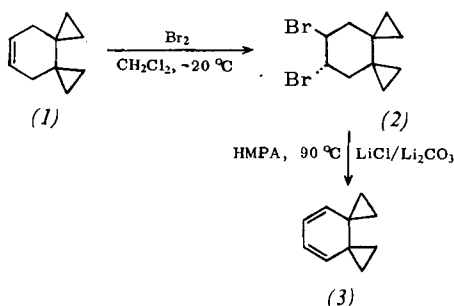


Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien, ein Bishomo-*o*-chinodimethan

Von Armin de Meijere^[*]

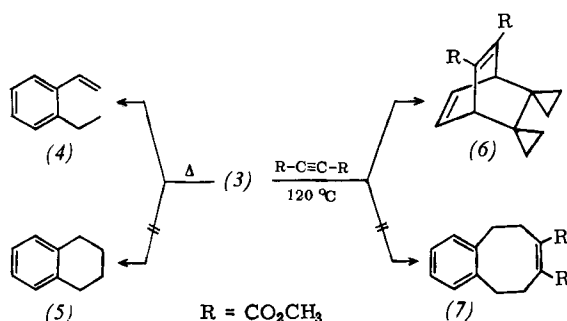
Die elektronische Wechselwirkung zwischen Doppelbindungen und Cyclopropanringen ist dann am größten, wenn die π -Orbitale der Doppelbindung parallel zur Dreiringebene angeordnet sind^[1]. Im Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien (3) ist eine solche Konformation fixiert, weil der von sechs sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen^[2] gebildete Sechsring eben oder nahezu eben sein muß. Die Verbindung (3) ließ daher interessante chemische und spektroskopische Eigenschaften erwarten.

Die Synthese von (3) gelang ausgehend vom Dispiro[2.0.2.4]dec-8-en (1)^[3]. Addition von Brom in Methylenchlorid führte zum Dibromid (2), Dehydrobromierung mit Lithiumchlorid in Hexamethylphosphorimid^[4] lieferte



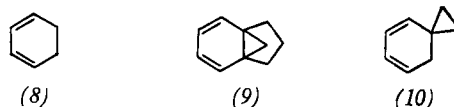
(3)^[5] mit ca. 40% Ausbeute [bezogen auf (1)]. Der Strukturbeweis stützt sich auf spektroskopische Befunde: Im Massenspektrum tritt das Molekülion bei $m/e = 132$ auf. Das 1H -NMR-Spektrum (in CCl_4) zeigt je ein AA'XX'-System für vier olefinische Protonen bei $\tau_{1,4} = 4.81$, $\tau_{2,3} = 4.02$ und für acht Cyclopropylprotonen bei $\tau = 9.46$, $\tau = 9.58$.

Die Verbindung (3) verharzt bei mehrtägigem Stehen an der Luft. Die thermische Umlagerung, die bereits bei 120 °C relativ schnell ($\tau_{1/2} \approx 3.5$ Std.) verläuft, führt zum *o*-Äthylstyrol (4). Es überrascht, daß die für den Grundkörper bekannte Bicyclopropyl-Cyclohexen-Umlagerung^[6], die aus (3) Tetralin (5) liefern würde, hier nicht auftritt.



Mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester reagiert (3) glatt (120 °C, 1 Std.) zum Diels-Alder-Addukt (6)^[5] ($F_p = 93$ bis 94 °C), dessen Struktur aus dem 1H -NMR-Spektrum folgt. Eine in Analogie zu der bekannten Reaktion des Quadricyclans^[7] denkbare Addition an das in (3) vorhandene Bicyclopropyl-System, die unter Gewinn von Aromatisierungsenergie das Benzocyclooctadien-Derivat (7) ergeben müßte, konnte bisher nicht beobachtet werden. Eine Antwort auf die Frage, ob der Sechsring in (3) ein cyclisch delokalisiertes Elektronensystem enthält, vermittelt das NMR-Spektrum. Aufgrund der chemischen Verschiebungen der olefinischen Protonen (beim Übergang

vom Cyclohexa-1,3-dien (8) zu (3) werden im wesentlichen die Resonanzen von H-1 und H-4 durch die diamagnetische Anisotropie der Cyclopropanringe um 0.49 ppm nach höherem Feld verschoben (vgl. Tabelle 1)) kann auf die Abwesenheit eines diamagnetischen Ringstromes geschlossen



werden. Die vicinalen H,H-Kopplungskonstanten im olefinischen AA'XX'-System von (3) liegen zwischen denen von (8) und (9) (vgl. Tabelle 1), d. h. in (3) ist offenbar kein zusätzlicher Bindungsausgleich durch cyclische Delokalisierung der π -Elektronen vorhanden.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen (τ -Werte in ppm) und H,H-Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen einiger Cyclohexa-1,3-dien-Systeme.

	H-1, H-4	H-2, H-3	$J_{1,2} = J_{3,4}$	$J_{2,3}$	$J_{1,3} = J_{2,4}$	$J_{1,4}$	Lit.
(8)	4.32	4.17	9.66	5.04	1.02	1.12	[8]
(3)	4.81 [a]	4.02 [a]	9.20	5.46	0.82	1.12	[9]
(9)	3.93	4.29	9.25	5.94	0.58	1.31	[10]

[a] Die Zuordnung stützt sich auf die beobachtete Fernkopplung von H-1, H-4 mit den Cyclopropyl-Protonen.

Verbindungen mit dem Dispiro[2.0.2.4]decadien-System sind als Zwischenstufen bei Photoreaktionen von Benzo-7-oxanorbornadien^[11] und Benzonorbornadien^[12] postuliert bzw. diskutiert worden. Besonderes Interesse verdient deshalb noch das UV-Spektrum von (3): $\lambda_{max} = 284$ nm ($\epsilon = 4800$), unstrukturiert (in Cyclohexan). Das Maximum der längstwelligsten Absorptionsbande des zum Vergleich dargestellten Spiro[2.5]octa-4,6-diens (10)^[13] liegt bei 269 nm ($\epsilon \approx 3000$), also genau zwischen denen von (3) und (8) ($\lambda_{max} = 250$ nm^[15]).

Eingegangen am 7. September 1970 [Z 279]

[*] Dr. A. de Meijere
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] Vgl. P. von R. Schleyer u. V. Buss, J. Amer. chem. Soc. 91, 5880 (1969).

[2] Zur Hybridisierung der Cyclopropan-Kohlenstoffatome: N. Muller u. D. E. Pritchard, J. chem. Physics 31, 768 (1959).

[3] D. S. Magrill, J. Altmann u. D. Ginsburg, Israel J. Chem. 7, 479 (1969).

[4] J. F. Normant u. H. Deshayes, Bull. Soc. Chim. France 1967, 2455.

[5] Für diese Verbindungen wurden befriedigende CH-Analysenwerte erhalten.

[6] M. C. Flowers u. H. M. Frey, J. chem. Soc. (London) 1962, 1689.

[7] C. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. 88, 4273 (1966).

[8] M. A. Cooper, D. D. Ellemann, C. D. Pearce u. S. L. Manatt, zitiert bei: M. A. Cooper u. S. L. Manatt, J. Amer. chem. Soc. 91, 6325 (1969).

[9] Das AA'XX'-System wurde von Herrn Dr. G. Schrumph analysiert.

[10] H. Günther u. H. H. Hinrichs, Liebigs Ann. Chem. 706, 1 (1967).

[11] G. R. Ziegler u. G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 90, 513 (1968).

[12] J. R. Edman, J. Amer. chem. Soc. 91, 7103 (1969).

[13] Darstellung von (10) analog (3) aus Spiro[2.5]oct-5-en [14].

[14] S. W. Staley, J. Amer. chem. Soc. 89, 1532 (1967).

[15] H. Schüler, E. Lutz u. G. Arnold, Spectrochim. Acta 17, 1043 (1961).