

Thermolyse von Spiro-norcaradienen. — NMR-Spektroskopische Ermittlung der Aktivierungsparameter *)

Heinz Dürr*, Helge Kober und Michael Kausch

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

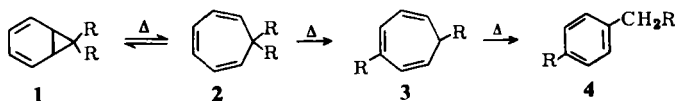
Eingegangen am 23. Januar 1974

Die Thermolyse von Spiro-norcaradienen/Spiro-cycloheptatrienen $12 \rightleftharpoons 13$ wird beschrieben. Dabei entstehen durch Aromatisierung ausschließlich die Phenylcyclopentadien-Derivate $21a-h$. Durch [1,5]-sigmatrope H-Verschiebungen bilden sich in einigen Fällen außerdem die isomeren Phenylcyclopentadiene $23f-h$ und $24a, f-h$. Durch NMR-Spektroskopie werden die Aktivierungsparameter der einzelnen Thermolysereaktionen von $12a-h \rightleftharpoons 13a-h$ ermittelt. Die so gemessenen Aktivierungsgrößen liegen zwischen: $E_A = 19-31$ kcal/mol, $\Delta G^\ddagger = 25-31$ kcal/mol, $\Delta H^\ddagger = 18-30$ kcal/mol. Die untersuchten Spirene $12 \rightleftharpoons 13$ lassen sich in zwei Gruppen einteilen: a) die phenyl-substituierten oder benzo-anellierten Spirene $12a-e \rightleftharpoons 13a-e$ und b) die Cl-substituierten Spirene $12f-h \rightleftharpoons 13f-h$. Aufgrund von Solvenseffekten und den verschiedenen Aktivierungsgrößen wird für Gruppe a) ein radikalischer, für Gruppe b) ein ionischer Mechanismus für die Thermolyse vorgeschlagen.

Thermolysis of Spiro-norcaradienes. — Determination of Activation Parameters by N.M.R.

Thermolysis of spiro-norcaradienes/spiro-cycloheptatrienes $12 \rightleftharpoons 13$ is described. Aromatization in this reaction leads exclusively to the phenylcyclopentadiene derivatives $21a-h$. In some cases [1,5]-sigmatropic shifts give rise to the formation of the isomeric phenylcyclopentadienes $23f-h$ and $24a, f-h$. The activation parameters of the thermolysis reactions $12a-h \rightleftharpoons 13a-h$ are determined by n.m.r. The activation values are: $E_A = 19-31$ kcal/mole, $\Delta G^\ddagger = 25-31$ kcal/mole, $\Delta H^\ddagger = 18-30$ kcal/mole. The spirenes $12 \rightleftharpoons 13$ studied so far can be divided in two groups: a) the phenyl-substituted or benzo-fused spirenes $12a-e \rightleftharpoons 13a-e$ and b) the Cl-substituted spirenes $12f-h \rightleftharpoons 13f-h$. Based on solvent effects and the different activation parameters a radical mechanism is proposed for group a) spirenes and an ionic mechanism for group b) spirenes.

Stabile Norcaradiene $1^{1)}$ können thermisch zunächst — unter disrotatorischer Ringöffnung — in die valenzisomeren Cycloheptatriene 2 umlagern. Bei etwas höherer Energie-



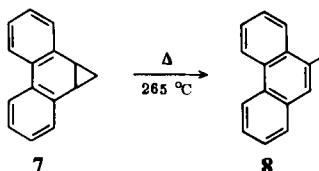
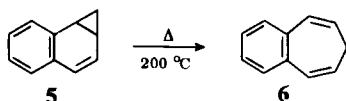
*) NMR-Spektroskopische Studien, 4; 3. Mitt.: H. Dürr, H. Kober, R. Sergio und V. Formacek, Chem. Ber. 107, 2037 (1974).

1) H. Dürr und H. Kober, Chem. Ber. 106, 1565 (1973), s. dort weitere Literaturzitate.

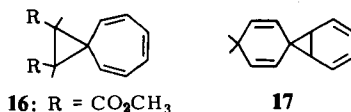
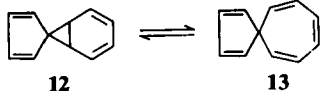
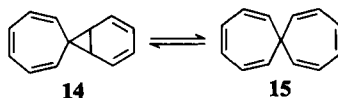
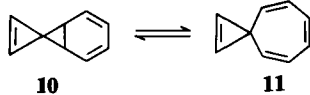
zufuhr treten sigmatrope Verschiebungen zu den isomeren Cycloheptatrienen **3** auf. Weitere Energiezufuhr führt schließlich unter irreversibler Isomerisierung zu Benzol-Derivaten **4**²⁾.

Beispiele für derartige Reaktionen von substituierten Norcaradienen **1** sind in i. c.³⁾ zusammengestellt.

Die wesentlich stabileren Benzo- (**5**) oder Dibenzo-norcaradiene **7** lagern sich erst bei höheren Temperaturen in Benzocycloheptene **6** oder Alkylphenanthrene **8** um^{4,5)}, d. h. es laufen im Prinzip die gleichen Reaktionen ab wie bei **1**.



Besonders interessant sind in diesem Zusammenhang die Thermolyse-Reaktionen der Spiro-norcaradiene **10**, **12**, **14**¹⁾.



Während bei **16** das Gleichgewicht zwischen Norcaradien- und Cycloheptatrien-Form weitgehend auf der Seite des Bicyclus **16** liegt⁶⁾, ist **10** weder in der Norcaradien- noch in der Cycloheptatrien-Form **11** nachgewiesen worden⁷⁾. Das Spiroen **12** bzw. **13** tritt ausschließlich in der Norcaradien-Form **12** auf¹⁾; Substituenten verschieben jedoch das Gleichgewicht in Richtung auf das Valenzisomere **13**¹⁾. Das mit **12** bzw. **13** verwandte **17** liegt ausschließlich als Norcaradien vor⁸⁾. **14** bzw. **15** sind bis jetzt noch unbekannt.

2) G. Maier, Valenzisomerisierungen, ChT-Serie, S. 105, Verlag Chemie, Weinheim 1972.

3) E. Ciganek, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 1454, 1458 (1967); **93**, 2207 (1971); T. Mukai, H. Kubota und T. Toda, Tetrahedron Lett. **1967**, 3581; K. W. Egger, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1, 6 (1968); K. N. Klump und J. P. Chesik, ebenda **85**, 130 (1963); W. G. Woods, J. Org. Chem. **23**, 110 (1958); W. C. Herndorn und L. L. Lowry, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1922 (1964).

4) E. Müller, H. Fricke und H. Kessler, Tetrahedron Lett. **1964**, 1525; R. Huisgen und G. Juppe, Chem. Ber. **94**, 2332 (1961).

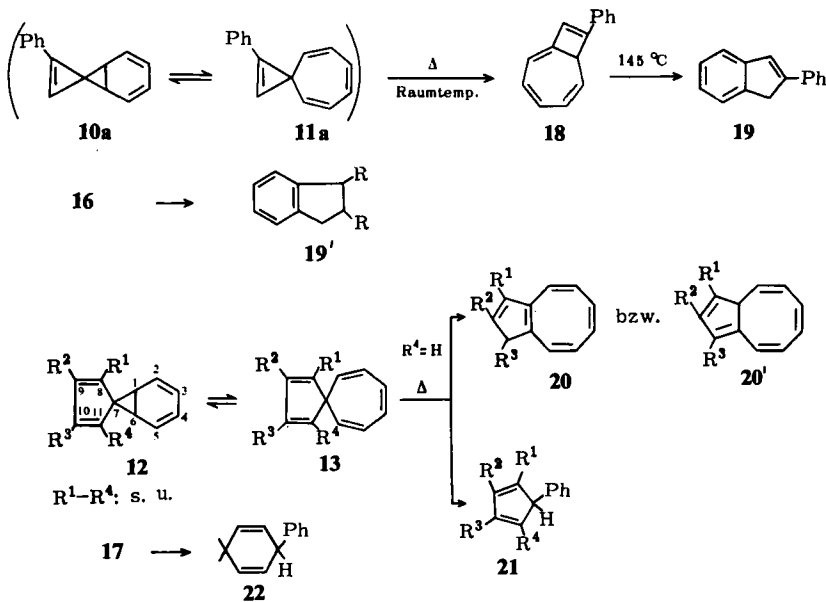
5) E. Müller, H. Kessler und H. Suhr, Tetrahedron Lett. **1965**, 423.

6) W. M. Jones und C. L. Ennis, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 6391 (1969); M. Jones jr. und E. W. Petrillo, Tetrahedron Lett. **1969**, 3953.

7) E. E. Waali und W. M. Jones, J. Org. Chem. **38**, 2573 (1973).

8) M. Jones jr., A. M. Harrison und K. R. Rettig, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 7462 (1969).

Die Thermolysen der Spirene **10**, **12** bzw. **11**, **13** sind bis jetzt kaum untersucht worden. **10a** \rightleftharpoons **11a** lagert sich bereits bei der Synthese in ein Bicyclo[5.2.0]nona-1,3,5,8-tetraen **18** um⁷⁾. Bei 145°C bildet sich das Inden **19**; in analoger Weise entsteht aus **16** das Inden **19'**.



Die Thermolyse der Spirene **12** bzw. **13** ist extrem von den Substituenten abhängig. Je nach dem vorhandenen Substitutionsmuster kann eine Umlagerung zu Homoazulenen **20** bzw. **20'** erfolgen⁹⁾ oder — wenn die Positionen 8, 11 substituiert sind — tritt eine Umlagerung zu Phenylcyclopentadienen **21** ein⁹⁾. In analoger Weise reagiert auch **17** zu **22**⁸⁾.

In der vorliegenden Arbeit wird eine genauere Untersuchung der Thermolyse **12** \rightleftharpoons **13** zu **21** beschrieben. Anhand der durch NMR-Spektroskopie bestimmten Aktivierungsparameter und der Solvensabhängigkeit der Thermolysereaktionen wird auf den Reaktionsmechanismus geschlossen.

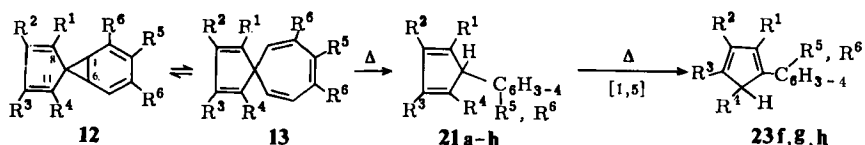
Thermolyse von Spirenen **12** \rightleftharpoons **13**

Die Thermolysen von **12** \rightleftharpoons **13**¹⁾ in C_6D_6 wurden in einem thermostatisierten Ölbad vorgenommen und im NMR-Spektrometer verfolgt. Einerseits konnten der Verlauf und die Produktbildung genau ermittelt werden, andererseits war — durch Messungen bei verschiedenen Temperaturen — eine Bestimmung der Aktivierungsparameter möglich. Die Reaktionen verliefen in allen Fällen quantitativ unter Bildung der Phenylcyclopentadiene **21a–h**.

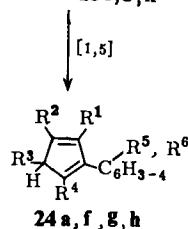
Im Falle von **12a, f, g, h** \rightleftharpoons **13a, f, g, h** schlossen sich an die primäre Umlagerung zu **21** noch [1,5]-sigmatrope H-Verschiebungen an. Hierbei wurden die isomeren Phenylcyclopentadiene **23** und **24** gebildet. **12a** \rightleftharpoons **13a** lieferte jedoch nur **24a**, das durch zweimalige [1,5]-Verschiebung aus **21a** entstanden war.

⁹⁾ H. Dürr und H. Kober, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1255; H. Dürr, H. Kober, V. Fuchs und P. Orth, *J. C. S. Chem. Commun.* **1972**, 973; D. Schönleber, *Chem. Ber.* **102**, 1789 (1969).

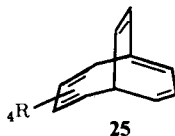
Die Konstitution der Phenylcyclopentadiene wurde nach Isolierung im Falle von **21b, c, e, f** und **24a** durch Vergleich mit authentischen Verbindungen¹⁰⁾ bewiesen. In den übrigen Fällen ergab sich die Struktur aus Analyse und NMR-Spektren.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
a	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	H	H
b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H
c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Benzo-Anelland		H	H
d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Benzo-Anelland		CF ₃	H
e	Benzo-Anelland		Benzo-Anelland		H	H
f	Cl	Cl	Cl	Cl	H	H
g	Cl	Cl	Cl	Cl	CF ₃	H
h	Cl	Cl	Cl	Cl	H	CF ₃
i	H	H	H	H	H	H



Die Homoazulenbildung zu **20** bzw. **20'** ist, wie frühere Untersuchungen zeigen⁹⁾, an Spirene mit freier 8- bzw. 11-Stellung gebunden und tritt hier nicht auf. Eine thermische [1,5]-sigmatrope Umlagerung unter Ringerweiterung (vgl. l. c.³⁾) zu einem Bicyclo[4.3.2]undecapentaen **25** konnte nicht beobachtet werden. **25** sollte wegen seiner Doppelbindung am Brückenkopf-C-Atom relativ energiereich sein. Eine sigmatrope Umlagerung im Sinne der Reaktion **2**→**3** (s. S. 3415) verläuft jedoch photochemisch als [1,7]-sigmatrope Verschiebung unter Bildung von Benzocycloheptenen¹⁰⁾.



Die kinetischen Parameter der Thermolysen von **12a-h** \rightleftharpoons **13a-h** wurden durch Messungen der Geschwindigkeitskonstanten bei 3 verschiedenen Temperaturen bestimmt. Eine Auftragung von $\lg c$ gegen t ergab in allen Fällen eine Gerade, womit der Verlauf der Reaktion nach 1. Ordnung bewiesen war. Die aus den Steigungen dieser Geraden ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k der Reaktionen, sowie die auf eine gemeinsame Temperatur extrapolierten k -Werte und die daraus berechneten Halbwertszeiten sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

¹⁰⁾ H. Dürr und G. Scheppers, Liebigs Ann. Chem. 734, 141 (1970), und Chem. Ber. 103, 380 (1970).

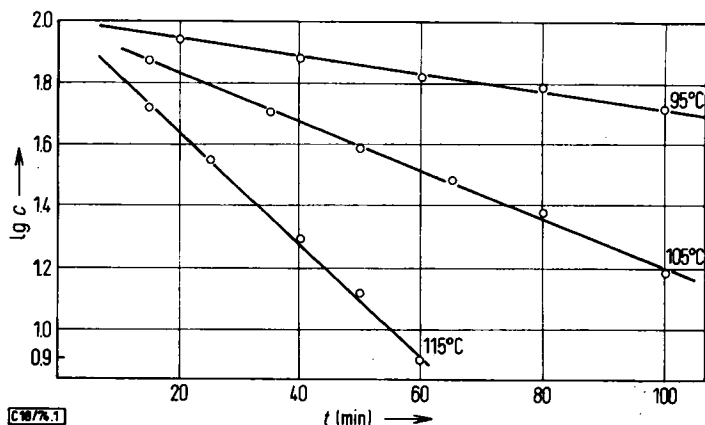


Abb. 1. Thermolyse von **12c** \rightleftharpoons **13c**. Logarithmus der Spiro-norcaradien \rightleftharpoons Spiro-cycloheptatrien-Konzentration ($\lg c$) in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer (t)

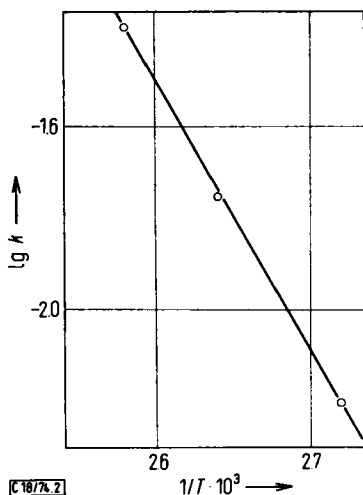


Abb. 2. Thermolyse von **12c** \rightleftharpoons **13c**. Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten ($\lg k$) als Funktion der reziproken absoluten Temperatur ($1/T$)

Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger wird mit Hilfe der Eyringschen Gleichung berechnet. Die Aktivierungsgrößen ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die kinetischen Daten wurden mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung, die auf der Methode der kleinsten Fehlerquadrate beruht, erhalten. Die angegebenen Fehler sind demnach Standardabweichungen im Sinne der Gauss'schen Fehlertheorie. Zur Berechnung dieser Daten sowie der Aktivierungsparameter selbst wurde ein Fortran IV-Programm benutzt.

Tab. 1. Aktivierungsgrößen der Reaktionen $12a-h \rightleftharpoons 13a-h \rightarrow 21$

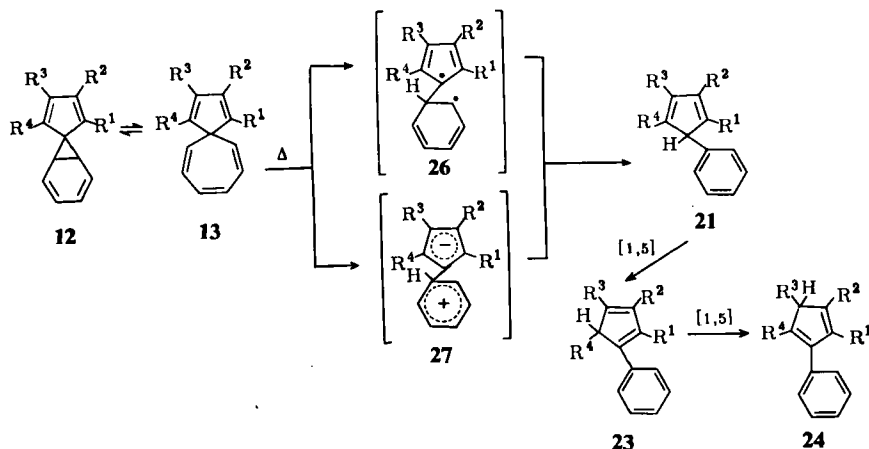
$12 \rightleftharpoons 13$	$10^5 \cdot k_4$ (100°C) (s ⁻¹)	ΔG_{373}^* (kcal/mol)	ΔH_{373}^* (kcal/mol)	ΔS_{373}^* (Clausius)
a	3.9	29.5 ± 0.8	23.2 ± 0.6	-17 ± 3
b	—	—	—	—
c	18.3	28.1 ± 1	25.2 ± 0.7	-8 ± 3
d	15.0	28 ± 1	26.2 ± 0.9	-5 ± 5
e ^{a)}	0.40	—	—	—
f	1040	25.3 ± 0.4	18.0 ± 0.3	-20 ± 1
g ^{a)}	96.0	27 ± 9	19 ± 6	—
h ^{a)}	13.0	29 ± 4	28 ± 3	—

^{a)} Kinetische Messungen für Ermittlung der Aktivierungsparameter mit zu großem Fehler behaftet.

Die so ermittelten Korrelationskoeffizienten liegen für die k -Werte zwischen 0.9998 bis 0.989 und für die Aktivierungsparameter zwischen 0.9999 und 0.952. Die Fehler sind bei der NMR-Auswertung infolge der Integrationsgenauigkeit (2–3%) relativ groß. Die Temperaturschwankung betrug $\pm 0.3^\circ\text{C}$. Aus diesem Grunde sind die Fehler bei der Bestimmung der ΔS^\ddagger -Werte beträchtlich. Die ΔG^\ddagger - und ΔH^\ddagger -Werte sind jedoch verwendbar. Große Schwankungen weisen 12c, f \rightleftharpoons 13c, f auf.

Diskussion der thermodynamischen Parameter der Spiren-Thermolyse

Die eingangs erwähnten Umlagerungen von Norcaradienen **1** zu **2**, **3** und **4** verlaufen verschieden leicht. Im Falle des Tropylidens **2** (R = H) (hier ist noch eine Ring-inversion mit $E_A = 6$ kcal/mol möglich³⁾) wurde eine Aktivierungsenergie zu Toluol von $E_A = 51$ kcal/mol gemessen³⁾. Da das unsubstituierte Norcaradien **1** um ca. 11 ± 4 kcal/mol³⁾ energiereicher sein soll als **2**, wurde die Aktivierungsenergie der Reaktion **1** \rightarrow **4** zu etwa 40 kcal/mol abgeschätzt³⁾. Die Reaktion **1** \rightarrow **4** soll dabei über ein 1,3-Diradikal erfolgen. Im Falle der Spirene **12** \rightleftharpoons **13** sind die Valenzisomeren **12** in allen Fällen (ausgenommen **12f**) energieärmer als die Spirene **13**¹⁾. Die Aktivierungsenergien E_A , die nahezu gleiche Werte wie die Aktivierungsenthalpien aufweisen ($\Delta H^\ddagger = E_A - RT$), der Reaktionen $12a-h \rightleftharpoons 13a-h \rightarrow 21a-h$ liegen in allen untersuchten Beispielen bei geringeren Werten als bei **2** (s. Tab. 2).¹⁾



Tab. 2. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k , Halbwertszeiten (bei 100°C) und Aktivierungsenergien der Verbindungen **12a**, **c-h** \rightleftharpoons **13a**, **c-h** bei der Thermolyse zu **21**

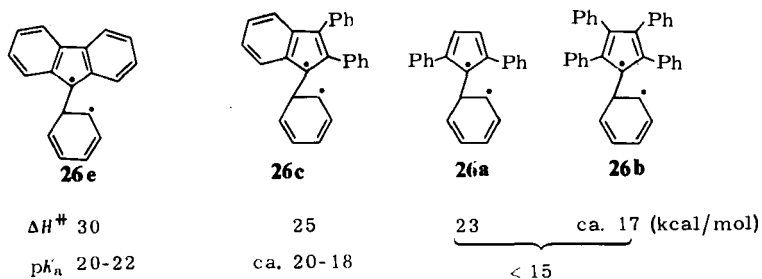
	t_1 (°C)	k_1	t_2 (°C)	k_2	t_3 (°C)	k_3	k_4 (100°C)	$T_{1/2}$	E_A
12a \rightleftharpoons 13a	115	$1.34 \pm 0.05 \cdot 10^{-4}$	120	$1.96 \pm 0.03 \cdot 10^{-4}$	125	$2.93 \pm 0.08 \cdot 10^{-4}$	$0.39 \cdot 10^{-4}$	$1.74 \cdot 10^4$	23.9 ± 0.6
12c \rightleftharpoons 13c	95	$1.11 \pm 0.05 \cdot 10^{-4}$	105	$2.95 \pm 0.07 \cdot 10^{-4}$	115	$6.9 \pm 0.1 \cdot 10^{-4}$	$1.83 \cdot 10^{-4}$	$3.78 \cdot 10^3$	26.0 ± 0.7
12d \rightleftharpoons 13d	100	$1.53 \pm 0.03 \cdot 10^{-4}$	105	$2.54 \pm 0.03 \cdot 10^{-4}$	110	$3.95 \pm 0.04 \cdot 10^{-4}$	$0.15 \cdot 10^{-3}$	$4.35 \cdot 10^3$	26.9 ± 0.9
12e \rightleftharpoons 13e	130	$8.2 \pm 0.3 \cdot 10^{-5}$	140	$1.52 \pm 0.02 \cdot 10^{-4}$	150	$5.2 \pm 0.1 \cdot 10^{-4}$	$0.401 \cdot 10^{-5}$	$1.71 \cdot 10^5$	31 ± 6
12f \rightleftharpoons 13f	50	$2.39 \pm 0.09 \cdot 10^{-4}$	60	$5.6 \pm 0.2 \cdot 10^{-4}$	70	$13.1 \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$	$1.04 \cdot 10^{-4}$	$6.62 \cdot 10^1$	18.7 ± 0.3
12g \rightleftharpoons 13g	90	$3.41 \pm 0.07 \cdot 10^{-4}$	100	$9.6 \pm 0.1 \cdot 10^{-4}$	105	$9.7 \pm 0.7 \cdot 10^{-4}$	$0.96 \cdot 10^{-3}$	$7.15 \cdot 10^2$	20 ± 6
12h \rightleftharpoons 13h	105	$2.19 \pm 0.05 \cdot 10^{-4}$	115	$5.23 \pm 0.07 \cdot 10^{-4}$	120	$9.7 \pm 0.3 \cdot 10^{-4}$	$0.13 \cdot 10^{-3}$	$5.19 \cdot 10^3$	28 ± 3

Ausschlaggebend für die geringeren Aktivierungsenthalpien von **12a–h** \rightleftharpoons **13a–h** gegenüber dem unsubstituierten Norcaradien bzw. Cycloheptatrien ist sicherlich eine Stabilisierung des Übergangszustandes bzw. der Zwischenstufe. Die Unterschiede zwischen den ΔH^\ddagger -Werten dieser Verbindungen sollten sich dann durch die Einflüsse der Substituenten am 5-Ring bzw. 6-Ring auf den Übergangszustand bzw. die diradikalische oder ionische Zwischenstufe erklären lassen. (Ein Vergleich mit dem unsubstituierten Spiro-norcaradien **12i** ist hier nicht möglich, da dieses sich nach einem anderen Mechanismus in Homoazulene umlagert.) Für die Umlagerungen der Verbindungen **12a–h** \rightleftharpoons **13a–h** lassen sich im Prinzip zwei Mechanismen formulieren (s. Schema S. 3420).

Nach den in Tab. 2 wiedergegebenen Aktivierungsparametern lassen sich die untersuchten Spirene **12** \rightleftharpoons **13** in 2 Gruppen gliedern:

- 1) die phenyl-substituierten oder benzo-anellierten Spirene **12a–e** \rightleftharpoons **13a–e** und
- 2) die Cl-substituierten Spirene **12f–h** \rightleftharpoons **13f–h**.

Bei der Thermolyse von **12a–e** \rightleftharpoons **13a–e** brachte ein Wechsel des Lösungsmittels ($C_6D_6 \rightarrow CD_3CN$), wie eine qualitative Studie zeigte, keine Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit (NMR-Genauigkeit), was auf einen radikalischen Mechanismus hindeutet. Die Substituenteneinflüsse lassen sich bei einer solchen Umlagerung wie folgt deuten. In der Reihe **26e**, **26c**, **26a**, **26b** wird das intermediär auftretende Diradikal **26** immer stärker delokalisiert, mit anderen Worten: das Diradikal wird zunehmend stabilisiert. Dadurch sinkt die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger von links nach rechts ab. Die steigende Stabilisierung des Diradikals **26** geht parallel mit dem pK_a -Wert der Cyclopentadien-Reste¹¹⁾. Die Stabilisierung des Grundzustandes von **12a–e** kann also keine entscheidende Rolle spielen, da die Enthalpiedifferenzen der einzelnen substituierten Spiro-norcaradiene **12** im Vergleich zu den Aktivierungsenthalpien gering sind¹⁾ (s. Abb. 3).



Bei den chlosubstituierten Spirenen **12f–h** \rightleftharpoons **13f–h** konnte durch einen Wechsel des Lösungsmittels ($C_6D_6 \rightarrow CD_3CN$) eine deutliche Beschleunigung (Faktor 2–3) der Thermolysereaktion festgestellt werden, d. h. bei diesen Verbindungen verläuft die Umlagerung offensichtlich über eine ionische Zwischenstufe. Der Wechsel des Reaktionsmechanismus kann nur darauf beruhen, daß die 4 Chlosubstituenten eine ionische Zwischenstufe **27** besser stabilisieren als die radikalische **26** und dieser Weg deshalb energetisch günstiger ist.

¹¹⁾ H. F. Ebel, Die Acidität der CH-Säuren, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1969.

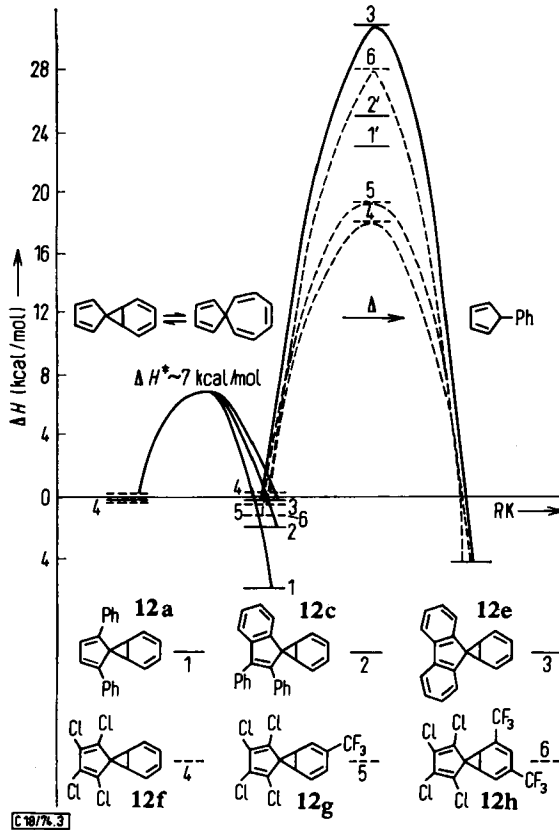
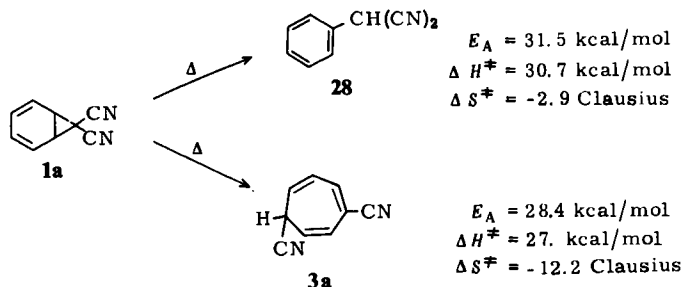


Abb. 3. Thermodynamische Parameter der Reaktionen
 $12a, c, e, f, g, h \rightleftharpoons 13a, c, e, f, g, h \rightarrow 21a, c, e, f, g, h$

Führt man jedoch eine bzw. zwei CF_3 -Gruppen in den 6- bzw. 7-Ring von $12 \rightleftharpoons 13$ ein, so steigen die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger in der Reihe $12f, g, h \rightleftharpoons 13f, g, h$ zunehmend an: $12 \rightleftharpoons 13 \rightarrow 21$: $\Delta G_f^\ddagger = 25$; $\Delta G_g^\ddagger = 27$; $\Delta G_h^\ddagger = 29$ kcal/mol. Die ΔG^\ddagger -Werte nehmen also pro CF_3 -Gruppe um ca. 2 kcal/mol zu. Die ΔH^\ddagger -Werte variieren nicht in dieser systematischen Weise. Der Fehler in ΔH^\ddagger ist bei $12g \rightleftharpoons 13g$ jedoch derart groß, daß dieser Wert mit Vorsicht interpretiert werden muß.

Eindeutig ist jedoch der Trend zu erkennen: Einführung eines CF_3 -Substituenten erhöht die Aktivierungsparameter. Der Grund hierfür dürfte eine starke Destabilisierung der Zwischenstufe **27** sein, die näherungsweise eine ähnliche Energie wie der Übergangszustand für die Reaktion $12g, h \rightleftharpoons 13g, h \rightarrow 21g, h$ haben dürfte (s. Abb. 3). Der Grund für die starke Destabilisierung dürfte der I-Effekt der CF_3 -Gruppe sein, der die Energie des Phenylkations **27** stark anheben sollte.

Die Aktivierungsparameter für die Reaktionen $12a-h \rightleftharpoons 13a-h \rightarrow 21a-h$ sind etwa in der gleichen Größenordnung wie die der Thermolyse von Dicyannorcaradien **1a**³⁾.



Dies wird ebenfalls auf die Stabilisierung der Diradikal-Zwischenstufe zurückgeführt. Die Werte für die Thermolyse von $12h - g \rightleftharpoons 13h - g$ sind, wie bereits erwähnt, geringer, was u. E. in guter Übereinstimmung mit den vorgeschlagenen Mechanismen steht.

Die Thermolyse-Reaktion $12 \rightleftharpoons 13 \rightarrow 21$ ist noch in anderem Zusammenhang von Bedeutung: $12b, f \rightleftharpoons 13b, f$ stellen die thermisch labilsten Vertreter dieser Reihe dar und lagern sich bei Raumtemperatur langsam in 21 um. Die bei den Reaktionen der Carbenacyclopentadiene in Benzol¹⁾ isolierten Phenylcyclopentadiene 21 können sowohl als Insertions- wie auch als Umlagerungsprodukte von $12 \rightleftharpoons 13$ angesehen werden. Bei der Isolierung von Phenyl-Insertionsprodukten muß also in jedem Falle genau nachgewiesen werden, ob es sich um thermische Isomerisierungs- oder Carben-Primärprodukte handelt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Synthese der Spiro-norcaradiene \rightleftharpoons Spiro-cycloheptatriene $12a - h \rightleftharpoons 13a - h$ wurde in l. c.¹⁾ beschrieben. Die Verbindungen $12 \rightleftharpoons 13$ wurden für die Thermolyse stets vor Reaktionsbeginn umkristallisiert und waren DC-rein.

Thermolysen der Spiro-norcaradiene \rightleftharpoons Spiro-cycloheptatrien-Valenzisomeren

Die Thermolysen wurden in einem Varian NMR-Gerät vom Typ A 60 durchgeführt. Die Valenzisomeren $12a - h \rightleftharpoons 13a - h$ (jeweils 150 mg in 0.6 ml C_6D_6) wurden in verschlossenen NMR-Röhrchen in einem thermostatisierten Ölbad (Temperaturgenauigkeit $\pm 0.3^\circ C$) thermolysiert. Der Verlauf der Reaktion $12 \rightleftharpoons 13 \rightarrow 21$ bzw. 24 wurde anhand der Signale des 5-Protons in 21 bzw. 24 und der 1,6-Protonen in $12 \rightleftharpoons 13$ NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Konzentration der einzelnen Komponenten wurde durch Integration dieser Signale (Mittelung aus 5 Einzelmessungen) bestimmt. Auf diese Weise konnten sowohl die jeweiligen Konzentrationen an $12 \rightleftharpoons 13$ als auch an 21 bzw. 24 ermittelt werden.

Aus der Auftragung $\lg c$ gegen t wurde die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k ($12 \rightleftharpoons 13 \rightarrow 21$ bzw. 24) berechnet.

Der Strukturbeweis der Reaktionsprodukte wurde, soweit diese bekannt waren ($21b, c, e, f, 24a$), durch Vergleich (IR, Schmp.) mit authentischen Verbindungen erbracht. In den übrigen Fällen ergab sich die Struktur aus Analyse und NMR-Spektrum.

Meßwerte der Thermolyse von **12c** \rightleftharpoons **13c** (s. Abb. 1)

95°C	Zeit (min)	0	20	40	60	80	100	
	% Norcaradien	100	89 \pm 3	74 \pm 3	66 \pm 2	60 \pm 2	51 \pm 2	
105°C		0	15	35	50	65	80	100
		100	75 \pm 3	50 \pm 3	40 \pm 2	31 \pm 2	24 \pm 1	15 \pm 1
115°C		0	15	25	40	50	60	
		100	53 \pm 3	35 \pm 2	20 \pm 1	13 \pm 1	8 \pm 1	

1,2,3,4-Tetrachlor-5-[(trifluormethyl)phenyl]cyclopentadien (21g): 500 mg (1.4 mmol) **12g** \rightleftharpoons **13g** wurden in siedendem Benzol thermolysiert bis die Ausgangsverbindung umgesetzt war (DC). Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde mit präparativer DC gereinigt und **21g** als gelbes Öl erhalten.

IR (KBr): 3070 (sch), 2950 (sch), 1605 (m), 1330 (s), 1130 (s), 1020 (m), 845 (s), 770 cm^{-1} (s). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.0-2.34$ (m, 4H); 4.83 (s, 1H).

$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_4\text{F}_3$ (348.0) Ber. C 40.41 H 1.44 Gef. C 40.1 H 1.51

1,2,3,4-Tetrachlor-5-[bis(trifluormethyl)phenyl]cyclopentadien (21h): 500 mg (1.2 mmol) **12h** \rightleftharpoons **13h** wurden wie oben thermolysiert und gereinigt, wobei **21h** als gelbes Öl erhalten wurde.

IR (KBr): 3090 (sch), 2930 (sch), 1595 (m), 1370 (s), 1115 (s), 1055 (m), 890 (s), 760 cm^{-1} (s). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.75-2.08$ (m, 3H); 4.67 (s, 1H).

$\text{C}_{13}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{F}_6$ (416.0) Ber. C 37.55 H 0.96 Gef. C 36.8 H 1.07

2,3-Diphenyl-1-[(trifluormethyl)phenyl]inden (21d): 500 mg (1.2 mmol) **12d** \rightleftharpoons **13d** wurden wie oben thermolysiert. Umkristallisieren aus Äther/Benzin (40–80°) ergab hellgelbe Kristalle vom Schmp. 94.5–95.5°C.

IR (KBr): 3050 (sch), 2930 (sch), 1618 (m), 1320 (s), 1115 (s), 1020 (m), 770 (m) 700 cm^{-1} (s). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.5-2.85$ (m, 18H); 4.77 (s, 1H).

$\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{F}_3$ (412.4) Ber. C 81.55 H 4.64 Gef. C 81.00 H 4.66