

Wie Abbildung 1 zeigt, ist das Molekül ziemlich starr und gespannt. Der Benzolring ist planar, und die Atome S<sup>1</sup>, C<sup>10</sup> und C<sup>7</sup> liegen nahezu genau in dieser Ebene; die maximale Abweichung beträgt 0.039 Å für C<sup>7</sup>. C<sup>8</sup> und C<sup>9</sup> weichen jeweils um 0.74 Å von dieser Ebene ab. Der Diederwinkel (122°) zwischen den beiden Cyclopropanringen stimmt mit demjenigen in freiem Bicyclobutan überein<sup>[2]</sup>.

Die beiden CS-Bindungen sind verschieden lang. Die Länge von C<sup>1</sup>—S<sup>1</sup> (1.760 Å) entspricht einer C(sp<sup>2</sup>)—S-Bindung<sup>[5]</sup>; für die 1.75 Å langen CS-Bindungen in Chlorpromazin (2) sind 13% Doppelbindungscharakter postuliert worden<sup>[6]</sup>. Die 1.807 Å lange C<sup>7</sup>—S<sup>1</sup>-Bindung ist mit einer C(sp<sup>3</sup>)—S-Bindung wie in Dimethylsulfid (1.803 Å) zu vergleichen<sup>[7]</sup>. Diese Bindung sollte kürzer sein, wenn das C-Atom – wie bei Cyclopropan postuliert – ein sp<sup>2,2</sup>-Hybridorbital aufwiese. Die Länge der C<sup>2</sup>—C<sup>10</sup>-Bindung (1.470 Å), die etwa derjenigen einer C(sp<sup>2</sup>)—C(sp<sup>2</sup>)-Bindung entspricht (1.48 Å), weist deutlich auf einen solchen Effekt hin.

Die Bindungen C<sup>7</sup>—C<sup>8</sup> und C<sup>7</sup>—C<sup>9</sup> (beide 1.474 Å) sind merklich kürzer als die analogen Bindungen C<sup>8</sup>—C<sup>10</sup> und C<sup>9</sup>—C<sup>10</sup>. Zum Vergleich: die C<sup>9</sup>—C<sup>10</sup> entsprechende Bindung in freiem Bicyclobutan ist 1.498 Å lang<sup>[2]</sup>.

Man kann aus den Befunden schließen, daß das Schwefelatom den Bindungscharakter in (1) verändert, also z. B. bei der C<sup>7</sup>—S<sup>1</sup>-Bindung den p-Charakter erhöht und ihn bei der C<sup>7</sup>—C<sup>8</sup>- sowie C<sup>7</sup>—C<sup>9</sup>-Bindung entsprechend erniedrigt. Der Bindungswinkel S<sup>1</sup>—C<sup>7</sup>—H<sup>7</sup> (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<sup>1,6</sup>]undecatetraens in Lösung<sup>[\*\*]</sup>

Von Heinz Dürr, Michael Kausch und Helge Kober<sup>[\*]</sup>

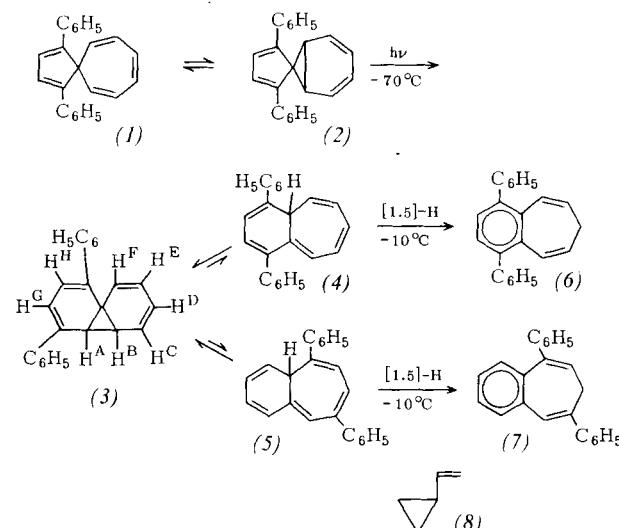
Zur Erklärung der Photolyse von Diazo-cyclopentadienen in Benzol muß eine intermediäre Verbindung (3) (in<sup>[11]</sup> als ein „Bisnorcaradien“ bezeichnet) postuliert werden<sup>[11]</sup>. Diese Reaktion verläuft über die ungesättigten Spiroverbindungen (1), die mit ihren Valenzisomeren, den Spiro[cyclopentadien-norcaradienen] (2), im Gleichgewicht stehen.

Wir beschreiben hier die photochemische Synthese von 2,5-Diphenyl-tricyclo[5.4.0.0<sup>1,6</sup>]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 CDCl<sub>3</sub>/Frigen 11 (1:1) wurden im NMR-Röhrchen in einer speziell konstruierten Cu-Tieftemperaturzelle 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<sup>[31]</sup> die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufgenommen. Bei -60°C zeigt das Spektrum bei δ = 2.87 ppm ein Dublett für H<sup>A</sup> (<sup>3</sup>J = 9.0 Hz), bei 4.62 ppm ein doppeltes Dublett (<sup>3</sup>J = 6.2 und 9.0 Hz) für H<sup>B</sup> im Verhältnis 1:1. Die restlichen Signale sind H<sup>C</sup> (6.40 ppm), H<sup>F</sup> (6.24 ppm) und den Protonen H<sup>E,D,H,G</sup> (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<sup>B</sup> ein Singulett für H<sup>A</sup> ergibt, während Einstrahlen bei H<sup>A</sup> das H<sup>B</sup>-Signal zu einem Dublett vereinfacht. Die Zuordnung von H<sup>A</sup> und H<sup>B</sup> ist mit den δ- und J-Werten für Vinylcyclopropan (8) in Einklang<sup>[2]</sup>. 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)<sup>[4]</sup> ganz auf der Seite von (3) liegt. Erwärmst man die Lösung von (3) in CDCl<sub>3</sub>/Frigen 11 auf -10°C, so tritt eine thermische Umlagerung zu den Benzo-cycloheptenen (6) und (7) ein, die bereits in<sup>[11]</sup> 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<sub>A</sub> = 15.8 ± 0.4, ΔG<sup>‡</sup> = 21.5 ± 0.4, ΔH<sup>‡</sup> = 15.2 ± 0.4 kcal/mol; ΔS<sup>‡</sup> = -21 ± 2 cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. 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.