

- [162] H. Grisebach, W. Hofheinz u. N. Doerr, Chem. Ber. 96, 1823 (1963).
 [163] F. Korte, U. Claussen u. K. Gohring, Tetrahedron 18, 1257 (1962).
 [164] L. D. Hall, Chem. Ind. (London) 1963, 950.
 [165] H. Pape, R. Schmid, H. Grisebach u. H. Achenbach, Europ. J. Biochem. 10, 479 (1969).
 [166] H. Pape, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [167] R. Okazaki, T. Okazaki, J. L. Strominger u. A. M. Michelson, J. Biol. Chem. 237, 3014 (1962); H. Zarkowsky, E. Lipkin u. L. Glaser, ibid. 245, 6599 (1970); S. F. Wang u. O. Gabriel, ibid. 245, 8 (1970).
 [168] G. Wöber u. O. Hoffmann-Ostenhof, Europ. J. Biochem. 17, 393 (1970).
 [168a] G. Wöber u. O. Hoffmann-Ostenhof, Monatsh. Chem. 101, 1861 (1970).
 [169] H. Sander mann jr. u. H. Grisebach, Biochim. Biophys. Acta 208, 173 (1970).
 [170] E. Wellmann u. H. Grisebach, Biochim. Biophys. Acta 235, 389 (1971).
 [171] D. Baron, E. Wellmann u. H. Grisebach, Biochim. Biophys. Acta 258, 310 (1972).
 [172] K. Hahlbrock, J. Ebel, R. Ortmann, A. Sutter, E. Wellmann u. H. Grisebach, Biochim. Biophys. Acta 244, 7 (1971).
 [173] E. Wellmann, D. Baron u. H. Grisebach, Biochim. Biophys. Acta 244, 1 (1971).

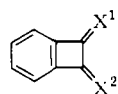
- [174] W. Kelleher u. H. Grisebach, Europ. J. Biochem. 23, 136 (1971); vgl. H. Grisebach u. U. Döbereiner, Z. Naturforsch. 21b, 429 (1966).
 [175] H. Grisebach u. U. Döbereiner, Biochem. Biophys. Res. Commun. 17, 737 (1964).
 [176] J. M. Picken u. J. Mendicino, J. Biol. Chem. 242, 1629 (1967).
 [177] R. Ortmann, H. Sander mann jr. u. H. Grisebach, FEBS Lett. 7, 164 (1970).
 [178] A. Sutter, R. Ortmann u. H. Grisebach, Biochim. Biophys. Acta 258, 71 (1972).
 [179] R. Schmid, unveröffentlichte Versuche.
 [180] H. T. Shigeura u. S. D. Sampson, Nature 215, 419 (1967).
 [181] E. Walton, S. R. Jenkins, R. F. Nutt u. F. W. Holly, J. Med. Chem. 12, 306 (1969).
 [182] Siehe z. B. J. M. Wilhelm, N. L. Oleinick u. J. W. Corcoran: Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 1970. Herausgeg. von G. L. Hobby, Amer. Soc. Microbiol., Bethesda, Md. 1971, S. 236.
 [183] A. K. Ganguly, O. Z. Sarre u. S. Szmulowicz, J. Chem. Soc. D 1971, 746.
 [184] D. J. Duchamp, D. F. Wiley, V. Hsiung u. G. C. Chidester, J. Org. Chem. 36, 2670 (1971).
 [185] H. Reimann, R. S. Javet u. D. J. Cooper, J. Chem. Soc. D 1971, 924.

ZUSCHRIFTEN

Die Photochemie des 1,2-Dihydrocyclobutabenzol-1,2-diyliden-diessigsäure-dimethylesters^[**]

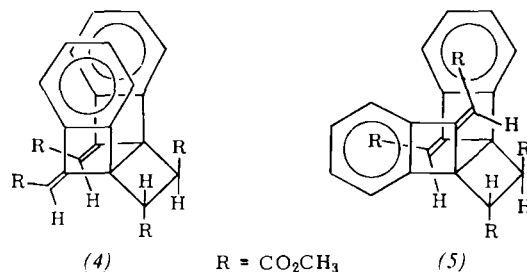
Von Richard J. Spangler und J. Curtis Sutton^[*]

Über die Photochemie der Verbindungen (1) und (2) ist bereits berichtet worden^[1,2]. Wir erhielten jetzt durch 40- bis 50-stündige UV-Bestrahlung einer verdünnten methanolischen Lösung von 1,2-Dihydrocyclobutabenzol-1,2-diyliden-diessigsäure-dimethylester (3)^[3,4] in 25-proz. Ausbeute eine kristalline Mischung zweier Photodimeren. Die Mischung ließ sich durch präparative Dickschichtchromatographie auf Aluminiumoxid und Elution mit Chloroform in zwei reine Verbindungen vom Fp=260 bis 265°C sowie 304–305°C zerlegen. Aufgrund der spektralen Daten und mechanistischer Betrachtungen^[5–8] ordnen wir ihnen die Strukturen (4) bzw. (5) zu.



- (1), $X^1 = X^2 = O$
 (2), $X^1 = CH-CO_2CH_3$, $X^2 = O$
 (3), $X^1 = X^2 = CH-CO_2CH_3$

Im 70-eV-Massenspektrum beider Dimerer gibt das Molekölion bei $m/e=488$ die stärkste Linie; dies und die Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Monomeren (3) deutet darauf hin, daß keine Umlagerung bei der Photodimerisation stattgefunden hat. Die schwache, aber signifikante Massenlinie bei $m/e=344$ ($M-CH_3OCOCH=CHCO_2CH_3$) in den Spektren beider Dimerer steht mit den Kopf-Kopf-Anordnungen (4) und (5) in Einklang, wäre aber bei einer Kopf-Schwanz-Anordnung nicht zu erwarten.



Das 100-MHz-NMR-Spektrum des höher schmelzenden Dimeren (5) spricht für eine symmetrische Struktur: Die beiden Methinprotonen ($\delta=4.26$), die Methylprotonen der beiden gesättigten ($\delta=3.52$) und der beiden α,β -ungesättigten Estergruppen ($\delta=3.78$) sowie die beiden Vinylprotonen ($\delta=6.15$) geben jeweils nur ein Signal. Im Gegensatz dazu findet man im NMR-Spektrum der niedriger schmelzenden Verbindung (4) zwei getrennte Methin-Signale (offenbar ein AB-Quartett mit Zentrum bei $\delta=4.21$, bei dem nur die beiden mittleren Signale auftreten), getrennte Signale für jede Estergruppe ($\delta=3.46, 3.61, 3.76, 3.80$) und zwei Vinyl-Signale ($\delta=5.91$ und 6.05). Die aromatischen Protonen von (4) und von (5) geben Signale bei $\delta \approx 7.31$ und $\delta \approx 7.75$ (6:2). Aus der Entschirmung zweier aromatischer Protonen wird geschlossen, daß die Doppelbindungen in (4) und in (5) wie im Monomeren (3)^[4] anti-konfiguriert sind. IR- und UV-Spektren stehen mit den Strukturvorschlägen in Einklang.

Diese Ergebnisse zeigen, daß sich die Photochemie von (3) beträchtlich von der der analogen Verbindungen (1) und (2) unterscheidet. Bei (1) und (2) wird zuerst der viergliedrige Ring geöffnet^[1,2], bei (3) wird stattdessen eine $[2_+ + 2_-]$ -Photodimerisation beobachtet. Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel eines Dihydrocyclobutabenzols, dessen Photochemie nicht von der Ringöffnung beherrscht wird. *trans,trans*-o-Phenylendiacylsäure-di-

[*] Prof. Dr. R. J. Spangler und Dr. J. C. Sutton
 Department of Chemistry, University of Idaho
 Moscow, Idaho 83843 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society unterstützt.

äthylester^[5], *trans,trans*-o-Distyrylbenzol^[6] und *trans,trans*-1,8-Distyrylnaphthalin^[7] gehen vergleichbare photochemische Reaktionen ein.

Eingegangen am 8. November 1971 [Z 550]

[1] R. J. Spangler u. J. C. Sutton, noch unveröffentlicht.

[2] H. A. Staab u. J. Ipaktschi, Chem. Ber. 101, 1457 (1968).

[3] Dargestellt nach der Methode von M. P. Cava u. R. J. Pohl, J. Amer. Chem. Soc. 82, 5242 (1960).

[4] Die Doppelbindungen in (3) sind *anti,anti*-konfiguriert; R. J. Spangler u. J. C. Sutton, unveröffentlichte Ergebnisse.

[5] D. F. Tavares u. W. H. Plodder, Tetrahedron Lett. 1970, 1567.

[6] E. Müller, H. Meier u. M. Sauerbier, Chem. Ber. 103, 1356 (1970).

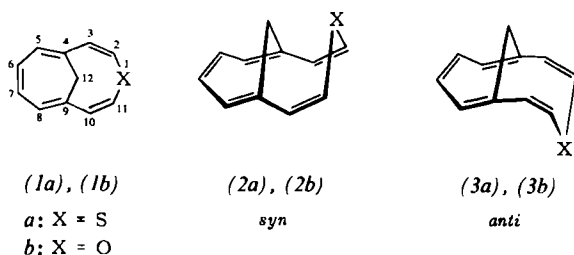
[7] J. Meinwald u. J. W. Young, J. Amer. Chem. Soc. 93, 725 (1971).

[8] R. B. Woodward u. R. Hoffmann: Die Erhaltung der Orbital-Symmetrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 73, 74.

Überbrückte Hetero[11]annulene^[1]

Von Emanuel Vogel, Rainer Feldmann, Helmut Düwel,
Hans-Dieter Cremer und Harald Günther^[*]

Die Fortschritte der Annulen-Chemie ermutigten in jüngster Zeit mehrere Arbeitskreise, die Erforschung der Heteroannulene mit mittleren und großen Ringen, insbesondere der Homologen des Furans, Pyrrols und Thiophens, in Angriff zu nehmen^[2]. Ähnlich den einfachen Annulenen unterscheiden sich die Glieder homologer Heteroannulen-Reihen erheblich in Konformation und Beweglichkeit des Ringgerüsts, so daß sinnvolle Korrelationen von physikalischen und chemischen Eigenschaften der betreffenden Verbindungen auf Schwierigkeiten stoßen. Der für vergleichende Untersuchungen wünschenswerte ebene Bau des Ringgerüsts scheint bei Heteroannulenen im Bereich mittlerer Ringe bestenfalls durch Einführung von Brücken oder von Dreifachbindungen erreichbar.

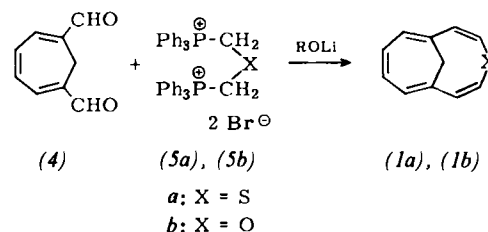


Im folgenden beschreiben wir die als potentielle 12 π -Elektronensysteme aufzufassenden überbrückten Hetero[11]-annulene 4,9-Methano-thia[11]annulen (1a) und -oxa[11]annulen (1b). Diese Verbindungen vermögen bei nur mäßiger Molekülspannung eine Konformation mit näherungsweise planarem Heteroannulen-Ring einzunehmen, dürften jedoch infolge mangelnder Resonanzstabilisierung die fast spannungsfreien Konformationen mit *syn*- oder *anti*-Stellung des Heteroatoms zur Brücke [(2a) und (2b) bzw. (3a) und (3b)] bevorzugen.

Die Synthese des 4,9-Methano-thia[11]annulens (1a) gelang durch eine Wittig-Reaktion, indem Cycloheptatrien-1,6-dicarbaldehyd (4)^[3] in Dimethylformamid bei Raumtemperatur mit Thiodi(methyltriphenylphosphonium-bromid) (5a) und Lithiummethanolat als Base (in Metha-

nol in die Reaktionsmischung eingetragen) umgesetzt wurde (24 Std.). Das in 30-proz. Ausbeute isolierte (1a) ist eine kristalline, rote Verbindung vom Fp = 27–28°C (aus Äthanol), die sich oberhalb 50°C relativ rasch verändert, wobei teils Zerfall in 1,6-Methano-[10]annulen (8) und Schwefel^[4], teils Polymerisation stattfindet.

Das 4,9-Methano-oxa[11]annulen (1b) konnte entsprechend (1a), wenn auch nur in 9% Ausbeute, durch Umsetzung von (4) mit (5b) als luftempfindliche gelbe Flüssigkeit vom Kp = 61–63°C/0.2 Torr, Fp = 23–24°C, erhalten werden (Argonatmosphäre).



Die Hetero[11]annulen-Struktur (1a) bzw. (1b) der beiden Verbindungen wird durch die NMR-Spektren bewiesen, die zugleich Argumente zugunsten der *syn*-Konformation (2a) bzw. (2b) liefern^[5].

Das NMR-Spektrum von (1a) (in CCl₄) (Abb. 1a) zeigt für die Heteroannulen-Protonen des Cycloheptatrien-Molekülteils ein AA'XX'-System bei τ = 3.46 (H-6, H-7) und 3.91 (H-5, H-8), für diejenigen in Nachbarschaft des Schwefelatoms ein AX-System bei τ = 3.55 (H-3, H-10) und 5.22 (H-2, H-11) mit J = 9.6 Hz^[6] und für die Brücken-Protonen ein AX-System bei τ = 3.72 (H-12b) und 8.76 (H-12a) mit J = –11.5 Hz. Der A-Teil des AX-Systems der Brücken-Protonen, der die Absorption der Heteroannulen-Protonen überlagert (s. Abb. 1a), wurde durch Doppelresonanz lokalisiert. Die Möglichkeit, daß (1a) mit einer nennenswerten Menge seines 1,6-Methano[10]annulen-3,4-episulfid-Valenztautomeren (7) in einem sich schnell einstellenden Gleichgewicht vorliegt, ist auszuschließen, da a) das NMR-Spektrum keine temperaturabhängige Gestalt erkennen läßt und b) die Heteroannulen-Protonen des Cycloheptatrien-Teils nahezu die gleichen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten (J_{5,6} = 5.78, J_{6,7} = 10.38, J_{5,7} = 0.30, J_{5,8} = 1.29) aufweisen wie die entsprechenden Protonen des Kohlenwasserstoffs Bicyclo[5.4.1]dodeca-2,5,7,9,11-pentaen (6)^[3,7] (Abb. 1c). Aus der bemerkenswerten Übereinstimmung, welche die Protonen der Cycloheptatrien-Teile von (1a) und (6) in ihren chemischen Verschiebungen zeigen, folgt außerdem, daß (1a) durch keinen signifikanten paramagnetischen Ringstrom ausgezeichnet ist. Die Absorption des Brücken-Protons H-12b bei ungewöhnlich niedrigem Feld – Unterschied in der chemischen Verschiebung zu H-12a: 5 ppm! – steht hierzu nur in scheinbarem Widerspruch, denn diese läßt sich unter der Annahme, daß das Molekül die *syn*-Konformation (2a) einnimmt, durch ein Zusammenspiel von diamagnetischer Anisotropie der S–C-Bindungen^[8], Feldeffekt des Schwefelatoms^[9] und möglicherweise einer sterischen Kompression^[10] von Schwefelatom und Brücken-Proton H-12b erklären.

Das UV-Spektrum von (1a) mit Maxima bei 233 (ϵ = 31 200), 284 (27 000) und 395 nm (427) (in Cyclohexan) unterscheidet sich deutlich von dem des Kohlenwasserstoffs (6), woraus folgt, daß das Schwefelatom trotz der offensichtlich nicht ebenen Anordnung des Heteroannulen-

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. R. Feldmann, Dr. H. Düwel,
Dipl.-Chem. H.-D. Cremer und Prof. Dr. H. Günther
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zulpicher Straße 47