

Darstellung, chemische Eigenschaften und thermische Umlagerung von Spiro[3.4]octa-5,7-dien

Armin de Meijere* und Lüder-Ulrich Meyer

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstr. 2, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 13. Oktober 1976

Die Synthese von Spiro[3.4]octa-5,7-dien (**2**) gelingt ausgehend von Spiro[3.4]octan-5-on (**5**) auf zwei Wegen. Bei beiden wird in der letzten Stufe eine Dehydrohalogenierung eines Halogenspiro[3.4]octens **8b/9b** bzw. **11** bei Raumtemperatur vorgenommen, weil **2** bei höheren Temperaturen ähnlich schnell dimerisiert wie 1,3-Cyclopentadien. Ebenso addiert es leicht Maleinsäureanhydrid und 2-Chloracryloylchlorid zu **13** bzw. **14a**. **14a** läßt sich zum Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-on-7-spirocyclobutan (**15a**) abbauen, aus dem der Kohlenwasserstoff 17 zugänglich ist. Oberhalb von 90°C isomerisiert **2** zu einem Gemisch der Bicyclo[3.3.0]octadiene **18a** und **18b**. Die Kinetik dieser Reaktion in der Gasphase zeigt einen Verlauf erster Ordnung und folgt dem Arrhenius-Ansatz $\ln(k) = 31.7 - 29200/RT$. Daraus ist für den Mechanismus auf eine konzertierte [1,5]-Alkylverschiebung zu schließen.

Synthesis, Chemical Properties and Thermal Rearrangement of Spiro[3.4]octa-5,7-diene

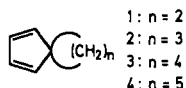
The synthesis of spiro[3.4]octa-5,7-diene (**2**) was achieved along two routes starting from spiro[3.4]octan-5-one (**5**). In both cases the last step was a dehydrohalogenation of the halospiro[3.4]octenes **8b/9b** and **11**, respectively, which had to be carried out at room temperature, because **2** dimerizes about as fast as cyclopentadiene. It also underwent addition of maleic anhydride and 2-chloroacryloyl chloride to yield **13** and **14a** respectively. **14a** could be degraded to the bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-on-7-spirocyclobutane (**15a**), which served as a precursor to the hydrocarbon 17. Above 90°C **2** isomerizes to a mixture of bicyclo[3.3.0]octadienes **18a** and **18b**. This reaction followed a first order kinetics in the gas phase with the Arrhenius equation $\ln(k) = 31.7 - 29200/RT$. These kinetic parameters are interpreted in terms of a sigmatropic [1,5]-alkyl shift.

In der Reihe der Spiro[n.4]alkadiene **1–4** war das Spiro[3.4]octa-5,7-dien (**2**) bisher unbekannt. Dabei ist **2** in dreifacher Hinsicht interessant. Während Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**1**) wesentlich langsamer dimerisiert als Cyclopentadien, verhält sich Spiro[4.4]nona-6,8-dien (**3**) ähnlich wie Cyclopentadien und einige andere seiner 5,5-disubstituierten Derivate¹⁾. Eine zu prüfende Frage ist es daher, wie rasch **2** mit sich selbst und mit anderen Dienophilen reagiert. Für die thermische 1,5-Alkylverschiebung in **2** wurde aus den kinetischen Daten für **1** und **3** und aus Ringspannungsenergien die sehr niedrige Aktivierungsenergie von 29 kcal/mol abgeschätzt²⁾. Eine experimentelle Prüfung

¹⁾ C. F. Wilcox jr. und G. C. Whitney, J. Org. Chem. **32**, 2933 (1967).

²⁾ H. Kloosterziel, J. W. deHaan und J. M. Krekels, Tetrahedron Lett. **1970**, 2751, 2755.

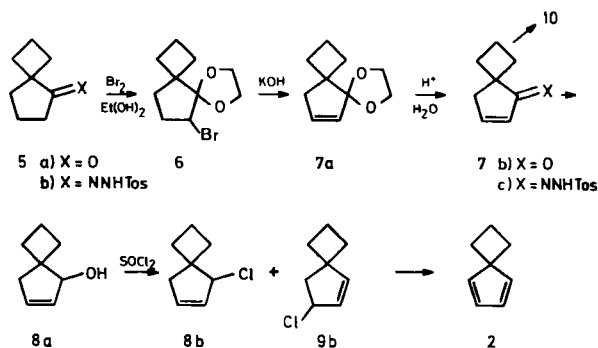
dieser Vorhersage wäre aufschlußreich. Schließlich ist **2** eine ideale Modellverbindung zur spektroskopischen Untersuchung der Frage, inwieweit sich eine elektronische Wechselwirkung zwischen den Cyclobutan-Orbitalen und den π -Orbitalen der Dien-einheit auswirkt.



Obwohl **1** und **3**, die beiden Nachbarglieder von **2** in der Reihe 1–4, durch Cycloalkylierung des Cyclopentadienylanions mit 1,2-Dibromethan bzw. 1,4-Dibrombutan zugänglich sind, haben entgegen einer anderslautenden Mitteilung³⁾ zahlreiche Versuche von uns und anderen Autoren^{1,2)} versagt, **2** analog aus Cyclopentadienylnatrium und 1,3-Dibrompropan darzustellen. Wir haben daher wie auch andere³⁾ nach einem alternativen Syntheseweg für **2** gesucht.

Darstellung von Spiro[3.4]octa-5,7-dien (**2**)⁴⁾

Eine gut geeignete Ausgangsverbindung für die Synthese von **2** ist das Spiro[3.4]octan-5-on (**5**)⁵⁾, dessen Darstellung aus Cyclobutanon über die Pinacolumlagerung von 1,1'-Dihydroxybicyclobutyl auf eine Ausbeute von 74% (bezogen auf Cyclobutanon) gesteigert werden konnte. Nach der schonenden Methode von *Garbisch*⁶⁾ wurde **5** mit Brom in Ethylenglycol in das 6-Bromspiro[3.4]octan-5-on-ethylenacetal (**6**) übergeführt. **6** ließ sich mit Natriumhydroxid in Methanol zu Spiro[3.4]oct-6-en-5-on-ethylenacetal (**7a**) dehydrobromieren (Ausb. 63%, bezogen auf **5**), das nach saurer Hydrolyse das α,β -ungesättigte Keton **7b** lieferte (79%).



Die Olefinsynthese von *Shapiro* über die Tosylhydrazone von Ketonen ist auch auf α,β -ungesättigte Ketone mit Erfolg angewendet worden^{7,8)}. Die Darstellung des Tosylhydrazons **7c**,

³⁾ G. Chiurdoglu und B. Tursch, Bull. Soc. Chim. Belg. **66**, 600 (1957).

⁴⁾ A. de Meijere und L.-U. Meyer, Angew. Chem. **85**, 908 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 858 (1973); vgl. R. D. Miller, M. Schneider und D. L. Dolce, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8468 (1973).

⁵⁾ E. Vogel, Chem. Ber. **85**, 25 (1952).

⁶⁾ E. W. Garbisch jr., J. Org. Chem. **30**, 2109 (1965).

⁷⁾ R. H. Shapiro und H. J. Heath, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5743 (1967).

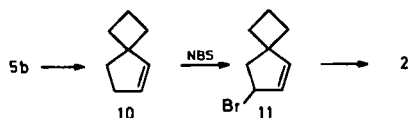
⁸⁾ W. G. Dauben, M. E. Lorber, N. D. Vietmeyer, R. H. Shapiro, J. H. Duncan und K. Tomer, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4762 (1968).

das einen Zugang zu **2** versprach, gelang jedoch nicht. Es wurden zwar kristallisierte Produkte erhalten, deren Umsetzung mit Methylolithium aber zu Spiro[3.4]oct-5-en (**10**) führte. Das war ein Hinweis darauf, daß sich Tosylhydrazid an die reaktive Doppelbindung addiert hatte. Tatsächlich zeigten die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Produkte aus **7b** und Tosylhydrazid keine Signale olefinischer Protonen; die Signalintensitäten der restlichen Protonen ließen vermuten, daß zwei Tosylhydrazidgruppen im Molekül vorhanden waren. Das Massenspektrum zeigte keinen Peak für das Molekülion, jedoch traten Bruchstücke mit Massenzahlen auf, die höher waren als die des Molekülions der gewünschten Verbindung.

Daraufhin wurde das Keton **7b** mit Aluminiumhydrid⁹⁾ in Tetrahydrofuran zu Spiro[3.4]oct-6-en-5-ol (**8a**) reduziert (Ausb. 74%). Nach Aussage des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums war **8a** mit etwa 5% des gesättigten Alkohols verunreinigt.

Die Behandlung des Alkohols mit Thionylchlorid in Pyridin führte zu einem Gemisch von 5-Chlorspiro[3.4]oct-6-en (**8b**) und 7-Chlorspiro[3.4]oct-5-en (**9b**). **8b** und **9b** färbten sich bei Raumtemperatur in kurzer Zeit braun; daher wurde das Gemisch nur durch Umkondensieren gereinigt und sofort weiterverwendet.

Die Anwendung des Verfahrens von *Semmelhack* für eine Dehydrohalogenierung unter schonenden Bedingungen¹⁰⁾ auf das Gemisch **8b/9b** führte zu Spiro[3.4]octa-5,7-dien (**2**). Das Rohprodukt enthielt nach gaschromatographischer Analyse neben **2** noch *tert*-Butylalkohol und Pyridin. **2** wurde gaschromatographisch abgetrennt (Ausb. 15%, bezogen auf **8a**; 7%, bezogen auf **5**) und wegen seiner großen Dimerisierungstendenz (s. u.) bei -78°C aufbewahrt.



Die erfolgreiche Dehydrohalogenierung von **8b/9b** zu **2** ließ vermuten, daß im Hinblick auf die Stabilität von **2** für das bisherige Mißlingen der Dehydrobromierung von 7-Bromspiro[3.4]oct-5-en (**11**)^{1, 11)} die angewandten Bedingungen verantwortlich waren. Daher wurde aus dem Keton **5** über die Umsetzung seines Tosylhydrazons mit Methylolithium das Spiro[3.4]oct-5-en (**10**)^{1, 11)} dargestellt (Ausb. 70%); dessen Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid führte zu einem Rohprodukt, das nach Aussage des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums etwa 60–70% **11** enthielt. Dieses wurde den gleichen Dehydrohalogenierungsbedingungen unterworfen wie vorher das Chloridgemisch **8b/9b**. In diesem Fall wurde **2** in einer Gesamtausbeute von 12% (bezogen auf **5**) erhalten. Das rohe **2** enthielt neben *tert*-Butylalkohol noch Spiroocten **10** (3.5%). **10** entsteht offenbar durch eine reduktive Enthaloxygenierung, wie sie auch in anderen Fällen beobachtet worden ist¹²⁾. Bei Verwendung des Kaliumsalzes des schwerflüchtigen Dimethylbenzylcarbinols¹⁰⁾ stieg die Ausbeute an **2** auf 16%. Trotzdem ließ sich die gaschromatographische Trennung des

⁹⁾ ^{9a)} H. C. Brown und H. M. Hess, J. Org. Chem. **34**, 2206 (1969). — ^{9b)} H. C. Brown und N. M. Yoon, J. Am. Chem. Soc. **88**, 1464 (1966); **90**, 2927 (1968).

¹⁰⁾ M. Semmelhack, J. S. Foos und S. Katz, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7325 (1973).

¹¹⁾ L.-U. Meyer, Dipl.-Arbeit, Univ. Göttingen 1972.

¹²⁾ ^{12a)} A. de Meijere, Chem. Ber. **107**, 1684 (1974). — ^{12b)} F. Bunnett und R. W. Victor, J. Am. Chem. Soc. **90**, 810 (1968).

Rohproduktes nicht umgehen, da der Anteil an **10** in diesem Falle etwa ein Drittel desjenigen an **2** betrug. Wegen der geringeren Zahl an Reaktionsschritten und der höheren Ausbeute ist der Weg über das Bromid **11** vorzuziehen.

Spektroskopische und chemische Eigenschaften von Spirooctadien **2**

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Spiro[3.4]octa-5,7-dien (**2**) zeigt bei $\tau = 3.61$ und 3.91 die Signale eines vinylischen AA'BB'-Systems und bei $\tau = 7.79$ ein Multiplett, das den Cyclobutylprotonen zuzuordnen ist; es ist gegenüber demjenigen im Spektrum von **10** um 0.2 ppm zu niedrigerem Feld verschoben. Das ist nicht ungewöhnlich und wahrscheinlich auf den diamagnetischen Anisotropieeffekt der Dieneinheit zurückzuführen. Mit Sicherheit spielt eine Beteiligung einer dipolaren Grenzstruktur, wie sie aufgrund der beobachteten wesentlich größeren Tieffeldverschiebung der Cyclopropylprotonen in **1** postuliert wurde¹³⁾, im Falle von **2** keine Rolle.

Das IR-Spektrum von **2** zeigt bei 1625 cm^{-1} eine nur schwache C=C-Valenzschwingungsbande und stimmt nicht mit dem von *Chiurdoglu* und Mitarb. für **2** veröffentlichten Spektrum überein³⁾.

Das UV-Spektrum von **2** zeigt bei 257 nm ($\epsilon = 2600$) die längstwellige Absorptionsbande, ähnlich der entsprechenden Absorption von **1** (vgl. Tab. 1). Die bathochrome

Tab. 1. UV-Daten einiger Cyclopentadienderivate

Verbindung	λ_{max} (nm)	ϵ	Lösungsmittel	Lit.
1	223	6300	EtOH	14)
	257	2700		
2	200	—	n-Pentan	diese Arbeit
	257	2600		
3	210	—	EtOH	14)
	254	2750		
5,5-Dimethylcyclopentadien	221	—	EtOH	14)
	250	2900		
Cyclopentadien	195	—	EtOH	15)
	240	3400		

Verschiebung von 3 bzw. 7 nm in bezug auf **3** und 5,5-Dimethylcyclopentadien erscheint zu wenig signifikant, um daraus mit Sicherheit auf eine elektronische Wechselwirkung in **2** schließen zu dürfen. Eher dürfte der Einfluß der Ringspannung auf den Dienchromophor die Unterschiede erklären. Nur das Photoelektronenspektrum von **2** enthält eindeutige Hinweise auf konjugative Effekte zwischen dem Cyclobutanring (antisymmetrisches Orbital e_1) und dem Dienteil (symmetrisches Orbital Ψ_s)¹⁶⁾. Die elektronischen Eigenschaften von **2** werden durch das chemische Verhalten bestätigt.

¹³⁾ ^{13a)} R. A. Clark und R. A. Fiato, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4737 (1970). — ^{13b)} vgl. J. F. Chiang und C. F. Wilcox jr., ebenda **95**, 2885 (1973).

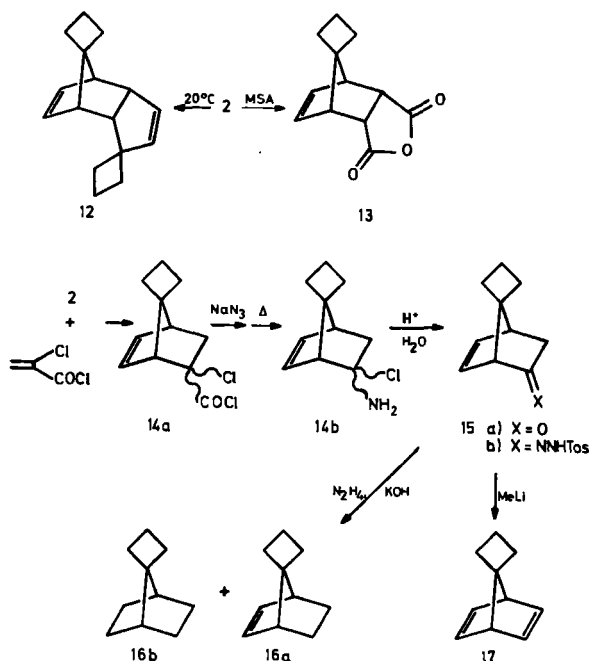
¹⁴⁾ C. F. Wilcox jr. und R. R. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4258 (1961).

¹⁵⁾ J. D. Idol, C. W. Roberts und E. T. McBee, *J. Org. Chem.* **20**, 1743 (1955).

¹⁶⁾ P. Bischof, R. Gleiter, A. de Meijere und L.-U. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **57**, 1519 (1974).

2 dimerisiert bereits bei Raumtemperatur sehr leicht und zeigt damit seine Verwandtschaft zu Cyclopentadien, während bei **1** diese Eigenschaft deutlich weniger ausgeprägt ist¹⁾. Die Dimerisierungsreaktion wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. In einer verdünnten Lösung von Tetrachlorkohlenstoff verläuft sie mit einer Halbwertszeit von 2.3 h bei einer Anfangskonzentration von 0.86 mol/Liter, was einer Geschwindigkeitskonstanten von $6.5 \cdot 10^{-5} \text{ Liter} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ entspricht (50°C). Im Massenspektrometer zerfällt das dimere Spirooctadien **12** im Sinne einer Retro-Diels-Alder-Reaktion und erzeugt außer einem schwachen Molekülionenpeak das gleiche Massenspektrum wie **2**. Bei Sauerstoffzutritt verharzt **12** schnell.

Mit Maleinsäureanhydrid (MSA) reagiert **2** leicht im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion zu dem Cycloaddukt **13** (Ausb. 70%), dem nach seinen NMR-spektroskopischen Daten die *endo*-Konfiguration zukommen dürfte. Durch den Anisotropieeffekt der Anhydrid-Carbonylfunktionen sind die Signale der Vinylprotonen von **13** ($\tau = 3.81$) gegenüber den entsprechenden Signalen von **12** ($\tau = 4.37$) zu niedrigerem Feld verschoben.



2-Chloracryloylchlorid¹⁷⁾, ein dem Maleinsäureanhydrid vergleichbar reaktives Dienophil, wird an **2** ebenfalls glatt addiert zum α -Chlorcarbonsäurechlorid **14a**, das nach der Methode von Corey¹⁷⁾ über das Chloramin **14b** zum Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-on (**15a**) umgesetzt wurde (Ausb. 50%, bezogen auf **2**). Das Massenspektrum von **15a** zeigt bei $m/e = 106$ ($M^+ - 42$) einen intensiven Peak entsprechend einer Ketenabspaltung im Sinne einer Retro-Diels-Alder-Reaktion; bis auf den schwachen

¹⁷⁾ E. J. Corey, R. Ravindranathan und S. Terashima, J. Am. Chem. Soc. **93**, 4326 (1971).

Peak des Molekülions und einen kaum erkennbaren Peak für eine CO-Abspaltung stimmt das Spektrum mit demjenigen von **2** überein.

Die *Wolff-Kishner*-Reduktion von **15a** führte zum Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-spirocyclobutan (**16a**) (Ausb. 48%); als Nebenprodukt entstand dabei auch das gesättigte Bicyclo[2.2.1]heptan-7-spirocyclobutan (**16b**) (Ausb. 13%), das außerdem leicht aus **16a** durch katalytische Hydrierung an Palladium/Aktivkohle zugänglich ist (Ausb. 69%). Das Nebenprodukt **16b** ist offenbar auf eine Reduktion der gespannten Doppelbindung durch Diimid zurückzuführen¹⁸⁾, das durch Luftoxidation des Hydrazins entstanden sein könnte¹⁹⁾.

Die Umsetzung des Tosylhydrazons **15b** mit Methyllithium ergab das Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-spirocyclobutan (**17**) (Ausb. 70%)²⁰⁾. **17** stellt eine Modellverbindung dar zur Untersuchung von elektronischen Wechselwirkungseffekten, die über die quasi- π -Orbitale des Cyclobutanrings zwischen den nichtkonjugierten Doppelbindungen (antisymmetrisches MO) durch den Raum vermittelt werden könnten. Derartige Effekte an anderen Bicyclo[2.2.1]heptadiensystemen, die in der 7-Position ein p-Orbital tragen, konnten experimentell und spektroskopisch nachgewiesen werden²¹⁾.

Das UV-Spektrum von **17** zeigt eine deutliche Schulter bei 206 nm ($\epsilon = 1300$); bei 225 nm ($\epsilon = 250$) beginnt ein breites Plateau, das bis 250 nm ausläuft. Damit ist es, genauso wie das Spektrum des verwandten Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-spirocyclopropan, nur unwesentlich verschieden von demjenigen des Norbornadiens, das nur Hinweise auf die direkte Wechselwirkung der nichtkonjugierten Doppelbindungen (symmetrisches MO) zeigt^{14, 22)}. Der Wechselwirkungseffekt des Cyclobutanorbitals geeigneter Symmetrie, das an C-7 in **17** einen relativ kleinen p-Charakter aufweist²³⁾, mit dem antisymmetrischen MO der Doppelbindungen sollte daher nur ein geringes Ausmaß haben und allenfalls photoelektronenspektroskopisch nachweisbar sein²⁴⁾.

Die Konstitution der Verbindungen **12**, **13**, **15a**, **16a**, **16b** und **17** ließ sich anhand ihrer IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren eindeutig zuordnen. In den IR-Spektren trat bei 735 cm⁻¹ die intensive Bande einer δ -CH-Schwingung auf, die für die *cis*-disubstituierte Doppelbindung im Bicyclo[2.2.1]hepten-System charakteristisch ist^{14, 25)}. Das ¹H-NMR-Spektrum von **17** zeigt drei Multipletts bei $\tau = 3.53$ (Olefinprotonen), 6.77 (Brückenkopfprotonen) und 8.29 (Vierringprotonen).

Thermolyse des Spiro[3.4]octa-5,7-diens (**2**)

In einer Vakuum-Kurzzeit-Pyrolyseströmungsapparatur entstand aus **2** bei 400°C ein Gemisch der beiden Isomeren Bicyclo[3.3.0]octa-1(5),2-dien (**18b**) und Bicyclo-

¹⁸⁾ Huang-Minlon, J. Am. Chem. Soc. **68**, 2487 (1946).

¹⁹⁾ S. Hünig, H. R. Müller und W. Thier, Angew. Chem. **77**, 368 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 271 (1965).

²⁰⁾ A. de Meijere und L.-U. Meyer, Tetrahedron Lett. **1974**, 2051.

²¹⁾ ^{21a)} M. J. Goldstein und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6193 (1971), dort weitere Literatur. – ^{21b)} R. W. Hoffmann, R. Schüttler, A. Schweig und W. Schäfer, Angew. Chem. **84**, 533 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 512 (1972). – ^{21c)} F. Brogli, E. Heilbronner und J. Ipaktschi, Helv. Chim. Acta **55**, 2447 (1972).

²²⁾ C. F. Wilcox jr., S. Winstein und H. C. McMillan, J. Am. Chem. Soc. **82**, 5450 (1960).

²³⁾ R. Hoffmann und R. B. Davidson, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5699 (1971).

²⁴⁾ P. Bischof und R. Gleiter, Die Interpretation des Photoelektronenspektrums ist in Vorbereitung.

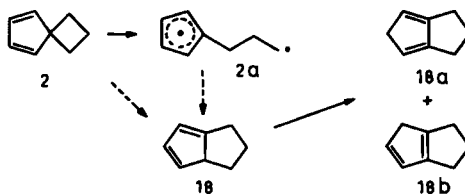
²⁵⁾ L. Schmerling, J. P. Luvisi und R. W. Welch, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2819 (1956).

[3.3.0]octa-1,4-dien (**18a**) im Verhältnis 1.3:1. Aus dem Dimeren **12** bildet sich unter den gleichen Bedingungen ebenfalls **18a** und **18b**. Offenbar wird **12** zunächst in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion zu **2** gespalten, das sich dann weiter umlagert. Es wurde allerdings vergeblich versucht, das aus **12** gebildete **2** mit Maleinsäureanhydrid abzufangen; unterhalb von 250°C trat keine Reaktion ein, oberhalb davon beobachtete man Zersetzung unter Polymerisation und Gasentwicklung.

Analog der Umlagerung von **1**, **3** und **4**²⁾ sollte die Thermolyse von **2** im Sinne einer [1,5]-Alkylverschiebung zu Bicyclo[3.3.0]octa-1,3-dien (**18**) führen; jedoch verläuft eine sigmatrope [1,5]-Wasserstoffverschiebung im Cyclopentadiensystem sehr leicht²⁶⁾, sie würde im Falle von **18** zu **18a** und **18b** führen. Beide wurden gaschromatographisch getrennt und anhand ihrer ¹H-NMR-Spektren identifiziert. Aufgrund der Signalintensitäten kann die Konstitution **18** ausgeschlossen werden. Das Molekül **18a** enthält eine Spiegelebene und zeigt dementsprechend ein schmales Signal für die zweifach allylischen Cyclopentadienprotonen bei $\tau = 7.53$, während diese Protonen im unsymmetrischen **18b** ein breites Multiplett bei 6.88 ergeben.

Die Kinetik der thermischen Umlagerung von **2** wurde in einer Strömungsapparatur in der Gasphase²⁷⁾ im Temperaturbereich von 118–166°C untersucht. Die Reaktion folgte einem Zeitgesetz erster Ordnung, die Auswertung nach Arrhenius ergab die Abhängigkeit $\ln(k) = (31.7 \pm 0.8) - (29200 \pm 600)/RT$.

Genau wie bei den Vergleichsverbindungen **1** und **3** müssen für die Isomerisierung von **2** zwei verschiedene Mechanismen diskutiert werden²⁾.



Einerseits könnte die Reaktion unter homolytischer Öffnung des gespannten Cyclobutanrings über ein intermediäres 1,4-Diradikal **2a** verlaufen, das zu **18** rekombiniert. Bei der Thermolyse von **1** spielt dieser Mechanismus eine Rolle ($\Delta H^* = 45.8$ kcal/mol), jedoch stabilisiert sich das Diradikal dort durch eine [1,2]-Wasserstoffverschiebung²⁾. Um die Aktivierungsenthalpie für eine mögliche radikalische Umlagerung von **2** aus den kinetischen Daten der Umlagerung von **1** abzuschätzen, kann man näherungsweise annehmen, daß der Unterschied der Ringspannungen des Drei- und des Vierrings ($27.6 - 26.2$ kcal/mol²⁸⁾) in die Aktivierungsenthalpie eingeht, da die Ringspannungsenthalpien bei der Radikalbildung frei werden; die Aktivierungsenthalpie der Rekombination dürfte sehr klein sein. Ausgehend von den Aktivierungsdaten von **1** führt das für die Isomerisierung von **2** zu einer erwarteten Aktivierungsenthalpie von $45.8 + 27.6 - 26.2 = 47.2$ kcal/mol bei homolytischer Ringöffnung. Dieser Wert liegt um 20 kcal/mol über

²⁶⁾ W. R. Roth, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1009; *Chimia* **20**, 229 (1966).

²⁷⁾ S. vorstehende Mitteilung: L.-U. Meyer und A. de Meijere, *Chem. Ber.* **110**, 2545 (1977).

– ^{27b)} L.-U. Meyer, *Dissertation*, Univ. Göttingen 1976.

²⁸⁾ E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, McGraw-Hill Book Comp., N. Y. 1962.

dem experimentell gefundenen (28.6 kcal/mol) und läßt einen Radikalmechanismus ausschließen.

Die Alternative ist eine konzertierte sigmatrope [1,5]-Alkylverschiebung. [1,5]-Wasserstoffverschiebungen, wie sie auch bei der Folgereaktion von **18** zu **18a** und **18b** ablaufen, sind in Cyclopentadiensystemen sehr begünstigt (Aktivierungsenergie etwa 24 kcal/mol²⁶). Analoge [1,5]-Methylverschiebungen an 5,5-disubstituierten Trimethylcyclopentadienen verlaufen wahrscheinlich auch nach einem Synchronmechanismus (Aktivierungsenergie 52–45 kcal/mol²⁹). Die Thermolyse von **1** läuft z.T. ebenfalls nach diesem Mechanismus ab (Aktivierungsenthalpie 36.8 kcal/mol); bei **3** und **4** tritt er ausschließlich auf²). Im Vergleich zu den anderen genannten Cyclopentadienderivaten ist bei der Thermolyse von **2** der Verlust an Ringspannung im Falle einer Synchronumlagerung am größten, so daß die erwartete Aktivierungsenthalpie deutlich kleiner sein sollte. Zur Abschätzung kann man davon ausgehen, daß bei der konzertierten Umlagerung von **1**, **2** oder **3** die Ringspannung des Übergangszustandes, die für die Aktivierungsenthalpie maßgebend ist, etwa in der Mitte der Werte für das jeweilige Edukt und Produkt liegt; bei der Isomerisierung von **1** beträgt diese Spannung demnach $\frac{1}{2} \cdot (27.6 - 26.2) = 0.7$ kcal/mol, bei derjenigen von **2** $\frac{1}{2} \cdot (26.2 - 6.5) = 9.8$ kcal/mol. Damit läßt sich aus den Daten der Isomerisierung von **1** der erwartete Wert für **2** ableiten: $\Delta H = 36.8 + 0.7 - 9.8 = 27.7$ kcal/mol. Diese grobe Abschätzung, die *Kloosterziel* anhand seiner kinetischen Daten von **1** und **3** bereits vornahm²⁾, wird durch den experimentellen Wert (28.6 kcal/mol) gut bestätigt. Damit kann als sicher gelten, daß die thermische Isomerisierung von **2** zu **18** eine konzertierte Reaktion ist. Die anschließenden [1,5]-Wasserstoffverschiebungen zu **18a** und **18b** verlaufen so schnell, daß sich immer eine dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechende Produktverteilung ergibt.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Projekte Me 405/7/9) und vom *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. *Lüttke* für die Unterstützung durch Institutsmittel.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian A 60, NV 14 und HA 100 (bezogen auf $\tau = 10$ für Tetramethylsilan). IR-Spektren: Hochauflösendes Gitterspektrometer Perkin-Elmer Modell 125. Massenspektren: Varian CH 4, CH 7. UV-Spektren: Varian Cary 14. Die Schmelzpunktbestimmungen erfolgten mit dem Schmelzpunkt-Mikroskop der Firma Reichert, Wien; die Werte sind unkorrigiert. Für die gaschromatographischen Arbeiten wurden verwendet: Analytischer Gaschromatograph Siemens L 402 mit 1/8"-Trennsäulen und Trägergas Stickstoff. Präparativer Gaschromatograph Varian Typ 920 mit 1/4"- und 3/8"-Trennsäulen und Trägergas Wasserstoff. Als Trägermaterial für die flüssige stationäre Phase diente Chromosorb-W-AW-DMCS, 60/80 mesh bei 3/8"-Säulen bzw. 80/100 mesh bei 1/4"- und 1/8"-Säulen.

Modifizierte Darstellung von 1,1'-Dihydroxybicyclobutyl und Spiro[3.4]octan-5-on (5): Cyclobutanon wurde nach der Vorschrift von *Vogel*⁵⁾ pinacoliert; dabei wurde das Reaktionsgemisch sehr kräftig durchgerührt. Erst nachdem bei Raumtemp. die stark exotherme Reaktion abgeklungen war, wurde im Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Die Hydrolyse erfolgte ebenfalls

²⁹⁾ J. W. de Haan und H. Kloosterziel, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **87**, 298 (1968).

unter kräftigem Rühren. Das gesamte Reaktionsgemisch wurde anschließend in die Hülse eines Soxhlet-Extraktors gefüllt und 24 h mit Benzol extrahiert. Die weitere Aufarbeitung nach Vorschrift ergab eine Ausbeute von 59% an 1,1'-Dihydroxybicyclobutyl (Lit. 42%⁵⁾). Außerdem fiel aus der Mutterlauge nach Abdestillieren des Benzols ein öliger Rückstand an, der genau wie die kristalline Hauptfraktion zu Spirooctanon **5** weiterverarbeitet wurde. Die beschriebene Weiterverarbeitung zu **5** wurde leicht verändert, indem das Reaktionsgemisch sofort nach dem Zusammengeben der Komponenten mit Wasserdampf destilliert wurde; bevor man das Destillat extrahierte, wurde es mit Kochsalz gesättigt. Die Ausbeute an Spirooctanon betrug 61%; zusammen mit dem Produkt aus dem öligen Rückstand der Vorstufe erreichte die gesamte Ausbeute 74% (Lit. 56%).

6-Bromspiro[3.4]octan-5-on-ethylenacetal (6): Analog der allgemeinen Vorschrift von Garbisch⁶⁾ wurden zu einer gut gerührten Lösung von 15.2 g (123 mmol) **5** in 155 ml wasserfreiem Ethylenglycol bei Raumtemp. wenige Tropfen Brom gegeben und von außen mit einem Fön auf etwa 40°C erwärmt, bis die rotbraune Färbung verschwand. Dann wurde der Rest von 19.7 g (123 mmol) Brom so langsam zugetropft, daß immer nur eine schwache Rotbraunfärbung verblieb. Dabei schied sich nach einiger Zeit das Bromacetal **6** flüssig ab. Die Reaktionsmischung wurde in ein Gemisch von 120 ml Pentan und 30 g trockenem Natriumcarbonat gerührt, dann wurde abgewartet, bis die Kohlendioxidentwicklung beendet war (etwa 10 min). Anschließend wurden 155 ml Wasser zugesetzt, die wäßr. Phase einmal mit 50 ml Pentan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und das so erhaltene Rohbromid (**6**) weiterverwendet. Rohausb. 35.0 g. — ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): τ = 5.9 (m, 3H); 7.5–8.5 (m, 8H).

5-Oxospiro[3.4]oct-6-en-ethylenacetal (7a): Zu einer Lösung von 23.0 g (575 mmol) Natriumhydroxid in 92 ml Methanol wurden 35.0 g (142 mmol) des rohen Bromacetals **6** gegeben (worauf sich das Gemisch sofort gelb färbte) und 2 d unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in 180 ml gesätt. Natriumchloridlösung gegossen. Die wäßr. Phase wurde fünfmal mit je 40 ml Pentan extrahiert. Wegen der ausgefallenen polymeren Produkte mußte zur Trennung der Phasen zentrifugiert werden. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Sdp. 92°C/14 Torr, Ausb. 12.8 g (63%, bezogen auf **5**).

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): τ = 4.23 (m, 1H), 4.46 (m, 1H), 6.09 (m, 2H), 7.45–8.65 (m, 6H).

C₁₀H₁₄O₂ (166.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 70.92 H 9.60

Spiro[3.4]oct-6-en-5-on (7b): 13.6 g (8.2 mmol) **7a** wurden mit dem gleichen Vol. 3proz. Schwefelsäure 5 min bei Raumtemp. intensiv geschüttelt, wobei sich unter leichter Erwärmung eine homogene Phase bildete. Anschließend wurde mit Natriumchlorid gesättigt und fünfmal mit je 30 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumhydrogencarbonat entsäuert und über Natriumsulfat getrocknet. Danach destillierte man das Lösungsmittel ab und fraktionierte den Rückstand i. Vak. Sdp. 73°C/14 Torr, Ausb. 7.9 g (79%, bezogen auf **7a**; 53%, bezogen auf **5**).

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): τ = 2.50 (m, 1H), 4.00 (m, 1H), 7.20 (t, 2H), 7.35–8.45 (m, 6H). — IR (Film): 1585 (C=C), 1697 cm⁻¹ (C=O). — UV (Pentan): λ_{max} (lg ε) 213 (4.0), 326 (1.43), 336 (1.48), 353 (1.38), 370 nm (0.95). — MS (70 eV): m/e = 122 (M⁺).

C₈H₁₀O (122.2) Ber. C 78.65 H 8.25 Gef. C 78.63 H 8.22

Spiro[3.4]oct-6-en-5-ol (8a): Eine Lösung von 7.9 g (8.5 mmol) **7b** in 250 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) wurde auf 0°C gekühlt; innerhalb von 15 min wurden 56 ml einer 0.77M Lösung von Aluminiumhydrid in THF⁹⁾ zugetropft und anschließend noch 30 min ge-

rührt. Zur Hydrolyse wurden nacheinander langsam 1.3 ml Wasser, 1.3 ml 15proz. Natronlauge und wieder 4 ml Wasser zugesetzt; der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und gut mit THF gewaschen. Das Filtrat wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Sdp. 77–79°C/14 Torr, Ausb. 5.8 g (74%).

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): τ = 4.27 (m, 2H), 5.09 (m, 1H), 6.94 (breites s, 1H), 7.62 (m, 2H), 8.16 (m, 6H). — IR (Film): 1610 cm⁻¹ (C=C).

5-Chlorspiro[3.4]oct-6-en (8b) und 7-Chlorspiro[3.4]oct-5-en (9b): In einem mit Eis/Kochsalz gekühlten Kolben, der mit einem Silicon-Septum verschlossen war, befand sich eine Lösung von 1.0 g (8.0 mmol) **8a** und 1.98 g (24.0 mmol) Pyridin in 10 ml wasserfreiem THF. Durch die Dichtung wurde mit Hilfe einer 5-ml-Injektionsspritze im Laufe von 15 min 1.42 g (12.0 mmol) frisch destilliertes Thionylchlorid zugetropft. Dabei fiel ein farbloser, kristalliner Niederschlag von Pyridinhydrochlorid aus. Anschließend wurde noch 1 h bei Raumtemp. weitergerührt, wobei sich die Mischung leicht braun färbte, und dann die Reaktionslösung vom Rückstand abpipettiert, das Lösungsmittel bei Raumtemp. i. Vak. unter Feuchtigkeitsausschluß abgezogen und der Rückstand bei 0.01 Torr in eine auf -78°C gekühlte Falle unkondensiert; das farblose Kondensat, das etwas mitsublimiertes Pyridinhydrochlorid enthielt, färbte sich bei Raumtemp. langsam wieder braun. Es wurde sofort weiterverarbeitet. Rohausb. 0.80 g. — ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): τ = 4.1 (m, 2H), 5.2 (m, 1H), 7.3–8.4 (m, 8H).

7-Bromspiro[3.4]oct-5-en (11)¹¹⁾: Man löste 1.0 g (9.2 mmol) **10** in 10 ml wasserfreiem CCl₄ und fügte 1.80 g (10.0 mmol) *N*-Bromsuccinimid zu. Das Reaktionsgefäß wurde im Ölbad auf 80°C erwärmt, als die Lösung leicht siedete, wurden 10 mg Azobis(isobutyronitril) hinzugefügt. Nach etwa einer Minute sprang die Reaktion an, erkennbar am stärkeren Schäumen der Mischung. Sie war nach 30 min abgeklungen. Das Reaktionsgemisch wurde sofort abgekühlt, vom Succinimid abfiltriert, das Lösungsmittel unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. i. Vak. abgezogen und der braune, flüssige Rückstand sofort weiterverarbeitet, Rohausb. 1.85 g. — ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄): τ = 3.9–4.5; 5.01, 7.25–7.75.

Spiro[3.4]oct-5-en (10): Zu 1.0 g (8.0 mmol) **5a** in 25 ml ketonfreiem Ethanol wurde ein Kristall *p*-Toluolsulfonsäure gegeben. Anschließend wurde 1.5 g (8.0 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid zugesetzt, auf etwa 40°C erwärmt, bis sich alles gelöst hatte, und bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen und der kristalline Rückstand bei Raumtemp. und 0.01 Torr getrocknet. Das rohe Tosylhydrazon wurde unter Stickstoff in 250 ml wasserfreiem Ether suspendiert, unter Rühren wurden bei Raumtemp. langsam 30 ml einer 1.6 M etherischen Methylithiumlösung³⁰⁾ (Überschuß) zugetropft (Gelbfärbung) und 15 h gerührt. Anschließend hydrolysierte man vorsichtig mit 50 ml Wasser, extrahierte die wäbr. Phase dreimal mit je 30 ml Ether, trocknete die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel zunächst über eine 40-cm-Füllkörperkolonne, dann über eine 30-cm-Spaltrohrkolonne ab. Der Rückstand wurde über eine Kurzweg-Destillationsbrücke fraktioniert. Sdp. 115°C/760 Torr, Ausb. 0.60 g (70%).

Spiro[3.4]octa-5,7-dien (2) aus 8b/9b: Eine Lösung von 1.8 g (16.1 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 8 ml wasserfreiem Tetraethylenglycoldimethylether wurde auf -20°C gekühlt und unter Rühren die Lösung des Rohchlorids **8b/9b** aus 1.0 g (8.0 mmol) **8a** in 1.5 ml Tetraethylenglycoldimethylether zugegeben, wobei sich die Mischung rotbraun färbte. Dann wurde sofort eine auf -196°C gekühlte Falle an den Reaktionskolben angeschlossen und die Apparatur auf 15 Torr evakuiert, nachdem die Kühlung des Reaktionskolbens entfernt worden war. Nach

³⁰⁾ U. Schöllkopf in: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 13/1, S. 135, G. Thieme, Stuttgart 1970.

5 min wurde das Vakuum im Laufe von 15 min vorsichtig auf 0.01 Torr gebracht, dabei destillierte eine farblose Flüssigkeit über; man rührte noch 2 h bei Raumtemp. weiter. Dem Kondensat (540 mg) wurde die gleiche Menge Pentan zugesetzt und die Lösung bei -78°C aufbewahrt, um die Dimerisierung von **2** zu verhindern. Aus dem gleichen Grunde wurden von dieser Lösung bei der präparativen gaschromatographischen Trennung nur jeweils 100–200 μl injiziert und nach vier Einspritzungen die Säule bei 160°C ausgeheizt, wobei dimerisiertes Produkt **12** aufgefangen wurde. Folgende Trennbedingungen mußten eingehalten werden, da **2** auch thermolabil ist: Injektor: 65°C , Detektor: 120°C , Säulenofen: 55°C , $3/8'' \times 1.1$ m-Säule, 10% SE 30, 100 ml H_2/min . Das Gaschromatogramm zeigte drei Komponenten an.

I: Ausb. 4.5 mg, rel. Anteil 9.5%: *tert*-Butylalkohol, Retentionszeit $t_r = 5$ min.

II: Ausb. 68 mg, rel. Anteil 31%: Pyridin (Verunreinigung aus der Vorstufe), $t_r = 10.5$ min.

III: Ausb. 130 mg, rel. Anteil 59%: Spiro[3.4]octa-5,7-dien (**2**). **2** muß unter Stickstoff bei -78°C aufbewahrt werden, $t_r = 21$ min.

Ausb. 65%, bezogen auf **8b/9b**; 15%, bezogen auf **8a**; 7%, bez. auf **5**.

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CCl_4): $\tau = 3.61$ (AA'BB', 4H), 7.79 (m, 6H). – IR (Film): 1625 cm^{-1} (C=C). – UV (Pentan): λ_{max} (lg ϵ) = 257 nm (3.4). – MS (70 eV): $m/e = 106$ (M^+).

C_8H_{10} (106.2) Ber. C 90.51 H 9.49 Gef. C 90.05 H 9.48

IV: (durch Ausheizen der Trennsäule), Ausb. 85 mg: Dimeres Spirooctadien **12**, Charakterisierung s. u.

2 aus **11** mit Kalium-*tert*-butylat: Mit dem Rohbromid **11** aus 0.6 g (5.5 mmol) **10** wurde analog verfahren wie bei der Darstellung von **2** aus **8b/9b**. Das Gaschromatogramm des Kondensats (705 mg) zeigte zwei Komponenten.

I: Ausb. 9.5 mg: Spiroocten **10**, Retentionszeit $t_r = 7$ min.

II: Ausb. 110 mg: Spiro[3.4]octa-5,7-dien (**2**) (18%, bezogen auf **10**; 12%, bezogen auf **5**), $t_r = 11.5$ min.

III: (durch Ausheizen der Trennsäule), Ausb. 80 mg: Dimeres Spirooctadien **12**.

2 aus **11** mit Kalium-dimethylbenzylcarbinolat¹⁰⁾: Mit dem Rohbromid **11** aus 0.6 g (5.5 mmol) **10** wurde analog verfahren wie bei der Darstellung von **2** aus **8b/9b**, jedoch eine Lösung von 2.1 g (11.8 mmol) Kalium-dimethylbenzylcarbinolat in 10 ml Tetraethylglycoldimethylether verwendet. Das Gaschromatogramm des Kondensats (290 mg) zeigte zwei Komponenten.

I: Ausb. 63 mg: Spiroocten **10**, Retentionszeit $t_r = 7$ min.

II: Ausb. 135 mg: Spirooctadien **2** (24%, bezogen auf **10**; 16%, bezogen auf **5**), $t_r = 11.5$ min.

III: (durch Ausheizen der Trennsäule), Ausb. 85 mg: Dimeres Spirooctadien **12**.

Addukt **13** aus **2** und Maleinsäureanhydrid: Eine Lösung von 15.0 mg (0.14 mmol) **2** und 14.0 mg (0.14 mmol) Maleinsäureanhydrid in 0.2 ml Chloroform wurde bei 50°C 8 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen, der farblose, kristalline Rückstand aus Ligroin umkristallisiert und bei 10^{-3} Torr sublimiert. Schmp. 86°C (Ligroin), Ausb. 20 mg (70%).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\tau = 3.81$ (t, 2H), 6.47 (dd, 2H), 6.79 (m, 2H), 8.22 (m, 6H). – MS (70 eV): $m/e = 204$ (M^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (204.2) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.50 H 5.88

Kinetik der Dimerisierung von **2**: Eine Lösung von 30 mg **2** in 0.33 ml CCl_4 wurde im NMR-Röhrchen in einem thermostatisierten Bad auf genau 50°C gehalten. Nach bestimmten Zeitintervallen wurde das Röhrchen in Eiswasser abgekühlt und ein NMR-Spektrum aufgenommen; die Dimerisierung von **2** ließ sich durch Beobachtung der Olefinprotonensignale des Monomeren

2 und Dimeren **12** gut verfolgen. Zur Auswertung wurde der Mittelwert von je fünf Integrationen verwendet.

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CCl_4): $\tau = 4.37$ (m, 3H), 4.83 (m, 1H), 6.78 (m, 1H), 7.51 (m, 3H), 8.35 (m, 12H). — IR (Film): 1612 (C=C), 1573 cm^{-1} (C=C). — MS (70 eV): $m/e = 212$ (M^+).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}$ (212.3) Ber. C 90.51 H 9.49 Gef. C 90.11 H 9.55

Vakuum-Kurzzeit-Pyrolyse von **2** und dem Dimeren **12**

30 mg des Monomeren **2** bzw. des Dimeren **12** wurden in einem auf -78°C gekühlten 50-ml-Kolben vorgelegt, der an ein senkrecht angeordnetes, mit Quarzringen gefülltes Quarzrohr (30×3 cm) angeschlossen war. Das obere Ende des Rohres war mit einer auf -78°C gekühlten Falle verbunden. Das Quarzrohr wurde mit einem Röhrenofen auf 400°C geheizt und auf 0.1 Torr evakuiert. Beim Monomeren ließ man das Kühlbad der Vorlage im Laufe von 8 h langsam auf Raumtemp. kommen, beim Dimeren wurde der Kolben gleich auf Raumtemp. erwärmt; die Substanz strömte über Nacht durch die Pyrolysezone in die Kühlfalle. Das Produkt wurde mit 0.3 ml CCl_4 verdünnt und ein NMR-Spektrum aufgenommen. Die gaschromatographische Analyse zeigte zwei Komponenten, die gaschromatographisch getrennt werden konnten (Säule $3/8'' \times 2$ m — 10% SE 30, 55°C , 120 ml H_2/min).

I. Ausb. 12 mg, rel. Anteil 44%: Bicyclo[3.3.0]octa-1,4-dien (**18a**), Retentionszeit $t_r = 70$ min. — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CCl_4): $\tau = 3.37$ (m, 2H), 7.35 (br. s, 2H), 7.69 (m, 6H).

II: Ausb. 15 mg, rel. Anteil 56%: Bicyclo[3.3.0]octa-1(5),2-dien (**18b**), $t_r = 80$ min. — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CCl_4): $\tau = 4.34$ (m, 2H), 6.88 (m, 2H), 7.72 (m, 6H).

Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-on-7-spirocyclobutan (**15a**): Analog der Vorschrift von Corey¹⁷⁾ wurden 266.0 mg (2.8 mmol) **2** mit 350.0 mg (2.85 mmol) 2-Chloracryloylchlorid in 2.7 ml wasserfreiem Ether 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend zog man unter Feuchtigkeitsausschluß i. Vak. das Lösungsmittel ab und versetzte den Rückstand zur Bildung des Säureazids mit 5.8 ml Dimethoxyethan und 284.0 mg (44.0 mmol) Natriumazid und rührte 2 h bei Raumtemp. Darauf filtrierte man ab und kochte das Filtrat 2 h unter Rückfluß. Dann wurden der Mischung 1.06 ml 66proz. Essigsäure zugefügt, 1 h bei Raumtemp. gerührt und 5 ml Wasser zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde fünfmal mit je 10 ml Pentan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten Lösung von Natriumhydrogencarbonat entsäuert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem das Pentan über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen abdestilliert war, wurde der Rückstand gaschromatographisch getrennt (Säule $3/8'' \times 1.1$ m — 10% SE 30, 120°C , 100 ml H_2/min). Ausb. 208 mg (50%).

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CCl_4): $\tau = 3.68$ (m, 1H), 4.09 (m, 1H), 7.17 (m, 2H), 8.13 (m, 8H). — IR (Film): 1740 (C=O), 1568 cm^{-1} (C=C). — MS (70 eV): $m/e = 148$ (M^+).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ (148.2) Ber. C 81.04 H 8.16 Gef. C 80.72 H 8.20

Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-spirocyclobutan (**16a**): 206.0 mg (1.4 mmol) **15a** wurden in einer Lösung von 0.33 g (5.88 mmol) Kaliumhydroxid und 0.33 g (8.25 mmol) 80proz. Hydrazinhydrat in 3 ml Diethylen glycol 4 h auf 140°C erhitzt, wobei Stickstoffentwicklung beobachtet wurde. Dann wurde im Laufe von 2 h die Reaktionstemp. auf 200°C erhöht und dabei aus der Reaktionslösung eine farblose Flüssigkeit abdestilliert. Das Destillat wurde mit 1 ml Pentan versetzt, die organische Phase abpipettiert und gaschromatographisch getrennt (Säule $3/8'' \times 2$ m — 10% SE 30, 85°C , 120 ml H_2/min).

I: Ausb. 90 mg (48%): Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-spirocyclobutan (**16a**), Retentionszeit $t_r = 20$ min. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\tau = 4.15$ (m, 2H), 7.50 (m, 2H), 8.31 (m, 8H), 9.12 (m, 2H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 88.92 H 10.94

II: Ausb. 25 mg (13%): Bicyclo[2.2.1]heptan-7-spirocyclobutan (**16b**), $t_r = 27$ min.

Bicyclo[2.2.1]heptan-7-spirocyclobutan (16b): In einer Mikrohydrierapparatur wurden 60.00 mg (0.45 mmol) **16a** in 2 ml Methanol über 7 mg vorhydriertem Palladium/Aktivkohle bei Normaldruck und Raumtemp. hydriert. Die Lösung nahm innerhalb von 10 min 10 ml Wasserstoff auf. Der Katalysator wurde abfiltriert, die Lösung über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen eingengt und gaschromatographisch getrennt (Säule $3/8'' \times 2$ m – 10% SE 30, 110°C, 100 ml H_2 /min). Ausb. 42 mg (69%). – 1H -NMR (60 MHz, CCl_4): $\tau = 8.02$ – 8.98 (m).

$C_{10}H_{16}$ (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 88.19 H 11.80

Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-spirocyclobutan (17): 122.0 mg (0.82 mmol) **15a** wurden zusammen mit 150.0 mg (0.9 mmol) Tosylhydrazid und einem kleinen Kristall *p*-Toluolsulfonsäure in 3 ml ketonfreiem Ethanol 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde i. Vak. das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand bei 0.01 Torr getrocknet. Das rohe Tosylhydrazon wurde unter Rühren in 8 ml wasserfreiem Ether suspendiert und unter Stickstoff langsam 5 ml einer 1.6 M etherischen Methylithiumlösung³⁰⁾ zugetropft. Man rührte noch 2 h, hydrolysierte vorsichtig mit Wasser, extrahierte die wäbr. Phase dreimal mit je 10 ml Ether, trocknete die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat und destillierte den Ether über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen ab. Der Rückstand wurde gaschromatographisch getrennt (Säule $3/8'' \times 2$ m – 10% SE 30, 95°C, 90 ml H_2 /min). Ausb. 75 mg (70%).

1H -NMR (100 MHz, CCl_4): $\tau = 3.53$ (m, 4H), 6.77 (m, 2H), 8.29 (m, 6H). – UV (Pentan): λ_{max} (lg ϵ) = 206 nm (3.1). – IR (Film): 1580 cm^{-1} (C=C). – MS (70 eV): $m/e = 132$ (M^+).

$C_{10}H_{12}$ (132.2) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 90.70 H 9.08

Kinetik der Thermolyse von 2 in der Gasphase: In einer Meßapparatur mit laminarem Strömungsreaktor, die an anderer Stelle ausführlich beschrieben wurde²⁷⁾, untersuchte man die Pyrolyse von **2** im Temperaturbereich von 118–166°C. Eine 5proz. Lösung von **2** in *n*-Pentan enthielt etwa die gleiche Menge Toluol als Referenzsubstanz für die gaschromatographische Auswertung (Säule: $1/8'' \times 1.6$ m – 3% SE 30, 50°C, 45 ml/min Helium).

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung von **2**

Temp.	391.1	400.7	410.5	420.1	429.5	439.5	K
$k \cdot 10^2$	0.280	0.726	1.78	4.02	8.35	17.7	
	± 0.025	± 0.032	± 0.11	± 0.15	± 0.20	± 0.57	s^{-1}

[444/76]