

Ein Beitrag zum Bisnorcaradien-Problem^{1a)}

Synthese, Eigenschaften und Strukturparameter von Bicyclo-[5.4.0]undecapentaen, dem Valenzisomer des Bisnorcaradiens^{*)}

Heinz Dürr^{*)a}, Karl-Heinz Pauly^a und Karl Fischer^b

FB 14.1, Organische Chemie^a, und FB 17, Kristallographie^b, Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 13. Dezember 1982

Das Problem der Existenz des Bisnorcaradiens (2) wird diskutiert. MINDO/3-Rechnungen zeigen, daß das Gleichgewicht von 2 (im Falle von Substituenten) mit seinen beiden Valenzisomeren 5 und 21 mit ca. 11 kcal/mol zugunsten von 5 bzw. 21 verschoben sein sollte. Bei der NMR-spektroskopisch kontrollierten Photolyse der Spironorcaradien/Spirotropyliiden-Gleichgewichtsmische (7 \rightleftharpoons 8) kann bei tiefen Temperaturen das Valenzisomer 5 identifiziert werden. Belichtungen von (7 \rightleftharpoons 8) im präparativen Maßstab ergeben Gemische der Kohlenwasserstoffe 5, 16, 17, 18, 19 und 20. Lediglich im Fall des Dibenzo-Derivates konnte das Bicyclo[5.4.0]undecapentaen 5e in Substanz isoliert werden. NMR- und CMR-Spektren sowie insbesondere eine Röntgenstrukturanalyse bestätigen eindeutig die Struktur von 5e. NMR-spektroskopisch konnte auch bei tiefen Temperaturen das Bisnorcaradien (2) nicht nachgewiesen werden. – Die Thermolyse von 5a – e zu 16 bzw. 17 kann über ein Gleichgewicht 5 \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 21 erklärt werden, d.h. das Bisnorcaradien muß dabei als kurzlebige Zwischenstufe auftreten. Die Photoumlagerung von (7 \rightleftharpoons 8) zu 5 (\rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 21) dürfte mit großer Wahrscheinlichkeit als eine Di- π -methan-Umlagerung anzusehen sein.

A Contribution to the Bisnorcaradiene Problem^{1a)}

Synthesis, Properties, and Structural Parameters of Bicyclo[5.4.0]undecapentaene – the Valence Isomer of Bisnorcaradiene^{*)}

The problem of the existence of bisnorcaradiene (2) is discussed. MINDO/3 calculations show that the equilibrium of 2 (bearing substituents) with its valence isomers 5 and 21 is shifted towards 5 and 21 with about 11 kcal/mol. The photolysis of the spironorcaradiene/spirotropyliene equilibrium mixtures (7 \rightleftharpoons 8) followed by NMR-spectroscopy allowed the detection of the valence isomer 5. Irradiations of (7 \rightleftharpoons 8) on a preparative scale gave mixtures of hydrocarbons 5, 16, 17, 18, 19, and 20. In the case of the dibenzo derivative, the bicyclo[5.4.0]undecapentaene 5e could be isolated. NMR and CMR spectra as well as an X-ray analysis clearly established the structure to be 5e. Even at low temperature the bisnorcaradiene (2) could not be detected by NMR spectroscopy. Thermolysis of 5a – e giving 16 and 17 can be explained *via* an equilibrium 5 \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 21, *i.e.* a bisnorcaradiene must be involved as an unstable intermediate. The photorearrangement of (7 \rightleftharpoons 8) producing 5 (\rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 21) has most probably to be regarded as a di- π -methane rearrangement.

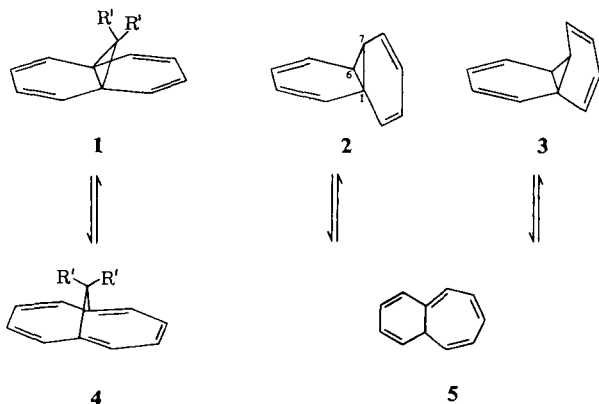
Bisnorcaradiene vom Typ 1–3 haben die Chemiker seit mehreren Jahren fasziniert^{1b–13)}. Das große Interesse gründet sich auf die spezielle Struktur, die 1–3 zu Modellen „par excellence“ für das Studium fluktuierender Moleküle macht. Die wesentli-

^{*)} Systematische Bezeichnung für 2: Tricyclo[5.4.0.0^{1,6}]undeca-2,4,8,10-tetraen.

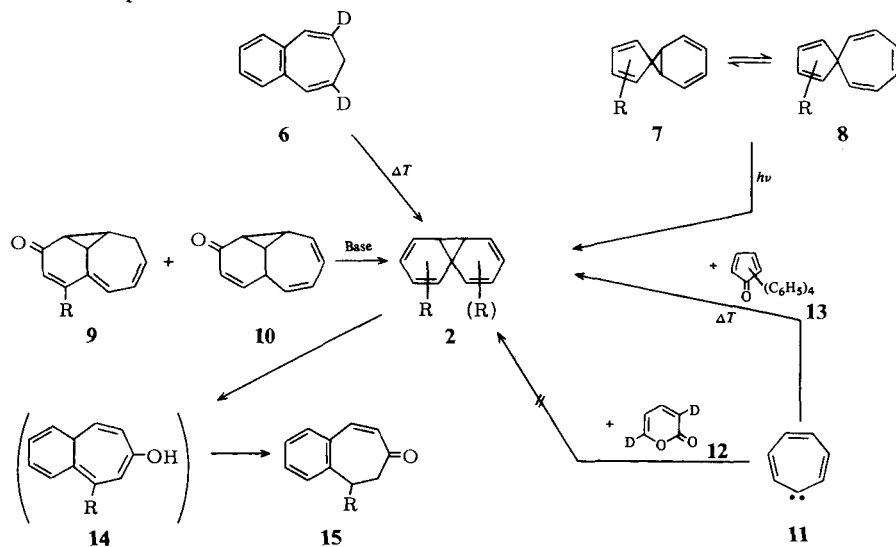
che Teilstruktur von 1–3 sollte eine konzertierte Valenzisomerisierung zum Cycloheptatrien-System ermöglichen, wie sie bei vielen „Mono“-Norcaradienen nachgewiesen werden konnte¹⁴⁾.

Während 1 (in Form seiner Derivate) zumindest bei tiefer Temperatur mäßig stabil ist^{1b-4)} (zu einem stabilen Vertreter s. Lit. 4c)), wie die sonst erfolgreichen Arbeiten von Vogel^{1b-4)} zeigen, konnten die Strukturisomeren 2²⁾ und 3 bis jetzt nicht isoliert werden.

(C₁₁H₁₀)-Isomere



3 sollte aufgrund der großen Ringspannung, resultierend aus der *cis-trans*-Verknüpfung des *cis*-Butadienssegmentes mit dem Cyclopropanring, nicht darstellbar oder extrem instabil sein. Ein Bisorcaradien vom Typ 2 ist jedoch in vielen Reaktionen als Zwischenstufe postuliert worden.



(14, 15: Isolierte Produkte)

Bisnorcaradien (**2**) wurde erstmals von *Pomerantz*⁶⁾ bei der Thermolyse deuterierter Benzocycloheptene **6** diskutiert. Im Gegensatz hierzu lieferte die Reaktion von **11** mit dem deuterierten α -Pyrone **12** keinen Hinweis auf die Existenz von **2** als Zwischenstufe, da im Reaktionsgemisch nur das Benzocyclohepten **16** und nicht **2** zu identifizieren war⁷⁾.

Vedejs und *Wilber*⁸⁾ schlugen **2** bei der basenkatalysierten Enolisierung der Tricyclen **9** und **10** als Zwischenstufe vor, um die Position der Substituenten am Siebenring in Verbindung **15** zu erklären. *Mitsuhashi* und *Jones*⁹⁾ konnten zeigen, daß bei der Reaktion von Cycloheptatrienyliden (**11**) und Tetracyclon (**13**) der Tricyclus **2** eine entscheidende Rolle bei der Produktbildung spielt. Wir fanden, daß Spiro-norcaradien/Spiro-cycloheptatrien-Gleichgewichtsgemische (**7** \rightleftharpoons **8**) durch Photolyse von Diazocyclopentadienen in Benzol mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 360$ nm hergestellt werden können¹⁵⁾. Die photochemische Umlagerung von **7/8** – eine neue interessante pericyclische Reaktion – verläuft ebenfalls über eine Bisnorcaradien-Zwischenstufe vom Typ **2**^{10–12)}.

Jedoch war bei all diesen Reaktionen nicht klar, ob **2** oder sein Valenzisomer **5** eindeutig spektroskopisch nachweisbar oder ob **2** oder **5** isolierbar sein würden¹²⁾.

In dieser Arbeit wird 1) über MINDO/3-Rechnungen der $C_{11}H_{10}$ -Isomeren **2** und **5**, 2) die Isolierung eines substituierten Valenzisomers von **5**, 3) dessen Röntgenstrukturanalyse und 4) einige Reaktionen der Zwischenstufe **5** berichtet.

1) MINDO/3-Rechnungen

Nach MINDO/3-Rechnungen^{16a)} ist die Energiedifferenz zwischen den beiden Systemen **2** und **5** relativ hoch ($\Delta H = 11$ kcal/mol). Für den Bicyclus **5** wurden diese Berechnungen mit den durch Kristallstrukturanalyse von **5e** ermittelten Strukturdaten unter Vernachlässigung der Substituenten durchgeführt, wobei die Bindungsparameter nicht variiert wurden. Dagegen wurde bei der Berechnung des Systems **2** die Molekülgeometrie optimiert.

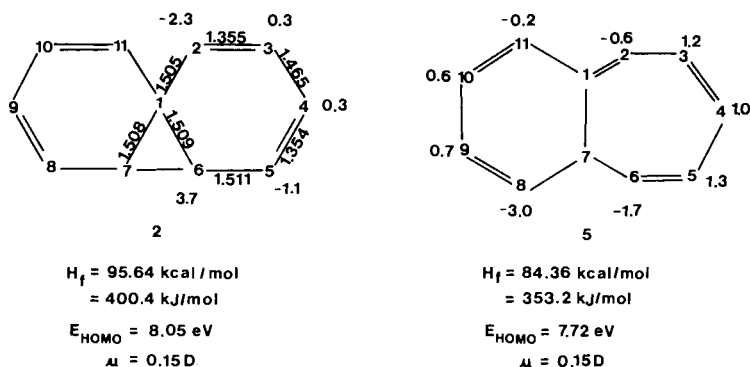


Abb. 1. Parameter der MINDO/3-Rechnung

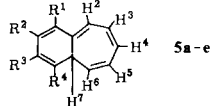
Für ein Gleichgewicht **2** \rightleftharpoons **5** läßt sich aus der nach MINDO/3 berechneten Enthalpiedifferenz von ca. 11 kcal/mol zwischen **2** und **5** für das Produktverhältnis von **2** zu **5**

ein Wert von ca. $7 \cdot 10^{-9}$ abschätzen. Eine genaue Bestimmung ist nicht möglich, da die Rechnung nur den Energieunterschied zwischen den Grundzuständen und nicht die Aktivierungsenthalpie liefert (vgl. auch Lit.^{16b)}).

2) Photolyse der Spioronorcaradien/Spirotropyliden-Gleichgewichtsmische (7 \rightleftharpoons 8)

Belichtungen im NMR-Röhrchen

Um zu klären, ob bei der Belichtung von (7 \rightleftharpoons 8) als Zwischenstufe das Bisorcaradien (2) oder das Bicyclo[5.4.0]undecapentaen 5 auftritt, wurden die Photoreaktionen der Spioronorcaradiene \rightleftharpoons Spirocycloheptatriene (7a–e \rightleftharpoons 8a–e) ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Dazu wurden diese Valenzisomere in CDCl₃ gelöst und im NMR-Röhrchen mit monochromatischem Licht ($\lambda = 313$ nm) bei -35°C bis -70°C bestrahlt. In den ¹H-NMR-Reaktionsspektren findet man als charakteristische Signalgruppen Dubletts im Bereich von $\delta = 2.8$ –3.5 sowie doppelte Dubletts bei $\delta = 4.2$ –5.2 (s. Tab. 1). Vergleicht man die Lage dieser Signale mit denen der Protonen bekannter Norcaradiene, so liegen sie als H⁶- und H⁷-Resonanzen des zu erwartenden Bisorcaradiens 2 bei zu tiefem Feld (s. Lit.¹⁵⁾). Die H⁶- bzw. H⁷-Resonanzen sind bis -100°C temperaturunabhängig und liefern keinen Hinweis auf ein Gleichgewicht 5 \rightleftharpoons 21. Diesen Photoprodukten wurde zunächst versuchsweise die Struktur der Bicyclo[5.4.0]undecapentaene 5a–e zugeordnet, was später bestätigt wurde.

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten von 5a–e (CDCl₃, δ -Werte) $7 \rightleftharpoons 8 \xrightarrow{h\nu}$  5a–e

5	H ⁷	H ⁶
a ¹¹⁾	2.87 (d, $J = 6.2$ Hz)	4.62 (dd, $J = 6.2/9.0$ Hz)
b	2.88 (d, $J = 5.85$ Hz)	4.85 (dd, $J = 5.85/9.22$ Hz)
c	3.32 (m)	4.93 (2H, H ⁶ und H ⁸)
d	3.34 (d, $J = 5.56$ Hz)	5.21 (dd, $J = 5.56/8.70$ Hz)
e	2.97 (d, $J = 6.16$ Hz)	5.08 (dd, $J = 6.16/8.80$ Hz)

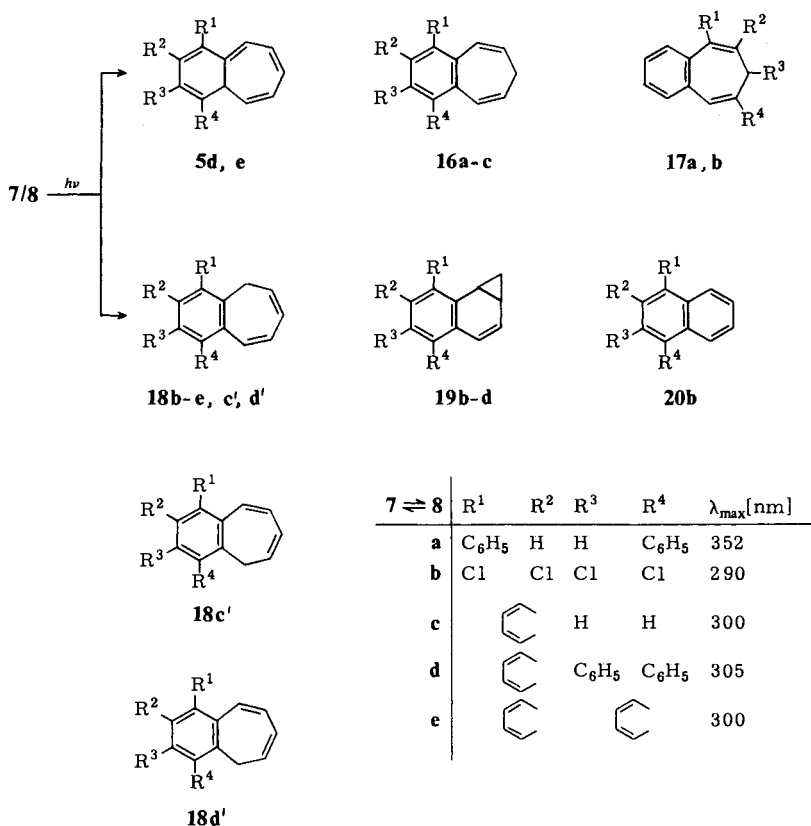
Tab. 2. NMR-spektroskopisch ermittelte Zusammensetzung der Photoprodukte 5, 16–20 (in CDCl₃)

7 \rightleftharpoons 8	Bedingungen			NMR-spektroskopisch ermittelte Ausbeute in %						
	T [K]	λ [nm]	Zeit [h]	5	16	17	18	19	20	7/8
a	203	360	2	>90	–	–	–	–	–	–
b	233	313	3	>74	–	–	–	26	–	–
	298	313	2	–	18	82	–	–	–	–
c	298	313	2	34	–	–	7	31	–	10
	238	313	4	90	–	–	–	–	–	–
e	298	313	4	<49	–	–	–	–	<10	41

Als weitere Photoprodukte konnten die Benzocycloheptene **16b**¹⁷⁾, **17b** und **18c** sowie die Benzonorcaradiene **19b–d** identifiziert werden (s. Tab. 2 und experimenteller Teil).

Bestrahlung der Spiro[norcaradiene] \rightleftharpoons Spirocycloheptatriene (**7** \rightleftharpoons **8**) in präparativem Maßstab

Zur Herstellung von **5a–e** in präparativem Maßstab bot sich aufgrund der NMR-Studien die Photolyse von (**7a–e** \rightleftharpoons **8a–e**) in einer der üblichen Bestrahlungsapparaturen an, in der statt Wasser eine Kaliumchromatlösung als Lichtfilter und Kühlflüssigkeit verwendet wurde. Während der Photolysen wurden Proben entnommen, welche nach Entfernen des Lösungsmittels ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht wurden. Anhand der Integration charakteristischer Signalgruppen konnte die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches kontrolliert werden. Die chromatographische Aufarbeitung des Photolysates an Kieselgel mit Benzin A als Eluat ergab meist als eine Fraktion ein Kohlenwasserstoffgemisch, dessen Zusammensetzung NMR-spektroskopisch ermittelt werden konnte (Tab. 3). Nur im Falle von **7/8e** konnte **5e** als DC-reines kristallines Produkt isoliert werden.



Tab. 3. Reaktionsprodukte bei Belichtung von 7/8a-e im präparativen Maßstab (durch ein K₂CrO₄-Filter)

	Bedingungen (Zeit/Solv.)	% Gesamt- ausb.	% Ausb.					7/8	
			5	16	17	18	19		20
a ¹⁰⁾	2 h/C ₆ H ₆			69	31				
b	2 h/C ₆ H ₆	42 ^{a)}		12		38	46	0.4	
c	1 h/Ether	54 ^{a)}		18		7 (18c')	33		12
d	1.2 h/Ether	28 ^{a)}	55			12 (18d')			13
e	16 h/C ₆ H ₆	>90	83/12 ^{b,c)}			17			

a) Öl. - b) Isoliert. - c) Startmaterial: Diazofluoren/Benzol.

Wie Tab. 3 eindeutig zeigt, lieferten die Bestrahlungen bei Raumtemperatur die Bicyclo[5.4.0]undecapentaene nur im Falle von 5d,e. Daneben entstanden die 7H-Benzocycloheptene 16a-c und 17a, die 5H-Benzocycloheptene 18b-e, c', d', die Benzonorcaradiene 19b-d und die Naphthalinderivate 20b,e. Bei der Bestrahlung von 7/8e konnte durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzin A als Eluent 5e in 12proz. Ausbeute isoliert werden.

3) Spektren und Strukturermittlung von 5e

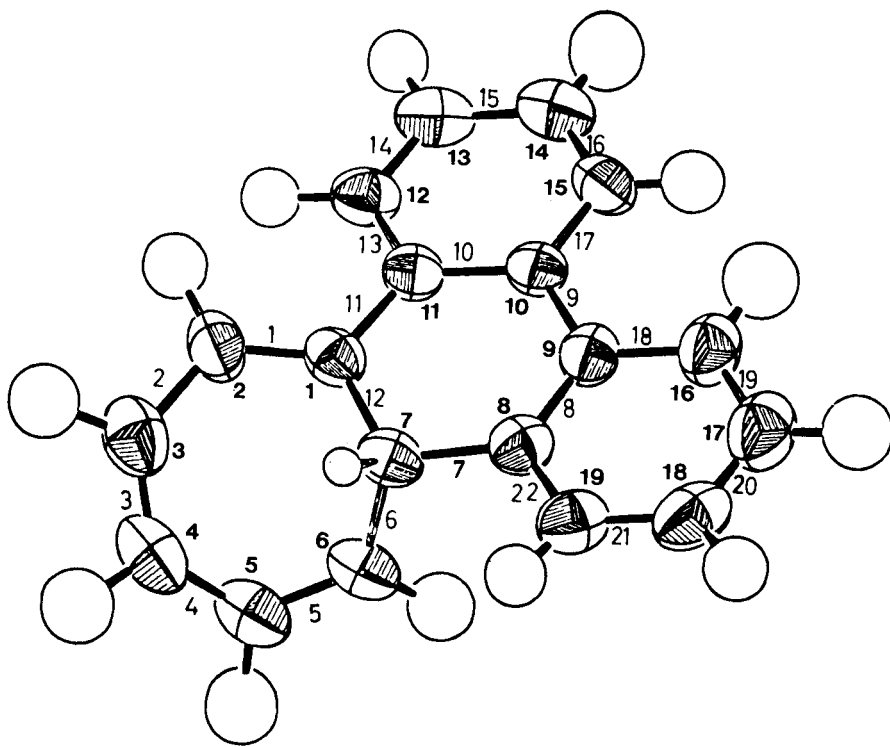
Im ¹H-NMR-Spektrum ist das Dublett bei $\delta = 2.97$ ($J = 6.16$ Hz) für H⁷ sowie das doppelte Dublett bei $\delta = 5.08$ ($J = 6.16/8.80$ Hz) für H⁶ und das Multiplett für H⁵ bei $\delta = 6.27$ typisch. Während die Resonanzen für H⁴ und H² von den Signalgruppen der aromatischen Protonen bei $\delta = 6.81$ und 7.23 überlagert werden, erscheint H³ als Multiplett bei $\delta = 7.51$. Die ¹H-NMR-Spektren von 5e sind im Bereich von -50°C bis +50°C temperaturunabhängig und liefern damit keinen Hinweis auf eine Valenzisomerie $2 \rightleftharpoons 5$.

Eine Stütze für die Struktur des Valenzisomers 5e ergab das CMR-Spektrum. Die Interpretation gelang mit Hilfe der Off-Resonance-Entkopplung. Im Hochfeldbereich weist das Spektrum nur ein Dublett bei $\delta = 42.8$ für C-7 auf. Das quartäre Kohlenstoffatom C-1 erscheint bei $\delta = 124.5$ als Singulett; für C-6 wird ein Dublett bei $\delta = 118.6$ gefunden. Auch das ¹³C-Spektrum zeigt wie das ¹H-NMR-Spektrum beim Abkühlen der Probe auf -100°C keine Signale im Hochfeldbereich, die auf die Existenz des Bisnorcaradiens 2e hinweisen könnten. 2 kann daher in Lösung nur in extrem geringer Konzentration vorliegen (vgl. hierzu auch Lit.¹²⁾).

Um die Struktur von 5e in fester Phase exakt zu ermitteln, wurde eine Kristallstrukturanalyse ausgeführt. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abb. 2 wiedergegeben.

Die Röntgenstrukturanalyse*) von 5e zeigt folgendes: die Bindungen 6, 7 und 12 stellen eindeutig Einfachbindungen dar, während die Bindungen 1 und 5 typische Doppelbindungsabstände widerspiegeln. Der Abstand C1-C6 in 5e beträgt 2.408 Å. Diese

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50379, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Abb. 2. Kristallographisch ermittelte Molekülstruktur von **5e**

Daten bestätigen zweifelsfrei das Vorliegen des Valenzisomers **5e** und schließen eine Bisnorcaradien-Struktur vom Typ **2e** aus. Der Siebenring liegt in der Boot-Konformation vor und weist einen relativ großen Faltungswinkel von 59.3° auf. Offenbar erzwingen die beiden Benzoanellanden keine vollkommen planare Struktur, der Siebenring behält also die normale Boot-Konformation bei. Alle übrigen Werte sind Tab. 7 zu entnehmen, sie liegen im für Cycloheptatriensysteme normalen Bereich.

4) UV- und PE-spektroskopische Untersuchungen an **5a–e**

Die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums der Bicyclo[5.4.0]undecapentene **5a–e** ist deutlich von der Art der Substituenten am Cyclohexadienring abhängig.

Tab. 4. UV- (λ_{\max} und ϵ) und PE-Daten (in eV) der Bicyclen **5a–e**

	5a	b	c	d	e
UV:	$\lambda_{\max} = 415$	382	360	370	348
	$\epsilon = 7500$	3500	4000	8500	7180
PE:	–	–	–	–	7.5, 7.9, 8.5

Den längstwelligsten Chromophor zeigt das System **5a**. Hier ist die koplanare Einstellung der Phenylsubstituenten sterisch nicht behindert, so daß eine optimale Konjugation der π -Elektronen der aromatischen Ringe mit denen des Bicyclopentaensystems möglich ist. Zunehmende Benzoanellierung bringt eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbanden mit sich. Die beiden Phenylsubstituenten in **5d** bewirken im Vergleich zu **5c** lediglich eine bathochrome Verschiebung von 10 nm.

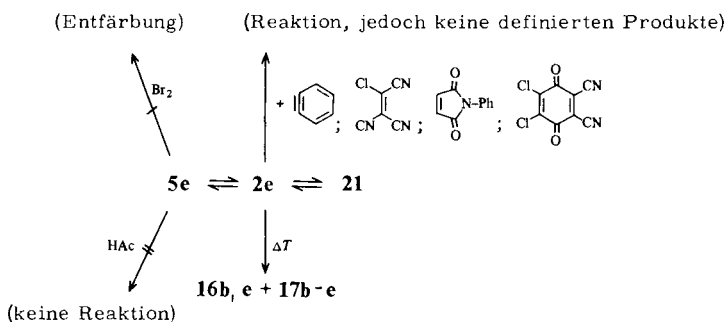
Das Photoelektronenspektrum von **5e** ist in Tab. 4 wiedergegeben. Eine MINDO/3-Rechnung mit den durch Kristallstrukturanalyse gefundenen Bindungsparametern lieferte unter Vernachlässigung der Benzoanellanden eine Energie des höchsten besetzten Orbitals (HOMO) von 7.72 eV. Die Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert von 7.5 eV ist trotz der nicht berücksichtigten Benzogruppen gut.

5) Reaktionen von Bicyclo[5.4.0]undecapentaen

Im Falle substituierter Bicyclo[5.4.0]undecapentaene sind zwei Isomere möglich. Liegt ein sich schnell einstellendes Gleichgewicht – also ein Molekül mit fluktuierender Struktur – vor, so sollte das Bisorcaradien (**2**) das Bindeglied zwischen den zwei Isomeren darstellen: $5 \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 21$.

Um dieses eventuell vorliegende Gleichgewicht chemisch nachzuweisen, wurden eine Reihe von Reaktionen mit dem bei Raumtemp. mäßig stabilen **5e** durchgeführt.

Schema 1



Wie in Schema 1 angegeben, ist **5e** gegen Säuren inert, reagiert jedoch mit Br_2 und Dienophilen vermutlich unter Addition oder Cycloaddition, ohne daß jedoch definierte Produkte isoliert werden konnten.

Nur im Falle des Triazolindions konnte ein Reaktionsprodukt isoliert werden¹³. Hierüber wird an anderer Stelle berichtet.

Thermolyse der Bicyclo[5.4.0]undecapentaene **5a-e**

Die bei Raumtemperatur relativ stabilen benzoanellierten Verbindungen **5c-e** lagern sich zu den 7*H*-Benzocycloheptenen **16c-e** um. Die instabilen Bicyclen **5a** und **b** liefern bereits bei ca. -10°C überraschenderweise nicht nur die Systeme **16a, b** sondern auch die Benzocycloheptene **17a** und **b**, bei denen sich die Substituenten am Siebenring befinden (s. Tab. 5). Die Umlagerung von **5** in **16** ist durch eine thermisch er-

laubte [1,5]-Wasserstoff-Verschiebung zu erklären, durch welche Aromatisierung erreicht wird. Dementsprechend muß als Vorläufer für **17a,b** der Bicyclus **21a,b** postuliert werden. Somit stellt sich die Frage nach einem Reaktionsmechanismus für die Umlagerung von **5a,b** in **21a,b**.

Tab. 5. Aktivierungsparameter der Thermolyse von **5b–e** bezogen auf 298 K

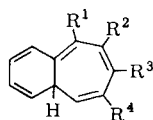
	E_A [kcal/mol]	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	ΔG^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger [Clausius]	$t_{1/2}$ [min]
5a	siehe Lit. ¹¹⁾				
5b	16.1	15.5	21.3	-19	7.9
5c	15.9	15.3	24.4	-30	1540
5d	20.2	19.6	24.6	-16	2050
5e	20.4	19.8	26.2	-21	

6) Diskussion der Ergebnisse

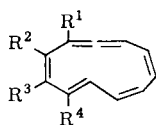
Thermolyse

Denkbar wäre eine electrocyclische Ringöffnung von **5**, die zu dem cyclischen Allen **22** führen würde, welches durch disrotatorischen Ringschluß zu **21** weiterreagieren könnte. Allerdings erfordert der bei der Reaktion von **5** zu **21** stattfindende Übergang eines 1,3,5-Triens in ein cyclisches 1,3-Dien eine Aktivierungsenergie von ca. 30 kcal/mol¹⁹⁾. Eine derartige Reaktion kann jedoch in keinem Fall mit noch meßbarer Geschwindigkeit bei -10°C ablaufen.

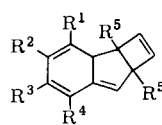
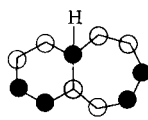
Weiterhin wäre eine direkte Umlagerung von **5** in **21** infolge eines [1,11]-Shifts zu diskutieren. Eine solche Reaktion sollte nach den Woodward-Hoffmann-Regeln antarafacial-suprafacial verlaufen. Dies hätte eine Konfigurationsumkehr am wandernden Kohlenstoffatom zur Folge und sollte zu einem *trans*-Cycloheptatrien führen. Trotzdem kann eine direkte Umlagerung nicht ausgeschlossen werden, da die Selektionsregeln nur anwendbar sind, wenn sterische Faktoren gegenüber den Orbitalsymmetriefaktoren in den Hintergrund treten.



21



22



23

Das HOMO von **5**

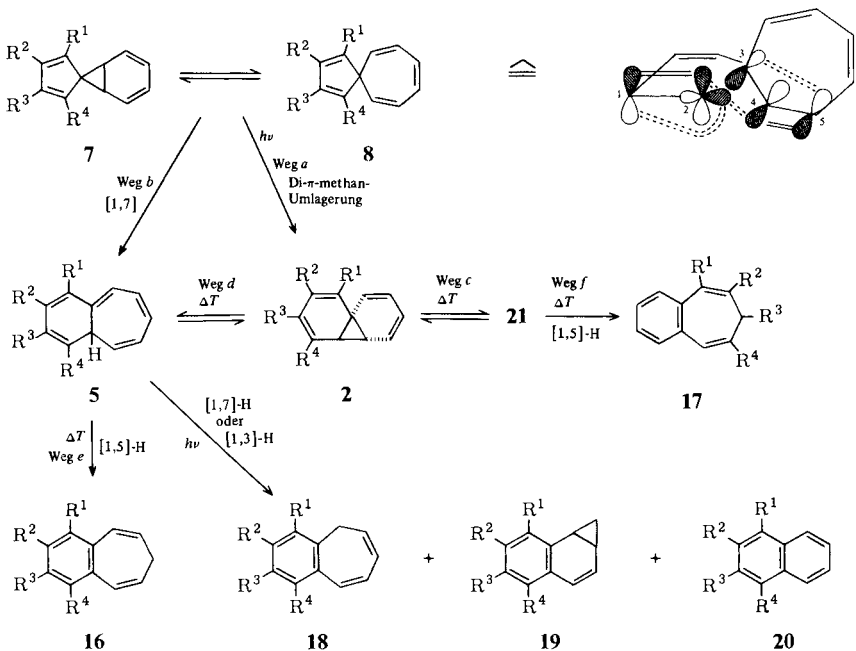
Die Umlagerung von **5** in **21** kann auch mit dem Bisnorcaradien (**2**) als Zwischenstufe im Sinne einer Norcaradien \rightarrow Cycloheptatrien-Valenzisomerisierung erklärt werden. Für eine electrocyclische Reaktion $\mathbf{5} \rightleftharpoons \mathbf{2} \rightleftharpoons \mathbf{21}$ besitzt das HOMO des Cycloheptatriensystems die richtige Symmetrie. Da ein Gleichgewicht $\mathbf{5} \rightleftharpoons \mathbf{2} \rightleftharpoons \mathbf{21}$ NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden konnte, dürfte die Gleichgewichtskonzentration an **2** für einen spektroskopischen Nachweis zu gering sein. Die Tatsache, daß bei den Reaktionen von **5e** Produkte gefunden werden, die sich von den Valenzisomeren **2e** ablei-

ten, kann nach dem Curtin-Hammett-Prinzip erklärt werden^{13,20}. Ein Vergleich der nach MINDO/3 berechneten Enthalpiedifferenz zwischen **2** und **5** und den gemessenen Aktivierungsenthalpien für die [1,5]-Wasserstoffverschiebungen von **2a,b** nach **16a,b** und **17a,b** läßt vermuten, daß durch die [1,5]-H-Shifts die höchsten Energiebarrieren zustande kommen. Aus den Produktverhältnissen **16a,b/17a,b** findet man die Differenz $\Delta\Delta G^\ddagger = 0.6$ bzw. 1.5 kcal/mol.

Photolyse

Die Bestrahlung der Spironorcaradien/Spirocycloheptatrien-Gleichgewichtsgemische (**7a-e** \rightleftharpoons **8a-e**) liefert die Bicyclo[5.4.0]undecapentaene **5a-e**, während unter den gleichen Versuchsbedingungen die Photolyse der in 2,4-Position substituierten Systeme (**7** \rightleftharpoons **8**) zu den Tricyclen **23** führt²¹. Die Reaktion dürfte dabei in beiden Fällen Singulett-Charakter besitzen, und die Umsetzungen erfolgen mit hoher Quantenausbeute ($\Phi = 0.26 - 0.70$ ²²).

Für die Photoumlagerungen von (**7** \rightleftharpoons **8**) sind folgende Mechanismen zu diskutieren:
1) Eine Di- π -methan-Umlagerung²³ führt zu dem Bisorcaradien (**2**), welches anschließend thermisch zu dem Bicyclus **5** bzw. **21** isomerisiert.

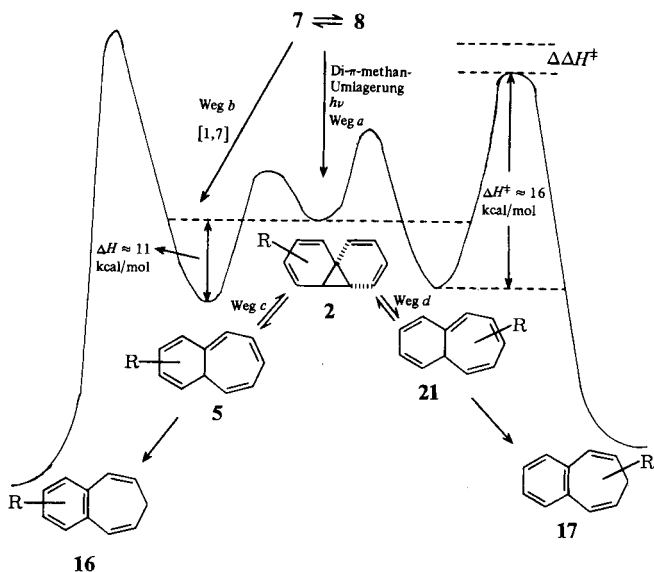


2) Weiterhin besteht die Möglichkeit eines photochemisch erlaubten suprafacialen sigmatropen [1,7]-Shifts, der ebenfalls direkt **5** ergeben würde. Aufgrund der Substituentenverteilung in den Photoprodukten von (**7a-e** \rightleftharpoons **8a-e**) kann nicht zwischen den angeführten Mechanismen unterschieden werden. So lieferte z. B. die Bestrahlung von (**7a,b** \rightleftharpoons **8a,b**) bei tiefer Temperatur nur die am Sechsring substituierten Bicyclen

5a,b, während bei Raumtemperatur neben den thermischen Folgeprodukten von **5a,b** auch die von **21a,b** erhalten wurden.

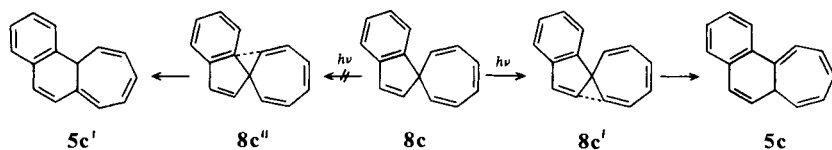
Dies kann dadurch erklärt werden, daß für die beiden möglichen Ringöffnungsreaktionen (Weg *c* oder *d*) des in einer Di- π -methan-Umlagerung (Weg *a*) entstehenden Bisorcaradiens **2a,b** unterschiedliche Energiebarrieren existieren. Dadurch wird bei tieferer Temperatur die Isomerisierung von **2a,b** zu **5a,b** begünstigt (Weg *c*), während bei Raumtemperatur auch eine Umlagerung von **2a,b** zu **21a,b** stattfindet, so daß auch das Benzocyclohepten **17a,b** anfällt. Andererseits kann das [2,3]-Spiren **7/8a,b** auch infolge eines sigmatropen [1.7]-Shifts (Weg *b*) zu dem nur bei tiefer Temperatur stabilen Bicyclus **5a,b** führen, welcher sich bei Raumtemperatur zu **16a,b** und über das Bisorcaradien **5a,b** zu dem Bicyclus **21a,b** und zu dessen Folgeprodukt **17a,b** umlagern sollte. Die Tatsache, daß die Photoumlagerung des Systems (**7** \rightleftharpoons **8**) aus dem angeregten Singulett-Zustand erfolgt, spricht nicht, wie die Untersuchungen von *Mariano* et al.²⁴⁾ zeigen, gegen eine Di- π -methan-Umlagerung. Im Energieprofil (Schema 2) sind die Mechanismen noch einmal zusammengefaßt.

Schema 2



Regiospezifität

Die Photoreaktion von (**7c,d** \rightleftharpoons **8c,d**) zu **5c,d** bestätigt, daß die Umlagerung regio-spezifisch ist. Bei diesen Systemen reagiert ausschließlich diejenige π -Bindung, welche nicht in ein aromatisches System einbezogen ist. Bei der Bildung eines Übergangszu-



standes wie **8c''** wird die Elektronenkonfiguration eines aromatischen Systems verändert. Daher sollte eine Umlagerung über **8c'** energetisch begünstigt sein. Hier läßt sich die Regiospezifität mit ähnlichen Argumenten begründen, wie sie von *Zimmerman* bei der Photoreaktion des Benzobarrelens diskutiert worden sind²³⁾.

Die Benzocycloheptatriene **18b** – **e, c'** und **d'** entstehen durch eine photochemisch erlaubte [1,3]-H- bzw. [1,7]-H-Verschiebung. Derartige Umlagerungen sind bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben²⁵⁾. Die Bildung des Benzonorcaradiens **19** könnte ebenfalls durch eine Di- π -methan-Umlagerung^{26a)} erklärt werden. *Pomerantz* und *Gruber*^{26b)} konnten diesen Mechanismus jedoch durch Markierung der Methylen-Gruppe mit Deuterium ausschließen, und eine Wasserstoffverschiebung unter gleichzeitiger Bildung des Cyclopropanrings, dann eine [1,7]-D-Verschiebung unter Umorientierung des aromatischen π -Systems mit anschließender Valenzisomerisierung zum Benzonorcaradiensystem wahrscheinlich machen.

Zusammenfassung

Bei Bisorcaradien (**2**) ist nach MINDO/3-Rechnungen das Gleichgewicht von **2** (im Falle von Substituenten) um ca. 11 kcal/mol zugunsten von **5** bzw. **21** verschoben. Belichtungen von (**7** \rightleftharpoons **8**) in präparativem Maßstab ergeben Gemische der Kohlenwasserstoffe **5**, **16**, **17**, **18**, **19** und **20**. Das Bicyclo[5.4.0]undecapentaen **5e** konnte in Substanz isoliert werden. ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren sowie eine Röntgenstrukturanalyse bestätigen eindeutig die Struktur von **5e**.

Die Thermolyse von **5a** – **e** zu **16** bzw. **17** kann über ein Gleichgewicht **5** \rightleftharpoons **2** \rightleftharpoons **21** erklärt werden, d. h. das spektroskopisch nicht nachweisbare *Bisorcaradien* muß dabei als wenig stabile *Zwischenstufe* auftreten.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für die Unterstützung dieser Arbeit sowie für ein Stipendium (K. H. P.) gedankt. Herrn Prof. R. Gleiter, Heidelberg, danken wir für die MINDO/3-Rechnung und die Messung des PE-Spektrums.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Apparat SMP 20, Fa. Büchi. – Photolysen: 450-W-Quecksilberhochdrucklampe, Fa. Hanovia, Lamp Division, Newark, N. J. (USA) oder HPK 125 W, Fa. Philips; Filter: Kaliumchromatlösung (170 mg/l).

Meßgeräte: ¹H-NMR: A-60; EM-360 (Varian-Associates); WH-90 (Bruker). – ¹³C-NMR: HX-90 (Bruker). – IR: Spektrometer IR-33 (Beckman). – UV: Cary 14 (Applied Physics Corporation); Spektrometer 556 (Perkin Elmer). – MS: Massenspektrometer MAT-311 (Varian-MAT). – PE: PE-Spektrometer der Fa. Perkin Elmer Ltd. (Beaconsfield, England).

Photolyse der Spironorcaradien/Spirocycloheptatrien-Gleichgewichtsgemische (**7a** – **e** \rightleftharpoons **8a** – **e**) mit monochromatischem Licht im ¹H-NMR-Maßstab

Allgemeine Arbeitsmethode: Die Bestrahlung der Systeme (**7a** – **e** \rightleftharpoons **8a** – **e**) im ¹H-NMR-Maßstab wurde in der speziell dazu entwickelten Bestrahlungsapparatur durchgeführt.

Photolyse von 2,5-Diphenylspiro[cyclopenta-2,4-dien-1,7'-norcara-2',4'-dien] \rightleftharpoons 2',5'-Diphenylspiro[cyclohepta-1,3,5-trien-7,1'-cyclopenta-2',4'-dien] (**7a** \rightleftharpoons **8a**): Siehe Lit.¹¹⁾

Photolyse von 2,3,4,5-Tetrachlorspiro[cyclopenta-2,4-dien-1,7'-norcara-2',4'-dien] \rightleftharpoons 2',3',4',5'-Tetrachlorspiro[cyclohepta-1,3,5-trien-7,1'-cyclopenta-2',4'-dien] (**7b** \rightleftharpoons **8b**)

a) Bei tiefer Temperatur: 3 h, $T = 233$ K, $\lambda = 313$ nm.

Zusammensetzung des Photolysats ($^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 , 235 K): 1) 8,9,10,11-Tetrachlorbicyclo[5.4.0]undeca-1,3,5,8,10-pentaen (**5b**): $\delta = 2.88$ (d, $J = 5.85$ Hz), 4.85 (dd, $J = 5.85/9.22$ Hz), 6.80 (d, $J = 2.62$ Hz). 2) 4,5,6,7-Tetrachlor-1a,7b-dihydro-1H-cyclopropa[a]naphthalin (**19b**)¹⁷⁾. – Verhältnis **5b**:**19b** = 2.8:1.

b) Bei Raumtemperatur: 2 h, $T = 298$ K, $\lambda = 313$ nm.

Zusammensetzung des Photolysats ($^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 , 298 K): 1) 5,6,7,8-Tetrachlor-7H-benzo[c]cyclohepten (**17b**): $\delta = 5.68$ (breites Singulett), 6.53 (breites Singulett).

2) 1,2,3,4-Tetrachlor-7H-benzo[c]cyclohepten (**16b**)¹⁷⁾. – Verhältnis **17b**:**16b** = 4.5:1.

Photolyse von Spiro[1H-inden-1,7'-norcara-2',4'-dien] \rightleftharpoons Spiro[cyclohepta-1,3,5-trien-7,1'-[1H]inden] (**7c** \rightleftharpoons **8c**) bei Raumtemperatur: 2 h, $T = 298$ K, $\lambda = 313$ nm.

Zusammensetzung des Photolysats ($^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 , $T = 298$ K): 1) 6aH-Cyclohepta[a]naphthalin (**5c**): $\delta = 3.32$ (m, 1H), 4.93 (m, 2H).

2) 11H-Cyclohepta[a]naphthalin (**18c**): $\delta = 3.34$ (d, $J = 7.2$ Hz, 2H).

3) 7H-Cyclohepta[a]naphthalin (**18c'**): $\delta = 3.05$ (d, $J = 6.25$ Hz, 2H).

4) 1a,9c-Dihydro-1H-cyclopropa[c]phenanthren (**19c**): $\delta = -0.33$ (m, endo-Cyclopropanproton), 2.7–1.5 (m, Cyclopropanprotonen).

5) **7c** \rightleftharpoons **8c**. – Verhältnis **5c**:**18c**:**18c'**:**19c**:(**7c** \rightleftharpoons **8c**) = 1:0.2:0.5:0.9:0.3.

Photolyse von 2,3-Diphenylspiro[1H-inden-1,7'-norcara-2',4'-dien] \rightleftharpoons 2',3'-Diphenylspiro[cyclohepta-1,3,5-trien-7,1'-[1H]inden] (**7d** \rightleftharpoons **8d**) bei tiefer Temperatur: 4 h, $T = 238$ K, $\lambda = 313$ nm.

Zusammensetzung des Photolysats ($^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 , $T = 243$ K): 5,6-Diphenyl-6aH-cyclohepta[a]naphthalin (**5d**): $\delta = 3.43$ (d, $J = 5.56$ Hz, 1H), 5.21 (dd, $J = 5.56/8.70$ Hz, 1H), 5.67 (m, 1H), 6.2 (m, 2H), 6.6 (m, 2H), 6.8–8.0 (m, 20 arom. H.).

Photolyse von Spiro[fluoren-9,7'-norcara-2',4'-dien] \rightleftharpoons Spiro[cyclohepta-1,3,5-trien-7,9'-fluoren] (**7e** \rightleftharpoons **8e**) bei Raumtemperatur: 4 h, $T = 298$ K, $\lambda = 313$ nm.

Zusammensetzung des Photolysats ($^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 , $T = 298$ K): 1) 8bH-Cyclohepta[l]phenanthren (**5e**): $\delta = 2.97$ (d, $J = 6.16$ Hz, 1H), 5.08 (dd, $J = 6.16/8.80$ Hz, 1H).

2) **7e** \rightleftharpoons **8e**. – Verhältnis (**7e** \rightleftharpoons **8e**):**5e** = 1:1.4.

Photolyse von **5b**: Der Bicyclus **5b** wurde wie bei der Photolyse von (**7d** \rightleftharpoons **8d**) beschrieben durch Photolyse der Valenzisomeren (**7b** \rightleftharpoons **8b**) bei 228 K hergestellt und anschließend mit monochromatischem Licht der Wellenlänge $\lambda = 360$ nm bei der gleichen Temperatur bestrahlt. Nach 2 h konnte das bereits beschriebene 1,2,3,4-Tetrachlor-5H-benzo[a]cyclohepten (**18b**) nachgewiesen werden¹⁷⁾.

Photolysen im präparativen Maßstab (Lichtfilter: Kaliumchromatlösung)

Photolyse von (**7a** \rightleftharpoons **8a**): s. Lit.^{10,11)}.

Photolyse von (**7b** \rightleftharpoons **8b**): 1.00 g (3.46 mmol) (**7b** \rightleftharpoons **8b**) wurde 2 h lang in 200 ml Benzol bei Raumtemperatur bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Chromatographie des Photolysats an Kieselgel mit Benzin A als Eluent konnte als einzige Fraktion ein farbloses Öl erhalten werden (420 mg, 42% Ausb.), dessen Zusammensetzung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt wurde: **18b**:**16b**:**19b** = 1:0.3:0.6.

Photolyse von (7c ⇌ 8c): 1.00 g (5.21 mmol) (7c ⇌ 8c) wurde 1 h lang in 200 ml Ether bestrahlt. Chromatographie des Photolysats an Kieselgel (Benzin A) ergab 540 mg (54% Ausb.) eines gelblichen Öls, dessen Zusammensetzung ¹H-NMR-spektroskopisch wie folgt bestimmt werden konnte: **18c**: **18c'**: **16c**: **19c**: (7c ⇌ 8c) = 1:4.3:2.5:4.7:1.7.

Photolyse von (7d ⇌ 8d): 2.00 g (5.80 mmol) (7d ⇌ 8d) wurden in 300 ml Ether bestrahlt. Nach 70 min konnten im Photolysat ¹H-NMR-spektroskopisch folgende Produkte nachgewiesen werden:

1) *5,6-Diphenyl-11H-cyclohepta[a]naphthalin (18d)*, 2) *5,6-Diphenyl-7H-cyclohepta[a]naphthalin (18d')*, 3) (**5d**), 4) (**7d ⇌ 8d**); Verhältnis **18d**: **18d'**: **5d**: (**7d ⇌ 8d**) = 1:1.5:4.6:1.1. – 100 ml dieses Photolysats wurden i. Vak. vom Solvens befreit. Alle Bemühungen, den Rückstand durch Kristallisation oder Dünnschichtchromatographie in seine Bestandteile zu zerlegen, blieben erfolglos. Die restlichen 200 ml wurden weiter bestrahlt. Nach einer Bestrahlungszeit von insgesamt 100 min konnte zusätzlich *1a,9c-Dihydro-4,5-diphenyl-1H-cyclopropa[c]phenanthren (19d)* nachgewiesen werden. Produktverhältnis: **18d**: **18d'**: **5d**: **19d**: (**7d ⇌ 8d**) = 1:0.8:1.4:1:0.3.

Nach weiteren 100 min Bestrahlungsdauer wurde ein chromatographisch nicht auftrennbares Produktgemisch isoliert (präparative DC, Kieselgel, Benzin A), welches als farblose Nadeln aus *n*-Pentan umkristallisiert werden konnte (450 mg, 28% Ausb., Schmp. 174–176 °C).

Zusammensetzung des Produktgemisches (¹H-NMR, CDCl₃): 1) *Benzonorcaradien 19d*: δ = –0.13 (*endo*-Cyclopropanproton), 1.78 (m), 2.11 (m) und 3.13 (m, Cyclopropanprotonen).

2) *5,6-Diphenyl-11H-cyclohepta[a]naphthalin (18d)*: δ = 3.42 (d, *J* = 7.04 Hz, Methylenprotonen an C-11).

3) *5,6-Diphenyl-7H-cyclohepta[a]naphthalin (18d')*: δ = 2.80 (d, *J* = 7.06 Hz, Methylenprotonen an C-7).

4) *5,6-Diphenyl-9H-cyclohepta[a]naphthalin (16d)*: δ = 2.38 (t, *J* = 7.05 Hz, Methylenprotonen an C-9). – MS: *m/e* = 344 (M[⊕]).

C₂₇H₂₀ (344.4) Ber. C 94.15 H 5.85 Gef. C 94.20 H 5.96

Verhältnis **18d**: **18d'**: **16d**: **19d** = 1:0.2:0.8:1.8.

*Photolyse von Diazofluoren in Benzol*²⁵⁾. – *Methode a)*: 5.00 g (26.04 mmol) Diazofluoren²⁷⁾ wurden in 700 ml Benzol bestrahlt (Hanovia, 450 W), wobei der Reaktionsverlauf ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt wurde. Zunächst entstanden die Valenzisomeren (**7e ⇌ 8e**), deren Konzentration jedoch im weiteren Verlauf der Photolyse wieder abnahm. Dabei entstanden der Bicyclus **5e** und *9H-Cyclohepta[l]phenanthren (18e)*. Nach 16 h war (**7e ⇌ 8e**) nicht mehr nachweisbar. Das Verhältnis von **5e**: **18e** betrug 5:1. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Chromatographie an Kieselgel (Benzin A) wurden 0.80 g (3.31 mmol, 12% Ausb.) *8bH-Cyclohepta[l]phenanthren (5e)* als gelbliche Kristalle vom Schmp. 104 °C (*n*-Pentan) erhalten. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.97 (d, *J* = 6.16 Hz, 1H), 5.08 (dd, *J* = 8.80/6.16 Hz, 1H), 6.27 (m, 1H), 6.81 (m, 3H, 1 olef. und 2 arom. H), 7.23 (m, 5H, 1 olef. und 4 arom. H), 7.51 (m, 1H), 7.9 (m, 2 arom. H). – MS: *m/e* = 242 (M[⊕]). – UV (*iso*-Octan): λ_{max} (lg ε) = 348 nm (3.85).

C₁₉H₁₄ (242.3) Ber. C 94.18 H 5.82 Gef. C 93.92 H 6.09

Methode b): Die Photolyse wurde in derselben Apparatur mit der gleichen Filterlösung wie bei Methode a) und im gleichen Lösungsmittel durchgeführt. Jedoch wurden zunächst 1.00 g (5.2 mmol) Diazofluoren eingesetzt. Nach Entwicklung von $\frac{2}{3}$ der theoretischen Stickstoffmenge (1.25 h) wurde noch 1 g Diazofluoren in die Apparatur gespült. Die Gesamtbelichtungsdauer bis zur vollständigen Umwandlung des Norcaradien-Cycloheptatrien-Gemisches betrug nur 6 h. Die Ausb. an Cycloheptatrien betrug wie bei Methode a) 12% (0.30 g; s. Aufarbeitung). Als Nebenprodukt wurde hierbei **20e** isoliert.

Thermolyse von 5a-e: Die Bicycloundecapentaene **5a-e** wurden nach der bereits beschriebenen Methode durch Photolyse der Valenzisomeren (**7a-e** \rightleftharpoons **8a-e**) im NMR-Röhrchen hergestellt (*iso*-Octan als Lösungsmittel). Die anschließende Thermolyse wurde UV-spektroskopisch verfolgt.

Tab. 6. Geschwindigkeitskonstanten k [s^{-1}] der Thermolyse von **5b-e**, T [K] (**5a**: s. Lit.¹²⁾)

	T_1	k_1	T_2	k_2	T_3	k_3	$k_4(298\text{ K})$
5b	302	206.5(8)	310	422(5)	320	948(8)	$1.45 \cdot 10^{-2}$
5c	303	0.98(6)	313	2.9(2)	323	7.8(3)	$0.56 \cdot 10^{-2}$
5d	298	0.75(4)	328	8.3(1)	338	18.6(8)	$0.7 \cdot 10^{-5}$
5e	341	2.68(8)	347	4.9(2)	353	7.9(6)	—

Kristallographische Daten von **5e**

Tab. 7. Strukturparameter von **5e**

Atomabstände von <u>5e</u> (Å)			
1 = 1,352(5)	7 = 1,492(5)	13 = 1,398(5)	19 = 1,373(6)
2 = 1,435(6)	8 = 1,394(5)	14 = 1,374(5)	20 = 1,377(7)
3 = 1,361(6)	9 = 1,469(5)	15 = 1,385(6)	21 = 1,378(6)
4 = 1,419(6)	10 = 1,404(5)	16 = 1,372(5)	22 = 1,394(5)
5 = 1,341(6)	11 = 1,466(5)	17 = 1,400(5)	
6 = 1,516(5)	12 = 1,502(5)	18 = 1,397(5)	
Bindungswinkel von <u>5e</u> (°)			
1,2 = 124,8(4)	7,22 = 118,5(3)	11,13 = 120,3(3)	
1,11 = 122,3(3)	8,9 = 120,1(4)	13,14 = 121,9(3)	
1,12 = 118,6(3)	8,18 = 118,7(3)	14,15 = 118,9(4)	
2,3 = 126,2(4)	8,22 = 119,2(3)	15,16 = 120,2(4)	
3,4 = 125,2(4)	9,10 = 120,6(3)	16,17 = 121,8(3)	
4,5 = 124,8(4)	9,17 = 121,4(4)	18,19 = 121,2(4)	
5,6 = 120,3(3)	9,18 = 121,2(3)	19,20 = 120,1(4)	
6,7 = 111,5(3)	10,11 = 120,6(3)	20,21 = 119,6(4)	
6,12 = 105,9(3)	10,13 = 119,1(3)	21,22 = 121,1(4)	
7,8 = 122,3(3)	10,17 = 118,0(3)		
7,12 = 115,6(3)	11,12 = 119,1(3)		
C-H-Abstände in <u>5e</u> (Å)			
C2 - H2 = 1,12(4)	C7 - H7 = 1,07(3)	C16 - H16 = 1,02(4)	
C3 - H3 = 1,14(4)	C12 - H12 = 1,10(4)	C17 - H17 = 1,09(4)	
C4 - H4 = 1,09(4)	C13 - H13 = 1,05(4)	C18 - H18 = 1,05(4)	
C5 - H5 = 1,12(4)	C14 - H14 = 1,03(4)	C19 - H19 = 1,01(4)	
C6 - H6 = 1,11(4)	C15 - H15 = 1,02(4)		
Gitterkonstanten in (Å)			
a = 23.96 (2), b = 13.13 (2), c = 8.09 (1)			

Tab. 8. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren ($\cdot 10^4$) von **5e**

	x/a(σ)	y/b(σ)	z/c(σ)	β_{11}	β_{22}	β_{33}	$2\beta_{12}$	$2\beta_{13}$	$2\beta_{23}$
C1	1548(1)	5222(3)	3763(4)	17.3(7)	56(2)	118(6)	5(2)	15(3)	- 8(6)
C2	1789(2)	6021(3)	3445(5)	22.6(9)	61(3)	170(7)	- 7(3)	23(4)	24(8)
C3	1760(2)	6660(3)	2011(5)	26.3(9)	64(3)	226(9)	5(3)	39(5)	17(8)
C4	1587(2)	6369(3)	482(5)	27.8(10)	73(3)	199(8)	18(3)	44(5)	64(9)
C5	1410(2)	5373(3)	45(5)	27.2(9)	74(3)	144(7)	22(3)	18(4)	22(8)
C6	1140(2)	4733(3)	1056(4)	22.9(9)	77(3)	128(6)	13(3)	13(4)	15(7)
C7	941(1)	5092(3)	2735(5)	17.1(7)	62(2)	127(6)	12(2)	9(4)	- 4(7)
C8	509(1)	4396(3)	3431(4)	15.8(7)	60(3)	143(6)	6(2)	8(4)	- 35(7)
C9	610(1)	3787(3)	4809(4)	16.7(7)	56(2)	147(6)	- 2(2)	22(4)	- 47(7)
C10	1155(1)	3822(2)	5637(4)	16.9(7)	54(2)	113(6)	3(2)	14(3)	- 31(6)
C11	1571(1)	4497(2)	5098(4)	16.3(7)	54(2)	124(6)	3(2)	14(3)	- 22(6)
C12	2096(1)	4464(3)	5844(4)	17.7(8)	79(3)	140(6)	4(2)	3(4)	- 16(7)
C13	2213(2)	3812(3)	7125(5)	22.2(8)	94(3)	146(7)	11(3)	-12(4)	- 25(8)
C14	1795(2)	3175(3)	7701(5)	26.0(9)	79(3)	143(7)	18(3)	- 6(4)	5(8)
C15	1279(2)	3179(3)	6967(4)	25.7(9)	60(3)	131(6)	2(2)	15(4)	16(7)
C16	187(1)	3139(3)	5361(5)	18.8(8)	76(3)	200(8)	-17(3)	21(4)	- 40(8)
C17	- 322(2)	3102(3)	4582(5)	22.9(9)	88(3)	237(9)	-20(3)	34(5)	- 63(10)
C18	- 425(2)	3715(3)	3238(5)	17.9(8)	102(4)	234(9)	- 8(3)	- 1(4)	-101(10)
C19	- 14(2)	4362(3)	2675(5)	18.4(7)	87(3)	187(8)	3(3)	- 2(4)	- 41(9)

 $^1\text{H-NMR-Spektren von } \mathbf{5e}$

Durch eine LAOCOON-Rechnung wurden die experimentell gefundenen Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen der Wasserstoffatome H^5 , H^6 und H^7 verfeinert. Die Ergebnisse sind in Tab. 9 zusammengestellt.

Tab. 9. Berechnete und gemessene $^1\text{H-NMR-Daten von } \mathbf{5e}$
(a = experimentell, b = berechnet)

Chemische Verschiebungen [Hz]			Kopplungskonstanten [Hz]				
H^7	H^6	H^5	$J_{6,7}$	$J_{5,7}$	$J_{5,6}$	$J_{4,5}$	$J_{3,5}$
267.62	457.62	564.57 (a)	6.16	0	8.80	4.0	1.02 (a)
267.81	457.57	564.33 (b)	6.17	-0.01	8.88	4.52	1.21 (b)

- ^{1a)} Photochemie „kleine“ Ringe, 43. und 42. Mittell.: *H. Dürr und G. Klauack*, *Angew. Chem.* **95**, 321 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 332 (1983). – ^{1b)} *H. Günther, H. Schmickler, W. Bremser, F. A. Straube und E. Vogel*, *Angew. Chem.* **85**, 585 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 570 (1973).
- E. Vogel und H. D. Roth*, *Angew. Chem.* **76**, 145 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 570 (1964).
- E. Vogel*, *Pure Appl. Chem.* **20**, 337 (1969).
- ^{4a)} *R. Bianchi, A. Mugnoli und M. Simonetta*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1073. – ^{4b)} *J. D. Dunitz*, *Helv. Chim. Acta* **48**, 1429. – ^{4c)} *E. Vogel, T. Scholl, J. Lex und G. Hohlneicher*, *Angew. Chem.* **94**, 878 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 869 (1982).
- R. Bianchi, T. Pilati und M. Simonetta*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6426 (1981).
- G. W. Gruber und M. Pomerantz*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3755.
- R. H. Parker und W. M. Jones*, *J. Org. Chem.* **43**, 2548 (1978).
- F. Vedejs und R. W. Wilber*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2679.
- T. Mitsuhashi und W. M. Jones*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 103.
- H. Dürr, H. Kober, I. Halberstadt, U. Neu, T. T. Coburn, T. Mitsuhashi und W. M. Jones*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3818 (1973).
- H. Dürr, M. Kausch und H. Kober*, *Angew. Chem.* **86**, 739 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 670 (1974).

- ¹² H. Dürr und K. H. Pauly, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3649; hier wurde dem Bicyclo[5.4.0]undecapentaen **5e** fälschlicherweise die Bisnorcaradien-Struktur **2e** zugeordnet.
- ¹³ K. H. Pauly, K. Fischer und H. Dürr, *Cryst. Struct. Commun.* **8**, 115 (1979).
- ¹⁴ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).
- ¹⁵ H. Dürr und H. Kober, *Chem. Ber.* **106**, 1565 (1973); *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1941; H. Dürr, H. Kober und M. Kausch, ebenda **1975**, 1945.
- ¹⁶ ^{16a}) MINDO/3: R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1285 (1975). **2** wurde geometrisch optimiert. Bei **5** wurden die Röntgenstrukturdaten zugrunde gelegt. – ^{16b}) D. Cremer und B. Dick, *Angew. Chem.* **99**, 877 (1982): Hier wird für **1** \rightleftharpoons **4** ein $\Delta E^* = 7.3$ bzw. 2.3 kcal/mol durch ab-initio-Rechnung gefunden.
- ¹⁷ H. Dürr und G. Scheppers, *Angew. Chem.* **80**, 359 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 371 (1968); *Liebigs Ann. Chem.* **734**, 141 (1970).
- ¹⁸ R. J. F. M. von Arendonk, W. H. Laarhoven und P. A. J. Prick, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **97**, 197 (1978).
- ¹⁹ K. F. Lewis und H. Steiner, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3080.
- ²⁰ D. Y. Curtin, *Rec. Chem. Prog.* **15**, 111 (1954).
- ²¹ H. Dürr und K. H. Pauly, Publikation in Vorbereitung.
- ²² Über den Nachweis der Singulett-Reaktion, Multiplizität der Photoreaktion von (**7** \rightleftharpoons **8**) und die genaue Bestimmung der Quantenausbeute wird an anderer Stelle berichtet.
- ²³ H. E. Zimmerman und R. T. Klun, *Tetrahedron* **34**, 1775 (1978). H. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1564, 1566 (1966). H. E. Zimmerman, R. S. Givens und R. M. Pagni, ebenda **90**, 6090 (1968).
- ²⁴ P. S. Mariano, R. B. Steitle, D. G. Watson, M. J. Peters, E. Bay, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5899 (1976).
- ²⁵ Nguyen Trong Anh, *Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- ²⁶ ^{26a}) K. H. Pauly, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1980. – ^{26b}) M. Pomerantz und G. W. Gruber, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 6799 (1967).
- ²⁷ A. Schönberg, N. J. Awad und N. Latif, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1368.

[372/82]