

Bemühungen in diesem sehr interessanten, aber bis jetzt arg vernachlässigten Bereich der Chemie anregen.

Ich habe zahlreichen Fachkollegen für Diskussionen der hier dargelegten Ideen zu danken. Mein Dank gilt insbesondere E. J. Corey, P. Laszlo, R. Mechoulam sowie meinem Vater S. Musher, ohne den diese Vorstellungen wohl nicht Gestalt angenommen hätten; ebenso W. C. Agosta und H. K. Livingston, die die ersten dadurch

angeregten HV-Moleküle synthetisierten. Das Manuskript entstand während eines Gastaufenthaltes am Weizmann-Institut, Rehovot (Israel), im Sommer 1964; die endgültige Fassung wurde im gleichen Institut im Sommer 1967 fertiggestellt. Auch für die mir dort durch S. Lifson, D. Samuel und ihren Kollegen erwiesene Gastfreundschaft möchte ich mich bedanken.

Eingegangen am 20. Juni 1968 [A 677]
Übersetzt von Dr. K. W. Böddeker, Karlsruhe

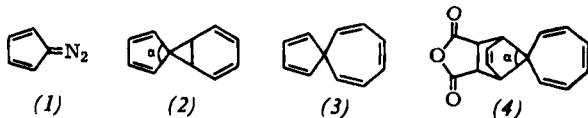
ZUSCHRIFTEN

Ein Spiroderivat des Norcaradiens

Von D. Schönleber^[*]

Die Belichtung von 3,0 g Diazo-cyclopentadien (1)^[1] in 300 ml Benzol mit einem Philips-Hochdruckbrenner HPK 125 W bei +15 °C setzte in 3–4 Std. 90% der berechneten Stickstoffmenge in Freiheit. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Pentan (+20 → -78 °C) erhielt man in 30 bis 40-proz. Ausbeute einen kristallinen, aber leicht polymerisierenden Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{10}$ vom $F_p = 25-28^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\max} = 267 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 3,84$).

Nach dem NMR-Spektrum kommt von den valenzisomeren Formen (2) und (3) überraschenderweise nur die des Spiro-[2,4-cyclopentadien-1,7'-norcaradiens] (2) in Frage, denn außer den Signalen für acht olefinische Protonen ($\tau = 3,95$) findet sich ein Multiplett bei höherem Feld ($\tau = 6,40$), das zwei Protonen an gesättigten C-Atomen zukommen muß.



(2) liefert mit Maleinsäureanhydrid in Essigester in exothermer Reaktion ein 1:1-Addukt vom $F_p = 200-202^{\circ}\text{C}$. Nach Aussage des NMR-Spektrums leitet sich dieses aber nicht von (2), sondern von der Tropiliden-Form (3) ab. Die Struktur (4) wurde NMR-spektroskopisch bewiesen. Außer den Signalen bei $\tau = 6,75$ und $6,25$, deren Lage der der vergleichbaren Protonen im Spektrum des Cyclopentadien-Maleinsäureanhydrid-Adduktes entspricht, finden sich nur Signale im olefinischen Bereich bei $\tau = 4,54, 3,65$ und $3,18$ (2:2:2:4:2)^[1a].

Die Lage des Norcaradien-Tropiliden-Gleichgewichts^[2] scheint in den vorliegenden Beispielen von der Größe des Winkels α abzuhängen. Ein kleiner „Gegenwinkel“ am Spiro-C-Atom begünstigt aber die Norcaradien-, ein großer die Tropiliden-Form. Interessanterweise liegt auch dem Spirokohlenwasserstoff von Jones^[3] die Norcaradienstruktur zu Grunde.

Der Versuch, bei höherer Temperatur ein Gleichgewicht (2) \rightleftharpoons (3) nachzuweisen, scheiterte daran, daß schon bei 70°C irreversible Isomerisierungen eintreten.

Eingegangen am 6. November 1968 [Z 903a]

[*] Dipl.-Chem. D. Schönleber
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee
[1] W. von E. Doering u. C. H. De Puy, J. Amer. chem. Soc. 75, 5955 (1953).

[1a] TMS als innerer Standard in CDCl_3 .

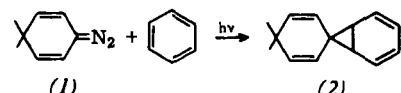
[2] G. Maier, Angew. Chem. 79, 446 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 402 (1967).

[3] M. Jones jr., Angew. Chem. 81, 83 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Heft 1 (1969).

Ein stabiles Spironorcaradien^[1]

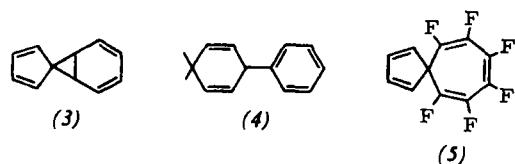
Von M. Jones jr.^{[*][2]}

Norcaradienderivate^[3] sollten durch Reaktion von Carbenen mit Benzol zugänglich sein, entzogen sich aber wenigstens in den einfachsten Fällen der Isolierung, weil sie in einer Gleichgewichtsreaktion in die bevorzugten Cycloheptatrienlderivate übergingen. Bis jetzt blieb das von Ciganek^[4,5] hergestellte 7,7-Dicyan-norcaradien das einzige Beispiel für ein Norcaradien, das nicht durch Verbrückung oder Ankondensation eines Benzolrings stabilisiert und nicht von seinem Tropiliden-isomeren begleitet wird. Wir berichten über ein weiteres Beispiel, 4,4-Dimethylspiro[cyclohexadien-1,7'-norcaradien](2).



Bei Untersuchungen über 4,4-Dimethyl-cyclohexadienylienen^[6] stellten wir fest, daß eines der Photolyseprodukte der Diazoverbindung (1) in Benzol das Addukt (2) war. So entstanden bei der Belichtung einer Lösung von 200 mg (1) in 1 l entgastem Benzol mit anschließender Entfernung des Lösungsmittels durch Verdampfen im Vakuum und sorgfältiger gaschromatographischer Reinigung^[7] etwa 30 mg einer niedrigschmelzenden Verbindung ($F_p = 40-43^{\circ}\text{C}$), $\lambda_{\max} \approx 285 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2300$), die als (2) identifiziert wurde. Die hochauflösende Massenspektrometrie^[8] ergab die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}$.

Das NMR-Spektrum^[9a] läßt sich nur mit der Struktur (2) vereinbaren: Zwischen $\tau = 3,6$ und $4,9$ erscheint ein Quartett, das einem komplizierten Multiplett überlagert ist. Diese Signalgruppe entspricht acht H-Atomen und ist – mit Ausnahme des Quartetts – dem entsprechenden Teil des Spektrums des 7,7-Dicyan-norcaradiens^[9] sehr ähnlich. Bei $\tau = 8,94$ erscheint ein Singulett für sechs H-Atome, das den beiden äquivalenten Methylgruppen zukommt. Sehr aufschlußreich ist das bei $\tau = 6,47$ erscheinende symmetrische Multiplett, das zwei H-Atomen entspricht. Die chemische Verschiebung ist fast identisch mit derjenigen der analogen Signale in der Dicyanverbindung ($\tau = 6,53$)^[4] und in Spiro-[2,4-cyclopentadien-1,7'-norcaradien] (3) ($\tau = 6,40$)^[5]. Die Cycloheptatrienform muß deshalb ausgeschlossen werden.



Einen weiteren Strukturbeweis liefert die Umwandlung von (2) in (4), sowohl bei unvorsichtigem gaschromatographischen Arbeiten als auch beim Erhitzen auf 100°C während 86 min.