

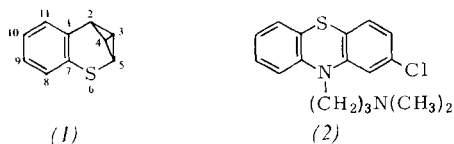
- [56] a) G. Wagnière, Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity. The Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry, III. The Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem 1971, S. 127; b) W. Hug u. G. Wagnière, *Tetrahedron* 28, 1241 (1972).
- [57] A. J. Moscovitz, Thesis, Harvard 1957; *Tetrahedron* 13, 48 (1961); *Advan. Chem. Phys.* 4, 67 (1962).
- [58] M. B. Groen, G. Stulen, G. J. Visser u. H. Wynberg, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 7218 (1970).
- [59] M. B. Groen, Ph. D. Dissertation, Groningen 1970; siehe auch [75].
- [60] H. J. Bestmann u. W. Both, *Angew. Chem.* 84, 293 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 296 (1972).
- [61] H. J. Bestmann, R. Armsen u. H. Wagner, *Chem. Ber.* 102, 2259 (1969).
- [62] J. Tribout, R. H. Martin, M. Doyle u. H. Wynberg, *Tetrahedron Lett.* 1972, 2839.
- [63] J. A. Le Bel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 22, 347 (1874).
- [64] P. Boldi u. W. Thielecke, *Chem. Ber.* 104, 353 (1971).
- [65] a) G. Tsoncaris, G. Balavoine, A. Moradpour, J. F. Nicoud u. H. Kagan, *C. R. Acad. Sci. B* 272, 1271 (1971); b) H. Kagan, A. Moradpour, J. F. Nicoud, G. Balavoine, R. H. Martin u. J. P. Cosyn, *Tetrahedron Lett.* 1971, 2479.
- [66] W. J. Bernstein, M. Calvin u. O. Buchardt, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 494 (1972).
- [67] a) W. J. Bernstein, M. Calvin u. O. Buchardt, *Tetrahedron Lett.* 1972, 2195; b) *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 527 (1973); vgl. auch *Angew. Chem.* 86, 222 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 179 (1974).
- [68] R. H. Martin u. M. J. Marchant, *Tetrahedron Lett.* 1972, 3707.
- [69] R. H. Martin u. M. J. Marchant, *Tetrahedron* 30, 347 (1974).
- [70] Ch. Goedicke u. H. Stegemeyer, *Tetrahedron Lett.* 1970, 937.
- [71] H. Wynberg u. M. B. Groen, *Chem. Commun.* 1969, 964.
- [72] W. H. Laarhoven u. R. G. M. Veldhuis, *Tetrahedron* 28, 1823 (1972).
- [73] R. C. Dougherty, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 5788 (1968).
- [74] M. S. Newman, R. S. Darlak u. L. Tsai, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 6191 (1967).
- [75] M. B. Groen u. H. Wynberg, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 2968 (1971).
- [76] O. E. Weigang, Jr. u. P. A. Trouard-Dodson, *J. Chem. Phys.* 49, 4248 (1968).
- [77] R. H. Martin, N. Defay, H. P. Figeys, M. Flammang-Barbieux, J. P. Cosyn, M. Gelbeke u. J. J. Schurter, *Tetrahedron* 25, 4985 (1969).
- [78] C. W. Haig u. R. B. Mallion, *Mol. Phys.* 22, 945, 955 (1971).
- [79] N. Defay, *Org. Magn. Resonance* 6, 221 (1974).
- [80] W. H. Laarhoven u. R. J. F. Nivard, *Tetrahedron* 28, 1803 (1972).
- [81] N. Defay, D. Zimmerman u. R. H. Martin, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1871.
- [82] R. H. Martin, J. Moriau u. N. Defay, *Tetrahedron* 30, 179 (1974).
- [83] a) H. Günther, *Angew. Chem.* 85, 261 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 243 (1973); b) R. H. Levin u. J. D. Roberts, *Tetrahedron Lett.* 1973, 135.
- [84] Siehe [59], dort S. 71.
- [85] M. J. Bishop u. I. Fleming, *J. Chem. Soc. C* 1969, 1712.
- [86] a) J. H. Dopper u. H. Wynberg, *Tetrahedron Lett.* 1972, 763; b) J. H. Dopper, D. Oudman u. H. Wynberg, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 3692 (1973); W. Rhodes u. M. F. A. El-Sayed, *J. Mol. Spectrosc.* 9, 42 (1962).
- [87] R. Chang u. S. I. Weissman, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 5968 (1967).
- [88] R. Chang u. S. I. Weissman, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 8683 (1972).
- [89] J. Klueger, G. Fischer, E. Fischer, Ch. Goedicke u. H. Stegemeyer, *Chem. Phys. Lett.* 8, 279 (1971).
- [90] E. Vander Donckt, J. Nasielski, J. R. Greenleaf u. J. B. Birks, *Chem. Phys. Lett.* 2, 409 (1968).

ZUSCHRIFTEN

Röntgen-Strukturanalyse von 6-Thiatetracyclo[5.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]undeca-1(7),8,10-trien

Von Chizuko Kabuto, Toshio Tatsuoka, Ichiro Murata und Yoshio Kitahara^[*]

Bei 6-Thiatetracyclo[5.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]undeca-1(7),8,10-trien (1)^[1] ist die hochgespannte Bicyclo[1.1.0]butan-Gruppierung in ein schwefelhaltiges konjugiertes System eingebettet. Wir führten eine Röntgen-Strukturanalyse von (1) durch, um Aufschlüsse über die Geometrie des Bicyclobutansystems^[2,3] und die Natur der CS-Bindung^[4] zu erlangen.



(1) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe P2₁2₁2₁ mit a = 6,493, b = 14,690, c = 8,309 Å; Z = 4. Auf einem automatischen Rigaku-Vierkreis-Diffraktometer wurden an einem Einkristall (ca. 0,2 × 0,2 × 0,3 mm³) insgesamt 1110 Reflexe mit MoK_α-Strahlung gemessen.

[*] Prof. Dr. Y. Kitahara und Dr. C. Kabuto
Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University, Sendai (Japan)
Prof. Dr. I. Murata und Dipl.-Chem. T. Tatsuoka
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Die Struktur wurde nach einer Schweratommethode gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Atome C und S und mit isotropen Temperaturfaktoren für die H-Atome in mehreren Cyclen bis zu einem R-Faktor von 0,044 für alle beobachteten Reflexe verfeinert.

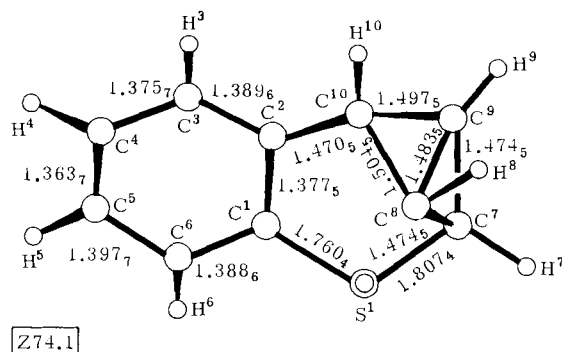


Abb. 1. Molekülstruktur von (1): Blick entlang der c-Achse. Die Bindungslängen (Å) mit Standardabweichungen ($\times 10^{-3}$) sind eingetragen. Einige Bindungswinkel ($^\circ$) mit Standardabweichungen folgen:

C ¹ —S ¹ —C ⁷	= 100,3(0,2)	C ⁸ —C ⁹ —C ¹⁰	= 60,8(0,3)
S ¹ —C ¹ —C ²	= 121,2(0,4)	C ⁷ —C ⁹ —C ¹⁰	= 98,9(0,4)
S ¹ —C ¹ —C ⁶	= 117,5(0,4)	C ² —C ¹⁰ —C ⁹	= 120,9(0,4)
S ¹ —C ⁷ —C ⁸	= 122,3(0,4)	C ² —C ¹⁰ —C ⁹	= 121,6(0,4)
S ¹ —C ⁷ —C ⁹	= 121,3(0,4)	C ⁸ —C ¹⁰ —C ⁹	= 59,0(0,3)
C ⁸ —C ⁷ —C ⁹	= 60,3(0,3)	S ¹ —C ⁷ —H ⁷	= 105,6(2,6)
C ⁹ —C ⁸ —C ¹⁰	= 60,2(0,3)	C ² —C ¹⁰ —H ¹⁰	= 117,1(2,7)
C ⁷ —C ⁸ —C ¹⁰	= 98,6(0,5)	H ⁸ —C ⁸ —C ^{7,9,10} und	
C ⁷ —C ⁹ —C ⁸	= 59,8(0,3)	H ⁹ —C ⁹ —C ^{7,8,10}	= 128 bis 133(3)

Wie Abbildung 1 zeigt, ist das Molekül ziemlich starr und gespannt. Der Benzolring ist planar, und die Atome S¹, C¹⁰ und C⁷ liegen nahezu genau in dieser Ebene; die maximale Abweichung beträgt 0.039 Å für C⁷. C⁸ und C⁹ weichen jeweils um 0.74 Å von dieser Ebene ab. Der Diederwinkel (122°) zwischen den beiden Cyclopropanringen stimmt mit demjenigen in freiem Bicyclobutan überein^[2].

Die beiden CS-Bindungen sind verschieden lang. Die Länge von C¹—S¹ (1.760 Å) entspricht einer C(sp²)—S-Bindung^[5]; für die 1.75 Å langen CS-Bindungen in Chlorpromazin (2) sind 13% Doppelbindungscharakter postuliert worden^[6]. Die 1.807 Å lange C⁷—S¹-Bindung ist mit einer C(sp³)—S-Bindung wie in Dimethylsulfid (1.803 Å) zu vergleichen^[7]. Diese Bindung sollte kürzer sein, wenn das C-Atom – wie bei Cyclopropan postuliert – ein sp^{2,2}-Hybridorbital aufwiese. Die Länge der C²—C¹⁰-Bindung (1.470 Å), die etwa derjenigen einer C(sp²)—C(sp²)-Bindung entspricht (1.48 Å), weist deutlich auf einen solchen Effekt hin.

Die Bindungen C⁷—C⁸ und C⁷—C⁹ (beide 1.474 Å) sind merklich kürzer als die analogen Bindungen C⁸—C¹⁰ und C⁹—C¹⁰. Zum Vergleich: die C⁹—C¹⁰ entsprechende Bindung in freiem Bicyclobutan ist 1.498 Å lang^[2].

Man kann aus den Befunden schließen, daß das Schwefelatom den Bindungscharakter in (1) verändert, also z. B. bei der C⁷—S¹-Bindung den p-Charakter erhöht und ihn bei der C⁷—C⁸- sowie C⁷—C⁹-Bindung entsprechend erniedrigt. Der Bindungswinkel S¹—C⁷—H⁷ (105.6°) ist mit den Änderungen der Orbitale vereinbar.

Eingegangen am 1. Juli 1974 [Z 74]

CAS-Registry-Nummern:
(1): 51459-54-2

[1] I. Murata, T. Tatsuoka u. Y. Sugihara, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4261; 1974, 199; *Angew. Chem.* 86, 161 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 142 (1974).

[2] K. W. Cox, M. D. Harmony, G. Nelson u. K. B. Wiberg, *J. Chem. Phys.* 50, 1976 (1969).

[3] J. Trotter, C. S. Gibbons, N. Nakatsuka u. S. Masamune, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 2792 (1967); R. D. Suenram u. M. D. Harmony, *ibid.* 95, 4506 (1973).

[4] Zur Natur von CS-Bindungen siehe z. B. C. C. Price u. S. Oae: *Sulfur Bonding*. Ronald Press, New York 1962.

[5] J. P. Schaefer u. L. L. Reed, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 908 (1972).

[6] J. J. H. McDowell, *Acta Crystallogr. B* 25, 2175 (1969).

[7] W. Maier, *Angew. Chem.* 73, 120 (1961).

Photochemische Synthese eines Tricyclo[5.4.0.0^{1,6}]undecatetraens in Lösung^[**]

Von Heinz Dürr, Michael Kausch und Helge Kober^[*]

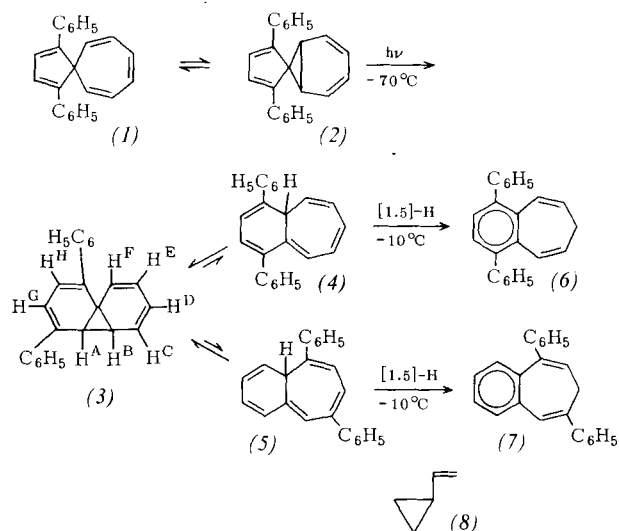
Zur Erklärung der Photolyse von Diazo-cyclopentadienen in Benzol muß eine intermediäre Verbindung (3) (in ^[1] als ein „Bisnorcaradien“ bezeichnet) postuliert werden^[1]. Diese Reaktion verläuft über die ungesättigten Spiroverbindungen (1), die mit ihren Valenzisomeren, den Spiro[cyclopentadien-norcaradienen] (2), im Gleichgewicht stehen.

Wir beschreiben hier die photochemische Synthese von 2,5-Diphenyl-tricyclo[5.4.0.0^{1,6}]undeca-2,4,8,10-tetraen (3) in Lösung.

[*] Prof. Dr. H. Dürr, Dipl.-Chem. M. Kausch und Dr. H. Kober
Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken

[**] Photochemie kleiner Ringe, 32. Mitteilung. – 31. Mitteilung: H. Dürr, A. C. Ranade u. I. Halberstadt, *Tetrahedron Lett.*, im Druck. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

20 mg des Valenzisomerengemisches (1) ⇌ (2) in 5 ml CDCl₃/Frigen 11 (1:1) wurden im NMR-Röhrchen in einer speziell konstruierten Cu-Tiefemperaturzelle 2 h bei –70 ± 2°C mit einem Monochromator (λ = 360 nm) belichtet. Auf diese Weise entstand eine gelbliche Lösung, die nur noch (3) enthielt (DC und NMR zeigten keine weiteren Produkte an). Von dieser Lösung wurden nach der Puls-Fourier-Transform-Methode wie auch im CW-Verfahren^[3] die ¹H-NMR-Spektren aufgenommen. Bei –60°C zeigt das Spektrum bei δ = 2.87 ppm ein Dublett für H^A (³J = 9.0 Hz), bei 4.62 ppm ein doppeltes Dublett (³J = 6.2 und 9.0 Hz) für H^B im Verhältnis 1:1. Die restlichen Signale sind H^C (6.40 ppm), H^F (6.24 ppm) und den Protonen H^{E,D,H,G} (6.4–7.2 ppm) zuzuordnen (7.2 bis 7.6 ppm aromatische H). Alle Signale sind durch Fernkopplung



verbreitert. Doppelresonanzexperimente zeigen, daß Einstrahlen der Resonanzfrequenzen bei H^B ein Singulett für H^A ergibt, während Einstrahlen bei H^A das H^B-Signal zu einem Dublett vereinfacht. Die Zuordnung von H^A und H^B ist mit den δ- und J-Werten für Vinylcyclopropan (8) in Einklang^[2]. Das UV-Spektrum (n-Pentan) von (3) weist Maxima bei 288 (ε = ca. 30000) und 415 (ε = ca. 7500) nm auf.

Abkühlen der NMR-Probe von –20 bis –90°C führt zu keiner Veränderung des Spektrums von (3). Hieraus kann gefolgert werden, daß das Gleichgewicht (4) ⇌ (3) ⇌ (5)^[4] ganz auf der Seite von (3) liegt. Erwärmt man die Lösung von (3) in CDCl₃/Frigen 11 auf –10°C, so tritt eine thermische Umlagerung zu den Benzo-cycloheptenen (6) und (7) ein, die bereits in ^[1] beschrieben wurden. Es findet zunächst Valenzisomerisierung zu (4) und (5) statt; diese gehen durch sigmatrope [1,5]-H-Verschiebung in (6) und (7) über. Die kinetische Verfolgung der Thermolyse von (3) im UV ermöglicht eine Bestimmung der Aktivierungsparameter der Reaktion (3) → (6) + (7): E_A = 15.8 ± 0.4, ΔG[‡] = 21.5 ± 0.4, ΔH[‡] = 15.2 ± 0.4 kcal/mol; ΔS[‡] = –21 ± 2 cal mol^{–1} K^{–1}. Die Halbwertszeit von (3) bei 21°C beträgt 16 min; die Reaktion (3) → (6) + (7) ist 1. Ordnung.

Eingegangen am 9. Juli 1974,
in gekürzter Form am 7. August 1974 [Z 83]

[1] H. Dürr, H. Kober, I. Halberstadt, U. Neu, T. T. Coburn, T. Mitsuhashi u. W. M. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 3818 (1973); vgl. auch T. Mitsuhashi u. W. M. Jones, *J. C. S. Chem. Comm.* 1974, 103.

[2] H. Günther u. D. Wendisch, *Chem. Ber.* 104, 3914 (1971).

[3] Unter CW-Verfahren (Continuous Wave) versteht man die normale Meßtechnik mit kontinuierlicher Änderung der Meßfrequenz.

[4] Die Isomeren (4) und (5) wurden von H. Dürr u. G. Scheppers, *Liebigs Ann. Chem.* 734, 141 (1970), beschrieben, ebenfalls von G. W. Gruber u. M. Pomerantz, *Tetrahedron Lett.* 1970, 3755, die (3) als mechanistische Möglichkeit formulierten.