

Nichtbindende Wechselwirkungen in zwei 7-Spirotetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptanen

Manfred Christl^a, Erich Brunn^{1)a}, Arno Kraft^a, Hermann Irngartinger^b und Ursula Huber-Patz^b

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^b,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 21. Oktober 1988

Keywords: Nonbonded interactions / Spirotetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptanes / Long-range coupling constants / 5*H*-Dibenzo[*a,d*]cycloheptene, 10,11-dihydro- / 1-Pyrazolines, nitrogen extrusion

Die Reaktion von Tetrachlordiazocyclopentadien mit Benzvalen (**2**) ergab das Fulven-Derivat **3**. Dagegen führten die Umsetzungen von Diazofluoren und 5-Diazo-10,11-dihydro-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten mit **2** zu den erwarteten Spiro-1-pyrazolinen **4** bzw. **5**. Die photolytische Abspaltung von Stickstoff aus **4** und **5** lieferte die Spirotetracycloheptane **6** bzw. **7**. Die Röntgenstrukturanalyse von **6** beweist einen engen Kontakt zwischen je einem Wasserstoffatom der Tetracycloheptan- und der Fluoren-Einheit. Dieser kurze Abstand (2.15 Å) ruft Winkelaufweitungen hervor und wird auch als Grund für starke Abschirmungen der betreffenden Protonen und eine formal über sieben Bindungen reichende 0.6-Hz-Kopplung zwischen ihnen angesehen. **7** ist das erste chirale Tetracycloheptan. Ursache dafür ist eine nichtebene Konformation des Siebenrings, der bei Raumtemperatur nicht invertiert. Auf der Basis von NOE-Messungen gelang die Zuordnung der ¹H-NMR-Signale von **6** und **7**.

Die Analyse der ¹³C-NMR-Spektren von 7-substituierten Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptanen (**1**) brachte unter anderem einen großen Effekt eines *endo*-Substituenten (R¹) auf die chemische Verschiebung von C-4 an den Tag, während *exo*-Substituenten (R²) in dieser Hinsicht wenig wirksam sind^{2,3}. Im Vergleich zu **1** mit R¹ = H liegen die C-4-Signale von **1** mit R¹ = Br, Cl, F, CH₃, C₆H₅ um 5.2–6.9 ppm bei tieferem Feld. Angesichts der unterschiedlichen Natur dieser Substituenten, etwa bezüglich der van-der-Waals-Radien und der Elektronegativität, ist die Bandbreite des Effekts recht gering. Trotzdem neigen wir dazu, die nichtbindende Wechselwirkung von R¹ mit der 4-CH-Gruppe für diese Abschirmungen verantwortlich zu machen.



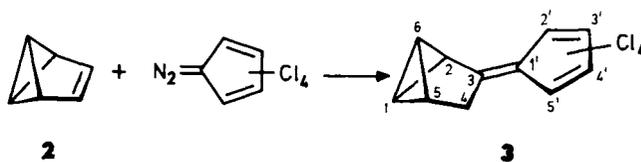
Ein noch stärkerer sterischer Einfluß auf die 4-CH-Gruppe war in ungesättigten 7-Spirotetracycloheptanen zu erwarten.

Nonbonded Interactions in Two 7-Spirotetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptanes

The reaction of tetrachlorodiazocyclopentadiene with benzvalene (**2**) gave the fulvene derivative **3**. In contrast, treatment of diazofluorene and 5-diazo-10,11-dihydro-5*H*-dibenzo[*a,d*]cycloheptene with **2** afforded the expected spiro-1-pyrazolines **4** and **5**, respectively. Photolytic extrusion of nitrogen from **4** and **5** led to the corresponding spirotetracycloheptanes **6** and **7**. The X-ray structure analysis of **6** revealed a close contact between one hydrogen atom each of the tetracycloheptane and the fluorene subunits. This short distance (2.15 Å) causes an increase in bond angles and is believed to produce strong deshielding of the respective protons and a 0.6-Hz coupling between them, which is formally a long-range coupling across seven bonds. Compound **7** is the first chiral tetracycloheptane. This is due to a nonplanar conformation of the seven-membered ring, which does not invert at room temperature. On the basis of NOE measurements the ¹H-NMR signals of **6** and **7** are assigned.

A. Synthesen

Zur Herstellung der Zielverbindungen wählten wir die bewährte Methode der Addition des betreffenden Diazoalkans an Benzvalen (**2**), gefolgt von der photochemischen Abspaltung von Stickstoff aus dem zunächst gebildeten 1-Pyrazolin⁴.



Diazocyclopentadien erwies sich gegenüber **2** als nicht reaktiv genug. Tetrachlordiazocyclopentadien setzte sich langsam (20°C, 5 d) mit **2** um, erbrachte aber nicht das erwartete 1-Pyrazolin, sondern das Fulven-Derivat **3** (11% Ausbeute). Sowohl die gelbe Farbe dieser Verbindung als auch ihr ¹³C-NMR-Signal bei δ = 171.3 (C-3) weisen auf das Fulven-Strukturelement⁵. Offensichtlich ist das als Zwischenstufe anzunehmende Pyrazolin bei Raumtemperatur nicht haltbar und zerfällt unter Stickstoffabgabe zum ent-

sprechenden Trimethylendiradikal, das sich durch H-Wanderung zu **3** stabilisiert⁶.

Zwar reagierten Diazofluoren und 5-Diazo-10,11-dihydro-5H-dibenzo[*a,d*]cyclohepten eher noch langsamer mit **2** (20°C, 8 bzw. 21 d) als Tetrachlordiazocyclopentadien, aber die 1-Pyrazoline **4** und **5** konnten mit 79 bzw. 39% Ausbeute isoliert werden. Die spektroskopischen Daten von **4** und **5** gleichen denen der Addukte anderer Diazoalkane an **2**^{4b}. Jedoch fällt auf, daß die Signale von 4-H bis 7-H im ¹H-NMR-Spektrum von **4** bei erheblich tieferem Feld erscheinen ($\Delta\delta = 0.27 - 0.57$ ppm) als in dem von **5**. Die besondere Entschirmung von 7-H, das laut Molekülmodell durch 1'-H stark bedrängt wird, verursacht das Zusammenfallen der Signale von 5-H und 7-H. In **5** und dem Diphenyldiazomethan-Addukt^{4b} von **2** unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen dieser Protonen um 0.30 ppm. Aufgrund von Literaturbefunden^{7a,8a}) führen wir diese Tieffeld-effekte auf die starke Gruppenhäufung zurück, die eine Folge der Planarität des Fluoren-Systems ist. Dagegen nimmt die Dihydrodibenzocyclohepten-Einheit eine Boot-konformation ein, so daß in **5** die sterische Hinderung eine weit geringere Rolle spielt.

rekten Belichtung glatt, und die Spirotetracycloheptane **6** und **7** wurden mit 73 bzw. 74% Ausbeute isoliert. **6** ist weniger haltbar als **7** und andere Tetracycloheptane⁴). So setzte die thermische Umlagerung schon bei Temperaturen unter 100°C ein¹), und in CDCl₃-Lösung ging **6**, wohl wegen der Säurespuren, manchmal schon in wenigen Tagen in Spiro[1,3,5-cycloheptatrien-7,9'-fluoren] über.

Dies dürften Konsequenzen der starken sterischen Spannung in **6** sein. Laut Molekülmodell sollten 4-H und 1'-H einen Abstand von nur ca. 1 Å voneinander haben. Weil ein so enger Kontakt nicht möglich ist, nimmt das Molekül Winkelaufweitungen in Kauf. Durch eine Röntgenstrukturanalyse wurde die 4-H-1'-H-Distanz zu 2.15 Å ermittelt (Abschnitt C). Die starke wechselseitige Abstoßung dieser H-Atome sollte zur Erhöhung ihrer CH-Streckfrequenzen führen^{8a,b}). Tatsächlich zeigt das IR-Spektrum von **6** eine Bande bei 3125 cm⁻¹, während die Bande mit der größten Wellenzahl bei **7**, Methyl- und Phenyltetracycloheptanen¹) sowie beim Stammkohlenwasserstoff⁹) mindestens 50 cm⁻¹ weniger aufweist.

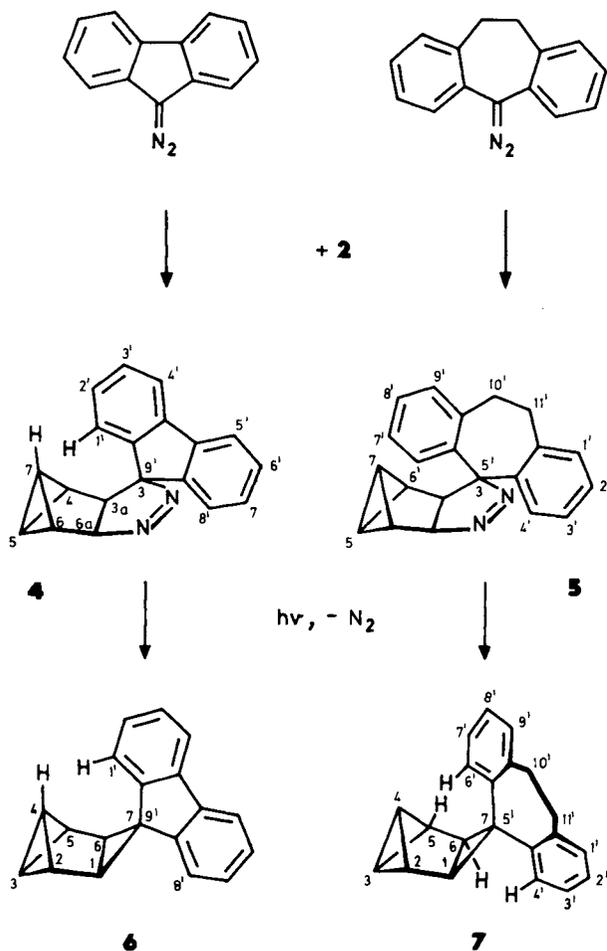
B. NMR-Spektren der Tetracycloheptane **6** und **7**

Enge HH-Kontakte bewirken auffällige Entschirmungen der betreffenden Protonen^{7a,8a}) und wohl auch der mit diesen H-Atomen verbundenen C-Kerne, wie schon in der Einleitung angedeutet wurde. Dies trifft auch auf **6** zu. Die Signale der Tetracycloheptan-Protonen (Abb. 1) finden sich im Vergleich zu denen von **7** und 7,7-Diphenyltetracycloheptan^{4b}) ausnahmslos bei tieferem Feld, wobei 4-H ($\delta = 2.48$) mit $\Delta\delta = 1.31$ bzw. 1.42 ppm den größten Effekt zeigt. Andererseits ist auch ein Fluoren-Proton von **6** mit $\delta = 8.21$ (1'-H, siehe unten) sehr stark entschirmt. Weder in **4** noch in **7** wird eine derartig große chemische Verschiebung beobachtet. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **6** bedeuten die Werte von C-1,6 ($\delta = 41.1$), C-3 (27.7) und C-4 (6.1) die Tieffeldextreme für das Tetracycloheptan-System^{2,3}).

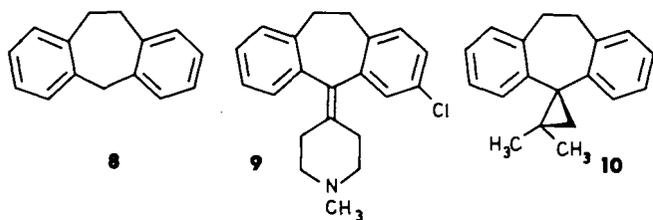
Die NMR-Spektren von **6** und **7** zeigen die unterschiedliche Symmetrie dieser Moleküle an. Während **6** eine Spiegelebene besitzt, ist **7** chiral. Dies folgt aus dem Befund, daß in den Spektren von **7** die Paare C-1/C-6 und C-2/C-5 ebenso wie 1-H/6-H und 2-H/5-H jeweils zwei Signale verursachen. Damit sind erstmals bei einem Tetracycloheptan die Kopplungskonstanten $J_{1,6} = 8.1$ und $J_{2,5} = 5.0$ Hz direkt beobachtbar. In Übereinstimmung mit dem letzteren Wert haben wir bei [3,4-D₂]Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan⁹) $J_{2,5} = 4.8$ Hz aus der Aufspaltung des Tieffeld-¹³C-Satelliten der 2,5-H-Bande ermittelt.

Die fehlende Symmetrie bei **7** resultiert aus der Geometrie der Dihydrodibenzocyclohepten-Einheit, die nur eine nichtebene Konformation einnehmen kann. Offenbar läuft die Inversion dieser Form zu ihrem Enantiomeren bei Raumtemperatur nicht ab. Dabei müßte sich 6'-H, um von einer Seite des Tetracyclus (z.B. C-5) auf die andere (zu C-2) zu gelangen, an der 4-CH-Gruppe vorbeidrängen, was die hohe Barriere hervorruft.

Zum Vergleich mit **7** sei die Dynamik der 10,11-Dihydro-5H-dibenzo[*a,d*]cycloheptene **8-10** zitiert. Das Routine-



Wie bei anderen aus **2** erhältlichen 1-Pyrazolinen⁴) erfolgte die Extrusion von Stickstoff aus **4** und **5** bei der di-



¹H-NMR-Spektrum des Grundkörpers **8** besteht aus drei Singulets, was die rasche Inversion des Siebenrings anzeigt¹⁰. Während die freie Base **9** nicht optisch aktiv isoliert werden konnte, mutarotiert das optisch aktive Hydrogenmalat von **9** bei 20°C mit einer Halbwertszeit von 12 min¹¹. Die Spiroverbindung **10** wurde dagegen in einer bei 20°C beständigen Konformation erhalten, die beim Erhitzen auf

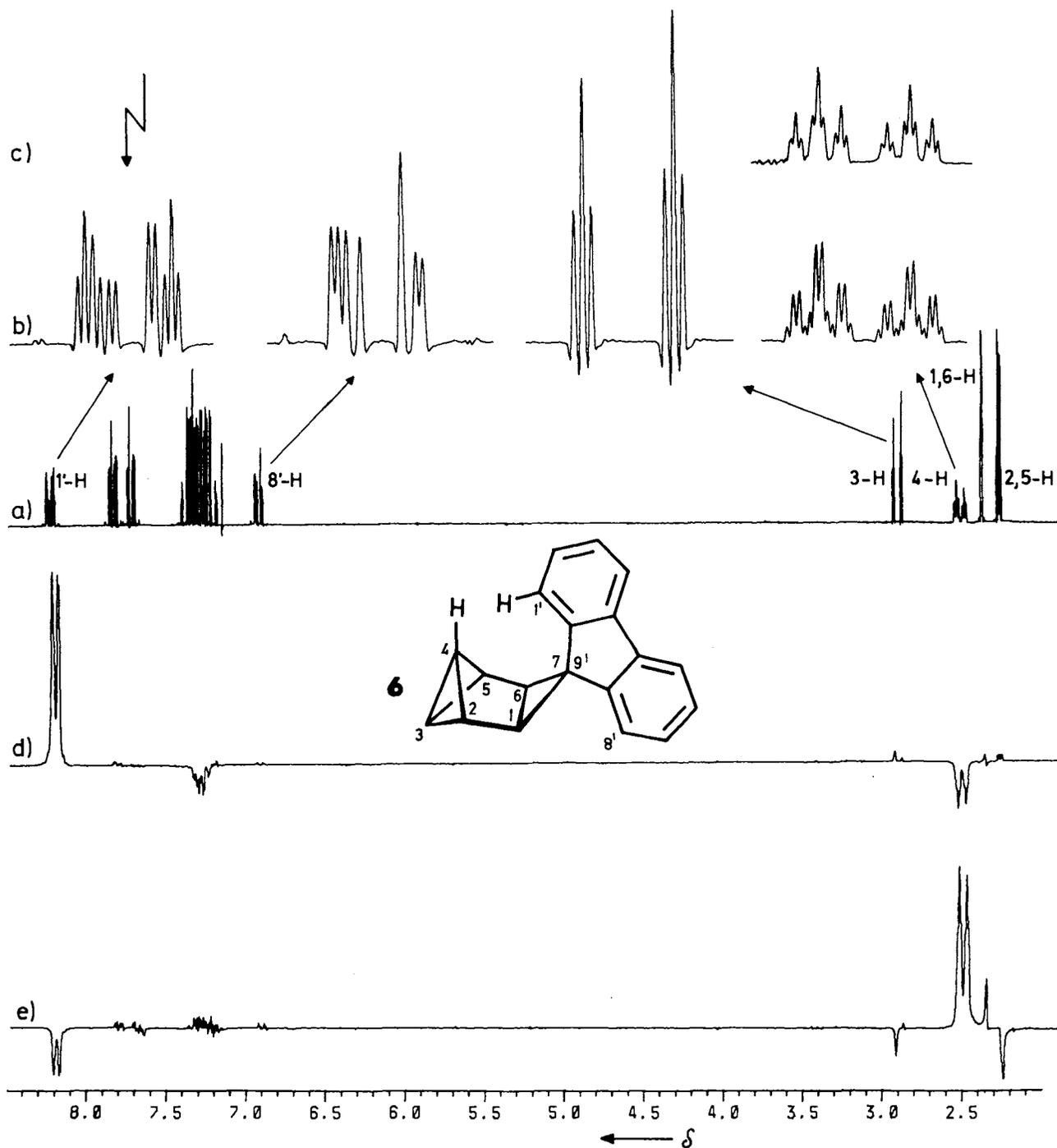


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von Spiro[fluoren-9',7-tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan] (**6**) in CDCl₃ bei 200 MHz: a) Übersicht; b) Gedehte Ausschnitte aus a); c) Signal von 4-H bei Entkopplung von 1'-H; d) NOE-Differenzspektrum bei Sättigung des 1'-H-Signals; e) NOE-Differenzspektrum bei Sättigung des 4-H-Signals

dem Dampfbad in die thermodynamisch stabilere invertierte¹²⁾.

Eine Besonderheit bietet auch das ¹H-NMR-Spektrum von **6**. Das 4-H-Signal ($\delta = 2.48$) ist ein Dublett von Triplets von Quartetts (Abb. 1). Somit ist neben den Vicinalkopplungen $J_{3,4} = 9.5$ sowie $J_{2,4} = J_{4,5} = 2.3$ Hz und den Kopplungen über vier Bindungen $J_{1,4} = J_{4,6} = 0.6$ Hz eine weitere long-range-Kopplung von 0.6 Hz wirksam. In den Spektren von Tetracycloheptanen **1** mit $R^1 = H$ hat das 4-H-Signal eben diese Multiplizität^{4b,9)}, weil dort die Kopplung zwischen diesen Protonen 0.6 Hz mißt, obwohl zwischen diesen Kernen fünf Bindungen in *all-syn*-Konformation stehen. In **6** muß also ein Proton des Fluoren-Systems mit 4-H koppeln, so daß eine Wechselwirkung über mindestens sieben Bindungen vorliegt. Derartig weitreichende Kopplungen kommen in Polyacetylenen vor^{7b)}. In **6** ist jedoch am Bindungsweg zwischen den betreffenden Protonen ein σ -Bindungssystem maßgeblich beteiligt. Der hohe p-Charakter der dort die CC-Bindungen formierenden Orbitale legt aber die Verwandtschaft zu einem π -Elektronensystem nahe. Als Alternative für den Kopplungsmechanismus durch Bindungen ist eine Wechselwirkung direkt durch den Raum zu diskutieren. Enge HH-Kontakte werden auch als Ursache für hinsichtlich der Bindungszahl ungewöhnlich weitreichende Kopplungen angesehen^{7c)}. Daher war 1'-H als Kopplungspartner von 4-H zu vermuten.

Im 400-MHz-Spektrum von **6** können die Fluoren-Signale mit guter Näherung nach erster Ordnung interpretiert werden. Die bei tiefstem Feld auftauchende Bande ($\delta = 8.21$) weist auf ein Proton mit vier Kopplungspartnern, während die sieben weiteren Signale von Protonen mit nur drei Kopplungspartnern stammen. Die Entkopplung bei $\delta = 8.21$ oder 2.48 löscht eine 0.6-Hz-Aufspaltung im jeweils anderen Signal.

Den Beweis für die Herkunft des Signals bei $\delta = 8.21$ lieferten NOE-Messungen (Abb. 1, Tab. 1). Die Sättigung des 4-H-Signals führte zum Anstieg der Intensität bei $\delta = 8.21$ um 24% und die Sättigung bei $\delta = 8.21$ zum Anstieg der Intensität des 4-H-Signals um 28%. Also besorgt im wesentlichen 4-H die Relaxation von 1'-H und umgekehrt. Die zu 4-H vicinalen 3-H und 2,5-H tragen erheblich weniger zur Relaxation des ersteren bei als 1'-H.

NOE-Messungen bei **7** (Tab. 2) ergaben ein ganz anderes Bild. Die Sättigung des 4-H-Signals führte zum keinem eindeutigen Effekt auf die Intensität der Aromatenbanden, die im engen Bereich bei $\delta = 6.9-7.2$ liegen. Umgekehrt beobachteten wir bei der gleichzeitigen Sättigung aller Aromatensignale Erhöhungen der Intensität der 4-H-Bande (9%), einer Bande des Paares 2-H/5-H (9%) und einer Bande des Paares 1-H/6-H (35%). Diese Befunde ermöglichen die vollständige Zuordnung der vom Tetracycloheptan-System stammenden Signale von **7**. Wie das Molekülmodell mit dem Siebenring in der Bootform – selbst eine ziemlich starke Verdrillung ändert an dieser Aussage nichts – zeigt, sind die Aromatenprotonen 4'-H und 6'-H direkte Nachbarn der Tetracycloheptan-Protonen 6-H bzw. 5-H, während 1-H und 2-H zu keinem Aromatenproton einen engen Kontakt haben, solange der Siebenring nicht invertiert. Das Tieffeldsignal der Paare 1-H/6-H und 2-H/5-H stammt also jeweils vom Proton mit dem kurzen Abstand zu einem Aromatenproton. Damit sollte **7** in einer Geometrie vorliegen, die der von 7,7-Diphenyltetracycloheptan⁴⁾ recht ähnlich ist. Den ¹H-^{4b)} und ¹³C-NMR³⁾-Daten dieser Substanz sind auch jene von **7** näher verwandt als denen von **6**.

C. Kristall- und Molekularstruktur von **6**

Diese Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen (A und B) in der Elementarzelle. Da die Über-

Tab. 1. Homonucleare NOE-Effekte (in %) in Spiro[fluoren-9',7'-tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan] (**6**); Leerstellen bedeuten, daß kein eindeutiger Effekt beobachtet wurde

Sättigung bei $\delta =$	Effekt bei $\delta =$											
	2. 27	2. 37	2. 48	2. 92	6. 90	7. 20	7. 25	7. 29	7. 35	7. 70	7. 81	8. 21
2. 27 (2, 5-H)	-	3	9	23								
2. 37 (1, 6-H)	9	-			28							
2. 48 (4-H)	6		-	4								24
2. 92 (3-H)	9	-1	1									-1
6. 90 (8'-H)	-3	16				13						
7. 70 (5'-H)							17			-	8	
7. 81 (4'-H)									18	7	-	
8. 21 (1'-H)	-0.5		28	-1				19				-

Tab. 2. Homonucleare NOE-Effekte (in %) in 10',11'-Dihydrospiro[dibenzo[a,d]cyclohepten-5',7'-tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan] (**7**); Leerstellen bedeuten, daß kein eindeutiger Effekt beobachtet wurde

Sättigung bei $\delta =$	Effekt bei $\delta =$						
	1. 17	1. 78	2. 02	2. 24	2. 36	2. 54	6. 9-7. 2
1. 17 (4-H)	-		8	7		11	
2. 36 (6-H)		12			-		28
2. 54 (3-H)	9		7	8		-	
6. 9-7. 2 (aromat. H)	9			9	35		-

einstimmung der Parameter der beiden Moleküle im allgemeinen gut ist, sind in Abb. 2 nur die Mittelwerte angegeben. Der oben angesprochene enge Kontakt zwischen den CH-Gruppen der Positionen 4 und 1' ergibt sich zahlenmäßig zu 3.076 (C2...C18), 2.32 (H2...C18) und 2.15 Å (H2...H18)¹³. Somit ist der HH-Abstand noch deutlich größer als in Pentacyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{4,10}]dodecanen [kürzeste Distanz: 1.617(3) Å, durch Tieftemperatur-Neutronenbeugung^{8b}) ermittelt; 1.78(5) Å, durch Tieftemperatur-Röntgenbeugung^{8c}) ermittelt] und *exo,exo*-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecanen^{8d}). Einem engeren HH- und HC-Kontakt weicht 6 durch Aufweitung der Winkel C13–C14–C19 und C13–C15–C16 auf 123.0° aus. Aus dem gleichen Grund sind die Winkel C1–C13–C14(C15) mit 130.2° deutlich größer als die gegenüberliegenden Winkel C12–C13–C14(C15) mit 114.5°. Der Winkel des Dreirings (C13,C14,C15) mit der Ebene durch C14,C15,C16,C19 beträgt 121.1°. Die beiden Phenylringe der Fluoren-Einheit stehen bisektisch zum Dreiring, was eine optimale Wechselwirkung erlaubt¹⁴) und zu einer Verlängerung der geminalen Bindungen C13–C14(C15) (1.534 Å) sowie zur Verkürzung der distalen Bindung C14–C15 (1.495 Å) führt. Die Länge der Brückenbindung C17–C18 (1.445 Å) zeigt die gleiche Abhängigkeit vom Interplanarwinkel der zugehörigen Dreiringe (109.4°) wie in anderen Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten¹⁵). Wie dort sind C17 und C18 invertierte C-Atome¹⁶). Von der Ebene durch C16,C19,H17 weicht C17 um 0.030 und 0.034 Å in Molekül A bzw. B in der entgegengesetzten Richtung ab wie C18 (A: –1.042; B: –1.020 Å). Die entsprechenden Werte für C18 relativ zur Ebene durch C16,C19,H18 betragen in A 0.001 bzw. –1.061 und B 0.049 bzw. –1.056 Å. Ausgehend von C17 und C18 weisen also jeweils alle vier Bindungen in eine Kugelhälfte.

In den unabhängigen Molekülen A und B ist die Spiegelsymmetrie unterschiedlich gestört. Im Mittel weichen C17

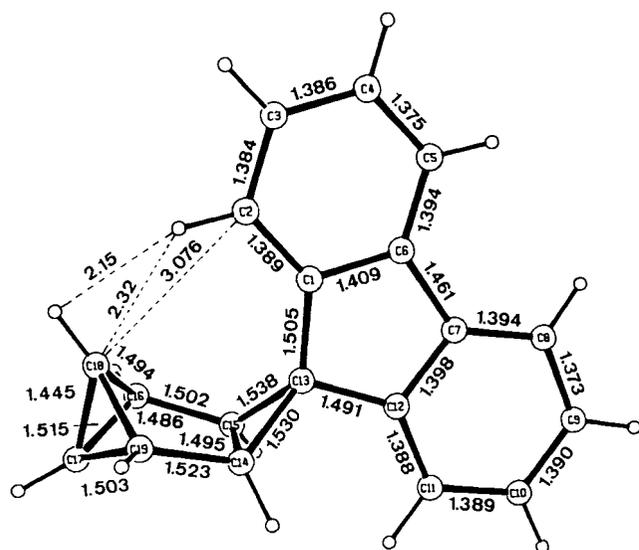


Abb. 2. Molekülstruktur von 6. Die Atomnumerierung entspricht nicht dem systematischen Namen. Die Bindungslängen [Å] sind Mittelwerte der Daten der beiden unabhängigen Moleküle. Die durchschnittliche Abweichung vom Mittelwert beträgt 0.004 Å, die durchschnittliche Standardabweichung der Einzelwerte 0.003 Å

und C18 um 0.33 bzw. 0.05 Å aus der jeweiligen Fluoren-Ebene (C1 bis C13) ab. Die Anellierung des Dreirings an das Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-System führt zu einer Drehung des Bicyclobutan-Gerüsts um die Achse C16–C19, so daß C18 dem Raumanpruch von C13 und seinem *endo*-Substituenten ausweicht. So betragen die Winkel zwischen der Ebene durch C14,C15,C16,C19 und den Ebenen durch C16,C18,C19 sowie C16,C17,C19 in A 139.5 bzw. 133.5 und in B 139.8 bzw. 132.8°. Vermutlich setzt sich die Differenz von 6.0 und 7.0° aus einem dem Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan-System immanenten und einem von der besonderen sterischen Hinderung in 6 verursachten Anteil zusammen. Der Unterschied besagter Winkel äußert sich in der unterschiedlichen Größe der Kopplungskonstanten $J_{16,18}$ ($\equiv J_{2,4}$ in Abschnitt B) = 2.3 und $J_{16,17}$ ($\equiv J_{2,3}$) = 0.9 Hz, die vom gleichen Typ sind.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. A. K. dankt der Stiftung Stipendien-Fonds für ein Stipendium (1987–1988). Herrn H. Rodewald danken wir für die Durchführung der Röntgenmessungen. Unser Dank gilt ferner der Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG für Spenden des für die Synthese von Benzvalen notwendigen Dimethylesters sowie dem Land Baden-Württemberg für die zur Röntgenstrukturanalyse erforderlichen Geräte.

Experimenteller Teil

Spektrometer: ¹H-NMR: Bruker AC 200 und WM 400. – ¹³C-NMR: Bruker WM 400. – IR: Perkin-Elmer 157 G. – UV: Beckman DB-GT. – MS: Varian MAT CH 7.

NOE-Messungen: Die Proben wurden unter Durchleiten von Stickstoff (6) bzw. durch mehrere Zyklen mit Einfrieren (fl. N₂)/Abpumpen (10⁻³ Torr)/Auftauen und schließlich Abschmelzen des NMR-Röhrchens (7) von Sauerstoff befreit. Bei den Messungen bedienen wir uns beschriebener Techniken^{17a}) und der Differenzmethode^{17b}).

3-(Tetrachlorcyclopentadienylen)tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (3): Man löste 2.50 g (10.9 mmol) Tetrachlordiazocyclopentadien¹⁸) in 30 ml Ether, die 1.00 g (12.8 mmol) Benzvalen (2)¹⁹) enthielten, und ließ das Gemisch 5 d bei 20°C im Dunkeln stehen. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. wurde der Rückstand an SiO₂ mit *n*-Pentan/Dichlormethan (20:1) chromatographiert. In den ersten beiden Fraktionen fielen nicht identifizierte Verbindungen bzw. nicht umgesetztes Diazoalkan an. Die 3. Fraktion lieferte nach Einengen i. Vak. ein gelbes Pulver, aus dem man durch Auflösen in Ether/Petrolether (30–70°C) und Kühlen auf –78°C 350 mg (11%) 3 als gelbe Kristalle mit Schmp. 147–148°C erhielt. – IR (KBr): $\nu = 1618 \text{ cm}^{-1}$ (C=C). – UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ϵ) = 228 nm (3.756), 304 (sh 4.458), 309 (4.487), 323 (sh 4.294), 393 (sh 3.000), 412 (sh 2.912), 422 (sh 2.838), 433 (sh 2.740), 440 (sh 2.568), 450 (sh 2.301). – MS (70 eV): m/z (%) = 284, 282, 280, 278 (3, 13, 26, 20, M⁺), 249, 247, 245, 243 (3, 32, 96, 100, M⁺ – Cl). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.33$ (dt, $J_{2,5} = 4.8$, $J_{1,5} = 1.8$, $J_{4,5} = 0.6$ Hz; 5-H), 2.80 (m; 4-H₂), 2.90 (m; 1,6-H), 4.10 (dt, $J_{1,2} = 1.8$ Hz; 2-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 13.6$ (d, $J = 223$ Hz; C-1,6), 30.2 (d, $J = 171$ Hz; C-5), 36.7 (t, $J = 136$ Hz; C-4), 41.0 (d, $J = 175$ Hz; C-2), 116.1, 117.4, 124.6, 125.0, 125.9 (jeweils s; C-1' bis C-5'), 171.7 (s; C-3).

C₁₁H₆Cl₄ (280.0) Ber. C 47.19 H 2.16 Gef. C 47.23 H 2.50

4,5,6,6a-Tetrahydrospiro[fluoren-9',3(3aH)]-[4,5,6]methenocyclopentapyrazol (4): Eine Lösung von 2.00 g (10.4 mmol) Diazo-

fluoren²⁰) in 30 ml Ether, die 1.14 g (14.6 mmol) **2** enthält, wurde 8 d bei 20°C im Dunkeln gerührt. Dabei bildeten sich 2.24 g (79%) eines ockerfarbenen Niederschlags, der sich als recht reines **4** erwies. Mehrfaches Umkristallisieren durch Auflösen in Chloroform/*n*-Hexan und Kühlen auf -78°C führte zu farblosen Kristallen mit Schmp. 126–128°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1603 \text{ cm}^{-1}$ (C=C), 1541 (N=N). — UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ϵ) = 260 nm (sh 4.220), 270 (4.250), 280 (sh 4.143), 293 (sh 3.653), 300 (3.432), 330 (2.380), 360 (sh 1.114). — MS (70 eV): m/z (%) = 242 (89), 241 (100). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.85$ (dq, $J_{4,6} = 5.0$, $J_{3,4} = J_{4,5} = J_{4,7} = 1.5$ Hz; 4-H), 2.22 (br. s, $J_{5,7} = 9.0$ Hz, aus dem Spektrum in C₆D₆ entnommen, in dem 5-H als dt und 7-H als dqint absorbieren; 5-H, 7-H), 2.45 (dm, $J_{3a,6a} = 6.6$, $J_{3a,7} = 1.5$ Hz; 3a-H), 3.04 (dq, $J_{5,6} = J_{6,6a} = J_{6,7} = 1.7$ Hz; 6-H), 5.61 (dm; $J_{6a,7} = 1.5$ Hz, 6a-H), 6.80, 7.54, 7.71, 7.78 (jeweils ddd, $J = 7.6$; 1.1; 0.9 Hz; 1'-, 4'-, 5'-, 8'-H), 7.22, 7.30, 7.36, 7.45 (jeweils td, $J = 7.6$, 1.1 Hz; 2'-, 3'-, 6'-, 7'-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.7$ (C-7), 8.1 (C-5), 36.2 und 38.6 (C-4, -6), 46.6 (C-3a), 98.9 (C-3), 99.9 (C-6a), 119.9 (doppelte Intensität), 122.8, 127.1, 127.2, 127.8 und 128.7 (doppelte Intensität) (C-1' bis C-4', C-5' bis C-8'), 140.2, 142.2 (doppelte Intensität) und 145.3 (C-4a', -4b', -8a', -9a').

C₁₉H₁₄N₂ (270.3) Ber. C 84.42 H 5.22 N 10.36
Gef. C 84.36 H 5.09 N 10.38

4,5,6,6a,10',11'-Hexahydrospiro[5'H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5',3'(3aH)-[4,5,6]methenocyclopentapyrazol] (**5**): Man löste 2.82 g (12.8 mmol) 5-Diazo-10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten²⁰ in 30 ml Ether, die 1.00 g (12.8 mmol) **2** enthielten, und ließ das Gemisch 21 d bei 20°C im Dunkeln stehen. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. wurde nicht umgesetztes Diazoalkan aus dem festen Rückstand durch Behandeln mit *tert*-Butylmethylether entfernt. Die zurückbleibenden rötlichen Kristalle lieferten beim Umlösen aus *tert*-Butylmethylether und dann aus *n*-Hexan 1.50 g (39%) **5** als farblose Kristalle mit Schmp. 154°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1555 \text{ cm}^{-1}$ (N=N). — MS (70 eV): m/z (%) = 298 (0.2, M⁺), 191 (100). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.47$ (dtd, $J_{4,6} = 5.0$, $J_{4,5} = J_{4,7} = 1.7$, $J_{3a,4} = 1.2$ Hz; 4-H), 1.64 (≈ dqint, $J_{5,7} = 8.7$ Hz; 7-H), 1.94 (dt; 5-H), 2.58 (dt, $J_{3a,6a} = 6.6$, $J_{3a,7} = 1.3$ Hz; 3a-H), 2.76 (dq; $J_{5,6} = J_{6,6a} = J_{6,7} = 1.7$ Hz; 6-H), 2.98 (m, $J = 15.8$; 9.5; 3.6 Hz), 2.99 (m, $J = 15.5$; 8.9; 3.6 Hz), 3.44 (m, $J = 15.8$; 8.9; 3.3 Hz) und 3.53 (m, $J = 15.5$; 9.5; 3.3 Hz) (10'-H₂, 11'-H₂, die Kopplungskonstanten wurden durch Simulation ermittelt), 5.06 (≈ dt, $J_{6a,7} = 1.3$ Hz; 6a-H), 6.86 (m; 1H), 7.02 (m; 1H), 7.08–7.18 (m; 5H) und 7.34 (m; 1H) (2 C₆H₄). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.5$ (dt, $J = 217$; 8 Hz; C-7), 6.2 (d, $J = 216$ Hz; C-5), 33.3 und 33.6 (jeweils t, $J = 128$ Hz; C-10, -11), 36.0 (dd, $J = 166$; 14 Hz) und 37.5 (dd, $J = 170$; 14 Hz; C-4, -6), 52.2 (d, $J = 143$; C-3a), 94.6 (s; C-3), 99.1 (dd, $J = 150$; 6 Hz; C-6a), 125.0, 125.3, 126.0, 127.1, 127.2, 128.4, 130.0 und 130.8 (jeweils d, $J = 159$ –162; C-1' bis C-4', C-6' bis C-9'), 138.2, 138.7, 138.9 und 141.8 (jeweils s; C-4a', -5a', -9a', -11a').

C₂₁H₁₈N₂ (298.4) Ber. C 84.53 H 6.08 N 9.39
Gef. C 84.30 H 6.00 N 9.65

Spiro[fluoren-9',7-tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan] (**6**): Die Lösung von 2.30 g (8.52 mmol) **4** in 50 ml absol. Benzol wurde mit Stickstoff gesättigt und bei Raumtemp. bis zum Ende der Stickstoffentwicklung (ca. 4 h) mit einer Hg-Hochdrucklampe (Hanau TQ 718) durch Pyrex bestrahlt. Einengen i. Vak. lieferte dann ein gelbes Öl, das mit Petrolether (30–70°C)/Essigester (10:1) an Florisil[®] bei -30°C chromatographiert wurde. Dabei resultierten hellgelbe Kristalle, die bei 80°C/0.001 Torr sublimiert und dann aus *n*-Hexan umkristallisiert wurden: 1.50 g (73%) **6** als farblose Kristalle mit Schmp. 97–98°C. Erhöhung der Temp. bei der Sublimation führte zur Umlagerung von **6**¹¹. Die Photolyse von **4** mit

350-nm-Licht (Rayonet[®]-Chamber-Reactor RPR 100) erzeugte **6** in so reiner Form, daß auf Chromatographie und Sublimation verzichtet werden konnte. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3125 \text{ cm}^{-1}$, 3055, 3040, 3020. — MS (70 eV): m/z (%) = 242 (100, M⁺), 241 (96), 240 (25), 239 (56), 215 (18), 165 (17), 120 (22), 73 (55). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.27$ (m; 2,5-H); 2.37 (br. s; 1,6-H), 2.48 (dtq, $J_{3,4} = 9.5$, $J_{2,4} = 2.3$, $J_{1,4} = J_{4,1} = 0.6$ Hz; 4-H), 2.92 (dt, $J_{2,3} = 0.9$ Hz; 3-H), 6.90 (8'-H), 7.70 (5'-H), 7.81 (4'-H) (jeweils ddd, $J_o = 7.5$, $J_m = 1.5$, $J_p = 0.8$ Hz), 7.20 (7'-H), 7.25 (6'-H), 7.29 (2'-H), 7.35 (3'-H) (jeweils td, $J_o = 7.5$, $J_m = 1.5$), 8.21 (ddt, 1'-H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 6.1$ (d, $J = 215$ Hz; C-4), 27.7 (d, $J = 211$ Hz; C-3), 33.9 (dm, $J = 164$ Hz; C-2,5), 41.1 (d, $J = 171$ Hz; C-1,6), 51.8 (s; C-7), 119.3, 119.6, 120.1, 126.15, 126.21, 126.3, 127.2 und 127.4 (jeweils d; C-1' bis C-4', C-5' bis C-8'), 137.9, 142.9, 144.6 und 148.3 (jeweils s; C-4a', -4b', -8a', -9a').

C₁₉H₁₄ (242.3) Ber. C 94.18 H 5.82 Gef. C 94.49 H 6.10

10',11'-Dihydrospiro[5'H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5',7-tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan] (**7**): Ausführung der Photolyse von **5** wie bei der Umwandlung **4** → **6**. Das aus 1.50 g (5.03 mmol) **5** gewonnene Rohprodukt wurde bei 110–130°C (Bad)/0.001 Torr destilliert. Das Destillat kristallisierte und wurde aus *n*-Hexan umgelöst: 1.00 g (74%) **7** als farblose Kristalle mit Schmp. 116–118°C. Die Photolyse von **5** mit 350-nm-Licht (Rayonet[®]-Chamber-Reactor RPR 100) erzeugte **7** in so reiner Form, daß auf die Destillation verzichtet werden konnte. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3062 \text{ cm}^{-1}$, 3050, 3022, 2958, 2940, 2900, 2870, 2838. — MS (70 eV): m/z (%) = 270 (49, M⁺), 193 (86), 192 (18), 191 (100), 190 (26), 189 (45), 178 (23), 165 (34), 115 (24). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.17$ (dtt, $J_{3,4} = 8.6$, $J_{2,4} = J_{4,5} = 2.5$, $J_{1,4} = J_{4,6} = 0.6$ Hz; 4-H), 1.78 (br. dd, $J_{1,6} = 8.0$, $J_{1,2} = 0.9$ Hz; 1-H), 2.02 (ddt, $J_{2,5} = 5.0$, $J_{2,3} = 0.9$ Hz; 2-H), 2.24 (ddt, $J_{3,5} = J_{5,6} = 0.9$ Hz; 5-H), 2.36 (br. dd; 6-H), 2.54 (dt; 3-H), 2.78

Tab. 3. Atomkoordinaten und thermische Parameter von **6**; Atomnummerierung siehe Abb. 2

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	UEQ*10 ³
C 1A	0.4567(2)	0.2698(2)	0.6953(1)	47(1)
C 2A	0.4621(2)	0.3417(2)	0.6492(1)	61(1)
C 3A	0.3856(2)	0.3063(2)	0.6017(1)	68(1)
C 4A	0.3008(2)	0.1996(2)	0.5990(1)	65(1)
C 5A	0.2965(2)	0.1258(2)	0.6439(1)	57(1)
C 6A	0.3745(2)	0.1593(2)	0.6914(1)	47(1)
C 7A	0.3912(2)	0.0923(2)	0.7426(1)	48(1)
C 8A	0.3375(2)	-0.0224(2)	0.7582(1)	61(1)
C 9A	0.3765(2)	-0.0674(2)	0.8092(1)	69(1)
C10A	0.4678(2)	0.0011(2)	0.8447(1)	70(1)
C11A	0.5213(2)	0.1168(2)	0.8295(1)	60(1)
C12A	0.4830(2)	0.1627(2)	0.7783(1)	48(1)
C13A	0.5244(2)	0.2816(2)	0.7520(1)	47(1)
C14A	0.6638(2)	0.3366(2)	0.7755(1)	55(1)
C15A	0.5370(2)	0.4002(2)	0.7885(1)	54(1)
C16A	0.5511(2)	0.5331(2)	0.7677(1)	67(1)
C17A	0.7026(2)	0.5670(2)	0.7736(1)	81(1)
C18A	0.6336(2)	0.5341(2)	0.7211(1)	71(1)
C19A	0.7348(2)	0.4424(2)	0.7486(1)	69(1)
C 1B	0.6506(2)	0.7238(2)	0.5627(1)	61(1)
C 2B	0.6088(2)	0.5977(2)	0.5563(1)	74(1)
C 3B	0.6949(2)	0.5082(2)	0.5376(1)	86(1)
C 4B	0.8227(2)	0.5427(2)	0.5244(1)	97(1)
C 5B	0.8676(2)	0.6665(2)	0.5306(1)	87(1)
C 6B	0.7823(2)	0.7578(2)	0.5505(1)	68(1)
C 7B	0.8061(2)	0.8931(2)	0.5619(1)	69(1)
C 8B	0.9208(2)	0.9711(3)	0.5588(1)	89(1)
C 9B	0.9151(2)	1.0964(2)	0.5737(1)	96(2)
C10B	0.7968(2)	1.1472(2)	0.5910(1)	89(1)
C11B	0.6824(2)	1.0711(2)	0.5936(1)	76(1)
C12B	0.6881(2)	0.9431(2)	0.5797(1)	63(1)
C13B	0.5828(2)	0.8413(2)	0.5816(1)	57(1)
C14B	0.4895(2)	0.8588(2)	0.6253(1)	63(1)
C15B	0.4343(2)	0.8875(2)	0.5680(1)	61(1)
C16B	0.3140(2)	0.7982(2)	0.5583(1)	73(1)
C17B	0.2502(2)	0.7832(2)	0.6098(1)	82(1)
C18B	0.3336(2)	0.6823(2)	0.5923(1)	82(1)
C19B	0.3892(2)	0.7562(2)	0.6402(1)	76(1)

(ddd, $J = 13.8; 6.7; 3.7$ Hz), 2.92 (ddd, $J = 16.8; 11.4; 6.7$ Hz), 3.47 (ddd, $J = 16.8; 7.0; 3.7$ Hz) und 3.82 (ddd, $J = 13.8; 11.4; 7.0$ Hz) ($10'$ -H₂, $11'$ -H₂), 6.9–7.2 (m, 8 arom. H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.7$ (d, $J = 219$ Hz; C-4), 23.8 (d, $J = 211$ Hz; C-3), 28.4 und 36.7 (jeweils d, $J = 166$ Hz; C-1, C-6), 31.0 und 32.6 (jeweils t, $J = 127$ Hz; C-10', -11'), 34.2 und 35.0 (jeweils dd, $J = 165; 14$ Hz; C-2, -5), 48.5 (s; C-7), 125.6 (doppelte Intensität), 125.9, 126.1 (doppelte Intensität), 128.6, 130.0 und 130.8 (jeweils d; C-1' bis C-4', C-6' bis C-9'), 138.1, 139.6, 142.3 und 142.5 (jeweils s; C-4a', -5a', -9a', -11a').

C₂₁H₁₈ (270.4) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 93.26 H 6.78

Röntgenstrukturanalyse von 6: Die Gitterkonstanten von **6** haben folgende Werte: $a = 9.805(2)$, $b = 10.491(2)$, $c = 25.166(8)$ Å, $\beta = 96.88(3)^\circ$; Raumgruppe: $P2_1/n$; $Z = 8$; $D_c = 1.25$ Mg/m³. Ein Kristall der Größe $0.55 \times 0.50 \times 0.40$ mm wurde auf einem Diffraktometer vermessen (CAD 4 Enraf-Nonius, Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -2 θ -scan). Bis zu einem Bereich von $\sin \Theta / \lambda < 0.66$ Å⁻¹ wurden 4804 unabhängige Reflexe vermessen, von denen 3028 [$F^2 > 3\sigma(F^2)$] beobachtet waren. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (Mulan). Die Verfeinerung im Vollmatrix-Verfahren mit anisotropen Temperaturfaktoren für die C-Atome und isotropen Temperaturfaktoren für die H-Atome ergab einen endgültigen R -Wert von 0.045. Die Atomkoordinaten und thermischen Parameter stehen in Tab. 3²¹⁾. Sämtliche Rechnungen wurden mit dem SDP-Programmsystem von Enraf-Nonius²²⁾ und einem PDP 11/44-Computer durchgeführt.

CAS-Registry-Nummern

2: 659-85-8 / 3: 118042-69-6 / 4: 118042-70-9 / 5: 118042-71-0 / 6: 118042-72-1 / 7: 118042-73-2 / Tetrachlordiazocyclopentadien: 21572-61-2 / Diazofluoren: 832-80-4 / 5-Diazo-10,11-dihydro-5H-dibenzo[*a,d*]cyclohepten: 6141-55-5

¹⁾ Aus der *Dissertation* von E. Brunn, Univ. Würzburg, 1983.

²⁾ M. Christl, W. Buchner, *Org. Magn. Reson.* **11** (1978) 461.

³⁾ M. Christl, H. Leininger, E. Brunn, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 661.

⁴⁾ ^{4a)} M. Christl, E. Brunn, *Angew. Chem.* **93** (1981) 474; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 468. — ^{4b)} M. Christl, E. Brunn, W. R. Roth, H.-W. Lennartz, *Tetrahedron*, im Druck.

⁵⁾ P. Bönzli, A. Otter, M. Neuenschwander, H. Huber, H. P. Kellerhals, *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 1052.

⁶⁾ K. Mackenzie in *The Chemistry of the Hydrato, Azo, and Azoxy Groups* (S. Patai, Hrsg.), Teil 1, S. 329, Wiley, London 1975.

⁷⁾ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart 1983; ^{7a)} S. 89, ^{7b)} S. 118, ^{7c)} S. 119.

⁸⁾ ^{8a)} O. Ermer, M. Schindler, Vortrag auf der Chemiedozententagung 1985 in Aachen. — ^{8b)} O. Ermer, S. A. Mason, F. A. L. Anet, S. S. Miura, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2330. — ^{8c)} F. A. L. Anet, A. H. Dekmezian, S. S. Miura, E. Maverick, K. N. Trueblood, Manuskript in Vorbereitung, zitiert in Lit. ^{8b)}. — ^{8d)} O. Ermer, S. A. Mason, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 53.

⁹⁾ M. Christl, G. Freitag, G. Brüntrup, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2307.

¹⁰⁾ H. J. Bestmann, R. Härtl, H. Häberlein, *Liebigs Ann. Chem.* **718** (1968) 33; W. Weissensteiner, O. Hofer, U. G. Wagner, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 3988.

¹¹⁾ A. Ebnöther, E. Jucker, A. Stoll, *Helv. Chim. Acta* **48** (1965) 1237.

¹²⁾ J. J. Looker, D. P. Maier, T. H. Regan, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 3401.

¹³⁾ Zur Problematik der Bestimmung der Abstände zwischen H-Atomen bei starken nichtbindenden Wechselwirkungen mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse vgl. Lit. ^{8b)}.

¹⁴⁾ F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36** (1980) 81.

¹⁵⁾ H. Irngartinger, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* **91** (1979) 750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 694; M. N. Paddon-Row, K. N. Houk, P. Dowd, P. Garner, R. Schappert, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 4799; M. Eisenstein, F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **39** (1983) 61; P. G. Gassman, M. L. Greenlee, D. A. Dixon, S. Richtsmeier, J. Z. Gougoutas, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5865.

¹⁶⁾ K. B. Wiberg, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 379.

¹⁷⁾ ^{17a)} D. Neuhaus, *J. Magn. Reson.* **53** (1983) 109; M. Kinns, J. K. M. Sanders, *ibid.* **56** (1984) 518. — ^{17b)} J. K. M. Sanders, J. D. Mersh, *Progr. NMR Spectroscopy* **15** (1982) 353.

¹⁸⁾ F. Klages, K. Bott, *Chem. Ber.* **97** (1964) 735; H. Disselnkötter, *Angew. Chem.* **76** (1964) 431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 379.

¹⁹⁾ T. J. Katz, E. J. Wang, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3782; T. J. Katz, R. J. Roth, N. Acton, E. J. Carnahan, *Org. Synth.* **53** (1973) 157. Zur Herstellung von Benzvalen verwendeten wir bromidfreies Methyllithium von CHEMETALL.

²⁰⁾ M. Regitz, *Diazoalkane*, Thieme, Stuttgart 1977.

²¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Informationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53373, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

²²⁾ Das SDP-Programmsystem wird beschrieben von B. A. Frenz in *Computing in Crystallography* (H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld, G. C. Bassi, Hrsg.), S. 64, Delft University Press, Delft 1978.