

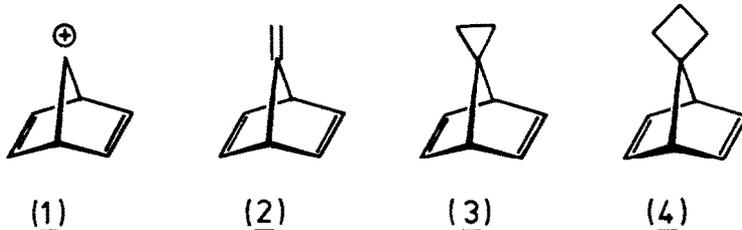
BICYCLO[2.2.1]HEPTA-2,5-DIEN-7-SPIROCYCLOBUTAN^[1]

Armin de Meijere^[*] und Lüder-Ulrich Meyer

Organisch-Chemisches Institut der Universität, D 34 Göttingen,
Windausweg 2, Deutschland

(Received in Germany 27 March 1974; received in UK for publication 2 May 1974)

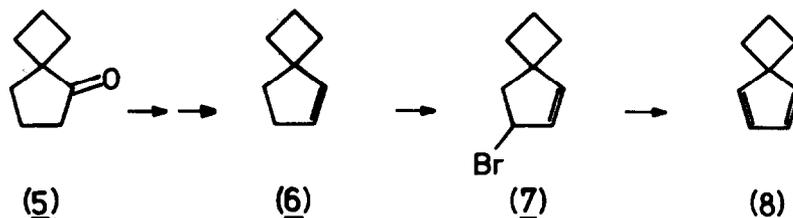
Die elektronische Wechselwirkung zwischen einem p-Orbital in der 7-Stellung eines Bicyclo[2.2.1]heptadiensystems und den π -Orbitalen der Doppelbindungen durch den Raum zeigt sich besonders an der außergewöhnlichen Stabilität des 7-Bicycloheptadienylkations (1)^[2]. Ein vergleichbarer Wechselwirkungseffekt konnte, wenn auch in abgeschwächter Form, am 7-Methylenbicyclo[2.2.1]heptadien (2)^[3] und am Bicyclo[2.2.1]heptadien-7-spirocyclopropan (3)^[4] mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie nachgewiesen werden.



In dem bislang unbekanntem Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-spirocyclobutan (4) sollte analog eine Wechselwirkung zwischen dem Vierring und den Doppelbindungen durch den Raum^[5] auftreten, da die C-C-Bindungsorbitale des Cyclobutan- ähnlich wie die des Cyclopropanrings einen gewissen "quasi- π "-Charakter^[6] besitzen. Eine konjugative Wechselwirkung zwischen Vierring-Walsh-Orbitalen und Doppelbindungs- π -Orbitalen konnte an einer Reihe von Modellverbindungen nachgewiesen werden^[7,8]. Wir berichten hier über die Darstellung sowie einige spektroskopische Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs (4).

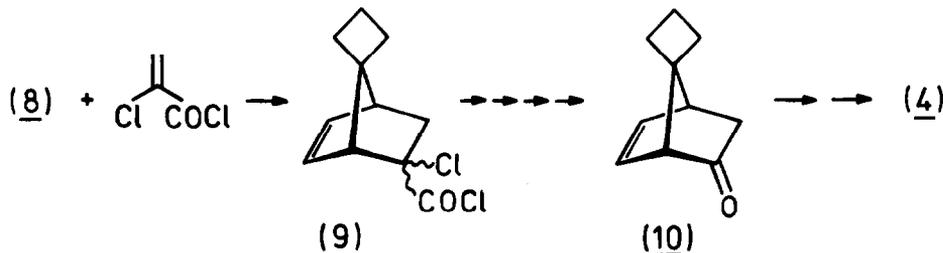
Als Ausgangsmaterial diente das kürzlich beschriebene Spiro[3.4]octa-5.7-dien (8)^[7,9], das wir inzwischen auf einfacherem Wege zugänglich machen konnten. Ausgehend von Spiro[3.4]octan-5-on (5)^[10] erhielt man durch Umsetzung des ent-

sprechenden Tosylhydrazons mit Methyllithium^[11] in 69proz. Ausbeute das Spiro[3.4]oct-5-en (6)^[12]. (6) ließ sich mit N-Bromsuccinimid zu 7-Bromspiro[3.4]oct-5-en (7) umsetzen^[13], das ohne weitere Reinigung den bei der ersten Dar-



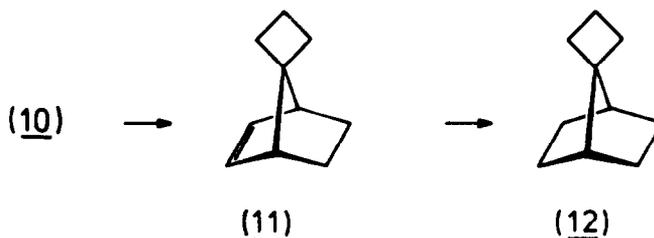
stellung von (8)^[7] angewendeten Dehydrohalogenierungsbedingungen^[14] unterworfen wurde. Man erhielt nach gaschromatographischer Reinigung (8) in einer Ausbeute von 21% bezogen auf (6)^[15].

Bei der Umsetzung mit α -Chloracryloylchlorid gab (8) das Diels-Alder-Addukt (9), das analog dem allgemeinen Verfahren von Corey^[16] roh in einer vierstufigen Reaktionsfolge ohne Isolierung der Zwischenprodukte in Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-on-7-spirocyclobutan (10)^[17] überführt wurde; die Ausbeute an (10) bezogen



auf (8) betrug 59%. Die Struktur (10) ist gesichert aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums (CCl₄): τ = 3,69 (m, 1 H); 4,19 (m, 1 H); 7,17 (m, 2 H); 8,16 (m, 8 H). Das IR-Spektrum zeigt eine intensive C=O-Valenzschwingungsbande bei 1740 cm⁻¹ und eine nur schwache Bande bei 1635 cm⁻¹ (ν -C=C). Im Massenspektrometer zerfällt (10) offenbar bevorzugt im Sinne einer Retro-Diels-Alder-Reaktion in Ketten und Spiro[3.4]octa-5,7-dien (8), denn bis auf den Peak des Molekülions bei ^m/_e = 148 und einen wenig intensiven Bruchstück-Peak bei ^m/_e = 120 (M-28, C=O-Abspaltung) ist das Massenspektrum von (10) nahezu identisch mit dem von (8). Das Tosylhydrazon des Ketons (10) lieferte bei der Umsetzung mit Methyllithium^[11] den Kohlenwasserstoff (4)^[17] (gc-isolierte Ausbeute 69% bezogen auf (10))

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CCl_4) zeigt (4) Multipletts bei $\tau = 3.53$ (4 olefinische Protonen), 6,77 (2 Brückenkopfprotonen) und 8.29 (6 Cyclobutylprotonen). Die Banden im IR-Spektrum (1650 cm^{-1} , schwach, $\nu\text{-C=C}_{\text{as}}$, 1540 cm^{-1} , mittelstark, $\nu\text{-C=C}_s$, sowie 733 cm^{-1} , stark, $\delta\text{-C-H}$, für cis-disubstituierte Olefine dieser Struktur^[18a] ähneln in ihrer Lage und Intensität den analogen Banden des Norbornadiens^[18b] und des Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-spirocyclopentans^[18a]. Das UV-Spektrum von (4) zeigt eine deutliche Schulter bei 206 nm ($\epsilon = 1300$) sowie ein breites Plateau, das bei 225 nm ($\epsilon = 250$) beginnt und bis 250 nm ausläuft. Dieses Spektrum ist ebenfalls mit denen von Norbornadien und dessen 7-substituierten Derivaten vergleichbar^[18].



Die Wolff-Kishner-Reduktion des Ketons (10) führte in 48proz. Ausbeute zu Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-spirocyclobutan (11)^[17]. Als Nebenprodukt mit 13% Ausbeute trat dabei Bicyclo[2.2.1]heptan-7-spirocyclobutan (12)^[17] auf, das auch durch katalytische Hydrierung (5% Pd/C) von (11) erhalten wurde (70%). Die belegten Strukturen von (11) und (12) können als weiterer Strukturbeweis für (4) gelten. Darüberhinaus dienen (11) und (12) als Vergleichsverbindungen für die photoelektronenspektroskopische Untersuchung von (4), die im Hinblick auf eine mögliche elektronische Wechselwirkung zwischen dem Cyclobutanring und den Doppelbindungen in Angriff genommen wurde^[19].

Anmerkungen und Literatur

- [*] Korrespondenz an diesen Autor erbeten.
- [1] Gefördert mit Hilfe von Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen und des Fonds der Chemischen Industrie.
- [2] M.J.Goldstein und R.Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6193 (1971), dort weitere Zitate.
- [3] R.W.Hoffmann, R.Schüttler, A.Schweiq und W.Schäfer, Angew. Chem. 84, 533 (1972)
- [4] F.Brogli, E.Heilbronner und J.Ipakschi, Helv. Chim. Acta 55, 2447 (1972)
- [5] Vgl. P.Bruckmann und M.Klessinger, Angew. Chem. 84, 543 (1972)
- [6] a) L.Salem und J.S.Wright, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5947 (1969); b) R.Hoffmann und R.B.Davidson, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5947 (1969)
- [7] A.de Meijere und L.-U.Meyer, Angew. Chem. 85, 908 (1973)
- [8] P.Bischoff, R.Gleiter, A.de Meijere und L.U.Meyer, Helv. Chim. Acta 57 (1974), im Druck
- [9] R.D.Miller, M.Schneider und D.L.Dolce, J. Amer. Chem. Soc. 95, 8469 (1973)
- [10] E.Vogel, Chem. Ber. 85, 25 (1952)
- [11] R.H.Shapiro und N.J.Heath, J. Amer. Chem. Soc., 89, 5734 (1967)
- [12] a) A.de Meijere und L.-U.Meyer, unveröffentlichte Ergebnisse; b) C.F.Wilcox und G.C.Whitney, J. Org. Chem. 32, 2933 (1967)
- [13] Diese Reaktion wurde bereits früher ohne definitiven Erfolg versucht. Vgl. l.c. [12b]
- [14] vgl. M.Semmelhack und S.Katz, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8637 (1972)
- [15] Die Gesamtausbeute an (8) bezogen auf das Keton (5) beträgt bei diesem Verfahren 12%, bei dem früher beschriebenen^[6] nur 7%.
- [16] E.J.Corey, R.Ravindranathan und S.Terashima, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6326 (1971)
- [17] Alle neuen Verbindungen ergaben befriedigende C,H-Analysenergebnisse und massenspektrometrisch bestimmte Molekulargewichte.
- [18] a) C.F.Wilcox und G.C.Whitney, J. Org. Chem. 32, 3348 (1967); b) C.F.Wilcox jr., S.Winstein und W.G.McMillom, J. Amer. Chem. Soc. 82, 5450 (1960); c) C.F.Wilcox jr. und R.R.Craig, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4258 (1961)
- [19] Über diese Untersuchung soll in einer getrennten Mitteilung zusammen mit P.Bischoff und R.Gleiter, Darmstadt, berichtet werden.