

Heinz Dürr und Lutz Schrader

Photochemie kleiner Ringe, 11<sup>1)</sup>

## Reaktionen von 1.2.3-Triphenyl-5-carbena-cyclopentadien mit Olefinen

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

(Eingegangen am 23. Oktober 1968)

Die Umsetzung von 1.2.3-Triphenyl-5-carbena-cyclopentadien (**2**), das bei der Photolyse von 5-Diazo-1.2.3-triphenyl-cyclopentadien intermediär entsteht, mit cyclischen und acyclischen Olefinen wird beschrieben. Dabei wurden die Additions-Produkte **5a–d** und **7a–c** und die Insertions-Produkte **6a–d** und **8a–c** erhalten. Eine Cu-katalysierte N<sub>2</sub>-Abspaltung war nur in Cycloocten erfolgreich, wobei **5d** isoliert wurde. Die Ergebnisse zeigen, daß die Reaktivität des Carbens **2** vor allem durch sterische Faktoren bestimmt wird.

Die Ergebnisse der Reaktion von 1.2.3.4-Tetraphenyl-5-carbena-cyclopentadien<sup>2)</sup> mit cyclischen und acyclischen Olefinen deuten auf eine verminderte Wirkung des mesomeren Effekts der vier Phenylgruppen hin, hervorgerufen durch die starke Verdrillung der Phenylkerne gegenüber dem Cyclopentadienring.

Wir haben nun die Reaktion des 1.2.3-Triphenyl-5-carbena-cyclopentadiens (**2**) mit Olefinen untersucht, da in diesem Falle die sterische Hinderung der Phenylkerne geringer sein sollte und daher die mesomere Stabilisierung durch die Phenylgruppen stärker ausgeprägt sein sollte.

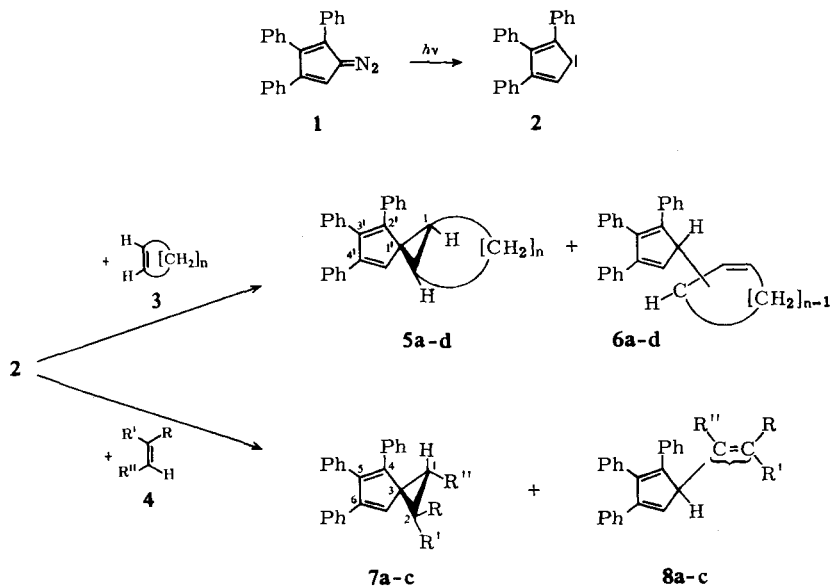
### Umsetzung von 1.2.3-Triphenyl-5-carbena-cyclopentadien mit cyclischen und acyclischen Olefinen

5-Diazo-1.2.3-triphenyl-cyclopentadien (**1**)<sup>3)</sup> wurde in den entsprechenden Olefinen suspendiert und mit einem Hg-Hochdruckbrenner durch einen Pyrexfilter bestrahlt. Das dabei intermediär auftretende Carben (**2**) addierte sich an die Olefine nach folgendem Schema:

<sup>1)</sup> 10. Mittel.: H. Dürr und G. Scheppers, Tetrahedron Letters [London], im Druck.

<sup>2)</sup> H. Dürr und G. Scheppers, Chem. Ber. **100**, 3236 (1967).

<sup>3)</sup> M. Regitz und A. Liedhegener, Tetrahedron [London] **23**, 2701 (1967); vgl. auch P. L. Pauson und B. J. Williams, J. chem. Soc. [London] **1961**, 4155 sowie D. Lloyd und F. J. Wasson, ebenda **1966**, 408.



|   | n | % Ausb. <sup>a)</sup><br>5 + 6 <sup>b)</sup> | 5 : 6    | Korr. f. die<br>stat. Werte |
|---|---|--|----------|-----------------------------|
| a | 3 | 71   | 1.85 : 1 | 14.8 : 1                    |
| b | 4 | 73   | 1.70 : 1 | 17.0 : 1                    |
| c | 5 | 63   | 1.15 : 1 | 13.8 : 1                    |
| d | 6 | 62   | 1.22 : 1 | 17.1 : 1                    |

a) Bezogen auf 1.

b) Die Einschleibungsstelle konnte nicht bestimmt werden.

| R | R'                                | R''                               | % Ausb. <sup>a)</sup><br>7 + 8 <sup>b)</sup> | 7 : 8   | Korr. f. die<br>stat. Werte |
|---|-----------------------------------|-----------------------------------|--|---------|-----------------------------|
| a | CH <sub>3</sub>                   | CH <sub>3</sub>                   | 49   | 4 : 1   | 40 : 1                      |
| b | H                                 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 85   | 19 : 1  | 228 : 1                     |
| c | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | H                                 | 58   | 2.8 : 1 | 34 : 1                      |

a) Bezogen auf 1.

b) Die Einschleibungsstelle konnte nicht bestimmt werden.

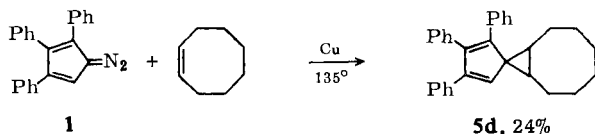
Unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen stabilisiert sich 2 in Gegenwart von Olefinen nur auf zwei Weisen: a) unter Addition zu 2'.3'.4'-Triphenyl-bicyclo-[n.1.0]alkan-spiro-cyclopentadienen (5a-d) bzw. Alkyl-4.5.6-triphenyl-spiro[2.4]-heptadienen-(4.6) (7a-c) und b) unter Insertion zu den Cycloalkenyl- bzw. Alkenyl-triphenyl-cyclopentadienen (6a-d bzw. 8a-c).

Eine Abstraktionsreaktion, als dritte Möglichkeit, wurde nicht beobachtet.

Die Reinigung der Insertionsprodukte 6 und 8 war trotz mehrfacher Chromatographie und mehrfachen Umkristallisierens nur bei 6c und 6d möglich, da die Produkte sich schon beim Umkristallisieren teilweise zersetzen; 8b und 8c stellen Flüssig-

keiten dar, die nach dem NMR-Spektrum aus mehreren Insertionsprodukten bestehen. Die Strukturen der Produkte wurden vor allem mit Hilfe der NMR-Spektren geklärt (s. Tab. 1 und 2).

Eine zweite Herstellungsmöglichkeit von **2** durch Cu-katalysierte Zersetzung von **1** war lediglich in Cycloocten erfolgreich, da **1** bis ca. 110° stabil ist. Hierbei dürfte **2** aber als Carbenoid(Cu-Komplex) reagieren.



Tab. 1. a) NMR-Signale der Triphenyl-bicycloalkan-spiro-cyclopentadiene **5a–d**  
b) NMR-Signale der Alkyl-triphenyl-spiroheptadiene **7a–c** ( $\tau$ -Werte)<sup>a)</sup>

| a) Verbindung | CH <sub>2</sub>   |  |                                | aromat. Protonen |                    |
|---------------|---|--|--------------------------------|------------------|--------------------|
| 5a            | 8.1–7.7 (6)   | 7.51 (2)   | 3.32 (1)                       | 2.94 (5)         | 2.74 (10)          |
| 5b            | 8.7–8.3 (4)   | [m]  | 3.32 (1)                       | 2.92 (5)         | 2.70 (10)          |
| 5c            | und 8.1–7.7<br>9.0–7.5                                      | (4 + 2) <sup>b)</sup><br>(12) <sup>b)</sup>                | 3.40 (1)                       | 3.06 (5)         | 2.86 (10)          |
| 5d            | 8.7–8.3 (8)<br>8.2–7.9 (4)                                  | 7.8–7.5 (2)  | 3.38 (1)                       | 3.0–2.5 (15)     |                    |
|               |   |  | [s]                            |                  |                    |
| b) Verbindung | CH <sub>3</sub>   |  |                                | aromat. Protonen |                    |
| 7a            | 9.12 [s] (3)<br>8.52 [d, 6.5] (3)<br>8.52 [s] (3)           | 7.48<br>[q, 6.5] (1)                                       | 3.40<br>[s] (1)                | 2.95 (5)         | 2.78 (10)          |
| 7b            | 9.05 [d, 6.0] (3)<br>9.01 [d, 6.0] (3)<br>8.58 [d, 6.0] (3) | 8.7–7.7 (3) <sup>b)</sup>                                  |                                | 3.37<br>[s] (1)  | 2.83 (5) 2.66 (10) |
| 7c            | 9.4–9.1 [m] (6)<br>8.51 [d, 6.0] (3)                        | 8.8–8.6 (1) <sup>b)</sup><br>7.58 [q, 6.0] (1)<br>[d, 2.0] | 8.17 [qi, 7.0] (1)<br>[d, 2.0] | 3.55<br>[s] (1)  | 3.2–2.7 (15)       |

a) Zahlen in runden Klammern geben die relativen Intensitäten, in eckigen Klammern Multiplizitäten und Kopplungskonstanten (in Hz) an.

b) Signal der Cyclopropylprotonen fällt mit CH<sub>2</sub>-Signalen bzw. CH-Signalen zusammen.

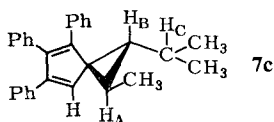
Tab. 2. NMR-Signale der Cycloalkenyl-cyclopentadiene **6a–d** ( $\tau$ -Werte)<sup>a)</sup>

| Verbindung | CH <sub>2</sub>                          | +                                  |                 | aromat. Protonen + |
|------------|--|------------------------------------|-----------------|--------------------|
| 6a         | 8.2–7.3 (4)<br>[m]                       | 6.48 (2)<br>[s]                    | 4.3–4.0 (2)     | 3.2–2.7 (16)       |
| 6b         | 8.8–7.7 (6)<br>[m]                       | 6.40 (2)<br>[s]                    | 4.29 (2)<br>[m] | 3.2–2.7 (16)       |
| 6c         | 8.8–7.4 (8)<br>[m]                       | 6.32 } (2) <sup>b)</sup><br>6.37 } | 4.20 (2)<br>[m] | 3.2–2.6 (16)       |
| 6d         | 8.7–8.0 (6)<br>[m]<br>8.0–7.0 (4)<br>[m] | 6.33 } (2) <sup>b)</sup><br>6.41 } | 4.30 (2)<br>[m] | 3.1–2.4 (16)       |

a) Zahlen in runden Klammern geben die relativen Intensitäten, in eckigen Klammern Multiplizitäten und Kopplungskonstanten (in Hz) an.

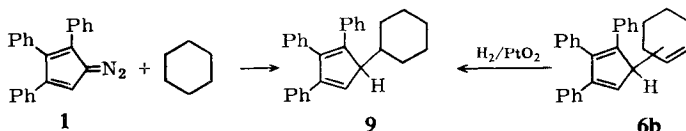
b) Die beiden Signale dürften durch das Auftreten von Diastereomeren bedingt sein.

Von den NMR-Spektren der Reaktionsprodukte **5–8** soll lediglich das von **7c** (*trans*) eingehender diskutiert werden (das Spektrum von **7b** ist nicht vollständig analysierbar): Im Bereich von  $\tau = 2.7\text{--}3.2$  ppm liegt das Multipllett der 15 aromatischen Protonen. Bei 3.55 ppm erkennt man das Proton des Cyclopentadienyl-Restes. Bei 7.58 ppm erscheint das Signal des Protons  $H_A$  ( $J = 6.0$  und  $2.0$  Hz), das durch die Methylgruppe zu einem Quartett aufgespalten wird. Dieses erhält seine Feinstruktur durch Kopplung mit  $H_B$ , wobei die Kopplungskonstante  $J = 2.0$  Hz typisch für die *trans*-Stellung der beiden Cyclopropan-Protonen ist. Die Resonanz der Methylgruppe wird durch  $H_A$  zu einem Dublett bei 8.51 ppm ( $J = 6.0$  Hz). Bei 8.17 ppm erkennt man ein Quintuplett, bei dem es sich um die inneren Linien des Protons  $H_C$  (theor. Septett) handelt. Auch dieses Signal zeigt wieder eine Feinstruktur mit einer Kopplungskonstanten von  $J = 2.0$  Hz durch Kopplung mit  $H_B$ . Das Signal von  $H_B$  liegt im Bereich von 8.6–8.8 ppm unter dem Dublett der Methylgruppe. Da die Isopropylgruppe an einem asymmetrischen C-Atom steht, erscheint sie als kompliziertes Signal im Bereich von 9.1–9.4 ppm.



## Diskussion der Resultate

Die Photolyse von **1** dürfte nach  $N_2$ -Abspaltung das Carben **2** ergeben. Die Einschlebung von **2** in eine C–H-Bindung macht diese Annahme wahrscheinlich, da hier eine Pyrazolinzwischenstufe, die dann  $N_2$  eliminiert, ausgeschlossen ist<sup>1,3)</sup>. Das bei der Addition von **2** an Cyclohexan auftretende Einschlebsprodukt **9** spricht ebenfalls für ein freies Carben; **9** wurde auch aus **6b** durch Hydrierung erhalten.



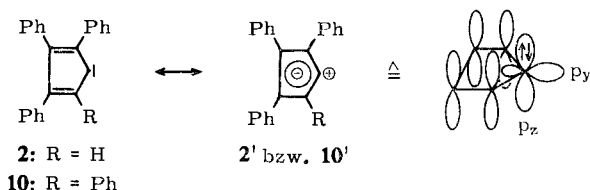
Als Arbeitshypothese hatten wir angenommen, daß **2**, wie Stuart-Briegleb-Modelle zeigen, wegen Fehlens der vierten Phenylgruppe (infolge größerer Einebnung) stärker mesomeriestabilisiert sein sollte als 1.2.3.4-Tetraphenyl-5-carbena-cyclopentadien (**10**). Daß dies jedoch nicht der entscheidende Faktor für die Reaktivität von **2** ist, zeigt das Additions/Insertions-Verhältnis von **2** mit cyclischen Olefinen (**3a–d**), das 1.85 bzw. 1.70 bzw. 1.15 bzw. 1.22 oder (korrigiert um den statistischen Faktor) 14.8 bzw. 17.0 bzw. 13.8 bzw. 17.1 beträgt; während bei **10** mit steigender Ringgröße das Additions/Insertions-Verhältnis sinkt, bleibt es bei **2** nahezu konstant, d. h. die sterische Hinderung ist bei **10** wahrscheinlich größer als bei **2**.

Bei den acyclischen Olefinen werden elektronische Effekte durch sterische (vor allem des Reaktionspartners) überspielt. Hier beträgt das Additions/Insertions-Verhältnis in der Reihe **4a–c**: 4 bzw. 19 bzw. 2.8 oder (korrigiert um den statistischen Faktor) 40: 228: 34.

Während das sterisch weniger aufwendige *cis*-4-Methyl-penten-(2) (**4b**) vorwiegend zu **7b** addiert wird, erbringt das stark gehinderte **4c** einen beträchtlichen Zuwachs

an Einschleppungsprodukt **8c**, d. h. die sterische Hinderung des Reaktionspartners ist so groß, daß auch das den ungünstigeren Übergangszustand besitzende Insertionsprodukt gebildet wird.

Ähnliche Beobachtungen wurden auch von *Moss*<sup>4)</sup>, *Doering* et al.<sup>5)</sup> und *Jones* et al.<sup>6)</sup> gemacht. Das durchweg geringere Additions/Insertions-Verhältnis bei **2** im Vergleich mit **10**<sup>2)</sup> spricht daher für eine größere Reaktivität<sup>7)</sup> von **2**. Außerdem ist in **2** die sterische Hinderung durch das Fehlen der vierten Phenylgruppe geringer. Die etwas stärkere Einebnung wenigstens einer Phenylgruppe in **2** verglichen mit **10** scheint keine große Mesomeriestabilisierung mit sich zu bringen; deshalb bestimmen sterische Erfordernisse die Reaktivität von **2** weitgehend. Dies wird verständlich, wenn man die elektronische Stabilisierung des Carbens **2** als nichtbenzoides Zwitterion (**2'** bzw. **10'**) berücksichtigt, die sowohl bei **2** als auch bei **10** zum Tragen kommt<sup>8)</sup>.



Die Addition von **2** an *cis*- und *trans*-4-Methyl-penten-(2) (**4b** und **4c**) verlief weitgehend selektiv, d. h. die Genauigkeit der NMR-Methode schließt bis zu 5% des anderen Stereoisomeren nicht aus. Bei der DC in einer BN-Kammer zeigten **7b** und **7c** keine Unterschiede in den  $R_F$ -Werten, so daß eine Bestimmung des Verhältnisses **7b**:**7c** auf diese Weise unmöglich war\*).

Unter den Reaktionsbedingungen tritt keine Isomerisierung von *cis*-**7b** zu *trans*-**7c** auf. Allerdings waren **7b** und **7c** bei längeren Bestrahlungszeiten photolabil, wobei eine Rückfragmentierung zu **2** wahrscheinlich ist, wie dies auch *Griffin* beobachtete<sup>9)</sup>.

Nach Untersuchungen von *Wasserman*<sup>10)</sup> mit Hilfe der ESR-Spektroskopie ist der Grundzustand von Cyclopentadienylidenen (**2**: H statt Ph) ein Triplett, was auch für **2** und **10** gelten dürfte. Diese Ergebnisse der spektroskopischen Multiplizitäts-Bestimmungen stehen im Gegensatz zu den Befunden der chemischen Methode (Be-

\*) *Anm. b. d. Korr.* (30. 4. 69): Inzwischen ist auch eine DC-Trennung von **7b** und **7c** gelungen (Kieselgel G +5%  $\text{AgNO}_3$ ), die eindeutig die stereospezifische Addition (mindestens 99%) beweist; *K. E. Rozumek, H. Dürr und L. Schrader, J. Chromatog., im Druck.*

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

5) *W. v. E. Doering und M. Jones, Jr., Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 791.

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

7) Nach *G. L. Closs und J. J. Coyle, J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4270 (1965), sind von den drei Kriterien der Reaktivität: 1. Konkurrenzversuche mit Olefinpaaren, 2. relative Geschwindigkeit der C-H-Insertion, 3. relative Geschwindigkeit von Olefinaddition und C-H-Insertion, die beiden letzteren am besten geeignet.

8) Die Ladungsordnung in 1- oder 4-Stellung der Carben-cyclopentadiene **2** oder **10** beträgt nach MO-Berechnungen  $-0.018$ , d. h. in dieser Position hat eine Phenylgruppe kaum einen Effekt auf die elektronische Stabilisierung von **2'** oder **10'**; Privatmitteilung von Prof. *R. Hoffmann*.

9) *H. Dietrich und G. W. Griffin, Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 153.

10) *E. Wasserman, L. Barash, A. M. Trozzolo, R. W. Murray und W. A. Yager, J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2304 (1964).

stimmung der stereo- oder nichtstereospezifischen Addition an Olefine<sup>11)</sup>), wie dies auch von anderen Autoren beobachtet wurde<sup>4, 12)</sup>; dies bedeutet, daß es sich bei dem Singulett-Charakter von **2** und **10** um einen angeregten Spinzustand handelt. Nach MO-Berechnung von *Hoffmann*<sup>13)</sup> ist der Grundzustand der Cyclopentadienylidene von der Energieaufspaltung der beiden Carben-Orbitale abhängig. **2** und **10** gehören zu den Carbenen, deren Carben-Zentrum ( $p_z$ -Orbital) mit einem energetisch niedrig liegenden  $\pi$ -System verbunden ist, wodurch die Energieaufspaltung der beiden Carben-Orbitale zustande kommt. Da aber auch das in der Ringebene liegende  $p_y$ -Orbital durch Verringerung des Bindungswinkels stabilisiert wird, beträgt die Aufspaltung nur 0.13 eV, so daß der Grundzustand der Cyclopentadienylidene ein Triplett, im Einklang mit den ESR-Messungen, darstellt.

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 Ultramikroschnellmethode<sup>14)</sup>.

### Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-4-Gerät, die NMR-Spektren mit dem Gerät Varian Ass. A 60 gemessen. Die Lösungen waren stets 15proz. in  $\text{CDCl}_3$  (innere Referenz: Tetramethylsilan). Die Elementaranalysen erhielten wir nach der Ultramikroschnellmethode von *Walisch*<sup>14)</sup>. Die Dünnschichtchromatogramme wurden auf 250  $\mu$  dicken Schichten von Kieselgel GF<sub>254</sub> (nach Stahl) mit 20% Benzol/80% Petroläther (60–90°) entwickelt. Die Photolysen wurden in einem der üblichen Gefäße nach *Schenck* vorgenommen<sup>15)</sup>.

*Photolyse von 5-Diazo-1.2.3-triphenyl-cyclopentadien (1) in Olefinen (allgemeine Vorschrift):* In die Suspension von 2.00 g (6.3 mMol) **1** in 150 ccm *Olefin* wurde bei Raumtemp. 15 Min. lang  $\text{N}_2$  eingeleitet. Dann wurde 30–60 Min. mit einer Lampe Philips HPK 125 W in einer Pyrexapparatur bei 15–20° bestrahlt (bis dünnschichtchromatographisch kein **1** mehr nachzuweisen war), das Olefin i. Vak. abgezogen und der ölige Rückstand an 150 g Kieselgel (0.2–0.5) mit 5% Benzol/95% Petroläther (60–90°) mit einem Fraktionssammler chromatographiert. Die so aufgetrennten Produkte **5** und **6** bzw. **7** und **8** wurden nach Befreien vom Solvens aus den weiter unten angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert.

Alle Analysenwerte der Additions-Produkte waren ohne Schwierigkeiten zu erhalten; alle Insertions-Produkte ergaben selbst nach mehrfacher Chromatographie und mehrfachem Umkristallisieren mäßige Analysenwerte. Sie färben sich beim Umkristallisieren fast alle bräunlich.

*Photolyse von 1 in Cyclopenten (3a):* Aus 2.00 g (6.3 mMol) **1** in 150 ccm (2.20 Mol) **3a** wurden in 30 Min. 580 mg (26%) *5-Cyclopentenyl-1.2.3-triphenyl-cyclopentadien-(1.3)* (**6a**)

<sup>11)</sup> Würde **2** einen Triplett-Zustand durchlaufen, so müßte, um die Stereospezifität der Addition zu gewährleisten, die Geschwindigkeit der Spininversion und des Ringschlusses schneller als die der Rotation sein. Hier ist eine genaue Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten nicht ohne weiteres zu treffen: vgl. auch *K. R. Kopecky, G. S. Hammond* und *P. A. Leermakers*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 1015 (1962), sowie *B. Jerosch Herold* und *P. Gaspar*, *Fortschr. chem. Forsch.* **5**, 89 (1965).

<sup>12)</sup> *E. T. MacBee, J. A. Bosoms* und *C. J. Morton*, *J. org. Chemistry* **31**, 768 (1966).

<sup>13)</sup> *R. Gleiter* und *R. Hoffmann*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 5457 (1968).

<sup>14)</sup> *W. Walisch*, *Chem. Ber.* **94**, 2314 (1961).

<sup>15)</sup> *G. O. Schenck* in *A. Schönberg*, *Präparative organische Photochemie*, 1. Aufl., S. 210, Springer Verlag, Berlin 1958.

vom Schmp. 93–96° (Äthanol/Äther) und 1.02 g (45%) 2'.3'.4'-Triphenyl-bicyclo[3.1.0]hexan-6-spiro-1'-cyclopentadien-(2'.4') (**5a**) vom Schmp. 157–158° (Methanol/Benzol) erhalten.

C<sub>28</sub>H<sub>24</sub> (360.4) Ber. C 93.29 H 6.71

**5a**: Gef. C 93.0 H 6.70

**6a**:\*) Gef. C 92.0 H 6.58

\*) Beim Umkristallisieren teilweise Zersetzung.

*Photolyse von 1 in Cyclohexen (3b)*: 2.00 g (6.3 mMol) **1** in 150 ccm (1.50 Mol) **3b** ergaben nach 35 Min. 0.30 g (13%) 5-Cyclohexenyl-1.2.3-triphenyl-cyclopentadien-(1.3) (**6b**) vom Schmp. 106–108° (Äthanol/Äther) und 0.30 g (13%) 2'.3'.4'-Triphenyl-bicyclo[4.1.0]heptan-7-spiro-1'-cyclopentadien-(2'.4') (**5b**) vom Schmp. 199–201° (Methanol/Benzol). 1.10 g bestanden aus einem Gemisch an **6b** und **5b**, deren Verhältnis NMR-spektroskopisch bestimmt wurde (insgesamt **6b**: **5b** = 1 : 1.70).

C<sub>29</sub>H<sub>26</sub> (374.5) Ber. C 93.00 H 7.00

**5b**: Gef. C 92.9 H 7.10

**6b**: Gef. C 92.6 H 7.00

*Photolyse von 1 in Cyclohepten (3c)*: 2.00 g (6.3 mMol) **1** in 150 ccm (1.30 Mol) **3c** lieferten nach 30 Min. 0.70 g (29%) 5-Cycloheptenyl-1.2.3-triphenyl-cyclopentadien-(1.3) (**6c**) vom Schmp. 138–140° (Äthanol/Äther) und 0.80 g (34%) 2'.3'.4'-Triphenyl-bicyclo[5.1.0]octan-8-spiro-1'-cyclopentadien-(2'.4') (**5c**) vom Schmp. 167–168° (Methanol/Benzol).

C<sub>30</sub>H<sub>28</sub> (388.5) Ber. C 92.74 H 7.26

**5c**: Gef. C 92.6 H 7.25

**6c**: Gef. C 92.8 H 7.38

*Photolyse von 1 in Cycloocten (3d)*: Analog konnten aus 2.00 g (6.3 mMol) **1** in 150 ccm (1.10 Mol) **3d** (60 Min. belichtet) 0.70 g (28%) 5-Cyclooctenyl-1.2.3-triphenyl-cyclopentadien-(1.3) (**6d**) vom Schmp. 111–112° (Äthanol/Äther) und 0.85 g (34%) 2'.3'.4'-Triphenyl-bicyclo[6.1.0]nonan-9-spiro-1'-cyclopentadien-(2'.4') (**5d**) vom Schmp. 196–198° (Methanol/Benzol) gewonnen werden.

C<sub>31</sub>H<sub>30</sub> (402.5) Ber. C 92.49 H 7.51

**5d**: Gef. C 92.2 H 7.55

**6d**: Gef. C 92.3 H 7.51

*Photolyse von 1 in 2-Methyl-buten-(2) (4a)*: Aus 2.00 g (6.3 mMol) **1** in 150 ccm (1.40 Mol) **4a** (30 Min.) wurden 0.22 g (10%) 5-[Methyl-butenyl]-1.2.3-triphenyl-cyclopentadien-(1.3) (**8a**) vom Schmp. 58–60° (Äthanol/Äther) und 0.88 g (39%) 1.2.2-Trimethyl-4.5.6-triphenyl-spiro[2.4]heptadien-(4.6) (**7a**) vom Schmp. 147–148° (Methanol/Benzol) erhalten.

C<sub>28</sub>H<sub>26</sub> (362.4) Ber. C 92.77 H 7.23

**7a**: Gef. C 92.5 H 7.34

**8a**:\*) Gef. C 91.2 H 7.12

\*) Beim Umkristallisieren teilweise Zersetzung.

*Photolyse von 1 in cis-4-Methyl-penten-(2) (4b)*: Aus 2.00 g (6.3 mMol) **1** in 150 ccm (1.40 Mol) **4b** (40 Min.) wurden 0.10 g (4%) 5-[Methyl-pentenyl]-1.2.3-triphenyl-cyclopentadien-(1.3) (**8b**) in Form eines DC-einheitlichen Öls erhalten. Daneben wurden 1.90 g (81%) cis-1-Methyl-2-isopropyl-4.5.6-triphenyl-spiro[2.4]heptadien-(4.6) (**7b**) vom Schmp. 129–131° (Methanol/Benzol) isoliert.

C<sub>29</sub>H<sub>28</sub> (376.5) Ber. C 92.50 H 7.50

**7b**: Gef. C 92.4 H 7.46

**8b** konnte nicht analysenrein erhalten werden. Reinheitsgrad ca. 90% (vgl. S. 2027).

Photolyse von **1** in *trans*-4-Methyl-penten-(2) (**4c**): 2.00 g (6.3 mMol) **1** in 150 ccm (1.40 Mol) **4c** ergaben in 40 Min. 0.35 g (15%) 5-[Methyl-pentenyl]-1.2.3-triphenyl-cyclopentadien-(1.3) (**8e**) als bräunliches Öl. Als zweites Produkt wurden 1.00 g (43%) *trans*-1-Methyl-2-isopropyl-4.5.6-triphenyl-spiro[2.4]heptadien-(4.6) (**7c**) vom Schmp. 157–158° (Methanol/Benzol) erhalten.

$C_{29}H_{28}$  (376.5) Ber. C 92.50 H 7.50

**7c**: Gef. C 92.4 H 7.65

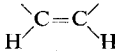
**8c** konnte nicht analysenrein erhalten werden; Reinheitsgrad ca. 90% (vgl. S. 2027).

Tab. 3. Charakteristische IR-Banden der Triphenyl-bicycloalkan-spiro-cyclopentadiene **5** und Alkyl-triphenyl-spiroheptadiene **7** (in  $cm^{-1}$ )<sup>a)</sup>

|           | CH <sub>3</sub> — | —CH <sub>2</sub> —   | Cyclopropan-Ring     | Gerüst       |
|-----------|-------------------|----------------------|----------------------|--------------|
| <b>5a</b> |                   | 2940 (s)<br>2850 (m) | 1002 (m)<br>1053 (s) | 986 (5-Ring) |
| <b>5b</b> |                   | 2940 (s)<br>2870 (m) | 1000 (m)<br>1035 (m) | 910 (6-Ring) |
| <b>5c</b> |                   | 2930 (s)<br>2850 (m) | 1008 (s)<br>1035 (m) |              |
| <b>5d</b> |                   | 2930 (s)<br>2850 (m) | 1010 (s)<br>1060 (m) |              |
| <b>7a</b> | 2940 (s)          |                      | 1020 (s)<br>1082 (m) |              |
| <b>7b</b> | 2940 (s)          |                      | 1026 (s)<br>1071 (s) |              |

a) Intensitäten: s = stark, m = mittel.

Tab. 4. Charakteristische IR-Banden der Cycloalkenyl-cyclopentadiene **6** (in  $cm^{-1}$ )

|           | —CH <sub>2</sub> —   | =CH—     | Cyclopropan-Ring |  |
|-----------|----------------------|----------|------------------|---|
| <b>6a</b> | 2920 (s)<br>2860 (m) | 3030 (m) | —                | 700 (m)   |
| <b>6b</b> | 2930 (s)<br>2870 (s) | 3030 (s) | —                | 690 (m)   |
| <b>6c</b> | 2940 (s)<br>2860 (m) | 3030 (s) | —                | 685 (m)   |
| <b>6d</b> | 2930 (s)<br>2850 (m) | 3030 (m) | —                | 695 (m)   |

Photolyse von **1** in Cyclohexan: 2.00 g (6.3 mMol) **1** wurden in 150 ccm (1.5 Mol) Cyclohexan suspendiert und, wie auf S. 2031 beschrieben, bestrahlt und aufgearbeitet. Ausb. 1.40 g (60%) 5-Cyclohexyl-1.2.3-triphenyl-cyclopentadien-(1.3) (**9**), Schmp. 162–163°.

$C_{29}H_{28}$  (376.5) Ber. C 92.5 H 7.50 Gef. C 92.4 H 7.61

IR (KBr): 2930 (s), 2860 (CH<sub>2</sub>-Schwingung), 3020 (Cyclopentadien- = C—H-Schwingung) und 910/cm (6-Ring-Schwingung).



*Hydrierung von 5-Cyclohexenyl-1.2.3-triphenyl-cyclopentadien-(1.3) (6b):* 200 mg (0.63 mMol) **6b** wurden in einer Mikrohydrierapparatur 3 Stdn. mit einem  $PtO_2$ -Katalysator in Essigester hydriert. Nach Abziehen des Solvens und Umkristallisieren aus Äther/Äthanol wurde ein Produkt vom Schmp.  $162-163^\circ$  erhalten, das mit **9** (Photolyse s. o.) identisch war (Misch-Schmp., IR-Spektrum).

*Thermolyse von 1 in Cycloocten:* 2.00 g (6.3 mMol) **1** wurden in 150 ccm *Cycloocten* suspendiert, mit einer Spatelspitze *Cu-Pulver* versetzt und im Ölbad auf ca.  $135^\circ$  erwärmt. Nach 15 Min. war die  $N_2$ -Entwicklung beendet, und der nach Abziehen des Solvens hinterbleibende Rückstand wurde an Kieselgel 0.2–0.5 mm mit Petroläther/Benzol (90 : 10) chromatographiert. Hierbei wurden 600 mg (24%) **5d** erhalten, identisch mit dem auf S. 2032 beschriebenen Produkt (IR-Spektrum, Misch-Schmp.).

[485/69]