

Substituenteneffekte auf die Struktur von Spiropentane

Hermann Irngartinger*, Stefan Gries, Philip Klaus und Rolf Gleiter

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

Eingegangen am 6. April 1992

Key Words: Spiropentanes, derivatives of, molecular structures of, substituent effects in / Calculations

Substituent Effects on the Structure of Spiropentane

In order to investigate the influence of substituents on the bond lengths of the spiropentane framework, the molecular structures of the spiropentane derivatives **1–7** have been determined by X-ray analysis. The π acceptor substituents (CO, CO₂R, Ph) shorten the distal bond of the substituted three-membered ring by $\delta = -0.02$ Å. The vicinal bonds are lengthened by $\delta/2$. The π donor- σ acceptor groups have the opposite effect [$\delta(\text{Cl}_2) = 0.019$, $\delta(\text{F}_2) = 0.056$ Å]. The influence of several

substituents is additive. The longer peripheral bond [1.530(14) Å] is varied to the same degree as the shorter central bond [1.482(9) Å]. The second three-membered ring of the spiropentane system is not affected. These results are explained qualitatively by considering the valence MO's of a distorted spiropentane. Quantum chemical calculations using a 3-21 G basis set confirm this picture.

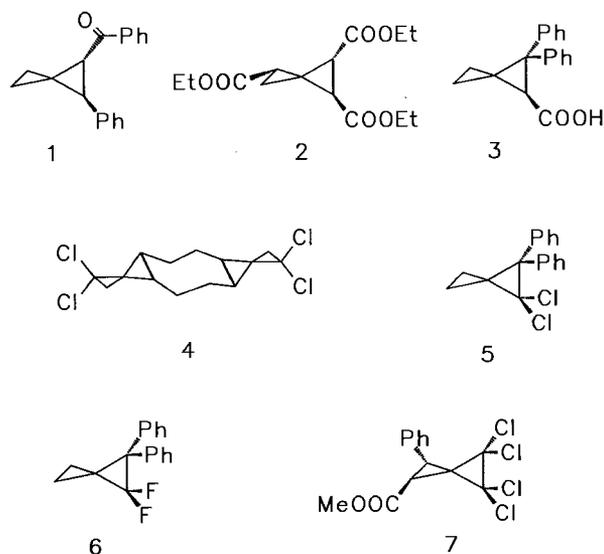
Im Rahmen von Untersuchungen über Substituenteneinflüsse auf die Strukturen von polycyclischen Systemen wie Bicyclobutan^[1], Dewar-Benzol^[2], Prisman^[3], Quadricyclan^[4] haben wir nun Spiropentane ausgewählt. Die Spannungsenergie von Spiropentane liegt mit 63.2 kcal/mol höher als der entsprechende Wert von 55.0 kcal/mol für zwei Cyclopropane^[5]. Die hohen Spannungseffekte kommen auch in der starken Biegung der Bindungen von Spiropentane^[6] und Spiropentansystemen^[7] zum Ausdruck. Im Gegensatz zu Cyclopropan enthält Spiropentane aufgrund der zusätzlichen Winkelspannung am zentralen Spiroatom zwei Sorten von C–C-Bindungen: kürzere zentrale Bindungen [1.477(3) Å] und längere periphere Bindungen [1.527(1) Å]^[6]. Die vorliegenden Strukturbestimmungen sollten klären, ob diese Bindungen des Spiropentans unterschiedlich auf Substituenteneinflüsse reagieren und wie weit sich diese Effekte von denen unterscheiden, die sich auf Cyclopropan^[8] auswirken. Schließlich sollte untersucht werden, ob eine Auswirkung der Substituenten in den zweiten, spiroförmig verknüpften Dreiring zu erkennen ist.

Zu Beginn unserer Arbeit lagen sehr wenige experimentelle Strukturdaten über Spiropentane und seine Derivate vor. Außer Elektronenbeugungsuntersuchungen der unsubstituierten^[9] und perfluorierten^[10] Verbindung war nur die Röntgenstrukturanalyse eines hochsubstituierten Derivates^[11] bekannt, die aber wegen mangelnder Präzision für unsere Zwecke ungeeignet ist. Kürzlich wurde die Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse des Spiropentans bekannt^[6] sowie einiger überbrückter Derivate, die aus sterischen Gründen hier nicht in Betracht gezogen werden.

Synthese der Spiropentanderivate

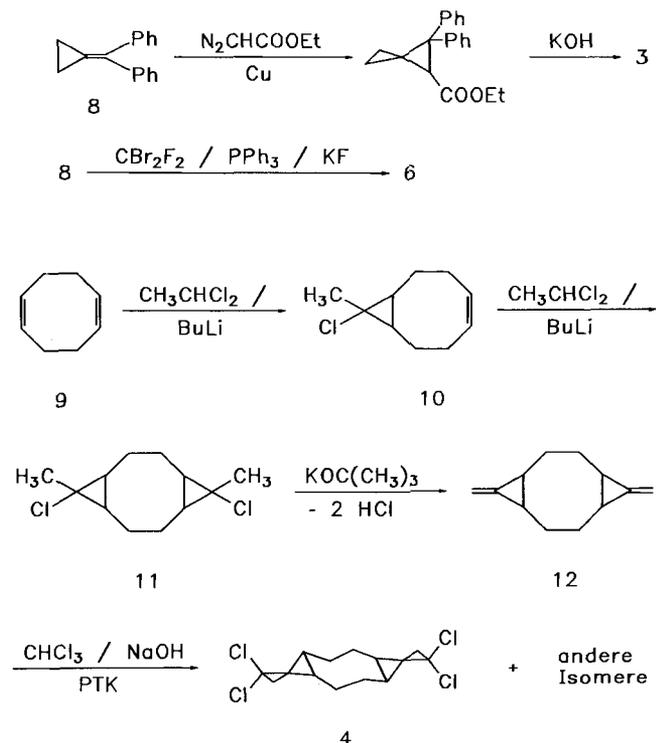
Wir haben daher die Spiropentanderivate **1–7** synthetisiert, die einerseits Phenyl-, Carbonyl- und Carboxylgrup-

pen mit π -Akzeptor-Eigenschaften, andererseits Fluor- und Chloratome mit σ -Akzeptor- π -Donor-Eigenschaften tragen. Diese beiden Sorten von Substituenten haben auf Bindungen von Cyclopropanen bekanntlich entgegengesetzte Auswirkungen^[8,11].



Das Enantiomerenpaar **1**^[12] mit *trans*-ständig angeordneten Substituenten kristallisiert aus Ether durch Verdunsten des Lösungsmittels bei -10°C als Racemat. Durch mehrfache, fraktionierende Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln (Ether, Ethanol, Methanol) bei -10 und -25°C konnte das Spiropentane **2**^[13] rein isoliert werden. Die Kristalle, die bei $27-28^\circ\text{C}$ schmolzen, mußten unter Kühlung (-16°C) montiert und vermessen werden. Das Spiropentanderivat **3** entstand durch Umsetzung von (Diphenylmethyl)cyclopropan (**8**) mit Diazoessigsäure unter

Kupferkatalyse und anschließende Verseifung mit KOH-Lösung. Geeignete Kristalle von **3** ließen sich aus Methanol durch langsames Verdunsten züchten.



Da 1,1-Dichlorspiropentane flüssig ist, wurde ein Weg gesucht, um feste Derivate mit diesem Substitutionsmuster und möglichst wenigen zusätzlichen Substituenten zu erhalten. Durch eine Verknüpfung von zwei Spiropentaneinheiten läßt sich die Molmasse und damit der Schmelzpunkt erhöhen. Zusätzlich sollte die starre Verknüpfung beider Spiropentaneinheiten in Verbindung **4** zu hochgeordneten Kristallen führen.

Analog zu vergleichbaren Verbindungen^[14] wurde ausgehend von *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien (**9**) durch Reaktion mit 1,1-Dichlorethan und Butyllithium in Diethylether bei -35 bis -45°C erst das Monocarbenaddukt **10** und dann die zweifach cyclopropanierte Verbindung **11** erhalten. Die anschließende Abspaltung von HCl mit Kalium-*tert*-butylat in THF ergab die Bismethylenverbindung **12**. Unter Makosza-Bedingungen^[15] wurde **12** mit Chloroform, 50proz. NaOH und einem Phasen-Transfer-Katalysator (PTK, Benzyltriethylammonium-chlorid) umgesetzt und das gewünschte Dispiroderivat **4** im Isomerengemisch erhalten. Durch wiederholte, fraktionierende Kristallisation aus Methanol ließen sich zwei Isomere abtrennen. Nur von dem zentrosymmetrischen Isomeren **4** konnten geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gezüchtet werden.

Die beiden halogenierten Verbindungen **5**^[16] und **6** wurden durch Dihalogencarbonaddition an **8** hergestellt. Im Gegensatz zu allen bisher bekannten fluorierten Spiropentanderivaten, die als tiefsiedende Flüssigkeiten anfallen, kristallisiert **6** aus verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur sehr gut.

Unsere Röntgenstrukturanalyse des Spiropentans **7** bestätigt die spektroskopische Strukturzuweisung^[17].

Kristall- und Molekularstrukturen der Spiropentanderivate 1–7

Die Abweichung von einer orthogonalen Anordnung der Dreiringe zueinander in den Spiropentangerüsten ist sehr gering. Der maximale Wert von nur 1.6° findet sich in **3**.

Eine parallele Orientierung der p-Orbitale der π -Akzeptor-Substituenten und der Walsh-Orbitale des Dreirings ist für die gegenseitige Wechselwirkung optimal. Sie wird bei bisektierter Stellung des Substituenten relativ zum Dreiring erreicht^[8]. Der entsprechende Torsionswinkel τ des Substituenten mit der Winkelhalbierenden des jeweils substituierten Dreirings wird für die Carbonylgruppe aus dem arithmetischen Mittel der Torsionswinkel der CO-Gruppe zu den benachbarten Bindungen berechnet. Für die Phenylgruppe

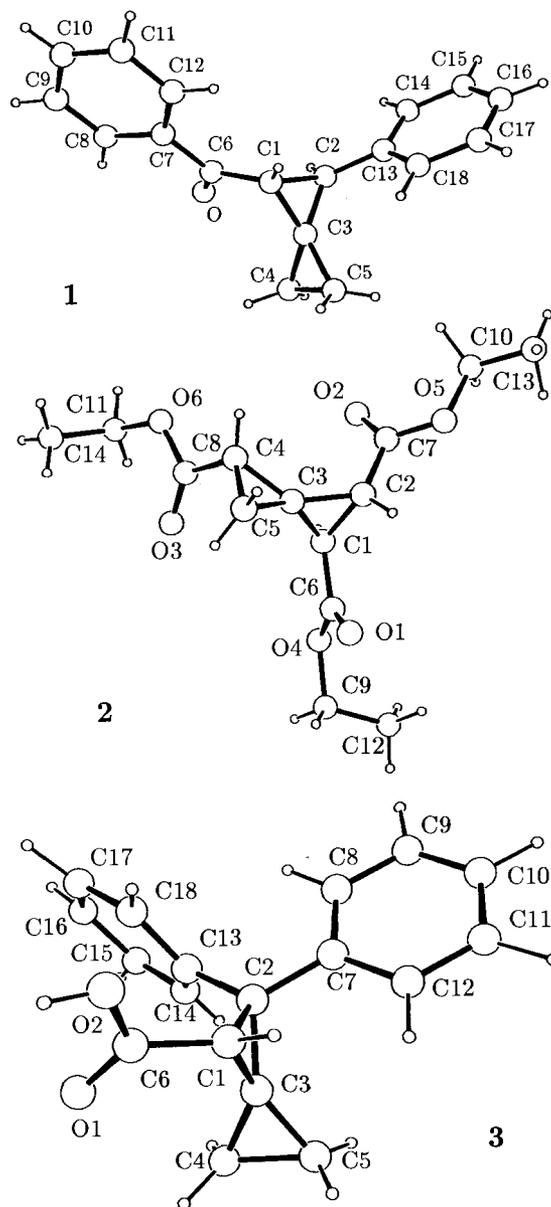


Abb. 1. Molekularstrukturen von 1–3 mit Atomnumerierung

bestimmt man diesen Wert für jede Seite getrennt und mittelt anschließend beide Werte. Die π -Akzeptor-Substituenten nehmen in der Regel eine günstige Orientierung ein (1, 2, 3, Tab. 1, Abb. 1). Abweichungen von der optimalen parallelen Orientierung (Tab. 1) sind durch sterische Wechselwirkungen (3, 5, 6) oder durch Wasserstoffbrückenbindungen (3) im Kristall bedingt (Abb. 1 und 2).

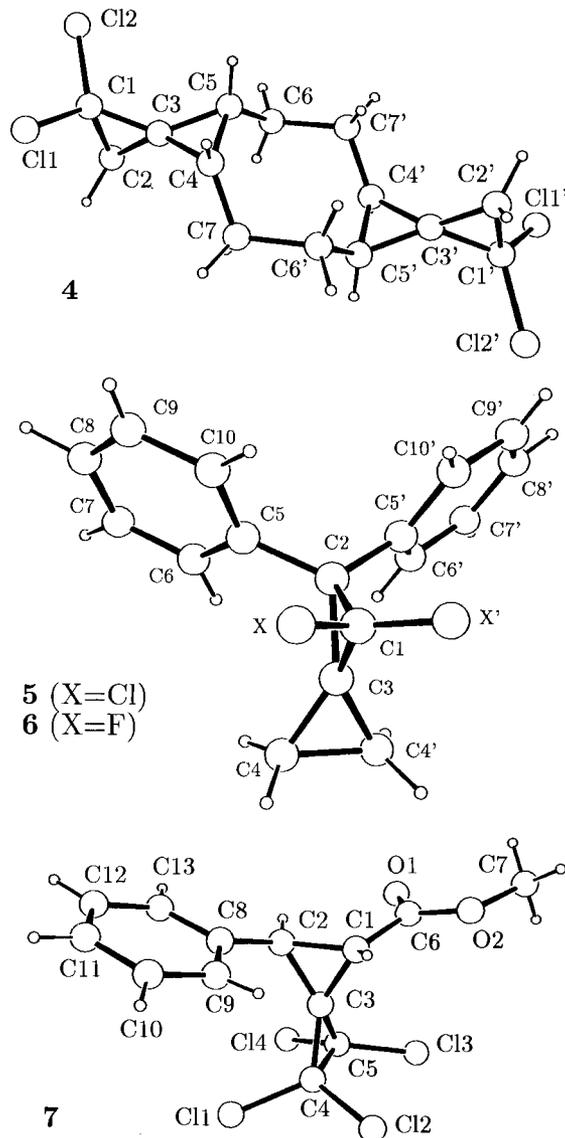


Abb. 2. Molekularstrukturen von 4–7 mit Atomnumerierung

Tab. 1. Torsionswinkel τ (Definitionen im Text) [°] der Substituenten zur Winkelhalbierenden des jeweiligen Dreirings von 1–6

1	2	3	5	6
CO 10.6	C6,O1 6.4	Ph(C13-C18) 85.6	Ph 81.3	87.8
Ph 12.4	C7,O2 3.0	Ph(C7-C12) 5.5		
	C8,O3 1.3	C6,O1 38.3		

Im Kristall ($P\bar{1}$; $Z = 2$) der Verbindung 4 liegen jeweils zwei unabhängige Moleküle auf zwei verschiedenen Inversionszentren. Der zentrale Achtring liegt in der Sesselkon-

formation vor (Abb. 2). Die Verbindungen 5 und 6 kristallisieren isomorph (Cmc_2 ; $Z = 4$). Ihre Moleküle liegen auf einer kristallographischen Spiegelebene. Das Enantiomerenpaar 7 kristallisiert als Konglomerat in der chiralen Raumgruppe $P2_1$. Aufgrund von enantiomeren Fehlordnungsercheinungen (relativ breite Reflexprofile) und der großen Anzahl von schweren Chloratomen ist die Präzision der Strukturbestimmung des Spiropentangerüsts reduziert. Die Strukturdaten von 7 können daher bei der Diskussion der Substituenteneffekte nicht herangezogen werden.

Bindungslängen und Substituenteneffekte Qualitative Beurteilung der Substituenteneffekte am Spiropentane

In Abb. 3 sind die Bindungslängen für die Spiropentangerüste der Verbindungen 1–7 angegeben, wie sie durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt worden sind. Im doppelten Spirosystem 4 sind die beiden unabhängigen Molekülhälften durch Trennstriche gekennzeichnet.

Aus einem qualitativen Vergleich der Meßdaten in Abb. 3 lassen sich folgende Ergebnisse ableiten: Die zentralen Bindungen der Spiropentane 1–7 sind deutlich kürzer als die peripheren. Auf Grund der Substituenteneinflüsse differieren Bindungslängen gleicher Sorte erheblich.

Im Dreiring mit nur einem π -Akzeptor-Substituenten wie in Verbindung 2 findet man eine signifikante Verkürzung der zentralen Bindung des Spiropentans, die der Estergruppe gegenüber (distal) liegt. In den Spiropentanderivaten 1, 2 und 3, die mehrfach durch π -Akzeptoren substituiert sind, fallen die relativ langen peripheren Bindungen auf. Sie liegen jeweils vicinal zu zwei Substituenten. Die Verbindungen 4, 5 und 6, die π -Donor- σ -Akzeptor-substituiert sind, zeigen eine auffallende Verlängerung der zentralen Bindung, die distal zur Halogensubstitution liegt. Die benachbarte zentrale Bindung und die periphere Bindung des π -Donor- σ -Akzeptor-substituierten Ringes in 4 und 6 sind im Vergleich zu den π -Akzeptor-substituierten Verbindungen deutlich verkürzt. Die zentralen und peripheren Bindungen der unsubstituierten Dreiringe des Spiropentans zeigen keine auffällige Asymmetrie. Die Absolutwerte der Bindungslängen dieser Dreiringe unterscheiden sich für beide Arten der Substitution nicht.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß ein π -Akzeptor im Spiropentane die distale Bindung des substituierten Dreirings verkürzt und die vicinalen verlängert. Umgekehrt wirken sich π -Donoren- σ -Akzeptoren aus. Die gefundenen Effekte stehen in direkter Analogie zu den Substituenteneinflüssen in Cyclopropanderivaten^[8]. Die Substituenten eines Ringes zeigen keine signifikanten Auswirkungen im zweiten Ring des Spiropentans.

Quantitative Beurteilung der Substituenteneffekte am Spiropentane

Um die Substituenteneffekte quantitativ zu erfassen und mit den Effekten bei Cyclopropan vergleichen zu können, wenden wir das dort eingeführte Verfahren^[8] an. Aus den Abweichungen der einzelnen Bindungen vom Mittelwert der

Bindungslängen des substituierten Cyclopropan ergeben sich für einzelne Substituenten typische Werte (δ für die distale und jeweils $-\delta/2$ für die beiden vicinalen Bindungen).

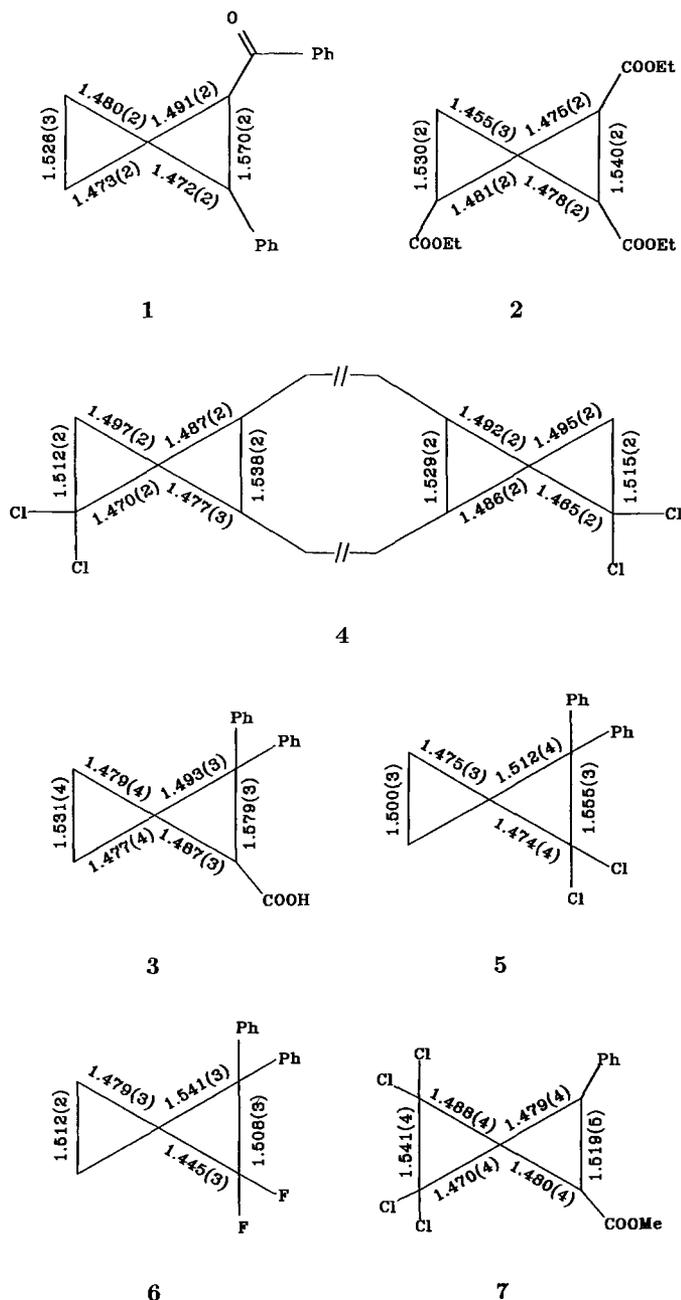


Abb. 3. Bindungslängen (Å) im Spiropentangerüst von 1–7. In Klammern stehen die Standardabweichungen

Da Spiropentane zwei unterschiedliche Sorten von Bindungen im Dreiring hat, muß man den Bezugswert für die Bindungslängendifferenzen modifizieren. Aus dem Verhältnis der Längen der zentralen und peripheren Bindungen der Spiropentane 1–6 erhält man den Wert 0.967(17), der auch für andere Strukturuntersuchungen des unsubstituierten Spiropentans^[6,9] zutrifft. Mit diesem Skalierungsfaktor läßt sich jeweils ein Bezugswert (D_z und D_p) für die beiden Bindungssorten eines Dreirings im Spiropentane berechnen:

$$D_z = (0.967 \cdot \text{periphere Bindung} + \text{zentrale Bindungen})/3 \quad (1)$$

$$D_p = D_z/0.967 \quad (2)$$

Die sich ergebenden Differenzen δ_1 und δ_2 für die zentralen und δ_3 für die peripheren Bindungen stehen in Tab. 2. Für die nur an einem Dreiring-Kohlenstoffatom substituierten Derivate lassen sich daraus einige δ -Werte für spezielle Substituenten direkt entnehmen. Im Falle von 4 ergibt sich in guter Übereinstimmung aus beiden unabhängigen Molekülhälften für zwei Chlorsubstituenten ein Substituenteneffekt $\delta(\text{Cl}_2)$ von 0.020 Å. Aus dem einfach substituierten Dreiring von 2 läßt sich für eine bisectierte CO_2R -Gruppe ein $\delta(\text{CO})$: -0.017 Å ableiten.

Tab. 2. Abweichungen ($\cdot 10^3$ Å) δ_1 und δ_2 der zentralen bzw. δ_3 der peripheren Bindungen der Spiropentane 1–6 von den skalierten Mittelwerten D_z bzw. D_p . Orientierung der Substituenten am Dreiring: (b) bisectiert, (s) senkrecht, (d) diagonal

	R_1	R_2	R_3	R_4	δ_1	δ_2	δ_3
1	Ph(b),	H	H,	CO(b)	-3	-22	+25
2	CO(b),	H	H,	CO(b)	-3	-6	+9
	CO(b),	H	H,	H	-17	+9	+8
3	Ph(b),	Ph(s)	H,	CO(d)	-15	-9	+25
4	Cl,	Cl	H,	H	+21	-6	-15
	Cl,	Cl	H,	H	+20	-10	-10
5	Ph(s),	Ph(s)	Cl,	Cl	-23	+15	+7
6	Ph(s),	Ph(s)	F,	F	-36	+60	-24

In gemischt substituierten Cyclopropanen ergeben sich die Bindungslängendifferenzen durch Addition der Einzeleffekte^[8]. Unter der Voraussetzung einer Analogie von Spiropentane und Cyclopropan kann man für einen substituierten Dreiring des Spiropentans die Gleichungen (3)–(5) ansetzen.

$$\delta_1 = \delta(R_1) + \delta(R_2) - \delta(R_3)/2 - \delta(R_4)/2 \quad (3)$$

$$\delta_2 = -\delta(R_1)/2 - \delta(R_2)/2 + \delta(R_3) + \delta(R_4) \quad (4)$$

$$\delta_3 = -\delta(R_1)/2 - \delta(R_2)/2 - \delta(R_3)/2 - \delta(R_4)/2 \quad (5)$$

Gleichung (5) ergibt sich aus den ersten beiden Gleichungen (3) und (4), da $\delta_1 + \delta_2 + \delta_3 = 0$ ist. Es verbleiben also zwei Gleichungen. Geht man davon aus, daß analog zu Cyclopropanderivaten^[8] zwei gleichartige Gruppen ($R_1 = R_2$ bzw. $R_3 = R_4$) an einem C-Atom eines Dreirings den doppelten Effekt ausüben, reduziert sich das Gleichungssystem (3)–(5) auf zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten.

Für 6 erhält man aus der Kombination der Difluor-Gruppe [$\delta(\text{F}_2)$] und den senkrecht zum Dreiring stehenden Phenylgruppen [$\delta(\text{Ph}_2)$] die Gleichungen (6) für δ_1 und (7) für δ_2 .

$$\delta(\text{F}_2) - 2\delta(\text{Ph}_2)/2 = 0.060 \text{ Å} \quad (6)$$

$$-\delta(\text{F}_2)/2 + 2\delta(\text{Ph}_2) = -0.036 \text{ Å} \quad (7)$$

Daraus errechnen sich in 6 für die F_2 -Gruppe ein $\delta(\text{F}_2)$ von 0.056 Å. Die beiden Phenylgruppen dieser Verbindung stehen für eine π -Akzeptor-Wechselwirkung ungünstig ($\tau = 87.8^\circ$). Für eine Phenylgruppe ergibt sich der Wert $\delta(\text{Ph}_2)$: -0.004 Å, also praktisch keine Beeinflussung der Bindungslänge des Spiropentans durch eine senkrecht stehende Phenylgruppe.

Für die Dichlorverbindung **5** ermittelt man nach dem gleichen Schema zunächst unkorrigierte Werte von $\delta(\text{Cl}_2)$: 0.007 Å für die Cl_2 -Gruppe und $\delta(\text{Ph}_b)$: -0.010 Å für die ungünstig stehenden Phenylgruppen ($\tau = 81.3^\circ$). In **5** sind starke sterische Abstoßungseffekte auf Grund kurzer Kontakte innerhalb des Moleküls zu erwarten. Die nichtbindenden Abstände zwischen dem Halogenatom und den C-Atomen des Phenylrings liegen für $\text{Cl} \cdots \text{C}5$ 3.124(2) Å um 0.41 Å und für $\text{Cl} \cdots \text{C}10$ 3.299(2) Å um 0.23 Å unterhalb der van-der-Waals-Abstände^[18]. Daher muß man davon ausgehen, daß die periphere Bindung [$\text{C}1 - \text{C}2$: 1.555(3) Å] zusätzlich durch sterische Effekte gedehnt ist. Um dies von den elektronischen zu trennen, darf die periphere Bindung nicht zur Berechnung des Bezugswertes herangezogen werden. Setzt man in die Gleichungen (6) und (7) der analogen Difluorverbindung **6** einen angenommenen Bezugswert X für die zentrale Bindung voraus, so lassen sich die Bindungslängen der sterisch unbeeinflussten, zentralen Bindungen mit Gleichungen (8) und (9) berechnen.

$$X + \delta(\text{Cl}_2) - 2\delta(\text{Ph}_b)/2 = 1.512 \text{ \AA} \quad (8)$$

$$X - \delta(\text{Cl}_2)/2 + 2\delta(\text{Ph}_b) = 1.474 \text{ \AA} \quad (9)$$

Durch Kombination von (8) und (9) erhält man die Beziehung $\delta(\text{Cl}_2) - 2\delta(\text{Ph}_b) = 0.025 \text{ \AA}$. Da die Wirkung der beiden Phenylgruppen auf Grund des nahezu identischen Torsionswinkels τ in der Difluor- und Dichlorverbindung gleich sein sollte, resultiert für **5** ein Wert $\delta(\text{Cl}_2) = 0.017 \text{ \AA}$, der mit dem in **4** [$\delta(\text{Cl}_2) = 0.020 \text{ \AA}$] gut übereinstimmt.

Die Länge der peripheren Bindung im substituierten Ring der Dichlorverbindung **5** läßt sich auf Grund elektronischer Effekte auf 1.542 Å berechnen. Der experimentell gefundene Wert von 1.555(3) Å zeigt die Dehnung der Bindung durch sterische Effekte.

In **1** läßt sich die Überlagerung aus bisektierter Carbonylgruppe [$\delta(\text{CO}_b)$] und bisektierter Phenylgruppe [$\delta(\text{Ph}_b)$] durch Gleichung (10) für δ_1 und Gleichung (11) für δ_2 ausdrücken.

$$\delta(\text{Ph}_b) - \delta(\text{CO}_b)/2 = -0.003 \text{ \AA} \quad (10)$$

$$-\delta(\text{Ph}_b)/2 + \delta(\text{CO}_b) = -0.022 \text{ \AA} \quad (11)$$

Daraus ergibt sich in Verbindung **1** für die bisektierte Phenylgruppe $\delta(\text{Ph}_b) = -0.019 \text{ \AA}$ und für die ebenfalls günstig stehende Carbonylgruppe $\delta(\text{CO}_b) = -0.031 \text{ \AA}$.

Bei Verbindung **3** entfällt auf die aus der günstigen Orientierung herausgedrehte Säuregruppe ($\tau = 38.3^\circ$) ein Wert von $\delta(\text{CO}_d) = -0.022 \text{ \AA}$, während eine konjugierte und eine unkonjugierte Phenylgruppe zusammen den Wert -0.026 \AA ergeben. Zieht man den oben gefundenen Wert für eine senkrechte Phenylgruppe ab, bleibt für die bisektierte Gruppe

$\delta(\text{Ph}_b) = -0.022 \text{ \AA}$ in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Verbindung **1**.

Im doppelt substituierten Dreiring von **2** stoßen wir vermutlich an die Grenzen der oben gemachten Vereinfachungen und der additiven Überlagerung der Substituenteneffekte. Der Wert für $\delta(\text{CO}_b)$ von -0.009 \AA hat zwar das erwartete Vorzeichen, liegt aber absolut zu niedrig. Auch bei Cyclopropanen wurden solche Schwankungen beobachtet^[18].

Die wenig systematischen Bindungslängenänderungen in **7** lassen sich wegen der erwähnten geringen Kristallqualität nicht diskutieren.

In Tab. 3 sind die Mittelwerte δ der Substituenteneffekte in Spiropentanen zusammengefaßt und den entsprechenden Werten von Cyclopropanen gegenübergestellt. Für beide Verbindungsklassen liegen sie jeweils in der gleichen Größenordnung.

Zusammenfassend lassen sich über die Größenordnung von Substituenteneinflüssen auf Spiropentan folgende Ergebnisse ableiten:

- Spiropentan nimmt im Vergleich zu Cyclopropan trotz seiner höheren Spannungsenergie keine Sonderstellung ein.
- Größe und Richtung der Effekte stimmen in beiden Verbindungen überein.
- Periphere und zentrale Bindungen des Spiropentans sind im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich stark beeinflusst.
- Der Einfluß eines π -Akzeptors ist vom Torsionswinkel τ abhängig.
- Den stärksten Einfluß üben die beiden Fluoratome als π -Donoren- σ -Akzeptoren aus.

Berücksichtigt man nun umgekehrt die auf diese Weise ermittelten Substituenteneffekte (Tab. 3) und berechnet die von diesen Einflüssen bereinigten unbeeinflussten Bindungslängen der Spiropentane **1–6**, resultieren als Mittelwerte 1.535(11) und 1.484(11) Å für die peripheren bzw. zentralen Bindungen. Diese Werte liegen sehr nahe an den entsprechenden Längen von 1.524(13) und 1.478(8) Å für die unsubstituierten Dreiringe der Spiropentane **1–6**. Kombiniert man beide Mittelungen, so ergibt sich ein allgemeiner Mittelwert für die periphere Bindung von 1.530(14) Å und für die zentrale Bindung ein solcher von 1.482(9) Å. Diese Werte stimmen mit den entsprechenden Werten des unsubstituierten Spiropentans^[6] sehr gut überein.

Quantenmechanische Berechnungen zu den Substituenteneffekten am Spiropentan

Zur Interpretation der beobachteten Bindungsalternanz in substituierten Spiropentanen gehen wir von den höchsten besetzten MOs von Spiropentan aus^[19,20]. Auf der linken Seite von Abb. 4 sind die MOs in D_{2d} -Symmetrie schematisch gezeichnet. Reduziert man die Symmetrie von D_{2d} zu C_s , z. B. durch Anbringen zweier Substituenten an C-2, dann tritt eine Wechselwirkung zwischen den Orbitalen gleicher Symmetrie ein. Als Konsequenz dieser Wechselwirkung verändern sich die Orbitalenergien und Wellenfunktionen, wie dies in Abb. 4 auf der rechten Seite schematisch gezeigt ist.

Von den erhaltenen vier höchsten besetzten MOs besitzen nur 9a', 5a" und 4a" große Koeffizienten an C-2. Nach der

Tab. 3. Mittelwerte δ der Substituenteneffekte in Spiropentanen und Cyclopropanen^[9]. In Klammern stehen die Streuwerte

Substituent	Spiropentan	Cyclopropan
C=O	-0.020(9)	-0.026(5)
Ph	-0.021(2)	-0.018(2)
Cl ₂	0.019(2)	0.025(7)
F ₂	0.056(-)	0.060(15)

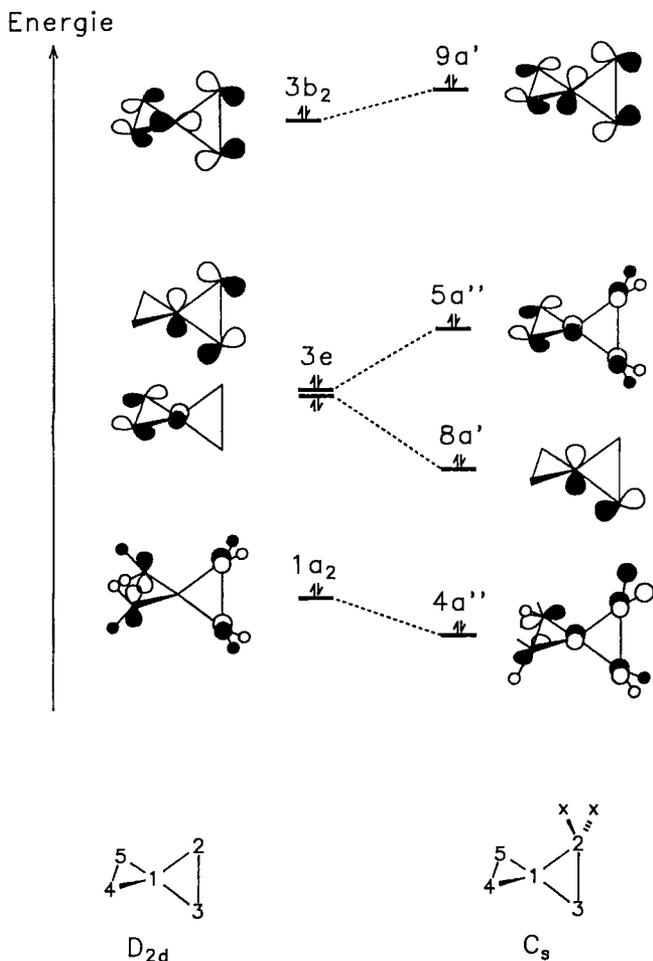


Abb. 4. Schematische Darstellung des höchsten besetzten Molekülorbitals von Spiropentane in der D_{2d} - und C_s -Symmetrie. Die Reduktion der Symmetrie wird durch die Substituenten an C-2 verursacht. Ausgewählte bindende und antibindende Molekülorbitale von Spiropentane^[19]

Störungstheorie^[21] läßt sich für eine Substitution an C-2 folgendes ableiten:

1) π -Akzeptoren

a) Für eine Wechselwirkung mit einem π -Akzeptor kommt vor allem $9a'$ in Frage. Eine optimale Wechselwirkung tritt dann ein, wenn die bisectierte Konformation vorliegt.

b) Für einen π -Akzeptor läßt sich analog zu Cyclopropan^[22,23] aussagen, daß die vicinalen Bindungen (C1–C2 und C2–C3) verlängert und die distale Bindung (C1–C3) verkürzt werden sollten.

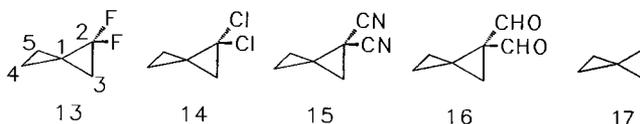
2) π -Donoren

Durch die große Energiedifferenz zwischen den LUMOs des Spiropentans und den freien Elektronenpaaren erwarten wir keine nennenswerten Effekte.

3) Elektronegative Substituenten

Besitzen die beiden Substituenten an C-2 eine wesentlich größere Elektronegativität als H (z. B. F oder Cl), dann sollten vor allem $5a''$ und $4a''$ beeinflusst werden. Nach der Störungstheorie^[21] erwartet man eine Vergrößerung der Koeffizienten an C-2 und eine Verkleinerung der übrigen Koeffizienten in den o. g. MOs. Dies sollte zu einer Verkürzung der vicinalen Bindungen und zu einer Verlängerung der distalen Bindung führen.

Um die qualitativen Aussagen zu erhärten, wurden quantenchemische Rechnungen ausgeführt. Als Modelle wurden die Verbindungen **13**–**16** mit Spiropentane (**17**) verglichen. Die Berechnungen wurden mit dem Programm Gauss 86^[24] und TURBOMOL^[25] mit dem 3-21 G Basis-Satz ausgeführt. Alle geometrischen Parameter wurden unter der Annahme von C_s -Symmetrie optimiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 4 aufgeführt.



Tab. 4. Berechnete Strukturparameter von disubstituierten Spiropentanderivaten mit dem 3-21-G-Basisatz

Verbindung	C1-C2	C1-C3	C2-C3	C1-C5	C4-C5	C2-X
17 Spiropentane	1.481	1.481	1.533	1.481	1.531	1.073
13 2,2-Difluorspiropentane	1.448	1.504	1.479	1.478	1.515	1.480
14 2,2-Dichlorspiropentane	1.457	1.486	1.490	1.476	1.508	1.821
15 2,2-Dicyanospriropentane	1.504	1.460	1.540	1.476	1.512	1.433
16 2,2-Diformylspiropentane	1.506	1.452	1.555	1.476	1.534	1.470
$\Delta(13-17)$	-0.033	+0.023	-0.053	-0.003	-0.016	
$\Delta(14-17)$	-0.024	+0.005	-0.043	-0.005	-0.023	
$\Delta(15-17)$	+0.023	-0.020	+0.008	-0.005	-0.020	
$\Delta(16-17)$	+0.025	-0.029	+0.022	-0.005	+0.001	

Wie daraus zu ersehen ist, wird für die Akzeptor-Substitution (**15**, **16**) eine Verkürzung der distalen Bindung (C1–C3) und der peripheren Bindung des unsubstituierten Rings (C4–C5) vorausgesagt, während die vicinalen Bindungen und davon speziell die zentrale Bindung verlängert wird. Bei der Substitution eines Zentrums mit zwei Halogenatomen (**13**, **14**) wird eine Verlängerung der distalen Bindung und eine Verlängerung aller restlichen C–C-Bindungen vorausgesagt. Die Rechenergebnisse stimmen qualitativ mit den experimentellen Befunden überein, was die Bindungslängenänderung im substituierten Dreiring des Spiropentans betrifft. Die vorausgesagte Verkürzung der peripheren Bindung im unsubstituierten Ring wird im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht beobachtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Bestimmung in Kapillaren (Apparatur nach Dr. Tottoli, Büchi). – IR: Beckman 4240. – $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 300 und AC 200; Varian EM 360 und 390 (bei 60 und 90 MHz Tetramethylsilan interner Standard, die übrigen δ -Werte relativ zu den Lösungsmittelsignalen). – $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker WH 300. – MS: Finnigan 3200: HP 5970 (GC-MS); hochaufgelöst: ZAB-2F (Vacuum Generators). – Analysen: Mikroanalytisches Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg.

Röntgenstrukturanalysen von **1**–**7**: Alle Messungen erfolgten auf einem CAD4-Diffraktometer, Enraf-Nonius [Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator, ω -2 θ -Abtastung]. Zu

Messungen bei tiefen Temperaturen wurde eine Kühlvorrichtung (Enraf-Nonius) installiert. Die Gitterkonstanten der Verbindungen wurden mit mindestens 25 Reflexen aus dem Θ -Bereich $10-20^\circ$ im Least-Squares-Verfahren bestimmt. Bei den chlorhaltigen Substanzen **4** und **7** wurde eine numerische Absorptionskorrektur^[26], bei **5** eine semiempirische^[27] durchgeführt. Die Strukturklärung aller Verbindungen konnte mit dem Verfahren der direkten Methoden mit dem Programm MULTAN^[28] erhalten werden. Fehlende Atome ließen sich mit Differenz-Fourier-Synthese lokalisieren. Koordinaten der Wasserstoffatome wurden z. T. nach stereochemischen Gesichtspunkten errechnet. Die Verfeinerung erfolgte nach *F* im Vollmatrixverfahren mit anisotropen Auslenkungsparametern für die Schweratome und isotropen für die H-Atome. Die Berechnungen wurden auf einem Computer PDP 11/23 oder Micro-Vax 3100 mit dem SDP-Programmsystem^[29] durchgeführt. Definitionen der in den Tabellen benutzten Werte:

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, R_w = \frac{[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}}{S}, S = \frac{[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2}}{w}, w = 4(F_o)^2 / \sigma^2(F_o)^2$$

NO = Anzahl der verwendeten Reflexe, *NV* = Anzahl der verfeinerten Parameter.

Die kristallographischen Daten und Parameter von **1-7** stehen in Tab. 5. Die Atomkoordinaten der Schweratome und ihre äquivalenten Auslenkungsparameter sind in Tab. 6-8 angegeben. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 320478-320484 für **1-7**, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturangaben hergestellt: 1-Benzoyl-2-phenylspiropentan (**1**)^[12], Spiropentan-1,2,4-tri-

carbonsäure-triethylester (**2**)^[13], 1,1-Dichlor-2,2-diphenylspiropentan (**5**)^[16] und 4,4,5,5-Tetrachlor-2-phenylspiropentan-1-carbonsäure-methylester (**7**)^[18]. Die synthetisierten Substanzen wurden an Hand der Schmelz- oder Siedepunkte und der ¹H-NMR-Spektren identifiziert.

2,2-Diphenylspiropentan-1-carbonsäure (3): In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Schliffole werden unter N₂ 1,5 g (7.3 mmol) (Diphenylmethyl)cyclopropan (**8**)^[30] und zwei Spatelspitzen Cu-Bronze auf $80-100^\circ\text{C}$ (Ölbad) erwärmt. Unter gutem Rühren tropft man vorsichtig 5 g (43.9 mmol) Diazoessigester zu (heftige Reaktion!) und rührt danach noch etwa 30 min. Nach dem Abkühlen gibt man langsam eine Lösung von 5 g KOH in 50 ml Methanol zu und erwärmt 2-3 h auf 80°C . Die abgekühlte Reaktionslösung wird mit 200 ml Wasser verdünnt, von noch vorhandener Cu-Bronze abfiltriert und zweimal mit Ether ausgeschüttelt. Dann wird unter Eiskühlung vorsichtig mit verd. HCl angesäuert und das Rohprodukt durch mehrmaliges Ausschüteln mit Ether extrahiert. Das Produkt wird durch fraktionierte Kristallisation aus Chloroform von noch vorhandener Fumar- und Maleinsäure abgetrennt. Ausb. 0.40 g (20%) **3**, farblose Prismen vom Schmp. 181°C . - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3015\text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1680 (C=O), 1480, 1320, 1215 (C-O), 695. - ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.1-1.15$ (m, 2H), 1.25-1.35 (m, 1H), 1.5-1.6 (m, 1H), 2.7 (s, 1H), 3.5 (s, 1H), 7.1-7.35 (m, 10H). - ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.8$ (t, *J* = 155 Hz), 7.0 (t, *J* = 155 Hz), 28.7, 35.4 (d, *J* = 168 Hz), 42.5, 126.4 (d), 127.0 (d), 127.4 (d), 128.3 (d), 129.7 (d), 139.1, 143.9, 175.7. - MS (70 eV), *m/z* (%): 39 (17), 45 (11), 51 (15), 77 (25), 115 (27), 218 (63), 219 (100), 220 (20), 236 (25), 246 (20), 264 (23) [M⁺].

C₁₈H₁₆O₂ (264.3) Ber. C 82.11 H 5.74 Gef. C 82.02 H 6.20

Tab. 5. Kristallographische Daten und Parameter der Verfeinerung von **1-7**

Verbindung	1	2	3	4	5	6	7
Summenformel	C ₁₈ H ₁₆ O	C ₁₄ H ₂₀ O ₆	C ₁₈ H ₁₆ O ₂	C ₁₄ H ₁₆ Cl ₄	C ₁₇ H ₁₄ Cl ₂	C ₁₇ H ₁₄ F ₂	C ₁₃ H ₁₀ O ₂ Cl ₄
Molmasse [g]	248.3	284.3	264.3	326.1	289.2	256.3	340.0
Lösungsmittel	Ether	Ether/Ethanol	Methanol	Ether/Ethanol	Methanol	Methanol	Methanol
Kristallgröße [×10mm]	4,5 × 4 × 2	5 × 5 × 4	5 × 4 × 4	5 × 5 × 4	5 × 5 × 2	5 × 4,5 × 4,5	3 × 4 × 5
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallform	flache Nadeln	Prismen	Prismen	Prismen	Prismen	Prismen	Prismen
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin	triklin	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P1	P2 ₁ /n	P1	Cmc2 ₁	Cmc2 ₁	P2 ₁
<i>a</i> [Å]	29.203(12)	7.491(1)	12.646(3)	7.272(1)	15.968(3)	15.400(4)	7.188(1)
<i>b</i> [Å]	5.867(2)	9.763(1)	8.151(2)	9.755(2)	8.765(2)	10.621(1)	6.323(1)
<i>c</i> [Å]	16.490(4)	11.634(2)	13.984(4)	11.549(3)	10.707(2)	8.234(2)	16.482(3)
α [°]	90	62.62(1)	90	77.07(2)	90	90	90
β [°]	106.89(3)	79.89(1)	93.03(2)	89.56(1)	90	90	91.21(1)
γ [°]	90	73.10(1)	90	71.13(1)	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	2703.4(31)	760.5(7)	1439.4(1)	753.7(3)	1498.5(9)	1346.8(8)	748.9(4)
<i>D</i> _{ber} [Mg/m ³]	1.22	1.24	1.22	1.44	1.28	1.26	1.51
<i>Z</i>	8	2	4	2	4	4	2
<i>F</i> (000)	1056	304	560	336	600	536	344
Meßtemperatur [K]	293	257	293	293	293	293	293
<i>h</i> _{min} - <i>h</i> _{max}	0 - 38	0 - 9	0 - 16	0 - 9	0 - 21	0 - 20	0 - 9
<i>k</i> _{min} - <i>k</i> _{max}	0 - 7	-12 - 12	0 - 16	-12 - 12	0 - 11	0 - 14	0 - 8
<i>l</i> _{min} - <i>l</i> _{max}	-21 - 21	-15 - 15	-18 - 18	-15 - 15	-14 - 14	-10 - 10	-21 - 21
(<i>sin</i> θ / λ) _{max} [Å ⁻³]	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66
μ [cm ⁻¹]	0.688	0.907	0.731	7.70	4.17	0.862	7.87
gemessene Reflexe	3606	3935	3853	3886	1972	1752	2109
unabhängige	3224	3702	3449	3604	976	892	1955
beobachtete [<i>I</i> > 3.0σ(<i>I</i>)]	1710	2387	1872	3134	841	812	1707
Anzahl der Variablen	236	259	245	227	118	118	199
(Δ /σ) _{max}	0.01	0.72	0.03	0.03	0.01	0.01	0.10
<i>R</i>	0.037	0.039	0.050	0.034	0.024	0.038	0.037
<i>R</i> _w	0.041	0.049	0.068	0.058	0.033	0.044	0.052
<i>S</i>	1.57	1.96	2.87	3.03	1.51	2.12	2.83
($\Delta\rho$) _{max} [eÅ ⁻³]	0.14	0.20	0.17	0.30	0.14	0.17	0.26

Tab. 6. Atomkoordinaten für **1** und **2** und thermische Parameter U_{eq} ($\cdot 10^4 \text{ \AA}^2$ für **1**, $\cdot 10^3 \text{ \AA}^2$ für **2**). U_{eq} ist ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

1				
Atom	x	y	z	U_{eq}
O	0.85602(4)	-0.64959(20)	0.84787(7)	541(5)
C1	0.87661(5)	-0.27328(27)	0.82351(9)	382(7)
C2	0.89692(5)	-0.34092(28)	0.74851(9)	373(6)
C3	0.92760(5)	-0.33896(30)	0.83686(9)	409(7)
C4	0.96114(6)	-0.49545(36)	0.89475(11)	566(9)
C5	0.97497(6)	-0.24826(37)	0.88521(11)	604(9)
C6	0.84502(5)	-0.44783(28)	0.84506(9)	385(7)
C7	0.79951(5)	-0.37787(28)	0.86223(8)	374(7)
C8	0.77661(5)	-0.53768(31)	0.89949(10)	500(8)
C9	0.73293(5)	-0.48847(36)	0.91245(10)	594(9)
C10	0.71137(5)	-0.28196(36)	0.88725(11)	594(9)
C11	0.73369(6)	-0.12113(34)	0.85094(11)	547(9)
C12	0.77778(5)	-0.16794(30)	0.83844(9)	454(7)
C13	0.90215(5)	-0.17012(28)	0.68508(8)	376(6)
C14	0.88632(5)	-0.22301(30)	0.59901(9)	448(8)
C15	0.89225(6)	-0.07049(33)	0.53872(10)	553(9)
C16	0.91419(6)	0.13555(33)	0.56311(10)	563(8)
C17	0.93016(5)	0.18993(30)	0.64779(10)	516(8)
C18	0.92392(5)	0.04029(29)	0.70859(9)	448(7)

2				
Atom	x	y	z	U_{eq}
O1	0.1070(2)	0.7127(1)	0.7978(1)	56(1)
O2	0.7952(2)	0.5237(1)	0.6606(1)	52(1)
O3	0.4016(2)	0.2002(1)	0.8639(1)	58(1)
O4	0.2395(1)	0.5787(1)	0.9749(1)	43(1)
O5	0.6926(2)	0.7630(1)	0.5451(1)	52(1)
O6	0.6389(2)	0.1117(1)	0.7417(1)	46(1)
C1	0.4135(2)	0.5534(2)	0.7948(1)	35(1)
C2	0.4682(2)	0.6407(2)	0.6610(1)	36(1)
C3	0.4014(2)	0.5028(2)	0.6915(1)	33(1)
C4	0.4676(2)	0.3587(2)	0.6633(1)	35(1)
C5	0.2664(2)	0.4548(2)	0.6481(1)	39(1)
C6	0.2367(2)	0.6258(2)	0.8530(1)	37(1)
C7	0.6695(2)	0.6333(2)	0.6247(1)	38(1)
C8	0.4960(2)	0.2171(2)	0.7677(1)	37(1)
C9	0.0721(2)	0.6408(2)	1.0449(1)	47(1)
C10	0.8867(3)	0.7700(2)	0.5007(2)	68(2)
C11	0.6803(3)	-0.0347(2)	0.8372(2)	54(2)
C12	0.0862(3)	0.7823(2)	1.0600(2)	66(2)
C13	0.8784(4)	0.9152(3)	0.4038(3)	144(3)
C14	0.5639(4)	-0.1315(2)	0.8316(2)	85(2)

1,1-Difluor-2,2-diphenylspiropentan (6): In einem Rundkolben wird eine Lösung von 13 g (50 mmol) Triphenylphosphan in 90 ml wasserfreiem Triglyme (Triethylenglykol-dimethylether) unter Rühren mit 12 g (57 mmol) Dibromdifluormethan versetzt. Zum Rühren benutzt man einen Blattührer, der möglichst die Rundung des Kolbens besitzt und sehr nahe an der Glaswand vorbeistreicht. Es scheidet sich sofort weißes Phosphoniumsalz ab. Nach 30 min. Rühren werden 6 g (0.1 mol) wasserfreies KF (mehrere Stunden bei 100 °C im Trockenschrank behandelt) und 3 g (14.5 mmol) (Diphenylmethyl)cyclopropan (**8**) zugegeben, und die Reaktionsmischung wird 2 d intensiv (mindestens 1000 Umdrehungen min^{-1}) bei Raumtemp. gerührt. Zur Aufarbeitung wird die braune Mischung mit Wasser verdünnt, das Produkt mit Pentan extrahiert und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 3.0 g (80%) **6**, Schmp. 133–134 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3015 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1490, 1215 (C–F), 1140, 950, 750, 705, 695. — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.38$ (m, 2H), 1.45 (m, 2H), 7.25–7.4 (m, 10H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.5$ (t, $J = 165$ Hz), 25.8, 40.3, 115 [t, $J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) 295$ Hz], 127.2 (d), 128.2 (d), 128.4 (d), 138.4. — MS (70 eV), m/z (%): 77 (42), 89 (29), 102 (14), 129 (100), 178 (61), 179 (88), 256 (9) [M^+].

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{F}_2$ (256.3) Ber. C 79.67 H 5.51 F 14.82
Gef. C 79.42 H 5.64 F 14.94

9-Chlor-9-methylbicyclo[6.1.0]non-4-en (10): In einem Dreihalskolben mit Schliffolive, magnetischem Rührer und Gummiseptum werden unter N_2 oder Argon 22 g (0.2 mol) 1,5-Cyclooctadien (**9**) und 50 g (0.5 mol) 1,1-Dichlorethan in 150 ml wasserfreiem Ether

mittels Trockeneis/Methanol-Kühlbad auf –30 bis –40 °C gebracht. Unter Rühren werden bei dieser Temp. mit einer Spritze durch das Septum innerhalb 3–4 h 315 ml 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan (0.5 mol) zugetropft. Danach läßt man die Mischung auf Raumtemp. kommen, versetzt vorsichtig mit 150 ml Wasser, wäscht die organische Phase nochmals mit Wasser, trocknet (Na_2SO_4) und engt im Rotationsverdampfer ein. Das Rohprodukt wird im Ölpumpenvak. destilliert. 15.5 g (46%) **10**, Sdp. 53 °C/0.05 Torr, $n_D^{25} = 1.5095$. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2865 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1660 (C=C), 1485, 1210, 850, 715 (C–Cl). — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.8$ –1.0 (m, 2H), 1.3–2.6 (m, 8H), dazwischen 1.6 (s, 3H), 5.5–5.7 (m, 2H). — MS (70 eV), m/z (%): 67 (100), 79 (89), 80 (81), 81 (79), 93 (70), 107 (21), 135 (24) [$\text{M}^- - \text{Cl}$], 170 (1) [M^+].

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$ (170.7) Ber. C 70.37 H 8.86 Cl 20.77
Gef. C 70.40 H 8.83 Cl 20.77

Tab. 7. Atomkoordinaten für **3** und **4** und thermische Parameter U_{eq} ($\cdot 10^3 \text{ \AA}^2$ für **3**, $\cdot 10^4 \text{ \AA}^2$ für **4**). U_{eq} wie in Tab. 6

3				
Atom	x	y	z	U_{eq}
O1	-0.0220(1)	-0.0709(2)	0.8930(1)	62(1)
O2	0.1081(1)	0.0987(2)	0.9382(1)	58(1)
C1	0.1155(2)	-0.0181(3)	0.7866(2)	50(1)
C2	0.0668(2)	0.0598(3)	0.6907(2)	44(1)
C3	0.0680(2)	-0.1211(3)	0.7077(2)	49(1)
C5	0.0968(3)	-0.2708(4)	0.6555(2)	74(2)
C6	0.0595(2)	0.0007(3)	0.8768(2)	46(1)
C7	0.1464(2)	0.1286(3)	0.6252(2)	53(1)
C8	0.1252(2)	0.2703(4)	0.5734(2)	66(2)
C9	0.1960(3)	0.3315(4)	0.5097(2)	84(2)
C10	0.2895(3)	0.2512(4)	0.4968(2)	103(2)
C11	0.3144(2)	0.1085(5)	0.5490(2)	96(2)
C12	0.2436(2)	0.0466(4)	0.6131(2)	73(2)
C13	-0.0361(2)	0.1513(3)	0.6941(2)	42(1)
C14	-0.1186(2)	0.1170(3)	0.6278(2)	54(1)
C15	-0.2117(2)	0.2077(3)	0.6253(2)	69(2)
C16	-0.2249(2)	0.3337(4)	0.6915(2)	69(2)
C17	-0.1414(2)	0.3698(3)	0.7574(2)	66(2)
C18	-0.0480(2)	0.2804(3)	0.7578(2)	51(1)

4				
Atom	x	y	z	U_{eq}
C11A	0.62641(5)	0.10385(4)	0.05695(4)	455(2)
C12A	1.01199(6)	-0.05719(4)	0.17648(4)	416(2)
C1A	0.82971(19)	0.11746(13)	0.12860(13)	317(8)
C2A	0.79485(23)	0.22957(15)	0.20528(14)	391(9)
C3A	0.88566(19)	0.25107(13)	0.08896(13)	326(8)
C4A	0.86029(20)	0.36991(14)	-0.02217(13)	339(8)
C5A	1.06073(20)	0.28661(13)	0.04377(13)	327(8)
C6A	1.16208(20)	0.36111(14)	0.11092(14)	344(8)
C7A	0.75007(20)	0.53171(14)	-0.02706(14)	366(9)
C11B	0.58585(7)	0.44057(5)	0.67234(4)	625(3)
C12B	0.16943(8)	0.51293(5)	0.62256(5)	709(4)
C1B	0.39504(26)	0.37083(17)	0.65684(15)	461(10)
C2B	0.40742(29)	0.22158(19)	0.73622(16)	565(12)
C3B	0.43265(23)	0.24011(15)	0.60552(14)	415(9)
C4B	0.57420(23)	0.16332(15)	0.52797(14)	404(9)
C5B	0.35323(24)	0.20261(15)	0.50402(14)	404(9)
C7B	0.28914(25)	-0.00510(17)	0.42864(16)	475(10)
C6B	0.25417(24)	0.08577(17)	0.52460(17)	473(10)

5,10-Dichlor-5,10-dimethyltricyclo[7.1.0.0^{4,6}]decan (11): Unter N_2 oder Argon werden 27.8 g (0.16 mol) **10** und 16 g (0.16 mol) 1,1-Dichlorethan in 50 ml wasserfreiem Ether auf –30 bis –40 °C gekühlt (Methanol/Trockeneis). Unter Rühren werden langsam (innerhalb 1.5–2 h) mit einer Spritze durch ein Septum 10.5 g (0.16 mol), 16.5 ml einer 10 M Lösung in Hexan) Butyllithium zugetropft. Nach der letzten Zugabe rührt man noch 30 min bei dieser Temp., läßt auf Raumtemp. erwärmen, gibt vorsichtig Wasser zu, trennt ab, schüttelt die organische Phase nochmals mit Wasser und engt im Rotationsverdampfer ein. Vom öligen Rückstand werden i. Vak. (0.1–0.05 Torr, Ölbadtemp. max. 100 °C) die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der wachsartige Rückstand wird zweimal aus Pentan umkristallisiert. 14 g (38%) **11**, Schmp. 85–90 °C. — IR

Tab. 8. Atomkoordinaten für 5–7 und thermische Parameter U_{eq} ($\cdot 10^4 \text{ \AA}^2$ für 5 und 7, $\cdot 10^3 \text{ \AA}^2$ für 6). U_{eq} wie in Tab. 6

5				
Atom	x	y	z	U_{eq}
C1	0.09077(2)	0.49267(6)	0.02270	651(2)
C1	0.00000	0.60498(26)	0.03344(27)	463(10)
C2	0.00000	0.76954(24)	-0.02089(23)	402(9)
C3	0.00000	0.73776(29)	0.11789(25)	500(12)
C4	-0.04697(15)	0.77503(27)	0.23254(22)	727(12)
C5	-0.07943(8)	0.82457(18)	-0.08218(18)	431(7)
C6	-0.12407(11)	0.94580(21)	-0.03177(20)	563(9)
C7	-0.19604(9)	0.99834(25)	-0.08930(27)	666(11)
C8	-0.22427(10)	0.93189(26)	-0.19693(25)	666(11)
C9	-0.18072(12)	0.81290(23)	-0.24984(22)	618(10)
C10	-0.10804(12)	0.75981(20)	-0.19281(19)	532(9)
6				
F	0.0712(1)	0.4610(1)	0.3408(3)	67(1)
C1	0.0000	0.3857(2)	0.3245(3)	49(1)
C2	0.0000	0.2546(2)	0.3949(3)	38(1)
C3	0.0000	0.2818(2)	0.2111(3)	44(1)
C4	0.0491(1)	0.2473(2)	0.0633(3)	59(1)
C5	0.0828(1)	0.2074(1)	0.4717(2)	40(1)
C6	0.1199(1)	0.0940(1)	0.4217(2)	47(1)
C7	0.1946(1)	0.0486(1)	0.4962(3)	58(1)
C8	0.2332(1)	0.1156(2)	0.6207(2)	65(1)
C9	0.1976(1)	0.2266(2)	0.6716(3)	73(1)
C10	0.1218(1)	0.2732(1)	0.5982(2)	59(1)
7				
C11	0.72208(11)	0.40040	0.30240(5)	641(4)
C12	0.70831(13)	0.84163(20)	0.25531(5)	687(5)
C13	0.55097(14)	0.70614(23)	0.07863(5)	760(5)
C14	0.55352(15)	0.26492(19)	0.12814(6)	787(5)
O1	0.0845(4)	0.6424(5)	0.1100(1)	801(15)
O2	0.1183(3)	0.9746(4)	0.1529(1)	566(11)
C1	0.2422(4)	0.7118(6)	0.2359(2)	484(14)
C2	0.2400(4)	0.4821(6)	0.2629(2)	494(15)
C3	0.4069(4)	0.5745(5)	0.2257(2)	416(13)
C4	0.6102(4)	0.5922(6)	0.2430(2)	480(14)
C5	0.5326(4)	0.5280(6)	0.1587(2)	522(16)
C6	0.1390(4)	0.7678(6)	0.1585(2)	523(15)
C7	0.0356(5)	1.0532(8)	0.0775(2)	734(21)
C8	0.2404(4)	0.4257(6)	0.3506(2)	515(15)
C9	0.3177(5)	0.5483(8)	0.4104(2)	663(20)
C10	0.3172(6)	0.4890(10)	0.4916(2)	796(25)
C11	0.2415(6)	0.2977(11)	0.5122(2)	902(27)
C12	0.1633(5)	0.1695(8)	0.4544(3)	858(24)
C13	0.1646(5)	0.2307(7)	0.3724(2)	639(18)

(KBr): $\tilde{\nu} = 2915 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1480, 1325, 1215, 1010, 770 (C–Cl), 550. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.8\text{--}1.1$ (m, 4H), 1.4–2.2 (m, 14H), 1.6 (s, CH_3). – MS (70 eV), m/z (%): 41 (93), 67 (74), 77 (48), 79 (90), 81 (47), 89 (100), 91 (82), 93 (55), 107 (48), 133 (51), 197 (7) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 232 (1) 233 (<1) 234 (<1) alle [M^+].

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$ (233.2) Ber. C 61.81 H 7.78 Cl 30.41
Gef. C 61.89 H 7.89 Cl 30.22

5,10-Bis(methylen)tricyclo[7.1.0.0^{4,6}]decan (12): In 50 ml wasserfreiem THF werden 7 g (30 mmol) 11 gelöst und unter Rühren bei Raumtemp. 8 g (65 mmol) Kalium-*tert*-butylat zugegeben. Die Mischung wird dann bei 50–60°C gerührt und die Umsetzung mittels DC ($\text{SiO}_2/\text{Pentan}$) verfolgt. Danach entfernt man den größten Teil des THF i. Vak. bei 40°C im Rotationsverdampfer, nimmt mit Pentan auf, schüttelt dreimal mit Wasser aus, trocknet (MgSO_4), engt im Rotationsverdampfer auf etwa 15 ml ein, läßt im Kühlschranks das Lösungsmittel langsam verdunsten und sammelt die ausfallenden Kristalle. 2.5 g (50%) 12, Schmp. 73–75°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3030 \text{ cm}^{-1}$ (C=CH₂), 2910 (C–H), 1730 (C=C), 1440, 1140, 880. – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.5\text{--}2.3$ (m, 12H), 5.2–5.4 (m, 4H). – MS (70 eV), m/z (%): 77 (38), 79 (100), 80 (30), 91 (50), 105 (16), 117 (26), 160 (<1) [M^+].

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ (160.3) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.60 H 10.34

2,2,2'',2''-Tetrachlordispiro[cyclopropan-1,5'-tricyclo[7.1.0.0^{4,6}]decan-10',1''-cyclopropan] (4): In einem Rundkolben mit Blattrührer

werden 1.6 g (10 mmol) 12 und 0.5 g Benzyltriethylammoniumchlorid in 50 ml CHCl_3 unter Eiskühlung mit einer Lösung von 10 g KF und 10 g NaOH in 30 ml Wasser zusammengegeben und erst unter Eiskühlung, dann bei Raumtemp. 2 d stark (mindestens 1000 Umdrehungen min^{-1}) gerührt. Das schwarze Produktgemisch wird mit 100 ml Wasser versetzt und zweimal mit 300 ml Pentan ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels wird chromatographiert (SiO_2 , Ether). Durch mehrfache fraktionierte Kristallisation aus Methanol lassen sich aus dem Isomeren-gemisch zwei Produkte abtrennen. Das Hauptprodukt 4a kristallisiert in schönen, farblosen, verzwilligten Bipyramiden. Das Nebenprodukt 4 in weißen Prismen. Gesamtausb. 2.1 g (65%) 4 + 4a + weitere Isomere. 4a, Schmp. 155°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2910 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1515, 1150, 1065, 740 (C–Cl). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.25\text{--}1.45$ (m, 4H), 1.55–1.70 (m, 4H), 1.80–1.90 (m, 4H), 1.90–2.10 (m, 4H). – MS (70 eV), m/z (%): 39 (56), 77 (55), 79 (40), 91 (100), 117 (31), 129 (20), 255 (>1) [$\text{M}^+ - 2\text{Cl}$].

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Cl}_4$ (326.1) Ber. C 51.56 H 4.95 Cl 43.49
Gef. C 51.65 H 4.91 Cl 43.22

4, Schmp. 120–122°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2910 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1515, 1150, 1065, 740 (C–Cl). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.1\text{--}1.4$ (m, 4H), 1.5–1.62 (m, 4H), 1.63–1.88 (m, 4H), 1.9–2.1 (m, 4H). – MS (70 eV), m/z (%): 39 (52), 77 (49), 79 (25), 91 (100), 117 (27), 129 (23), 255 (1) [$\text{M}^+ - 2\text{Cl}$].

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Cl}_4$ (326.1) Ber. C 51.56 H 4.95 Cl 43.49
Gef. C 51.83 H 5.00 Cl 43.32

- [1] P. Dowd, H. Irngartinger, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 985–996.
 [2] H. Irngartinger, J. Deuter, H. Wingert, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 345–350.
 [3] H. Irngartinger, D. Kallfass, E. Litterst, R. Gleiter, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1987**, *43*, 266–269.
 [4] H. Irngartinger, R. Jahn, H. Rodewald, C. T. Kiers, H. Schenk, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1986**, *42*, 874–879.
 [5] K. B. Wiberg, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 985–1001.
 [6] R. Boese, D. Bläser, K. Gomann, U. H. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1501–1503.
 [7] H. Irngartinger, S. Gries, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 595–596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 565.
 [8] F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1980**, *36*, 81–96; **1981**, *37*, 890–900.
 [9] G. Dallinga, R. K. van der Draai, L. H. Toneman, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1968**, *87*, 897–905.
 [10] W. R. Dolbier Jr., S. F. Sellers, B. E. Smart, H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **1983**, *101*, 193–197.
 [11] T. Clark, G. W. Spitznagel, R. Klose, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4412–4419.
 [12] B. M. Trost, M. J. Bogdanowicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5307–5310.
 [13] T. L. Gilchrist, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 769–775.
 [14] S. Arora, P. Binger, *Synthesis* **1974**, 801–803.
 [15] M. Makosza, M. Wawrzyniewicz, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4659–4662.
 [16] E. Dunkelblum, B. Singer, *Synthesis* **1975**, 323.
 [17] E. V. Dehmlow, *Liebigs Ann. Chem.* **1972**, *758*, 148–154; E. V. Dehmlow, G. Höfle, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 2760–2767.
 [18] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 411–451; S. C. Nyberg, C. H. Faerman, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1985**, *41*, 274–279.
 [19] W. L. Jorgensen, L. Salem, *Orbitale organischer Moleküle*, Verlag Chemie, Weinheim, **1974**.
 [20] R. Gleiter, G. Krennrich, U. H. Brinker, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2899–2901.
 [21] E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1986**; M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty, *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Plenum Press, New York, **1975**.
 [22] R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2907–2909.
 [23] T. Clark, G. W. Spitznagel, R. Klose, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4412–4419.

- [24] M. J. Frisch, J. S. Binkley, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, C. F. Melius, R. L. Martin, J. J. P. Stewart, F. W. Bobrowicz, C. L. Rohlfing, L. R. Kahn, D. J. Defrees, R. Seeger, R. A. Whiteside, D. J. Fox, E. M. Flender, J. A. Pople, *Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit*, Pittsburgh, PA, **1984**; vgl. auch W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley, New York, **1986**.
- [25] M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.*, **1989**, *10*, 104–111.
- [26] P. Coppens, L. Leiserowitz, D. Rabinovich, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1965**, *18*, 1035–1038.
- [27] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1968**, *24*, 351–359.
- [28] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, *MULTAN 11/82*, York, England, **1982**.
- [29] B. A. Frenz and Ass., Inc., *SDP-Program System*, College Station Texas, USA, and Enraf-Nonius, Delft, Holland, **1982**.
- [30] K. Utimoto, M. Tamura, K. Sisido, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 1169–1171.

[154/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 33386-85-5 / 2: 19474-46-5 / 3: 142843-91-2 / 4: 142843-92-3 /
4a: 142926-33-8 / 5: 56152-83-1 / 6: 142843-93-4 / 7: 38433-18-0 /
8: 7632-57-7 / 9: 111-78-4 / 10: 142926-32-7 / 11: 142843-94-5 / 12:
142843-95-6 / 13: 76995-98-7 / 14: 142843-96-7 / 15: 142843-97-8 /
16: 142843-98-9 / 17: 157-40-4 / Diazoessigester: 623-73-4 / 1,1-
Dichlorethan: 75-34-3