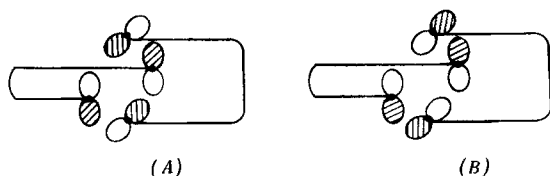


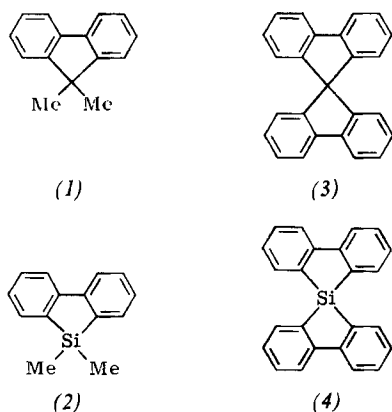
Spirokonjugation^[1]

Von Armin Schweig, Ulrich Weidner, Dieter Hellwinkel und Wolfgang Krapp^[*]

In zwei zueinander senkrechten und durch ein tetraedrisches Atom verknüpften π -Systemen können diejenigen MOs beider Systeme durch Spirokonjugation^[2] miteinander in Wechselwirkung treten, deren endständige $2p_{\pi}$ -AOs ($2p_{\pi}$ -AOs an den dem tetraedrischen Atom benachbarten Atomen) jeweils antisymmetrisch zueinander sind^[3]. Diese endständigen antisymmetrischen $2p_{\pi}$ -AOs in den beiden Teilsystemen können relativ zueinander zwei Anordnungen einnehmen: (A) spiroantibindend und (B) spirobindend. Die Differenz zwischen den Energien der spiroantibindenden (A) und spirobindenden (B) Kombinationen wird „Spiroaufspaltung“ genannt.



Das Konzept der Spirokonjugation wurde ursprünglich an Spiroverbindungen entwickelt. In vorangegangenen Arbeiten^[4] haben wir in den strukturell ähnlichen Nicht-Spiroverbindungen Tetravinylmethan ($\text{CH}_2=\text{CH}$)₄C (5) und Tetravinylsilan ($\text{CH}_2=\text{CH}$)₄Si (6) erstmals Spirokonjugation photoelektronenspektroskopisch nachgewiesen. Bei diesen Verbindungen haben wir Annahmen zur Molekülgeometrie (D_{2d} -Symmetrie) zugrundelegen müssen, da diese nicht wie bei Spiroverbindungen durch Ringbildung fixiert ist. Außerdem treten Zuordnungsprobleme auf, da der Energieabstand zwischen dem nicht zur Spirokonjugation befähigten HOMO („highest occupied MO“) und dem unmittelbar darunterliegenden, an der Spirokonjugation beteiligten MO in den π -Systemen von Dimethyldivinylmethan $\text{Me}_2\text{C}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ und Dimethyldivinylsilan $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ kleiner ist als die auftretenden Aufspaltungen (Jahn-Teller-Aufspaltung der HOMOs und Spiroaufspaltung der darunterliegenden MOs). Diese Probleme können durch Untersuchung von Spiroverbindungen geeigneter Struktur (die HOMOs der beiden Ringe sind zur Spirokonjugation befähigt und liegen



[*] Prof. Dr. A. Schweig und Dipl.-Chem. U. Weidner
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
355 Marburg, Biegenstraße 12

Prof. Dr. D. Hellwinkel und Dipl.-Chem. W. Krapp
Institut für Organische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

genügend hoch über den anderen π -MOs) ausgeschaltet werden. Der so mögliche direkte und eindeutige Beweis der Spirokonjugation ist uns jetzt anhand der Photoelektronen(PE)-Spektren von 9,9-Dimethylfluoren (1), 9,9-Dimethyl-9-silafluoren (2), 9,9'-Spirobifluoren (3) und 9,9'-Spirobi(9-silafluoren) (4) gelungen.

Abbildung 1 zeigt die PE-Spektren von (1) bis (4). Die Spektren von (1) und (2) zeigen die gleiche Signalstruktur (Intensitäten von ①:②:③ = 1:2:1) wie Biphenyl (7)^[5]. Daraus geht hervor, daß die obersten besetzten MOs in (1) und (2) nahe verwandt mit den entsprechenden MOs in (7) sind und daß damit insbesondere das HOMO in

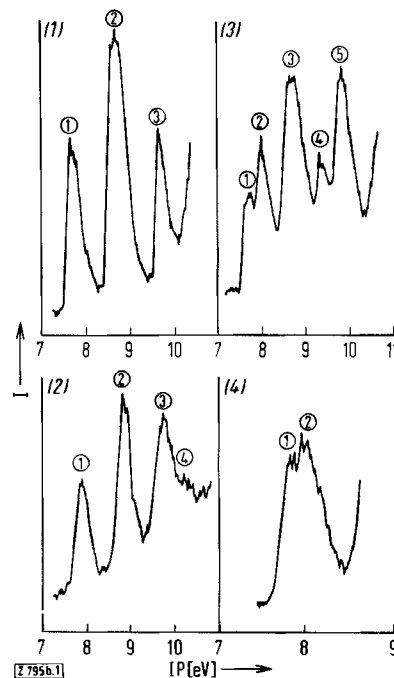
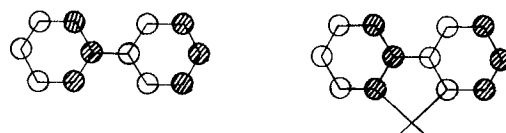


Abb. 1. Photoelektronenspektren [9] von 9,9-Dimethylfluoren (1), 9,9-Dimethyl-9-silafluoren (2), 9,9'-Spirobifluoren (3) und 9,9'-Spirobi(9-silafluoren) (4). Die vertikalen Ionisierungspotentiale (in eV) und relativen Intensitäten sind: für (1): ① 7.8/1, ② 8.75/1.8, ③ 9.75/1.0; für (2): ① 7.9/1, ② 8.80/1.5, ③ 9.7 und ④ 10.25/2.7; für (3): ① 7.7/1, ② 8.0/1.3, ③ 8.7/3.2, ④ 9.4/1.3, ⑤ 9.9/3.0; für (4): ① 7.85 und ② 8.0/2, ③ 8.85 und ④ 9.1/3.7, ⑤ 9.85/2, ⑥ 10.25/3 [10].

(1) und (2) zur Spirokonjugation (die $2p_{\pi}$ -AOs an den dem tetraedrischen Atom benachbarten Atomen 8a und 9a sind antisymmetrisch) befähigt ist (vgl. die Darstellung der HOMOs in (7) und (1) oder (2)).

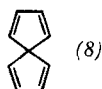


Die danach zu erwartende Aufspaltung von Signal ① in den PE-Spektren von (1) und (2) in zwei Signale ① und ② in den PE-Spektren von (3) und (4) wird beobachtet. Sie beträgt 300 meV für (3) und 180 meV für (4). Da die Aufspaltung jeweils kleiner als der Abstand der Signale ① und ② in den Spektren von (1) und (2) ist, treten hier keine Interpretations- und Zuordnungsprobleme auf.

Das Verhältnis der Spiroaufspaltungen in den Verbindungen (4) und (3) beträgt $180/300 = 0.60$ und ist somit fast gleich mit dem entsprechenden Verhältnis in den Verbindungen

dungen (6) und (5) $450/730=0.62^{[4]}$. Demnach geht die Spiroaufspaltung bei Ersatz des tetraedrischen C-Atoms (Spiroatom in den Spiroverbindungen) durch ein Si-Atom auf etwa 60% zurück.

Die Spiroaufspaltungen zweier verschiedener zur Spirokonjugation befähigter MOs sollten sich bei gleichem tetraedrischem Atom wie die Quadrate der $2p_{\pi}$ -AO-Koeffizienten an den dem tetraedrischen Atom benachbarten Atomen verhalten. Das gemessene Verhältnis der Spiroaufspaltungen in den Verbindungen (3) und (5) (also der Kohlenstoffreihe) ist $300/730=0.41$. Das analoge Verhältnis in der Siliciumreihe beträgt in guter Übereinstimmung $180/450=0.40$. Das anhand von MINDO/2^[6]-Koeffizienten abgeschätzte Verhältnis ist $(0.34)^2/(0.47)^2=0.52$.



Mit diesen Resultaten erwarten wir für das gerade erst synthetisierte Spiro[4.4]nonatetraen (8)^[7] eine HOMO-Spiroaufspaltung von $[(0.56)^2/(0.34)^2] \cdot 0.3 \text{ eV} = 0.8 \text{ eV}$ oder $[(0.56)^2/(0.47)^2] \cdot 0.7 \text{ eV} = 1.0 \text{ eV}$, also etwa $0.9 \pm 0.1 \text{ eV}^{[8]}$.

Eingegangen am 26. Januar 1973 [Z 795b]

[1] 25. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 24. Mitteilung: H. Schmidt u. A. Schweig, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.

[2] H. E. Simmons u. T. Fukunaga, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 5208 (1967); R. Hoffmann, A. Imamura u. T. G. Zeiss, *ibid.* 89, 5215 (1967).

[3] M. J. Goldstein u. R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 6193 (1971).

[4] U. Weidner u. A. Schweig, *Angew. Chem.* 84, 551 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 537 (1972); A. Schweig, U. Weidner, J. G. Berger u. W. Grahn, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 557.

[5] J. H. D. Eland u. C. J. Danby, *Z. Naturforsch.* 23a, 355 (1968); J. H. D. Eland, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.* 9, 214 (1972).

[6] M. J. S. Dewar: *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York 1969.

[7] M. F. Semmelhack, J. S. Foos u. S. Katz, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 8638 (1972).

[8] Die unter Berücksichtigung aller Valenzelektronen nach MINDO/2 berechnete Aufspaltung beträgt 0.74 eV.

[9] Die He-I(584 Å)-Photoelektronenspektren wurden mit dem PS-18-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield (England) aufgenommen.

[10] Über Untersuchungen zur Zuordnung der hier nicht diskutierten höheren PE-Banden wird an anderer Stelle berichtet.

Eine einfache Synthese von 1,5-Dihydropentalenen^[**]

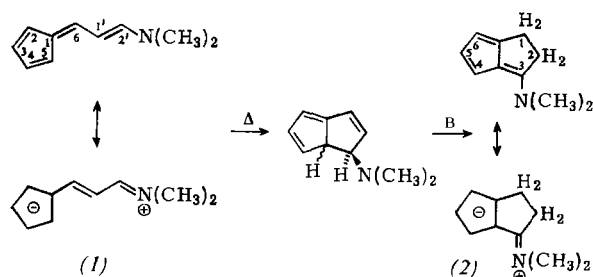
Von Reinhard Kaiser und Klaus Hafner^[*]

Herrn Professor B. Eistert zum 70. Geburtstag gewidmet

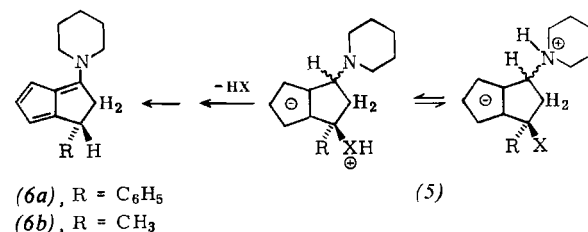
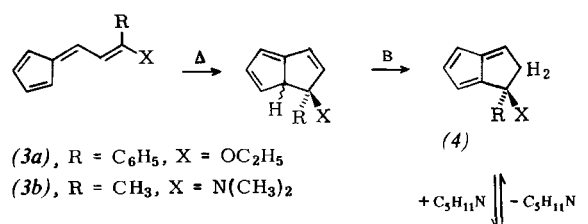
Dihydropentalene haben als Vorstufen für eine Synthese des Pentalens und dessen Derivaten Bedeutung^[1]. Kürzlich berichteten wir über eine einfache Synthese von 1,2'-Dihydropentalenen (2) durch Thermolyse von 6-(2-Dimethylaminovinyl)fulvenen (1) in Gegenwart von Basen^[2]. Die Reaktion ergänzt das von uns früher gefundene allgemeine Prinzip zur Darstellung bi- und polycyclisch konjugierter π -Elektronensysteme^[3].

[*] Dr. R. Kaiser und Prof. Dr. K. Hafner
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Bei der Übertragung dieser Ringschlußreaktion auf in der Seitenkette alkylierte oder arylierte Derivate von (1) wurde beobachtet, daß die Cyclisierung und deren Folgereaktionen in starkem Maße von Art, Zahl und Stellung der Substituenten abhängig sind. Während in 6-Stellung alkylierte oder arylierte Fulvene vom Typ (1) die gewünschten 3-Dimethylamino-1-alkyl- bzw. -aryl-1,2-dihydropentalene liefern^[4], lassen sich aus endständig alkylierten oder arylierten 6-(2'-Dimethylamino- bzw. Äthoxy-vinyl)fulvenen (3)^[5] in siedendem Piperidin nicht die erwarteten 1-Alkyl- bzw. -Aryl-1-dimethylamino- bzw. -äthoxy-1,2-dihydropentalene (4), sondern nur die gegenüber (4) energieärme-



ren resonanzstabilisierten 3-Piperidino-1-alkyl- bzw. -aryl-1,2-dihydropentalene (6) isolieren. Diese dürften in einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion durch nucleo-

