

Einfluß des Spirorestes auf die Stabilität von Spiro-norcaradienen\*

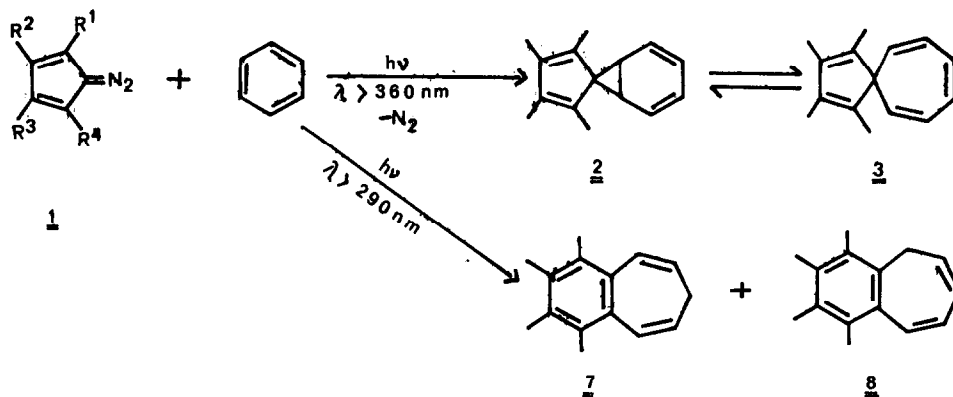
Heinz Dürr und Helge Kober

Institut für organische Chemie der Universität des Saarlandes, 66 Saarbrücken

(Received in Germany 10 February 1972; received in UK for publication 21 February 1972)

Kürzlich haben wir über die Synthese zweier substituierter Spiro-norcaradiene vom Typ 2 mit einer Spiro-Verknüpfung am C-7-Atom des Norcaradiensystems berichtet<sup>1)</sup>. Dieses Ergebnis legte nun die Frage nahe, a) welchen Einfluß Substituenten auf die Stabilität von Spiro-norcaradienen (2) haben und b) welchen Effekt eine Vergrößerung der Spiro-brücke auf die Stabilität der Spiro-norcaradiene hat. Aus diesem Grunde wurde versucht eine Reihe substituierter Spiro-norcaradiene vom Typ 2 bzw. 5 herzustellen, worüber in dieser Mitteilung berichtet werden soll.

Die Photolyse der Diazo-cyclopentadiene (1 a-c) in dest. Benzol wurde unter schonenden Bedingungen, d. h. unter Verwendung eines langwelligen  $\text{GW}_v$ -Filters ( $\lambda > 360 \text{ nm}$ ), mit Hg-Hochdruckbrennern (125 W) vorgenommen. Nach Abziehen des Solvens bei Raumtemperatur wurden die NMR-Spektren des Rohproduktes aufgenommen, die die entsprechenden Signale der Spiro-norcaradiene (2 a-c) aufwiesen. Die Säulenchromatographie an Kieselgel ergab schließlich die reinen Verbindungen 2 a, b. Wird die Photolyse mit kurzwelligem UV ( $\lambda > 290 \text{ nm}$ ) ausgeführt, so werden meist die Benzo-cycloheptatriene 7 bzw. 8 erhalten<sup>2)</sup>. Die Struktur der Spiro-norcaradiene 2 a, b konnte neben Elementaranalyse und spektroskopischen Daten vor allem anhand der temperaturabhängigen NMR-Spektren bewiesen werden. 2 a, b liegen in einem sich rasch einstellenden Gleichgewicht mit den Valenzisomeren 3 a, b vor.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	% Ausbeute
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10-15
b	Benzo-anneland		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	20-25
c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	*)
d	Benzo-anneland		Benzo-anneland		8-10 <sup>1)</sup>
e	Cl	Cl	Cl	Cl	30 <sup>1)</sup>

\*) 2 c konnte nur im NMR-Spektrum des Rohproduktes nachgewiesen werden.

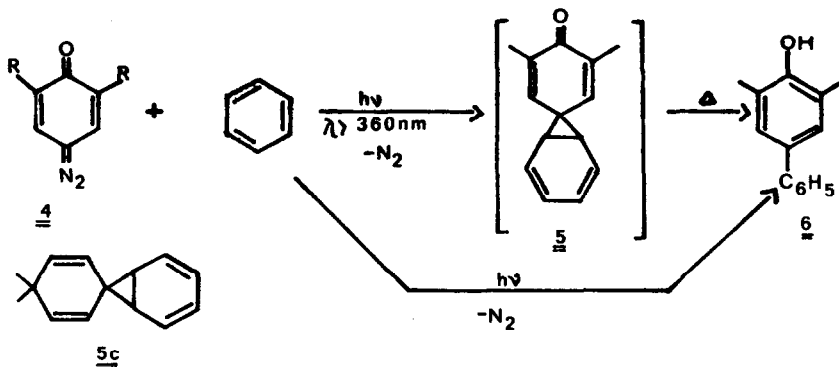
**Tab. 1:** Chemische Verschiebungen der Norcaradien  $\rightleftharpoons$  Cycloheptatrien-Protonen von 2 a-c  $\rightleftharpoons$  3 a-c ( $\tau$  in ppm)

<u>2</u> $\rightleftharpoons$ <u>3</u>	Mittelwertspektrum		Einzelspektrum von			
	C <sub>1</sub> ,C <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	<u>2</u>		<u>3</u>	
	C <sub>1</sub> ,C <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> ,C <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> ,C <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>
a	5.36	4.20 <sup>1)</sup>	-	-	-	-
b	5.08	3.95 <sup>2)</sup>	6.96	3.72 <sup>3)</sup>	4.61	3.72 <sup>3)</sup>
c	4.39	4.25 <sup>4)</sup>	-	-	-	-

gemessen bei:

- 1) 20° in CS<sub>2</sub>/CDCl<sub>3</sub> 1:1; 2) 38° in CS<sub>2</sub>/CDCl<sub>3</sub> 1:1; 3) -80° in CS<sub>2</sub>/CDCl<sub>3</sub> 1:1; 4) 38° in CDCl<sub>3</sub>

Die Bestrahlung der p-Chinon-diazide 4 a, b in Benzol unter analogen Bedingungen - wie für 1 beschrieben - ( $\lambda > 360$  nm, umkristallisieren bei  $-70^{\circ}$ ) ergab jedoch nicht die erwarteten Spiro-norcaradiene vom Typ 5<sup>3)</sup>. Als einziges Produkt dieser Reaktion konnten die p-Phenyl-phenole 6 a, b (R = H oder R = t-Butyl) in den Reaktionsgemischen nachgewiesen und durch Umkristallisieren aus Benzol/Benzin A isoliert werden.



	R	% Ausbeute
a	H	50
b	t-Butyl	40

Dieses Resultat legt den Schluß nahe, daß entweder die Spiro-norcaradiene 5 thermisch äußerst instabil sind, oder daß 6 a, b direkt als Insertionsprodukte gebildet werden. Eine gewisse Wahrscheinlichkeit für 5 als Zwischenstufe legen u. E. Befunde von M. Jones jr. et al.<sup>4)</sup> nahe, der 5 c als äußerst instabiles Produkt charakterisieren konnte. 5 c war bei der gaschromatographischen Trennung in geringen Ausbeuten angefallen. Schon 1 1/2 stündiges Erwärmen (in  $CCl_4$ ) auf  $100^{\circ}$  führte zur Umlagerung von 5 c in 3-Phenyl-6.6-dimethyl-cyclohexadien-(1.3). Aus diesem Grunde nehmen wir 5 als Zwischenstufe bei dieser Reaktion an.

Literatur

- \*) 2. Mitteilung über Cycloalken-carbene.  
1. Mitteilung: H. Dürr und B. Ruge, Angew. Chem. im Druck.
- 1) H. Dürr und H. Kober, Angew. Chem. 83, 362 (1971).
- 2) H. Dürr und G. Scheppers, Liebigs Ann. Chem. 734, 141 (1970).
- 3) O. Süss, K. Möller und H. Heiss, Liebigs Ann. Chem. 589, 123 (1956)  
belichteten erstmals 4a allerdings unter Bedingungen, bei denen eine Thermolyse von 5a mit Sicherheit angenommen werden muß;  
H. D. Hartzler, J. Amer. chem. Soc. 86, 2174 (1964);  
G. Cauquis und G. Reverdy, Tetrahedron Letters [London] 1967, 1493;  
J. C. Fleming und H. Shechter, J. org. Chem. 1969, 3962.
- 4) M. Jones jr., A. M. Harrison und K. R. Rettig, J. Amer. chem. Soc. 91, 7462 (1969).