

Ligand fungiert und die von einer Metallierung in 2-Stellung herführt, kann der zweite Chelatring sich erst nach der Metallierung bilden; falls die Metallierung irreversibel in 6-Stellung stattfindet, kann **2a** nicht entstehen. Das erste Metallierungsprodukt ist daher **2b**, das eine frei bewegliche Benzimidazol-Einheit aufweist, die als Donor wirken kann und darüber hinaus zwei Koordinationsstellen am Palladium enthält; eine Oligomerisierung scheint daher möglich. Die in hohen Ausbeuten verlaufende Zusammenlagerung, die ausschließlich zum Trimer führt, resultiert vermutlich aus der recht starren räumlichen Anordnung der Donor- und Acceptorzentren: **2b** hat nur einen inneren Freiheitsgrad, die Drehung um die Bindung zwischen dem Phenylring und der nicht-chelatisierenden Benzimidazol-Einhcit. Bemerkenswerterweise nimmt die frei bewegliche Benzimidazol-Einheit die Koordinationsstelle *trans* zum Chelat-Stickstoffatom eher ein als die leichter zu besetzende Koordinationsstelle *trans* zum aromatischen Kohlenstoffatom. Die Chiralität des Hohlraums in diesem Komplex eröffnet die Möglichkeit einer interessanten Wirt-Gast-Chemie, die wir gegenwärtig in Lösung untersuchen<sup>[7]</sup>.

### Experimentelles

Palladium(II)-acetat [8] und **1** [4] wurden nach bekannten Methoden hergestellt. Eine Lösung von 0.112 g (0.5 mmol) Palladium(II)-acetat in Essigsäure (5 mL) wurde zu einer Lösung von **1** 0.169 g (0.5 mmol) in Essigsäure gegeben und anschließend 26 h unter Rückfluß erhitzt. Die gelbe Reaktionsmischung wurde abgekühlt und filtriert, um einen zitronengelben Niederschlag (40 mg) zu entfernen. Das Filtrat wurde zur Trockene eingengegnet, worauf 220 mg **3** als gelbgrünes Pulver zurückblieben (88%). Gelbe, zur Röntgenbeugung geeignete Kristalle wurde durch langsames Verdampfen einer Acetonitril-Lösung von **3** bei 40 °C erhalten. Korrekte Elementaranalyse für  $\text{PdC}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$ .

Ein gelber Kristall ( $0.20 \times 0.20 \times 0.35$ ) wurde in einem Kapillarröhrchen mit etwas Mutterlauge eingeschmolzen.  $M_r = 626$ , triklin. Raumgruppe  $\bar{P}1$ ,  $a = 14.241(2)$ ,  $b = 16.962(2)$ ,  $c = 19.467(4)$  Å,  $\alpha = 82.40(1)$ ,  $\beta = 84.73(1)$ ,  $\gamma = 70.94(1)$ °, basierend auf 25 Reflexen ( $14^\circ < 2\theta < 26^\circ$ ),  $V = 4400(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Datensammlung bei Raumtemperatur, Philips-PW-100-Diffraktometer, Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å),  $6^\circ < 2\theta < 40^\circ$ , 8174 unabhängige Reflexe. Strukturlösung mit Direkten Methoden [9], weitere Berechnungen mit XTAL [10] und ORTEP [11]. Verfeinerung mit vollständiger Matrix von einem Drittel der Atome in der asymmetrischen Einheitszelle (maximale Zahl der Variablen = 280). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert außer denen der Lösungsmittelmoleküle. Ein Kohlenstoffatom eines der neun Lösungsmittelmoleküle konnte nicht lokalisiert werden.  $R$ -Wert aus der letzten Verfeinerung = 0.072 ( $R_w = 0.05$ ,  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ) für 5704 beobachtete Reflexe ( $|F_o| > 4\sigma(F_o)$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Eingegangen am 31. August 1992 [Z 5546]

- [1] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. MacB. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565; J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1095; E. C. Constable, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1256; A. F. Williams, C. Piguet, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1530; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1490.
- [2] J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 319; C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1154.
- [3] A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403.
- [4] S. Rütimann, C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4230.
- [5] E. C. Constable, R. P. G. Henney, T. A. Leese, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 513.
- [6] J. Brickmann, *MOLCAD Molecular Modelling Package*, Technische Hochschule Darmstadt, **1990**.
- [7] R. F. Carina, A. F. Williams, unveröffentlicht.
- [8] R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1985**, S. 17.
- [9] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, *MULTAN 87*, Universities of York, Großbritannien und Louvain, Belgien, **1987**.
- [10] *XTAL 3.0 User's Manual* (Hrsg.: S. R. Hall, J. M. Stewart), Universities of Western Australia und Maryland, **1990**.
- [11] C. K. Johnson, ORTEPII Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, **1976**.

### Superaustausch über orthogonale magnetische Orbitale in organischen Triradikalen vom $\pi$ -Typ: Quartettgrundzustand in $[\text{Ga}(3,5\text{-dtbsq})_3]^{**}$

Von David M. Adams, Arnold L. Rheingold, Andrea Dei und David N. Hendrickson\*

Der Entwurf molekularer Ferromagnete ist von beträchtlichem Interesse<sup>[1]</sup>. Paramagnetische Baueinheiten müssen dabei so miteinander verknüpft werden, daß ihre magnetischen Orbitale<sup>[2]</sup> orthogonal zueinander sind. Dies gelang mit Cu<sup>II</sup>-V<sup>IV</sup>-Ketten<sup>[3]</sup>, Polycarbenen<sup>[4]</sup> und einem Ti<sup>IV</sup>-Komplex mit zwei Semichinon-Anion-Analoga als dreizähnigen Liganden<sup>[5]</sup>. Wir berichten nun über das Auftreten ferromagnetischer Austauschwechselwirkungen zwischen den drei *ortho*-Semichinon-Liganden in  $[\text{Ga}(3,5\text{-dtbsq})_3]$  **1**, wobei  $3,5\text{-dtbsq}^- = 3,5\text{-Di-}tert\text{-butyl-1,2-benzosemichinon-Anion}$  mit  $S = 1/2$ .

Gallium (0.570 g) und 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-benzochinon (1.00 g) wurden unter Argon zu 50 mL entgastem Toluol gegeben, und die heterogene Reaktionsmischung wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt. Dabei trat ein deutlicher Farbumschlag vom Grüngelb des Chinons zum Blaugrün des Semichinons auf. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und 24 h bei dieser Temperatur belassen. Das überschüssige Gallium wurde anschließend abfiltriert und die Mutterlauge durch Überblasen von  $\text{N}_2$  langsam zwei Tage eingeengt, wobei schwarzgrüne, kubische Kristalle von **1** (0.30 g) ausfielen.

Das Ergebnis einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1**<sup>[6]</sup> ist in Abbildung 1 gezeigt. Das Galliumatom ist von drei 3,5-dtbsq<sup>-</sup>-Liganden umgeben, die über eine kristallographische  $C_3$ -Achse miteinander in Beziehung stehen. Die Strukturparameter komplexierter *ortho*-Chinone sind cha-

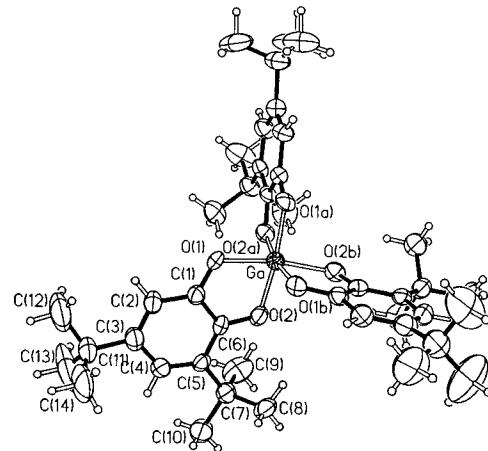


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga-O(1) 1.963(8), Ga-O(2) 1.992(6); O(1)-Ga-O(2) 82.6(3), O(1)-Ga-O(1a) 92.6(3), O(1)-Ga-O(2a) 95.8(3), O(1)-Ga-O(2b) 170.4(3), O(2)-Ga-O(2a) 89.7. Der Torsionswinkel zwischen den  $\text{GaO}_2\text{C}_2$ -Ebenen beträgt 95.7° im Uhrzeigersinn um die dreizählige Achse.

[\*] Prof. Dr. D. N. Hendrickson, D. M. Adams, Prof. A. Dei<sup>[+]</sup>  
Department of Chemistry-0506  
University of California at San Diego  
La Jolla, CA 92093-0506 (USA)

Prof. Dr. A. L. Rheingold  
Department of Chemistry, University of Delaware  
Newark DE 19716 (USA)

[+] Gastwissenschaftler von der Università di Firenze, Firenze (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation gefördert (Grant No. CHE-9115286 für D. N. H.).

rakteristisch für ihren jeweiligen Oxidationszustand<sup>[7]</sup>: Im Falle von **1** betragen die C-O-Abstände 1.271(12) und 1.315(10) Å, und die C-C-Bindung zwischen den Chelat-Sauerstoffatomen ist 1.439(12) Å lang; all dies deutet darauf hin, daß die drei Liganden *ortho*-Semichinone sind. Im isostrukturellen Komplex [Cr(3,5-dtbsq)<sub>3</sub>] sind die C-O-Bindungen 1.280 und 1.299 Å lang, die zentrale C-C-Bindung 1.433 Å<sup>[8]</sup>. Die magnetischen Suszeptibilitäten von **1**, gemessen an einer polykristallinen Probe bei einer Feldstärke von 10 kG (Abb. 2), beweisen, daß zwischen den 3,5-dtbsq<sup>-</sup>-Liganden in **1** ferromagnetische Austauschwechselwirkungen vorliegen. Bei Temperaturerniedrigung steigt das effektive

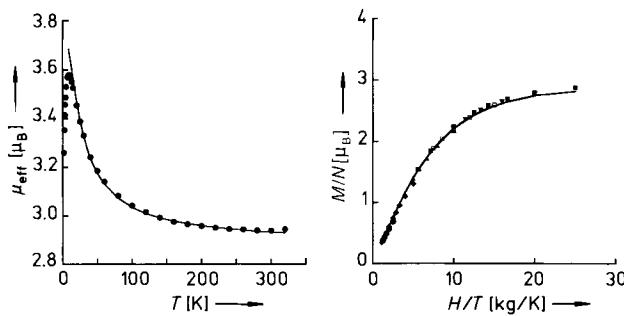


Abb. 2. Links: Effektives magnetisches Moment als Funktion der Temperatur einer polykristallinen Probe von **1** bei einer Feldstärke von 10.0 kG. Durchgezogene Linie: theoretische Anpassung an die Meßwerte im Bereich 9–320 K. Rechts: Reduzierte Magnetisierung  $M/N\mu_B$  ( $N$  = Avogadro-Zahl,  $\mu_B$  = Bohrsches Magneton) als Funktion von  $H/T$ . Die Aufnahme der Daten erfolgte bei Feldstärken von 5.00 kG (●), 10.0 kG (◆), 20.0 kG (△), 30.0 kG (□), 40.0 kG (▼) und 50.0 kG (■) im Bereich 2.0–4.0 K. Bei Feldstärken von 10.0 und 50.0 kG wurden die Daten im Bereich 2.0–9.0 K gesammelt.

magnetische Moment von 2.95  $\mu_B$  bei 320 K auf ein Maximum von 3.58  $\mu_B$  bei 9 K an und fällt dann auf 2.95  $\mu_B$  bei 2 K ab. Das magnetische Moment bei 320 K ist etwas geringer als das für eine Verbindung mit drei ungepaarten, miteinander wechselwirkenden Elektronen erwartete. Dies könnte auf geringe Anteile einer diamagnetischen Verunreinigung zurückzuführen sein (die Probe als Ganzes riecht nach Tolul). Nur die Daten im Bereich 60–320 K folgen mit einer Curie-Konstanten  $C = 1.048 \text{ emu K mol}^{-1}$  und  $\theta = 8.94 \text{ K}$  dem Curie-Weiss-Gesetz. Die Daten zwischen 9 und 320 K wurden durch eine Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung dem Ausdruck für die Suszeptibilität angepaßt, der sich ergibt, wenn man paarweise magnetische Austauschwechselwirkungen zwischen den drei  $S = 1/2$ -Liganden eines jeden Komplexes mit dem Spin-Hamilton-Operator  $\hat{H} = -2J \sum \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$  annimmt. Durch die  $C_3$ -Punktlagensymmetrie von **1** ist ein Austauschparameter  $J$  vorgegeben; dies führt zu einem Quartett- und zwei zufälligerweise entarteten Dublettzuständen. Als Ausdruck für die molare paramagnetische Suszeptibilität folgt daher Gleichung (a).

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \left[ \frac{1 + 5 \exp(3J/kT)}{1 + \exp(3J/kT)} \right] \quad (\text{a})$$

Setzt man die Meßwerte in Gleichung (a) ein, so ergibt sich  $J = 7.8 \text{ cm}^{-1}$  und  $g = 1.92$ . Die durchgezogene Linie in Abbildung 2 links zeigt, daß die Daten im Bereich 9–320 K durch Gleichung (a) gut wiedergegeben werden. Der relativ niedrige  $g$ -Wert spiegelt den geringen Anteil an paramagnetischen Verunreinigung wider und hat auf die exakte Bestimmung von  $J$  keinen Einfluß. **1** hat daher einen  $S = 3/2$ -

Grundzustand mit zwei  $S = 1/2$ -Zuständen, die eine Energie von  $23.4 \text{ cm}^{-1}$  haben.

Der  $S = 3/2$ -Grundzustand wurde durch Messung der Magnetisierung bei verschiedenen Feldstärken (5.00, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0 und 50.0 kG) im Bereich 9–320 K bestätigt (Abb. 2 rechts). Die durchgezogene Linie ist eine theoretische Anpassung der Daten, die Zeemann-Wechselwirkungen in einem isolierten  $S = 3/2$ -Zustand mit  $g = 1.92$  berücksichtigt, wenn keine Nullfeldwechselwirkung auftritt. Diese Anpassung wurde unter der Annahme erhalten, daß nur der  $S = 3/2$ -Grundzustand thermisch besetzt ist; bei jeder Iteration der Anpassung wurde die Matrix des Hamilton-Operators des Gesamtspins einschließlich der Zeemann-Wechselwirkung diagonalisiert.

Zur Anpassung aller Meßdaten im Bereich 2–320 K bei einer Feldstärke von 10.0 kG wäre es notwendig, die vollständige Matrix des Hamilton-Operators für **1** aufzustellen, einschließlich magnetischer Austauschwechselwirkung, Zeemann- und Nullfeldwechselwirkungen, und die Matrix bei jeder Iteration zu diagonalisieren. Dies ist gerade in Arbeit. Simulationen mit Diagonalisierung der vollständigen Matrix des Hamilton-Operators für einen isolierten  $S = 3/2$ -Grundzustand zeigen, daß der Großteil der Abnahme von  $\mu_{\text{eff}}/\text{Molek}\ddot{\text{u}}\text{l}$  unter 9 K bei einer Feldstärke von 10.0 kG auf Sättigungseffekte zurückgeführt werden kann. Daher ist bei Temperaturen unterhalb 9 K die Zeemann-Wechselwirkung so stark, daß nur die  $M_s = -3/2$ -Komponente des  $S = 3/2$ -Grundzustandes thermisch besetzt ist. Der Vergleich mit den experimentellen Daten legt nahe, daß auch sehr schwache intermolekulare Austauschwechselwirkungen vorliegen können; diese werden in einer ausführlicheren Mitteilung diskutiert werden.

Die ferromagnetischen, paarweise auftretenden Ligand-Ligand-Wechselwirkungen in **1** können so erklärt werden, daß ein ferromagnetischer Superaustausch dominiert, der über die unbesetzten 4p-Orbitale des Ga<sup>III</sup>-Ions vermittelt wird. Das magnetische Orbital jedes Semichinon-Anion-Liganden ist ein antibindendes  $\pi^*$ -Orbital. Man weiß<sup>[7]</sup>, daß bei allen drei 3,5-dtbsq<sup>-</sup>-Liganden die Spindichte des ungepaarten Elektrons über den Liganden verteilt und nur zu einem geringen Teil am Metall-Ion lokalisiert ist. In Abbildung 3 ist schematisch dargestellt, wie die drei Ga<sup>III</sup>-4p-Orbi-

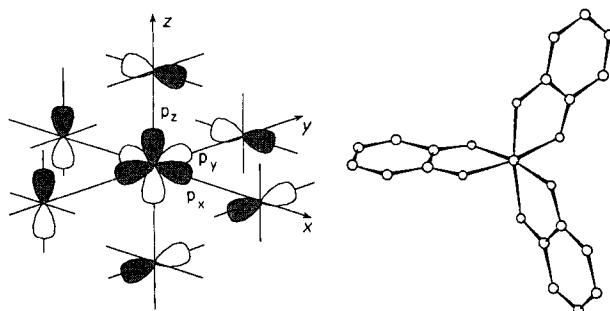


Abb. 3. Schematische Darstellung der Überlappung der  $\pi^*$ -Orbitale der drei 3,5-dtbsq<sup>-</sup>-Liganden, die jeweils ein ungepaartes Elektron enthalten, mit den drei 4p-Orbitalen des Ga<sup>III</sup>-Ions. Im Falle der Liganden- $\pi^*$ -Orbitale sind nur die Beiträge der 2p-Orbitale der Sauerstoffatome gezeigt.

tale mit den p( $\pi$ )-Orbitalen der sechs Sauerstoffatome der drei Liganden wechselwirken. Aus Abbildung 3 läßt sich entnehmen, daß das Überlappungsintegral zwischen den magnetischen Orbitalen, die maßgeblich für eine (3,5-dtbsq<sup>-</sup>) $\cdots$ (3,5-dtbsq<sup>-</sup>)-Wechselwirkung sind, verschwin-

det, falls die 4p-Orbitale des Ga<sup>III</sup>-Ions den Hauptanteil des Superaustauschs vermitteln. Aus der Perspektive einer Konfigurationswechselwirkung beinhaltet dieser Superaustausch einen virtuellen angeregten Zustand, in dem das überbrückende Gallium-Ion vom Semichinon-Anion-Liganden reduziert wird. Dies zeigt, daß diamagnetische, oktaedrisch von *ortho*-Semichinon-Anion-Liganden umgebene Metall-Ionen ein geeignetes Mittel sind, paramagnetische Baueinheiten so anzurufen, daß Spinausrichtungen, die zu ferromagnetischen Wechselwirkungen führen, aufrechterhalten werden können.

Eingegangen am 23. September 1992 [Z 5593]

- [1] *Magnetic Molecular Materials* (Hrsg.: D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio), Kluwer, Dordrecht, 1991.
- [2] *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems* (Hrsg.: R. D. Willett, D. Gatteschi, O. Kahn), Reidel, Dordrecht, 1985.
- [3] O. Kahn, J. Galy, Y. Journaux, J. Jaud, I. Morgenstern-Badarau, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2165.
- [4] a) A. Sugawara, S. Bandow, K. Kimura, H. Iwamura, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 368; b) K. Teki, T. Takui, K. Itoh, H. Iwamura, K. Kobayashi, *ibid.* **1986**, *108*, 2147; c) I. Fujita, Y. Teki, T. Takui, T. Kinoshita, K. Itoh, F. Miko, Y. Sawaki, H. Iwamura, A. Izuoka, T. Sugawara, *ibid.* **1990**, *112*, 4074.
- [5] A. Caneschi, A. Dei, D. Gatteschi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 630.
- [6] Kristalldaten für **1**:  $C_{42}H_{60}GaO_6$ ,  $M_r = 730.6$ , rhomboedrisch,  $R\bar{3}$ ,  $a = 16.419(2)$  Å,  $c = 13.899(3)$  Å,  $V = 3244(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.122 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.71 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ . Von 1070 unabhängigen Reflexen ( $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ , Siemens P4-Diffraktometer, MoK $\alpha$ ) waren 886 beobachtet ( $4\sigma F_0$ ). Die systematischen Auslösungen der Reflexe sprachen für alle rhomboedrischen Raumgruppen außer  $R\bar{3}c$  und  $R\bar{3}c$ . Die  $E$ -Statistiken ( $|E^2 - 1| = 0.727$ ) deuten auf eine der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen  $R\bar{3}$ ,  $R\bar{3}m$  oder  $R\bar{3}2$ . Da wir von einer dreizähligen Drehachse als einzigm Symmetrieelement des Moleküls ausgingen, wählten wir zu Beginn die erste der drei Alternativen, was später durch die Verfeinerung bestätigt wurde. Strukturlösung nach der Patterson-Methode. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert, die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen in die Verfeinerung miteinbezogen.  $R(F) = 0.049$  (0.0631 für alle Daten),  $R(wF) = 0.0543$  für 148 verfeinerte Parameter. Die maximale/minimale Restelektronendichte betrug weniger als  $\pm/-0.3 \text{ \AA}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] a) C. G. Pierpont, S. K. Larsen, S. R. Boone, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1331; b) C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *38*, 45; c) W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *76*, 187.
- [8] S. R. Sofen, D. C. Ware, S. R. Cooper, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 234.

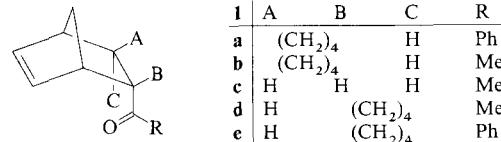
## Eine neue Photoreaktion von $\gamma,\delta$ -ungesättigten Ketonen: die Oxadi- $\pi$ -ethan(ODPE)-Umlagerung

Von Johannes Leitich und Kurt Schaffner\*

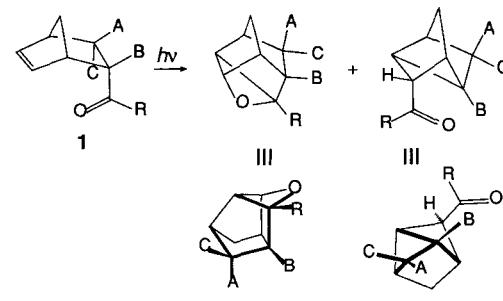
Die leicht zugänglichen *endo*-Diels-Alder-Addukte **1** aus 1,3-Cyclopentadien und *cis*- oder *trans*-1-Cyclohexenyl(methyl)- oder -(phenyl)keton oder Methyl(vinyl)keton waren von uns im Zusammenhang mit einer Untersuchung der Photochemie der genannten Ketone hergestellt worden<sup>[1]</sup>. Unerwarteterweise stießen wir dabei auf eine neuartige Photoisomerisierung von **1**, die zum gespannten Tricyclo[3.2.0.0<sup>3,6</sup>]heptan-Gerüst führt, und die in einigen Fällen mit hohen chemischen Ausbeuten verläuft.

[\*] Prof. Dr. K. Schaffner, Dr. J. Leitich  
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie  
Stiftstraße 34–36, W-4330 Mülheim an der Ruhr

Die bisher bekannten intramolekularen Photoreaktionen von  $\gamma,\delta$ -ungesättigten Ketonen umfassen, je nach Strukturtyp, Oxetanbildung<sup>[4, 5]</sup>, Oxa-En-Addition<sup>[4]</sup>, Cyclopentanringsschlüsse<sup>[4]</sup>,  $\beta$ -Spaltung unter Bildung von Allyl- und Oxaallylradikalen<sup>[6]</sup> und *Z/E*-Isomerisierung der C=C-Bindung<sup>[7]</sup>. Sauers et al. beobachteten die glatte und einheitliche Bildung der Oxetane **2** bei Belichten zahlreicher *endo*-Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-ylketone vom Typ **1** (z.B. von **1c**<sup>[8]</sup>) und untersuchten diese Reaktion eingehend<sup>[5]</sup>. Entspre-



chend fanden auch wir, daß sich **2a** und **2b**<sup>[9]</sup> aus **1a** bzw. **1b** bei direkter Belichtung (Bedingungen siehe Tabelle 1) einheitlich bilden; im Falle von **1a** auch bei Tripletsensibilisierung (Schema 1).



Schema 1.

Bei der Tripletsensibilisierung von **1b** hingegen entstand überraschenderweise zu ca. 60% das isomere Keton **3b** und nur zu ca. 20% das erwartete **2b**. Der  $E_T$ -Wert (Triplet-Energie in kcal mol<sup>-1</sup>) des Sensibilisators Benzonitril (76.5<sup>[10]</sup>) deutet auf eine Anregung der C=C- (Norbornen:  $72.3 \leq E_T \leq 76$ <sup>[11]</sup>), nicht der C=O-Bindung ( $E_T$ -Wert für Aceton: 79–82)<sup>[12]</sup>. Im Gegensatz zu **1b** ergab **1c** unter den gleichen Sensibilisierungsbedingungen nur langsam das Oxetan **2c** als weit überwiegendes Produkt neben einem Gemisch undefinierter Nebenprodukte. Im Falle von **1d** und **1e** ge-

Tabelle 1. Produkte (Anteile durch <sup>1</sup>H-NMR bestimmt; 1.0 = 100% des umgesetzten Edukts) nach direkter Belichtung und nach Tripletsensibilisierung von Verbindungen des Typs **I**.

Edukt	direkt belichtet [a]			tripletsensibilisiert		
	1	2	3	2	3	Bed.
<b>a</b>	1.0	0.0		1.0	0.0	[b]
<b>b</b>	1.0	0.0		0.2 [c]	0.6	[d]
<b>c</b>	1.0	0.0		0.8 [c]	0.0	[d]
<b>d</b>	0.5	0.5		0.0	1.0	[d, e, f]
<b>e</b>	0.0	1.0		0.0	1.0	[b, f]

[a]  $\lambda > 300 \text{ nm}$ , Hg-Hochdrucklampe, Hexan oder Acetonitril. [b] Acetophenon als Lösungsmittel,  $\lambda > 300 \text{ nm}$ . [c] Es ist nicht auszuschließen, daß die Bildung von **2** in diesen Fällen auf Singlettsensibilisierung durch Benzonitril und/oder auf die zu  $< 1\%$  erfolgende direkte Lichtabsorption zurückzuführen ist. [d] Benzonitril in *tert*-Butylalkohol,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ . [e] Aceton als Lösungsmittel oder Acetophenon in Benzol,  $\lambda > 300 \text{ nm}$ . [f] Benzophenon in Benzol,  $\lambda > 300 \text{ nm}$ .