

Cycloalkencarbene, VII<sup>1)</sup>

## Systeme mit fluktuierender Struktur. — Synthese und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Studie von Spiro-norcaradienen/Spiro-cycloheptatrienen

Heinz Dürr\* und Helge Kober

Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 27. November 1972

Die Photolyse der Diazocyclopentadiene **18** in Benzol bzw. Benzolderivaten unter schonenden Bedingungen ( $\lambda > 360$  nm) ergibt in Ausbeuten von 15–47% die Spiro-norcaradiene/Spiro-cycloheptatriene **19**  $\rightleftharpoons$  **20**. Bei der Bestrahlung der Diazocyclohexadienone **23** unter analogen Bedingungen in Benzol kann nicht unterschieden werden, ob die Reaktionsprodukte **24** durch Insertion oder über eine Rearomatisierung der Spiro-norcaradiene **21** gebildet werden. — Aus der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren wird auf ein dynamisches Gleichgewicht zwischen **19** und **20** geschlossen. **19**  $\rightleftharpoons$  **20** wurde erstmals als System mit fluktuierender Struktur charakterisiert, dessen thermodynamische Parameter NMR-spektroskopisch bestimmt wurden. Die  $\Delta H^\circ$ -Werte zeigen, daß bei **19b–j**  $\rightleftharpoons$  **20b–j** die Norcaradienform energieärmer ist. Aus den  $\Delta H^\circ$ - und den  $\Delta G^\circ$ -Werten für **19**  $\rightleftharpoons$  **20** folgt, daß Substituenten im Cyclopentadienring die Cycloheptatrien- und Substituenten im Norcaradienring die Norcaradien-Form begünstigen.

Cycloalkene-carbenes, VII<sup>1)</sup>

## Systems with Fluctuating Structures. — Synthesis and <sup>1</sup>H N.M.R. Study of Spiro-norcaradienes/Spiro-cycloheptatrienes

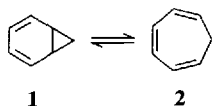
Photolysis of the diazocyclopentadienes **18** under mild conditions ( $\lambda > 360$  nm) in benzene or benzene derivatives affords spiro-norcaradienes/spiro-cycloheptatrienes **19**  $\rightleftharpoons$  **20** in 15–47% yields. Photolysis of the cyclohexadienones **23** in benzene solution under similar conditions leads to the formation of **24**. It is not possible to determine whether the products **24** are formed by a direct insertion process or *via* isomerisation of the intermediate **21**. — The existence of a dynamic equilibrium between **19** and **20** is deduced from the temperature dependence of the n.m.r. spectra. **19**  $\rightleftharpoons$  **20** was characterized as a system with a fluctuating structure for the first time. Its thermodynamic parameters were determined by n.m.r. spectroscopy. The  $\Delta H^\circ$  values demonstrate that in **19b–j**  $\rightleftharpoons$  **20b–j** the norcaradiene form is energetically favored.  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta G^\circ$  values of **19**  $\rightleftharpoons$  **20** show that substituents in the cyclopentadiene ring stabilize the cycloheptatriene form whereas substituents in the norcaradiene ring favor the norcaradiene form.

Das Norcaradienproblem beschäftigt die Chemiker schon seit nahezu 100 Jahren<sup>2)</sup>. Erst in der letzten Zeit ist es jedoch durch die Anwendung der Kernresonanzspektroskopie möglich geworden, exakte Aussagen über die Stabilität des Norcaradiens

<sup>1)</sup> VI. Mittel.: H. Dürr, B. Ruge und Th. Ehrhardt, Liebigs Ann. Chem. 1973, 214.

<sup>2)</sup> E. Buchner und Th. Curtius, Ber. Deut. Chem. Ges. 18, 2377 (1885).

(1) im Vergleich zu seinem Valenzisomeren, dem Cycloheptatrien (2), zu machen. Obwohl eine gewisse Zahl von Norcaradienen bekannt ist, sind die Faktoren, die 1 im Vergleich mit seinem Valenzisomeren 2 stabilisieren, nicht eindeutig klar.



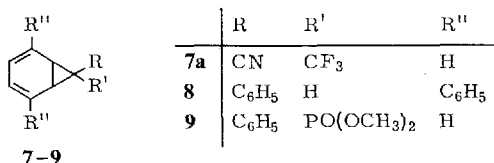
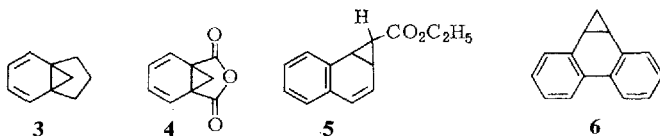
Die reversible Valenzisomerisierung  $1 \rightleftharpoons 2$  stellt nach Woodward-Hoffmann eine disrotatorische electrocycliche Reaktion dar. Diese ist für  $4n + 2$ -Systeme thermisch erlaubt<sup>3)</sup>.

Carbocyclische Norcaradiene sollen nach gängigen Vorstellungen nur dann stabil sein, wenn:

1) das bicyclische System durch eine 1,6-Ringklammer fixiert ist, wie in 3<sup>4a)</sup> und 4<sup>4b)</sup>, oder

2) wenn eine bzw. beide Doppelbindungen des Norcaradiens in ein aromatisches System eingebettet sind, wie bei 5<sup>5)</sup> und 6<sup>6)</sup>.

In neuerer Zeit sind jedoch einfache Norcaradiene synthetisiert worden, in denen die Norcaradienform lediglich durch Substituenten stabilisiert wird (7a, 8 und 9)<sup>7-9)</sup>.



Dies zeigt, daß die augenblicklich diskutierten Hypothesen zur Erklärung der Norcaradien-Stabilität offensichtlich noch unbefriedigend sind. Aus diesem Grund schienen uns die Synthese von Spiro-norcaradienen (19) bzw. Spiro-cycloheptatrienen

3) R. B. Woodward und R. Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1970.

4) 4a) E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer und V. F. Harrison, Tetrahedron Lett. **1963**, 673. —

4b) A. Eschenmoser, R. Darms, T. Threllfall und M. Pesaro, Helv. Chim. Acta **46**, 1893 (1963).

5) E. Buchner und S. Hediger, Ber. Deut. Chem. Ges. **36**, 3502 (1903); s. auch: R. Huisgen und G. Juppe, Chem. Ber. **94**, 2332 (1961).

6) E. Müller, H. Fricke und H. Kessler, Tetrahedron Lett. **1964**, 1525.

7) E. Ciganek, J. Am. Chem. Soc. **87**, 652 und 1149 (1965).

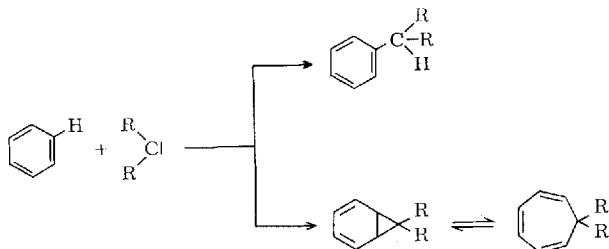
8) T. Mukai, H. Kubota und T. Toda, Tetrahedron Lett. **1967**, 3581.

9) M. Regitz, H. Scherer und W. Anschutz, Tetrahedron Lett. **1970**, 753.

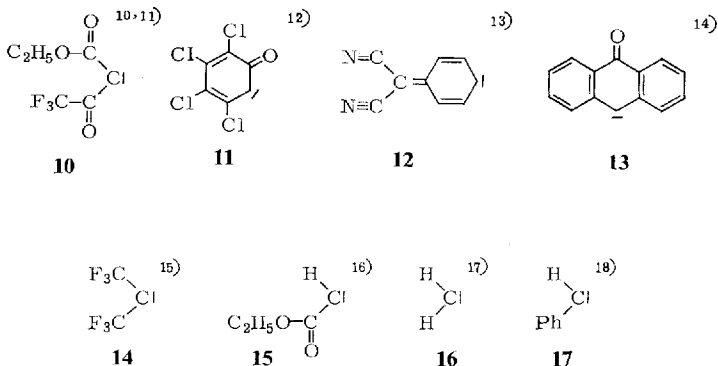
(20) besonders interessant, da in diesen Verbindungen 1) die Spiroklammer die Norcaradien-Struktur stabilisieren sollte und 2) der Effekt von Substituenten im 5-Ring — wie auch im Norcaradien-Ring — sich auf die Lage des Gleichgewichts auswirken sollte.

### [1 + 2]-Cycloaddition von Cycloalkencarbenen an Benzol bzw. Benzol-Derivate

Die meisten Derivate des Norcaradiens sind bis jetzt durch [1 + 2]-Cycloaddition von Carbenen an Benzol synthetisiert worden.



In manchen Fällen tritt dabei nur C—H-Insertion, wie z. B. bei **10**–**13**<sup>10–14</sup>), in anderen, wie bei **14**–**17**<sup>15–18</sup>), vorwiegend [1 + 2]-Cycloaddition ein.



- 10) F. Weygand, W. Schwenke und H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **70**, 506 (1958).
- 11) F. Weygand, H. Dworschak, K. Koch und S. Kontas, *Angew. Chem.* **73**, 409 (1961).
- 12) R. Huisgen, G. Binsch und H. König, *Chem. Ber.* **97**, 2884 (1964).
- 13) H. D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2174 (1964).
- 14) G. Cauquis und G. Reverdy, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1493.
- 15) D. M. Gale, W. J. Middleton und C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 657 (1965).
- 16) G. O. Schenck und H. Ziegler, *Liebigs Ann. Chem.* **584**, 221 (1953), siehe auch: F. J. L. Sixma und E. Detilleux, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **72**, 173 (1953).
- 17) W. v. E. Doering und L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2305 (1950), siehe auch: W. v. E. Doering, L. H. Knox und F. Detert, ebenda **75**, 297 (1953).
- 18) C. D. Gutsche, G. L. Bachmann und R. S. Coffey, *Tetrahedron* **18**, 617 (1962).

Bei diesen Umsetzungen können jedoch nur die entsprechenden Cycloheptatriene und nicht die als Primäraddukte zu erwartenden Norcaradiene isoliert bzw. nachgewiesen werden. Die Synthese der Spiro-norcaradiene **19** sollte in prinzipiell gleicher Weise durch [1 + 2]-Cycloaddition von Cycloalkencarbenen an Benzol verifizierbar sein. Vor vier Jahren postulierten wir **19** als Zwischenstufe bei der Photolyse von Diazocyclopentadienen (**18**) in Benzol<sup>19)</sup>. Kurze Zeit später wurden von Schönleber<sup>20)</sup> und Jones jr.<sup>21)</sup> nach dieser Methode die Spiro-norcaradiene **19f** bzw. **21** hergestellt.

In der vorliegenden Arbeit wird nun gezeigt, daß die schonende Photolyse substituierter Diazocyclopentadiene (**18**) in Benzol bzw. Benzol-Derivaten bei vorsichtiger Aufarbeitung die Spiro-norcaradiene/-cycloheptatriene **19**  $\rightleftharpoons$  **20** ergibt<sup>22-24)</sup>.

Zur Darstellung der Cycloheptatrien-Norcaradien-Valenzisomeren wurde eine Lösung der Diazocyclopentadiene **18a-e** in Benzol nach Spülen mit Reinstickstoff mit einer Hg-Hochdrucklampe belichtet (Philips HPK 125 Watt für schnell reagierende bzw. Hanovia 450 Watt bei träge reagierenden Diazoverbindungen). Als Benzol-Derivate wurden *m*-Bis(trifluormethyl)benzol und Trifluormethylbenzol eingesetzt. Um photochemische Sekundärreaktionen zu vermeiden, wurde mit möglichst energiearmem, d. h. langwelligem Licht bestrahlt. Dazu wurde die Wellenlänge der einwirkenden Strahlung mit Hilfe eines GW<sub>v</sub>-Filters (Glaswarenfabrik Wertheim) auf  $\lambda > 360$  nm begrenzt. Der Reaktionsverlauf wurde durch Messung der entwickelten N<sub>2</sub>-Menge verfolgt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel bei höchstens 30°C i. Vak. abgezogen. Die Aufarbeitung erfolgte entweder durch Tieftemperaturkristallisation (wie z. B. bei **19a**  $\rightleftharpoons$  **20a**) oder durch schnelle Säulenchromatographie an Kieselgel.

Die unter diesen schonenden Bedingungen erhaltenen Reaktionsprodukte konnten als Spiro-norcaradiene  $\rightleftharpoons$ -cycloheptatriene **19a-j**  $\rightleftharpoons$  **20a-j** charakterisiert werden.

Aus den Analysen und den Massenspektren folgt, daß es sich bei den isolierten Verbindungen um 1:1-Addukte der Carbenacyclopentadiene **18'** an Benzol handelt.

Charakteristisch sind die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (s. Tab. 1). Sie weisen (mit Ausnahme von **19e**  $\rightleftharpoons$  **20e**) jeweils u. a. eine Signalgruppe im Bereich  $\tau$  ca. 5–6 auf. Vergleicht man die Lage dieser Signale mit denen der  $\alpha$ -Protonen in den bisher bekannten Norcaradienen<sup>8, 20, 21, 26)</sup>, so liegen sie für reine Norcaradiene bei zu tiefem Feld. Gleichzeitig treten sie aber für  $\alpha$ -Protonen in 7-mono- oder 7,7-disubstituierten Cycloheptatrienen ( $\tau = 4-5$ )<sup>27, 28)</sup> bei zu hohem Feld auf. Im Bereich des hier offen-

19) H. Dürr und G. Scheppers, *Angew. Chem.* **80**, 359 (1968), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 371 (1968); *Liebigs Ann. Chem.* **734**, 141 (1970).

20) D. Schönleber, *Angew. Chem.* **81**, 83 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 76 (1969).

21) M. Jones jr., *Angew. Chem.* **81**, 83 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 76 (1969).

22) H. Dürr und H. Kober, *Angew. Chem.* **83**, 362 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 342 (1971).

23) H. Dürr und H. Kober, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1259.

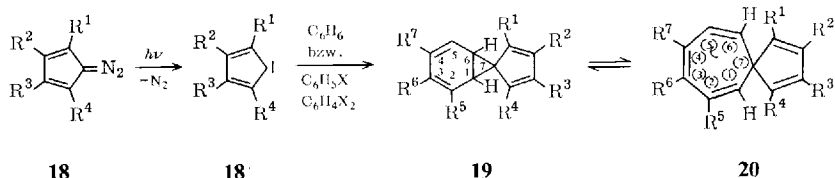
24) H. Dürr, H. Kober, V. Fuchs und P. Orth, *J. C. S. Chem. Commun.* **1972**, 974.

25) D. Rewicki und C. Tuchscherer, *Angew. Chem.* **84**, 31 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 44 (1972); *Ann. b. d. Korr.* (4. 4. 73): Inzwischen ist auch die Röntgenstrukturanalyse eines Spiro-norcaradiens publiziert worden. W. Dreissig, P. Luger, D. Rewicki und C. Tuchscherer, *Cryst. Struct. Comm.* **1973**, 197.

26) E. Ciganek, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1454 (1967).

27) H. Günther, M. Görlitz und H. H. Hinrichs, *Tetrahedron* **24**, 5665 (1968) und M. Görlitz und H. Günther, *Tetrahedron* **25**, 4467 (1969).

28) D. M. Gale, W. J. Middleton und C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 657 (1965), und **88**, 3617 (1966).



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	% Ausb.
<b>a</b>	Cl	Cl	Cl	Cl	H	H	H	40
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Benzo-Anelland	H	H	H	H	20
<b>c</b>	Benzo-Anelland	Benzo-Anelland	H	H	H	H	H	15
<b>d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	17
<b>e</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	16
<b>f</b> <sup>20)</sup>	H	H	H	H	H	H	H	30
<b>g</b> <sup>25)</sup>	H	H	Benzo-Anelland	H	H	H	H	45
<b>h</b>	Cl	Cl	Cl	Cl	H	H <sup>a)</sup>	CF <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	47
<b>i</b>	Cl	Cl	Cl	Cl	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	47
<b>j</b>	Ph	Ph	Benzo-Anelland	H	CF <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	H <sup>a)</sup>	H <sup>a)</sup>	25

<sup>a)</sup> Diese Positionen können auch vertauscht sein.



bar vorliegenden schnellen Austausches stellen die Resonanzen der  $\alpha$ -Protonen, ebenso wie alle anderen Parameter des Spektrums, einen Mittelwert dar<sup>29)</sup>.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **19a–j**  $\rightleftharpoons$  **20a–j** unterscheiden sich außerdem eindeutig von den Spektren der Benzocycloheptene, die besonders leicht mit Hilfe der Methylenprotonensignale identifiziert werden können. Bei den *7H*-Benzocycloheptenen treten diese Protonen als Triplet im Bereich  $\tau = 6.5–7.5$ <sup>19)</sup> auf und bei den *5H*-Benzocycloheptenen als Dublett im Bereich  $\tau = 6.7–7.1$ <sup>19)</sup>.

Bei **19h–j**  $\rightleftharpoons$  **20h–j** wurde ebenfalls mit Hilfe der NMR-Spektroskopie eine Entscheidung über die Stellung der CF<sub>3</sub>-Gruppen getroffen. Aus dem Verhältnis der Signalintensitäten von Cyclopropan- zu olefin. Protonen ging zunächst hervor, daß die Substituenten nicht an C-1 bzw. C-6 stehen konnten. Zur genauen Lokalisierung der CF<sub>3</sub>-Gruppen in **19i**  $\rightleftharpoons$  **20i** konnte der unterschiedliche Lösungsmittel einfluß auf die chemische Verschiebung der einzelnen Signale in CDCl<sub>3</sub> und Hexadeuteriobenzol herangezogen werden<sup>30)</sup>. Wie weiter unten gezeigt wird, liegt das Gleichgewicht der

<sup>29)</sup> J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Res. Nuclear Magnetic Res. Spectr., Bd. 1, S. 491, Pergamon Press, Oxford 1965.

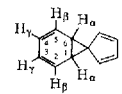
<sup>30)</sup> H. Sühr, Anwendung der Kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, S. 314 ff., Springer Verlag, Heidelberg 1965.

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen  $19 \rightleftharpoons 20$  ( $\tau$ -Werte,  $\text{CDCl}_3$ ,  $37^\circ\text{C}$ )

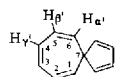
$19 \rightleftharpoons 20$	$\text{H}_\alpha\text{H}_{\alpha'}$	$\text{H}_{\beta,\gamma}\text{H}_{\beta',\gamma'}$	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	$\text{R}^4$
<b>a</b>	5.30 (m)	3.72 (m)		—		
<b>b</b>	5.10 (m)	3.95 (m)		2.59 (m)		
<b>c</b>	5.21 (m)	3.79 (m)		2.55 (m)		
<b>d</b>	5.36 (m)	4.23 (m)		3.31 (s)	2.71 (m)	(mit $\text{R}^1$ )
<b>e</b>	4.82 (m)	4.39 (m)		2.92 (m)		
<b>f</b> <sup>20)</sup>	6.40 (m)	3.95 (m)		3.95 (m)		
<b>g</b> <sup>25)</sup>	5.88 (m)	3.72 (m)	3.90 (d)* <sup>1)</sup>	3.49 (d)	2.90 (m)	

\*<sup>1)</sup>  $^3J = 5.4 \text{ Hz}$ .

$19 \rightleftharpoons 20$	$\text{H}_\alpha\text{H}_{\alpha'}$	$\text{R}^{1-4}$
<b>h</b>	5.24 (m)	2-, 3-, 5-H 3.47 (m)
<b>i</b>	5.89 (m)	3-, 5-H 3.22
<b>j</b>	5.06 (m)	2-, 4-, 5-H 3.75 (m)

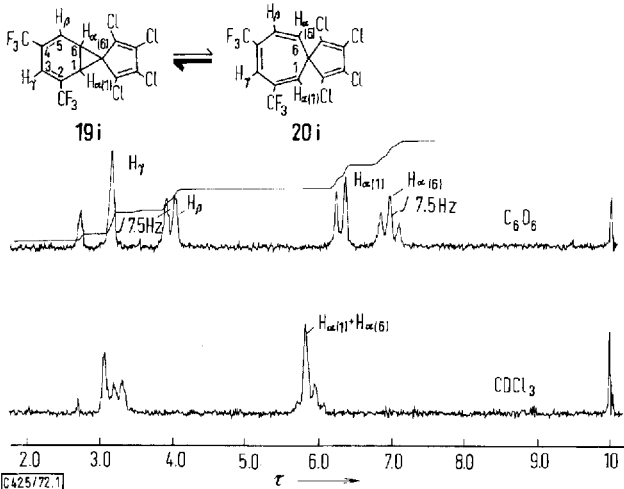


**19**



**20**

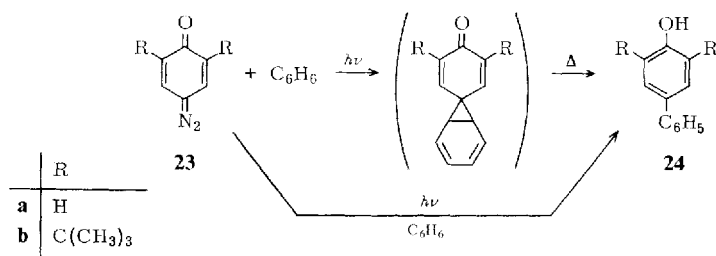
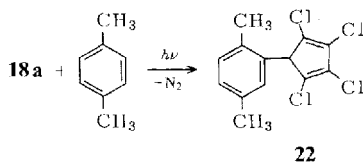
Valenzisomeren  $19i \rightleftharpoons 20i$  weitgehend auf der Seite der Norcaradienform. Daher kann das Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  näherungsweise als von  $19i$  analysiert werden. Beim Übergang von  $\text{CDCl}_3$  zu  $\text{C}_6\text{D}_6$  (s. Abb. 1) wurde das Signal der  $\text{H}_\alpha$ -Protonen bei  $\tau = 5.89 \text{ ppm}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) in zwei getrennte Signale (Intensitätsverhältnis 1:1) aufgespalten. Bei  $\tau = 6.32$  ( $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ ) erscheint ein durch zusätzliche long-range-Kopplung verbreitertes Dublett. Eine  $\text{CF}_3$ -Gruppe muß also an C-2, d. h.  $\alpha$ -ständig zu einem Cyclopropanproton ( $\text{H}_{\alpha(1)}$ ) stehen. Für  $\text{H}_{\alpha(6)}$  beobachtet man bei  $\tau = 7.0$  ( $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ ) ein ebenfalls durch long-range-Kopplung verbreitertes Triplett, was durch

Abb. 1. NMR-Spektren von  $19i \rightleftharpoons 20i$  in  $\text{CDCl}_3$  bzw.  $\text{C}_6\text{D}_6$

Kopplung von  $H_{\alpha(6)}$  mit  $H_{\alpha(1)}$  und  $H_{\beta}$  ( ${}^3J_{\alpha(1),\alpha(6)} \sim {}^3J_{\alpha(6),\beta}$ ) erklärbar ist. Das olefinische Proton ( $H_{\beta}$ ) erscheint, wie zu erwarten, als Dublett ( ${}^3J_{\alpha(6),\beta} = 7.5$  Hz) bei  $\tau = 4.02$ . Bei  $\tau = 3.19$  tritt ein breites Singulett auf, welches auf ein Proton zwischen den beiden  $CF_3$ -Gruppen hindeutet ( $H_{\gamma}$ ). Für die zweite  $CF_3$ -Gruppe bleibt dann nur noch die 4-Stellung übrig. Diese Zuordnung bestätigt auch das Tieftemperatur-spektrum, das bei  $-80^\circ C$  ein Verhältnis olefinische : Cyclopropanprotonen von 2 : 2 zeigt. Die für **19i**  $\rightleftharpoons$  **20i** angegebene Struktur ist somit gesichert. Ein Vergleich der Spektren von **19h, j**  $\rightleftharpoons$  **20h, j** mit dem von **19i**  $\rightleftharpoons$  **20i** und den der anderen Gleichgewichtsverbindungen läßt für die  $CF_3$ -Gruppe in diesen beiden Verbindungen nur die 4- (R<sup>7</sup>) bzw. 3-Stellung (R<sup>6</sup>) zu.

Bei der Photolyse von **18a** in *p*-Xylol konnte kein Norcaradien nachgewiesen werden; lediglich das Insertionsprodukt **22** fiel in 51 Proz. Ausbeute an.

Photolyse der Diazocyclohexadienone **23a, b** in Benzol unter identischen Bedingungen wie bei **18** führte ausschließlich zu 4-Phenylphenolen **24**. Hier kann keine Entscheidung getroffen werden, ob **24** durch [1 + 2]-Cycloaddition, gefolgt von Rearomatisierung, oder durch direkte Insertion gebildet wird<sup>23, 31)</sup>.



### <sup>1</sup>H-NMR-Studien an Spiro-norcaradienen/Spiro-cycloheptatrienen **19** $\rightleftharpoons$ **20**

Eine schnelle reversible Valenzisomerie im Sinne **1**  $\rightleftharpoons$  **2** ist u. a. bei 7-Cyan-7-(trifluormethyl)cycloheptatrien<sup>32)</sup>, bei 7,7-Bis(methoxycarbonyl)cycloheptatrien<sup>27)</sup> und bei Oxepin<sup>33)</sup> nachgewiesen worden. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sollte daher auch im Falle der Spiro-norcaradiene **19** bzw. Spiro-cycloheptatriene **20** 1) Rückschlüsse auf die Möglichkeit einer schnellen reversiblen Valenzisomerie zulassen und, falls 1) zutreffend wäre, 2) eine Bestimmung der thermodynamischen Parameter der Valenzisomerie **19**  $\rightleftharpoons$  **20** erlauben.

<sup>31)</sup> O. Süss, K. Möller und H. Heiss, Liebigs Ann. Chem. **589**, 123 (1956); siehe auch: W. H. Pirkle und G. F. Koser, Tetrahedron Lett. **1968**, 3559; da die gleichen Produkte erhalten wurden, ist auf experimentelle Details verzichtet worden.

<sup>32)</sup> E. Ciganek, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1149 (1963).

<sup>33)</sup> E. Vogel und H. Günther, Angew. Chem. **79**, 429 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 385 (1967).

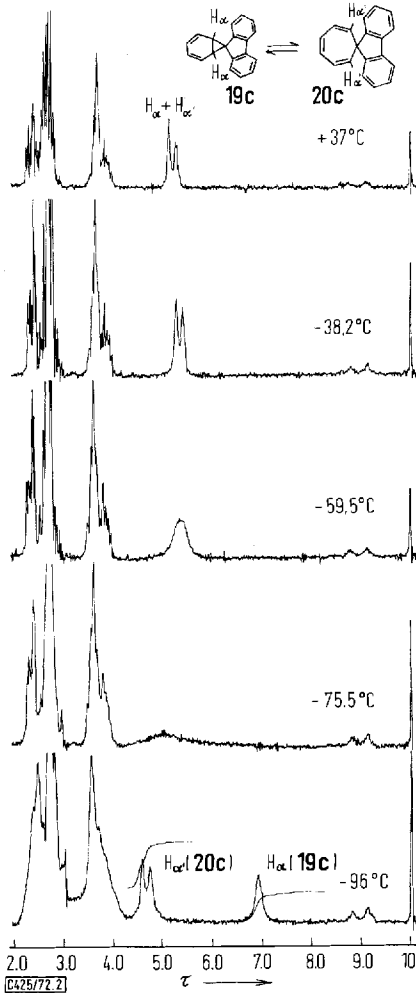


Abb. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $19\text{c} \rightleftharpoons 20\text{c}$  in Abhängigkeit von der Temperatur; Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$  (1 : 1)

Bei  $19\text{a} - \text{e}$ ,  $\text{h} - \text{j} \rightleftharpoons 20\text{a} - \text{e}$ ,  $\text{h} - \text{j}$  treten bei  $37^\circ\text{C}$  die Mittelwertsignale auf (schneller Austausch). Aus den Tieftemperaturspektren (langsamer Austausch) konnte die chemische Verschiebung ( $\tau_A$ ,  $\tau_B$ ) der  $\text{H}_\alpha$ -Protonen von  $19$  und  $20$  entnommen werden. Die Integration der entsprechenden Signale ermöglichte die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten  $K$ . Mit den  $\tau$ -Werten wurden aus den Mittelwertspektren (schneller Austausch) mit Hilfe von Gleichung (1) (s. exp. Teil) die  $K$ -Werte oberhalb des Koaleszenzpunktes bestimmt. Zu diesen Tieftemperaturstudien wurden die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $19\text{a} - \text{e}$ ,  $\text{h} - \text{j} \rightleftharpoons 20\text{a} - \text{e}$ ,  $\text{h} - \text{j}$  (in  $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ ) im Temperaturbereich von  $+40$  bis  $-100^\circ\text{C}$  aufgenommen. Als typisches Beispiel wird hier das Spektrum von  $19\text{c} \rightleftharpoons 20\text{c}$  beschrieben (s. Abb. 2). Bei  $37^\circ\text{C}$  erscheint das Mittelwertsignal für



die  $\alpha$ -Protonen bei  $\tau = 5.21$ . Senkt man nun die Temperatur der Probe, so wandert das Zentrum dieses Signals zu höherem Feld. Dies zeigt bereits, daß **19c** die energieärmere Komponente des Gleichgewichts beider Valenzisomeren darstellt. Bei ca.  $-75^\circ\text{C}$  liegt der Koaleszenzpunkt. Bei weiterem Abkühlen treten nun die Einzelsignale der Verbindungen **19c** und **20c** auf. Bei  $-96.0^\circ\text{C}$  wird das Signal bei  $\tau = 6.92$  den  $\alpha$ -Protonen von **19c** und das bei  $\tau = 4.64$  den  $\alpha'$ -Protonen von **20c** zugeordnet.

Die aus den Tieftemperaturspektren entnommenen chemischen Verschiebungen der Valenzisomeren **19** und **20** und der mit Gleichung (1) berechnete Norcaradiengehalt bei Raumtemperatur sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Norcaradiene **19** und der Cycloheptatriene **20** ( $\tau$ ,  $-80^\circ\text{C}$ )

	$\text{H}_\alpha$ ( <b>19</b> )	$\text{H}_\alpha$ ( <b>20</b> )	$\text{H}_\alpha$ ( <b>19</b> $\rightleftharpoons$ <b>20</b> ) <sup>a)</sup>
a	6.55	5.00	5.30
b	6.99	4.62	5.10
c	6.92	4.64	5.21
d	—	—	5.36
e	—	—	4.82
h	6.59	4.62	5.24
i	6.59	4.35	5.89
j	7.07	4.49	5.06

a) Mittelwertsignal bei Raumtemperatur.

Da die hier untersuchten Valenzisomeren im Gleichgewicht miteinander stehen, lassen sich diese Umlagerungsreaktionen mit den bekannten thermodynamischen Gleichungen analysieren<sup>34</sup>). Die so berechneten Parameter sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3. Thermodynamische Parameter der Valenzisomeren **19**  $\rightleftharpoons$  **20**

<b>19</b> $\rightleftharpoons$ <b>20</b>	$\Delta H^\circ = (H^\circ_{20} - H^\circ_{19})$ (kcal/mol)	$\Delta G^\circ_{310} = (G^\circ_{20} - G^\circ_{19})$ (kcal/mol)	$\Delta S^\circ_{310} = (S^\circ_{20} - S^\circ_{19})$ (Clausius)	%NC <sup>a)</sup>
a	$-0.28 \pm 0.1$ ( $-0.50 \pm 0.5$ ) <sup>b)</sup>	$-0.389 \pm 0.03$ ( $-0.33 \pm 0.16$ ) <sup>b)</sup>	$+0.3 \pm 0.3$	19
b	$+0.52 \pm 0.2$ ( $+0.77 \pm 0.3$ )	$-0.310 \pm 0.03$ ( $-0.54 \pm 0.14$ )	$+2.6 \pm 0.7$	19
c	$+0.38 \pm 0.1$	$-0.285 \pm 0.03$	$+2.2 \pm 0.4$	25
d	0	—	—	20–30
e	—	—	—	0–5
f	6 <sup>c)</sup>	—	—	100
g	$[-3^c)$	—	—	ca. 50
h	$+0.36 \pm 0.2$	$-0.280 \pm 0.03$	$+2.0 \pm 0.8$	29
i	$+1.58 \pm 0.4$	$+0.208 \pm 0.03$	$+4.3 \pm 1.4$	68
j	$+0.84 \pm 0.2$ ( $+1.03 \pm 0.7$ )	$-0.280 \pm 0.03$ ( $-0.24 \pm 0.2$ )	$+3.5 \pm 0.7$	22

a) Bei  $37^\circ\text{C}$ .

b) Aus Integration berechnete Werte in Klammern.

c) Geschätzte Werte.

<sup>34)</sup> A. A. Frost und R. G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1964.

## Diskussion der Tieftemperatur-NMR-Messungen

Die Enthalpiedifferenz zwischen Cycloheptatrien- und Norcaradienvalenzisomeren  $\Delta H^\circ = H_2^\circ - H_1^\circ$  ist in der vorliegenden Arbeit stets positiv, d. h.  $\Delta H^\circ = H_{20}^\circ - H_{19}^\circ = 0.3 - 1.5$  kcal/mol. Dies bedeutet, daß in allen studierten Fällen die Norcaradiene **19** energieärmer als die entsprechenden Cycloheptatriene **20** sind (die einzige Ausnahme beobachtet man bei **19a**  $\rightleftharpoons$  **20a**; hier ist  $\Delta H^\circ = -0.2$  kcal/mol). Die Valenzisomeren **19**  $\rightleftharpoons$  **20** verhalten sich also umgekehrt wie das unsubstituierte System **1**  $\rightleftharpoons$  **2**, bei dem die Enthalpiedifferenz  $\Delta H^\circ = H_2^\circ - H_1^\circ$  zu  $-11 \pm 4$  kcal/mol berechnet wurde<sup>35</sup>).

Die Entropiedifferenzen  $\Delta S^\circ = S_{20}^\circ - S_{19}^\circ$  variieren bei **19**  $\rightleftharpoons$  **20** von 0.3 - 4 Clausius (s. Tab. 3).

Worauf ist nun diese mehr oder minder starke Begünstigung der Spiro-norcaradien-Form **19** zurückzuführen?

Die bisher vorgeschlagenen Erklärungen für die relative Stabilität des Norcaradiens im System Norcaradien  $\rightleftharpoons$  Cycloheptatrien machen verschiedene Effekte dafür verantwortlich:

1) Größere Bindungsfestigkeit zwischen dem Cyclopropan-sp<sup>2</sup>-Kohlenstoff und sp-, sp<sup>2</sup>- bzw. sp<sup>3</sup>-hybridisierten Substituenten im Vergleich mit dem sp<sup>3</sup>-hybridisierten C-7 des Cycloheptatriens<sup>36</sup>).

2) Aufweitung des Bindungswinkels durch Substituenten an C-7 und damit verbundene bessere Überlappungsmöglichkeit der C-1- und C-6-Orbitale<sup>37</sup>).

3) Überlappung der Orbitale des *endo*-Substituenten mit den Elektronen des Norcaradiensystems<sup>37</sup>).

4) Elektronische Wechselwirkung zwischen dem p-Orbital von C-7 und denen der Substituenten<sup>38,39</sup>).

5) Eine „gewisse“ Homoaromatizität des Cycloheptatriens<sup>40,41</sup>).

Keiner dieser Effekte ist jedoch für sich allein imstande, die Norcaradienform merklich zu stabilisieren.

### Substituenteneffekte im Cyclopentadienring

Der Einfluß von Substituenten im Cyclopentadienring von **19**  $\rightleftharpoons$  **20** ist in der Reihe **f**, **g**, **c** recht gut erkennbar<sup>42</sup>). Durch Anellierung eines (**19g**  $\rightleftharpoons$  **20g**) bzw. zweier Benzolkerne (**19c**  $\rightleftharpoons$  **20c**) an die Cyclopentadiendoppelbindungen nimmt die Enthalpiedifferenz  $\Delta H^\circ$  im Grundzustand von **19f**  $\rightleftharpoons$  **20f** ( $\Delta H^\circ > 6$  kcal/mol) über **19g**  $\rightleftharpoons$  **20g** ( $\Delta H^\circ \sim 1 - 3$  kcal/mol) zu **19c**  $\rightleftharpoons$  **20c** ( $\Delta H^\circ = 0.38$  kcal/mol) ab. Die Werte für **19g**, **f**  $\rightleftharpoons$  **20g**, **f** sind allerdings nur abgeschätzt worden<sup>25,42</sup>).

<sup>35</sup> J. A. Berson und M. R. Wilcott, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2494 (1966).

<sup>36</sup> M. J. S. Dewar und N. H. Schmeising, Tetrahedron **11**, 96 (1960).

<sup>37</sup> E. Ciganek, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2207 (1971).

<sup>38</sup> R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. **1970**, 2907.

<sup>39</sup> H. Günther, Tetrahedron Lett. **1970**, 5173.

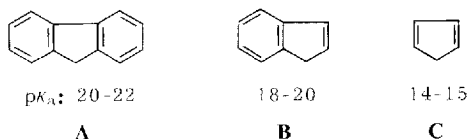
<sup>40</sup> W. v. E. Doering, G. Lober, R. Vonderwahl, N. F. Chamberlain und R. B. Williams, J. Am. Chem. Soc. **78**, 5448 (1956).

<sup>41</sup> S. Winstein und J. Sonnenberg, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3244 (1961).

<sup>42</sup> Für **19f** kann  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta S^\circ$  nicht bestimmt werden, da **19f** bei 37°C zu 100% als Norcaradien vorliegt. Höhere Temperaturen, die zur Einstellung des Gleichgewichts **19**  $\rightleftharpoons$  **20** führen könnten, bringen irreversible Umlagerungen mit sich: H. Dürr und H. Kober, Tetrahedron Lett. **1972**, 1255.

Da keine  $\Delta S^\circ$ -Werte vorliegen, sind keine eindeutigen Folgerungen über sterische Einflüsse möglich. Wie Molekülmodelle zeigen, ist die sterische Hinderung durch einen zusätzlichen Benzolkern sowohl in **19** wie in **20** relativ gering.

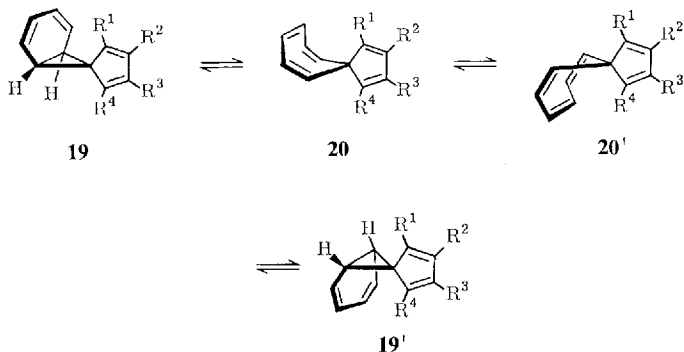
Der wesentliche Beitrag zur zunehmenden Stabilisierung der Norcaradienform in der Reihe **19 c, g, f**  $\rightleftharpoons$  **20 c, g, f** dürfte elektronischer Natur sein. In der gleichen Reihe fallen nämlich die  $pK_a$ -Werte der Spiroreste in **19**  $\rightleftharpoons$  **20** von **A** über **B** nach **C**<sup>43)</sup>.



Der  $pK_a$ -Wert kann als Maß für die Acceptorwirkung in dieser Reihe angesehen werden, d. h. die Delokalisierung der Elektronen im p-Orbital von C-7 nimmt in der Reihe **19 c, g, f**  $\rightleftharpoons$  **20 c, g, f** zu. Das bedeutet, daß der Effekt 4) (s. S. 1574) dominierend sein dürfte [Effekt 2) wird in **19**  $\rightleftharpoons$  **20** konstant gehalten]. Bei **19 d, e**  $\rightleftharpoons$  **20 d, e** liegt das Gleichgewicht der beiden Valenzisomeren auch bei tiefen Temperaturen weitgehend auf der Seite der Cycloheptatrienform. Hier konnten keine Enthalpie- und Entropiedifferenzen ermittelt werden<sup>44)</sup>. Bei **19 d**  $\rightleftharpoons$  **20 d** dürfte  $\Delta H^\circ = 0$  kcal/mol sein.

#### Substituenteneffekte im Norcaradienring

Aus präparativen Gründen konnten bis jetzt nur die Valenzisomeren **19**  $\rightleftharpoons$  **20** mit Acceptorsubstituenten synthetisiert werden. Der Einfluß dieser Substituenten auf die relative Stabilität von **19** bzw. **20** zeigt sich in der Reihe **19 a, h, i**  $\rightleftharpoons$  **20 a, h, i**. Substitution der H-Atome durch eine bzw. zwei  $CF_3$ -Gruppen führt zu einem Anwachsen der Enthalpiedifferenzen von  $\Delta H^\circ = -0.2_8$  (**19 a**  $\rightleftharpoons$  **20 a**) über  $+0.3_6$  (**19 h**  $\rightleftharpoons$  **20 h**) zu  $+1.5_8$  kcal/mol (**19 i**  $\rightleftharpoons$  **20 i**). Den gleichen Trend weisen die  $\Delta G^\circ$ -Werte auf (s. Tab. 3). Diese Zunahme der Enthalpiedifferenzen im Grundzustand deutet auf eine mit steigender Substitution durch Elektronenacceptorsubstituenten verstärkte Stabilisierung der Norcaradienform hin. Die  $\Delta S^\circ$ -Werte wachsen bei Einführung einer zusätzlichen  $CF_3$ -Gruppe jeweils um ca. 2 Clausius an. Dieses Phänomen ist — wie Molekülmo-

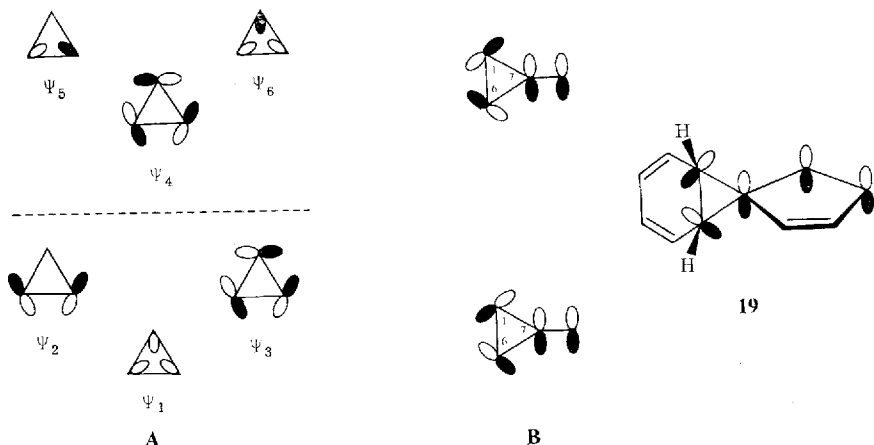


<sup>43)</sup> H. F. Ebel, Die Acidität der CH-Säuren, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1969.

<sup>44)</sup> Aus der Lage des Mittelwertsignals der  $H_{\alpha,\alpha'}$ -Protonen von **19 d**  $\rightleftharpoons$  **20 d** folgt mit Sicherheit ein Gleichgewicht. Beim Abkühlen tritt keine Verschiebung dieses Signals auf, was auf ein  $\Delta H^\circ = 0$  kcal/mol hindeutet.

delle zeigen — auf starke sterische Hinderung der  $\text{CF}_3$ -Gruppen in der Cycloheptatrienform, verglichen mit dem starren Norcaradien **19** zurückzuführen. Ein analoges Verhalten beobachtet man bei **19b, j**  $\rightleftharpoons$  **20b, j**.

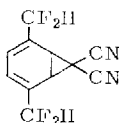
Bei den Valenzisomeren **19a, c, f, h, i**  $\rightleftharpoons$  **20a, c, f, h, i** sind die Isomeren **19** und **19'** bzw. **20** und **20'** identisch. Im Falle von **19b, g, j**  $\rightleftharpoons$  **20b, g, j** tritt jedoch eine Topomerisierung (Valenzisomerisierung und Ringinversion) ein, d. h. **19** und **19'** bzw. **20** und **20'** sind Topomere<sup>45)</sup>. Dieses Phänomen wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht. Vergleicht man die in dieser Arbeit erhaltenen thermodynamischen Parameter mit denen für 7,7-disubstituierte Norcaradiene **7**<sup>27, 37, 46)</sup>, so stellt man fest, daß die Enthalpiedifferenzen  $\Delta H^\circ = H_2^\circ - H_1^\circ = 0 - -6$  kcal/mol in der gleichen Größenordnung wie bei **19**  $\rightleftharpoons$  **20** liegen. Auch die Übereinstimmung der Entropiedifferenzen  $\Delta S^\circ$  ist befriedigend. Starke Abweichungen der  $\Delta S^\circ$ -Werte beobachtet man jedoch bei *p*-substituierten 7,7-Diphenylnorcaradienen<sup>46)</sup>, deren Entropiedifferenzen 5–6 Clausius betragen. Hier wirken sich die zusätzlichen Freiheitsgrade z. B. der Rotation von Phenylkernen in einem starken Anwachsen von  $\Delta S^\circ$  aus (**7b–d**:  $R = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ,  $R'' = \text{H}$ ;  $R' = \text{C}_6\text{H}_5$ (**b**);  $R' = p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ (**c**);  $R' = p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ (**d**);  $\Delta S^\circ = 16.8$ <sup>46a)</sup> bzw. 6.1 bzw. 5.5 Clausius)<sup>46b)</sup>. Auch der Anstieg der Entropiedifferenz  $\Delta S^\circ$  in der Reihe **19a, h, i**  $\rightleftharpoons$  **20a, h, i** dürfte z. T. ähnliche Ursachen haben. Enthalpiedifferenzen im Grund- und Übergangszustand<sup>47)</sup> weisen darauf hin, daß elektronische Effekte eine



45) A. Steigel, J. Sauer, D. A. Kleier und G. Binsch, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2770 (1972).

46) 46a) G. Hall und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2203 (1971). — 46b) Die ursprünglich in l. c.<sup>46a)</sup> publizierten Werte sind falsch: nach neuesten <sup>13</sup>C-NMR-Messungen von Prof. H. Günther, Universität Köln, sind die Werte von **7c**:  $\Delta H^\circ = 2.07 \pm 0.04$  kcal/mol,  $\Delta S^\circ = 6.09 \pm 0.3$  Clausius und von **7d**:  $\Delta H^\circ = 2.12 \pm 0.03$  kcal/mol,  $\Delta S^\circ = 5.53 \pm 0.2$  Clausius.

47) H. J. Reich, E. Ciganek und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5166 (1970): Die bis



jetzt publizierten Aktivierungsenergien  $E_A$  für die Valenzisomerisierung **1**  $\rightleftharpoons$  **2** zeigen Werte von  $E_A \sim 7$  kcal/mol<sup>27, 46)</sup>. Auch hier bringt die Substitution des Norcaradienrings mit zwei  $\text{CF}_2\text{H}$ -Gruppen einen Anstieg auf  $E_A = 14.6$  kcal/mol.

wichtige Rolle bei der Stabilisierung der Norcaradienform spielen. Sterische Effekte sind jedoch in stärkerem Maße beteiligt -- wie u. a. die in der vorliegenden Arbeit und in l. c.<sup>46)</sup> ermittelten Entropiedifferenzen beweisen -- als bisher angenommen wurde. Für die elektronischen Effekte ist Effekt 4) (s. S. 1574), d. h. folgendes Modell, vorgeschlagen worden<sup>38,39)</sup>: Alle bekannten Norcaradiene weisen  $\pi$ -Substituenten an C-7 auf. Die entscheidende Stabilisierung oder Destabilisierung eines Norcaradiens kommt durch Wechselwirkung dieses  $\pi$ -Substituenten mit  $\psi_3$  oder  $\psi_4$  der *Walsh*-Orbitale<sup>48)</sup> des Dreirings zustande.

Hat das p-Orbital des an C-7 gebundenen Substituenten Acceptoreigenschaften, so kommt es zu einer Wechselwirkung mit  $\psi_3$  (höchstes besetztes Orbital), wodurch die antibindende Komponente zwischen C-1 und C-6 vermindert wird. Das Resultat ist dann eine Stabilisierung der Norcaradienform. Hat der Substituent an C-7 dagegen Donatoreigenschaften, so kommt es zu einer Wechselwirkung mit  $\psi_4$  (niedrigstes unbesetztes Orbital), wodurch die antibindende Komponente zwischen C-1 und C-6 erhöht wird. Hier tritt also eine Destabilisierung der Norcaradienform ein.

**19f** liegt bei Raumtemperatur als reines Norcaradien vor. Die Stabilität von **19f** beruht auf der optimalen Geometrie für die Überlappung des Orbitals an C-7 mit den p-Orbitalen des Cyclopentadienrings, der gleichzeitig als Acceptorsubstituent wirkt. Zunehmende Substitution schwächt die Acceptorfähigkeit in der bereits diskutierten Weise ab und verringert so die Stabilität der Norcaradienform **19**.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung der Arbeit, und den *Farbwerken Hoechst* für die Überlassung der fluorierten Benzolderivate.

### Experimenteller Teil (mitbearbeitet von *V. Fuchs* und *P. Orth*)

Alle Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die UV-Spektren wurden in einem Beckman-DK-2, die IR-Spektren in einem Beckman-IR-4 und die NMR-Spektren im Varian A 60 gemessen. Für die Aufnahmen der NMR-Spektren wurden -- falls nicht anders vermerkt -- 15proz. Lösungen in  $\text{CDCl}_3$  mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard verwendet. Die Elementaranalysen wurden nach der Ultramikroschnellmethode von *Walisch*<sup>49)</sup> ausgeführt. Die Massenspektren lieferte ein Varian Mat-311-Gerät.

Die Photolysen wurden in einem der üblichen Bestrahlungsgefäße nach *Schenck*<sup>50)</sup> aus Duran- oder Pyrexglas vorgenommen. Vor Reaktionsbeginn wurde stets mit Reinstickstoff (10–20 min) gespült. Das Fortschreiten der Reaktion wurde durch Messung des entwickelten Stickstoffs mit einem Azotometer beobachtet. Als Strahlungsquellen dienten a) eine Philips HPK 125 Watt- und b) eine Hanovia 450 Watt-Hg-Hochdrucklampe. Als Filter wurde  $\text{GW}_v$ -Glas der Glaswarenmanufaktur Wertheim benutzt (durchlässig für  $> 360$  nm). Die Photolysate wurden dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel-Fertigplatten der Firma Merck

<sup>48)</sup> *A. D. Walsh*, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 179 (1949): Nach *Walsh* wird das Cyclopropan aus drei  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffen gebildet. Die C–C-Bindungen des carbocyclischen Ringes werden demnach einmal durch Überlappung der drei p-Orbitale und zum anderen durch Überlappung eines der  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Orbitale jedes C-Atoms, die in Richtung zum Ringzentrum hin wirksam wird, gebildet.

<sup>49)</sup> *W. Walisch*, *Chem. Ber.* **94**, 2314 (1961).

<sup>50)</sup> *G. O. Schenck*, *Präp. Org. Photochemie*, 1. Aufl., S. 210, Springer Verlag, Berlin 1958.

untersucht. Die säulenchromatographische Trennung wurde an Kieselgel (0.2–0.05 mm) durchgeführt. Als Fließ- bzw. Elutionsmittel dienten Benzin A (40–80°C)-Benzol-Gemische. Die 20-ml-Fractionen wurden mittels Dünnschichtchromatographie untersucht.

*Photolyse von 1,2,3,4-Tetrachlor-5-diazo-1,3-cyclopentadien (18a) in Benzol:* 10.0 g (43.5 mmol) **18a**<sup>51)</sup> wurden in 700 ml absol. Benzol 1.5 h (90% Umsatz) photolysiert (Philips HPK 125). Das überschüssige Benzol wurde i. Vak. (<30°C) abdestilliert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren des Rückstandes aus n-Pentan bei –78°C wurden 4.50 g (40%) 2,3,4,5-Tetrachlorspiro[2,4-cyclopentadien-1,7'-norcaradien-2',4'-dien]  $\rightleftharpoons$  2',3',4',5'-Tetrachlorspiro[2,4,6-cycloheptatrien-1,1'-cyclopenta-2',4'-dien] (**19a**  $\rightleftharpoons$  **20a**) vom Schmp. 72–73°C erhalten.

NMR: s. Tab. 1. — IR: 3050 (sch), 1605 (m), 1250 (s), 1000 (m), 835 (m), 715 cm<sup>-1</sup> (s).

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub> (280.0) Ber. C 47.19 H 2.15 Gef. C 46.9 H 2.13

*Photolyse von 18a in (Trifluormethyl)benzol:* 4.50 g (19.5 mmol) **18a**<sup>51)</sup> wurden in 300 ml (Trifluormethyl)benzol 1.5 h (100% Umsatz) belichtet (Philips HPK 125). Nach Abdestillieren i. Vak. (<30°C) wurde der Rückstand an 150 g Kieselgel chromatographiert. Dabei wurden 3.20 g (47%) 2,3,4,5-Tetrachlor-4'-(trifluormethyl)spiro[2,4-cyclopentadien-1,7'-norcaradien-2',4'-dien]  $\rightleftharpoons$  2',3',4',5'-Tetrachlor-4-(trifluormethyl)spiro[2,4,6-cycloheptatrien-1,1'-cyclopenta-2',4'-dien] (**19h**  $\rightleftharpoons$  **20h**) als öliges Produkt erhalten.

NMR: s. Tab. 1. — IR: 1740 (m), 1605 (s), 1320 (s), 1045 (m), 1015 (m), 843 (m), 740 cm<sup>-1</sup> (s).

C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>F<sub>3</sub> (348.0) Ber. C 40.41 H 1.44 Gef. C 40.1 H 1.48

*Photolyse von 18a in m-Bis(trifluormethyl)benzol:* 4.50 g (19.5 mmol) **18a**<sup>51)</sup> wurden in 300 ml m-Bis(trifluormethyl)benzol 2.5 h (100% Umsatz) belichtet (Philips HPK 125). Nach Abdestillieren i. Vak. (<30°C) wurde der Rückstand an 150 g Kieselgel chromatographiert. Umkristallisieren des Elutionsrückstandes aus n-Pentan lieferte 3.70 g (47%) 2,3,4,5-Tetrachlor-2',4'-bis(trifluormethyl)spiro[2,4-cyclopentadien-1,7'-norcaradien-2',4'-dien]  $\rightleftharpoons$  2',3',4',5'-Tetrachlor-3,5-bis(trifluormethyl)spiro[2,4,6-cycloheptatrien-1,1'-cyclopenta-2',4'-dien] (**19i**  $\rightleftharpoons$  **20i**) vom Schmp. 68.5–69.5°C.

NMR: s. Tab. 1. — IR: 1590 (m), 1330 (s), 1060 (m), 1020 (m), 820 (sch), 800 (m), 790 cm<sup>-1</sup> (m).

C<sub>13</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>F<sub>6</sub> (414.0) Ber. C 37.55 H 0.96 Gef. C 37.3 H 0.90

*Photolyse von 18a in p-Xylol:* 5.00 g (22 mmol) **18a**<sup>51)</sup> wurden in 400 ml p-Xylol 4 h photolysiert (80% Umsatz) (Philips HPK 125). Nach Abdestillieren i. Vak. (<30°C) wurde der Rückstand an 150 g Kieselgel chromatographiert. Es wurden 2.70 g (51%) 1,2,3,4-Tetrachlor-5-(2,5-dimethylphenyl)-1,3-cyclopentadien (**22**) erhalten, aus n-Pentan Schmp. 71–72°C.

NMR:  $\tau = 7.79$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 7.64 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 5.13 (s, 1H); 3.00 (br. s, 1H, arom. H); 2.79 (br. s, 2H, arom. H). — IR: 2910 (m), 1625 (s), 1510 (m), 1198 (s), 820 (m), 770 cm<sup>-1</sup> (m).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub> (308.0) Ber. C 50.58 H 3.27 Gef. C 50.5 H 3.21

*Photolyse von 1-Diazo-2,3-diphenylinden (18b) in Benzol:* 4.50 g (15 mmol) **18b**<sup>52)</sup> wurden in 700 ml Benzol 3.5 h photolysiert (Philips HPK 125). Nach Abziehen i. Vak. wurde der Rückstand an 150 g Kieselgel chromatographiert, Ausb. 1.00 g (20%) 2,3-Diphenylspiro[inden-1,7'-norcaradien-2',4'-dien]  $\rightleftharpoons$  2',3'-Diphenylspiro[2,4,6-cycloheptatrien-1,1'-inden] (**19b**  $\rightleftharpoons$  **20b**) vom Schmp. 129.5–130.5°C (aus Benzin/Äther).

NMR: s. Tab. 1. — IR: 3030 (sch), 1600 (sch), 1445 (m), 1030 (m), 835 (m), 803 (s), 745 cm<sup>-1</sup> (s).

C<sub>27</sub>H<sub>20</sub> (344.4) Ber. C 94.15 H 5.85 Gef. C 93.9 H 5.84

<sup>51)</sup> F. Klages und K. Bott, Chem. Ber. **97**, 738 (1964).

<sup>52)</sup> H. Dürr, L. Schrader und H. Seidl, Chem. Ber. **104**, 391 (1971).

*Photolyse von 18b in (Trifluormethyl)benzol:* 4.50 g (15 mmol) **18b**<sup>52)</sup> wurden in 300 ml (Trifluormethyl)benzol 4 h (90% Umsatz) photolysiert (Philips HPK 125). Nach Abdestillieren i. Vak. wurde der Rückstand an 150 g Kieselgel chromatographiert. Es wurden 1.50 g (25%) 2,3-Diphenyl-3'-(trifluormethyl)spiro[inden-1,7'-norcaradien]  $\rightleftharpoons$  2',3'-Diphenyl-4-(trifluormethyl)spiro[2,4,6-cycloheptatrien-1,1'-inden] (**19j**  $\rightleftharpoons$  **20j**) vom Schmp. 94.5–95.5°C (aus Benzin/Benzol) erhalten.

NMR: s. Tab. 1. — IR: 3050 (sch), 1605 (m), 1180 (s), 1120 (s), 1050 (m), 1040 (sch), 1000 (sch), 830 (m), 800 (sch), 780 cm<sup>-1</sup> (s).

C<sub>28</sub>H<sub>19</sub>F<sub>3</sub> (412.4) Ber. C 81.55 H 4.64 Gef. C 81.2 H 4.57

*Photolyse von 5-Diazo-1,2,3,4-tetraphenyl-1,3-cyclopentadien (18e) in Benzol:* 4.00 g (10 mmol) **18e**<sup>53)</sup> wurden in 350 ml Benzol 2 h (100% Umsatz) bestrahlt (Philips HPK 125). Nach Abdestillieren i. Vak. wurde der Rückstand an 150 g Kieselgel chromatographiert. Ausb. 0.60 g (16%) 2,3,4,5-Tetraphenylspiro[2,4-cyclopentadien-1,7'-norcaradien]  $\rightleftharpoons$  2',3',4',5'-Tetraphenylspiro[2,4,6-cycloheptatrien-1,1'-cyclopentadien] (**19e**  $\rightleftharpoons$  **20e**), Schmp. 110–112°C.

NMR: s. Tab. 1. — IR: 3040 (sch), 1600 (m), 1490 (s), 1440 (s), 1035 (s), 910 (s), 843 (m), 755 (s), 685 cm<sup>-1</sup> (s).

C<sub>35</sub>H<sub>26</sub> (446.6) Ber. C 94.13 H 5.87 Gef. C 94.3 H 5.74

*Photolyse von 9-Diazofluoren (18c) in Benzol:* 9.50 g (50 mmol) **18c**<sup>54)</sup> wurden in 700 ml absol. Benzol 4 h (80% Umsatz) belichtet (Hanovia 450). Nach Abdestillieren i. Vak. wurde der Rückstand an 150 g Kieselgel chromatographiert. Es wurden 1.80 g (15%) Spiro[fluoren-9,7'-norcaradien]  $\rightleftharpoons$  Spiro[2,4,6-cycloheptatrien-1,9'-fluoren] (**19c**  $\rightleftharpoons$  **20c**) vom Schmp. 98–99°C eluiert (umkristallisiert aus Benzin/Äther).

NMR: s. Tab. 1. — IR: 1450 (m), 1045 (m), 1030 (m), 1010 (sch), 825 (m), 805 (s), 790 cm<sup>-1</sup> (s).

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub> (242.3) Ber. C 94.18 H 5.82 Gef. C 94.1 H 5.80

*Photolyse von 5-Diazo-1,4-diphenyl-1,3-cyclopentadien (18d) in Benzol:* 4.20 g (17.5 mmol) **18d**<sup>53)</sup> wurden in 700 ml Benzol 2.5 h (90% Umsatz) bestrahlt (Hanovia 450). Nach Abdestillieren i. Vak. wurde der Rückstand an 150 g Kieselgel chromatographiert. Es wurden 0.90 g (17%) 2,5-Diphenylspiro[2,4-cyclopentadien-1,7'-norcaradien]  $\rightleftharpoons$  2',5'-Diphenylspiro[2,4,6-cycloheptatrien-1,1'-cyclopentadien] (**19d**  $\rightleftharpoons$  **20d**) vom Schmp. 82–83°C erhalten (umkristallisiert aus Benzin/Äther).

NMR: s. Tab. 1. — IR: 3070 (sch), 3030 (sch), 1600 (m), 1495 (s), 1050 (sch), 1035 (sch), 850 (s), 750 (s), 718 (s), 670 cm<sup>-1</sup> (s).

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub> (294.4) Ber. C 93.48 H 6.16 Gef. C 93.1 H 6.16

#### Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen

Die Messungen an 20proz. Lösungen in CDCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub> (1:1) wurden in einem Varian A 60-Gerät mit Hilfe des Varian-Tieftemperaturzusatzes vom Typ V 6040 erhalten (Kühlung mit flüssigem Stickstoff). Die Temperatur wurde vor und nach jeder Messung durch Kalibrierung mit einem Methanolspektrum bestimmt. Eichmessungen mit einem Thermopaar wurden zur Temperaturbestimmung unterhalb –60°C verwandt. Die Temperaturkonstanz war dabei

<sup>53)</sup> M. Regitz und A. Liedhegener, *Tetrahedron* **23**, 2701 (1967).

<sup>54)</sup> A. Schönberg, W. J. Awad und N. Latif, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1368.

$\pm 1^\circ\text{C}$ . Die chemische Verschiebung der  $\text{H}_\alpha$ -Protonen oberhalb des Koaleszenzpunktes wurde auf 0.01 ppm genau ermittelt. Daraus wurden die  $K$ -Werte mit der bekannten Gleichung (1)<sup>33</sup>) errechnet:

$$K = \frac{\tau_{A,B} - \tau_B}{\tau_A - \tau_{A,B}} = \frac{c_A}{c_B} \quad (1)$$

wobei anstelle von A und B jeweils **19** und **20** zu setzen sind. Unterhalb des Koaleszenzpunktes wurden Integrale der  $\text{H}_\alpha$ -Protonen von **19** und **20** zur Konzentrationsbestimmung verwendet, wobei stets der Mittelwert aus 5 Eichmessungen errechnet wurde. Die so erhaltenen Gleichgewichtskonstanten  $K$  sind in Tab. 4 zusammengestellt. Wird  $\log K$  als Funktion von  $1/T$  aufgetragen, so erhält man nach (2) die  $\Delta H^\circ$ -Werte der Gleichgewichtsreaktion.

$$\frac{\Delta \log K}{\Delta (1/T)} = - \frac{\Delta H^\circ}{2.303 R} \quad (2)$$

Die  $\Delta G^\circ$ - und  $\Delta S^\circ$ -Werte wurden mit den allgemein bekannten Gleichungen ermittelt. Mit Hilfe des Fehlerfortpflanzungsgesetzes wurden die in Tab. 3 aufgeführten Fehlergrenzen ermittelt.

Tab. 4.  $K$ -Werte (Konzentration an Cycloheptatrien : Konzentration an Norcaradien) der Verbindungen **19a-c**  $\rightleftharpoons$  **20a-c** und **19h-j**  $\rightleftharpoons$  **20h-j**<sup>55)</sup>

$t(^{\circ}\text{C})$	<b>19a</b> $\rightleftharpoons$ <b>20a</b>	<b>19b</b> $\rightleftharpoons$ <b>20b</b>	<b>19c</b> $\rightleftharpoons$ <b>20c</b>	<b>19h</b> $\rightleftharpoons$ <b>20h</b>	<b>19i</b> $\rightleftharpoons$ <b>20i</b>	<b>19j</b> $\rightleftharpoons$ <b>20j</b>
37	4.28	4.06	2.90	2.43	0.45	3.48
14	4.44	3.88	2.75	2.33	0.38	3.08
-5	4.60	3.75	2.63	2.42	0.31	2.83
-25.5	—	3.64	2.48	—	—	2.48
-38	—	—	2.38	—	—	2.23

<sup>55)</sup> Die chemische Verschiebung der  $\text{H}_\alpha$ -Protonen in **19** und **20** unterhalb des Koaleszenzpunktes ist praktisch konstant.