]decan (14)*¹⁴⁾: 1.0 g **6** wurde in 50 ml Methanol über Palladium auf Aktivkohle (5proz.) hydriert. Die Wasserstoffaufnahme verlief sehr schnell. Die Lösung wurde mit 100 ml Wasser versetzt und mit n-Pentan extrahiert (5 mal je 30 ml). Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Pentans über eine 20-cm-Füllkörperkolonne wurde gaschromatographisch getrennt (GC 1740, 2 m 10% SE 30-Säule, 100°C). Das Gaschromatogramm zeigte vier Komponenten, diejenige mit der kürzesten Retentionszeit wurde als **14** identifiziert¹⁴⁾. — NMR (CCl₄): τ = 8.36 (m, 4H); 8.53 (m, 4H); 9.79 (m, 8H).

*Spiro[2.5]oct-4-en (15)*¹⁸⁾: Die Umlagerung von **10** in das konjugierte Isomere **15** wurde nach *Staley*¹⁸⁾ mit Lithiumdiäthylamid in Hexamethylphosphoramid (HMPA) durchgeführt. Die Lösung von Lithiumdiäthylamid in HMPA stellte man wie folgt her: In einem trockenen, mit Stickstoff gefüllten 50-ml-Dreihalskolben wurden 5 ml 2.24 M äther. Methylithium-Lösung vorgelegt. Unter Rühren tropfte man 0.82 g (11.2 mmol) wasserfreies Diäthylamin

⁵⁶⁾ W. von E. Doering und W. R. Roth, *Tetrahedron* **19**, 715 (1963).

(Molekularsieb 4 Å) zu und rührte noch 10 min. Dann wurde der Äther über ein Calciumchlorid-Rohr i. Vak. abgezogen und zu dem farblosen Rückstand 10 ml wasserfreies HMPA gegeben. Zu dieser Lösung tropfte man unter Rühren 0.27 g (2.5 mmol) **10**, rührte noch 15 min bei Raumtemp. und setzte unter Eiskühlung 20 ml Eiswasser zu. Die wäbr. Lösung wurde 4mal mit je 10 ml n-Pentan extrahiert, der Extrakt über Natriumsulfat getrocknet und das Pentan über eine 20-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert. Das Rohprodukt wurde durch PGC gereinigt (GC 90 P, 5 m 20% DOW 710-Säule, 100°C), es bestand aus 2 Komponenten:

I: 14% **10** (rel. Retentionszeit 1.00), identifiziert durch Koinjektion mit authentischem Material.

II: 86% **15** (1.16). NMR (CCl₄): τ = 4.43 (doppeltes t, 1 H); 5.07 (doppeltes t, 1 H); 7.80–8.68 (breites m, 6 H); 9.52 (s, 4 H).

Dispiro[2.0.2.4]dec-7-en (**16**): 0.33 g (2.5 mmol) **6** wurden analog **10** mit Lithiumdiäthylamid in HMPA (vgl. oben) zum konjugierten Isomeren **16** umgelagert. Das Rohprodukt enthielt nach dem Gaschromatogramm (GC 90 P, 5 m 20% DOW 710-Säule, 120°C) drei Komponenten:

I: 14% **6** (rel. Retentionszeit 1.00), identifiziert durch Koinjektion mit authentischem Material.

II: 81% **16** (1.18). NMR (100 MHz, CCl₄): τ = 4.45 (doppeltes t, 1 H); 5.09 (doppeltes t, 1 H); 7.95 (m, 2 H); 8.55 (t, 2 H); 9.83 (m, 8 H). — IR: Starke Banden bei 3067, 3015, 2995 cm⁻¹ (νC–H, olefinisch und cyclopropylisch), 2910 (νC–H aliphatisch), 1643 (νC=C), 1009, 961, 867, 722 cm⁻¹.

C₁₀H₁₄ (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 89.85 H 10.41

III: 5% (1.49), nicht identifiziert.

[416/73]