

Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien und Spiro[2.5]octa-4,6-dien: Chemische Umsetzungen, thermische und photochemische Umlagerungen¹⁾

Armin de Meijere

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

Einige [4 + 2]-Cycloadditionen der Titelverbindungen **1** und **2** werden untersucht; in allen Fällen beobachtet man normale Addition an das 1,3-Diensystem. Mit Säuren liefert **1** bei erhöhter Temperatur unter Öffnung beider Cyclopropanringe *o*-Äthylstyrol (**16**) und Derivate des 2-(*o*-Äthylphenyl)äthans. Die Thermolyse von **1** oberhalb 120°C führt zu **16** und Tetralin (**20**). Die thermische Umlagerung von **2** zu Äthylbenzol erfordert höhere Temperaturen. Photochemisch bilden sich aus **1** sowohl bei direkter als auch bei sensibilisierter Anregung **16** und **20** im Verhältnis von ca. 2:1. Mögliche Mechanismen dieser Umlagerungen werden diskutiert.

Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-diene and Spiro[2.5]octa-4,6-diene: Their Chemical Reactions, Thermal and Photochemical Rearrangements¹⁾

Some [4 + 2]cycloaddition reactions of the title compounds **1** and **2** have been investigated. In all cases normal addition onto the 1,3-diene system is observed. **1** in the presence of proton acids at elevated temperatures yields *o*-ethylstyrene (**16**) and derivatives of 2-(*o*-ethylphenyl)ethane. The thermolysis of **1** above 120°C gives a mixture of **16** and tetraline (**20**). Higher temperatures are required for the thermal rearrangement of **2** to ethylbenzene. Photochemically **1** yields a mixture of **16** and **20** in a ratio of about 2:1 both on direct and sensitized excitation. Possible mechanisms for these rearrangements are discussed.

Im Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien (**1**), das formal aus Vinylcyclopropan-Einheiten besteht, ist die für eine elektronische Wechselwirkung zwischen Cyclopropanring und Doppelbindung optimale Konformation²⁾ eines solchen Systems sterisch fixiert. Spektroskopische Untersuchungen haben bestätigt, daß die bei einer derartigen Konformation zu erwartende Wechselwirkung zwischen dem 1,3-Diensystem und der Bicyclopropyl-Einheit in **1** tatsächlich auftritt, daß andererseits eine cyclische Elektronendelokalisation in diesem System keine bedeutende Rolle spielen kann³⁾. In der vorliegenden Arbeit werden einige chemische Reaktionen, insbesondere Cycloadditionen und Umlagerungen von **1** und von Spiro[2.5]octa-4,6-dien (**2**), beschrieben.



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

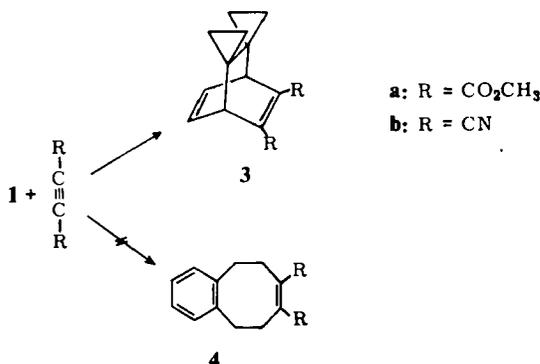
²⁾ Vgl. l. c. ³⁾.

³⁾ A. de Meijere, Chem. Ber. **107**, 1684 (1974), voranstehend.

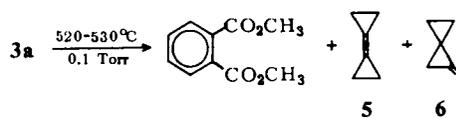
Cycloadditionsreaktionen von 1 und 2

Da in **1** sowohl ein 1,3-Diensystem als auch eine Bicyclopropyl-Einheit – aufzufassen als ein „Bishomo-1,3-diensystem“ – enthalten sind, erschien es interessant zu prüfen, ob Dienophile mit **1** unter Addition an die Bicyclopropyl-Einheit reagieren können. Dabei sollten Derivate des Benzocyclooctens entstehen, der Gewinn an Aromatisierungsenergie im Produkt könnte den Übergangszustand einer solchen Reaktion begünstigen. Vergleichbare [2 + 2 + 2]-Cycloadditionen sind für stark gespannte Bishomo-1,3-diene wie Quadricyclan⁴⁾ und Quadricyclanderivate⁵⁾ bekannt.

Bei der Umsetzung von **1** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) oder Dicyanacetylen wurden ausschließlich Produkte mit dem Gerüst **3** isoliert; Addukte der Struktur **4** konnten nicht nachgewiesen werden. Danach findet offenbar eine Addition von Dienophilen ausschließlich an das im Molekül **1** enthaltene 1,3-Diensystem statt.



Die Strukturen von **3a** und **b** folgten eindeutig aus ihren NMR-Spektren. Sie legten den Versuch einer *Alder-Rickert*-Spaltung nahe, da diese zu dem wegen seiner chemischen Reaktionen interessanten Bicyclopropyliden (**5**)⁶⁾ führen könnte.



Dazu wurde **3a** bei 0.1 Torr durch ein auf 520–530°C geheiztes, mit Quarzringen gefülltes Quarzrohr sublimiert. Neben Phthalsäure-dimethylester wurde zu 90% ein Kohlenwasserstoff-Gemisch gewonnen, das zu 5% wahrscheinlich aus **5** und zu 95% aus Methylen Spiropentan (**6**) bestand. Da bekannt ist, daß sich **5** oberhalb 200°C in **6** umlagert^{7a)}, wurde versucht, die Kontaktzeit bei der Pyrolyse durch Arbeiten im Hochvakuum (10⁻⁴–10⁻⁵ Torr) und mit einem ungefüllten Rohr zu verkürzen. Es

4) C. D. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 4273 (1966).

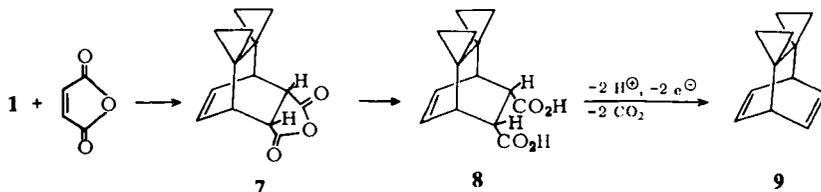
5) G. Kaupp und H. Prinzbach, Chem. Ber. **104**, 182 (1971).

6) D. Kaufmann und A. de Meijere, Angew. Chem. **85**, 151 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 159 (1973).

7) 7a) P. Le Perche und J. M. Conia, Tetrahedron Lett. **1970**, 1587. — 7b) A. J. Schipperijn, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **90**, 1110 (1971). — 7c) L. Fitjer und J. M. Conia, Angew. Chem. **85**, 347 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 332 (1973).

gelang jedoch nicht, den relativen Anteil an **5** im Gemisch erheblich zu steigern. Daher bietet diese Methode keine brauchbare Alternative zu den bekannten Darstellungsverfahren⁷⁾.

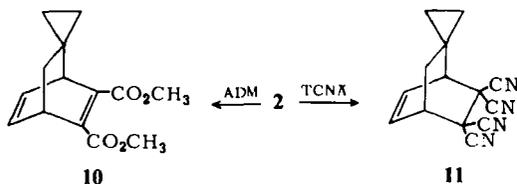
Auch mit Maleinsäureanhydrid lieferte **1** ein Addukt **7**, das dem Strukturtyp **3** entspricht. Das NMR-Spektrum deutet darauf hin, daß **7** die übliche *endo*-Konfiguration⁸⁾ besitzt.



Die durch Verseifung von **7** erhältliche Dicarbonsäure **8** ließ sich durch anodische Oxidation in Pyridin/Wasser/Triäthylamin zum Dien **9** (9%) bisdecarboxylieren. Der neue Kohlenwasserstoff **9** verdient Interesse im Hinblick auf die darin möglicherweise auftretende elektronische Wechselwirkung zwischen den Cyclopropanringen und den Doppelbindungen durch den Raum⁹⁾.

Bei der Umsetzung mit Tetracyanäthylen (TCNÄ) reagierte **1** nicht im gewöhnlichen Sinne; die Struktur des Produktes konnte bisher nicht aufgeklärt werden; nach spektroskopischen Befunden und Elementaranalyse ist die Struktur nicht vom Typ **3** oder **4**⁹⁾.

Dagegen reagierte das Spiro[2.5]octa-4,6-dien (**2**) erwartungsgemäß sowohl mit ADM als auch mit TCNÄ unter Addition an das 1,3-Diensystem. In glatter Reaktion



entstanden dabei die Addukte **10** bzw. **11**, deren Strukturen eindeutig aus den ¹H-NMR-Spektren hervorgehen.

Eine Untersuchung der relativen Dien-Reaktivität von **1** und **2** im Vergleich zu derjenigen des 1,3-Cyclohexadiens ist zur Zeit im Gange.

Säure-katalysierte Reaktionen von **1**

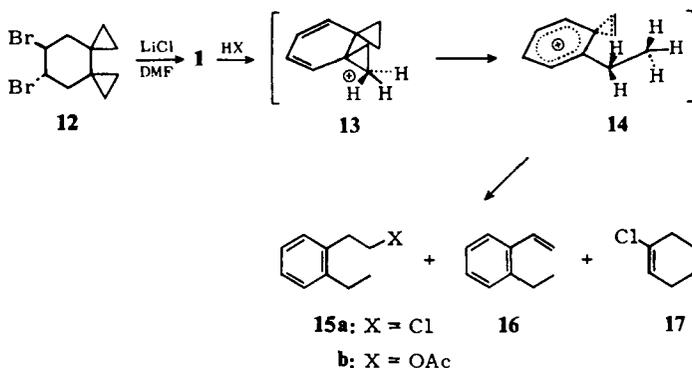
Anfängliche Versuche zur Darstellung des Diens **1** aus 8,9-Dibromdispiro[2.0.2.4]-decan (**12**) durch Dehydrobromierung mit Lithiumchlorid in Dimethylformamid bei 105–110°C¹⁰⁾ deuteten darauf hin, daß **1** gegenüber Säuren besonders reaktiv sein könnte. Arbeitete man ohne Lithiumcarbonat als säurebindendes Reagenz²⁾, so entstand als Hauptprodukt (70% rel. Anteil) eine chlorhaltige Verbindung, der nach

⁸⁾ K. Alder und M. Schumacher, Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe **10**, 1 (1953).

⁹⁾ A. de Meijere und D. Kaufmann, unveröffentlichte Ergebnisse.

¹⁰⁾ Analog der Methode von D. S. Magrill, J. Altmann und D. Ginsburg, Isr. J. Chem. **7**, 479 (1969).

ihrem NMR-Spektrum die Struktur des 1-Äthyl-2-(2-chloräthyl)benzol (**15a**) zu kommt. Als Nebenprodukte wurden auch unter diesen Bedingungen *o*-Äthylstyrol (**16**) und 8-Chlordispiro[2.0.2.4]dec-8-en (**17**) isoliert ²⁾.



15a mußte durch Addition von Salzsäure an intermediär gebildetes **1** entstanden sein. Dementsprechend ließ sich gereinigtes **1** mit Protonensäuren zu Produkten der Struktur **15** umsetzen. In seiner Reaktivität gegenüber Protonensäuren verhielt sich **1** jedoch normal wie auch andere Cyclopropanderivate¹¹⁾. In Essigsäure und auch in einer 2proz. Lösung von *p*-Toluolsulfonsäure in Eisessig blieb **1** bei Raumtemperatur tagelang unverändert. Erst bei erhöhter Temperatur (90–100°C) trat mit Essigsäure in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure (2 Gew.-%) eine Reaktion unter Öffnung beider Dreiringe ein. Neben etwas *o*-Äthylstyrol (**16**) (rel. Anteil 9%) und einer nicht identifizierten Komponente (rel. Anteil 6%) entstand dabei vorwiegend das 1-(2-Acetoxyäthyl)-2-äthylbenzol (**15b**) (rel. Anteil 85%).

Aufgrund der Struktur der Produkte **15a** bzw. **b** kommt für die Säureaddition an **1** der folgende Mechanismus in Betracht: Zunächst erfolgt eine Protonierung an einem der beiden Spirocyclopropanringe; sie führt zu dem Kation **13**, aus dem nach Öffnung des protonierten Dreiringes das durch Ladungsdelokalisierung stabilisierte Carbenium-Ion **14** entstehen kann. Dieses ist identisch mit einem äthyl-substituierten Äthylenphenonium-Ion, wie es bei der Solvolyse von β -Phenyläthylhalogeniden durch Phenyl-Nachbargruppenbeteiligung intermediär gebildet wird^{12,13)}. Der Angriff eines Nucleophils an dem partial positiv geladenen zweiten Dreiring in **14** oder Abspaltung eines Protons liefert daraus das Substitutionsprodukt **15** bzw. das Eliminierungsprodukt **16**.

Versuche, das intermediäre Auftreten der Kationspezies **14** in Supersäuremedien NMR-spektroskopisch nachzuweisen, blieben ohne Erfolg. Selbst bei -78°C trat spontane Polymerisation ein, wenn man eine gekühlte Lösung von **1** in Sulfurylchloridfluorid (SO_2ClF) zu einer Lösung von „magischer Säure“ (Fluorsulfonsäure/Antimonpentafluorid 1:1) in SO_2ClF tropfte. Offenbar ist das Kation **14** unter diesen Bedingungen nicht stabil, möglicherweise tritt Mehrfachprotonierung ein.

11) 11a) K. B. Wiberg und A. de Meijere, Tetrahedron Lett. **1969**, 519. — 11b) K. B. Wiberg, K. C. Bishop und R. B. Davidson, ebenda **1973**, 3169.

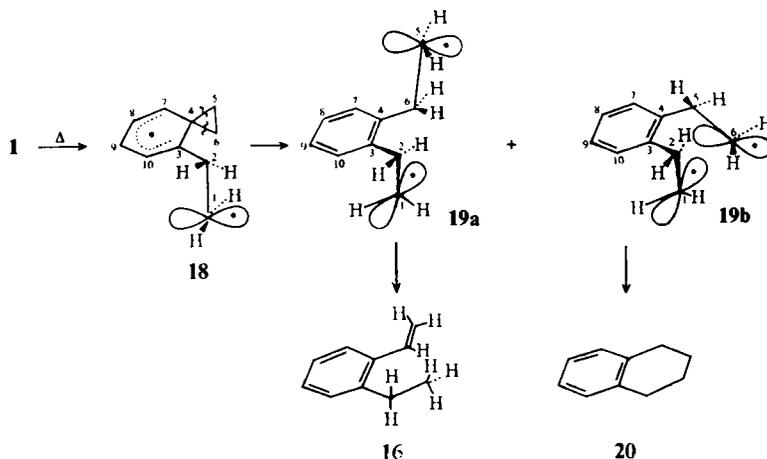
12) Vgl. D. J. Cram, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 3506 (1965).

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

Thermische Umlagerung von **1** und **2**

Das Dispirodecadien **1** erwies sich als thermisch instabil. So mußte die Dehydrobromierung von **12** unterhalb 100°C durchgeführt werden, bei höheren Temperaturen nahm die Ausbeute von **1** zugunsten von *o*-Äthylstyrol (**16**) ab. Diese Beobachtung deutete darauf hin, daß **16** ein Produkt der thermischen Umlagerung von **1** war.

Eine gaschromatographisch gereinigte Probe von **1** in Hexachlorbutadien wurde auf 140°C erhitzt, wobei man das Fortschreiten der Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgte. **1** verschwand mit einer Halbwertszeit von 29,0 min, dabei entstand ein Gemisch von 87% **16** und 13% Tetrahydronaphthalin **20**. Eine Gasphasenpyrolyse, durchgeführt bei 400 ± 20°C im Strömungssystem, lieferte dagegen ein Produktgemisch mit 28% **20**.



Die thermische Umlagerung von **1** ist mit der des Bicyclopropyls zu vergleichen, die primär in mehreren Parallelreaktionen erster Ordnung zu Cyclohexen, Butadien + Äthylen und drei isomeren Cyclopropylpropenen führt, letztere liefern sekundär eine Reihe isomerer C₆-Diene¹⁴⁾. Für die Entstehung von **16** und **20** sind verschiedene Mechanismen in Betracht zu ziehen. Die bevorzugte Bildung von **16** spricht dafür, daß eine Homolyse eines der beiden Cyclopropanringe zum Diradikal **18** der erste und geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt ist. Da **18** ein Cyclopropylcarbinyl-Radikal darstellt, dürfte die Öffnung des zweiten Dreiringes zu dem 1,6-Diradikal **19** sehr leicht verlaufen¹⁵⁾, zumal bei diesem Reaktionsschritt die Aromatisierungsenergie von ca. 36 kcal/mol gewonnen wird. Je nachdem, ob im zweiten Schritt die C⁴-C⁵ oder die C⁴-C⁶-Bindung geöffnet wird, entsteht **19** in der Konformation **19a** oder **b**. In **19a** kann durch intramolekulare Wasserstoffübertragung von C⁶ auf C¹ – entsprechend intramolekularer Disproportionierung – **16** entstehen.

¹⁴⁾ M. C. Flowers und H. M. Frey, J. Chem. Soc. **1962**, 1689.

¹⁵⁾ Siehe z. B. J. K. Kochi, P. J. Krusic und D. R. Eaton, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 1877 (1969).

¹⁶⁾ ^{16a)} Die Reaktionen eines photolytisch erzeugten 1,6-Diradikals sind kürzlich untersucht worden. Dabei wurde rund 70% Disproportionierung und 30% Ringschluß beobachtet. Vgl. C. G. Overberger und J. W. Stoddard, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 4922 (1970). ^{16b)} Vgl. M. J. Gribian und R. C. Corley, Chem. Rev. **73**, 441 (1973).

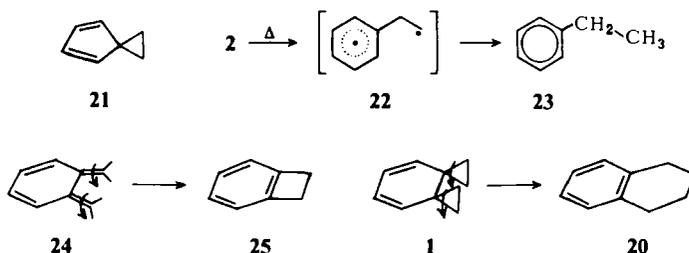
Ringschluß zu **20** kann nur in der Konformation **19b** erfolgen¹⁶⁾. Auch die Tatsache, daß bei höheren Temperaturen ein höherer relativer Anteil an **20** entsteht, ist mit diesem Mechanismus zu vereinbaren^{16b)}.

Schließlich deutet die Beobachtung, daß **1** unter Luftzutritt bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage verharzt, auf eine sehr leicht erfolgende homolytische Öffnung der Dreiringe hin. Die polymeren Produkte enthalten nach Ausweis des ¹H-NMR-Spektrums aromatische Ringe. Unter Sauerstoffausschluß ist **1** jedoch monatelang haltbar.

Gegen den vorgeschlagenen Diradikal-Mechanismus spricht ein Vergleich mit der von *Kloosterziel et al.*¹⁷⁾ eingehend untersuchten Umlagerung des Spiro[2.4]heptadiens **21**. Danach erfordert die Homolyse des Dreiringes in **21** eine Aktivierungsenergie von 47.1 kcal/mol. Die Umlagerung von **1** verläuft jedoch erheblich leichter¹⁸⁾, obwohl das Diradikal **19** nicht wesentlich stärker stabilisiert sein sollte als das im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aus **21** gebildete Diradikal.

Gegenwärtig ist nicht völlig auszuschließen, daß katalytische Effekte bei der Thermolyse von **1** in Lösung eine Rolle gespielt haben. So wurde beispielsweise gezeigt, daß Rhodium(I)-Verbindungen die Umlagerung wirksam katalysieren. Setzte man Dicarboxylrhodium(I)-chlorid zu einer Lösung von **1** in Chloroform, so trat bereits bei Raumtemperatur in 24 Stunden vollständige Umlagerung zu einem Gemisch von **16** (42%), **20** (24%) und einer bisher nicht identifizierten Verbindung (34%) ein. Zuverlässige kinetische Parameter können daher nur von einer Untersuchung der Umlagerungsreaktion in der Gasphase erwartet werden.

Andererseits zeigte eine zum Vergleich durchgeführte Gasphasen-Thermolyse des Spiro[2.5]octa-4,6-diens (**2**), daß **1** unter identischen Bedingungen erheblich rascher reagierte. Während **1** sich im Strömungssystem bei 400°C vollständig umlagerte, verlief die entsprechende Reaktion von **2** zu Äthylbenzol (**23**) nur zu 23%. Da für diese 1,3-Wasserstoffverschiebung ein Diradikal-Mechanismus über **22** wahrscheinlich ist¹⁹⁾, könnte die geringere Stabilität von **1** als Hinweis auf einen unterschiedlichen Umlagerungsmechanismus gedeutet werden. Zumindest für das aus **1** entstehende Tetralin (**20**) erscheint noch ein anderer als der oben vorgeschlagene Bildungsmechanismus attraktiv. Analog der bekanntlich sehr leicht eintretenden Isomerisierung des 5,6-Dimethylen-1,3-cyclohexadiens (**24**) zum Benzocyclobuten (**25**) könnten in **1** als



¹⁷⁾ J. M. E. Krekels, J. W. de Haan und H. Kloosterziel, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2751.

¹⁸⁾ Unter der Annahme, daß der präexponentielle Faktor der Arrhenius-Beziehung für diese Reaktion normal ist, läßt sich aus der bei 140°C gemessenen Geschwindigkeit die Aktivierungsenergie grob zu ca. 30 kcal/mol abschätzen.

¹⁹⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 787 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).

einem Bishomoderivat von **24** im Sinne einer konrotatorisch verlaufenden elektrocyclischen Reaktion synchron beide Dreiringe geöffnet und der Sechsring geschlossen werden. Die Symmetrie des obersten besetzten Molekülorbitals (siehe Abb. weiter unten) von **1** bliebe dabei erhalten¹⁹⁾. Diese Möglichkeit ließe sich am besten durch eine Prüfung des sterischen Verlaufs der Reaktion **1** → **20** belegen oder ausschließen²⁰⁾.

Photochemische Umlagerung von **1**

1,3-Cyclohexadien-Derivate können je nach Substitutionstyp bei photochemischer Anregung *cis*-1,3,5-Hexatrien-, Bicyclo[3.1.0]hexen- oder Bicyclo[2.2.0]hexen-Derivate²¹⁾ liefern. Das 1,3-Cyclohexadien-Derivat **1** zeigte jedoch ein ganz anderes photochemisches Verhalten. Das längstwellige Absorptionsmaximum von **1** liegt bei 284 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 4800$)²⁾, bei direkter Bestrahlung (Pyrex-Filter, $\lambda > 280$ nm) von **1** in Äther-Lösung bei 20°C wurden *o*-Äthylstyrol (**16**) und Tetralin (**20**) in den relativen Anteilen 68 bzw. 32% gebildet, **16** war unter den angewandten Bedingungen nicht stabil und verschwand bei längerer Bestrahlung.

Die gleiche Photoreaktion ließ sich auch sensibilisieren. Mit Benzophenon als Sensibilisator ($E_T = 69$ kcal/mol) und unter sorgfältigem Ausschluß von Licht der Wellenlängen unterhalb 340 nm mittels einer Filterlösung²²⁾ entstanden dabei **16** und **20** in sehr ähnlichem Verhältnis (61% **16**, 39% **20**) wie bei der direkten Anregung. Auch unter diesen Bedingungen ist **16** nicht stabil, so daß sich bei längerer Bestrahlung das Produktverhältnis zugunsten von **20** verschiebt.

Da für die triplett-sensibilisierte Reaktion ein Verlauf über eine Diradikal-Zwischenstufe wahrscheinlich ist, könnte wie bei der thermischen Umlagerung eventuell ein 1,6-Diradikal des Typs **19** auftreten. Die beobachtete Produktzusammensetzung aus ca. 1/3 Cyclisierungs- und 2/3 Disproportionierungsprodukt ist sehr ähnlich derjenigen, die bei anderen photochemisch erzeugten 1,6-Diradikalen gefunden wurde²³⁾.

Mehrere Versuche, den Verlauf der photochemischen Umlagerung von **1** über diradikalische Zwischenstufen mit Hilfe der CIDNP-Methode²⁴⁾ nachzuweisen, verliefen ohne Erfolg. Sowohl bei direkter als auch bei sensibilisierter Bestrahlung von **1** konnte kein Polarisierungseffekt für die Produkte **16** bzw. **20** beobachtet werden. Dieses negative Ergebnis ist jedoch kein strenger Beweis gegen das Auftreten von Diradikal-Zwischenstufen bei dieser Umlagerung, zumal es noch fraglich erscheint, ob für ein 1,6-Diradikal der Struktur **19** überhaupt ein CIDNP-Effekt zu erwarten wäre²⁵⁾.

Für die Bildung des Tetralins (**20**) wäre besonders bei direkter Anregung noch ein zweiter Mechanismus möglich. Das unterste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) von **1** hat die in der Abb. gezeigte Symmetrie. Da bei einer disrotatorisch verlaufenden Ringschlußreaktion diese Symmetrie erhalten bliebe, sollte eine derartige Synchronreaktion eine relativ niedrige Aktivierungsenergie haben¹⁹⁾. Eine solche elektrocycli-

20) Zur Zeit sind Bemühungen im Gange, eine zur Untersuchung dieser Frage geeignet stereospezifisch markierte Verbindung des Typs **1** darzustellen.

21) Übersicht bei W. G. Dauben, *Pure Appl. Chem.* **9**, 539 (1964).

22) J. Calvert und J. N. Pitts, *Photochemistry*, S. 734, Wiley-Interscience, New York 1965.

23) Vgl. I. c. 16).

24) H. Fischer und J. Bargon, *Accounts Chem. Res.* **2**, 110 (1969).

25) Vgl. G. L. Closs und C. E. Doubleday, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 9248 (1972).

sche Reaktion von **1** stände in Analogie zu der bekannten, photochemisch disrotatorisch verlaufenden Cyclisierung des 5,6-Dimethylen-1,3-cyclohexadiens (**24**)²⁶⁾. Ob für die Umlagerung von **1** in **20** wirklich eine Synchronreaktion in Betracht kommt, muß eine Untersuchung des sterischen Verlaufs zeigen²⁰⁾. Für die Bildung von **16** bleibt der Weg über das Diradikal **19** wahrscheinlicher.



Abb. A Höchstes besetztes (HOMO) und B niedrigstes unbesetztes (LUMO) Molekülorbital des Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-diens (**1**)

Die Photoumlagerung von **1** ist im Vergleich zu den von anderen Autoren untersuchten photochemischen Umlagerungen des 7-Oxanorbornadiens²⁷⁾ und des Benzonorbornadiens²⁸⁾ von Interesse. Für diese beiden Fälle sind Zwischenstufen mit dem chromophoren System von **1** diskutiert worden²⁹⁾. Es wird nun verständlich, daß die Zwischenverbindungen nicht nachgewiesen werden konnten. Sollten sie überhaupt auftreten, dann nur im photostationären Gleichgewicht mit anderen Zwischenstufen, die zur beobachteten Produktbildung führen. Denn eine selektive Anregung der Ausgangsverbindungen wäre in beiden Fällen wegen der langwelligen Absorption der Zwischenstufen ($\lambda_{\max} \approx 280-290$ nm) nicht möglich.

Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch Sachbeihilfen gefördert. Ich danke den Herren Professor Dr. G. Spiteller und Dr. G. Remberg für die Aufnahme von Massenspektren, sowie den Herren Dr. K.-G. Seifert und Dr. F. Gerhart für Hilfe bei den CIDNP-Experimenten. Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. W. Lüttke für die nachhaltige Unterstützung der Untersuchungen durch Institutsmittel.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben s. vorstehende Mitteilung³⁾.

Dispiro[cyclopropan-1,2'-bicyclo[2.2.2]octa-5',7'-dien-3',1''-cyclopropan]-5',6'-dicarbonsäuredimethylester (3a): Eine Mischung von 1.0 g (7.6 mmol) Dispirodecadien **1** und 1.5 g (10.5 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) wurde 90 min auf 120°C erhitzt. Der überschüssige ADM wurde i. Ölpumpenvak. bei einer Badtemp. bis zu 140°C entfernt. Der ölige, teilweise kristalline Rückstand wurde an 100 g Kieselgel (Merck 0.05–0.2 mm) mit Methylchlorid chromatographiert. 14 Fraktionen zu je 100–130 ml wurden aufgefangen, die Fraktionen 5–10 enthielten reines **3a**. Ausb. 0.9 g.

¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 3.47$ (m, 2H); 6.33 (s, 6H); 7.00 (m, 2H); 9.54–10.24 (AA'BB'-System, 8H).

C₁₆H₁₈O₄ (274.3) Ber. C 70.06 H 6.61 Gef. C 70.15 H 6.54

26) 26a) R. Huisgen und H. Seidl, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 3381. — 26b) G. Quinkert, W. W. Wiersdorf, M. Finke, K. Opitz und F. G. von der Haar, *Chem. Ber.* **101**, 2302 (1968).

27) G. R. Ziegler und G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 513 (1968); G. R. Ziegler, ebenda **91**, 446 (1969).

28) J. R. Edman, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 7103 (1969).

29) Vgl. auch G. Kaupp, J. Perreten, R. Leute und H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **103**, 2288 (1970).

Dispiro[cyclopropan-1,2'-bicyclo[2.2.2]octa-5',7'-dien-3',1''-cyclopropan]-5',6'-dicarbonitril (3b): Eine Lösung von 1.2 g (9.1 mmol) **1** in 2.5 ml Äther wurde zur Lösung von 1.38 g (18.2 mmol) Dicyanacetylen³⁰⁾ in 4 ml Äther in eine dickwandige Glasampulle gegeben. Die Ampulle wurde mit Stickstoff gespült, zugeschmolzen und 12 h auf 80–90°C geheizt. Man nahm das blauschwarze Harz mit Aceton auf, gab ca. 3 g Kieselgel zu und entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Nach Chromatographie an 30 g Kieselgel (Merck 0.05–0.2 mm) mit Methylenchlorid als Laufmittel erhielt man 1.25 g (66%) farblose Kristalle. Schmp. (2 mal aus Cyclohexan umkristallisiert) 106°C.

¹H-NMR (CCl₄): τ = 3.49 (m, 2H); 6.98 (m, 2H); 9.55 (m, 4H); 9.92 (m, 4H).

C₁₄H₂₂N₂ (208.3) Ber. C 80.74 H 5.81 Gef. C 80.73 H 5.82

Alder-Rickert-Spaltung von 3a: 1.32 g (4.9 mmol) **3a** wurden bei 0.1 Torr aus einem auf 150–170°C geheizten 50-ml-Rundkolben in 6 h in ein senkrecht darüber befindliches Quarz-Pyrolyserohr (250 × 25 mm, gefüllt mit Quarzringen 5 × 5 mm) destilliert. Das Pyrolyserohr wurde mit einer Außenheizwicklung auf 520–530°C gehalten, das obere Ende war mit zwei nacheinander geschalteten Kühlfallen verbunden, von denen die erste mit Methanol/Trockeneis, die zweite mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Nach beendeter Reaktion hatte sich am oberen Ende des Pyrolyserohres unzersetzt Ausgangsmaterial und Phthalsäure-dimethylester abgesetzt, in der zweiten Falle befanden sich 200 mg einer farblosen Flüssigkeit. Zurückgewonnenes Ausgangsmaterial: 600 mg. Ausb. an Pyrolyseprodukt: 200 mg (94%, bezogen auf umgesetzt **3a**). Nach gaschromatographischer Prüfung (GC 1740, 1.5 m 5% SE 30-Säule, 30°C) bestand das flüchtige Pyrolyseprodukt aus zwei Komponenten.

I (rel. Retentionszeit 1.00): 95% *Methylenspiropentan (6)*^{7a,31)}. – Massenspektrum (GC-MS-Kombination, 1.5 m 5% SE 30-Säule, 30°C): M⁺ m/e = 80. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 4.71 (breites s, 1H); 4.86 (t, 1H); 8.63 (t, 2H); 8.89 (m, 4H).

II (2.08): 5% *Bicyclopropyliden (5)*⁷⁾. – Massenspektrum (GC-MS-Kombination, Säule wie oben): M⁺ m/e = 80. Das Fragmentierungsschema war identisch mit dem von **6**, die Verbindung hatte sich in dem 300°C heißen Separator, also vor dem Eintritt in die Ionenquelle, in **6** umgelagert.

Danach könnte es sich bei der Komponente II um **5** handeln. Die Ausbeute war zu gering, um diese Komponente zu isolieren und durch ein NMR-Spektrum zu charakterisieren. Einen weiteren Hinweis für die Struktur **5** lieferte aber noch das NMR-Spektrum des Produktgemisches: bei τ = 8.84 war ein scharfes Singulett dem Spektrum von **6** überlagert, das ist die Absorption von **5**⁷⁾.

Dispiro[cyclopropan-1,2'-bicyclo[2.2.2]octa-7'-en-3',1''-cyclopropan]-5',6'-dicarbonsäure-anhydrid (7): Eine Lösung von 4.9 g dest. **1** (85proz., also 31.8 mmol) und 3.12 g (31.8 mmol) Maleinsäureanhydrid in 50 ml Toluol wurde 12 h auf 120°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden die unterschiedlichen Kristalle abfiltriert und aus Ligroin umkristallisiert. Schmp. 210–211°C, Ausb. 2.5 g (47%).

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): τ = 3.58 (m, 2H); 6.52 (m, 2H); 7.67 (m, 2H); 9.76 (AA'BB'-System, 8H).

C₁₄H₁₄O₃ (230.3) Ber. C 73.03 H 6.13 Gef. C 73.08 H 6.13

Dispiro[cyclopropan-1,2'-bicyclo[2.2.2]octa-5',7'-dien-3',1''-cyclopropan] (9): 2.3 g (10 mmol) **7** wurden mit einer Lösung von 1.1 g (10 mmol) Natriumcarbonat in 50 ml Wasser 1 h unter

³⁰⁾ E. Ciganek und C. G. Krespan, J. Org. Chem. **33**, 541 (1968).

³¹⁾ W. R. Dolbier jr., K. Akiba, J. M. Riemann, C. A. Harmon, M. Bertrand, A. Bezaguet und M. Santelli, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 3933 (1971).

Rückfluß gekocht. Die erkaltete Lösung wurde mit 2 N HCl angesäuert, die Dicarbonsäure **8** abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb. 2.3 g (93 %).

Eine Lösung von 2.25 g (9.1 mmol) **8** in 23 ml Wasser und 1.8 g Triäthylamin wurde mit 230 ml Pyridin verdünnt und unter Eiskühlung in einer Umlaufapparatur an Platinelektroden (35 × 35 mm, Elektrodenabstand 10 mm) elektrolysiert³²⁾. Bei einer Klemmenspannung von 150 V betrug die Anfangsstromstärke 0.5–0.6 A, nach 10 h war sie auf weniger als 0.1 A abgesunken. Man goß in 500 ml Wasser und extrahierte die Lösung 5 mal mit je 30 ml n-Pentan. Die vereinigten Pentanextrakte wurden zweimal mit je 50 ml 2 N HCl und 50 ml gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Pentan über eine 20-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert. Der Rückstand enthielt nach dem Gaschromatogramm (GC 90 P, 2 m 20% DOW 710-Säule, 170°C) außer Lösungsmittel nur ein Produkt. Das gaschromatographisch isolierte Produkt bildete leicht flüchtige, farblose Kristalle, Schmp. 38–39°C. Ausb. 130 mg (9%) **9**.

¹H-NMR (CCl₄): τ = 3.47 (m, 4H); 7.33 (m, 2H); 9.86 (AA'BB'-System, 8H). — IR: Sehr linienarmes Spektrum. Starke Banden bei 3055, 2995 (Cyclopropyl-νC–H); 2950 (aliph. νC–H); 722 cm⁻¹.

C₁₂H₁₄ (158.3) Ber. C 91.08 H 8.92 Gef. C 91.02 H 8.90

Spiro[bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,1'-cyclopropan]-5,5,6,6-tetracarbonitril (11): 0.34 g (3.2 mmol) **2** wurden zur Lösung von 0.42 g (3.3 mmol) Tetracyanäthylen in 3 ml Xylol gegeben. Die Mischung erwärmte sich sofort, und Kristalle begannen sich abzuscheiden. Nach Stehenlassen über Nacht wurden die Kristalle abfiltriert und mit Xylol gewaschen. Rohausb. 0.51 g, aus Äthanol farblose Nadeln (0.45 g, 60%) vom Schmp. 199–200°C (Schmelzpunktmikroskop) bzw. 190–191°C im geschlossenen Rohr.

¹H-NMR: ([D₆]Aceton): τ = 7.19 (m, 2H); 6.07 (m, 1H); 6.82 (m, 1H); 8.00 (AB-Teil von ABX, 2H); 8.52–9.80 (breites m, 4H).

C₁₄H₁₀N₂ (234.3) Ber. C 71.78 H 4.30 Gef. C 71.74 H 4.43

Spiro[bicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-2,1'-cyclopropan]-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (10): Eine Mischung von 0.34 g (3.2 mmol) **2** und 0.47 g (3.3 mmol) ADM wurde über Nacht auf 120–125°C geheizt. Das Rohprodukt wurde durch präparative Gaschromatographie (GC 90 P, 1.8 m 20% DOW 710-Säule, 175°C) gereinigt. Das Gaschromatogramm zeigte außer ADM nur ein Hauptprodukt, dem die Struktur **10** zukommt.

¹H-NMR (CCl₄): τ = 3.44 (m, 2H); 6.03 (m, 1H); 6.21 (doppeltes s, 6H); 6.97 (m, 1H); 8.41 (d, 2H); 9.44 (AA'BB'-System, 4H).

C₁₄H₁₆O₄ (248.3) Ber. C 67.73 H 6.49 Gef. C 67.83 H 6.48

Umsetzung von 8,9-Dibromdispiro[2.0.2.4]decan (12) mit Lithiumchlorid in Dimethylformamid: Eine Lösung von 3.0 g rohem **12**²⁾ und 7 g trockenem Lithiumchlorid in 80 ml absol. Dimethylformamid wurde unter Stickstoff 24 h bei 105–110°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. goß man in 100 ml Eiswasser und extrahierte 4 mal mit je 30 ml n-Pentan. Die vereinigten Extrakte wurden mit gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung (50 ml), dann mit Wasser (50 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Pentans über eine 20-cm-Füllkörperkolonne wurde der Rückstand durch präparative Gaschromatographie (GC 90 P, 5 m 20% DOW 710-Säule, 155°C) getrennt. Die drei Hauptkomponenten der Mischung waren (relative Retentionszeiten in Klammern):

32) 32a) R. Radlick, R. Klemm, S. Spurlock, J. J. Sims, E. E. van Tamelen und T. Whitesides, Tetrahedron Lett. 1968, 5117. 32b) H. H. Westberg und H. J. Dauben, ebenda 1968, 5123.

Komponente I (1.00): 14% *o*-Äthylstyrol (**16**), charakterisiert durch sein NMR-Spektrum²⁾.

Komponente II (1.70): 16% 8-Chlordispiro[2.0.2.4]dec-8-en (**17**), charakterisiert durch das NMR-Spektrum²⁾.

Komponente III (2.74): 70% 1-Äthyl-2-(2-chloräthyl)benzol (**15a**). — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 2.95 (schmales m, 4H); A₂B₂-Spektrum zentriert bei τ = 6.71 (4H); 7.35 (q, 2H); 8.78 (t, 3H). — IR: Intensive Bande bei 755 cm⁻¹ (νC—Cl)

Acetolyse von 1: 60 mg **1** und 50 mg Essigsäure p. a. wurden in einem NMR-Röhrchen in 300 μl Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Von Zeit zu Zeit wurde ein NMR-Spektrum der Probe aufgenommen. Nach 15 h bei Raumtemp. hatte sich das Spektrum nicht verändert. Daraufhin wurden ca. 3 mg *p*-Toluolsulfonsäure zugesetzt, nach weiteren 12 h bei Raumtemp. war das Spektrum immer noch dasjenige des Ausgangsmaterials. Nach 1 h bei 120°C hatten ca. 25%, nach 6 h mehr als 90% der Verbindung zu einem Gemisch von *o*-Äthylstyrol (**16**) und 1-(2-Acetoxyäthyl)-2-äthylbenzol (**15b**) reagiert.

In einem präparativen Ansatz wurden 240 mg **1** in 25 ml einer 2proz. Lösung von *p*-Toluolsulfonsäure in Eisessig 50 h auf 90°C gehalten. Nach dem Erkalten wurde in 100 ml Eiswasser gegossen und 5 mal mit 10 ml Äther extrahiert. Der Auszug wurde mit gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther über eine 25-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert. Der Destillationsrückstand enthielt nach dem analytischen Gaschromatogramm (GC 1740, 1.5 m 3% SE 30-Säule, 120°C) außer Äther und wenig unumgesetztem **1** drei Komponenten. Sie wurden durch präparative Gaschromatographie isoliert (GC 90 P, 1.6 m 10% SE 30-Säule, 140°C).

Komponente I (rel. Retentionszeit 1.00): rel. Anteil 9%, **16** nach NMR-Spektrum²⁾.

Komponente II (2.98): rel. Anteil 6%, nicht identifiziert.

Komponente III (4.29): rel. Anteil 85%, **15b**. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 2.96 (s, 4H); 5.83 (t, 2H); 7.18 (q, 2H); 7.32 (q, 2H); 8.03 (s, 3H); 8.77 (t, 3H).

Thermolyse von 1 in Lösung: Eine etwa 10proz. Lösung von **1** in Hexachlorbutadien wurde entgast und in einem NMR-Röhrchen eingeschmolzen. Das Röhrchen wurde in einem Thermostaten-Bad auf 140°C geheizt und in regelmäßigen Zeitabständen auf Raumtemp. abgeschreckt. Das Fortschreiten der Reaktion wurde NMR-spektroskopisch verfolgt, aus dem charakteristischen Spektrum von **1** entwickelte sich das Spektrum eines Gemisches von *o*-Äthylstyrol (**16**) und Tetralin (**20**). Nach vollständigem Umsatz (ca. 3 h) war die Zusammensetzung 87% **16** und 13% **20**. Die Reproduzierbarkeit wurde durch Wiederholung bestätigt. Es wurde die Abnahme der Cyclopropyl- im Vergleich zur Zunahme der Methylprotonen gemessen. Der Mittelwert von jeweils 5 Integrationen wurde verwendet. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden mit einem automatischen Rechenprogramm³³⁾ nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadratsummen ermittelt. Geschwindigkeit der Thermolyse von **1** bei 140°C: $k = 3.97 \pm 0.08 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Thermolyse von 1 in der Gasphase: 150 mg **1** wurden aus einem auf -20 bis -10°C gekühlten Kolben bei 0.01 Torr in 3 h durch ein mit Pyrex-Glasringen gefülltes, 400°C heißes Pyrex-Glasrohr (25 × 2.5 cm) verdampft. Die Produkte wurden in zwei hintereinander geschalteten Kühlfallen aufgefangen. Die gaschromatographische Analyse des Gemisches (GC 1740, 1.50 m 3% SE 30 Säule, 80°C) zeigte 2 Komponenten, die erste mit einem rel. Anteil von 72% war *o*-Äthylstyrol (**16**), die zweite (rel. Anteil 28%) 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (**20**), bewiesen durch Koinjektion mit authent. Material.

Thermolyse von 2 in der Gasphase: 100 mg **2**, das nach Ausweis des NMR-Spektrums noch 9% Äthylbenzol (**23**) enthielt, wurden, wie oben für **1** beschrieben, aus einem auf -20 bis

³³⁾ Das Rechenprogramm wurde verfaßt von Dipl.-Chem. H. Braun, Göttingen.

–10°C gekühlten Kolben in 2 h durch die 400°C heiße Pyrolyseapparatur verdampft. Das Kondensat bestand nach dem NMR-Spektrum aus 68% **2** und 32% **23**, d. h. bei einem Durchgang hatten sich nur 23% **2** in **23** umgelagert.

Rhodium(I)-katalysierte Umlagerung von 1: Zur Lösung von ca. 20 mg **1** in 0.3 ml Deuteriochloroform gab man in einem NMR-Röhrchen ca. 20 mg dimeres Dicarboxylrhodiumchlorid. Der Fortgang der Reaktion wurde anhand des ¹H-NMR-Spektrums verfolgt. Nach 45 min bei Raumtemp. hatten sich ca. 50% der Ausgangsverbindung umgelagert, nach 1 d war die Umlagerung vollständig. Das resultierende NMR-Spektrum war dasjenige einer Mischung von 42% *o*-Äthylstyrol (**16**), 24% Tetralin (**20**) und 34% einer nicht identifizierten Verbindung.

Photolyse von 1: 10 ml einer Lösung von 290 mg gc-gereinigtem **1** in 50 ml Äther wurden in einem wassergekühlten Gefäß aus Pyrex-Glas unter Stickstoff mit einer 450 Watt Hg-Mitteldrucklampe (Hanovia, Typ 679 A 36) von außen bestrahlt. Das Fortschreiten der Reaktion wurde gaschromatographisch verfolgt (GC 1740, 1.6 m 3% SE 30-Säule, 80°C). Die Umlagerung von **1** war nach weniger als 10 min vollständig; die Produktverteilung war anfänglich 68% **16** und 32% Tetralin (**20**). **16** war nicht photostabil; bei längerer Bestrahlung verschob sich daher das Produktverhältnis immer weiter zugunsten des Tetralins; es betrug nach 25 min bereits 46% **16** und 54% **20**. Zum Strukturbeweis wurden die Photolyseprodukte eines größeren Ansatzes durch PGC gereinigt. Dazu bestrahlte man eine Lösung von 215 mg **1** in 120 ml Pentan in einer Apparatur mit Quarz-Tauchkühler unter Stickstoff 75 min bei 0°C (450-Watt-Lampe wie oben, Corex-Filter). Das Pentan destillierte man über eine 25-cm-Füllkörperkolonne ab. Nach dem Gaschromatogramm (GC 1740, 1.6 m 10% SE 30, 105°C) bestand der gelbliche Rückstand aus drei Komponenten (rel. Retentionszeiten in Klammern):

I (1.00): 3% Ausgangsmaterial **1**, Koinjektion mit authent. Material.

II (1.18): 21% *o*-Äthylstyrol (**16**), bewiesen durch Koinjektion mit authent. Material und durch sein NMR-Spektrum²⁾.

III (1.99): 76% Tetralin (**20**), bewiesen durch Koinjektion mit authent. Material und durch ein ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄): τ = 3.11 (s, 4H); 7.28 (m, 4H); 8.23 (m, 4H); identisch mit dem Spektrum des Tetralins³⁴⁾.

Sensibilisierte Photolyse von 1: Zu 10 ml einer Lösung von 290 mg gc-gereinigtem **1** in 50 ml Äther gab man 210 mg Benzophenon. Diese Lösung wurde in einem Pyrex-Glasgefäß, das mit einer Filterlösung (25 mg 2,7-Dimethyl-3,6-diaza-1,6-cycloheptadien-hydroperchlorat in 200 ml Wasser²²⁾) von 1 cm Schichtdicke ummantelt war, unter Stickstoff von außen bestrahlt (450-Watt-Lampe wie oben). Das Fortschreiten der Reaktion wurde gaschromatographisch verfolgt (GC 1740, 1.6 m 3% SE 30-Säule, 80°C). Die Umlagerung von **1** war bereits nach ca. 5 min vollständig, die gc-bestimmte Produktzusammensetzung betrug 61% **16** und 39% **20**. Auch unter diesen Bedingungen war **16** nicht stabil, bei weiterer Bestrahlung verschwand es rasch, so daß sich das Produktverhältnis zugunsten von **20** verschob: beispielsweise war das Verhältnis nach 15 min 54% **16** und 46% **20**, nach 40 min 36% **16** und 64% **20**.

Versuch zum Nachweis eines intermediären Diradikals bei der photochemischen Umlagerung von 1: Eine ca. 10proz. Lösung von **1** in Tetrachlorkohlenstoff wurde in einem NMR-Röhrchen im Spektrometer mit Licht der Wellenlänge >300 nm bestrahlt. Der Bereich des Spektrums, in dem die Absorption der Produkte **16** und **20** zu erwarten waren, wurde mehrfach gefahren, jedoch konnte kein CIDNP-Effekt²⁴⁾ beobachtet werden. Auch nach Zusatz von etwas Benzophenon und weiterer Bestrahlung zeigte sich kein Effekt, obwohl bereits nach 15 min deutlich die Signale der entstehenden Produkte **16** und **20** auftauchten, d. h. die Photo-reaktion fand statt.

³⁴⁾ Spektrenkatalog, Spektrum Nr. 557, Varian Associates, Palo Alto, Calif., USA.