

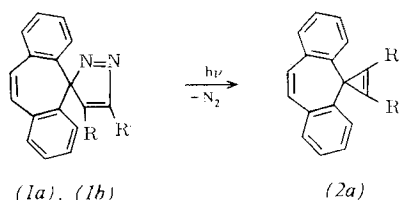
- [3] E. Tiemann, J. Hoefl, F. J. Lovas u. D. R. Johnson, J. Chem. Phys. 60, 5000 (1974); H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus u. R. Steudel, Angew. Chem. 85, 987 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 933 (1973); zit. Lit.
[4] A. P. Ginsberg u. W. E. Lindell, Chem. Commun. 1971, 232.

[2 π ,6 π]-Spirene. Synthese des ersten Vertreters einer neuen Verbindungsklasse^[**]

Von Heinz Dürr und Bernd Weiß^[*]

Herrn Professor Eugen Müller zum 70. Geburtstag gewidmet

In der Reihe der präparativ wie theoretisch interessanten Spirene konnten bis jetzt die [2 π ,4 π]-, [4 π ,4 π]- und [4 π ,6 π]-Spirene synthetisiert werden. Derivate vom Typ der [2 π ,6 π]-Spirene (2) waren unbekannt^[1] oder nur als nicht isolierbare Zwischenstufe postuliert worden^[2].



(a), R·R = -(CH₂)₆-
(b), R = CO₂CH₃

Uns gelang jetzt die erste Synthese eines durch Benzogruppen stabilisierten [2 π ,6 π]-Spirens. Als Reaktionsweg bot sich die Photolyse des bisher ebenfalls unbekannten Diaza[4 π ,6 π]-spirens (1) an^[1].

In einer glatt verlaufenden 1,3-dipolaren Cycloaddition von 5-Diazodibenzo[*a,d*]cyclohepten an Cyclooctin entstand (1a) mit 80proz. Ausbeute in Form farbloser Nadeln (Fp (Zers.) = 183–184°C). Eine analoge Reaktion tritt mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester zu (1b) ein (53% Ausbeute; Fp = 150°C), dessen Struktur durch eine Röntgen-Strukturanalyse gesichert wurde^[3]. Bestrahlung von (1a) in Benzol mit einer Hg-Hochdrucklampe (Pyrex-Filter) lieferte nach säulenchromatographischer Aufarbeitung des Photolysats Spiro[5H-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5,1'-2,3,4,5,6,7-hexahydro-1H-cyclopropacycloocten] (2a), Fp = 130–131°C, Ausbeute 10%. Die Photolyse von (1b) ergab kein [2 π ,6 π]-Spiren.

Arbeitsvorschrift

500 mg (1.53 mmol) (1a) wurden in 150 ml wasserfreiem Benzol gelöst und 6 h (Hg-Hochdrucklampe, GW-Filter) bestrahlt, wobei sich 18 ml (52%) Stickstoff entwickelten; die Reaktionslösung färbte sich hellgelb. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Fließmittel und zweimaliges Umkristallisieren der erhaltenen Fraktion aus Äther/Methanol konnten 47 mg (10%) (2a) in farblosen Kristallen isoliert werden.

Eingegangen am 30. Mai 1975 [Z 272a]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 56008-67-4 / (1b): 56008-68-5 / (2a): 56008-69-6 / 5-Diazodibenzo[*a,d*]cyclohepten: 6141-56-6 / Cyclooctin: 1781-78-8 / Acetylenedicarbonsäuredimethylester: 762-42-5.

[*] Prof. Dr. H. Dürr und Dipl.-Chem. B. Weiß
Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken

[**] [2 π ,6 π]-Spirene sind ungesättigte Monospiroverbindungen, die in einem Ring eine, im anderen Ring drei Doppelbindungen enthalten.

[1] H. Dürr u. L. Schrader, Z. Naturforsch. 24b, 536 (1969); Chem. Ber. 103, 1334 (1970); H. Dürr u. R. Sergio, Tetrahedron Lett. 1972, 3479; G. Ege, ibid. 1963, 1667.

[2] E. E. Waali u. W. M. Jones, J. Org. Chem. 38, 2572 (1973).

[3] B. Weiß, Diplomarbeit, Universität Saarbrücken 1974; K. H. Pauly, Diplomarbeit, Universität Saarbrücken 1975.

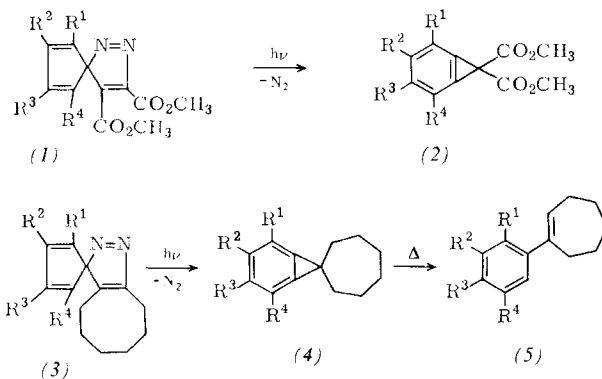
Synthese des ersten Spiro-cyclopropabenzols

Von Heinz Dürr und Heribert Schmitz^[*]

Herrn Professor Eugen Müller zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Photofragmentierung von Diaza-[4 π ,4 π]-spirenen des Typs (1) liefert Cyclopropabenzole oder -naphthaline vom Typ (2) mit guten Ausbeuten^[1].

Auf gleiche Weise gelang es uns, durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazo-cyclopentadienen an Cyclooctin^[2] und anschließende Photofragmentierung Spiro-cyclopropabenzole vom Typ (4) zu synthetisieren, in denen der Cyclopropenring durch die Spirokammer noch gespannter – das System also instabiler – sein sollte als in den Cyclopropabenzolen vom Typ (2). Die Photolyse der Diaza-[4 π ,4 π]-spirene (3a) bis (3c)^[2] wurde in Äther bei –20°C (mit einer Hg-Hochdrucklampe und Pyrex-Filter) durchgeführt. Nach quantitativer Stickstoffentwicklung wurden bei –20°C durch fraktionierende Kristallisation die Spiro-cyclopropabenzole (4a)–(4c) erhalten.



(4)					Fp [°C]
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. [%]	
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	30	125–127
b	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	12 [a]	100–102 [b]
c	C ₆ H ₅	p-Br–C ₆ H ₄	p-Br–C ₆ H ₄	31	162–164

[a] Bereits während der Photolyse und Aufarbeitung lagert sich (4b) in (5b) um.

[b] Es handelt sich wahrscheinlich um den Schmelzpunkt von (5b).

Identifiziert wurden die Spiro-cyclopropabenzole (4) vorwiegend mit Hilfe der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie. Im ¹H-NMR-Spektrum treten bei δ = 7.2–8.1 ppm die aromatischen Protonen und bei δ = 1.0–2.4 ppm die Methylenprotonen auf. – Das umgelagerte Produkt (5) zeigt zusätzlich ein Triplett bei δ = 5.95 ppm. Das Protonenverhältnis ist im Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen.

Die Verbindungen (4a) und (4c) sind thermisch stabil und können nur bei hohen Temperaturen umgelagert werden, wobei neben (5) weitere Produkte entstehen. (4b) hingegen geht schon bei Raumtemperatur in kurzer Zeit quantitativ in (5b) über. Eine orientierende kinetische Untersuchung der Thermolyse (4b) → (5b) ergab $\Delta G^* = 24 \pm 1$ kcal.

[*] Prof. Dr. H. Dürr und Dipl.-Chem. H. Schmitz
Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken

Arbeitsvorschrift:

2.00 g (5.7 mmol) (3b) wurden in 250 ml wasserfreiem Äther gelöst und 15 min mit Reinstickstoff gespült. Bestrahlt wurde bei -20°C (Kryostat) mit einer Philips HPK 125 W-Lampe und Pyrexfilter, bis (3b) vollständig umgesetzt war (DC-Überwachung und Messung der entwickelten N_2 -Menge). Nach der Photolyse wurde der Äther bei möglichst tiefer Temperatur abgezogen. Es verblieb ein gelbes Öl, aus dem durch fraktionierende Kristallisation bei -24°C aus Äther 190 mg (11 %) (4b) sowie 580 mg (31 %) (5b) erhalten wurden.

Eingegangen am 30. Mai 1975 [Z 272b]

CAS-Registry-Nummern:

(3a): 53359-35-6 / (3b): 54508-30-4 / (3c): 56008-70-9 /

(4a): 56008-71-0 / (4b): 56008-72-1 / (4c): 56008-73-2 /

(5b): 54508-37-1.

[1] H. Dürr u. L. Schrader, Chem. Ber. 103, 1374 (1970); Angew. Chem. 81, 426 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 446 (1969).

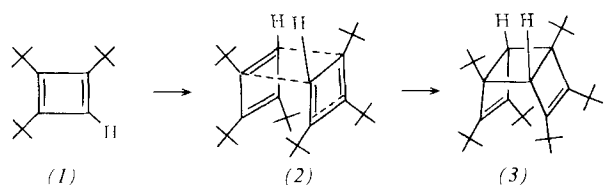
[2] Vgl. hierzu: H. Dürr, A. C. Ranade u. I. Halberstadt, Tetrahedron Lett. 1974, 3041.

Über das ungewöhnliche chemische Verhalten von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien^{[1][**]}

Von Günther Maier und Wolfgang Sauer^[*]

Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (1)^[2,3] ist die ideale Modellsubstanz zur Untersuchung der chemischen Eigenschaften des Cyclobutadien-Ringsystems: erstens ist dieses Molekül bei Raumtemperatur monomer existenzfähig, zweitens besitzt es ein unverfälschtes π -Elektronensystem, und drittens verläuft seine Dimerisierung so langsam, daß sich in Konkurrenz dazu die chemischen „Extravaganzen“ dieses Antiaromaten gezielt untersuchen lassen.

Daß dem Cyclobutadien-Molekül in der Reihe der Annulene ein besonderer Platz einzuräumen ist, zeigen wir hier anhand von zwei Beispielen. Das eine bezieht sich auf die außergewöhnlichen Aktivierungsparameter der Dimerisierung von (1), das andere auf die Tatsache, daß (1) außer synchronen^[2] und radikalischen^[2] auch ionische Additionen einzugehen vermag und sich dabei ausgeprägt carbanionoid verhält.

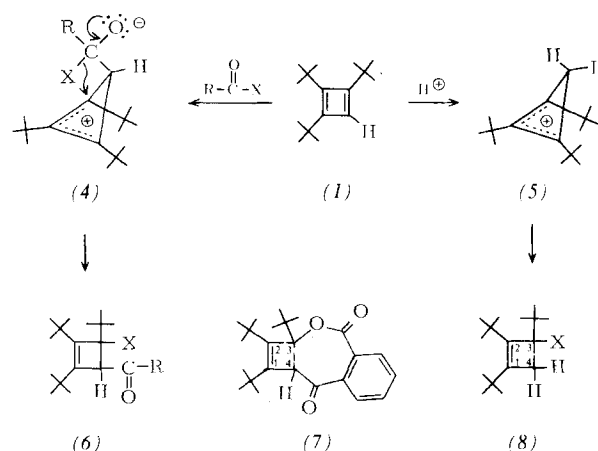


Die Dimerisierung von (1) zum Tricyclus (3) ist eine synchrone Cycloaddition. Die Prognose^[4], daß die Aktivierungsparameter dieser Reaktion aus dem Rahmen fallen müßten, wird durch das Experiment bestätigt. Zur Bestimmung der kinetischen Daten haben wir Tri-tert.-butyl-cyclobutadien in einer Matrix aus Tetramethylsilan, D_{12} -Cyclohexan und D_8 -Tetrahydrofuran (3:1:1) erzeugt^[2] und nach dem Auftauen das Verschwinden des NMR-Signals für die beiden diagonal stehenden tert.-Butylgruppen relativ zu einem Standardsignal (Hexamethyläthan) zwischen 0 und 35°C verfolgt. Aus den

mit einem Fehlerausgleichsprogramm (least-squares-plot) ermittelten Ausgleichsgeraden ergeben sich: $E_A = 7.8 \pm 0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$; $\log A = 2.9 \pm 0.6$; $\Delta H^\ddagger = 7.2 \pm 0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -47.0 \pm 3.0 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit dem mechanistischen Bild eines sterisch extrem behinderten aktivierten Komplexes (2). Die freie Aktivierungsenthalpie bei 20°C beträgt $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger = 7.2 + 13.8 = 21 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Reaktionshemmung beruht danach nur zu etwa einem Drittel auf der Aktivierungsenthalpie und wird zu zwei Dritteln durch das Entropieglied bestimmt. Diese hohe negative Aktivierungsentropie ist unseres Wissens bei vergleichbaren Reaktionen^[5] ohne Analogie. Sie ist ein Hinweis darauf, daß trotz der sterischen Behinderung elektronische Faktoren immer noch überwiegen und die Moleküle in die Anordnung (2) zwingen.

Bei der Autoxidation von (1) wird der Sauerstoff seltsamerweise an der höhersubstituierten Doppelbindung addiert^[2]. Merkwürdig ist auch, daß diese radikalische Addition, die – geht man von einem Singulett-Grundzustand für (1) aus – mit einer Spinumkehr verbunden sein muß, trotzdem schneller abläuft als alle anderen Stabilisierungsreaktionen von (1).

Aufgrund der guten Donor-Eigenschaften von Cyclobutadienen, augenfällig demonstriert durch die leichte Bildung von Charge-transfer-Komplexen im Falle des Tetramethylcyclobutadiens^[6] und durch die geringe Ionisierungsenergie von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien, erwarteten wir eine hohe Reaktionsbereitschaft von Cyclobutadienen gegenüber elektrophilen Angriffen. In der Tat reagiert (1) mit Carbonsäureanhydriden und -chloriden zu Addukten (6). Mit H-aciden Verbindungen entstehen Produkte vom Typ (8). Das Cyclobutadien-System ist also auch ionischen Additionen zugänglich.



So liefert die Umsetzung von (1) mit Phthalsäureanhydrid das Einschleppungsprodukt (7) [$F_p = 180\text{--}181^{\circ}\text{C}$; IR (CCl_4): 1712, 1687 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): $\tau = 2.22$ (4H, m), 5.84 (1H, s), 8.77 (9H, s), 8.94 (9H, s), 9.02 (9H, s)]. Die Entscheidung, daß die Lactonbrücke am C-Atom 3 und nicht an C-4 verankert ist, fußt auf den ^{13}C -NMR-Spektren^[7]. 3,6-Dihydrophthalsäureanhydrid reagiert ebenfalls unter Einschleppung in den Anhydridring, obwohl in diesem Falle auch eine Diels-Alder-Reaktion möglich wäre. 3,5-Dinitrobenzoylchlorid bildet glatt ein Addukt vom Typ (6) ($\text{X} = \text{Cl}$; $\text{R} = \text{Dinitrobenzoyl}$). Dagegen ist (1) inert gegenüber Essigsäuremethylester. Tri-tert.-butyl-cyclobutadien ist also in seiner Nucleophilie etwa einer Organocadmium-Verbindung gleichzusetzen. In Anlehnung an das mechanistische Konzept der Protonierung vermuten wir, daß die nucleophilen Additionen von (1) an Carbonsäure-Derivate über Zwischenprodukte der Struktur (4) ablaufen.

Bietet man (1), das in einer geschlossenen Apparatur durch Tieftemperatur-Photolyse erzeugt wurde^[2], nach dem Aufwär-

[*] Prof. Dr. G. Maier und cand. chem. W. Sauer
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.