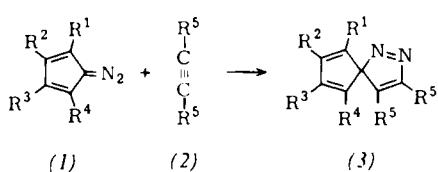


Photofragmentierung von Spiro-pyrazolen. – Stabile Norcaradiene und Spiro-heptatriene^[**]

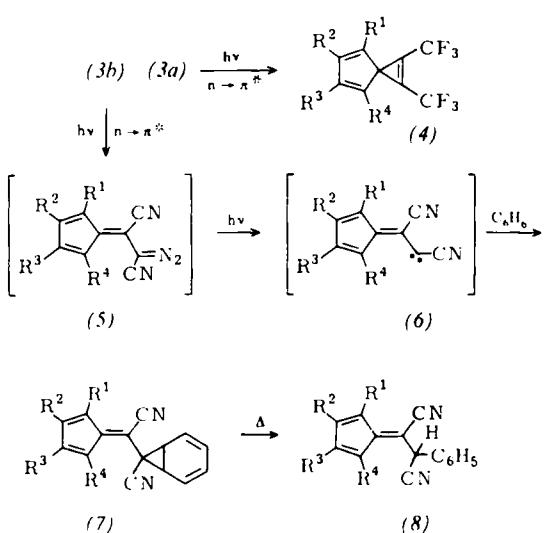
Von Heinz Dürr, René Sergio und Willy Gomblér^[*]

Die 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazo-cyclopentadienen (1) an Alkine (2) ergibt Spiro-pyrazole (3)^[1]. Substituierte Spiro-pyrazole (3) fragmentieren photochemisch in ausgezeichneten Ausbeuten zu Benzocyclopropen-^[2]. Wie wir jetzt fanden, reagieren Dibenzo-Derivate von (3) jedoch vollkommen anders.

Die Cycloaddition von Diazofluoren (1a) an das sehr reaktionsfreudige Hexafluorbutin (2a) (bei -30°C) oder Dicyanacetylen (2b) (bei 20°C) lieferte in 91- bzw. 85-proz. Ausbeute glatt die Spiro-pyrazole (3a) bzw. (3b)^[1]. (3a) zeigt im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum bei 57.6 und 62.1 ppm



(a), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{Benzol}$, $\text{R}^5 = \text{CF}_3$
 (b), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{Benzol}$, $\text{R}^5 = \text{CN}$



(bezogen auf CFCl_3 als inneren Standard) zwei Quartetts ($^5J_{\text{FF}} = 6.8 \text{ Hz}$). Im IR-Spektrum treten bei 1325 und 1365 cm^{-1} die Valenzschwingungen für die CF_3 -Gruppen neben den Signalen des Spirogerüstes auf.

Die Photolyse (Hg-Hochdrucklampe) von (3a) in Benzol (Pyrex-Filter) führte in 86% Ausbeute zum Spiro[2.4]-heptatrien (4). Es zeigt im IR-Spektrum bei 1900 cm^{-1} die typische Cyclopropenbande neben den Banden der Trifluormethylgruppen bei 1325 und 1365 cm^{-1} . Im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum tritt lediglich ein Singulett bei 59.0 ppm auf, das typisch für das hochsymmetrische (4) ist (C_{2v} -Symmetrie). Analog reagieren einige Mono- und Dialkoxy-carbonyl-Derivate von (3)^[2-4].

[*] Prof. Dr. H. Dürr und Dipl.-Chem. R. Sergio
 Institut für organische Chemie der Universität
 66 Saarbrücken

Chem.-Ing. W. Gomblér
 Institut für anorganische Chemie der Universität
 66 Saarbrücken

[**] Photochemie kleiner Ringe, 26. Mitteilung. – 25. Mitteilung:
 H. Dürr, P. Heitkämper u. P. Herbst, Synthesis, im Druck.

Vollkommen anders vollzieht sich jedoch die Photolyse von (3b) in Benzol. Unter den gleichen Bedingungen wie bei (3a) entstand aus (3b) in 85% Ausbeute das Fulvenyl-norcaradien (7), der erste Vertreter dieses Verbindungstyps. In Gegenwart von Äther bildete sich aus (3b) ein Gemisch von Insertionsprodukten. Die Struktur von (7) ergibt sich eindeutig aus den spektroskopischen Daten. Im IR-Spektrum treten bei 2200 und 2230 cm^{-1} die CN-Valenzschwingungen auf. Eindeutig für eine Norcaradien-Struktur spricht das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: $\tau(\text{CDCl}_3) = 2.2-2.8 \text{ (m), } 3.70 \text{ (m, Vinyl-H) und } 6.95 \text{ ppm (br. s, Cyclopropan-H)}$ im Verhältnis 8:4:2.

(7) liegt eindeutig als Norcaradien vor und geht selbst bei 110°C nicht in das valenzisomere Cycloheptatrien über (NMR-Studie), sondern lagert sich bei dieser Temperatur schon in das Phenylfulven (8) ($\text{Fp} = 183-184^{\circ}\text{C}$, korrekte Analyse) um (vgl. ^[5]). Die Synthese des ersten Fulvenyl-norcaradiens (7) verläuft über das Diazofulven (5) zum Fulvenylcarben (6), das in einer intermolekularen Cycloaddition (7) ergibt. Diese Reaktionsfolge ist auch bei der Photolyse von 5-Cyan-3H-pyrazolen gezeigt worden^[6].

7-Cyan-7-(6-cyan-dibenzo-fulvenyl)norcaradien (7):

1.00 g (3.73 mmol) (3b) wurden in 200 ml wasserfreiem Benzol unter N_2 mit einer HPK-125-W-Lampe 15 min belichtet. Nach Abziehen des Benzols im Vakuum wurde der gelbe Rückstand mit Chloroform versetzt, wobei 1.00 g (85%) (7), gelbe Kristalle vom $\text{Fp} = 132-133^{\circ}\text{C}$, ausfielen.

Eingegangen am 3. November 1971 [Z 560a]

- [1] H. Dürr u. L. Schrader, Z. Naturforsch. 24b, 536 (1969); dort weitere Lit.
 [2] H. Dürr u. L. Schrader, Chem. Ber. 103, 1334 (1970).
 [3] G. Ege, Tetrahedron Lett. 1963, 1667.
 [4] H. Reimlinger, Chem. Ber. 100, 397 (1967).
 [5] E. Ciganek, J. Amer. Chem. Soc. 87, 652 (1965).
 [6] M. Franck-Neumann u. C. Buecker, Angew. Chem. 82, 549 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 526 (1970).

Spiro-heptatriene durch [1 + 2]-Cycloaddition^[1]

Von Heinz Dürr und Bernd Ruge^[*]

Spiro[2.4]heptatriene vom Typ (1)^[2] sind vor allem aus zwei Gründen interessant:

1. wird durch die Spiro-Klammer eine zusätzliche Ringspannung in die schon stark gespannte (Baeyer-Spannung) Cyclopropengruppe eingeführt, weshalb man eine relativ geringe Stabilität oder eine hohe Reaktivität dieser Verbindungen erwarten sollte,
2. sind die Spiro-heptatriene (1) mit ihren senkrecht aufeinander stehenden π -Systemen zur Überprüfung des Konzepts der „Spiro-Konjugation“^[3] von Bedeutung.

Die Synthese dieser Spiro-heptatriene gelang bis jetzt nur in Einzelfällen^[2, 4]. Eine allgemeine Synthese wird in der vorliegenden Arbeit beschrieben:

Dazu photolysiert man Diazo-cyclopentadiene (2) (Hg-Hochdrucklampe) in Alkinen, wie Acetylen-dicarbon-säureester oder Propiolsäure-methylester. Hierbei muß im Falle phenylsubstituierter Diazo-cyclopentadiene mit lang-

[*] Prof. Dr. H. Dürr und Dipl.-Chem. B. Ruge
 Institut für organische Chemie der Universität
 66 Saarbrücken