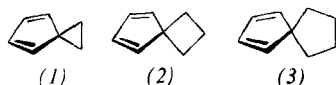


Spiro[3.4]octa-5,7-dien<sup>[\*\*]</sup>Von Armin de Meijere und Lüder-Ulrich Meyer<sup>[\*]</sup>

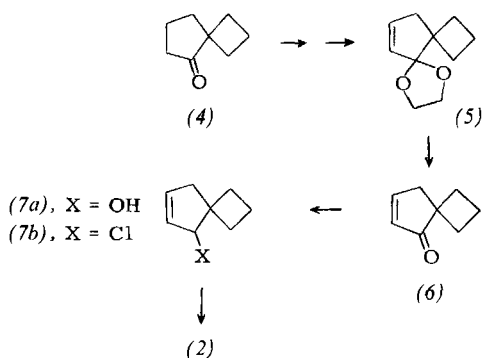
Herrn Professor H. Brockmann zum 70. Geburtstag gewidmet

Während die Spiro[n.4]alkadiene (1) und (3) durch Cycloalkylierung des Cyclopentadienyl-Anions mit 1,2-Dibromäthan bzw. 1,4-Dibrombutan leicht zugänglich sind<sup>[1]</sup>, führt die analoge Reaktion mit 1,3-Dibrompropan nicht zu (2)<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über die Darstellung sowie einige chemische und spektroskopische Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs (2).



(2) interessiert im Vergleich mit (1) und (3), die sich bei der Diels-Alder-Reaktion<sup>[6]</sup> und bei der Gasphasen-thermolyse<sup>[5,7]</sup> sehr unterschiedlich verhalten, sowie im Hinblick auf eine mögliche elektronische Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Orbitalen der Dieneinheit und den C—C-Bindungsorbitalen des Cyclobutanringes<sup>[8]</sup>.

Als Ausgangsmaterial diente Spiro[3.4]octan-5-on (4)<sup>[9]</sup>. Analog dem allgemeinen Verfahren von Garbisch<sup>[10]</sup> erhielt man daraus durch Bromierung in Äthylenglykol, Dehydrobromierung mit Kaliumhydroxid in Methanol und anschließende Hydrolyse des Acetals (5) das Keton (6)<sup>[11]</sup> (Ausbeute über 3 Stufen: 54%). Versuche zur Darstellung des Tosylhydrazons von (6), um (2) daraus durch Umsetzung mit Methyllithium<sup>[12]</sup> zu erhalten, blieben ohne Erfolg. In allen Fällen wurde vorwiegend 1,4-Addition von Tosylhydrazid an (6) beobachtet. Jedoch gelang die Reduktion von (6) mit Alan<sup>[13]</sup> zum Alkohol (7a) (74%); die anschließende Umsetzung mit Thionylchlorid in Tetrahydrofuran/Pyridin bei Raumtemperatur führte zum 5-Chlorspiro[3.4]oct-6-en (7b) (53%). Dehydrochlorierung von (7b) mit Kalium-tert.-butanolat in Tetraäthylenglykoldimethyläther (Tetraglyme) bei Raumtemperatur unter Vakuum (0.01 Torr)<sup>[14]</sup> lieferte das Dien (2) (Ausbeute 67%, GC-bestimmt). Es destillierte dabei zusammen mit etwas tert.-Butanol in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle und wurde durch präparative Gaschromatographie rein isoliert<sup>[11]</sup>.



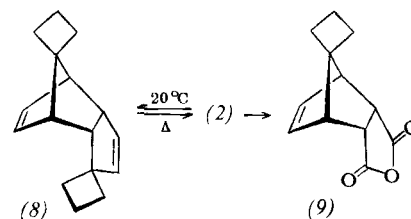
Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>) zeigt (2) Multipletts bei  $\tau = 3.61$  und  $\tau = 3.91$  (je 2 H, AA'BB'-System der olefinischen Protonen) und bei  $\tau = 7.97$  (6 H, Cyclobutylprotonen). Das IR-Spektrum von (2) ist uncharakteristisch und stimmt nicht mit dem von Chiurdoglu mitgeteilten<sup>[3]</sup> überein. Die längstwellige UV-Absorption liegt bei 257 nm ähnlich derjenigen von (1) (s. Tabelle 1).

Tabelle 1. UV-Daten der Spiro[n.4]alkadiene (1)–(3) und von 5,5-Dimethyl-1,3-cyclopentadien (in Äthanol, (2) in n-Pentan).

Verb.	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon_{\max}$	Lit.
(1)	223	6300	257	2700	[15]
(2)	<200	—	257	1500 [a]	
(3)	<210	—	254	2750	[15]
(13)	<210	—	250	2900	[15]

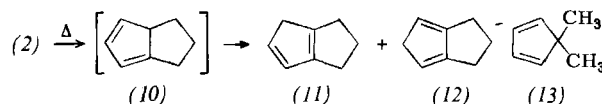
[a] Der gefundene Extinktionskoeffizient dürfte zu klein sein, da (2) bei Raumtemperatur sehr rasch dimerisiert.

(2) steht in seinem chemischen Verhalten (3) näher als (1). Reines (2) dimerisiert bei Raumtemperatur rasch zu (8)<sup>[11]</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = 4.37$  (m, 2H); 4.50 (m, 1H); 4.83 (m, 1H); 6.78 (m, 1H); 7.51 (m, 3H); 8.35 (m, 12H). In verdünnter Lösung (0.86 M in CCl<sub>4</sub>) bei 50°C beträgt die Halbwertszeit der Dimerisierung ca. 2.3 h.



Bei der Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid in Benzol (50°C, 5 h) liefert (2) das Diels-Alder-Addukt (9)<sup>[11]</sup> (70%,  $F_p = 86^\circ\text{C}$ , farblose Kristalle), <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 3.81$  (t, 2H); 6.47 (dd, 2H); 6.79 (m, 2H); 8.22 (m, 6H).

Die thermische Umlagerung von (2), die im Vergleich zu derjenigen von (1) und (3) aus Gründen der Ringspannung sehr leicht verlaufen sollte<sup>[16]</sup>, wurde zunächst nur qualitativ untersucht. In einer Strömungs-Pyrolyscapparaat bei 400°C entstand ein Gemisch der isomeren Bicyclo[3.3.0]octadiene (11) und (12) im Verhältnis 1:0.8. Die thermische Spaltung des Dimeren (8) unter diesen Bedingungen lieferte ein Produktgemisch gleicher Zusammensetzung.



(11) und (12) konnten gaschromatographisch getrennt und anhand ihrer <sup>1</sup>H-NMR-Spektren<sup>[17]</sup> identifiziert werden. Durch sigmatrope [1,5]-Alkylverschiebung entsteht aus (2) wahrscheinlich zunächst (10), das jedoch unter den angewendeten Bedingungen durch [1,5]-Hydridverschiebungen in (11) und (12) übergeht.

Die Frage der Wechselwirkung zwischen dem Cyclobutanring und dem Dienteil in (2) soll durch Photoelektronen-

[\*] Doz. Dr. A. de Meijere und Dipl.-Chem. L.-U. Meyer  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Windausweg 2

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch Forschungsmittel des Landes Niedersachsen und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

spektroskopie (PES) geklärt werden<sup>[18]</sup>. Eine qualitative Betrachtung des PE-Spektrums von (2) und ein Vergleich mit demjenigen von (1)<sup>[19]</sup> deutet auf eine derartige Wechselwirkung hin<sup>[18]</sup>.

Eingegangen am 27. Juli 1973 [Z 899]

[1] R. Y. Levina u. T. I. Tuntsireva, Dokl. Akad. Nauk SSSR 89, 697 (1953); R. Y. Levina, N. H. Mezentsova u. O. V. Lebedev, Zh. Obshch. Khim. 25, 1097 (1955).

[2] Obwohl über die Darstellung von (2) aus dem Cyclopentadienyl-Anion und 1,3-Dibrompropan berichtet wurde [3], gelang uns und anderen Arbeitsgruppen [4, 5] diese Reaktion nicht.

[3] G. Chiurdoglu u. B. Tursch, Bull. Soc. Chim. Belges 66, 600 (1957).

[4] C. F. Wilcox jr. u. G. C. Whitney, J. Org. Chem. 32, 2933, 3348 (1967).

[5] L. M. Dané, J. W. de Haan u. H. Kloosterziel, Tetrahedron Lett. 1970, 2755.

[6] C. F. Wilcox jr. u. R. R. Craig, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3866 (1961).

[7] J. M. E. Krekels, J. W. de Haan u. H. Kloosterziel, Tetrahedron Lett. 1970, 2751.

[8] L. Salem u. J. S. Wright, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5947 (1969); R. Hoffmann u. R. B. Davidson, ibid. 93, 5699 (1971).

[9] E. Vogel, Chem. Ber. 85, 25 (1952).

[10] E. W. Garbisch jr., J. Org. Chem. 30, 2109 (1965).

[11] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte C,H-Analysergebnisse und massenspektrometrisch bestimmte Molekulargewichte.

[12] R. H. Shapiro u. M. J. Heath, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5734 (1967).

[13] H. C. Brown u. H. M. Hess, J. Org. Chem. 34, 2206 (1969).

[14] Vgl. M. Semmelhack u. S. Katz, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8637 (1972).

[15] C. F. Wilcox jr. u. R. R. Craig, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4258 (1961).

[16] Für die Aktivierungsenthalpie der thermischen Umlagerung von (2) wurde aus thermochemischen Daten ein Wert von 28 kcal/mol abgeschätzt [5].

[17] (11), <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ=3.83 (m, 2H); 7.39 (m, 2H); 7.27 (m, 6H); (12), <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ=4.37 (m, 2H); 6.91 (m, 2H); 7.75 (m, 6H); vgl. O. Süss u. K. Möller, Liebigs Ann. Chem. 593, 91 (1956).

[18] In Zusammenarbeit mit P. Bischof und R. Gleiter, Darmstadt. Eine quantitative Interpretation des PE-Spektrums von (2) ist in Vorbereitung.

[19] R. Gleiter, E. Heilbronner u. A. de Meijere, Helv. Chim. Acta 54, 1029 (1971).

## β-Substituierte α-Isothiocyana-crylsäureester<sup>[\*\*]</sup>

Von Dieter Hoppe<sup>[\*]</sup>

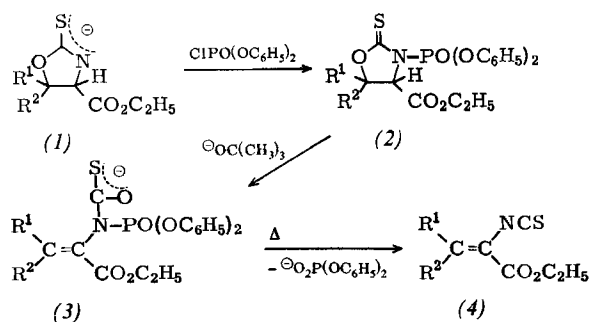
Herrn Professor Hans Brockmann zum 70. Geburtstag gewidmet

Die bislang unbekannten α-Isothiocyana-crylsäureester (4) lassen sich bequem im „Eintopfverfahren“ synthetisieren, wenn man die Oxazolidin-2-thion-Anionen (1) (dargestellt durch basische Kondensation von Isothiocyanessigsäure-äthylester und Carbonylverbindungen<sup>[1]</sup>) mit Phosphorsäure-diphenylesterchlorid bei 20–30°C in Tetrahydrofuran phosphoryliert und die entstehenden 3-(Diphenoxyphosphoryl)-2-thioxo-oxazolidin-4-carbonsäure-äthylester (2) anschließend mit Kalium-tert.-butanolat zu N-Phosphoryl-N-vinyl-thiocarbamaten (3) öffnet<sup>[2]</sup>, welche zu (4) und Diphenylphosphat fragmentieren (Variante A) (Tabelle 1).

Gegen Alkoholat empfindliche β-monosubstituierte sowie β-aryl-substituierte Acrylester (4) sind auf diesem Wege nicht oder nur in unbefriedigenden Ausbeuten zugänglich. Durch Variante B wird diese Komplikation umgangen,

[\*] Dr. D. Hoppe  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Windausweg 2

[\*\*] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für ein Stipendium.



indem man (3) zunächst bei –60°C mit Eisessig in α-(Diphenoxyphosphoryl-amino)acrylsäureester (5) überführt und sie mit Schwefelkohlenstoff und Natriumhydrid zu N-Phosphoryldithiocarbamaten (6) reagieren läßt, welche bei 20–40°C in (4) und O,O'-Diphenylthiophosphat zerfallen<sup>[3]</sup> (Tabelle 1).

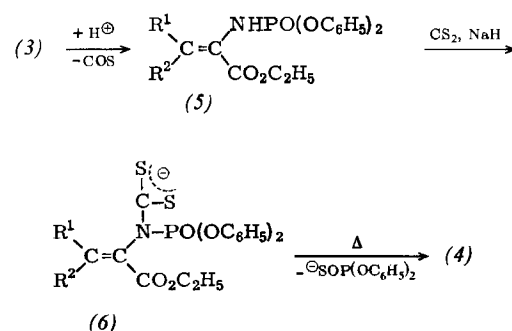


Tabelle 1. Synthetisierte α-Isothiocyana-crylsäure-äthylester (4).

(4)	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Variante	Ausb. [a] [%]	Fp [°C]
(a)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	A [b]	67	34–35
(b)	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —		A [b]	65	—
(c)	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —		A [b]	63	32–33
(d)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	H	B [b]	60	—
(e)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	B [c]	51	30–31
(f)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH=CH	H	B [c]	54 [d]	75–83
(g)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	B [c]	56 [e]	—

[a] Bezogen auf Isothiocyan-essigsäure-äthylester.

[b] Extraktion mit n-Pentan, siehe Text.

[c] Extraktion mit Cyclohexan, siehe Text.

[d] Isomerengemisch.

[e] E/Z-Verhältnis 1.5:1.

Ausgehend von den diastereomeren Anionen (1) erhält man nur jeweils ein Isomeres der (β-monosubstituierten) Ester (4d) und (4e), denen aufgrund der NMR-Spektren vermutlich die Z-Konfiguration zukommt. (4a) wurde zum Vergleich auch durch Schwefelung von α-Isocyan-β,β-dimethylacrylsäure-äthylester<sup>[4]</sup> [—NC statt —NCS in (4a)] mit 2-Methyl-2-propanthiol/Azo-bis-isobutyronitril<sup>[5]</sup> in 80% Ausbeute dargestellt. Die Struktur der Verbindungen (4) ist durch ihre IR-, NMR- und UV-Spektren sowie CH-Analysen gesichert. Gegenüber gesättigten α-Isothiocyana-alkancarbonsäureestern sind die IR-Absorptionen der Isothiocyanogruppe (2020–2050 cm<sup>–1</sup>) und Ester-carbonylgruppe (1720 cm<sup>–1</sup>) langwellig verschoben.

Die Zwischenstufen (2c) [Fp=89°C; IR: 1735 (C=O), 1580 (OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) und 1320 cm<sup>–1</sup> (P→O)] und (5e) [Fp=112°C; IR: 3150 (NH), 1715 (C=O), 1625 (C=C) und 1585 cm<sup>–1</sup> (OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)] wurden isoliert und charakterisiert.