

BICYCLOFULVENE—VII¹

KINETIK DER DIPHENYLKETEN-ADDITION AN SEMICYCLISCHE DOPPELBINDUNGEN

J. BECHERER und R. W. HOFFMANN

Fachbereich Chemie der Universität, Lahnberge, D-3550 Marburg an der Lahn, Deutschland

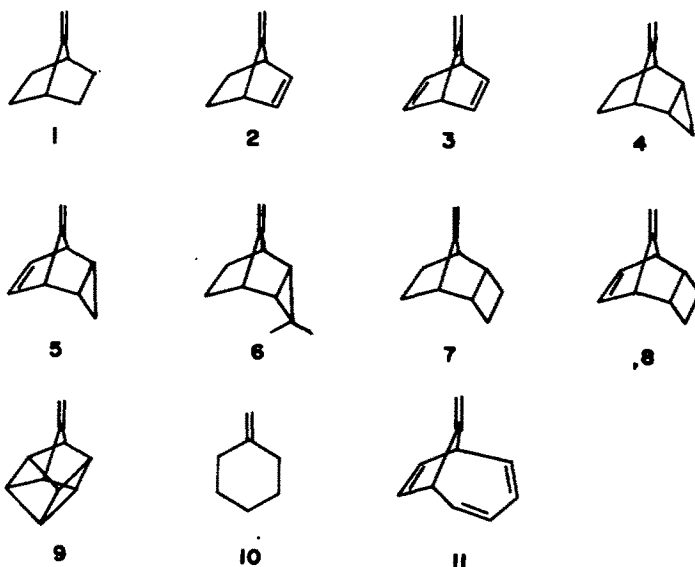
(Received in Germany 1 August 1977; Received in the UK for publication 1 October 1977)

Abstract—The adducts of diphenyl ketene and various α -methylene polycyclic compounds are described. The rate of their formation shows no correlation with the IP of the reacting bond.

Vorausgehende Untersuchungen² zeigten, dass bei den Methylenverbindungen 3 und 4 die semicyclische Doppelbindung in Wechselwirkung mit der endocyclischen Doppelbindung bzw. den Walsh-Orbitalen steht. Die ¹³C-NMR-Spektren liessen sich unter der Annahme deuten, dass diese Wechselwirkung zu einer Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung führt. Dies sollte sich in einer unterschiedlichen Reaktivität bei polaren Reaktionen widerspiegeln. Auf der Basis von orientierenden Versuchen¹ untersuchten wir deswegen die Kinetik der (2+2)-Cycloaddition von Diphenylketen (12) an die Olefine 1 bis 11.

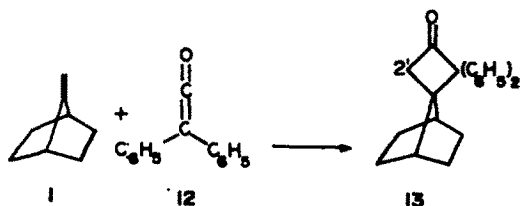
Bei der Addition von 12 an 5 entstand ein 1:1-Gemisch der Addukte 14 und 15. Die Anordnung der schichtchromatographisch getrennten Verbindungen beruht auf der Hochfeld-Verschiebung¹ der olefinischen Signale im ¹H-NMR-Spektrum von 15 relativ zu dem von 14.

Nach entsprechender Umsetzung von 12 mit 4 in Benzol isolierten wir ein Addukt vom Schmelzpunkt 112°. Bei der Addition in Acetonitril erhielt man daneben auch das andere Isomere von Schmp. 159°. Die Zuordnung des niedriger schmelzenden Isomeren zu 16 entspricht dem überwiegenden anti-Angriff bei der Addition von 12 an 2.¹ Ebenso erscheint im ¹H-NMR-Spektrum



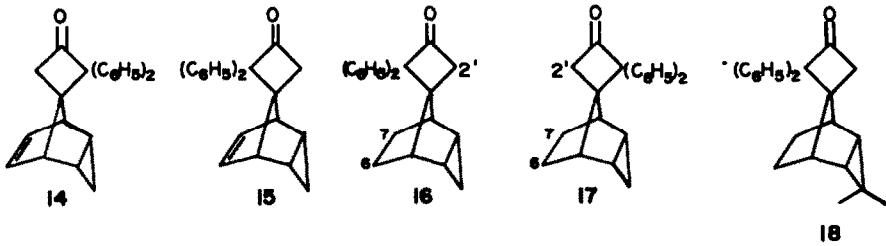
Produkte der Diphenylketen-Addition

Über die Addition von Diphenylketen (12) an 2 und 3 wurde bereits berichtet.¹ Die Addition an 1 ergab problemlos das Addukt 13, wobei die Orientierung der Addition aus dem Basis-Peak im Massenspektrum, $M^+ - CH_2 = C=O$, folgt.

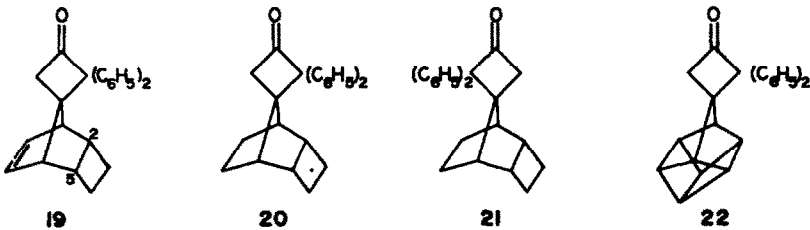


von 17 eine Signalgruppe bei $\tau = 8$, die bei 16 hochfeldverschoben¹ unter dem Berg der Cyclopropyl-Signale liegt. Dies dürften die Signale der C-6, 7-H sein, die in 16 unter dem Einfluss der nachbarständigen Phenylringe stehen. Zu widersprüchlichen Aussagen gelangt man allerdings durch Betrachtung des Anisotropieeffekts des Dreiringes.⁴ Danach sollte das Signal von C-2'-H in 16 Hochfeld- und in 17 Tieffeld-verschoben relativ zu dem von 13 erscheinen. Jedoch liegen die C-2'-H-Signale sowohl von 16 als auch von 17 bei tieferem Feld als in 13.

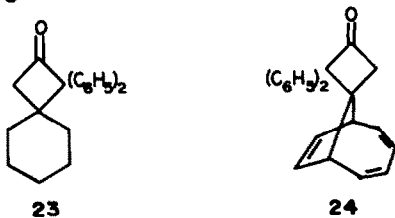
Bei der Addition von 12 an 6 in Benzol isolierten wir ein Addukt, dessen ¹H-NMR-Spektrum keine Auskunft über die Stereochemie der Spiro-Ringverknüpfung gibt. Wir vermuten aus Analogiegründen, dass 18 erhalten wurde.



Die Addition von 12 an das Methylene-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonen-7 (8) verlief laut ¹H-NMR-Spektrum einheitlich. Beim Vergleich der ¹H-NMR-Spektren des Adduktes mit dem von 8 beobachtete man eine Hochfeld-Verschiebung der C-2, 5-H-Signale um 0.4 ppm, aber keine Verschiebung der olefinischen Protonen-Signale, so dass wir auf Struktur 19 des Adduktes schliessen.



Bei der Addition von 12 an 7 erhielt man ein 45:55-Gemisch zweier isomerer Addukte 20 und 21, wovon eines kristallin gewonnen wurde. Eine Strukturzuordnung war bisher nicht möglich. Das Addukt 22 aus 12 und 9 wurde in guter Ausbeute kristallin gewonnen. Auch die Addition von 12 an 10 zu 23⁵ bereitete keine Schwierigkeit.



Diphenylketen addierte vergleichsweise langsam an die semicyclische Doppelbindung von Methylene-bicyclo[4.2.1]nonatrien (11). Wegen der sterischen Gegebenheiten in 11 nehmen wir an, dass der Angriff des Diphenylketens von der ungehinderten Seite unter Bildung von 24 eintrat.

Folgende Beobachtungen sind auffällig: Diphenylketen addierte sich auch dann (2, 3, 5, 8) an die semicyclische Doppelbindung, wenn gespannte endocyclische Doppelbindungen mit niedrigerem Ionisationspotential im Molekül vorhanden sind.^{6,7} Steht die semicyclische Doppelbindung in Wechselwirkung mit einer endocyclischen Doppelbindung oder einem endoständigen Dreiring, so greift 12 überwiegend anti-ständig zu diesen Gruppen ungeachtet sterischer Effekte an. Offensichtlich profitiert der Übergangszustand von der Stabilisierung einer positiven Partialladung als Bishomo- oder Trishomo-cyclopropenyl-kation. Der anti-orientierende Einfluss von endo-cyclischer Doppelbindung und endoständigem Driering halten sich die Waage, vgl. die Bildung von 14 und 15. Ein endo-ständiger Vierring übt keinen orientierenden Effekt aus, vgl. die Bildung von 20 und 21.

Kinetik der Diphenylketen-Addition

Ein 1.7-bis 4-facher Überschuss an Diphenylketen wurde mit den Olefinen bei 70° in Benzol umgesetzt. Die Kinetik wurde ¹H-NMR-spektroskopisch anhand der relativen Singalintensität des Olefins (terminale Methylengruppe) bzw. des Cyclobutanons über 75-90% Umsatz gemessen. Zur Kontrolle wurde Hexamethyldisiloxan als

innerer Standard zugesetzt. Bei der graphischen Auswertung für Reaktionen zweiter Ordnung resultierten Geraden (vgl. Abb. 1) aus deren Steigung die Geschwindigkeitskonstanten durch Ausgleichsrechnung ermittelt wurden.

Eine konkurrierende Dimerisierung von 12 liesse ein Abbiegen der Geraden nach unten erwarten. Dies wurde in keinem Fall beobachtet. Doppelbestimmungen wurden in mehreren Fällen durchgeführt und zeigten eine Reproduzierbarkeit in den angegebenen Grenzen.

Die Daten sind in dem Strichdiagramm von Abb. 2 zusammengefasst. Im Gegensatz zu den grossen Unterschieden der Additions geschwindigkeit von 12 an

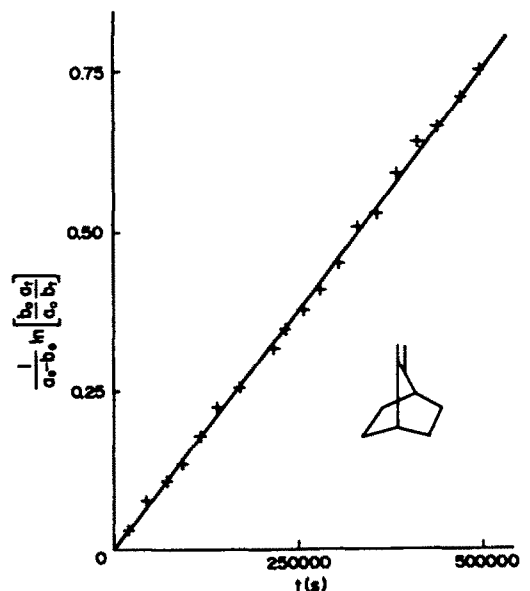


Abb. 1. Graphische Auswertung der Kinetik bei der Addition von Diphenylketen (12) an 7-Methylenbornan (1).

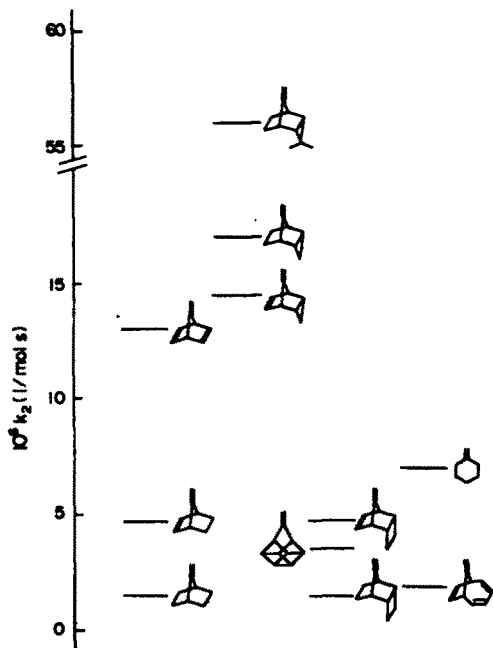


Abb. 2. Geschwindigkeiten der Diphenylketen-Addition an α -Methylen-polycyclen.

heterosubstituierte und konjugierte Olefine⁸ überstreichen die Geschwindigkeitskonstanten hier nur einen engen Bereich. Die Effekte einer through-space-Wechselwirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit sind also viel geringer, als direkte konjugative oder Heteroatom-Effekte. Angesichts der geringen Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeit nehmen wir an, dass alle hier untersuchten Additionen von 12 nach einem einheitlichen

Mechanismus ablaufen. Wir wissen jedoch nicht, ob eine einstufige Cycloaddition vorliegt, oder ob im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Zwitterion ausgebildet wird.⁹

Man erkennt im Einzelnen, dass ein endo-ständiger Vierring ohne Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist, was sich schon bei der Stereoselektivität der Addition (s. S. 2) abzeichnete. Eine endocyclische Doppelbindung wirkt geringfügig reaktionsbeschleunigend, ein endo-ständiger Dreiring erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich. Der Methyl-substituierte Dreiring führt zu einer mehr als 30-fachen Beschleunigung der Additions-geschwindigkeit. Dies könnte am erniedrigten Ionisationspotential von 6^2 liegen.

Die Geschwindigkeit Cycloadditionen hängt vom Ionisationspotential des olefinischen Partners ab.¹⁰ Dies gilt auch für die Diphenylketen-Addition an monosubstituierte Olefine in Benzonnitril bei 40°, mit $\lg k = -1.9 \text{ IP} + 15$, bzw. 1,1-disubstituierte Olefine mit $\lg k = -3 \text{ IP} + 25$ (vgl. Abb. 3).

Eine gleichartige Abhängigkeit liess sich für die Addition der hier untersuchten Olefine an 12 nicht nachweisen. Allerdings ist auch die Zuordnung der gemessenen Ionisationspotentiale² zu der semicyclischen Doppelbindung in einigen Fällen wegen der Delokalisierung der MO's problematisch.

Die Geschwindigkeit der Diphenylketen-Addition sollte nicht nur vom Ionisationspotential sondern auch von der Polarität der reagierenden Doppelbindung beeinflusst werden.¹² Gerade das Fehlen einer Korrelation von $\lg k$ und IP legt den Einfluss von Polarisierungseffekten nahe. Eingehende Betrachtungen zeigen, dass die Geschwindigkeit von Cycloadditionen sowohl vom Ionisationspotential als auch von dem Koeffizienten c des HOMO und des LUMO des reagierenden Systems bestimmt wird.¹³ Näherungs-

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten der bimolekularen Addition von Diphenylketen an semicyclische Olefine

Olefine	Temp. (°C)	$10^6 k_2$ ($l \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
1	70	1.5 ± 0.1
2	70	4.7 ± 0.5
3	40	2.6 ± 0.2
	60	9.1 ± 0.7
	70	13 ± 1.5
	80	23 ± 2
4	70	17 ± 1
5	70	14.5 ± 1
6	70	56 ± 4
7	70	1.4 ± 0.1
8	70	4.7 ± 0.5
9	70	3.5 ± 0.3
10	70	7.0 ± 0.8
11	70	1.8 ± 0.1

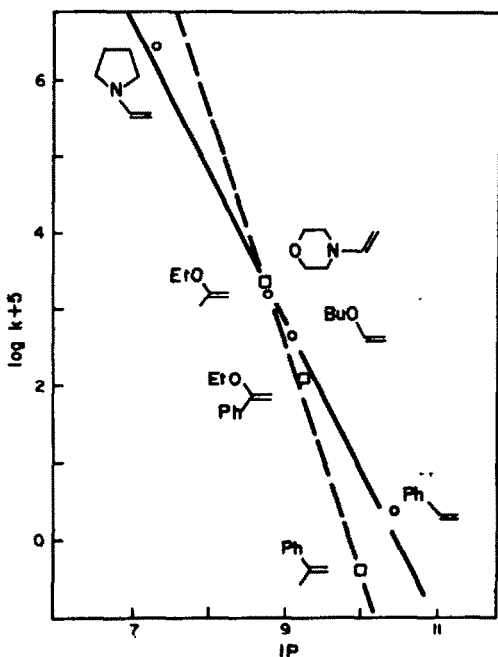


Abb. 3. Abhängigkeit der Additions geschwindigkeit von Diphenylketenen⁹ vom Ionisationspotential der Olefine.¹¹

weise¹⁴ könnte die Reaktionsgeschwindigkeit von $(\Sigma c)^2/IP$ des HOMO abhängen. Unsere Daten ergaben jedoch keine Korrelation von $\lg k$ mit $(\Delta\delta)^2/IP$ oder mit $\Delta\delta$ allein, wobei $\Delta\delta$ als Mass für die Polarität der semi-cyclischen Doppelbindung angesehen werden kann.² Dabei sind Abweichungen im Prinzip verständlich: Denn die Orientierung bei der Diphenylketen-Addition an 5 und 8 zeigt, dass dabei im Wesentlichen die Wechselwirkung mit der zum angreifenden 12 anti-ständigen Gruppe zählt, während $\Delta\delta$ aus der Summe aller Wechselwirkungen bestimmt wird.²

Deswegen wollten wir den Einfluss der Polarität auf die Geschwindigkeit der Diphenylketen-Addition auf andere Weise ermitteln. Wir hofften, mit Hilfe der Verbindungen 1, 7, 9 und 10 ein Bezugssystem für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Ionisationspotential der Olefine ähnlich Abb. 3 zu erhalten, um dann Abweichungen der anderen Olefine auf Polaritätseffekte zurückzuführen. Die erhaltenen Daten liessen aber eine derartige Analyse nicht zu.

Danksagungen—Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchung. Herrn Dr. H. R. Kurz gilt unser Dank für die Darstellung einiger der hier eingesetzten Olefine. Der Deutschen Shell-Chemie GmbH und der BASF AG danken wir für Chemikalienspenden.

EXPERIMENTELLER TEIL¹⁵

1. **Addition von Diphenylketen an 7-Methylen-norbornan (1):** 2.0 g (18 mmol) 7-Methylen-norbornan (1)¹⁶ und 5.5 g (28 mmol) Diphenylketen (12) wurden 14 d auf 85° erhitzt. Nach Anreiben und Waschen mit Methanol: 3.1 g Bicyclo[2.2.1]heptan-7-spiro-3'-(2',2'-diphenyl)cyclobutanon (13). Aus den Waschlösungen liess sich durch Schichtchromatographie an Kieselgel mit Ether/Petrolether (1:4) noch 1.0 g 13 gewinnen. Insgesamt 4.1 g (73%) farblose Kristalle vom Schmp. 94°. IR (KBr): 3100–2860, 1770, 1595, 1495, 1475, 1455, 1450, 1440, 1380, 1125, 765, 750, 740, 710, 700, 565, 555 cm^{-1} ; ¹H NMR (CDCl₃): $\tau = 8.1$ –9.0 (m, 8H), 7.68 (m, 2H), 7.08 (s, 2H), 2.6–3.0 (m, 10H); ¹³C NMR (CDCl₃):

$\delta = 28.70, 28.84, 42.34, 49.74, 56.93, 75.79, 126.93, 128.16, 128.93, 139.70, 207.17$; MS (70 eV): $m/e = 260$ (M⁺ – Keten, 100%), 232 (61%), 231 (25%), 194 (55%), 166 (29%), 165 (42%), 142 (46%), 91 (18%). C₂₂H₂₂O (302.4) Ber.: C, 87.38; H, 7.33. Gef.: C, 87.75; H, 7.41%.

2. **an 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (4):** 2.0 g (17 mmol) 4¹⁷ und 4.8 g (25 mmol) Diphenylketen (12) wurden 60 h auf 70° erhitzt. Nach Anreiben und Waschen mit Methanol erhielt man 4.8 g (92%) rohes 16. Dies wurde durch Lösen in Chloroform, Einengen und Anreiben der Schmelze mit Petrolether (60–70°) gereinigt: endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-8-spiro-3'-anti-(2',2'-diphenyl)cyclobutanon (16) vom Schmp. 112°. IR (KBr): 3080–2870, 1765, 1595, 1495, 1480, 1445, 1395, 1310, 1190, 1150, 1115, 1045, 1030, 760, 750, 705, 565 cm^{-1} ; ¹H NMR (CDCl₃): $\tau = 8.4$ –9.0 (m, 8H), 7.59 (m, 2H), 6.77 (s, 2H), 2.6–3.0 (m, 10H); ¹³C NMR (CDCl₃): $\delta = 16.96, 21.06, 25.90, 42.93, 49.79, 69.56, 76.15, 126.98, 128.29, 128.89, 139.89, 208.25$; MS (70 eV): $m/e = 314$ (M⁺, 47%), 286 (10%), 272 (13%), 244 (10%), 243 (10%), 218 (19%), 217 (22%), 205 (15%), 204 (11%), 195 (23%), 194 (100%), 191 (16%), 167 (38%), 166 (83%), 165 (79%), 115 (12%), 91 (37%), 79 (10%); C₂₂H₂₂O (314.4) Ber.: C, 87.86; H, 7.05. Gef.: C, 88.03; H, 6.83%.

1.0 g (8.3 mmol) 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (4) wurden in 3 ml abs. Acetonitril mit 2.5 g (13.1 mmol) 12 unter Stickstoff 3 d bei 40–45°C geführt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. wurden die Addukte durch Chromatographie an 30 g Al₂O₃ (neutral) mit Benzol angereichert und durch fraktionierte Kristallisation aus Chloroform gereinigt: 0.84 g (32.3%) endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-8-spiro-3'-anti-(2',2'-diphenyl)cyclobutanon (16) vom Schmp. 111–112° und 0.28 g (10.6%) endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-8-spiro-3'-syn-(2',2'-diphenyl)cyclobutanon (17) vom Schmp. 159°. ¹H NMR (CCL₄): $\tau = 8.4$ –9.4 (m, 8H), 7.6 (m, 2H), 6.8 (s, 2H), 2.8 (m, 10H). C₂₂H₂₂O (314.4) Ber.: C, 87.86; H, 7.05. Gef.: C, 87.85; H, 6.97%.

3. **an 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octen-6 (5):** 1.2 g (10 mmol) 5¹⁷ und 2.0 g (10 mmol) 12 wurden 20 d in 2 ml Benzol belassen. Nach präparativer Schichtchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Ether (6:1) isolierte man endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octen-6-8-spiro-3'-anti-(2',2'-diphenyl)cyclobutanon (15) als farbloses Öl und endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octen-6-8-spiro-3'-syn-(2',2'-diphenyl)cyclobutanon (14) vom Schmp. 94–99° nach Waschen mit Methanol. 14: IR (KBr): 3080–2850, 1770, 1595, 1495, 1445, 1395, 1325, 1270, 1140, 1045, 805, 760, 750, 705, 570, 550 cm^{-1} ; ¹H NMR (CDCl₃): $\tau = 8.9$ –9.7 (m, 4H), 7.1 (s, 2H), 6.88 (m, 2H), 4.15 (t, J = 2Hz, 2H), 2.9–2.4 (m, 10H); ¹³C NMR (CDCl₃): $\delta = 11.23, 17.03, 49.41, 51.46, 80.17, 126.97, 128.21, 129.19, 139.83, 130.83, 209.07$; MS (70 eV): $m/e = 312$ (M⁺, 9%), 270 (26%), 258 (17%), 204 (16%), 194 (83%), 193 (28%), 192 (61%), 191 (74%), 189 (17%), 179 (21%), 178 (22%), 167 (28%), 166 (70%), 165 (100%), 117 (16%), 115 (27%), 91 (44%), 79 (37%), 77 (17%). C₂₂H₂₂O (312.4) Ber.: C, 88.43; H, 6.45. Gef.: C, 87.89; H, 6.46%.

15: ¹H NMR (CDCl₃): $\tau = 8.6$ –9.4 (m, 4H), 7.3 (m, 2H), 6.92 (s, 2H), 4.55 (t, J = 2Hz, 2H), 2.5–3.1 (m, 10H).

4. **an 3,3-Dimethyl-8-methylen-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (6):** 130 mg 6¹⁷ und 550 mg (2.8 mmol) 12 wurden 1 d in 0.6 ml Benzol auf 70° erhitzt. Durch präparative Schichtchromatographie mit Petrolether/Ether (5:1) erhielt man 3,3-Dimethyl-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-8-spiro-3'-anti-(2',2'-diphenyl)cyclobutanon (18) in ca. 80% Ausbeute als farbloses Öl. IR (Film): 3120–2870, 1785, 1740, 1610, 1505, 1455, 1405, 1385, 1290, 1210, 1190, 1130, 1090, 765, 750, 710 cm^{-1} ; ¹H NMR (CDCl₃): $\tau = 8.2$ –9.3 (m, 6H), 9.12 (s, 3H), 8.48 (s, 3H), 7.37 (m, 2H), 6.75 (s, 2H), 2.4–2.9 (m, 10H); ¹³C NMR (CDCl₃): $\delta = 17.83, 24.65, 33.70, 37.55, 45.48, 50.16, 70.01, 75.94, 126.78, 128.11, 128.66, 139.72, 208.01$; MS (70 eV): $m/e = 342$ (M⁺, 6%), 300 (13%), 246 (11%), 195 (16%), 194 (95%), 167 (39%), 166 (63%), 165 (49%), 149 (32%), 133 (13%), 105 (100%), 91 (25%), 77 (42%). C₂₂H₂₂O (342.5) Ber.: C, 87.86; H, 7.65. Gef.: C, 86.80; H, 7.63%.

5. **an 9-Methylen-endo-tricyclo[4.2.1.0^{2,2}]nonan (7):** 210 mg (1.6 mmol) 7¹⁷ und 1.05 g (5.4 mmol) 12 wurden 7 d in 0.9 ml Benzol auf 70° erhitzt. Durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Ether (6:1) gewann man ein Gemisch von 20 und 21. Das eine Isomere kristallisierte

langsam aus und liess sich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol weitgehend vom anderen Isomeren befreien: endo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan-9-spiro-3'-(2,2'-diphenyl)cyclobutanon vom Schmp. 123–124°. IR (KBr): 3070–2840, 1775, 1600, 1495, 1445, 1125, 760, 705, 560 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃): τ = 7.2–9.0 (12H), 7.08 (s, 2H), 2.4–2.9 (m, 10H). MS (70 eV): m/e = 328 (M⁺, 6%), 287 (25%), 286 (100%), 258 (12%), 243 (14%), 231 (13%), 217 (16%), 205 (19%), 204 (20%), 195 (23%), 194 (80%), 191 (17%), 182 (14%), 167 (34%), 166 (48%), 165 (64%), 91 (36%). C₂₄H₂₄O (328.4) Ber.: C, 87.76; H, 7.36. Gef.: C, 87.85; H, 7.50%. Im ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes erkennt man noch das Signal des anderen Isomeren bei τ = 6.95 (s, 2H).

6. an 9-Methylen-endo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonen-7 (8): 160 mg (1.2 mmol) 8¹⁷ und 770 mg (4.0 mmol) 12 wurden 5 d in 0.9 ml Benzol auf 70°C erhitzt. Durch präparative Schichtchromatographie mit Petrolether/Ether (5:1) isolierte man 190 mg (48%) endo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonen-7-9-spiro-3'-anti-(2,2'-diphenyl)cyclobutanon (19) vom Schmp. 94–95° nach Waschen mit Methanol. IR (KBr): 3070–2840, 1770, 1495, 1445, 1330, 1150, 1100, 760, 745, 710, 565 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃): τ = 7.4–9.1 (6H), 6.94 (s, 2H), 6.87 (m, 2H), 3.52 (t, J = 2 Hz, 2H), 2.7 (breit, 10H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.14, 37.23, 51.39, 53.08, 68.23, 74.34, 126.95, 128.28, 128.89, 139.54, 135.86, 208.37; MS (70 eV): m/e = 326 (M⁺, 21%), 298 (12%), 284 (7%), 230 (80%), 229 (46%), 215 (28%), 194 (85%), 192 (43%), 191 (31%), 167 (49%), 166 (74%), 165 (100%), 117 (22%), 115 (26%), 91 (49%), 78 (30%), 77 (22%). C₂₄H₂₂O (326.5) Ber.: C, 88.30; H, 6.79. Gef.: C, 88.28; H, 6.73%.

7. an 8-Methylen-pentacyclo[4.3.0.0^{2,5}.0^{3,9}.0^{4,7}]nonan (9): 180 mg (1.4 mmol) 9¹⁷ und 770 mg (4.0 mmol) 12 wurden wie unter 6. umgesetzt: 360 mg (80%) Pentacyclo[4.3.0.0^{2,5}.0^{3,9}.0^{4,7}]nonan-8-spiro-3'-(2,2'-diphenyl)cyclobutanon (22) vom Schmp. 134–136° nach Waschen mit Methanol. IR (KBr): 3080–2900, 1765, 1600, 1495, 1450, 1380, 1255, 1210, 1135, 920, 770, 750, 710, 700, 565, 490 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃): τ = 7.12 (s, 2H), 6.4–7.0 (m, 8H), 2.4–2.9 (m, 10H); ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 39.87, 42.74, 45.79, 46.78, 51.34, 64.49, 75.76, 126.74, 127.48, 128.19, 140.66, 207.53; MS (70 eV): m/e = 324 (M⁺, 1%), 283 (29%), 282 (49%), 281 (24%), 267 (11%), 215 (10%), 205 (36%), 204 (23%), 203 (33%), 202 (18%), 195 (13%), 194 (81%), 191 (48%), 189 (10%), 178 (11%), 167 (57%), 166 (70%), 165 (100%), 129 (11%), 128 (16%), 127 (11%), 115 (25%), 91 (23%), 77 (12%), 52 (12%), 51 (11%), 39 (13%). C₂₄H₂₂O (324.4) Ber.: C, 88.85; H, 6.21. Gef.: C, 88.89; H, 6.19%.

8. an Methylen-cyclohexan (10). 2.0 g (21 mmol) 10 und 6.0 g (31 mmol) 12 wurden 14 d auf 85° erhitzt. Nach Kristallisieren aus Ether: 4.8 g (79%) Cyclohexan-spiro-3'-(2,2'-diphenyl) cyclobutanon (23) vom Schmp. 137°. IR (KBr): 3100–2840, 1765, 1595, 1490, 1450, 1400, 1190, 1170, 1115, 1085, 1005, 765, 750, 715, 700, 565 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃): τ = 8.0–9.1 (m, 10H), 7.18 (s, 2H), 2.4–3.1 (m, 10H); MS (70 eV): m/e = 290 (M⁺, 5%), 248 (72%), 205 (16%), 194 (100%), 180 (17%), 167 (29%), 166 (56%), 165 (64%), 91 (19%). C₂₁H₂₂O (290.4) Ber.: C, 86.86; H, 7.64. Gef.: C, 86.52; H, 7.68%.

9. an 9-Methylen-bicyclo[4.2.1]nonatrien-2,4,7 (11): 2.1 g (16 mmol) 11¹⁸ und 5.0 g (26 mmol) 12 wurden 14 d auf 85° erhitzt. Durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Ether (5:1) erhielt man 3.8 g (73%) Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-spiro-3'-anti-(2,2'-diphenyl)cyclobutanon (24) nach Anreiben mit Petrolether (60–70°) als farblose Kristalle vom Schmp. 116–118°. IR (KBr): 3100–2900, 1770, 1595, 1495, 1450, 1385, 1330, 1150, 1085, 975, 925, 750, 745, 710, 695, 680, 565 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃): τ = 7.08 (s, 2H), 6.7–7.0 (m, 2H), 4.6 (s, 2H), 3.8–4.4 (m, 4H), 2.3–3.0 (m, 10H);

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 46.69, 50.05, 50.54, 79.52, 123.27, 125.81, 126.69, 127.61, 128.35, 140.00, 134.58, 210.50; MS (70 eV): m/e = 324 (M⁺, 67%), 282 (10%), 217 (13%), 209 (27%), 205 (48%), 204 (26%), 203 (29%), 194 (93%), 192 (22%), 191 (46%), 167 (52%), 166 (62%), 165 (100%), 131 (60%), 129 (29%), 128 (22%), 115 (45%), 103 (47%), 91 (52%). C₂₄H₂₂O (324.4) Ber.: C, 88.85; H, 6.21. Gef.: C, 88.98; H, 6.38%.

10. *Kinetik der Diphenylketen-Addition.* Diphenylketen wurde frisch destilliert und unter Stickstoff im Tiefkühlschrank aufbewahrt. Benzol und Hexamethyldisiloxan wurden über Diphenylketen destilliert und unter Stickstoff aufbewahrt. Die Olefine wurden jeweils frisch destilliert oder gaschromatographisch gereinigt und über Molekularsieb aufbewahrt.

Benzol, Diphenylketen, Hexamethyldisiloxan und Olefin wurden unter Stickstoff mit kalibrierten Spritzen in ein NMR-Rohr gefüllt und dieses bei Normaldruck unter Stickstoff abgeschmolzen. Das Rohr wurde in ein auf 70.0 ± 0.1° geheiztes Bad eingehängt. Zum Messen wurde die Probe im Eisbad abgekühlt und das ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Über Nacht wurden die Proben bei -30° gelagert.

Zur Bestimmung der relativen Konzentrationen wurden die einzelnen Signale des ¹H-NMR-Spektrums mindestens fünfmal integriert und daraus der Mittelwert berechnet.

LITERATURVERZEICHNIS

- VI. Mittell. R. W. Hoffmann und J. Becherer, vorstehend.
- R. W. Hoffmann, H. R. Kurz, J. Becherer und H. D. Martin, eingereicht bei *Chem. Ber.*; H. D. Martin, C. Heller, R. Haider, R. W. Hoffmann, J. Becherer und H. R. Kurz, *Chem. Ber.* 110, 3010 (1977).
- Experimentell bearbeitet von Dipl. Chem. N. Huel.
- C. D. Poulter, R. S. Boikess, J. I. Brauman und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 2291 (1972).
- J. R. van der Bij und E. C. Kooyma, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 71, 837 (1952).
- Für eine Ausnahme siehe Lit.¹
- Z. B. reagiert ¹O₂ mit Polyolefinen stets am System mit dem niedrigeren Ionisationspotential: L. A. Paquette, D. C. Liotta und A. D. Baker, *Tetrahedron Letters* 2681 (1976).
- R. Huisgen, L. A. Feiler und P. Otto, *Chem. Ber.* 102, 3444 (1969).
- R. Huisgen, L. A. Feiler und G. Binsch, *Chem. Ber.* 102, 3460 (1969).
- R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* 40, 569 (1974).
- Daten aus K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, Jr., R. W. Strozier und J. K. George, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 7287 (1973), sowie R. Sustmann, persönl. Mitteil.
- R. Sustmann, A. Ansmann und F. Vahrenholt, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 8099 (1972).
- S. z.B. J. Geitner, R. Huisgen und R. Sustmann, *Tetrahedron Letters*, 681 (1977); K. N. Houk und L. Munchausen, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 942 (1976).
- E. Haselbach und M. Rossi, *Helv. Chim. Acta* 59, 278 (1976).
- Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert; IR: Perkin-Elmer 157 und 457; ¹H NMR: Varian T 60; ¹³C-NMR: Varian XL 100 und Varian CFT 20; MS: Varian MAT 711.
- R. W. Hoffmann, H. Kurz, M. T. Reetz und R. Schüttler, *Chem. Ber.* 108, 109 (1975).
- R. W. Hoffmann, H. R. Kurz, J. Becherer und M. T. Reetz, eingereicht bei *Chem. Ber.*