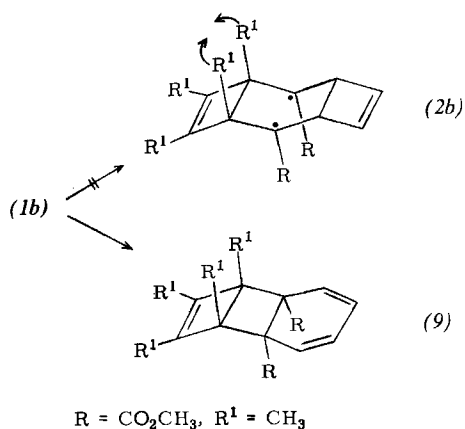


bestimmend sein, wird jedoch nicht beobachtet. Hingegen ist in beiden Konformationen die „through bond“-Wechselwirkung^[10, 11] der beiden Radikalzentren über die dazwischenliegende σ -Bindung (Hyperkonjugation) nicht zu vernachlässigen. Dominiert dieser Konjugationstyp, so wird die Fragmentierung zu (4a) bevorzugt. Dies ist hier der Fall. Die Tatsache, daß bei der Thermolyse von Bicyclo[2.2.0]hexanen^[12] überwiegend *cis*, *trans*-Diene entstehen, kann mit der Sessel-Konformation des intermediären Diradikals erklärt werden. (2a)-II jedoch ist nicht fähig, eine solche Konformation einzunehmen.

Eine weitere Stütze für Weg A bietet die Thermolyse des aus (5b) und Cyclobutadien erzeugten Tetracyclus (1b) [NMR (CDCl₃): τ = 3.70 (2H, m), 6.36 (6H, s), 6.59 (2H, m), 8.50 (6H, s), 8.89 (6H, s); Massenspektrum: m/e = 302 (M^+); Fp = 91–92°C (aus Pentan)].

(1b) ist erheblich thermostabiler als (1a). Erst ab 150°C tritt eine Fragmentierung auf, die als Hauptprodukt Phthalsäuredimethylester liefert, vermutlich durch Öffnung des unsubstituierten Cyclobutenringes in (1b) zu (9) und anschließende Alder-Rickert-Spaltung. (9) konnte unter den notwendigerweise drastischen Bedingungen nicht nachgewiesen werden. Die sterische Behinderung der beiden Methylgruppen in (2b) erhöht die Aktivierungsenergie für die Bildung dieses Radikals im Vergleich zur Reaktion (1a) → (2a); die Ringöffnung zu (9) dominiert.



Die Kinetik der Thermolyse von (1a) in Perchlorbutadien wurde zwischen 50 und 80°C gemessen. Die nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelten Parameter (E_a = 24.5 kcal/mol, $\log A$ = 12.0, ΔS^\ddagger = -5.8 cal grad⁻¹ mol⁻¹, ΔH^\ddagger = 23.8 kcal/mol, ΔG^\ddagger = 25.7 kcal/mol bei T_m = 338°K) stützen ebenfalls einen unimolekularen Zerfall nach Weg A und nicht nach B, denn für die Öffnung eines Cyclobutenringes in (1a) würde man erwarten $E_a \geq 27$ kcal/mol und $\log A \approx 14$ ^[13]. Die negative Aktivierungsentropie ist hiermit unvereinbar, läßt sich jedoch mit der Bildung eines resonanzstabilisierten Diradikals (2a) befriedigend deuten. Die im Vergleich zu Bicyclo[2.2.0]hexan (E_a = 36 kcal/mol) reduzierte Aktivierungsenergie erklärt sich zwanglos durch den Einfluß der Methoxycarbonylgruppen.

Die Kinetik der Thermolyse von (1b) ist aufgrund von Nebenreaktionen komplizierter. Die Abnahme von (1b) (Σk_i) liefert eine scheinbare Aktivierungsenergie ($\Sigma k_i E_i / \Sigma k_i$) E_s = 34 kcal/mol und $\log A_s$ = 14.4. Da die Bildung von Phthalsäuredimethylester Hauptreaktion ist, kann man setzen $k_{(1b) \rightarrow (9)} = k_1 > k_2, k_3 \dots$. Die durch die Abnahme von (1b) gemessenen Parameter sind also eine Näherung für die Werte der Reaktion (1b) → (9); der Zerfall von

(9) ist sicher nicht geschwindigkeitsbestimmend. Der Unterschied zwischen den A-Faktoren $10^{12.0}$ und $\approx 10^{14}$ für (1a) bzw. (1b) verdeutlicht ebenfalls drastisch die Verschiedenheit des Thermolysemechanismus. Der vorgeschlagene Weg für (1b) steht mit $\log A \approx 14$ im Einklang^[13]. Die Spaltung des (9) zugrunde liegenden Systems unter Aromatisierung ist nicht unerwartet^[14].

Das 1,4-Diradikal (2a) verhält sich also in Übereinstimmung mit der Theorie^[11] anders als 1,3-Diradikale, bei denen die intramolekulare Cycloaddition^[3] (durch π -Homokonjugation kontrolliert) zum ausschließlichen Reaktionsverlauf werden kann.

Eingegangen am 19. März 1973,
ergänzt am 19. April 1973 [Z 832]

- [1] R. Pettit, C. F. Emerson, L. W. Watts u. J. D. Fitzpatrick, Chem. Eng. News 43, Nr. 34, S. 38 (1965).
- [2] L. A. Paquette, M. R. Short u. J. F. Kelly, J. Amer. Chem. Soc. 93, 7179 (1971).
- [3] H.-D. Martin, Chimia 26, 16 (1972).
- [4] W. Grimme, H. J. Riebel u. E. Vogel, Angew. Chem. 80, 803 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 823 (1968).
- [5] Durch Differenzmessung eines Gemisches von (7) und (8).
- [6] W. v. E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones, G. Klumpp, R. M. Rubin u. M. Saunders, Tetrahedron 23, 3943 (1967).
- [7] S. Masamune, R. T. Seidner, H. Zenda, M. Wiesel, N. Nakatsuka u. G. Bigam, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5286 (1968).
- [8] E. Vogel, W. Meckel u. W. Grimme, Angew. Chem. 76, 786 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 643 (1964).
- [9] A. P. Marchand u. J. E. Rose, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3724 (1968).
- [10] R. Gleiter, E. Heilbronner, M. Hekman u. H.-D. Martin, Chem. Ber. 106, 28 (1973).
- [11] R. Gleiter, W.-D. Stohrer u. R. Hoffmann, Helv. Chim. Acta 55, 893 (1972).
- [12] L. A. Paquette u. J. A. Schwartz, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3215 (1970).
- [13] Siehe Tabelle XII bei H. M. Frey u. R. Walsh, Chem. Rev. 69, 103 (1969).
- [14] G. Maier u. M. Schneider, Angew. Chem. 83, 885 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 809 (1971); S. Masamune, M. Suda, H. Ona u. L. M. Leichter, Chem. Commun. 1972, 1268.

Eindeutiger Nachweis der Spiro-Konjugation bei [1.2]-Spirenen^[**]

Von Heinz Dürr, Bernd Ruge und Heribert Schmitz^[*]

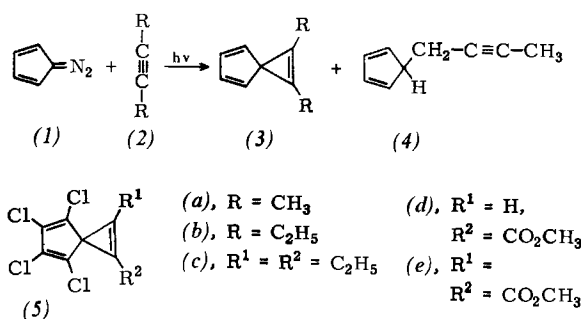
Konjugierte Polyensegmente („Bänder“^[1]) sollten bei Verknüpfung über ein formal sp^3 -hybridisiertes C-Atom zu einem Spiren eine Wechselwirkung aufweisen, die als Spiro-Konjugation bezeichnet wird^[2]. Nach HMO-^[2] und CNDO/2-Rechnungen^[3] ist für [1.2]-Spiren^[**] infolge der Wechselwirkung der π -Bänder eine Stabilisierung des HOMO zu erwarten, während die Energie des LUMO weitgehend unverändert bleibt^[2, 3]. Dies sollte zu einer hypsochromen Verschiebung der längstwelligen UV-Bande – verglichen mit der des partiell hydrierten Systems (7) – führen.

Elektronische sowie sterische Effekte von Substituenten können jedoch eine Störung des Systems bewirken, so daß die Spiro-Konjugation verdeckt wird. So läßt das Spiren (5c) keine eindeutigen Schlüsse auf eine Spiro-Konjugation zu^[2], während bei (5d) und (5e) eine deutliche hypsochrome Verschiebung im UV-Spektrum beobachtet

[*] Prof. Dr. H. Dürr, Dipl.-Chem. B. Ruge und cand. chem. H. Schmitz
Institut für organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken

[**] Stammverbindung der [1.2]-Spirene ist Spiro[2.4]hepta-1,4,6-trien.

wurde^[4]. Diese unterschiedlichen Resultate veranlaßten uns, die alkylsubstituierten [1.2]-Spiirene (3a) und (3b) zu synthetisieren, um Substituenteneffekte weitgehend auszuschließen.



Zur Darstellung von (3a) und (3b) wurde Diazo-cyclopentadien (1) in 2-Butin (2a) bzw. 3-Hexin (2b) mit langwelligem UV-Licht ($\lambda > 360$ nm) bis zum Ende der Stickstoffentwicklung bestrahlt (vgl.^[5]). (3a) und (3b) sind schwachgelbe Öle (Ausb. 47 bzw. 35%), die sich beim Versuch der gaschromatographischen Abtrennung zersetzen, jedoch durch Chromatographie und Mikrodestillation im Vakuum bei Raumtemperatur gereinigt werden konnten.

Die Konstitution ergab sich aus den Spektren. IR: (3a): 1938, (3b): 1925 cm^{-1} (Cyclopropenschwingung); NMR: (3a): $\tau = 3.8-4.0$ (m) und $3.3-3.5$ (m) (Cyclopentadien-H), 7.86 ppm (s) (CH_3) (2:2:6); (3b): $\tau = 3.3-3.5$ (m) und $3.7-3.9$ (m) (Cyclopentadien-H), 7.53 (q) ($^3J = 7.5$ Hz) (CH_2) und 8.95 ppm (t) (CH_3) (2:2:4:6); Massenspektrum: (3b): $m/e = 146$ (M^+); UV siehe Tabelle 1. Einen weiteren Konstitutionsbeweis liefern die Diels-Alder-Addukte von (3a) und (3b) mit Tetracyanäthylen und mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (Cyclopropenbande bei 1860–1880 cm^{-1}).

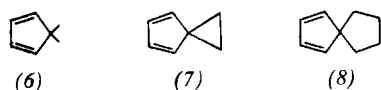


Tabelle 1. UV-Daten der [1.2]-Spiirene (3a) und (3b) sowie der 5,5-disubstituierten Cyclopentadiene (6)–(8).

Verb.	Lösungsmittel	λ_{max} [nm]	ϵ
(3a)	Methanol	239	1300
(3b)	Methanol	241	2450
	Isooctan	242	2900
(6)	Äthanol	250	2880
(7)	Äthanol	257	2690
(8)	Äthanol	254	2750

Die Möglichkeit der Spiro-Konjugation wurde durch Vergleich der UV-Spektren von (3a) und (3b) mit denen von (6)–(8), die nicht spiro-konjugiert sein können, überprüft. Die durch die Theorie vorausgesagte hypsochrome Verschiebung^[2,3] der längstwelligsten Absorptionsbande wird beim Vergleich von (3a) und (3b) mit (8) tatsächlich beobachtet. Sie beträgt 12–15 nm, d. h. 5–6 kcal/mol.

Während die UV-Spektren bei Spiro-tetraenen jedoch ohne weiteres mit denen der entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe verglichen werden können^[6,7], ist diese Methode bei (3a), (3b) und (7) problematisch. Die p-Orbitale (Walsh-Modell) der Cyclopropen-Einfachbindungen können über das sp^2 -hybridisierte Spiro-C-Atom mit den π -Elektronen des fünfgliedrigen Ringes eine Pseudokonju-

gation eingehen^[8]. In (3a) und (3b) ist 1. eine durch Spiro-Konjugation bedingte hypsochrome Verschiebung wirksam, 2. tritt durch die Pseudokonjugation eine bathochrome Verschiebung auf. Dieser Effekt dürfte – wie ein Vergleich von (7) mit (8) zeigt – eine bathochrome Verschiebung in der Größenordnung von 3 nm ergeben. Die wirkliche – durch Spiro-Konjugation hervorgerufene – Stabilisierung von (3a) und (3b) sollte daher größer als 5–6 kcal/mol sein. Die Spiro-Konjugation bei [1.2]-Spiiren kann damit als gesichert gelten. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen sind im Gange.

1,2-Diäthyl-spiro[2.4]hepta-1,4,6-trien (3b)

4.0 g (43.5 mmol) (1) wurden in 150 ml (2b) nach 15 min N_2 -Spülung mit einer Philips-HPK-125-W-Lampe (GW_v-Filter) 4 h bei 0 °C belichtet. (Dabei wurden 60–70% der berechneten N_2 -Menge frei.) Dann wurde restliches (2b) im Vakuum abgezogen und der schwarzbraune Rückstand an 150 g Kieselgel mit CH_2Cl_2 schnell chromatographiert. Eine zweite Chromatographie mit CCl_4 unter den gleichen Bedingungen ergab (3b) als schwach gelbliches Öl. Für die Spektroskopie wurde (3b) bei Raumtemperatur in einer Mikroapparatur destilliert.

Eingegangen am 12. April 1973, ergänzt am 7. Mai 1973 [Z 834]

- [1] M. J. Goldstein u. R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6193 (1971).
- [2] H. E. Simmons u. T. Fukunaga, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5208 (1967); R. Hoffmann, A. Imamura u. G. D. Zeiss, *ibid.* 89, 5215 (1967).
- [3] A. Tajiri u. T. Nakajima, Tetrahedron 27, 6089 (1971).
- [4] H. Dürr u. B. Ruge, Liebigs Ann. Chem. 1973, 214.
- [5] H. Dürr u. B. Ruge, Angew. Chem. 84, 215 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 225 (1972); und frühere Arbeiten.
- [6] R. Boschi, A. Dreiding u. E. Heilbronner, J. Amer. Chem. Soc. 92, 123 (1970).
- [7] M. F. Semmelhack, J. S. Foos u. S. Katz, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8637 (1972).
- [8] W. A. Bennett, J. Chem. Educ. 44, 17 (1967).

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan(phenylmethoxy)-methylen-pentacarbonyl-chrom(0), ein neuartiger Stickstoffylid-Übergangsmetall-Komplex^[1]

Von Fritz R. Kreißl, Ernst Otto Fischer, Cornelius G. Kreiter und Karin Weiß^[*]

Primäre und sekundäre Amine substituieren in Alkoxy-carben-Komplexen die Alkoxygruppe unter Bildung von Aminocarben-Komplexen. Kinetische Untersuchungen haben gezeigt, daß diese Reaktion nach einem Geschwindigkeitsgesetz vierter Ordnung abläuft^[2]. Als Zwischenstufe der Aminolyse wurde ein Stickstoffylid-Komplex angenommen.

Die Reaktion von sekundären und tertiären Alkylphosphanen mit Alkoxy-, Thio- und Selenocarben-Komplexen des Chroms und Wolframs bei tiefen Temperaturen zu Phosphorylid-Komplexen^[3–5] ließ es möglich erscheinen, daß geeignete tertiäre Amine unter ähnlichen Bedingungen isolierbare Stickstoffylid-Komplexe bilden. Diese können nach einer nucleophilen Addition am Carbenkohlenstoff nicht wie sekundäre und primäre Amine mit der Alkoxygruppe aminolytisch weiterreagieren. Die postulierte Ylid-Zwischenstufe sollte also faßbar sein.

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dr. F. R. Kreißl, Priv.-Doz. Dr. C. G. Kreiter und Dipl.-Chem. K. Weiß, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität 8 München 2, Arcisstraße 21