

Heinz Dürr und Gerd Scheppers *)

Photochemie kleiner Ringe, II^{1,2)}

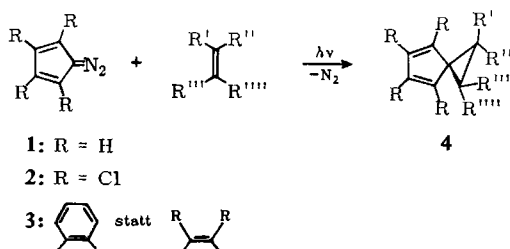
Reaktion des photochemisch erzeugten Carbens 1.2.3.4-Tetra- phenyl-5-carbena-cyclopentadien-(1.3) mit Olefinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 10. März 1967)

Das aus 5-Diazo-1.2.3.4-tetraphenyl-cyclopentadien-(1.3) (**5**) photochemisch erzeugte Carben **6** (1.2.3.4-Tetraphenyl-5-carbena-cyclopentadien-(1.3)) lagerte sich an offenkettige Olefine nahezu ausschließlich unter Ausbildung der entsprechenden Cyclopropanverbindungen **8a—d** an. Bei den Cycloolefinen nahm mit steigender Ringgröße die Einschlebung auf Kosten der Additionsreaktion zu. Die Strukturen der Umsetzungsprodukte wurden vorwiegend durch IR- und NMR-Spektroskopie ermittelt. Thermolyse und Hydrierung der Produkte bestätigten die spektroskopischen Ergebnisse.

Cyclocarbene, die nicht intramolekular abreagieren können, stabilisieren sich in Gegenwart von ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch Cyclopropanierungs- bzw. Cyclopropanierungs- und Einschlebungreaktionen^{3,4)}. So entstehen aus Diazocyclopentadien (**1**), Tetrachlordiazocyclopentadien (**2**) und Diazofluoren (**3**) und Olefinen die entsprechenden Spiro[2.4]heptadiene (**4**)⁵⁻⁹⁾:



*) Diplomarb. G. Scheppers, Univ. Saarbrücken 1966, ergänzt durch weitere Versuche.

1) I. Mitteil.: H. Dürr, Tetrahedron Letters [London] 1967, 1649.

2) H. Dürr, Tetrahedron Letters [London] 1966, 5829.

3) W. Kirmse, Angew. Chem. 71, 537 (1959); 73, 161 (1961).

4) W. Kirmse, Carbene Chemistry, Academic Press, New York 1964.

5) W. Kirmse, L. Horner und H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 614, 19 (1958).

6) W. v. E. Doering und M. Jones jr., Tetrahedron Letters [London] 1963, 791.

7) M. Jones und R. Rettig, J. Amer. chem. Soc. 87, 4013 (1965).

8) R. Moss, Chem. Commun. 1965, 622.

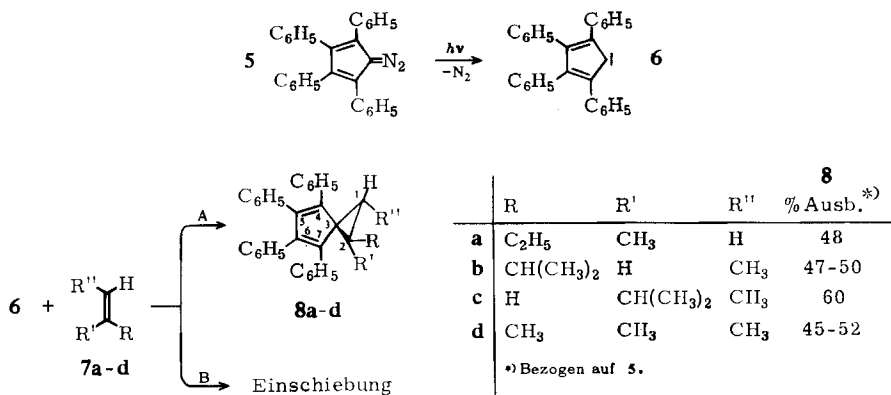
9) E. T. McBea, J. A. Bosoms und C. J. Morton, J. org. Chemistry 31, 768 (1966).

Aufgrund dieser Befunde schien eine Untersuchung des 1.2.3.4-Tetraphenyl-5-carbena-cyclopentadiens-(1.3) (**6**) besonders interessant, weil bei **6** sowohl Additions- als auch Insertionsreaktionen (vgl. Reaktionen von **1** und **2**) erschwert sein sollten (S. 3241). 5-Diazo-1.2.3.4-tetraphenyl-cyclopentadien-(1.3) (**5**)¹⁰⁻¹², das Ausgangsprodukt zur Herstellung von **6**, läßt sich in guter Ausbeute und hoher Reinheit aus dem 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopentadien-(1.3) durch Diazogruppenübertragung mit *p*-Toluolsulfonsäure-azid nach *Regitz*¹⁰ darstellen, wobei man in Acetonitril in Gegenwart von Triäthylamin als Base arbeitet. Diese Synthese wurde daher zur Darstellung von **5** gewählt.

1. Umsetzung des Carbens **6** (1.2.3.4-Tetraphenyl-5-carbena-cyclopentadien-(1.3)) mit offenkettigen Olefinen

Die Lösung von **5** in den Olefinen **7a–d** wurde bei Raumtemperatur mit UV-Licht der Wellenlänge $>280\text{ m}\mu$ unter Reinstickstoff bestrahlt (Bildung kleiner N_2 -Gasbläschen). Der Endpunkt der Reaktion sowie die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches wurden mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie bestimmt. Die Abtrennung der Umsetzungsprodukte von den stets in beträchtlicher Menge entstehenden Polymeren gelang durch Chromatographie an Kieselgel.

Das durch Photolyse entstehende Carben **6** addierte sich an die Olefine **7a–d** gemäß dem folgenden Schema:



Wie bereits erwähnt, sind (bei den Photolysetemperaturen von $15-20^\circ$) prinzipiell zwei Reaktionsweisen zu erwarten, nämlich Addition (Weg A) oder Einschiebung (Weg B) in das Olefin.

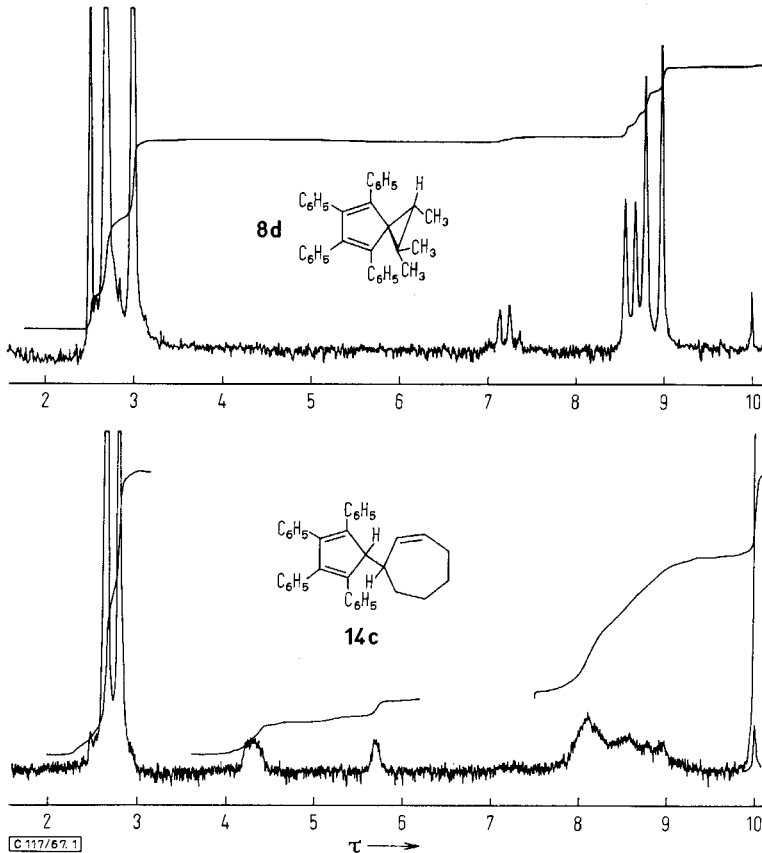
Die Versuchsergebnisse zeigten nun, daß bei der Reaktion von **6** mit **7a–d** (**7a**: 2-Methyl-buten-(1), **7b**: *trans*-, **7c**: *cis*-4-Methyl-penten-(2), **7d**: 2-Methyl-buten-(2)) nahezu ausschließlich Weg A das Reaktionsgeschehen bestimmt. Auch eine sorgfältige Aufarbeitung ergab nur Ausbeuten von 45–60% **8a–d**; der Rest des Reaktionsgemisches war polymeres Material. Lediglich das NMR-Spektrum des rohen,

¹⁰) M. *Regitz* und A. *Liedhegner*, *Tetrahedron* [London] **23**, 2701 (1967).

¹¹) F. *Klages* und K. *Bott*, *Chem. Ber.* **97**, 738 (1964).

¹²) D. *Lloyd* und F. I. *Wasson*, *J. chem. Soc.* [London] **1966**, 408.

d.h. direkt bei der Chromatographie anfallenden Produktes **8b** zeigte Spuren einer Insertionsverbindung, deren Isolierung nicht gelang.



NMR-Spektren von 1.2.2-Trimethyl-4.5.6.7-tetraphenylspiro[2.4]heptadien-(4.6) (**8d**) und 5-[Cyclohepten-(2)-yl]-1.2.3.4-tetraphenylcyclopentadien-(1.3) (**14c**) in CDCl_3


Die Strukturzuordnung wurde vor allem mit Hilfe der IR- und NMR-Spektren geführt. In der Abbild. ist ein für Additionsprodukte charakteristisches NMR-Spektrum wiedergegeben (**8d**)¹³⁾. Die NMR-Daten von **8a**–**d** sind in einer Tabelle zusammengefaßt.

Es wurde vergebens versucht, ein Pikrat von **8a** herzustellen. Die „propellerartige“ Anordnung der Phenylkerne scheint die Bildung eines derartigen Komplexes zu verhindern.

Zur weiteren Struktursicherung wurden **8a** und **8d** der Thermolyse unterworfen. **8a** wurde 20 Min. unter Reinstickstoff auf 170–175° erhitzt, wobei sich eine rote

¹³⁾ Die beiden stark ausgeprägten Signale der Phenylprotonen zeigen bei den Cyclopropanderivaten einen Abstand von 0.23–0.30 ppm, bei den Einschleifungsverbindungen dagegen von etwa 0.12 ppm.

NMR-Spektren der Verbindungen **8a–8d**, **14b**, **14c** und **15a–15c** in CDCl_3 (τ -Werte, in Klammern Kopplungskonstanten in Hz und Multiplizitäten^{a)})

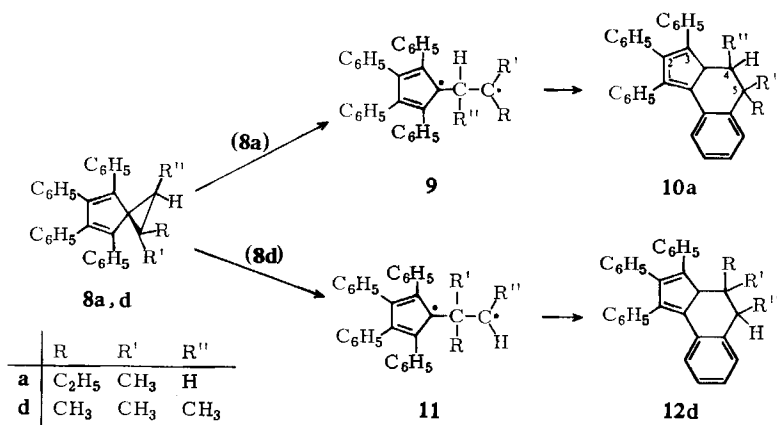
	8a	8b	8c	8d	14b	14c	15a	15b	15c
CH_3-	9.11 (s)	9.15 (5; d)	9.22 (5.8; d)	8.98 (s)					
CH_3-	9.4–8.6 ^{b)} (m)	9.08 (8; d)	{ 8.91 (5.4; d) 8.82 (6.2; d)	{ 8.80 (s) 8.64 (7; d)					
$-\text{CH}_2-$					8.9–8.0 (m)	9.3–7.6 (m)	8.8–7.7 (m)	9.7–8.8 (m)	9.4–7.8 (m)
$-\text{CH}_2-$	7.70 (s)						7.42 ^{b)}	8.2–7.6 ^{b)}	
Cyclopropan-H									
>CH-		8.0–7.2 ^{b)}	8.4–7.6 ^{b)}	7.20 (7; q)					
			5.96 ^{c)}		5.62 (7; d)	5.70			
$=\text{CH-}$			5.23; 5.03 ^{c)}		4.53	4.33			
C_6H_5-	2.92	3.04	3.03	2.98	2.81	2.81	3.00	2.91	3.10
C_6H_5-	2.68	2.74	2.73	2.68	2.68	2.67	2.70	2.60	2.79

a) s = Singulett, d = Dublett, q = Quartett, m = Multipllett. b) $-\text{CH}_2-$ bzw. >CH- und Cyclopropanprotonen. c) Nur im Rohprodukt.

Schmelze bildete. Als Hauptprodukt konnte 5-Methyl-5-äthyl-1.2.3-triphenyl-4.5-dihydro-3a*H*-benz[e]inden (**10a**) durch sorgfältige Chromatographie an Kieselgel mit 40% Ausbeute isoliert werden. Die restlichen Anteile bestanden aus öligen oder polymeren Produkten, die nicht näher charakterisiert werden konnten. Das NMR-Spektrum von **10a** spricht für die angegebene Struktur, vor allem die Protonen an C-4, die als Dublett ($J = 2$ Hz) bei 7.50 ppm auftreten und das bei 4.95 ppm liegende Triplett ($J = 2$ Hz), das dem Proton an C-3a zukommt.

Analog erhielten wir aus **8d** hellgelbe Kristalle von 4.4.5-Trimethyl-1.2.3-triphenyl-4.5-dihydro-3a*H*-benz[e]inden (**12d**) (Ausb. 40%). Der Rest des Reaktionsgemisches bestand auch hier wieder aus nicht näher charakterisierbaren polymeren Produkten. Das NMR-Spektrum macht die angegebene Struktur von **12d** wahrscheinlich: so tritt bei 7.49 ppm ($J = 7$ Hz) das Quartett des Methinprotons an C-5 auf, während das 3a-Proton ein Singulett bei 4.84 ppm hervorruft.

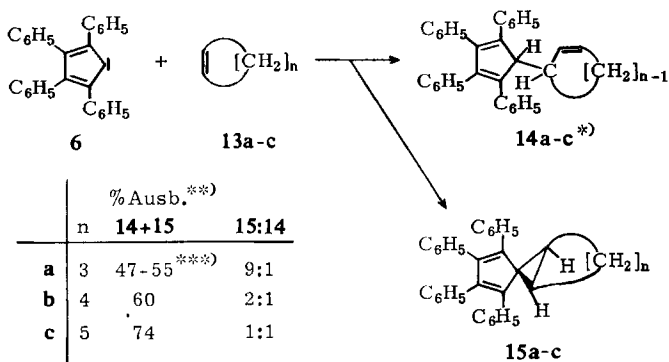
Der Mechanismus dieser Reaktion dürfte folgendermaßen zu formulieren sein: bei **8a** ist ein Aufbrechen der Cyclopropanbindungen in der Weise bevorzugt, daß das Diradikal **9** entsteht, welches als *t*-Radikal stabiler als das *s*-Diradikal **11** sein sollte. Ein radikalischer Angriff auf einen benachbarten Phenylkern und anschließende Protonenwanderung würden dann zu **10** führen. Die thermische Isomerisierung von **8d** dürfte jedoch über das Diradikal **11** verlaufen sein. **11** würde dann entsprechend der Reaktionsfolge $9 \rightarrow 10$ zu **12** führen. Eine weitere Reaktionsfolge, wie sie bei der thermischen Umlagerung von 4.5.6.7-Tetrachlor-1.1.2-trimethyl-spiro[2.4]heptadien-(4.6) zum 6-Methyl-6-isopropyl-fulven-Derivat¹⁴⁾ gefunden wurde, konnte bei **8a** und **8d** nicht beobachtet werden.



2. Umsetzungen des Carbens **6** mit Cycloolefinen

Als weitere Reaktionspartner von **6** wurden Cycloolefine gewählt. Die Photolyse wurde unter analogen Bedingungen, wie oben beschrieben, vorgenommen. Für den Reaktionsverlauf ergeben sich hier folgende Möglichkeiten:

¹⁴⁾ R. A. Moss, J. org. Chemistry **31**, 3296 (1966).



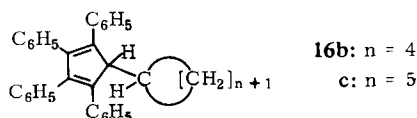
*) Die genaue Position der Einschlebung wurde nicht näher bestimmt.

**) Bezogen auf 5.

***) Das Insertionsprodukt konnte nicht rein erhalten werden, sondern lediglich im NMR-Spektrum des Rohproduktes nachgewiesen werden.

Die Strukturzuordnung der aus Cyclopenten (13a), Cyclohexen (13b) und Cyclohepten (13c) mit 6 entstehenden Produkte 14a–c und 15a–c gründet sich auch hier weitgehend auf die spektroskopischen Resultate. Die NMR-Daten sind in Tab. S. 3239, zusammengefaßt. In der Abbild. ist ein für Einschlebungreaktionen typisches NMR-Spektrum von 14c¹³⁾ wiedergegeben.

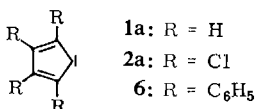
Die Verbindungen 14b und c wurden zur weiteren Strukturverhärtung katalytisch hydriert. Dabei sollte nur die im Cycloalkenring befindliche Doppelbindung abgesättigt werden. Die Wasserstoffaufnahme von 14b und 14c (PtO₂ in Essigester) entsprach auch tatsächlich einer Doppelbindung. Von den entstandenen Cycloalkylcyclopentadienen 16b und 16c konnte 16b auch durch Photolyse von 5 in Cyclohexan erhalten werden (Ausb. 76%, IR-Spektrum und Mischprobe).



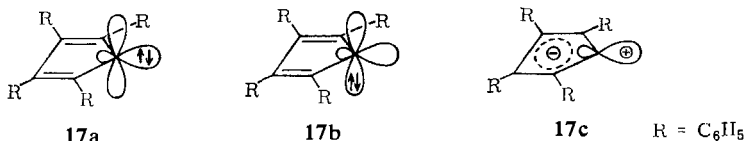
3. Diskussion der Ergebnisse

Die Reaktionen von 5 mit den entsprechenden Olefinen (7a–d und 13a–c) könnten im Prinzip auch ohne Beteiligung einer Carbenzwischenstufe erklärt werden. Als Alternative wäre eine intermediäre Pyrazolinbildung in Erwägung zu ziehen, die aber durch die Delokalisierung (s. u.) der negativen Ladung im Cyclopentadienring in 5 recht unwahrscheinlich wird. Als Hinweis für 6 als diskrete Zwischenstufe kann jedoch die C–H-Einschiebungsreaktion mit Cyclohexan gewertet werden, bei der eine Pyrazolinzwischenstufe unmöglich ist; lediglich ein Carben kann diese Reaktion erklären^{8,9,14)}. Bei der Umsetzung von 6 mit offenkettigen Olefinen (7a–d) entstanden kaum Einschlebungprodukte. Mit den cyclischen Olefinen (13a–c) wurde jedoch neben Addition auch Insertion beobachtet. Das Additions-/Einschiebungsverhältnis betrug bei der Photolyse von 5 in 13a bzw. 13b bzw. 13c: 9 bzw. 2 bzw. 1 oder, korrigiert für alle C–H-Bindungen, 72 bzw. 20 bzw. 12. Die Einschlebungreaktion nimmt also in der Reihe 13a–c stetig zu.

Vergleicht man die Ausbeuten an Spiroverbindungen (Additionsprodukt) bei der Photolyse von **1**, **5** und **2** in 2-Methyl-buten-(2) bzw. Cyclohexen, so stellt man eine Zunahme des Additionsprodukts in der Carben-Reihe $1a < 6 < 2a$ fest. Dies dürfte unseres Erachtens folgende Gründe haben: **6** wird 1. durch einen wenn auch schwachen $-I$ -Effekt¹⁵⁾, 2. durch einen, infolge der Verdrillung der Phenylkerne geringen, mesomeren Effekt¹⁶⁾ stabilisiert, während 3. die große Raumbeanspruchung der Phenylkerne bereits eine beträchtliche sterische Hinderung gegenüber dem Reaktionspartner mit sich bringen dürfte. In **2a** sollte durch einen starken $-I$ -Effekt und den abgeschwächten mesomeren Effekt¹⁶⁾ der Cl-Atome das Carbenelektronenpaar am stärksten delokalisiert sein, weshalb **2a** auch das stabilste Carben dieser Reihe sein dürfte.



Prinzipiell kann **6** über eine Triplett- oder eine Singulett-Zwischenstufe die Produkte **8a–d** und **14b, c** und **15a–c** ergeben. *trans*-**7b** und *cis*-**7c** wurden jedoch weitgehend stereospezifisch an **6** addiert (die NMR-Spektren von **8b** und **8c** enthalten keine identischen Methylsignale). Dies stützt die Annahme, daß **6** im Singulett-Zustand reagiert, wenn die hier angeführten Argumente auch nicht als strenger Beweis für eine Singulett-Zwischenstufe gewertet werden dürfen (vgl.^{3,4,6,17)}). Die stereospezifische Addition von **6** an **7b** und **7c** steht in Übereinstimmung mit dem Befund bei **1a**, das ebenfalls Singulett-Charakter besitzt, während bei dem aus **2** entstehenden Carben **2a** ein geringer Triplett-Anteil diskutiert wurde⁹⁾.



Der elektronische Zustand der Zwischenstufe **6** dürfte durch die Formeln **17b** und **17c** am besten wiedergegeben werden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. B. Eistert für sein Interesse und die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit aus Institutsmitteln, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe, Herrn Dr. H. G. Hahn und Herrn J. Müller für die Aufnahme der IR-Spektren und Herrn K. Schäfer für die Elementaranalysen nach der Ultramikroschnellmethode¹⁸⁾.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät Beckman IR-4, die NMR-Spektren mit dem Gerät der Varian Associates vom Typ A 60 aufgenommen. Die stets 15proz. Lösungen in CDCl₃ enthielten Tetramethylsilan (TMS) als inneren Standard. Die Elementaranalysen wurden nach der Ultramikroschnellmethode von Walisch¹⁸⁾ ausgeführt. Die Dünnschichtchromatogramme

¹⁵⁾ R. W. Taft jr. und I. C. Lewis, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2436 (1958).

¹⁶⁾ H. H. Jaffé und M. Orchin, Theory and Application of UV-Spectroscopy, S. 390, John Wiley and Sons, Inc., New York 1962; M. A. Ogliaruso et al., Chem. Rev. **56**, 261 (1965).

¹⁷⁾ P. S. Skell und R. W. Woodworth, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4496 (1956).

¹⁸⁾ W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

wurden auf 250 μ m dicken Schichten von Kieselgel GF₂₅₄ nach E. Stahl mit Benzol/Petroläther (60–90°) (20 : 80) entwickelt. Für die Photolysen verwandten wir eines der üblichen Bestrahlungsgefäße nach *Schenck*¹⁹⁾. Vor Reaktionsbeginn wurde stets mit Reinstickstoff (10–15 Min.) gespült und die Bestrahlung selbst ebenfalls unter Reinstickstoff vorgenommen.

2-Methyl-2-äthyl-4.5.6.7-tetraphenyl-spiro[2.4]heptadien-(4.6) (**8a**): 2.00 g (5.20 mMol) *5-Diazo-1.2.3.4-tetraphenyl-cyclopentadien-(1.3)* (**5**) wurden bei Raumtemp. in 200 ccm (1.35 Mol) *2-Methyl-buten-(1)* (**7a**) gelöst und unter Rühren 45 Min. in N₂-Atmosphäre mit einem Philips HPK 125 W-Hochdruckbrenner bestrahlt. Nach Rückgewinnung des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der nichtflüchtige, ölige Rückstand chromatographiert (140 \times 1.5 cm-Säule, Kieselgel 0.3–0.5 mm, aufgeschlämmt in Petroläther 60–90°). Eluiert wurde mit 2–3 l 5% Benzol/95% Petroläther, 1–2 l 10% Benzol/90% Petroläther und 1 l 15% Benzol/85% Petroläther.

Die 100-ccm-Fractionen wurden dünn-schichtchromatographisch untersucht. Auf einige Fractionen mit öligem Anteil folgte als Hauptprodukt das farblose **8a**. Ein weiterer polymerer Anteil verblieb auf der Säule. Die Lösung des rohen **8a** in Benzol versetzte man mit dem 2–4fachen Vol. Methanol. Nach kurzer Zeit begann die Verbindung auszukristallisieren. Schmp. 160°, Ausb. 1.10 g (48%).

C₃₄H₃₀ (438.5) Ber. C 93.11 H 6.89 Gef. C 93.2 H 6.96

IR (KBr): Aromat. Ring 1620 (s), 1495 (s), 1450 (s), 775 (s), 696 (s); Cyclopropanring 3050 (s), 3030 (s); Cyclopropangerüstschwingungen 1008 (m), 1034/cm (m)²⁰⁾.

trans-1-Methyl-2-isopropyl-4.5.6.7-tetraphenyl-spiro[2.4]heptadien-(4.6) (**8b**): 1.00 g (2.60 mMol) **5** wurden in 50 ccm (0.32 Mol) *trans-4-Methyl-penten-(2)* (**7b**) 60 Min. mit einer Hanau Q 81 W-Hochdrucklampe bestrahlt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (10% Benzol/90% Petroläther 60–90°). Ausb. 0.55–0.60 g **8b** (47–50%). Aus Benzol/Methanol Schmp. 197–198°.

C₃₅H₃₂ (452.6) Ber. C 92.87 H 7.13 Gef. C 92.7 H 7.29

IR (KBr): C–H-Schwingung 3030 (m), 3050 (m) (im Cyclopropanring); Cyclopropangerüstschwingung 1000 (m), 1030/cm (m).

cis-1-Methyl-2-isopropyl-4.5.6.7-tetraphenyl-spiro[2.4]heptadien-(4.6) (**8c**): Wie voranstehend wurden 1.00 g (2.60 mMol) **5** in 50 ccm (0.32 Mol) *cis-4-Methyl-penten-(2)* (**7c**) bestrahlt und aufgearbeitet. Es resultierte ein Gemisch aus Cyclopropanierungsprodukt **8c** und Einschleppungsverbindung **9c**. Rohausb. 0.70 g (60%). Das Gemisch schmolz bei 70–78°.

C₃₅H₃₂ (452.6) Ber. C 92.87 H 7.13 Gef. C 92.9 H 7.07

IR (KBr): Fast vollkommen übereinstimmende Banden mit **8b**.

1.2.2-Trimethyl-4.5.6.7-tetraphenyl-spiro[2.4]heptadien-(4.6) (**8d**): 2.00 g (5.20 mMol) **5** wurden in 200 ccm (1.85 Mol) *2-Methyl-buten-(2)* (**7d**) wie oben bestrahlt und aufgearbeitet. Als Hauptprodukt wurde **8d** als farblose Substanz isoliert, aus Benzol/Methanol Schmp. 166–167°. Ausb. 1.00–1.20 g (45–52%).

C₃₄H₃₀ (438.5) Ber. C 93.11 H 6.89 Gef. C 93.1 H 6.81

IR (KBr): Gerüstschwingung des Cyclopropanrings 1042 (m), 1013/cm (m).

¹⁹⁾ G. O. *Schenck*, Präparative organische Photochemie, 1. Aufl., S. 210, Springer Verlag, Berlin 1958.

²⁰⁾ In Klammern Intensitäten: s = strong, m = medium und w = weak.

5-Methyl-5-äthyl-1.2.3-triphenyl-4.5-dihydro-3aH-benz[e]inden (10a): 1.00 g (2.28 mMol) **8a** wurden in einem kleinen Kolben, durch den N₂ geleitet wurde, 20 Min. auf 170–175° erhitzt. Es bildete sich eine rote Schmelze, die nach Abkühlen an Kieselgel chromatographiert wurde. Nach Eluieren mit 20% Benzol/80% Petroläther (60–90°) konnten 0.40 g (40%) gelbes **10a** isoliert werden. Aus Äthanol hellgelbe Kristalle vom Schmp. 115–116°.

C₃₄H₃₀ (438.5) Ber. C 93.11 H 6.89 Gef. C 92.7 H 6.92

NMR: $\tau = 9.22$ t ($J = 7$ Hz, 3 H); 8.70 s (3H); 8.35 q (7 Hz, 2H); 7.50 d (2 Hz, 2H an C-4); 4.95 t (2 Hz, 1H an C-3a); 3.0–2.5 m (19H).

IR (KBr): Aromat. Ring s. oben; CH₃ 2960 (m), 2865 (m); CH₂ 2925 (m), 2860 (m), 1460 (m); C–H 3020/cm (m).

4.4.5-Trimethyl-1.2.3-triphenyl-4.5-dihydro-3aH-benz[e]inden (12d): Wie vorstehend beschrieben, wurden 1.00 g (2.28 mMol) **8d** umgesetzt. Ausb. 0.40 g (40%), aus Äthanol hellgelbe Kristalle, Schmp. 193–194°.

C₃₄H₃₀ (438.5) Ber. C 93.11 H 6.89 Gef. C 93.1 H 6.95

NMR: $\tau = 9.30$ d ($J = 7$ Hz, 3 H); 8.66 s (3 H); 8.58 s (3 H); 7.49 q (7 Hz, 1 H an C-5); 4.84 s (1 H an C-3a); 3.1–2.5 m (19 H).

IR (KBr): Aromat. Ring s. oben; CH₃ 2960 (m), 2870 (m); geminale CH₃-Deformationsschwingung 1172 (m), 1160 (m); C–H 3030 (m), 2900 (m), 1340/cm (m).

2'.3'.4'.5'-Tetraphenyl-bicyclo[3.1.0]hexan-6-spiro-1'-cyclopentadien-(2'.4') (**15a**): 1.50 g **5** (3.90 mMol) wurden in 200 ccm (2.28 Mol) *Cyclopenten* (**13a**) wie oben bestrahlt und aufgearbeitet. Dabei wurden 0.80–1.00 g (47–55%) farbloses **15a** erhalten, aus Benzol/Methanol Schmp. 194–196°. Das Verhältnis von **14a** und **15a** = 1 : 9 wurde mit Hilfe der Integrationswerte des NMR-Spektrums des Rohprodukts erhalten.

C₃₄H₂₈ (436.5) Ber. C 93.53 H 6.47 Gef. C 93.5 H 6.43

IR (KBr): C–H im Cyclopropanring 3010 (s); Cyclopropangerüstschwingung 1003 (m), 1040/cm (m).

Photolyse von 5 in Cyclohexen (13b): 2.00 g (5.20 mMol) **5** wurden in 200 ccm (1.97 Mol) **13b** wie bei der Darstellung von **8a** belichtet und chromatographiert. Nach der Elution konnte aus den ersten Fraktionen 0.30 g *5-[Cyclohexen-(2)-yl]-1.2.3.4-tetraphenyl-cyclopentadien-(1.3)* (**14b**) isoliert werden. Die nächsten 5 Fraktionen enthielten insgesamt 0.40 g der nicht getrennten Isomeren **14b** und **15b**. Die darauffolgenden Fraktionen bestanden nach dem Eindampfen aus 0.70 g reinem *2'.3'.4'.5'-Tetraphenyl-bicyclo[4.1.0]heptan-7-spiro-1'-cyclopentadien-(2'.4')* (**15b**). Gesamtausb. an beiden Isomeren 60%. Das Verhältnis von **14b** zu **15b** wurde anhand eines NMR-Spektrums des ungetrennten Isomerengemisches mit Hilfe der Integrationswerte erhalten. Demnach entfielen auf **15b** 65% und auf **14b** 35%. Nach Umkristallisieren aus Benzol/Methanol zeigte **14b** den Schmp. 169–170°.

C₃₅H₃₀ (450.5) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 92.9 H 6.74

IR (KBr): =C–H 3030 (s); *cis*-Doppelbindung 1670/cm (w).

Umkristallisieren des rohen **15b** aus Methanol/Benzol lieferte eine Verbindung vom Schmp. 189–190°.

C₃₅H₃₀ (450.5) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 93.0 H 6.66

IR (KBr): Ringschwingung des Cyclopropanrings 1005 (m), 1040/cm (m).

Photolyse von 5 in Cyclohepten (13c): 2.00 g (5.20 mMol) **5** wurden in 200 ccm (1.69 Mol) **13c**, wie oben beschrieben, bestrahlt und aufgearbeitet. Bei der Elution wurde ein Gemisch

farbloser Produkte erhalten, das durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol/Methanol in zwei Komponenten zerlegt werden konnte. Zuerst kristallisierte 2'.3'.4'.5'-Tetraphenylbicyclo[5.1.0]octan-8-spiro-1'-cyclopentadien-(2'.4') (**15c**) vom Schmp. 222–223° aus (mehrmals umkristallisiert aus Benzol/Methanol).

$C_{36}H_{32}$ (464.6) Ber. C 93.06 H 6.94 Gef. C 92.9 H 6.97

IR (KBr): Ringschwingung des Cyclopropan 1008 (m), 1035/cm (m).

Aus den Mutterlaugen wurde 5-[Cyclohepten-(2)-yl]-1.2.3.4-tetraphenyl-cyclopentadien-(1.3) (**14c**) erhalten, das nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol/Methanol den Schmp. 164–165° besaß.

$C_{36}H_{32}$ (464.6) Ber. C 93.06 H 6.94 Gef. C 93.0 H 7.10

IR (KBr): =C–H 3030 (m); *cis*-Doppelbindung 1670/cm (w).

Das Verhältnis von **14c** und **15c** wurde wieder mit Hilfe der NMR-Integration ermittelt. Demnach bestand das Gemisch aus 40–50% **14c** und 60–50% **15c**.

5-Cyclohexyl-1.2.3.4-tetraphenyl-cyclopentadien-(1.3) (**16b**)

a) *Durch Hydrierung von 14b*: In einer Mikrohydrierapparatur wurden 38.0 bzw. 45.8 mg **14b** bei Raumtemp. hydriert (Katalysator PtO_2 , Lösungsmittel Essigester). Dabei wurden 79 bzw. 92% der ber. Menge H_2 für eine Doppelbindung aufgenommen. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Solvens gab der Rückstand aus Benzol/Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 175–176°.

IR (KBr): –CH₂– 2925 (m), 2840 (m); C–H 3030/cm (m).

b) *Durch Photolyse von 5 in Cyclohexan*: 1.00 g (2.60 mMol) **5** wurden in 200 ccm (1.85 Mol) Cyclohexan, wie oben beschrieben, bestrahlt und aufgearbeitet. Ausb. 0.90 g (76%) **16b** vom Schmp. 177–178°. IR-Spektrum mit dem des nach a) erhaltenen Produktes übereinstimmend.

$C_{35}H_{32}$ (452.6) Ber. C 92.87 H 7.13 Gef. C 92.9 H 7.19

NMR: τ = 9.4–8.0 (11 H); 5.70 (1 H); 2.8–2.7 (20 H).

5-Cycloheptyl-1.2.3.4-tetraphenyl-cyclopentadien-(1.3) (**16c**): Wie oben beschrieben, durch Hydrierung von 40.9 bzw. 41.4 mg **14c**. Dabei wurden 80% bzw. 98% der ber. Menge H_2 aufgenommen (bezogen auf eine Doppelbindung). Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde vom Solvens befreit und aus Benzol/Methanol umkristallisiert. Watteartige Nadeln vom Schmp. 181–182°.

$C_{36}H_{34}$ (466.6) Ber. C 92.66 H 7.34 Gef. C 92.4 H 7.50

[117/67]