

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^[*]

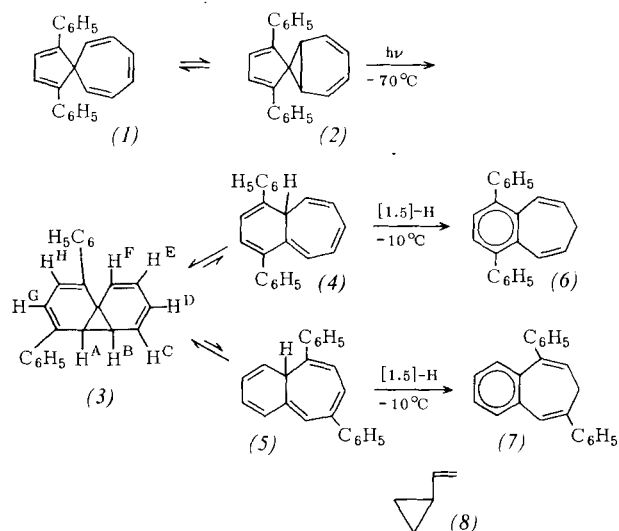
Zur Erklärung der Photolyse von Diazo-cyclopentadienen in Benzol muß eine intermediäre Verbindung (3) (in ^[1] als ein „Bisnorcaradien“ bezeichnet) postuliert werden^[1]. Diese Reaktion verläuft über die ungesättigten Spiroverbindungen (1), die mit ihren Valenzisomeren, den Spiro[cyclopentadien-norcaradienen]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