

## <sup>13</sup>C-NMR-SPEKTREN VON SPIRO[2.4]HEPTA-(1,4,6)-TRIENEN UND -(4,6)-DIENEN

HEINZ DÜRR,\*† KARL-HEINZ ALBERT und MICHAEL KAUSCH‡

Fachbereich 14, Organische Chemie, Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken 11, Germany

**Abstract**—The <sup>13</sup>C NMR spectra of [1.2]-spirenes **2** and spiro[2.4]hepta-(4,6)-dienes **5** are described and the effects of substituents are discussed. A bonding model of the [1.2]-spirenes **2** is derived on the basis of C-H coupling constants and calculated charge densities. The <sup>13</sup>C NMR shifts of 1-aryl-spiro[2.4]hepta-(4,6)-dienes **6** show a good correlation with the Hammett *σ*<sub>p</sub> constants of the substituents in *p*-position of the phenyl ring. Conclusions on spiroconjugation in [1.2]-spirenes **2** are drawn from comparing the <sup>13</sup>C shifts of similar substituted [1.2]-spirenes and spiro[2.4]hepta-(4,6)-dienes. The spiroconjugation in [1.2]-, [2.2]- and [2.3]-spirenes **2**, **3** and **4** is discussed comparing the calculated charge densities with the δ (<sup>13</sup>C) values, as well as the UV and p.e. spectra.

### EINLEITUNG

Wenn zwei senkrecht aufeinander stehende π-Systeme über ein tetraedisch konfiguriertes C-Atom miteinander verknüpft sind, können Überlappungen zwischen den zum Spiro-C-Atom α-ständigen π-Orbitalen auftreten. Diese Wechselwirkungen bezeichnet man als Spirokonjugation. Sie beeinflussen vor allem die "Frontier"-orbitale.

Nach den Ergebnissen einfacher Hückel-Rechnungen<sup>1,2</sup> unterscheidet man vier Klassen von Spiren. Die Klasse 1 (als Grundkörper: das [1.1]-Spiren = Spiro[2.2]penta-(1,4)-dien (**1**)) umfasst alle Spirene mit einer ungeraden Anzahl von Doppelbindungen pro Ring. Diese Moleküle enthalten 4N π-Elektronen. Infolge der Wechselwirkungen durch den Raum bleibt zwar ihr HOMO unbeeinflusst, aber ihr LUMO wird abgesenkt. Die Klasse 2 gilt für Spirene mit einer geraden Anzahl von Doppelbindungen in jedem Ring (z.B. das [2.2]-Spiren = Spiro[4.4]nona-(1,3,6,8)-tetraen (**3**)). Diese Moleküle enthalten ebenfalls 4N π-Elektronen. Durch die Spirowechselwirkung ist hier das HOMO angehoben, während das LUMO unbeeinflusst bleibt. In den Klassen 3 und 4 sind alle Systeme mit einer geraden und einer ungeraden Anzahl von Doppelbindungen je Ring, also 4N+2 π-Elektronen zusammengefasst. Ist die Gesamtzahl der Doppelbindungen 4N+3, so gehört das Spiren zur Klasse 3 (einfachstes Molekül: das [1.2]-Spiren = Spiro[2.4]hepta-(1,4,6)-trien (**2**)). Hier wird nur das HOMO gesenkt. In der Klasse 4 (einfachstes Beispiel: das [2.3]-Spiren = Spiro[4.6]undeca-(1,3,6,8,10)-pentaen (**4**)) beträgt die Summe der Doppelbindungen 4N+1. Bei diesen Spiren wird nur das LUMO angehoben.

In den Spiren 1-4 sollte die Gesamtbindungsenergie

infolge der Resonanzstabilisation zunehmen. Dies sollte sich in grösseren Delokalisierungsenergien bemerkbar machen. Die Spirene **2** und **4** wurden sogar als schwach aromatisch angesehen.<sup>1</sup>

Die Änderungen der Energien der "Frontier"-orbitale sollten sich in entsprechenden UV-Shifts zeigen. So wurden für Spirene der Klassen 1 und 2 bathochrome Verschiebungen des längstwelligen Absorptionsmaximums postuliert.<sup>1</sup> In den UV-Spektren der Spirene der Klassen 3 und 4 sollten dagegen hypsochrome Shifts auftreten.

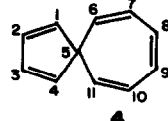
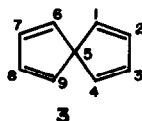
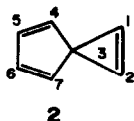
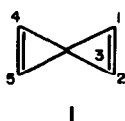
Eine weitere Folge der Spirokonjugation in 1 bis 4 sollten Ladungsverschiebungen sein, wodurch bei **2** der grössere Ring, bei **4** dagegen der kleinere Ring positiviert sein sollte.<sup>1</sup> Tajiri<sup>3</sup> jedoch postulierte nach CNDO/2-Rechnungen eine umgekehrte Ladungsverteilung. Da die <sup>13</sup>C-Verschiebungen oft weitgehend von der Ladungsdichte abhängig sind,<sup>4</sup> sollte dieser Parameter als Kriterium für Ladungsänderungen herangezogen werden.

In der vorliegenden Arbeit soll daher der Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren [1.2]-Spirene **2a-o** mit denen der Spiro[2.4]hepta-(4,6)-diene **5a-d** beschrieben werden. Anhand dieses Vergleiches sowie weiterer physikalischer Daten (UV-Shifts, PE-Spektren) und Molekülparameter (Hybridisierungsgrade, Bindungslängen, Ladungsdichte) sollen die Effekte der Spirokonjugation in **2** diskutiert werden.

### ERGEBNISSE

#### Zuordnungen der Signale/Chemische Verschiebungen

Das unsubstituierte [1.2]-Spiren **2a** ist bis jetzt noch unbekannt, deshalb wurden die δ(<sup>13</sup>C)-Werte für **2a** aus



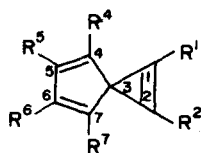
\*NMR-Spektroskopische Studien, 11. Mitt.; 10. Mitt.: K.-H. Albert und H. Dürr, *Org. Magn. Res.* im Druck.

†Derzeitige Adresse: Institut für Organische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestr. 42, D-8520 Erlangen, Germany.

‡Berechnet aus der Differenz der δ-Werte der sp<sup>2</sup>-C-Atome in Hexen-3 und Äthen.<sup>6</sup>

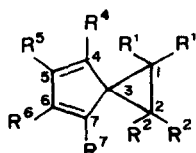
dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **2b** angenähert. (Subtraktion des Äthylklements Δδ (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) = 7.5 ppm).§ Die chemischen Verschiebungen des Cyclopentadienteils sollten unverändert bleiben.

Die Zuordnung der Cyclopentadiensignale von **2b** (s. Abb. 1) erfolgte mit dem unentkoppelten Spektrum nach der "fingerprint"-Methode von Günther. Danach sollten



[1.2]-Spirene 2a-p

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>
2a	H	H	H	H	H	H
b	<sup>a</sup> CH <sub>2</sub> <sup>b</sup> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
c	<sup>a</sup> CH <sub>2</sub> <sup>b</sup> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	Cl	Cl
d	<sup>a</sup> CO <sub>2</sub> <sup>b</sup> CH <sub>3</sub>	H	Cl	Cl	Cl	Cl
e	<sup>a</sup> CO <sub>2</sub> <sup>b</sup> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	Cl	Cl
f	<sup>a</sup> CH <sub>2</sub> <sup>b</sup> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Ph	Ph	Ph	Ph
g	<sup>a</sup> CH <sub>2</sub> <sup>b</sup> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	Ph	Ph	Ph
h	<sup>a</sup> CO <sub>2</sub> <sup>b</sup> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	Ph	Ph	Ph
i	<sup>a</sup> CH <sub>2</sub> <sup>b</sup> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	o-Phenylen		Ph	Ph
k	<sup>a</sup> CH <sub>2</sub> <sup>b</sup> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	o-Phenylen		Ph	Ph
l	<sup>a</sup> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	o-Phenylen		o-Phenylen	
2m	<sup>a</sup> CO <sub>2</sub> <sup>b</sup> CH <sub>3</sub>	H	o-Phenylen		o-Phenylen	
n	<sup>a</sup> CO <sub>2</sub> <sup>b</sup> CH <sub>3</sub>	Ph	o-Phenylen		o-Phenylen	
o	<sup>a</sup> CO <sub>2</sub> <sup>b</sup> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	o-Phenylen		o-Phenylen	
p	Cyclooctenylen		o-Phenylen		Ph	Ph



Spiro[2.4]hepta-(4.6)-diene 5a-e

	R <sup>1</sup>	R <sup>1'</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>2'</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>
5a	H	H	H	H	H	H	H	H
b	H	<sup>a</sup> CH <sub>3</sub> <sup>b</sup> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
c	H	<sup>a</sup> CO <sub>2</sub> <sup>b</sup> CH <sub>3</sub>	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl
d	H	<sup>a</sup> CO <sub>2</sub> <sup>b</sup> CH <sub>3</sub>	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	Cl	Cl
e	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H

sich im unentkoppelten Spektrum von Verbindungen mit einem symmetrischen HC<sup>α</sup>-C<sup>β</sup>H-C<sup>β</sup>H-C<sup>α</sup>H-Fragment die Signale von C-α und C-β deutlich unterscheiden. C-α (C-4/C-7) sollte danach zwei breite Multipletts ergeben, während C-β (C-5/C-6) in erster Näherung zu zwei schlanken Doublets führen sollte. Dies trifft für 2b ebenfalls zu (s. Abb 16).

In den Spektren der [1,2]-Spirene (s. Tabelle 1) 2a-o sind die Cyclopropan-C-Atome im allgemeinen stärker abgeschirmt als die Cyclopentadien-C-Atome. Die Signale der Cyclopentadien-C-Atome sind stärker aufgespalten als im Cyclopentadien.<sup>†</sup> Die Zuordnung erfolgte in Analogie zur Zuordnung bei 2b.

Zu Vergleichszwecken wurden auch die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Spiro[2.4]-hepta-(4.6)-diene 5a-d gemessen (s. Tabelle 2). Die Parameter für den Cyclopentadienteil von 5a sind bekannt.<sup>8</sup> Allerdings wurde die Zuordnung der Signale in Analogie zur Zuordnung bei 5b

vertauscht. Die δ(<sup>13</sup>C)-Werte der Cyclopropan-C-Atome wurden aus dem Spektrum von 5b berechnet (Subtraktion des Methylinkrements an Cyclopropanen Δδ (CH<sub>3</sub>) = 12.7 ppm).<sup>9</sup> Bei 5b (s. Abb. 2) wurde das Cyclopentadiensignal bei höherem Feld analog zu 2b C-4/C-7 zugeordnet. Dies wird durch die überraschend starke Abschirmung des Spiro-C-Atoms 3 gestützt, die einen diamagnetischen Shift der Nachbar-C-Atome 4 und 7 verursachen sollte. Bei 5c fällt auf, dass die vier Cyclopentadien-C-Atome magnetisch nicht äquivalent sind. Bei 5c und d haben die Cyclopentadien-C-Atome fast identische chemische Verschiebungen.

#### C-H-Kopplungskonstanten

Die <sup>1</sup>J(CH)-Kopplungskonstanten im Cyclopentadienteil von 2b (s. Tabelle 3) liegen im Bereich "normaler" <sup>1</sup>J(CH)-Werte von sp<sup>2</sup>-hybridisierten C-Atomen. Sie sind etwas kleiner als im Cyclopentadien (<sup>1</sup>J(CH) = 170 Hz).<sup>6</sup> Bei 2d und m fallen vor allem die grossen <sup>1</sup>J(CH)-Kopplungen an C-2 auf. Sie sind grösser als die <sup>1</sup>J(CH)-

<sup>†</sup>Cyclopentadien: δ(C-1/C-4) = 133.0; δ(C-2/C-3) = 133.4.<sup>7</sup>

Tabelle 1. <sup>13</sup>C-chemische Verschiebungen  $\delta_{\text{TMS}}$ (ppm) der [1.2]-Spiroene 2a-o

	$\delta(\text{C}-1)$	$\delta(\text{C}-2)$	$\delta(\text{C}-3)$	$\delta(\text{C}-4)$	$\delta(\text{C}-5)$	$\delta(\text{C}-6)$	$\delta(\text{C}-7)$	$\delta(\text{C}-a)$	$\delta(\text{C}-b)$	$\delta(\text{Ph-C u. arom.C})$	Bemerkungen
2a	111*	111*	48*	129*	139*	139*	129*				berechn. aus 2b
b	118,7(s)	118,7(s)	47,6(s)	129,1(d)	139,3(d)	139,3(d)	129,1(d)	19,8(t)	12,5(q)		in CCl <sub>4</sub> /CFCl <sub>3</sub>
c	109,1(s)	109,1(s)	48,7(s)	122,9(s)	131,6(s)	131,6(s)	122,9(s)	9,9(q)			bei 240 K
d	114,7	118,9	45,9	126,6	131,0	131,0	126,6	156,8			bei 275 K
e	118,8	118,8	49,6	128,2	128,7	128,7	128,2	155,7	53,7		bei 330 K
f	112,1(s)	112,1(s)	50,8(s)	140,4(s)	147,1(s)	147,1(s)	140,4(s)	11,6(q)		125,8-137,0	bei 285 K
g	117,1	117,1	51,6	140,2	147,2	147,2	140,2	20,5	12,2	125,7-137,2	
h	125,1	125,1	48,1	135,6	144,0	144,0	135,6	157,9	53,0	126,5-134,6	bei 335 K
i	111,3	111,3	44,9	143,1	149,4 <sup>+</sup>	149,1 <sup>+</sup>	137,5	10,0		119,4-136,6	
k	115,9	115,9	45,5	142,8	149,4	149,4	137,2	19,1	12,7	119,5-136,5	
l	108,5(s)	108,5(s)	39,0(s)	139,8(s)	149,2(s)	149,2(s)	139,8(s)	18,6(q)		119,9(d); 120,3(d); 125,5(d); 126,2(d).	
m	115,1(s)	121,0(d)	38,8(s)	140,2(s)	146,8(s)	146,8(s)	140,2(s)	159,2(s)	52,5(q)	119,9(d); 120,9(d); 126,8(d); 127,3(d)	
n	124,7(s)	106,2(s)	40,5(s)	140,6(s)	145,8(s)	145,8(s)	140,6(s)	159,8(s)	52,3(q)	120,0-136,5	
o	120,8(s)	120,8(s)	44,5(s)	140,6(s)	144,5(s)	144,5(s)	140,6(s)	158,1(s)	53,0(q)	120,2(d); 121,4(d); 127,1(d); 128,0(d)	

\* berechnete Werte

<sup>+</sup> Multiplizität im "off-resonance"-entkoppelten Spektrum in Klammern

+ Zuordnung auch austauschbar

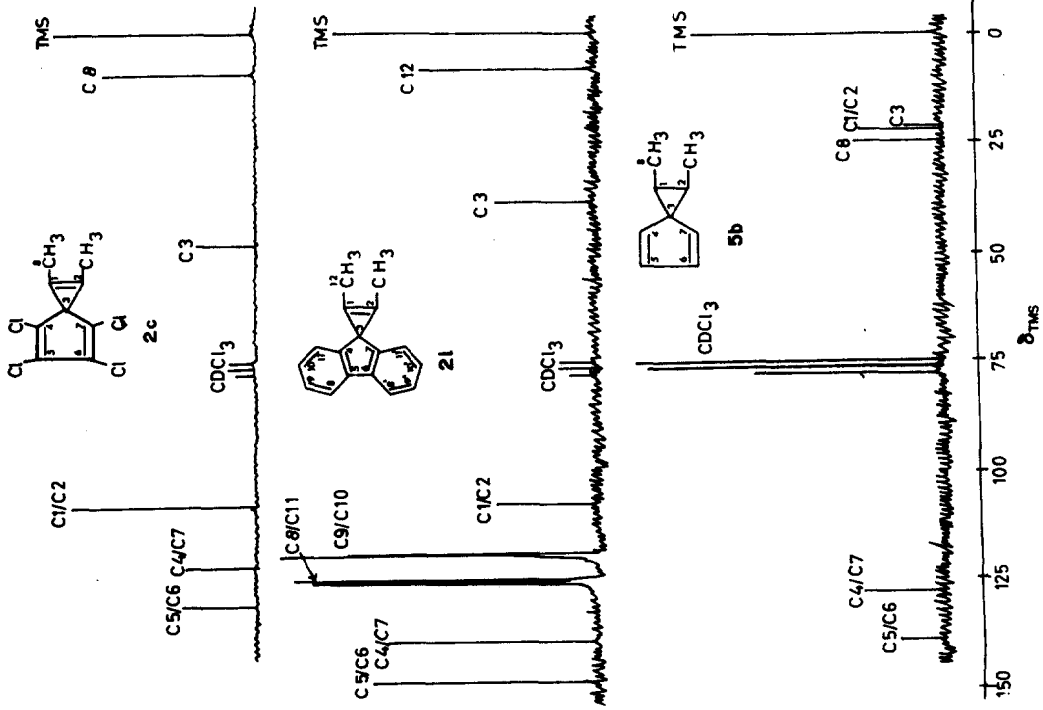


Abb. 2. (90 MHz)- $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **5b**, **2c** und **2l**.

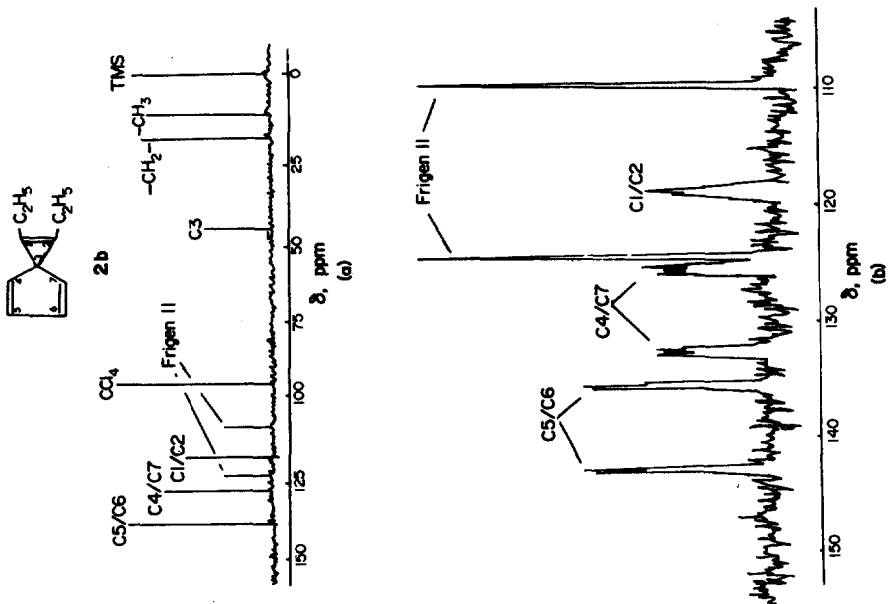


Abb. 1. (a) (90 MHz)- $^1\text{H}$ -breitbandentkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **2b**; (b) Unentkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **2b** (Bereich von 100 bis 150 ppm gespreizt).

Tabelle 2. <sup>13</sup>C-chemische Verschiebungen  $\delta_{\text{NMR}}$  [ppm] der Spiro[2.4]hepta-(4,6)-diene 5a-d.

	$\delta(\text{C-1})$	$\delta(\text{C-2})$	$\delta(\text{C-3})$	$\delta(\text{C-4})$	$\delta(\text{C-5})$	$\delta(\text{C-6})$	$\delta(\text{C-7})$	$\delta(\text{C-a})$	$\delta(\text{C-b})$	Bemerkungen
5a	9*	39,4	130,1 <sup>f</sup>	140,0 <sup>f</sup>	140,0 <sup>f</sup>	130,1 <sup>f</sup>				8) nach l.c.
b	22,2	22,2	129,1 <sup>f</sup>	139,2 <sup>f</sup>	139,2 <sup>f</sup>	129,1 <sup>f</sup>				berechnet aus 5b nach l.c. 28)
c	30,1 (d)	17,6 (t)	42,2 (s)	128,5(s) <sup>f</sup>	127,0(s) <sup>f</sup>	125,5(s) <sup>f</sup>	126,7(s) <sup>f</sup>	167,1(s)	52,8(q)	bei 260 K
d	32,0	43,1	125,8 <sup>f</sup>	127,7 <sup>f</sup>	127,7 <sup>f</sup>	125,8 <sup>f</sup>	164,6	52,8		bei 330 K

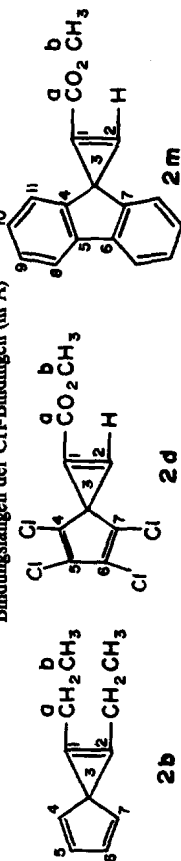
\*berechnete Werte <sup>f</sup>Zuordnung auch austauschbar

<sup>†</sup>Multiplizität im "off-resonance"-entkoppelten Spektrum in Klammern

Tabelle 3. <sup>13</sup>C-H-Kopplungskonstanten (in Hz) von 2b, d und m und daraus berechneter s-Charakter (in %) und Bindungslängen der CH-Bindungen (in Å)

	in 2b			in 2d			in 2m		
C-H	J(CH)	%s	r(CH)	andere J(CH)	J(CH)	%s	r(CH)	andere J(CH)	J(CH)
C-1-H	-	-	-	-	-	-	-	-	2 J(CH) = 2,9
C-2-H	-	-	-	-	248 <sup>a)</sup>	43,2	1,096	236,8	41,5 1,100
C-4/C-7-H	166,0	31,3	1,125	2 J(CH)=4,7 3 J(CH)=10,2 3 J(CH)=4,7	-	-	-	-	2 J(CH)=4,1 3 J(CH)=7,7
C-5/C-6-H	167,7	31,6	1,125	2 J(CH)=4,6 J(CH)=2,0	-	-	-	-	2 J(CH)=4,2 3 J(CH)=6,0
C-8-H	-	-	-	-	-	-	-	160,3	30,5 1,127
C-9-H	-	-	-	-	-	-	-	157,4	30,1 1,128
C-10-H	-	-	-	-	-	-	-	157,8	30,1 1,128
C-11-H	-	-	-	-	-	-	-	158,8	30,3 1,128
C-a-H	127,9	25,8	1,139	-	-	-	-	-	3 J(CH)=7,3
C-b-H	130,9	26,3	1,138	-	-	-	-	148,5	28,8 1,132

a) nach l.c. 26



Kopplung am Cyclopropan ( $^1J(\text{CH}) = 228.2 \text{ Hz}$ ).<sup>10</sup> Es muss allerdings auch ein vergrößernder Effekt der  $\beta$ -ständigen Estergruppe berücksichtigt werden. Bei den  $^2J(\text{CH})$  und  $^3J(\text{CH})$ -Kopplungen überrascht vor allem die grosse  $^3J(\text{CH})$ -Kopplung an C-4/C-7 von **2b**. Die anderen Kopplungskonstanten weisen keine Anomalien auf.

## DISKUSSION

## Substituenteneffekte

[1.2]-*Spirene*. Die Substituenten am Cyclopentadienteil zeigen unterschiedliche Effekte: Phenyl- und *o*-Phenylensubstituenten bewirken Tieffeldverschiebungen der Cyclopentadiensignale, während Chlorsubstituenten infolge ihres +M-Effektes die Resonanzsignale zu höherem Feld verschieben (s. Tabelle 4 und Abb. 3).

Das Spiro-C-Atom wird durch Chlor- und Phenylsubstituenten entschirmt, durch *o*-Phenylen dagegen abgeschirmt. Die Signale der Cyclopropan-C-Atome werden durch die genannten Substituenten diamagnetisch verschoben.

Die Substituenten im Cyclopropenteil zeigen einheitliche Effekte: Der Ersatz von Wasserstoff durch Methyl-, Äthyl- und Estergruppen führt zu wachsender

Entschirmung von C-1/C-2 und C-3 (mit Ausnahme von **2h**, wo C-3 abgeschirmt wird).

Auffallend ist, dass sich bei Monoestersubstitution die paramagnetische Verschiebung nicht am Signal des zum Substituenten  $\alpha$ -ständigen, sondern des  $\beta$ -ständigen C-Atoms zeigt. Dies dürfte in der Wechselwirkung der Cyclopropan- $\pi$ -bindung mit den  $\pi$ -Orbitalen der Estergruppe begründet sein. Die Substituenteneffekte im Cyclopentadienteil des Spektrums sind unterschiedlich. Ersatz von Methyl- durch Äthylgruppen führt zu geringfügigen Hochfeldshifts von C-4/C-7 und Tieffeldshifts von C-5/C-6. Der Ersatz von  $\text{CH}_3$ - durch  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ -Gruppen bewirkt im allgemeinen eine Entschirmung von C-4/C-7 und eine Abschirmung von C-5/C-6. Eine Ausnahme wird wieder bei **2h** beobachtet.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass sich der Substituenteneinfluss nicht nur am unmittelbar substituierten Ring, sondern auch am Nachbarring auswirkt. Der  $\beta$ -Effekt über die Cyclopropan- $\pi$ -bindung ist grösser als der  $\alpha$ -Effekt. Das Spiro-C-Atom zeigt keine Verschiebungen in eine bestimmte Richtung. Die Signale von C-4/C-7 und C-5/C-6 werden durch die Substituenten am Cyclopropenring in verschiedener Weise beeinflusst.

*Spiro*[2.4]*hepta*-(4.6)-*diene*. Bei den *Spiro*[2.4]*hepta*-

Tabelle 4. Substituenteneffekte bei den [1.2]-Spirenen

Substituenten am Cyclopentadienring					
Vergleichsverbindungen	$\Delta \delta (\text{C-1/C-2})$	$\Delta \delta (\text{C-3})$	$\Delta \delta (\text{C-4/C-7})$	$\Delta \delta (\text{C-5/C-6})$	
H $\rightarrow$ Cl					
<u>2b</u> $\rightarrow$ <u>c</u>	(-9,6)*	+1,1	-6,2	-7,7	
H $\rightarrow$ Ph					
<u>2b</u> $\rightarrow$ <u>g</u>	-1,6	+4,0	+11,2	+7,9	
H $\rightarrow$ o-Phenylen, Ph					
<u>2b</u> $\rightarrow$ <u>k</u>	-2,8	-2,1	+13,7	+10,1	
H $\rightarrow$ o-Phenylen					
<u>2b</u> $\rightarrow$ <u>l</u>	(-10,2)*	-8,6	+10,7	+ 9,9	

Substituenten am Cyclopropanring					
Vergleichsverbindungen	$\Delta \delta (\text{C-1/C-2})$	$\Delta \delta (\text{C-3})$	$\Delta \delta (\text{C-4/C-7})$	$\Delta \delta (\text{C-5/C-6})$	
CH <sub>3</sub> $\rightarrow$ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>					
<u>2f</u> $\rightarrow$ <u>g</u>	+5,0	+0,8	-0,2	+0,1	
<u>2i</u> $\rightarrow$ <u>k</u>	+4,6	+0,6	-0,3	0,0/+1,3	
CH <sub>3</sub> $\rightarrow$ CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>					
<u>2c</u> $\rightarrow$ <u>e</u>	+9,7	+3,7	+1,6	-2,3	
<u>2f</u> $\rightarrow$ <u>h</u>	+13,0	-2,7	-4,8	-3,1	
<u>2i</u> $\rightarrow$ <u>o</u>	+12,3	+5,5	+0,8	-4,7	
H $\rightarrow$ CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$\Delta \delta (\text{C-1})$	$\Delta \delta (\text{C-2})$	$\Delta \delta (\text{C-3})$	$\Delta \delta (\text{C-4/C-7})$	$\Delta \delta (\text{C-5/C-6})$
<u>2d</u> $\rightarrow$ <u>e</u>	+4,1	-0,1	+3,7	+1,6	-2,3
<u>2m</u> $\rightarrow$ <u>o</u>	+5,7	-0,2	+5,7	+0,4	-2,3

\* anderer Substituent an C-1/C-2

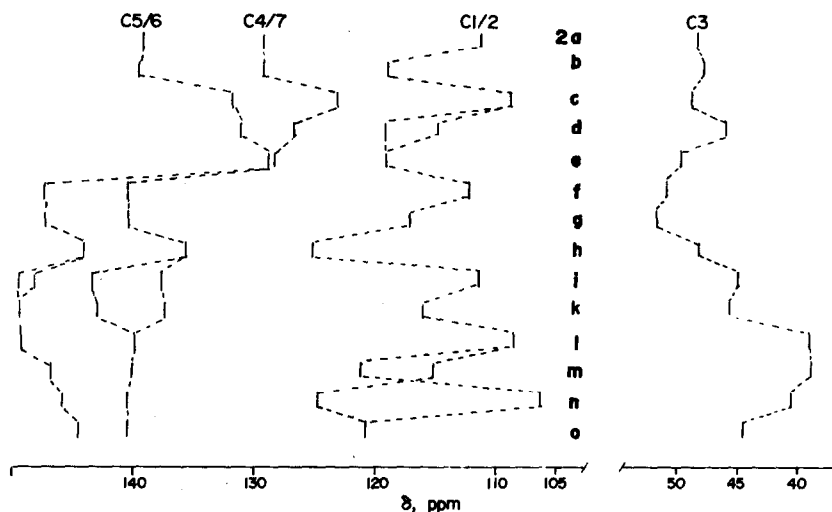


Abb. 3. <sup>13</sup>C-Strichspektren der [1.2]-Spirene.

(4,6)-dienen **5b-d** ist der  $\beta$ -Effekt eines Estersubstituenten am Cyclopropanring ( $\Delta\delta = +1.9$  ppm) kleiner als der  $\alpha$ -Effekt ( $\Delta\delta = +14.4$  ppm). Chlorsubstitution am Cyclopentadienring bewirkt wieder einen Hochfeldshift von C-4/C-7 und besonders von C-5/C-6. C-3 wird dagegen entschirmt.

**Vergleich der <sup>13</sup>C-Verschiebungen von [1.2]-Spiren und Spiro[2.4]hepta-(4,6)-dienen**

Um einen möglichen Effekt der Spirokonjugation auf die  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte zu bestimmen, wurden die chemischen Verschiebungen analog substituierter [1.2]-Spiren -/ Spiro[2.4]hepta - (4,6) - dien - Paare miteinander verglichen (s. Tabelle 5).

Dieser Vergleich zeigt folgendes: Das Signal des Spiro-C-Atoms 3 wandert bei Einführung der  $\pi$ -Bindung zu tieferem Feld. Am stärksten ist dieser Effekt bei dem Diäthyl-[1.2]-spiren **2b**. Dies könnte auf den induktiven Effekt der eingeführten  $\pi$ -Bindung zurückzuführen sein. Die Cyclopentadienresonanzen des Spirens **2b** zeigen einen schwachen Hochfeldshift von 0-1 ppm in Vergleich zu **5b** (bei C-5/C-6 stärker als bei C-4/C-7). Bei **2d** beobachtet man unterschiedliche Verschiebungen: C-4

und C-7 werden diamagnetisch, C-5 und C-6 paramagnetisch verschoben. Der Vergleich von **2e** mit **5d** zeigt einheitlich Entschirmung auf.

Wenn wir die Hochfeldshifts der Cyclopentadien-C-Atome von **2b** (im Vergleich zu **5b**) auf Änderungen der Ladungsdichte zurückführen, so deutet dies auf eine Vergrößerung der negativen Ladung im Cyclopentadienring, die man nach der Beziehung von Levin<sup>11</sup>

$$\Delta q = \frac{\Delta\delta(^{13}\text{C})}{240}$$

quantitativ angeben kann. Die Rechnung ergibt an C-4/C-7 eine Erhöhung der Ladung um 0.8 Millielektronen und an C-5/C-6 um 3.8 Millielektronen. Diese Verschiebungen und die daraus abgeleiteten Ladungsdichteerhöhungen sind also sehr gering.

**C-H-Kopplungen und Bindungsmodell**

Nach den Formeln (1) und (2) nach Figey's<sup>12</sup>

$$s(\%) = \frac{^1J(\text{CH})}{6.93} + 7.37 \quad (1)$$

Tabelle 5. Vergleich der <sup>13</sup>C-Verschiebungen von [1.2]-Spiren und Spiroheptadienen

Spiro-Verb.	$\delta(\text{C}-3)$	$\delta(\text{C}-4)$	$\delta(\text{C}-5)$	$\delta(\text{C}-6)$	$\delta(\text{C}-7)$
<u>2</u> <u>b</u>	47,6	129,1	139,3	139,3	129,1
<u>5</u> <u>b</u>	21,5	129,3	140,2	140,2	129,3
Differenz $\Delta$	+ 26,1	- 0,2	- 0,9	- 0,9	- 0,2
<u>2</u> <u>d</u>	45,9	126,6	131,0	131,0	126,6
<u>5</u> <u>c</u>	42,2	128,5	127,0	125,5	126,7
Differenz $\Delta$	+ 3,7	- 1,9	+ 4,0	+ 5,5	- 0,1
<u>2</u> <u>e</u>	49,6	128,2	128,7	128,7	128,2
<u>5</u> <u>d</u>	43,1	125,8	127,7	127,7	125,8
Differenz $\Delta$	+ 6,5	+ 2,4	+ 1,0	+ 1,0	+ 2,4

$$r_{\text{CH}} = 1.1853 - 3.61 \times 10^{-4} \times {}^1J(\text{CH}) \quad (2)$$

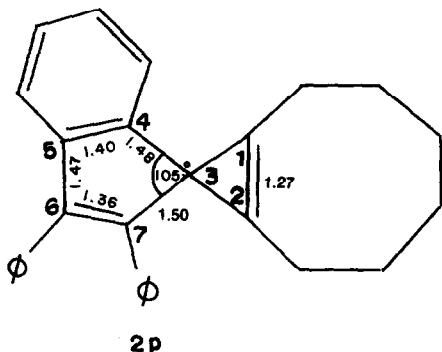
wurden der s-Charakter und die Länge  $r$  der CH-Bindungen in **2b**, **d** und **m** berechnet und in Tabelle 2 aufgenommen. Aus den grossen  ${}^1J({}^{13}\text{C}^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten im Cyclopropenteil von **2d** und **m** ergibt sich ein hoher s-Anteil an der Cyclopropen-C-H-Bindung ( $\text{sp}^{1.31}$ -Hybrid bei **2d**;  $\text{sp}^{1.41}$ -Hybrid bei **2m**), woraus sich schliessen lässt, dass die Cyclopropen-C-C-Bindungen einen hohen p-Anteil besitzen. Damit lässt sich auch der  $\beta$ -Effekt von Substituenten mit Elektronenakzeptoreigenschaften (M-Effekten) erklären.

Aus dem Hybridisierungsgrad der C-H-Bindungen kann man ein Bindungsmodell für **2d** und **m** ableiten. Reserviert man ein p-Orbital für die Cyclopropen- $\pi$ -Bindung, so verbleiben für die beiden Cyclopropen- $\sigma$ -Bindungen an C-2 jeweils  $\text{sp}^{2.52}$  (bei **2d**) bzw.  $\text{sp}^{2.42}$  (bei **2m**)-Orbitale. Für das Spiro-C-Atom werden vier  $\text{sp}^3$ -Bindungsortbitale angenommen.

#### Bindungsparameter

Dieses Orbitalmodell steht im Einklang mit den C-C- und C-H-Bindungsabständen. Die C-2-H-Bindung in **2d** und **m** ist im Vergleich mit Cyclopropen ( $r_{\text{CH}} = 1.072 \text{ \AA}$ )<sup>13</sup> verlängert. Der C-1-C-2-Abstand in **2a** wurde nach einer MINDO/3-Rechnung<sup>14</sup> zu  $1.33 \text{ \AA}$  bestimmt. Nach dieser Rechnung beträgt die C-4-C-5-  $1.36 \text{ \AA}$  und die C-5-C-6-Bindungslänge  $1.47 \text{ \AA}$ , d.h. die Rechnung ergibt unterschiedliche Längen für Einfach- und Doppelbindungen in **2a** (ab initio-Rechnung s.l.c.<sup>17b</sup>).

Auch die Röntgenstrukturanalyse von **2p**, dem einzigen bislang untersuchten [1.2]-Spiren, zeigt ähnliche Werte,<sup>15</sup> die mit den ab initio Berechnungen weit gehend übereinstimmen.<sup>17b</sup>



So sind die C-4-C-5- und C-6-C-7-Bindungen bedeutend kürzer als die Einfachbindungen C-5-C-6 und C-3-C-4. Die Vergrösserung des C-4-C-5- und die Verkürzung des C-3-C-4-Bindungsabstandes in **2p** im Vergleich zu den Ergebnissen der MINDO/3-Rechnung für **2a** könnte u.a. auf die Substitution durch den annelierten Benzolring zurückzuführen sein. Analoge Bindungslängen im Fünfring ergab die MINDO/3-Rechnung auch für **5a**.<sup>14</sup> Die durch Elektronenbeugung bestimmten Werte<sup>16</sup> für **5a** stimmen gut damit überein.

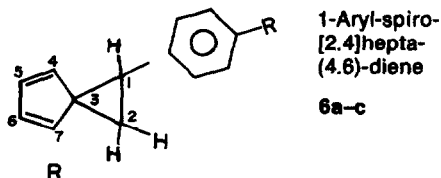
#### Ladungsdichten und Bindungsmodell

Die MINDO/3-Rechnung für **2a** ergab auch unterschiedliche Ladungsdichten an den Cyclopentadien-C-Atomen (C-4/C-7:  $-0.077$ ; C-5/C-6:  $+0.004$ ). Für die C-Atome 1 und 2 wurden Ladungen von je  $-0.28$  und für C-3 von  $+0.08$  berechnet. Die  $\pi$ -Bindungsordnungen zeigen, dass die  $\pi$ -Elektronen im Cyclopentadienring von **2a** stärker delokalisiert sind als in anderen Cyclo-

pentadiensystemen,<sup>17</sup> d.h. dass die Grenzstruktur **B** ein stärkeres Gewicht besitzt. Die chemischen Verschiebungen deuten aber darauf hin, dass der Anteil von **B** nicht sehr gross ist.



*Korrelation  ${}^{13}\text{C}$ -Verschiebung mit den  $\delta$ -Konstanten nach Hammett*



1-Aryl-spiro-  
[2.4]hepta-  
(4.6)-diene

**6a-c**

<b>6a</b>	$\text{OCH}_3$
<b>b</b>	$\text{CH}_3$
<b>c</b>	$\text{Cl}$

Bei den 1-Aryl-spiro[2.4]hepta-(4,6)-dienen **6a-c** konnte F. Werndorff<sup>18</sup> zeigen, dass sich die  $\delta({}^{13}\text{C})$ -Werte von C-2 und C-3 mit den Hammett'schen  $\sigma_p$  Konstanten der Substituenten in der p-Stellung des Phenylrings korrelieren lassen (s. Tabelle 6). Diese Korrelationen kann man auch zahlenmässig angeben (s. Gleichungen 3 und 4). Aber auch die  $\delta({}^{13}\text{C})$ -Werte von C-1 ergeben mit diesen  $\sigma_p$ -Konstanten eine-wenn auch schlechtere-Korrelation (s. Gleichung 5 und Abb. 4).

$$\delta(\text{C-2}) = -0.5\sigma_p + 17.1 \quad (3)$$

Y-Standardabweichung: 0.02

Korrelationskoeffizient: 0.993

$$\delta(\text{C-3}) = -0.5\sigma_p + 45.5 \quad (4)$$

Y-Standardabweichung: 0.03

Korrelationskoeffizient: 0.988

$$\delta(\text{C-1}) = -1.0\sigma_p + 30.3 \quad (5)$$

Y-Standardabweichung: 0.38

Korrelationskoeffizient: 0.704.

Diese Korrelationen deuten darauf hin, dass in den 1-Aryl-spiro[2.4]hepta-(4,6)-dienen **6a-c** die  $\pi$ -Ladungsdichte einen wesentlichen Faktor am Zustandekommen der  ${}^{13}\text{C}$ -Verschiebung darstellt.

#### Vergleich ${}^{13}\text{C}$ -Verschiebung-Ladungsdichte bei den Spiren **2-4** und Vergleichsverbindungen

Bei den Spiren **2-4** und den Vergleichsverbindungen wurde ein Vergleich zwischen den  ${}^{13}\text{C}$ -Verschiebungen der Cyclopentadien-C-Atome und deren Ladungsdichten durchgeführt. Wie Tabelle 7 zeigt, ist dieser Vergleich problematisch. So weichen die nach verschiedenen Methoden (MINDO/3,<sup>14,17</sup> CNDO/2,<sup>3,17</sup> HMO<sup>1,19</sup>) berechneten Ladungsdichten zum Teil beträchtlich voneinander ab. Sogar die nach ein und derselben Methode (MINDO/3 bzw. CNDO/2) berechneten Werte



Tabelle 6. Vergleich <sup>13</sup>C-Verschiebungen der Cyclopropan-C-Atome in 6a-c mit Hammett-Konstanten  $\sigma_p$  der Substituenten in *p*-Stellung des Phenylrings an C-1

Verb.	$\sigma_p$	$\delta(C-1)$	$\delta(C-2)$	$\delta(C-3)$
6a	- 0,27	30,29	17,20	45,63
6b	- 0,17	30,72	17,18	45,62
6c	0,23	29,96	16,96	45,37

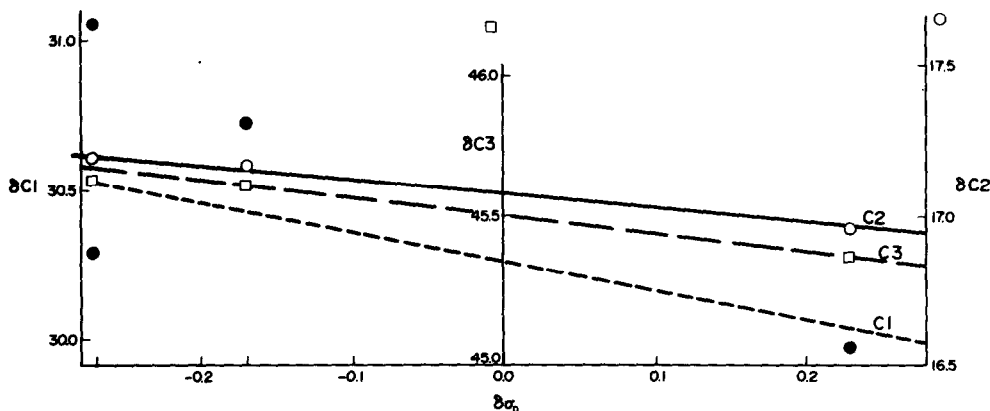
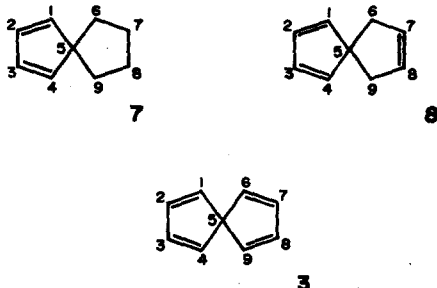


Abb. 4. Korrelationen  $\delta(^{13}\text{C})$ - $\delta_p$ -Werte von 6a-c.

weisen nicht unerhebliche Differenzen auf, wenn ihnen verschiedene Geometrien zugrunde gelegt werden wie die Beispiele des [1.2]-Spirens 2 und des [2.2]-Spirens 3 zeigen. Bei diesen unterschiedlichen Werten kann man auch nur eine qualitative Übereinstimmung mit den <sup>13</sup>C-Shifts erwarten.

Der Vergleich der  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von 2, 3 und 4 zeigt, dass bei allen Spirenen das Signal von C-1/C-4† bei höherem Feld liegt als das Signal von C-2/C-3. Für dieses C-Atom ergaben die semiempirischen Rechnungen auch die grössere Elektronendichte. Die Cyclopentadien-C-Resonanzen von 2 und 5 sind stark, von 4 von Cyclopentadien sowie von [2.2]-Spiren 3 nur geringfügig aufgespalten. 3 fällt besonders durch die starke Entschirmung aller C-Atome auf. Die berechneten Ladungsdichten ergeben allerdings keinen Hinweis auf eine gleichmässige Verteilung positiver Ladung. Auch Semmelhack<sup>20</sup> konnte diesen Tieffeldshift nur durch einen Vergleich mit den spirocyclen 7 und 8 eigen:



†Einheitliche Bezifferung nach Cyclopentadien.



‡Die Zuordnung bei 7 und 8 wurde allerdings in Analogie zur Zuordnung bei 5 vertauscht.

Er fand, dass die Resonanzen von C-1/C-4† um ca. 23 ppm, die von C-2/C-3 um ca. 6 ppm und die von C-5 um ca. 14 ppm zu tieferem Feld verschoben werden, wenn man 3 mit 7 und vergleicht.

#### UV- und Photoelektronenspektren

Bei dem [2.2]-Spiren 3 wurde ein bathochromer UV-Shift gefunden ( $\Delta\lambda = 22$  nm im Vergleich zu 7 und 8).<sup>20</sup> Das [1.2]-Spiren 2b zeigte einen hypsochromen UV-Shift von 16 nm (im Vergleich zu 5b).<sup>21</sup> Das Photoelektronenspektrum von 3 weist eine Absenkung des ersten Ionisierungspotentials im Vergleich zu 7 und 8 um ca. 0.26 eV auf.<sup>22</sup> Auch im PE-Spektrum von 2b ist das erste Ionisierungspotential um 0.33 eV im Vergleich zu seinem Dihydroderivat 5e gesenkt.<sup>14</sup>

#### Spirokonjugation in 2-4

Während bei 3 die gleichmässige Tieffeldlage aller C-Resonanzen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum, der bathochrome UV-Shift und die Senkung des ersten Ionisierungspotentials als Effekte der Spirokonjugation gedeutet wurden,<sup>20,22</sup> scheinen die Effekte der Spirokonjugation bei 2 nicht sehr ausgeprägt zu sein, obwohl der hypsochrome UV-Shift im Vergleich zu 5 als Beweis für die Spirokonjugation angesehen wurde.<sup>21</sup>

Die jüngsten MINDO/3-Berechnungen<sup>17</sup> sprechen auch nur noch für eine geringfügige Spirokonjugation in 2. Die Senkung des ersten Ionisierungspotentials soll grösstenteils auf Wechselwirkungen des Cyclopropan  $b_2(\pi)$ -Orbitals mit dem  $b_2(\sigma^*)$ -Orbital des Cyclopentadienrings beruhen.<sup>14</sup> Die Tatsache, dass die Spirokonjugation nur von geringer Bedeutung ist, könnte auch den Unterschied der <sup>13</sup>C-Verschiebungen der Cyclopentadien-C-Atome in 2 und die praktisch weitgehend ähnlichen  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von 5 erklären. Der nach MINDO/13<sup>14</sup> und CNDO/2 berechnete Ladungstransfer vom  $\pi(b_2)$  zum  $\sigma^*(b_2)$ -Orbital bewirkt eine Vergrös-

Tabelle 7. Vergleich  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen  $\delta(^{13}\text{C})$  und Ladungsdichten  $\rho$  bei Spiren 2-4 und Vergleichsverbindungen

Verbindung	C-Atom <sup>a</sup>	Gesamtladungsdichte $\rho_{\text{ges}}$		nach HMO	nach ext. Hückel	$\pi$ -Ladungsdichte $\rho_{\pi}$		$\delta(^{13}\text{C})$
		nach MINDO/3	nach CNDO/2			nach MINDO/3	nach CNDO/2	
Cyclopentadien	C-1/C-4	-0,055 <sup>b</sup>	-0,022 <sup>b</sup>			-0,026 <sup>b</sup>	-0,030 <sup>b</sup>	133,0 <sup>c</sup>
	C-2/C-3	+0,008	0,000			+0,006	-0,010	133,4
	C-5	+0,111	+0,011					42,2
Spiro[2.4]heptadien <u>5</u>	C-1/C-4	-0,037 <sup>d</sup> (-0,013) <sup>e</sup>						130,1 <sup>f</sup>
	C-2/C-3	-0,006 (+0,020)						140,0
	C-5	+0,047 (+0,032)						39,4
[1.2]-Spiren <u>2</u>	C-1/C-4	-0,077 <sup>b</sup> -0,059 <sup>d</sup>	-0,070 <sup>g</sup>	+0,019 <sup>h</sup>	-0,149 <sup>i</sup>	-0,034 <sup>b</sup>		129,1
	C-2/C-3	+0,004 (-0,004)	-0,014	+0,040	-0,094	-0,003		139,3
	C-5	+0,140 +0,080	+0,069		+0,214			47,6
[2.2]-Spiren <u>3</u>	C-1/C-4	-0,054 <sup>b</sup>	-0,012 <sup>b</sup> -0,035 <sup>g</sup>	+0,013 <sup>h</sup>		-0,026 <sup>b</sup>	-0,028 <sup>b</sup>	150,5 <sup>k</sup>
	C-2/C-3	0,000	-0,007 -0,008	-0,013		-0,002	-0,022	151,0
	C-5	+0,157	+0,069 +0,067					77,0
[2.3]-Spiren <u>4</u>	C-1/C-4			+0,038 <sup>h</sup>				131,0 <sup>l</sup>
	C-2/C-3			+0,036 <sup>h</sup>				135,0
	C-5							55,4



Anmerkungen a) Bezifferung einheitlich nach Cyclopentadien 5; b) nach l.c. 17)  
 c) nach l.c. 7); d) nach l.c. 14); e) MINDO/2-Werte nach l.c. 28); f) nach l.c. 8); g) nach l.c. 3);  
 h) nach l.c. 1); i) nach l.c. 19); k) nach l.c. 20); l)  $\delta(^{13}\text{C})$  für R=F.

serung der negativen Ladung an C-4/C-7 von 2 und führt damit zu der gemessenen Hochfeldverschiebung von C-4/C-7 im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum. Substituenten mit M-Effekten können diesen Ladungstransfer beeinflussen und führen so zu den beobachteten Effekten im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum. Analoge  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte für den Cyclopentadienteil von 5 lassen sich durch einen entsprechenden Ladungstransfer vom  $\sigma(\text{b}_2)$ -Orbital der C-H- $\sigma$ -Bindung des Dreirings in das  $\sigma^*(\text{b}_2)$ -Orbital des Fünfrings deuten.<sup>14</sup> Beim [2.3]-Spiren 4 scheinen die Effekte der Spirokonjugation etwas stärker zu sein. Die HMO-Rechnung weist nahezu identische Ladungsdichten auf, die durch nahe beieinander liegende  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte gestützt werden. So lässt sich zusammenfassend sagen, dass auch die <sup>13</sup>C-Verschiebungen die postulierten Auswirkungen der Spirokonjugation im Trend gut wiedergeben. Das [1.2]-Spiren 2 kann im Gegensatz zu [2.2]-Spiren 3 wohl nicht mehr als Musterbeispiel für die Spirokonjugation angesehen werden, da andere Wechselwirkungen die möglichen Effekte der Spirokonjugation überspielen. Das [2.3]-Spiren 4 scheint in Bezug auf seine spektroskopischen Eigenschaften zwischen 2 und 3 zu stehen.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Proben wurden nach l.c.<sup>14,21,23,24,25-27</sup> dargestellt. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker HX-90- bzw. Bruker WH 90-NMR-Spektrometer bei 22,628 MHz mit Hilfe der PFT-Technik (Datenspeicher 16 K/8 K bzw. 8 K/4 K) gemessen. CFCl<sub>3</sub> bzw. CDCl<sub>3</sub> dienten als heteronukleare interne Locksubstanzen (Fluor- bzw. Deuteriumlock). TMS wurde als interner Standard (5%) genommen. Die Anzahl der Pulse betrug bei Breitbandentkopplung (10 W) je nach Konzentration der Probe 1000–10.000, bei den off-resonance entkoppelten (5 W) das Doppelte und bei den unentkoppelten Spektren ca. 70.000. Ein Pulseinkel von ca. 30° wurde für alle Messungen gewählt.

Die Messungen wurden—soweit nicht anders angegeben—von 15–30-proz. Lösungen in CDCl<sub>3</sub> in 10 mm NMR-Röhrchen bei Raumtemp. (298 K) gemacht. Die Zuordnung der Signale erfolgte teilweise nach der Aufspaltung im off-resonance-entkoppelten Spektrum (Offset Frequenz 1000 Hz relativ zu Benzol), teilweise wurden auch vollständig unentkoppelte Spektren aufgenommen. Auch die relativen Intensitäten dienten zur Identifizierung ebenso wie Vergleichsspektren bekannter Verbindungen.

**Danksagungen**—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die finanzielle

Unterstützung dieser Arbeit gedankt. M. Kausch dankt den Freunden der Universität des Saarlandes für ein Stipendium.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>H. E. Simmons und T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5208 (1967).
- <sup>2</sup>R. Hoffmann, A. Imamura und G. D. Zeiss, *Ibid.* **89**, 5215 (1967).
- <sup>3</sup>A. Tajiri und T. Nakajima, *Tetrahedron* **27**, 6089 (1971).
- <sup>4</sup>M. Karplus und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **38**, 2803 (1963).
- <sup>5</sup>H. Günther, H. Schmickler und G. Jikeli, *J. Magn. Res.* **11**, 344 (1973).
- <sup>6</sup>J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*. Academic Press, New York (1972).
- <sup>7</sup>Y. K. Grishin, N. M. Sergeev und Y. A. Ustynyuk, *Org. Magn. Res.* **4**, 377 (1972).
- <sup>8</sup>Y. K. Grishin, Y. N. Luzikow und N. M. Sergeev, unveröffentl. Ergebnisse, zit. nach: *Progress in NMR Spectroscopy*, Vol. 9, Pergamon Press, Oxford (1975).
- <sup>9</sup>J. P. Monti, R. Faure und E. J. Vincent, *Org. Magn. Res.* **7**, 637 (1975).
- <sup>10</sup>H. Günther und H. Seel, *Ibid.* **8**, 299 (1976).
- <sup>11</sup>M. J. Loots, L. R. Weingarten und R. H. Levin, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4571 (1976).
- <sup>12</sup>H. P. Figeys, P. Geerlings, P. Raeymaekers, G. van Lommen und N. Defay, *Tetrahedron* **31**, 1731 (1975).
- <sup>13</sup>W. M. Stigliani, V. W. Laurie und J. C. Li, *J. Chem. Phys.* **62**, 1890 (1975).
- <sup>14</sup>B. Bischof, R. Gleiter, H. Dürr, B. Ruge und P. Herbst, *Chem. Ber.* **109**, 1412 (1976); s.a. H. Dürr und R. Gleiter, *Angew. Chem.* **90**, 591 (1978); *Int. Ed.* **17**, 559 (1978).
- <sup>15</sup>H. Dürr, A. C. Ranade und I. Halberstadt, *Tetrahedron Letters* **3041** (1947); <sup>16</sup>H. Dürr und E. Carstensen-Oeser, unveröffentl. Ergebnisse.
- <sup>17</sup>J. F. Chiang und C. F. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2885 (1973).
- <sup>18</sup>M. D. Gordon, T. Fukunaga und H. E. Simmons, *Ibid.* **98**, 8401 (1976); <sup>19</sup>J. Kao und L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 760 (1978).
- <sup>20</sup>F. Werndorff, Diplomarbeit, Saarbrücken (1973).
- <sup>21</sup>R. Gleiter und P. Bischof, Privatmitteilung.
- <sup>22</sup>M. F. Semmelhack, J. S. Foos und S. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7325 (1973).
- <sup>23</sup>H. Dürr, B. Ruge und H. Schmitz, *Angew. Chem.* **85**, 616 (1973).
- <sup>24</sup>C. Batich, E. Heilbronner, E. Rommel, M. F. Semmelhack und J. S. Foos, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7662 (1974).
- <sup>25</sup>B. Ruge, Dissertation, Universität Saarbrücken (1974).
- <sup>26</sup>H. Dürr und L. Schrader, *Chem. Ber.* **103**, 1334 (1970).
- <sup>27</sup>H. Dürr, L. Schrader und H. Seidl, *Ibid.* **104**, 391 (1971).
- <sup>28</sup>H. Dürr und B. Ruge, *Angew. Chem.* **84**, 215 (1972).
- <sup>29</sup>H. Dürr, B. Ruge und B. Weiss, *Liebigs Ann. Chem.* **1150** (1974).
- <sup>30</sup>W. W. Schoeller und J. Dahm, *Tetrahedron* **29**, 3237 (1973).