

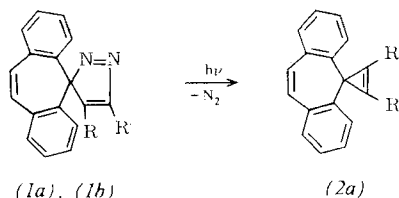
- [3] E. Tiemann, J. Hoeft, F. J. Lovas u. D. R. Johnson, J. Chem. Phys. 60, 5000 (1974); H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus u. R. Steudel, Angew. Chem. 85, 987 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 933 (1973); zit. Lit.
[4] A. P. Ginsberg u. W. E. Lindell, Chem. Commun. 1971, 232.

[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.

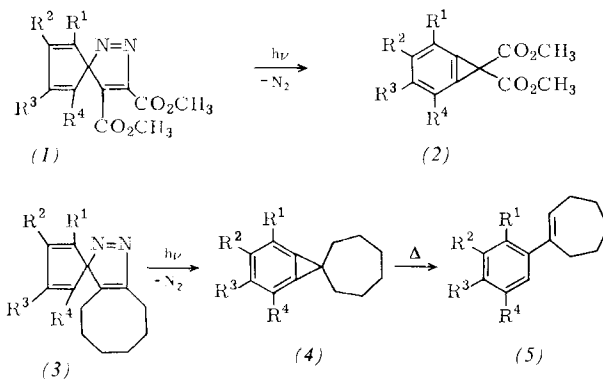
Synthese des ersten Spiro-cyclopropabenzols

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) \rightarrow (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