

Naphtho[*b*]cycloheptatrienyliden – ein Carben der Tropyliiden-Reihe mit neuartigen Eigenschaften¹⁾

Alfred Hackenberger und Heinz Dürr*

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

Eingegangen am 10. Oktober 1983

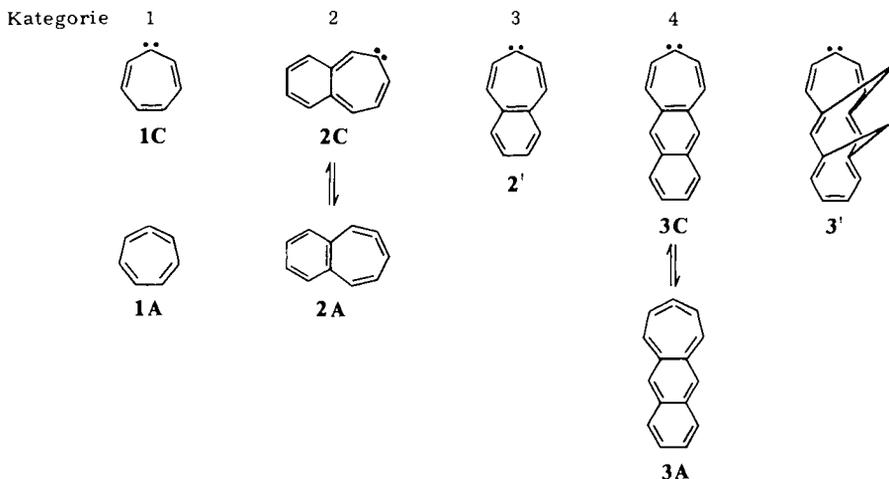
Naphtho[*b*]tropyliiden (**3**) besitzt ein [15]Annulen-Gerüst. Es kann durch Blitzthermolyse des Natriumsalzes des Naphthotropone-tosylhydrazons **4'** in der Gasphase erzeugt werden. Hierbei werden 1- und 2-Methylantracene (**11** und **12**) gebildet. Als entscheidender Schritt läuft dabei eine Carben-Carben-Umlagerung zum Anthrylcarben **6** bzw. **10** ab. Die Reaktion selbst ist positionsselektiv. Als Zwischenstufen dürften die Bicyclen **5** und **7** auftreten. In kondensierter Phase reagiert **3** mit Olefinen unter Bildung von Cycloadditionsprodukten **16** und Insertionsprodukten **17**. Die Cycloaddition über das intermediäre Anthrylcarben **6** zu **18** verläuft lediglich als Nebenreaktion. Der in einer Carben-Carben-Umlagerung gebildete Bicyclus **5** konnte durch Diene zu **21** abgefangen werden. Nicht-stereospezifische Cycloaddition, Allylinsertion sowie Konkurrenzexperimente mit Olefin/Dien-Gemischen legen für **3** ein Gleichgewichtsgemisch Singulett-**3** \rightleftharpoons Triplett-**3** \rightleftharpoons Bicyclus **5** nahe.

Naphtho[*b*]cycloheptatrienylidene – a Carbene of the Tropyliene Series with Novel Properties¹⁾

Naphtho[*b*]tropyliene (**3**) possesses a [15]annulene skeleton. It can be generated by flash solvolysis of the sodium salt of naphthotropone tosylhydrazone (**4'**) in the gas-phase. Thus 1- and 2-methylantracene (**11** and **12**) are formed. The decisive step is a carbene carbene rearrangement to anthrylcarbene **6** and **10**, respectively. The reaction is position-selective. Intermediates in these reactions should be the bicyclic compounds **5** and **7**. In the condensed phase **3** reacts with olefins to afford cycloaddition products **16** and insertion products **17**. The cycloaddition via the intermediate anthrylcarbene **6** to **18** is only a side-reaction. The bicycle system **5** formed in the carbene carbene rearrangement could be trapped by dienes to give **21**. Non-stereospecific cycloaddition, allyl insertion as well as competition experiments with olefin/diene mixtures suggest an equilibrium mixture of singlet-**3** \rightleftharpoons triplet-**3** \rightleftharpoons bicycle **5**.

Cycloheptatrienylidene stellen interessante Carbene dar²⁻⁵⁾. Während eine naive Betrachtungsweise für die benzoanellierten Vertreter ein analoges Verhalten wie für Cycloheptatrienyliden (**1**) erwarten läßt, zeigen die hervorragenden Arbeiten von Jones^{2,4)} und anderen^{3,5)}, daß die Benzoanellierung in **1** die entsprechenden Reaktionen vollständig verändert. So lassen sich nach Jones^{2c)} die Cycloheptatrienylidene im wesentlichen in 3 Kategorien einteilen, für die folgende Reaktionen typisch sind: Kategorie 1) Dimerisierung und [1+2]-Cycloaddition von Carbenen vom Typ **1**, 2) Dimerisierung und [2+2]-Cycloaddition von Cycloallenen vom Typ **2**, 3) Carben-Carben-Umlagerungen von Carbenen vom Typ **2'**.

Alle diese Reaktionen gehen auf Singulett-Carbene zurück²⁾. Die Frage, inwieweit Carbene oder Allene für die Reaktionen von **1** und **2** verantwortlich sind, ist allerdings für **1** nicht voll geklärt^{2c)}.



In diesem Zusammenhang haben wir uns dafür interessiert, inwieweit eine weitere Anellierung eines Benzolkerns den Tropyliiden-Charakter von **1** verstärkt oder reduziert. Als Modell wählten wir das Carben **3**, das als [15]Annulenyliiden angesehen werden kann. Es ist isoelektronisch zum immer noch unbekanntem **3'**. Für **3** sowie für **3'** ist zudem nucleophiler Charakter zu erwarten, falls nicht die isomere Allen-Form die Reaktionen bestimmt.

Erste Studien an **3**⁵⁾ haben nun tatsächlich gezeigt, daß Naphthotropyliiden **3** nicht als Singulett- sondern offenbar als Triplett-Carben reagiert. Dieses Ergebnis schien einen vollständig verschiedenartigen Charakter von **3** im Vergleich mit **1** und **2** anzudeuten. In dieser Arbeit berichten wir über die Reaktionen von **3** 1) in der Gasphase, 2) in kondensierter Phase mit Olefinen und 3) über Reaktivitäts- und Multiplizitätsstudien an **3**.

Reaktionen von **3** in der Gasphase

Umsetzung des Naphthocycloheptatrienon-tosylhydrazons **4** mit Natriumhydrid ergab das Natriumsalz **4'**, das als Ausgangsmaterial verwendet wurde.

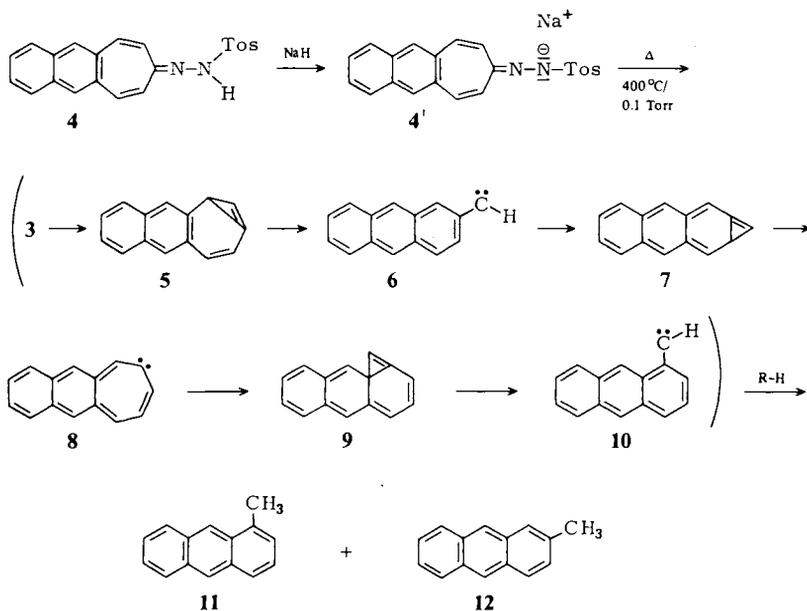
Die Blitzthermolysen von **4'** wurde bei 400°C/0.1 Torr vorgenommen und die entstandenen Produkte in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage aufgefangen. Nach Chromatographie an SiO₂ wurden 10% an Kohlenwasserstoffen isoliert. Eine HPLC-Analyse zeigte, daß diese Fraktion aus geringen Mengen Anthracen (5%) und einem Gemisch von 1-Methylantracen (**11**) und 2-Methylantracen (**12**) bestand (Verhältnis **11**:**12** = 1:2).

Wie ein Kontrollexperiment zeigte, entsteht Anthracen durch Abspaltung von CO aus dem im Pyrolysat ebenfalls nachgewiesenen Naphthotropion.

Die Methylantracene **11** und **12** bilden sich durch Wasserstoffabstraktion von (1-Anthryl)- (**10**) bzw. (2-Anthryl)carben (**6**). Nach einem von Jones^{2c)} postulierten Mechanismus für Carbenumlagerungen sollte das (2-Anthryl)carben (**6**) durch einmalige Carben-Carben-Umlagerung des bei der Pyrolyse primär gebildeten Naphtho[b]cyclo-

heptatrienylidens **3** entstehen, das (1-Anthryl)carben (**10**) dagegen durch Aufeinanderfolge zweier Umlagerungsschritte. Aus dem Primärcarben **3** entsteht über den Bicyclus **5** das (2-Anthryl)carben (**6**). Durch intramolekulare Addition des Carbenkohlenstoffs an die 2,3-Bindung des Anthracens wird der Bicyclus **7** erhalten, der Ringöffnung zum Cycloheptatrienyliden **8** eingeht, das dann wie **3** zum (1-Anthryl)carben (**10**) umlagert.

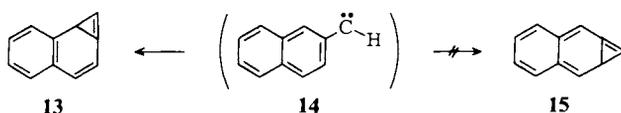
Schema 1



Während (2-Anthryl)carben (**6**) über die Zwischenstufe **5** gebildet wird, entsteht (1-Anthryl)carben (**10**) durch einen als „carbene scrambling“ am Phenyl-³⁾ und (2-Naphthyl)carben (**14**)^{2c)} beobachteten Prozeß.

Die Bildung von **10** war jedoch insofern überraschend, als sie einen Angriff des Carbenkohlenstoffs an die 2,3-Bindung des Anthracens voraussetzt. Ein Angriff an diese Bindung findet im (2-Naphthyl)carben (**14**) nicht statt, hier addiert sich das Carbenzentrum ausschließlich an die 1,2-Bindung des Arylteils³⁾.

Schema 2

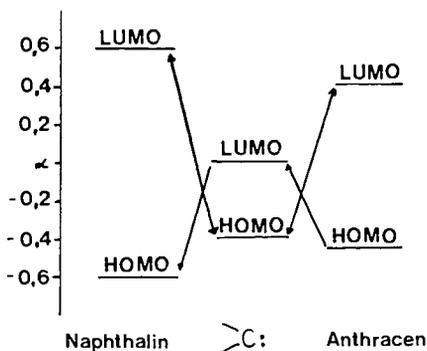


Dies wurde als ein Beweis für das Auftreten bicyclischer Zwischenstufen vom Typ **5** bzw. **13** bei Carben-Carben-Umlagerungen angeführt^{2c)}. Es erscheint sinnvoll, daß das elektrophile Carbenzentrum die 1,2-Bindung angreift, da diese die höchste Bindungsordnung besitzt. Da die Abstufung der Bindungsordnungen im Anthracen sogar noch größer ist als im Naphthalin (Naphthalin: 1,2: 0.725, 2,3: 0.603; Anthracen: 1,2: 0.737,

2,3: 0.568)⁶⁾, sollte auch im (2-Anthryl)carben (**6**) nur Addition an die 1,2-Bindung erfolgen, was zu einem Gleichgewicht zwischen **6** und **3** führen sollte. Die Bildung von **11** zeigt aber deutlich, daß intramolekulare Carbenadditionen nicht ausschließlich von den Bindungsordnungen der in Frage kommenden Bindungen gesteuert werden, wie ursprünglich angenommen wurde⁴⁾.

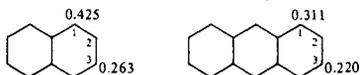
Der beträchtliche Verlust an *Positionselektivität* des (2-Anthryl)- im Verhältnis zum (2-Naphthyl)carben bei der intramolekularen Addition läßt sich – wie von *Wentrup* vorgeschlagen – mit Hilfe der Grenzorbitaltheorie erklären⁶⁾. Das folgende Diagramm zeigt die relativen Orbitalenergien der für den Angriff des Carbens am aromatischen Ring wichtigen Orbitale.

Schema 3



Das HOMO des Anthracens liegt höher als das des Naphthalins (N) ($\text{HOMO}_A = -0.41 \beta$, $\text{HOMO}_N = -0.61 \beta$), sein LUMO entsprechend niedriger ($\text{LUMO}_A = 0.41 \beta$, $\text{LUMO}_N = 0.61 \beta$)⁶⁾. Das LUMO des Carbens ist ein p-Orbital und liegt somit bei dem Wert α des Energiediagramms. Das σ -Orbital ist 0.3 eV abgesenkt. Ordnet man nach *Dewar* β einen Wert von 20 kcal/mol zu, so entspricht dies einem Wert von 0.34β . Die dominierende Wechselwirkung ist somit die des Carben-LUMO mit dem Ring-HOMO. Das bedeutet für das Anthrylcarben **6** eine viel stärkere Wechselwirkung der Orbitale, damit eine erhöhte Reaktivität des Carbens **6** mit dem aromatischen Ringsystem und als Folge dessen eine geringere Selektivität. Bei gegebener HOMO-LUMO-Konstellation wird die Positionselektivität von dem Hückel-Koeffizienten der möglichen Atome des Ring-HOMO gesteuert: je größer der Hückel-Koeffizient, desto stärker die Wechselwirkung⁷⁾. Wie das Schema 4 zeigt, ist die Differenz der Hückel-Koeffizienten der in Frage kommenden Atome 1 und 3 im Anthracen-HOMO beträchtlich geringer als im Naphthalin ($\Delta_N = 0.16$; $\Delta_A = 0.09$)^{6a)}.

Schema 4

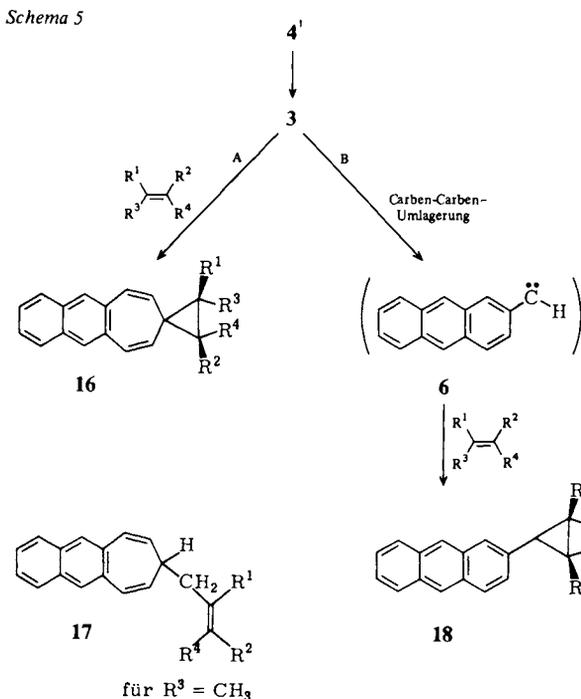


Es ist deshalb verständlich, daß die beiden möglichen Wechselwirkungen des Carben-LUMO mit dem Aromaten-HOMO sich in Anthracen beträchtlich weniger unterscheiden als im Naphthalin, d. h. die Positionselektivität im ersteren abnimmt. Dieser Effekt verstärkt die geringere Selektivität aufgrund der besseren Orbital-Wechselwirkungen noch zusätzlich, so daß das Anthrylcarben die Positionselektivität des Naphthylcarbens verliert⁷⁾.

Reaktion von 3 in kondensierter Phase

Umsetzung mit Olefinen

Belichtung von 4' in Olefinen ergab nach Chromatographie des solvensfreien Photolysates an Kieselgel in Abhängigkeit vom eingesetzten Olefin die Spiro[8*H*-cyclohepta[*b*]naphthalin-8,1'-cyclopropane 16, die 8-Alkenyl-8*H*-cyclohepta[*b*]naphthaline 17 oder die Cyclopropylanthracene 18 (Schema 5).



Die Tab. 1 zeigt, daß Naphthocycloheptatrienyliiden 3 in Lösung hinreichend stabil ist, um mit Olefinen unter Addition bzw. Insertion zu reagieren. Die Umlagerung zum (2-Anthryl)carben 6 tritt nur als Nebenreaktion in Erscheinung, so daß mit 3 erstmals ein anelliertes Cycloheptatrienyliiden mit – wenn auch abgeschwächtem Vinylcarben-Charakter – charakterisiert werden konnte.

Das Verhältnis von Addition zu Insertion (A/I) bei der Reaktion von 3 mit Olefinen wird von den Substituenten an der olefinischen Doppelbindung gesteuert: je größer die sterische Hinderung des Olefins, desto höher der Insertionsanteil. Dieser Einfluß kann prinzipiell auf zwei Faktoren zurückgeführt werden:

1) Stabilität der radikalischen Zwischenstufe, oder 2) sterische Hinderung an der Doppelbindung. In Fällen, in denen ein hoher oder ausschließlicher Anteil von Insertion gefunden wird, entsteht durch H-Abstraktion des Carbens – im ersten Schritt, wie später gezeigt werden wird – ein Radikal, das durch eine oder mehrere Alkylgruppen stabilisiert ist. In dem einen Fall, bei dem ausschließlich Cycloadduktbildung beobachtet wurde, entstünde ein weitaus weniger stabiles Radikal.

Tab. 1. Reaktion von **3** mit Olefinen

					Ausb. [%] (Schmp. [°C])			A/I
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	16	17	18	
a	H	H	–[CH ₂] ₄ –		–	30 (122)	1 (168)	0/100
b	H	H	CH ₃	CH ₃	17 ^{a)}			70/30
c	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	32 (105)	–		100/0
d	H	H	CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	23 ^{b)}			65/35
e	CH ₃	H	H	<i>i</i> -C ₃ H ₇	18 ^{b)}			58/42
f	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		16		0/100
g	H	H	H	OEt	30 (90)	–		
h	H	H	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	10 (161) ^{c)}	–	3 (162) ^{d)}	
i	H	H	H	C ₆ H ₅	21 (141)	–		
j	Cl	H	H	Cl			5 ^{e)} (136)	

a) Gemisch aus **16b** und **17b** als Öl isoliert. – b) Gemisch aus **16e** und **17d** als Öl isoliert. – c) *trans*-Verbindung. – d) *trans*-Verbindung, daneben 1.5% der *cis*-Verbindung. – e) *trans*-Verbindung.

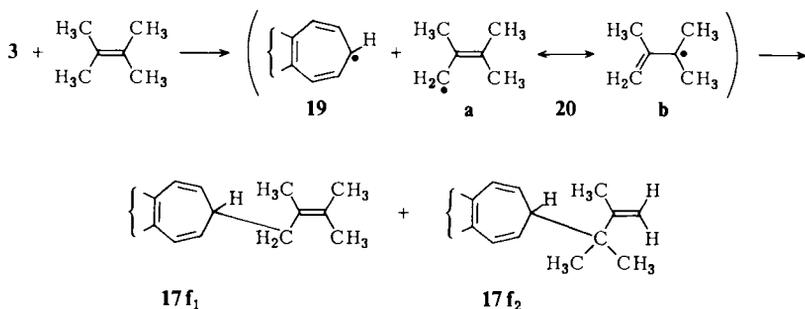
Gegen eine entscheidende Rolle der Stabilität des aus dem Olefin durch Abstraktion entstehenden Radikals spricht jedoch der weitaus höhere Anteil an Insertion bei der Reaktion von **3** mit *trans*-4-Methyl-2-penten im Vergleich zu *cis*-4-Methyl-2-penten. Beide Olefine ergeben nämlich gleich stabile Radikale, unterscheiden sich dagegen stark durch die sterische Hinderung an der Doppelbindung. Die Tatsache, daß **3** mit elektronenreichen Olefinen in guter Ausbeute reagiert, zeigt, daß es im Gegensatz zu **1** offenbar ein elektrophiles Carben ist. Um dieses eindeutig zu beweisen, wurde ein Konkurrenzexperiment durchgeführt: In einem äquimolaren Gemisch von 2-Methyl-1-buten und Vinylether addiert sich **3** zehnmals schneller an den elektronenreicheren Vinylether.

Insertionsmechanismus: Hierzu wurde die Reaktion von **3** mit Tetramethylethylen herangezogen. Mit diesem Olefin bildet **3** die beiden Isomeren **17f₁** und **17f₂** im Verhältnis 7:5 (¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt). Diese Reaktion zeigte, daß die Insertion von **3** in allylische C–H-Bindungen eine Triplett-Reaktion ist und mit einem Abstraktions-Rekombinations-Mechanismus erklärt werden muß.

Die Bildung von **17f₂** kann nur dadurch erklärt werden, daß **3** im ersten Reaktionsschritt Wasserstoff unter Bildung des Radikals **19** abstrahiert, so daß das Allyl-Radikal **20** gebildet wird. Dieses rekombiniert nun gemäß den beiden möglichen mesomeren Grenzformen mit **19**. Wie das Produktverhältnis von 7:5 zeigt, müssen mindestens 42% der Insertion als Triplettinsertion ablaufen. Die 58% **17f₁**, für deren Bildung kein Allyl-Radikal notwendig ist, könnten formal durch konzertierte C–H-Singulettinsertion entstanden sein. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß **17f₁** durch Triplettinsertion gebildet wurde, da **19** an beiden radikalischen Zentren von **20** angreifen sollte. Da beide

Zentren sich stark durch die sterische Hinderung unterscheiden, sollte die Rekombination von **19** mit der sterisch wenig gehinderten Form **20a** sogar bevorzugt ablaufen. Daraus resultiert eine Abweichung vom theoretischen Isomerenverhältnis 1:1. Der Wert von 42% an Isomerem **17f₂** ist typisch für die Reaktion eines Triplettcarbens mit Tetramethylethylen.

Schema 6



Multiplizitätsstudien an **3**

Die Multiplizität von **3** wurde durch die Untersuchung der Stereochemie der Addition von **3** an Olefine bestimmt⁸⁻¹¹.

Stereoselektivität: Die Photolyse von **4'** in *cis*-Buten sowie in *cis*- bzw. *trans*-4-Methyl-2-penten ergab hierbei ein Gemisch von Insertions- und Additionsprodukten. Wie das ¹H-NMR-Spektrum der Gemische zeigte, war in beiden Fällen das *trans*-Addukt **16d, e** entstanden (Nachweisgrenze < 1%). Dies folgt aus dem Muster der olefinischen Cycloheptatrien-Protonen von **16d, e**, die als ein AB-System erscheinen. Bei dem unsymmetrischeren *cis*-Addukt wären wie bei **16g** und **16b** zwei AB-Systeme zu erwarten gewesen. Eine fast ausschließliche Bildung des thermodynamisch stabileren *trans*-Adduktes bei den Photolysen in *trans*- oder *cis*-Olefinen wurde auch mit anderen Triplettcarbenen beobachtet¹². Die [1 + 2]-Cycloaddition ist demnach *nicht stereospezifisch*.

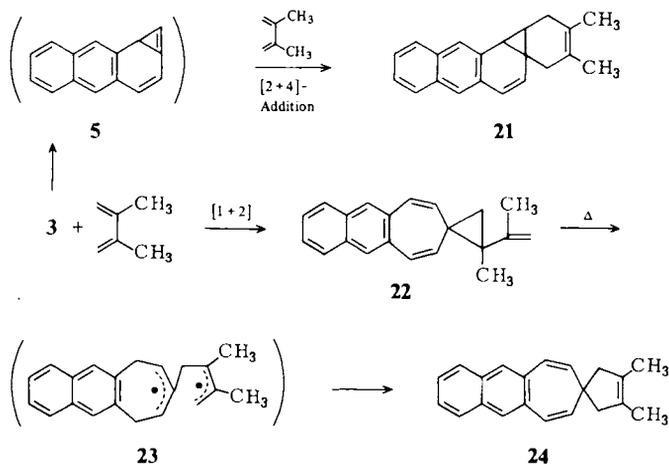
Selektivität: Um den elektrophilen oder nucleophilen Charakter in **3** nachzuweisen, wurde ein Konkurrenzexperiment durchgeführt. **4'** wurde in einem äquimolaren Gemisch aus 2-Methyl-1-buten und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien unter Stickstoff belichtet. Der Vergleich mit authentischen Proben (HPLC) ergab **24** als einziges intermolekulares Reaktionsprodukt von **3**. Da die Nachweisgrenze unter 2% liegt, muß die Konkurrenzkonstante $k = k_D/k_O$ größer als 50 sein¹³.

Abfangversuche von Zwischenstufen

Um das Auftreten bicyclischer Zwischenstufen, wie sie für die Umlagerung von **2** bewiesen wurden^{2c}, auch im Fall von **3** zu überprüfen, wurde **4'** in einem Gemisch Diglyme/2,3-Dimethyl-1,3-butadien photolysiert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde eine Kohlenwasserstoff-Fraktion erhalten (55%), die, wie das ¹H-NMR-Spektrum zeigte, aus zwei Verbindungen bestand. Da eine Trennung des Gemisches durch fraktionie-

rende Kristallisation oder normale Chromatographie nicht möglich war, wurde es an Kieselgel, das mit 10% Silbernitrat imprägniert worden war, mit Benzin/Ether chromatographiert. Damit konnten die Komponenten **21** und **24** erhalten werden, wobei das Verhältnis **21/24** = 5:4 betrug.

Schema 7



Die Entstehung der beiden Produkte kann folgendermaßen erklärt werden: das Singulettcarben **3** reagiert intramolekular zum Bicycloheptatrien **5**, das mit dem 2,3-Dimethyl-1,3-butadien eine [2+4]-Cycloaddition zum Benzocycloprop[1,2-*a*]anthracen **21** eingeht. Die Bildung von **24** schien zwar formal auf eine 1,4-Addition von Triplett **3** an 2,3-Dimethyl-1,3-butadien hinzudeuten, da die entstehende diradikalische Zwischenstufe grundsätzlich 1,4-Ringschluß eingehen könnte. Wie aber Arbeiten von Jones jr.¹⁴⁾ zeigen, sind solche formalen Additionen an offenkettige Diene sehr unwahrscheinlich¹⁵⁻¹⁸⁾, da diese normalerweise bevorzugt in der *trans*-Form vorliegen und somit 1,4-Ringschluß ungünstig ist. Die „1,4-Addition“ von **3** dürfte auf eine Umlagerung der primären Vinylcyclopropane zurückzuführen sein. Durch eine solche Vinylcyclopropan-Cyclopentadien-Umlagerung kann auch die Bildung von **24** erklärt werden.

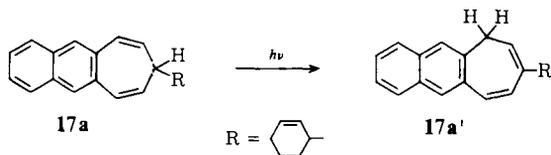
Da das primär gebildete Vinylcyclopropan **22** unter den Reaktionsbedingungen photostabil sein sollte, dürfte die Reaktion **22** → **23** → **24** wie auch im Fall anderer Vinylcyclopropane thermisch ablaufen¹⁹⁻²¹⁾. Ein Verdünnungsexperiment des 2,3-Dimethyl-1,3-butadiens mit Diglyme auf das Verhältnis 1:1 hatte keine Veränderung des Verhältnisses **21**:**24** zur Folge, jedoch fiel die Gesamtausbeute **21** + **24** auf 48%. Bei der Photolyse von **4'** in reinem 2,3-Dimethyl-1,3-butadien bildete sich jedoch als *einziges Produkt* das Diels-Alder-Addukt **21**.

Photostabilität der Carben-Substrat-Produkte

Insertionsprodukte: Reine Carben-Substrat-Produkte konnten nur dann isoliert werden, wenn bei der Photolyse von **4'** mit $\lambda > 340$ nm gearbeitet wurde. Ein Kontrolllex-

periment zeigte, daß Bestrahlung des Insertionsproduktes **17a** mit Licht $\lambda > 320$ nm (CuSO₄-Filter) unter 1,3-H-Verschiebung zu einem Isomerengemisch von **17a** und **17a'** im Verhältnis 9:1 führt.

Schema 8



Mit Pyrex-Filtern ($\lambda > 290$ nm) entsteht ein nicht trennbares Gemisch von Kohlenwasserstoffen.

Cycloaddukte: Die Spiroaddukte **16** erwiesen sich bei $\lambda < 340$ nm ebenfalls als photoinstabil. Belichtung von **16h** ergab ein komplexes Reaktionsgemisch, in dem der Anthrylcyclopropandiester **18h** nachgewiesen werden konnte. Die *trans*-Stereochemie der beiden Estergruppen in **16h** blieb bei der Reaktion intakt.

Diskussion

Eine EHT-Rechnung an **3** hat Fukunaga²²⁾ vorgenommen. Weitere Rechnungen wurden von W. M. Jones et al.^{2c)} (INDO) und Lloyd^{23b)} (MINDO/3) für Cycloheptatrienylidene durchgeführt²³⁾. Einige der wesentlichen Resultate sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Tab. 2. Semiempirische Rechnungen

ΔE (kcal)			
	1C	2'	3C
Carben/Allen	-47.57 ^{a, b)}	-27.67 ^{a)}	-13.8 ^{c)}
S_0/T_1	-7.92	-23.03	-30.21
Allen/ T_1	39.65	4.64	-16.33

a) Jones^{2c)}. - b) Lloyd^{23b)}. - c) Fukunaga²²⁾.

Wie Tab. 2 zeigt, weist bei **1** die Allenform **1A** die niedrigste Energie auf. Bei **2** liegt allerdings das Triplett-Carben **3C** energetisch recht nahe bei der Allenform **2A**. Bei Naphthotropyriden **3** ist allerdings die Carbenform **3C** im Triplett-Zustand energetisch am günstigsten. Hierfür spricht auch die geringe *S/T*-Aufspaltung aus der EHT-Rechnung ($\Delta E = 0.67$ eV = 15.45 kcal · mol⁻¹²²⁾).

Sowohl bei der Thermolyse als auch bei der Photolyse des Natrium-Salzes **4'** tritt das Naphthocycloheptatrienyliden **3** als reaktive Zwischenstufe auf. Aus der Bildung der Abstraktions-Rekombinationsprodukte **17f**₁ und **17f**₂, deren Entstehung über Carbenoide nicht möglich ist, folgt, daß es sich bei **3** um ein freies Carben handeln dürfte. **3** stabilisiert sich in *kondensierter Phase* bevorzugt *intermolekular*, so daß die sonst bei

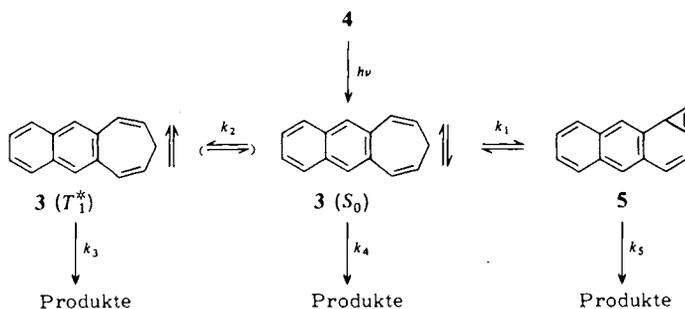
anellierten Cycloheptatrienylydenen mit α -ständiger, freier Doppelbindung (**2**) beobachtete Carben-Carben-Umlagerung nur noch als *Nebenreaktion* in Erscheinung tritt. Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen die der Berechnung. Es konnte gezeigt werden, daß **3** bereits bei Raumtemperatur ausschließlich aus dem *Triplettzustand intermolekular* reagiert.

Aus der weitaus geringeren Umlagerungstendenz von **3** verglichen mit dem Benzocycloheptatrienylyden **2** folgt, daß **3** kaum noch den Charakter eines Vinylcarbens besitzt. Dies bedeutet, daß **3** relativ eben mit *erheblich stärkerer Elektronendelokalisierung* als **2** ist. Ein Hinweis auf eine Allen-Zwischenstufe vom Typ **3A** konnte in dieser Arbeit nicht gefunden werden.

In Gegenwart von Olefinen geht **2** eine [1 + 2]-Cycloaddition an die Doppelbindung und Einschlebung in die allylische C – H-Bindung ein. Ebenso wie bei der Insertion in gesättigte C – H-Bindungen erweist es sich dabei als relativ selektiv. Die Cycloaddition ist jedoch *nicht stereospezifisch*. Die hohe Selektivität, mit der sich **3** in Olefin-Gemischen an das elektronenreichere Olefin addiert, unterstreicht den eher elektrophilen Charakter von **3**.

In dieser Arbeit konnte eine intermolekulare Reaktion von **3** in reinem 2,3-Dimethyl-1,3-butadien nicht beobachtet werden; es wurde jedoch festgestellt, daß diese nach Verdünnung z. B. in Dien-/Diglyme-Gemischen abläuft. Dieses Resultat sowie die Konkurrenzexperimente von **3** mit Olefin/Dien-Gemischen bzw. mit elektronenreichen/elektronenarmen Olefinen wurden als Schlüsselexperimente angesehen, die durch folgende Hypothese erklärbar sein sollten (Schema 9).

Schema 9



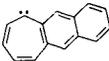
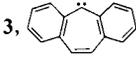
3 entsteht als Singulett-Carben und cyclisiert sehr schnell zum Bicyclus **5** ($k_1 \geq k_2$). Dieser Schritt ist jedoch nicht irreversibel, sondern es liegt eine Gleichgewichtsreaktion vor. In reinem 2,3-Dimethyl-1,3-butadien reagiert **5** ausschließlich zum Diels-Alder-Addukt **21** ab ($k_5 > k_4$). Beim Verdünnen wird die Lebensdauer von **5** erhöht, so daß das Singulett-Carben **3** durch Stoßdesaktivierung zum Triplett aus dem Gleichgewicht entfernt wird und die Ausbeute an intermolekularem Carbenaddukt **24** zunimmt. In Olefinen wird der Bicyclus **5** nicht mehr abgefangen, und es bilden sich über den Triplettzustand intermolekulare Reaktionsprodukte. Diese Erklärung setzt eine gewisse Stabilität von **5** voraus. Daß ähnliche Bicyclen eine endliche Lebensdauer haben und nicht sofort zu aromatischen Carbenen zerfallen, konnte bereits bei tiefer Temperatur

nachgewiesen werden²¹⁾. k_1 und k_2 sind dabei die Geschwindigkeitskonstanten monomolekularer Reaktionen.

Singulett-Triplett-Gleichgewichte sind in der letzten Zeit für viele Carbene nachgewiesen worden. Insbesondere gilt dies für die hervorragenden Arbeiten an Diphenylcarben^{24, 25)} und Fluorenyliden²⁶⁻²⁸⁾, bei denen mit Laser-Flash-Photolyse die Kinetik der Carbenreaktionen gemessen wurde. **3** ist ein noch komplexeres System, da dem Singulett-Triplett-Gleichgewicht noch ein Singulett-Carben/Bicyclus-Gleichgewicht überlagert ist. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 müssen nach den Laser-Messungen²⁴⁻²⁸⁾ bei $k \approx 10^7 \text{ s}^{-1}$ liegen, d. h. es handelt sich um sehr schnelle Reaktionen. Die Bevorzugung des Dienadduktes **24** im Konkurrenzexperiment von **3** mit Dien/Olefin-Gemischen mit $k_D/k_O = k_3/k_4 > 50$ spricht für ein Gleichgewicht $3(T_1) \rightleftharpoons 3(S_0)$. k_5 dürfte im Vergleich zu den anderen bimolekularen Reaktionen (k_3 und k_4) kleiner sein.

Die Ergebnisse der Rechnungen sowie das experimentelle Material zeigen, daß sich Cycloheptatrienyliden **1** und seine benzoanellierte Homologen **2** und **3** am besten in 3 Kategorien einordnen lassen (Tab. 3).

Tab. 3. Kategorien der Cycloheptatrienylidene

Kategorie:	1	2	3
	 1C		
	 25	 2C	 26
			 27
Reaktion in			
a) Benzol	Dimerisierung [1 + 2]-Cycloaddition	Umlagerung	Umlagerung
b) Olefinen	„Allen“	Umlagerung „Allen“	[1 + 2]-Cycloaddition Insertion Umlagerung
c) Alkanen	–	Umlagerung	Insertion
Multiplizität der Cycloaddition	Singulett	Singulett	Singulett/Triplett- Gleichgewicht

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für finanzielle Unterstützung gedankt.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. – IR-Spektren: Spektrometer IR-33, IR 4230 (Beckman), Leitz Unicam SP 200. – ¹H-NMR-Spektren: A60-Varian, WH-90-, HX-90-Bruker, TMS als innerer Standard, δ -Werte. – ¹³C-NMR-Spektren: WH-90, HX-90-Bruker, TMS als innerer Standard, δ -Werte. – Massenspektren: MAT-311-Varian, Ionisierungsenergie 70 eV. – CHN-Analysen: Elemental Analyser, Mod. 1106 Carlo Erba Strumentazione.

8H-Cyclohepta[b]naphthalin-8-on-tosylhydrazon (4): 4.30 g (20.84 mmol) Naphthotropon¹⁵⁾ wurden in 300 ml Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 4.62 g (24.81 mmol) Tosylhydrazin und 2 ml konz. Salzsäure wurde 30 min unter Rückfluß gekocht und die ausfallenden Kristalle heiß abgesaugt. Das entstandene Tosylhydrazon-hydrochlorid wurde 2 h intensiv in 1 l 10proz. wäßriger Natriumhydrogencarbonat Lösung gerührt. Die wäßrige Phase wurde mit Dichlormethan mehrmals extrahiert, die vereinigten organischen Phasen getrocknet und das Dichlormethan abgezogen. Es blieben dabei 6.37 g (82%) **4** als watteartige, orangefarbene Kristalle zurück. Schmp. 232 °C. – IR (KBr): 3200, 3050, 2920, 1320, 1150 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.16–7.32 (m; 10H, Aromaten-H), AB-System (δ_A = 7.13, J_{AB} = 12 Hz; 1H, Siebenring-H, δ_B = 6.71, J_{AB} = 12 Hz; 1H, Siebenring-H), AB-System (δ_A = 6.91, J_{AB} = 12 Hz; 1H, Siebenring-H, δ_B = 6.35, J_{AB} = 12 Hz; 1H, Siebenring-H), 3.42 (s; 1H, NH), 2.44 (s; 1H, CH₃). – MS: m/e = 374 (1%), 219 (61), 190 (62), 178 (32).

C₂₂H₁₈N₂O₂S (374.4) Ber. C 70.56 H 4.84 N 7.48 Gef. C 70.25 H 4.94 N 7.30

Darstellung des Tosylhydrazon-Na-Salzes 4': 2.00 g (5.34 mmol) **4** wurden in 300 ml absol. THF gelöst und unter Stickstoff mit 139 mg (5.80 mmol) NaH (Mineralölsuspension, 80%) versetzt. Nach 2-tägigem Rühren wurde der gebildete Niederschlag (2.04 g, 97%) abgenutscht, mit 100 ml wasserfreiem Benzin (40–80 °C) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das IR-Spektrum zeigte nicht mehr die charakteristische NH-Bande, jedoch die beiden SO₂-Banden bei 1320 bzw. 1150 cm⁻¹. Durch Digerieren mit verd. Salzsäure und Extraktion mit CH₂Cl₂ konnte das Salz wieder quantitativ in die Ausgangsverbindung zurückgeführt werden.

Blitzthermolyse des Tosylhydrazon-Na-Salzes 4': 1.00 g **4'** wurde der Blitzthermolyse (400 °C; 0.1 Torr; Heizzonlänge: 90 cm; Durchmesser: 3 cm) unterworfen. Die entstehenden Produkte wurden in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage aufgefangen. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde das Pyrolysat in Essigester aufgenommen und chromatographisch aufgetrennt. Eine HPLC-Analyse der Kohlenwasserstofffraktion (10%) (reversed phase; Methanol/Wasser (9:1)) zeigte, daß diese aus 5% Anthracen und 95% Methylanthracenen **11** + **12** bestand. Das ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelte Verhältnis 1-Methyl- (**11**) zu 2-Methylanthracen (**12**) betrug 1:2 (Verhältnis der Me-Signale, δ 1-Me = 1.80, δ 2-Me = 2.51).

Photolyse von 4' in Olefinen: **4'** wurde in 160 ml des reinen Olefins (EGA, 99%, GC) in einer Normag-Apparatur suspendiert und 30 min intensiv mit Stickstoff gespült. Danach wurde die Suspension bis zur vollständigen Zersetzung des Na-Salzes (DC-Endpunktanzeige) durch einen Pyrex-Kern, der mit einer Filterlösung gekühlt wurde, bestrahlt. Als Filterlösung wurde eine wäßrige Lösung von 2,7-Dimethyl-3,6-diaza-2,6-cycloheptadien-perchlorat (200 mg/l) benutzt, so daß Licht mit λ < 340 nm weggefiltert wurde. Nach Entfernen des überschüssigen Olefins wurde das Rohgemisch an Kieselgel mit Petrolether (40–70 °C) chromatographiert. Die erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurden durch Umkristallisation aus Pentan gereinigt.

Photolyse in Cyclohexen: Aus 1.131 g (2.85 mmol) **4'** wurden als erste Fraktion isoliert: 8 mg (1%) 2-(Bicyclo[4.1.0]hept-7-yl)anthracen (**18a**), Schmp. 168 °C. – IR (KBr): 3050, 3000, 2920, 1630, 900 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.47 (s; 2H, Anthracen-9-H, -10-H), 8.24–7.36 (m; 7H, Aromaten-H), 2.42–0.68 (m; 11H, Cyclohexan-Cyclopr.-H). – MS: m/e = 272 (100%), 229 (48), 215 (35), 191 (70).

C₂₁H₂₀ (272.4) Ber. C 92.64 H 7.35 Gef. C 92.70 H 7.29

Als zweite Fraktion wurden isoliert: 235 mg (30%) 8-(2-Cyclohexen-1-yl)-8H-cyclohepta[b]naphthalin (**17a**), Schmp. 122 °C. – IR (KBr): 3000, 2900, 1450, 890 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.98–7.35 (m; 6H, Aromaten-H), AB-System (δ_A = 6.74, J_{AB} = 11.5 Hz, ⁴J = 1 Hz; 2H, Ar–CH=CH, δ_B = 5.90, dd, J_{AB} = 11.5 Hz, ³J = 5.5 Hz; 2H Ar–CH=CH), 5.84–5.72 (s; 2H, olefin. H, Cyclohexenyl), 3.00–2.65 (m; 1H, Siebenring-Methin-H),

2.55–2.22 (m; 1H, allyl. Methin-H), 2.12–1.00 (m; 6H, Aliphaten-H). – MS: $m/e = 272$ (26%), 191 (100).

$C_{21}H_{20}$ (272.4) Ber. C 92.64 H 7.35 Gef. C 92.71 H 7.28

Photolyse in cis-2-Buten: Der Außenmantel der Normag-Apparatur wurde mit Methanol von $-30^{\circ}C$ gekühlt, der Innenkern mit einer methanolischen Lösung von 2,7-Dimethyl-3,6-diaza-2,6-cycloheptadien-perchlorat von $-3^{\circ}C$. Unter diesen Bedingungen erreichte die Hanovialampe nicht die optimale Betriebstemperatur, so daß ihre Leistung stark abfiel, und durch 40 h Bestrahlung nur ein Umsatz von 10% erreicht wurde. Aus 1.312 g (3.30 mmol) **4'** wurden isoliert: 13 mg (17%) *trans*-2',3'-Dimethylspiro[8H-cyclohepta[b]naphthalin-8,1'-cyclopropan] (**16b**) und 8-(2-Butenyl)-8H-cyclohepta[b]naphthalin (**17b**), Öl. – IR (Film): 3030 (aromat. CH), 2960 (aliph. CH), 900 (Aromat, isoliertes H), 720 cm^{-1} (Aromat, 4 benachbarte H). – MS: $m/e = 246$ (60%, M^+), 331 (31, $M^+ - CH_3$), 216 (100, $M^+ - 2CH_3$), 178 (23, Anthracen $^+$). – 1H -NMR-Teilspektren: **16b**: $\delta = 8.10-7.24$ (m; 6H, Aromaten-H), AB-System ($\delta_A = 6.34$, $J_{AB} = 12$ Hz; 2H, Ar-CH=CH, $\delta_B = 5.08$, $J_{AB} = 12$ Hz; 2H, Ar-CH=CH), 1.11 (d, $^3J = 7$ Hz; 6H, Cyclopr.-CH $_3$), 0.97–0.60 (m; 2H, Cyclopr.-H). – **17b**: $\delta = 8.16-7.24$ (m; 6H, Aromaten-H), AB-System ($\delta_A = 6.76$, $J_{AB} = 12$ Hz; 2H, Ar-CH=CH, $\delta_B = 5.90$, dd, $J_{AB} = 12$ Hz, $^3J = 5$ Hz, Ar-CH=CH), 5.83–4.88 (m; 2H, olefin. H des Butenylrestes), 2.95–2.73 (m; 1H, Siebenring-Methin-H), 2.51–2.26 (m; 2H, allyl. CH $_2$), 1.64 (d, $^3J = 6$ Hz; 3H, C=C-CH $_3$).

Wegen der geringen Menge, die zur Verfügung stand, konnte keine befriedigende Analyse erhalten werden.

Photolyse in 2-Methyl-1-buten: Aus 500 mg (1.26 mmol) **4'**: 105 mg (32%) 2'-Ethyl-2'-methylspiro[8H-cyclohepta[b]naphthalin-8,1'-cyclopropan] (**16c**), Schmp. $105^{\circ}C$. – IR (KBr): 2030, 1850, 900 cm^{-1} . – 1H -NMR (CDCl $_3$): $\delta = 7.86-7.21$ (m; 6H, Aromaten-H), AB-System ($\delta_A = 6.63$, $J_{AB} = 11.5$ Hz; 1H, Ar-CH=CH, $\delta_B = 5.43$, $J_{AB} = 11.5$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz; 1H, Ar-CH=CH), AB-System ($\delta_A = 6.59$, $J_{AB} = 11.5$ Hz; 1H, Ar-CH=CH, $\delta_B = 5.39$, $J_{AB} = 11.5$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz; 1H, Ar-CH=CH), 1.50–0.67 (m; 10H, Cyclopr.-, Alkyl-H). – MS: $m/e = 260$ (82%), 245 (41), 231 (100), 216 (80).

$C_{20}H_{20}$ (260.3) Ber. C 92.30 H 7.69 Gef. C 92.32 H 7.80

Photolyse in cis-4-Methyl-2-penten: Aus 1.120 g (2.82 mmol) **4'** wurden isoliert: 179 mg (23%) eines 65:35-Gemisches aus *trans*-2'-Isopropyl-3'-methylspiro[8H-cyclohepta[b]naphthalin-8,1'-cyclopropan] (**16e**) und 8-(4-Methyl-2-pentenyl)-8H-cyclohepta[b]naphthalin (**17d**), Öl. – IR (Film): 2020, 1910, 900 cm^{-1} . – MS: $m/e = 274$ (60%), 259 (53), 231 (100), 178 (34). – 1H -NMR-Teilspektren: **16e**: $\delta = 8.10-7.22$ (m; 6H, Aromaten-H), AB-System ($\delta_A = 6.33$, $J_{AB} = 12$ Hz; 2H, Ar-CH=CH, $\delta_B = 5.11$, $J_{AB} = 12$ Hz; 2H, Ar-CH=CH), 1.36–0.75 (m; 12H, Cyclopr.-, Alkyl-H). **17d**: $\delta = 8.10-7.22$ (m; 6H, Aromaten-H), AB-System ($\delta_A = 6.72$, $J_{AB} = 12$ Hz, $^4J = 1$ Hz; 2H, Ar-CH=CH, $\delta_B = 5.84$, dd, $J_{AB} = 12$ Hz, $^3J = 5$ Hz; 2H, Ar-CH=CH), 5.46–4.77 (m; 2H, olefin. Propenyl-H), 2.75–2.39 (m; 1H, Methin-H des Siebenrings), 1.36–0.75 (Alkyl-H).

$C_{21}H_{22}$ (274.4) Ber. C 91.93 H 8.07 Gef. C 91.85 H 8.01

Das Verhältnis Addukt/Insertionsprodukt wurde mit Hilfe der Integration der zum Naphthoanelland *ortho*-ständigen Siebenringprotonen bestimmt. Diese sind für **16e** und **17d** charakteristisch und deutlich voneinander getrennt ($\delta_{16e} = 6.33$, $\delta_{17d} = 6.73$)!

Photolyse in trans-4-Methyl-2-penten: Aus 500 mg (1.25 mmol) **4'** wurden isoliert: 62 mg (18%) eines Öls. IR- und Massenspektrum waren identisch mit dem entsprechenden Spektrum der nach Photolyse von **4'** in *cis*-4-Methyl-2-penten isolierten Kohlenwasserstofffraktion. Das 1H -NMR-Spektrum beider Öle war bezüglich der Lage der beobachteten Signale identisch. Das Verhältnis Cycloaddukt/Insertionsprodukt betrug jedoch 58:42.

Photolyse in Tetramethylethylen: Aus 500 mg (1.26 mmol) **4'** wurden isoliert: 54 mg (16%) eines Gemisches aus *8-(2,3-Dimethyl-2-butenyl)-8H-cyclohepta[b]naphthalin (17f₁)* und *8-(1,1,2-Trimethyl-2-propenyl)-8H-cyclohepta[b]naphthalin (17f₂)*, Öl. – IR (Film): 3010, 2910, 890 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.83\text{--}7.35$ (m; 6H, Aromaten-H), AB-System ($\delta_A = 6.79$, $J_{AB} = 11$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz; 2H, Ar-CH=CH, $\delta_B = 5.87$, dd, $J_{AB} = 11$ Hz, $^3J = 6$ Hz; 2H, Ar-CH=CH), 4.84 (s; 2H, terminale, olefin. H), 2.35 (d, $^3J = 8$ Hz; 2H, CH₂-CH), 1.67 (s; 6H, allyl. CH₃), 1.61 (s; 3H, allyl. CH₃), 1.52 (d, $^4J = 2$ Hz; 3H, allyl. CH₃), 1.11 (s; 6H, CH₃). – MS: $m/e = 274$ (6.9%), 259 (6.9), 244 (5.5).

C₂₁H₂₂ (274.4) Ber. C 91.93 H 8.07 Gef. C 91.82 H 7.99

Das Verhältnis **17f₁**/**17f₂** wurde ¹H-NMR-spektroskopisch zu 7 : 5 ermittelt. Es entspricht dem Verhältnis der Integrale der Resonanz der Methylengruppe in **17f₁** und der endständigen olefinischen Protonen in **17f₂**.

Photolyse in Ethylvinylether: Aus 500 mg (1.26 mmol) **4'** wurden isoliert: 105 mg (30%) *2'-Ethoxy Spiro[8H-cyclohepta[b]naphthalin-8,1'-cyclopropan] (16g)*, Schmp. 90°C. – IR (KBr): 2040, 1910, 890 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.75\text{--}7.32$ (m; 6H); AB-System ($\delta_A = 6.34$, $J_{AB} = 12$ Hz; 1H, Ar-CH=CH, $\delta_B = 5.22$, $J_{AB} = 12$ Hz, $^4J = 2$ Hz; 1H, Ar-CH=CH), AB-System ($\delta_A = 6.18$, $J_{AB} = 12$ Hz; 1H, Ar-CH=CH, $\delta_B = 4.66$, $J_{AB} = 12$ Hz, $^4J = 2$ Hz; 1H, Ar-CH=CH), 3.67 (q, $^3J = 7$ Hz; 2H, OCH₃), 3.19 (X-Teil eines ABX-Systems, $J_{AX} + J_{BX} = 11$ Hz; 1H, Cyclopr.-H), 1.22 (t, $^3J = 7$ Hz; 3H, OCH₂CH₃), 1.37–1.04 (m; 2H, Cyclopr.-H). – MS: $m/e = 262$ (18%), 233 (80), 217 (100), 178 (53).

C₁₉H₁₈O (262.4) Ber. C 86.98 H 6.91 Gef. C 87.17 H 6.99

Photolyse in Maleinsäure-dimethylester: Aus 2.202 g (5.12 mmol) **4'** wurden isoliert: 231 mg (10%) *trans-Spiro[8H-cyclohepta[b]naphthalin-8,1'-cyclopropan]-2',3'-dicarbonsäure-dimethylester (16h)* nach Chromatographie an Aluminiumoxid mit Benzin (40–80°C)/Essigester (99:1). Schmp. 161°C. – IR (KBr): 3060, 2960, 1715, 900 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.87\text{--}7.30$ (m; 6H, Aromaten-H), AB-System ($\delta_A = 6.64$, $J_{AB} = 12$ Hz; 2H, Ar-CH=CH, $\delta_B = 5.60$, $J_{AB} = 12$ Hz; 2H, Ar-CH=CH), 3.70 (s; 6H, OCH₃), 2.63 (s; 2H, Cyclopr.-H). – MS: $m/e = 334$ (60%), 275 (100), 216 (40).

C₂₁H₁₈O₄ (334.4) Ber. C 75.43 H 5.42 Gef. C 75.19 H 5.42

Als zweite Fraktion wurden 70 mg (3.3%) *trans-3-(2-Anthryl)-1,2-cyclopropandicarbonsäure-dimethylester (18h)* eluiert. Schmp. 159–162°C. – IR (KBr): 3050, 2960, 1715, 900 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.45$ (s; 2H, Anthracen-9-H, -10-H), 8.21–7.33 (m; 7H, Aromaten-H), 3.84 (s; 3H, CO₂CH₃), 3.48 (s; 3H, CO₂CH₃), 3.26–2.66 (m; 3H, Cyclopr.-H). – MS: $m/e = 334$ (61%), 275 (42), 215 (100), 178 (36).

C₂₁H₁₈O₄ (334.4) Ber. C 75.43 H 5.42 Gef. C 75.20 H 5.53

Als dritte Fraktion wurden 34 mg (1.5%) *cis-3-(2-Anthryl)-1,2-cyclopropandicarbonsäure-dimethylester (18h)* als Gemisch des *syn*- und *anti*-Isomeren erhalten. Schmp. 145–147°C. – IR (KBr): 3050, 2960, 1710, 900 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.38$ (s; 2H, Anthracen-9-H, -10-H), 8.10–7.30 (m; 7H, Aromaten-H), 3.76, 3.62 (2s; 6H, CO₂CH₃, *anti/syn* = 3.5/5.4), 3.24–2.28 (m; 3H, Cyclopr.-H). – MS: $m/e = 334$ (55%), 275 (54), 215 (100).

Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge konnte keine befriedigende Analyse erhalten werden.

Photolyse in Styrol: Aus 1.820 g (4.59 mmol) **4'** wurden isoliert: 288 mg (21%) *2'-Phenyl-spiro[8H-cyclohepta[b]naphthalin-8,1'-cyclopropan] (16i)* nach Chromatographie mit Benzin (40–80°C)/Essigester (99:1). Schmp. 141°C. – IR (KBr): 3030, 2920, 1600 cm^{-1} . – ¹H-NMR

(CDCl₃): δ = 7.83–7.22 (m; 11H, Aromaten-H), AB-System (δ_A = 6.25, J_{AB} = 12 Hz; 1H, Ar–CH=CH, δ_B = 4.99, J_{AB} = 12 Hz, 4J = 2 Hz; 1H, Ar–CH=CH), AB-System (δ_A = 6.11, J_{AB} = 12 Hz; 1H, Ar–CH=CH, δ_B = 4.57, J_{AB} = 12 Hz; 1H, Ar–CH=CH), 2.40 (X-Teil eines ABX-Systems, $J_{AX} + J_{BX}$ = 16 Hz; 1H, Cyclopr.-H), 1.59–1.30 (m, AB-Teil; 2H, Cyclopr.-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 38.86 (tert. Cyclopr.-C), 32.09 (Spiro-C), 29.29 (sek. Cyclopr.-C), 125.05–137.85 (aromat. und olefin. C). – MS: m/e = 294 (100%), 279 (80), 265 (20), 217 (30). C₂₃H₁₈ (294.4) Ber. C 93.83 H 6.16 Gef. C 93.62 H 6.14

Photolyse in *trans*-1,2-Dichlorethylen: Aus 2.010 g (5.22 mmol) **4'** werden isoliert: 5% 2-(*trans*-2,3-Dichlor-1-cyclopropyl)anthracen (**18j**): Schmp. 136°C. – IR (KBr): 3040, 2960, 900, 640 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.46 (s; 2H, Anthracen-9-H, -10-H), 7.46–7.37 (m; 7H, Aromaten-H), 3.87–3.59 (AB-Teil eines ABX-Systems, 2H, Cyclopr.-H), 2.97 (X-Teil, $J_{AX} + J_{BX}$ = 14 Hz, Cyclopr.-H). – MS: m/e = 290, 288, 286 (27.7%), 251, 253 (55.4), 216 (69.2).

C₁₇H₁₂Cl₂ (287.2) Ber. C 71.09 H 4.21 Gef. C 71.18 H 4.18

3',4'-Dimethylspiro[8H-cyclohepta[b]naphthalin-8,1'-[3]cyclopenten] (**24**) und 1,4,12b,12c-Tetrahydro-2,3-dimethylbenzo[2,3]cycloprop[1,2-a]anthracen (**21**): 1) 531 mg (1.29 mmol) **4'** wurden in einem Gemisch Diglyme/2,3-Dimethyl-1,3-butadien (1:3) suspendiert. Nach 30 min Spülung mit Stickstoff wurde die Suspension in einer Normag-Apparatur mit einer Hanovia-Lampe (450 W) bestrahlt. Das 2,3-Dimethyl-1,3-butadien wurde abgezogen und die zurückbleibende Suspension auf Wasser gegossen. Die wäßrige Phase wurde 4mal mit jeweils 100 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen über MgSO₄ wurde der Ether abgezogen und der gelbliche Rückstand an Kieselgel mit Benzin (40–80°C) chromatographiert. Dabei wurden 193 mg (55%) eines Gemisches, bestehend aus **21** und **24**, erhalten. Diese Kohlenwasserstoff-Fraktion wurde an 200 g Kieselgel, das mit 20 g Silbernitrat imprägniert worden war, chromatographiert. Als Eluent wurden Benzin (40–80°C)/Ether-Gemische steigender Polarität verwendet. Bei einem Verhältnis Benzin (40–80°C)/Ether (95:5) wurden als erste Fraktion 103 mg (29%) **21** in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 128°C isoliert. – IR (KBr): 2900, 1420, 900 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.98–7.32 (m; 6H, Aromaten-H), AB-System (δ_A = 6.45, J_{AB} = 9.5 Hz; 1H, Ar–CH=CH, δ_B = 6.23, J_{AB} = 9.5 Hz; 1H, Ar–CH=CH), 2.48 (s; 4H, CH₂), 2.41 (d, 3J = 5.2 Hz; Cyclopropan-H), 1.67 (s; 6H, CH₃), 0.70–0.42 (m; 1H, Cyclopropan-H). – MS: m/e = 272 (100%), 257 (73.3), 228 (20.8), 178 (64.1).

C₂₁H₂₀ (272.4) Ber. C 92.64 H 7.35 Gef. C 92.70 H 7.29

Mit Benzin (40–80°C)/Ether (9:1) wurde eine zweite Fraktion isoliert. Dabei fielen 85 mg (24%) **24** als farblose Nadeln an. Schmp. 98°C. – IR (KBr): 2850, 2900, 900, 750 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.93–7.35 (m; 6H, Aromaten-H), AB-System (δ_A = 6.58, J_{AB} = 12 Hz; 2H, Ar–CH=CH, δ_B = 5.96, J_{AB} = 12 Hz; 2H, Ar–CH=CH), 2.50 (s; 4H, CH₂), 1.56 (s; 6H, CH₃). – MS: m/e = 272 (55%), 257 (31), 242 (27), 178 (100).

C₂₁H₂₀ (272.4) Ber. C 92.64 H 7.35 Gef. C 92.42 H 7.27

2) Die Photolyse von **4'** (531 mg) in Diglyme/Dimethylbutadien 1:1 ergab 48% an C₂₁H₂₀. **21**:**24** = 5:4. 3) In reinem Dimethylbutadien entstanden 49% an **21**.

Konkurrenzexperimente

1) 100 mg (0.25 mmol) **4'** wurden in 160 ml einer äquimolaren Mischung aus 2-Methyl-1-buten und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien suspendiert. Die Suspension wurde 30 min mit Stickstoff gespült und 2 h bestrahlt. Die überschüssigen Olefine wurden i. Vak. abdestilliert und das entstandene Produktgemisch chromatographiert. Die isolierte Kohlenwasserstoff-Fraktion, 28 mg (41.2%), wurde am HPLC analysiert. Mit Hilfe authentischer Proben konnte gezeigt werden, daß im Rahmen der Nachweisgrenze (2%) ausschließlich die Butadienaddukte entstanden waren. 2) Analog

wie oben beschrieben, wurde die Photolyse von **4'** in einem äquimolaren Gemisch aus 2-Methyl-1-buten und Vinylether ausgeführt. Eine HPLC-Analyse des Produktes ergab, daß sich **3** zehnmal schneller an den Vinylether addiert als an 2-Methyl-1-buten.

- 1) 21. Mitteil. über Cycloalkencarbene; 20. Mitteil.: *W. Brück* und *H. Dürr*, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 2175.
- 2) 2a) *L. W. Christensen, E. E. Waali* und *W. M. Jones*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2118 (1972). – 2b) *W. M. Jones*, *Acc. Chem. Res.* **10**, 353 (1977). – 2c) *M. Balci, W. R. Winchester* und *W. M. Jones*, *J. Org. Chem.* **1982**, 5180.
- 3) *W. J. Baren, P. P. Gaspar* und *W. M. Jones jr.*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4739 (1970); vgl. auch *K. Saito, Y. Omura* und *I. Mukai*, *Chem. Lett.* **1980**, 349.
- 4) *J. Mitsukashi* und *W. M. Jones*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 677 (1972); *H. Dürr, H. Nickels, L. A. Pacala* und *M. Jones jr.*, *J. Org. Chem.* **45**, 973 (1980); *H. Dürr, S. Fröhlich* und *M. Kausch*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1667.
- 5) *A. Hackenberger* und *H. Dürr*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4541.
- 6) 6a) *E. Heilbronner*, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. 3, Verlag Chemie, Weinheim 1968. – 6b) *K. Fukui*, *Acc. Chem. Res.* **4**, 57 (1971); *C. Wentrup*, *Top. Curr. Chem.* **62**, 173 (1976).
- 7) *J. Fleming*, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, S. 193, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- 8) *P. S. Skell* und *R. C. Woodworth*, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4496 (1956).
- 9) *R. Hoffmann*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1475 (1980).
- 10) *N. Bodor, M. J. S. Dewar* und *J. S. Wasson*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 9095 (1972); *M. J. S. Dewar, R. C. Haddon* und *P. K. Weiner*, ebenda **96**, 254 (1974).
- 11) *N. G. Rondon, K. N. Houk* und *R. A. Moss*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1770 (1980).
- 12) *M. Jones jr., W. Ando, M. E. Hendrick, A. Kulczycki jr. P. M. Howley, K. F. Hummel* und *D. S. Malament*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7469 (1972).
- 13) Ähnliche Ergebnisse s. *H. Dürr* und *A. Hackenberger*, *J. Chem. Res. (S)* **1981**, 178; (M) **1981**, 2201.
- 14) *E. E. Waali* und *W. M. Jones*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8114 (1973).
- 15) *G. Naville, H. Strauss* und *E. Heilbronner*, *Helv. Chim. Acta* **43**, 1221 (1960).
- 16) 1,4-Additionen von Carbenen sind äußerst selten: *T. Mitsuhashi* und *W. M. Jones*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 103.
- 17) *A. G. Anastassiou* und *R. P. Cettura*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 5267.
- 18) *C. W. Jefford, T. Kabengele, I. Kovacs* und *U. Burger*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 257; *C. W. Jefford* und *P. T. Huy*, ebenda **1980**, 755.
- 19) *D. Schönleber*, *Chem. Ber.* **102**, 1789 (1962); vgl. auch *H. Dürr* und *G. Scheppers*, *Liebigs Ann. Chem.* **734**, 141 (1970).
- 20) *J. P. Mykytka* und *W. M. Jones*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5933 (1975).
- 21) *D. M. Madigan* und *J. S. Swenton*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7513 (1970).
- 22) *T. Fukunaga*, Private Mitteilung.
- 23) 23a) *E. E. Waali*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3604 (1981). – 23b) *A. F. Cuthbertson, C. Glidewell* und *D. Lloyd*, *J. Chem. Res.* **1982**, 80.
- 24) *K. B. Eisenthal, N. J. Turro, M. Aikawa, J. A. Butcher, C. Du Puy, G. Hefferson, W. Hetherington, G. M. Korenowski* und *M. McAuliffe*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6563 (1980).
- 25) *N. J. Turro, M. Aikawa* und *J. A. Butcher jr.*, *IEEE Quantum Electron.* **16**, 1218 (1980).
- 26) *D. Griller, C. R. Montgomery* und *J. C. Scaiano*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6813 (1982).
- 27) *J. J. Zupancic, P. B. Grasse* und *G. B. Schuster*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2423 (1981).
- 28) *B. Brauer, P. B. Grasse, K. J. Kaufmann* und *G. B. Schuster*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6814 (1982).

[331/83]