

simples successifs du cobalt (II), soit de $\text{Co}(\text{NH}_3)^{2+}$ à $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$. En outre, bien que les travaux de Bjerrum aient été effectués dans des conditions expérimentales différentes des nôtres, les constantes de formation qu'il attribue aux espèces $\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ et $\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ correspondent assez bien avec nos résultats, soit 3,74 vs. 3,7, 4,79 vs. 5,1 et 5,55 vs. 5,9. Il est à remarquer que nos conclusions demeurent conformes avec celles de Lamb et Larson, puisque, selon ces chercheurs, les concentrations d'ammoniac utilisées ne devaient pas nous permettre l'identification de l'espèce $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.

Enfin, nous sommes arrivés à identifier et à déterminer la constante de formation de l'espèce $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2$.

Nous tenons à remercier le *Conseil National de Recherches du Canada* de son aide financière qui a permis la réalisation de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *A. O. Gübeli, J. Hébert, P. A. Côté & R. Taillon*, *Helv. 53*, 186 (1970); *J. Hébert*, Thèse, Univ. Laval, Québec (Canada) 1969.
- [2] *W. Feithnecht & L. Hartmann*, *Chimia 8*, 95 (1954); *W. Feithnecht & P. Schindler*, *Pure applied Chemistry 6*, 129 (1963).
- [3] *R. Näsänen*, *Ann. Acad. Sci. Fennicae*, 59, A, #2 (1942).
- [4] *K. H. Gayer & A. B. Garrett*, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 3921 (1950).
- [5] *G. N. Dobrokhtov*, *Zhur. Priklad. Khim.* 27, 1056 (1954).
- [6] *H. T. S. Britton*, *J. chem. Soc.* 127, 2110 (1925).
- [7] *Y. Oka*, *J. chem. Soc. Japan* 59, 971 (1938).
- [8] *J. A. Bolzan & A. J. Arvia*, *Electrochim. Acta* 7, 589 (1962).
- [9] *H. G. Denham*, *J. chem. Soc.* 93, 41 (1908).
- [10] *S. Gordon & J. M. Schreyer*, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 3169 (1952); *S. Gordon & J. M. Schreyer*, *Chemist Analyst* 44, 95 (1955).
- [11] *A. B. Lamb & A. T. Larson*, *J. Amer. chem. Soc.* 42, 2024 (1920).
- [12] *J. Bjerrum*, 'Metal Ammine Formation in Aqueous Solution', P. Haase and Son, Copenhagen 1941.

145. Photochemische Umwandlungen. XXXIV [1]

Photochemische Isomerisierung substituierter Benzonorbordiene

von **W. Eberbach**, **P. Würsch** und **H. Prinzbach**

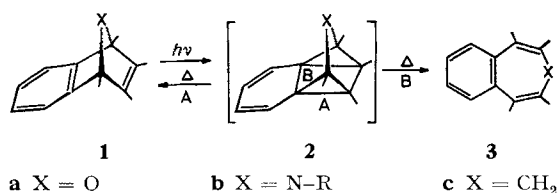
Institut de Chimie Organique, Université de Lausanne, und
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(13. IV. 70)

Summary. The benzonorbordiene derivatives **4**, **5**, **6** and **19** give upon direct photoexcitation the benzo-tricyclo[3.2.0.0^{2,7}]heptenes **14**, **17**, **21** and **23** in yields up to 60%. Sensitization by acetone improves the yields considerably. The spectral data of the substrates **4**, **5**, **6**, **7** and **19**, of the photoproducts **14**, **17**, **21** and **23**, as well as of the dihydrobenzonorbordiènes **13**, **16** and **22**, are presented.

Benz[*d*]oxepin **3a** [2] und Benz[*d*]azepin **3b** [1] [3] sind die bei der direkten Lichtanregung ($t = -40^\circ$) der Oxa- bzw. Aza-benzonorbordiene **1a** und **1b** isolierten Produkte. Zwar ist der Mechanismus dieser Isomerisierung noch nicht in allen Einzel-

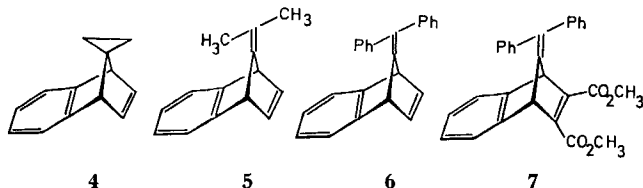
heiten geklärt, doch besteht wenig Zweifel daran, dass die Hetero-quadricyclane **2a**, **2b** Zwischenprodukte sind und die Stufe **2** → **3** thermisch ausgelöst wird [1] [2] [3].



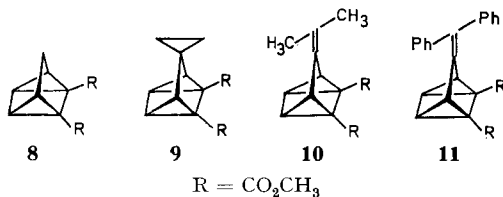
Unbestätigt ist bisher die Vermutung, dass ganz entsprechend das Quadricyclan **2c** bei der direkten Photolyse von **1c** gebildet wird; Benzotropoliden **3c** konnte jedenfalls noch nicht nachgewiesen werden [4]. Allerdings ist es fraglich, ob **3c** als thermisches Isomerisierungsprodukt von **2c** überhaupt erwartet werden kann. Beurteilt nach dem Pyrolyseverlauf der analogen, nicht annelierten Tetracyclen [6] – der sich mit der Richtung der Cycloadditionen weitgehend deckt [7] – sollte **2c** das Benzonorbornadien **1c** zurückliefern.

Wenig einheitlich ist auch das Bild, das sich gegenwärtig bei den sensibilisierten Umwandlungen von **1a**, **1b** und **1c** bietet: Bildung von Dimeren bei **1a** [2e], von Derivaten des 6-Aminobenzofulvens bei **1b** [1] und von Derivaten des Benzo-tricyclo[3.2.0.0^{2,7}]hepten-Systems [4] [5] bei **1c**. Auf dennoch mögliche mechanistische Gemeinsamkeiten kommen wir unten zurück.

In dieser Arbeit berichten wir über direkte und sensibilisierte Photolysestudien mit den 7-Spiro- (**4**), 7-Isopropyliden- (**5**) und 7-Benzhydryliden-Abkömmlingen (**6** bzw. **7**) des Benzonorbornadiens **1c**.

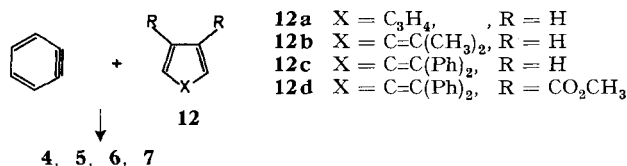


Für deren Einsatz hatten wir drei Gründe: Es war bekannt, dass die thermische Stabilität der isocyclischen Quadricyclane in der Reihenfolge **8**, **9**, **10**, **11** ansteigt [7] [8]. Die Annahme erschien deshalb berechtigt, dass mit der *exo*-cyclischen Doppelbindung in **5**, **6**, **7** bzw. der Spiro-Anordnung in **4** die Chancen für eine Isolierung oder zumindest für einen direkten Nachweis des primären Photolyseprodukts **2** verbessert würden.



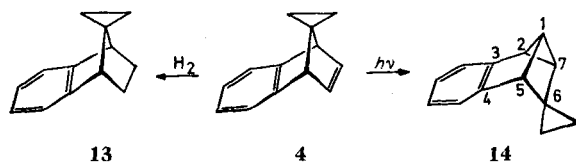
Ein für die Bildung des Benzo-tricyclo[3.2.0.0^{2,7}]heptens [4] diskutierter Mechanismus, der eine H-Wanderung aus der Stellung 7 postuliert, sollte überprüfbar wer-

den. Die C=C-Doppelbindung bzw. der Cyclopropanring könnten die thermische Isomerisierung von **2** in Richtung auf **3** (Spaltung der Bindungen B) gegenüber der Rückumwandlung zu **1** (Spaltung der Bindungen A) begünstigen¹⁾.



Die Darstellung der Benzonorborendiene **4–7** erfolgte nach einem modifizierten Wittig-Verfahren [9] aus Dehydrobenzol²⁾ und Spiro[2,4]heptadien-(4,6) (**12a**) [10], Dimethylfulven (**12b**), Diphenylfulven (**12c**) sowie 3,4-Dimethoxycarbonyl-diphenylfulven (**12d**) [11]. Das Substrat **5** war bereits beschrieben [12]; wie dieses sind auch **4**, **6** und **7** eindeutig durch ihre spektralen Daten charakterisiert (s. exp. Teil).

Umwandlung von 4. – Die direkte Belichtung von **4** (Elektronenspektrum s. Fig. 1) wird in Acetonitril (60 ml einer 10⁻²M Lösung; 0°C) mit Licht der Wellenlänge > 230 nm durchgeführt. Der Fortgang der Reaktion lässt sich gas-chromatographisch zuverlässig verfolgen; nach ca. 1 Stunde ist vollständiger Umsatz erreicht. Die destillative Trennung liefert ein einheitliches Produkt (ca. 40%; der Rest ist polymeres Material) mit gegenüber **4** längerer Retentionszeit, dessen Elementaranalyse und Massenspektrum es als isomer mit **4** ausweisen und dem wir Struktur **14** zugeordnet haben.



14 wird bei der Aceton-sensibilisierten Belichtung in Ausbeuten von 90–95% gewonnen. Mit der gleichen Lichtquelle wie oben sind 4 g **4** (in 350 ml Aceton; Pyrex-Filter) nach 15 Stunden quantitativ umgesetzt.

Im Einklang mit der Benzo-tricyclo[3.2.0.0^{2,7}]hepten-Struktur **14**, die im Gegensatz zur Ausgangsverbindung **4** keine Molekelsymmetrie mehr aufweist, besteht das NMR.-Spektrum (Fig. 2a, b) des Photoprodukts aus einem Multiplett für die vier aromatischen Protonen (2,5–3,4 τ), einem Multiplett für je zwei Spirocyclopropan-Wasserstoffatome (9,1–9,5 τ und 10,0–10,5 τ) und vier Signalgruppen für die aliphatischen Skelettprotonen (6,67, 7,17, 7,60 und 8,39 τ). Unter besonderer Berücksichtigung der Anisotropieeffekte des Benzolringes [13] und der Cyclopropanringe [14] und mit Kenntnis der bei 100 MHz ermittelten Kopplungskonstanten haben wir folgende Zuordnung getroffen: das «Triplet» bei 7,17 τ mit den zwei kleinen Kopplungen ($J = 3,0$ und $2,4$ Hz) kommt eindeutig H-C(5)³⁾ zu, da in allen anderen Stellungen minde-

1) Dieser dritte Punkt ist allerdings durch die Erfahrungen mit **9**, **10** und **11** nicht sonderlich gut begründet. Die nicht noch zusätzlich substituierten Methylen- bzw. Spiro-quadricyclane werden thermisch nicht zu Heptafulvenen bzw. Spiro-heptatrien-Verbindungen isomerisiert [6] [8].

2) Herrn Prof. L. Friedman danken wir für die Überlassung einer verbesserten Synthesvorschrift.

3) Korrekt: H-C(5'); der Übersichtlichkeit wegen verzichten wir im Text und in den Bildern auf die Bezifferung mit gestrichelten Ziffern.

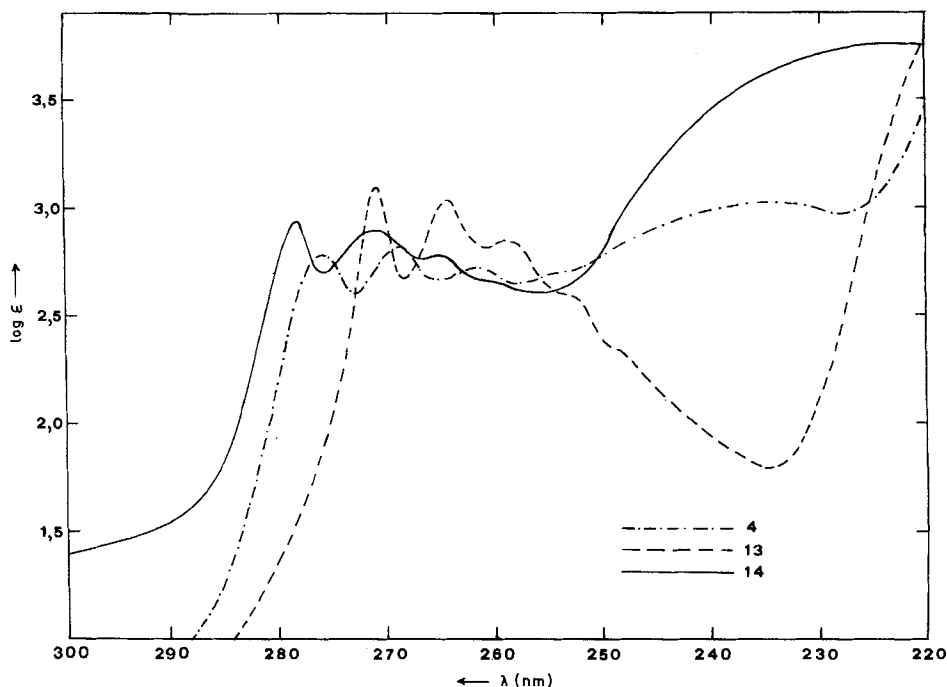
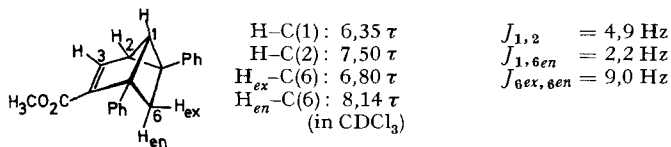


Fig. 1. Elektronenspektren von **4**, **13** und **14** in Äthanol

stens zwei Kopplungen in der Grössenordnung von 5 Hz (vicinale *cis*-Kopplung im Cyclopropan [15]) erwartet werden müssen. Zudem ist nicht einzusehen, weshalb H-C(2), das wie H-C(5) in Benzylstellung, jedoch gleichzeitig noch an einem Cyclopropanring steht, bei niedrigerem Feld absorbieren sollte als H-C(5). Eine weitere Stütze für die Zuordnung von H-C(5) und zugleich einen Hinweis für die Signallage von H-C(7) liefert das Spektrum des Photoprodukts **17**, in dem der Spirodreiring durch eine C=C-Doppelbindung ersetzt ist: beide Resonanzfrequenzen sind in **17** um ca. 0,7 ppm paramagnetisch verschoben. Damit ist die Lage von H-C(5) und H-C(7) festgelegt; die Kopplungskonstante zwischen diesen Protonen beträgt 2,4 Hz. Die 3,0-Hz-Kopplung von H-C(5), die sich im Multipllett um $6,67 \tau$ wiederfindet, geht auf eine Spin-Spin-Wechselwirkung mit H-C(1) zurück. Den überraschend kleinen τ -Wert für H-C(1) führen wir auf den kombinierten entschirmenden Einfluss von Benzol- und Spirodreiring zurück. Zugunsten dieser Entscheidung lässt sich die NMR.-Analyse des Diphenyl-tricyclo[3.2.0.0^{2,7}]hepten-carbonsäure-methylesters **15** anführen: hier erscheint das Signal für H-C(1) bei einem sogar um 1,15 ppm tieferen τ -Wert



als das für H-C(2) [16]. Dieser Vergleich sollte auch unter Berücksichtigung der zwei Phenylgruppen in **15** berechtigt sein⁴⁾.

Umwandlung von 5. – Die direkte Belichtung von **5** (Elektronenspektrum s. Fig. 3) wird unter gleichen Bedingungen wie bei **4** durchgeführt, der Verlauf gas-chromatographisch kontrolliert. Am Ende der Reaktion (ca. 2 Std.) liegt neben polymerem

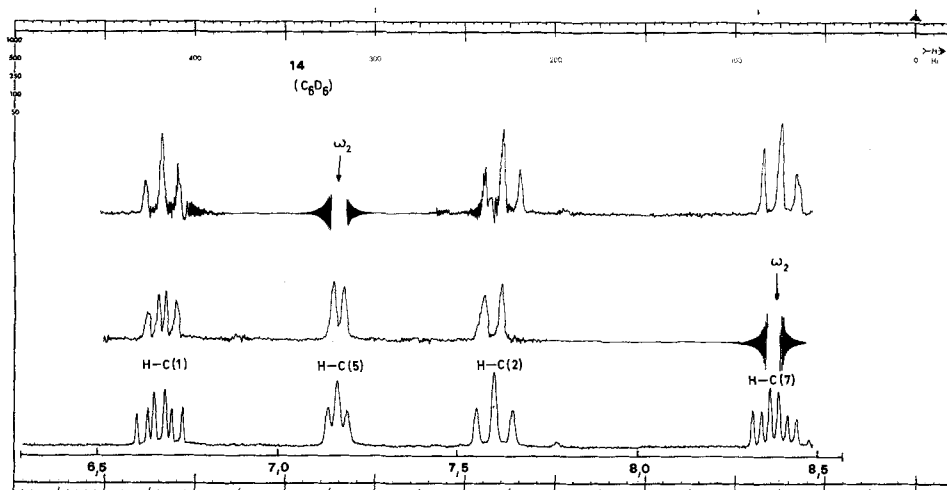


Fig. 2a

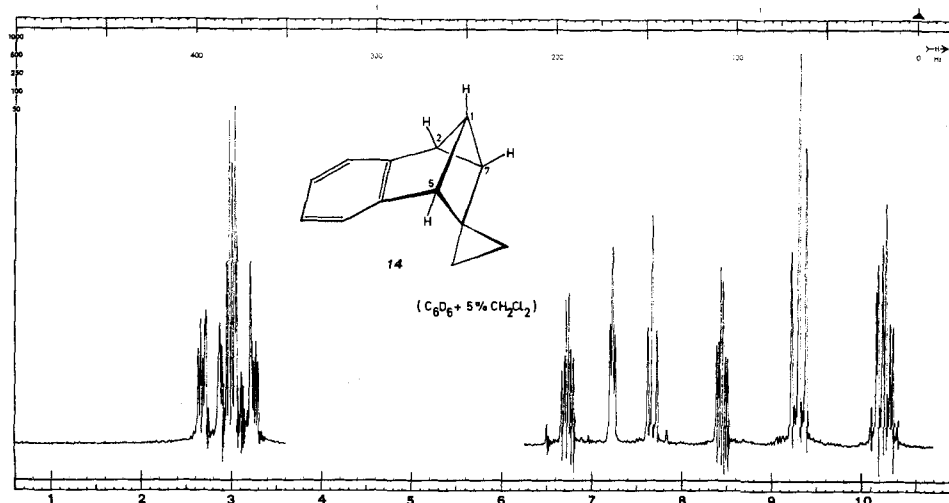


Fig. 2b

⁴⁾ Die kürzlich von *Trost* [5a] publizierten τ -Werte für das von ihm unabhängig synthetisierte **14** stimmen mit unseren gut überein; mit Ausnahme von H-C(5) werden jedoch die Gerüstprotonen anders zugeordnet. Die von uns gegebene Deutung wird durch eine jüngst erschienene vollständige NMR.-Analyse des im alicyclischen Teil unsubstituierten Benzo-tricyclo[3.2.0.0^{3,7}]-heptens bestätigt [5b].

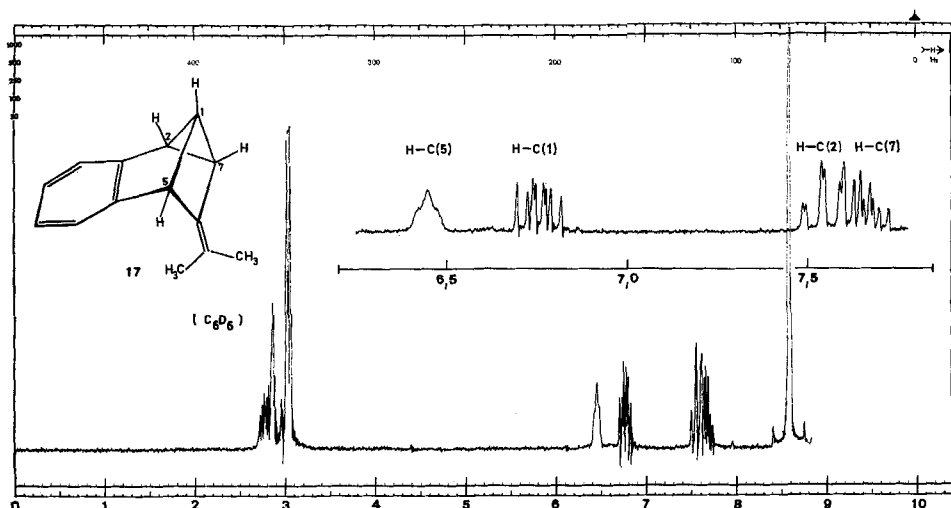


Fig. 2c

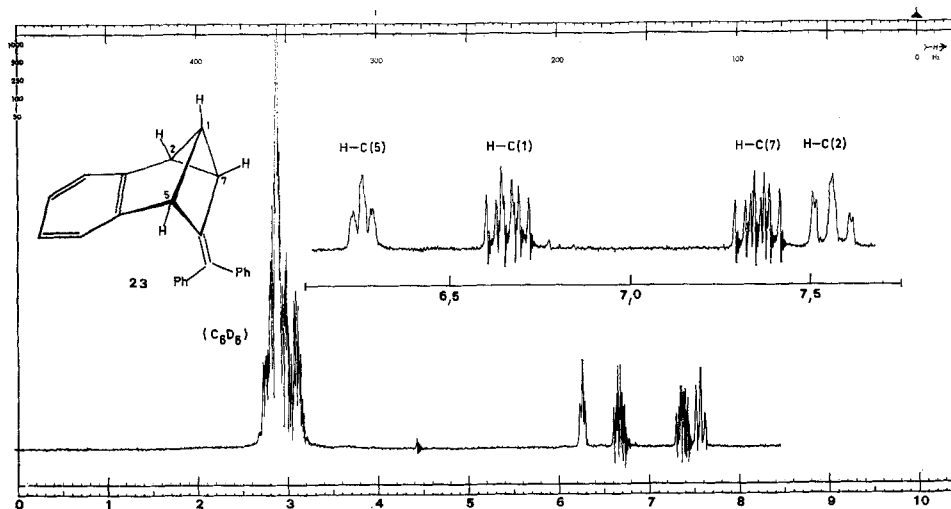


Fig. 2d

Fig. 2. NMR.-Spektren (100 MHz) von 14, 17 und 23

Anteil (40–50%) nur ein einziges Photoprodukt vor, für welches die erwartete Struktur **17** gesichert ist.

Mit folgenden beiden Experimenten haben wir gezeigt, dass die Isomerisierung **5** → **17** durch Piperylen [17] nicht beeinflusst wird: bricht man die Belichtung von 100 mg **5** in einem Gemisch von 60 ml Acetonitril und 10 ml Piperylen nach 1 Std. ab, dann setzt sich der monomere Anteil (70–80%) aus 65% **17** und 35% nicht umgesetztem **5** zusammen. In praktisch der gleichen Menge und im gleichen Verhältnis werden **17** und **5** ohne Zusatz von Piperylen unter sonst völlig gleichen Bedingungen erhalten.

Sehr viel rascher ist wiederum die Umwandlung in Aceton. 5 g **5** lassen sich innerhalb 14 Std. fast quantitativ in das Photoisomere **17** überführen. Nach der säulenchromatographischen Reinigung beträgt die Ausbeute an reinem **17** 90–95%.

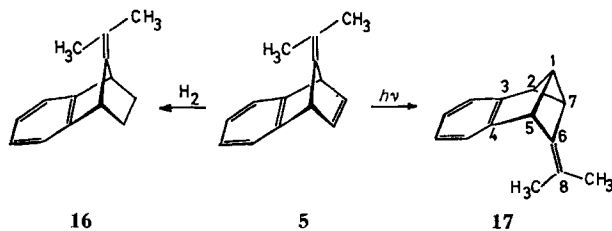


Tabelle. Chemische Verschiebungen (τ ; Tetramethylsilan = 10) und Kopplungskonstanten (J ; Hz)

Lösungs- mittel	H-C(1)	H-C(2)	H-C(5)	H ^{ex} -C(6)	H ^{en} -C(6)	H-C(7)	H-C(8)	(CH ₃ /CH ₃)
14	C ₆ D ₆	6,67	7,60	7,17	–	–	8,39	–
	CCl ₄	6,56	7,55	7,12	–	–	8,30	–
17	C ₆ D ₆	6,76	ca. 7,5	6,45	–	–	ca. 7,6	(8,60)
	CCl ₄	6,56	7,39	6,40	–	–	7,55	(8,53/ 8,56)
21	C ₆ D ₆	–	7,80	6,92	7,50	9,32	ca. 8,2	ca. (9,25)
	CCl ₄	–	7,74	6,84	7,40	9,36	ca. 8,2	ca. (9,15)
23	C ₆ D ₆	6,66	7,36	6,26	–	–	7,56	–
	CDCl ₃	ca. 6,2	ca. 7,2	ca. 6,1	–	–	ca. 7,1	–

Die Struktur von **17** ist durch Elementaranalyse, insbesondere durch die Kernresonanzdaten und einige chemische Abwandlungen, festgelegt.

Das NMR.-Spektrum haben wir in Fig. 2c wiedergegeben. Der Vergleich mit dem Spektrum von **14** (vgl. auch Tab.) lässt deutlich die Auswirkungen der C=C-Doppelbindung auf die Lage der Signale von H-C(5) und H-C(7) erkennen; die Zuordnung ist ansonsten nach den gleichen Kriterien getroffen wie bei **14**. Neu tritt in **17** eine kleine Kopplung zwischen H-C(2) und H-C(5) auf ($J = 1,0$ Hz). Die Verbreiterung des H-C(5)-Signals ist durch eine in Entkopplungsexperimenten nachgewiesene Fernkopplung mit den Methylprotonen verursacht.

Um die Struktur zusätzlich zu sichern, haben wir versucht, durch Einwirkung von HCl auf in CCl₄ gelöstes **17** Anlagerungsprodukte zu erhalten. Während bei tiefen Temperaturen (-50° bis -40°C) ein nicht trennbares und nur unvollständig analysierbares Gemisch aus vorwiegend zwei HCl-Additionsverbindungen anfällt, ist das

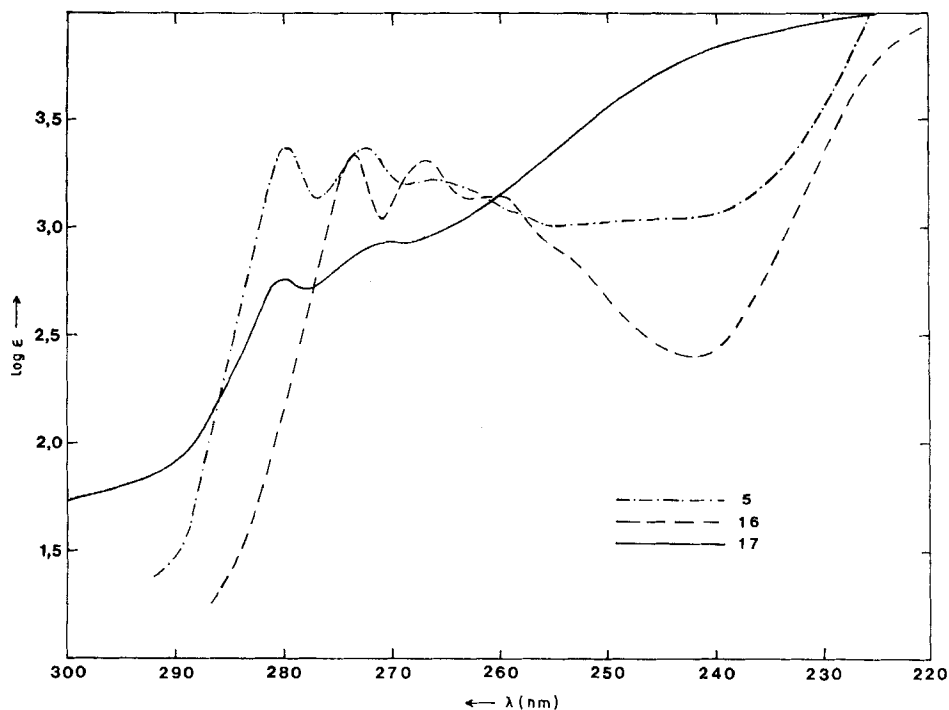
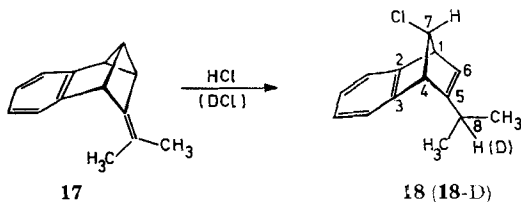


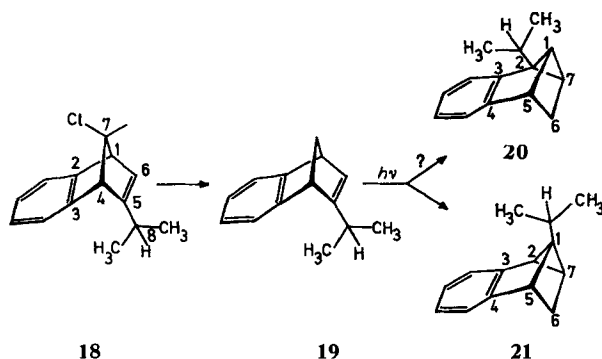
Fig. 3. Elektronenspektren von **5**, **16** und **17** in Äthanol

Ergebnis bei +50° übersichtlicher: in ca. 80% Ausbeute isoliert man **18**, das Produkt einer konjugierten Addition von HCl an das Vinylcyclopropan-System [18]. Die hierfür gesammelten Daten, insbesondere die Kopplungskonstanten, die zumeist an dem in der Isopropylgruppe deuterierten **18** (**18-D**) bestimmt wurden, stehen im Einklang mit den Literaturangaben [19]. Das Fehlen einer auch nur geringen Kopplung zwischen H-C(6) und H-C(7) lässt für den Halogenrest nur die mechanistisch ohnedies plausible *syn*-Stellung (bezüglich des Benzolringes) zu; diese Kopplung ist in **19**, in dem der Chlor-Rest durch ein Wasserstoffatom ersetzt ist, an der geänderten Multiplizität des H-C(6)-Signals deutlich erkennbar.



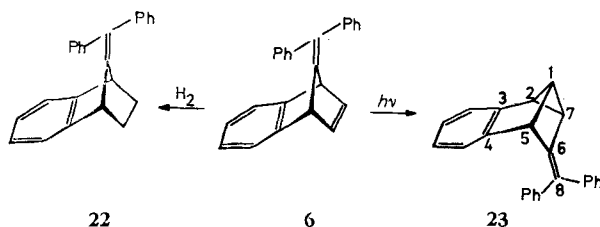
Das Halogenid **18** haben wir zur Darstellung eines an der C=C-Doppelbindung einfach substituierten Benzonornbornadiens benutzt. Die Reduktion mit Natriumborhydrid in alkalischer Lösung [20] verläuft wenig einheitlich; der säulenchromatographisch abtrennbare Anteil (ca. 40%) enthält neben dem 5-Isopropyl-benzonorn-

bornadien **19** (ca. 75%) noch mindestens vier weitere Produkte (zusammen ca. 25%). Mittels präparativer Gas-Chromatographie kann **19** in einer Gesamtausbeute von 15 bis 20% rein erhalten werden.



Bei der Belichtung von **19** in Aceton (Pyrex-Filter) waren nach den bisherigen Befunden *a priori* die zwei Isomeren **20** und **21** zu erwarten. Dem mit Abstand bevorzugt gebildeten Produkt haben wir die Struktur **21** zugeordnet: im NMR.-Spektrum wird bei $7,74 \tau$ ein Dublett-Signal mit $J = 5,0 \text{ Hz}$ registriert; Lage und Multiplizität dieses Signals lassen sich für H-C(2) in **21** deuten, hingegen ist für keines der aliphatischen Skelettprotonen in **20** ein Signal mit nur einer Kopplung möglich. Zudem findet sich auch für $H_{en}\text{-C}(6)$ nur ein scharfes Dublett ($J_{gem} = 8,5 \text{ Hz}$); es fehlt also die weitreichende Kopplung mit H-C(1), die am Beispiel **15** zu $2,2 \text{ Hz}$ [16] und an dem im alicyclischen Teil unsubstituierten Benzo-tricyclo[3.2.0.0^{2,7}]hepten zu $2,7 \text{ Hz}$ [5b] gemessen wurde. Die im letzteren Fall bestimmte Resonanzfrequenz für H-C(1) bei $6,88 \tau$ ist ein weiterer Hinweis zugunsten **21**: das NMR.-Spektrum des Photoprodukts von **19** weist nur das H-C(5) entsprechende Signal in diesem Bereich auf, d. h. die Isopropylgruppe muß in Stellung C-1 stehen.

Umwandlung von 6. – Unterschiedlich zu den relativ schnellen und praktisch quantitativen Isomerisierungen $4 \rightarrow 14$ und $5 \rightarrow 17$ verläuft sowohl die direkte als auch die sensibilisierte Photoreaktion des 7-Benzhydryliden-Derivats **6** vergleichsweise langsam und – möglicherweise wegen der hohen Eigenabsorption des Diphenyläthylen-Chromophors in Ausgangs- und Endprodukt (Elektronenspektren s. Fig. 4) – weniger spezifisch. Nach 9stündiger Bestrahlung von 100 mg **6** in 60 ml Acetonitril (Vycor-Filter) liegen neben 20–30% nicht umgesetztem Ausgangsprodukt sowie ca. 65% Polymeren nur 5–10% **23** vor. Bei der Aceton-sensibilisierten Photolyse hingegen werden bei vollständigem Umsatz (0,5 g in 6 Std.) ca. 50% **23** gebildet.



Der Strukturbeweis für **23** folgt den bei **14** und **17** ausführlich diskutierten Kriterien. Das NMR.-Spektrum (Fig. 2d) ist bis auf einige geringfügige Unterschiede in der chemischen Verschiebung dem des Isopropyliden-Analogen **17** sehr ähnlich.

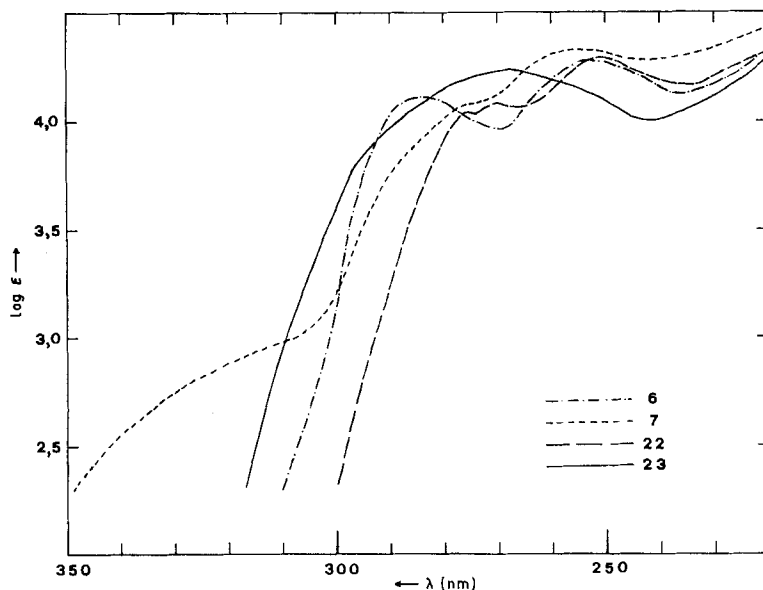
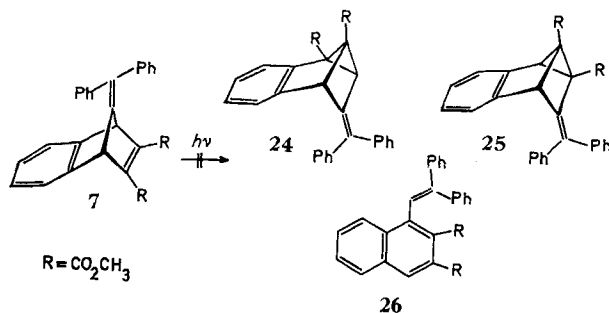


Fig. 4. Elektronenspektren von **6**, **7**, **22** und **23** in Äthanol

Belichtung von 7. – Die Substitution der C=C-Doppelbindung in **6** durch zwei Esterreste wirkt sich im UV.-Spektrum (Fig. 4) in einer deutlichen Rotverschiebung der längstwelligen Absorption aus. Dadurch wird eine Anregung mit Licht > 280 nm (Pyrex-Filter) möglich. Unabhängig von der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes (Vycor- oder Pyrex-Filter) werden jedoch bei der direkten Anregung – das gleiche gilt bei Sensibilisierung mit Aceton – weder die Benzotricyclen **24** bzw. **25** noch ein anderes Isomeres wie z. B. **26** [21] in nachweisbarer Menge (NMR.) gebildet; es fällt ausschliesslich polymeres Material an.



Ähnliche Erfahrungen liegen aus den Untersuchungen der Oxa- [2d] und Azabenzonorborene [1] vor. Auch dort sind zusätzliche Estersubstituenten in den

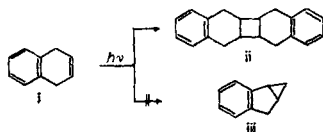
gleichen Stellungen für die Bildung des entsprechenden Benz[*d*]oxepins bzw. Benz[*d*]azepins nachteilig.

Anmerkungen. – In den Fig. 1, 3 und 4 sind zusammen mit den UV.-Absorptionsspektren der Edukte **4**, **5**, **6** und **7** auch die Kurvenzüge der Dihydroverbindungen **13**, **16** und **22** skizziert. Mit der Absättigung der formal nicht-konjugierten C=C-Doppelbindung ist jeweils eine geringfügige, jedoch eindeutig messbare und reproduzierbare Blauverschiebung der Maxima verbunden. Der darin manifestierte Einfluss der homo-konjugierten C=C-Doppelbindung auf die Benzolabsorption muss dennoch – nicht zuletzt auf Grund photoelektronen-spektroskopischer Messungen an nicht annelierten Systemen [22] – mit Vorsicht interpretiert werden.

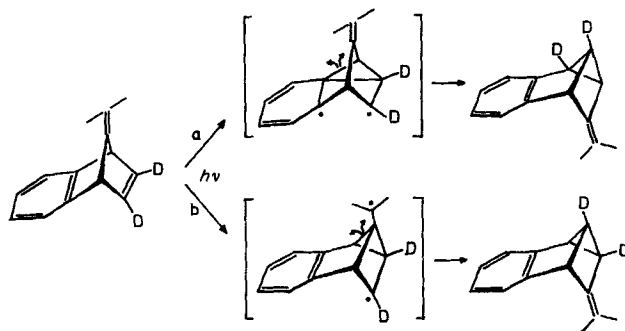
Die überraschend langwelligen Absorptionsbanden der Photoprodukte **14**, **17** und **23** sind mit dem Vorliegen des Phenylcyclopropan-Chromophors [23] in diesen gespannten Systemen gut im Einklang. Mit den Reaktionen **4** → **14**, **5** → **17** und **6** → **23** addieren sich einige weitere Beispiele zu der stetig ansteigenden Zahl von Bis-vinylmethan-Vinylcyclopropan-Umlagerungen in polycyclischen Systemen, die auch ohne «Triplettsensibilisator» ablaufen [24]⁵⁾. Selbstverständlich lässt sich daraus noch keine Aussage hinsichtlich der Multiplizität der für das Reaktionsergebnis verantwortlichen angeregten Zustände ableiten. Auch der orientierende und vorläufige Befund, wonach die Photolyse **5** → **17** durch Piperylen nicht beeinflusst wird, erlaubt keine zuverlässige Interpretation. Diesem Ergebnis kommt gerade im Hinblick auf die mehrfach belegte Tatsache besondere Bedeutung zu, wonach alicyclische und monocyclische Bis-vinylmethan-Substrate einen Singulett-Mechanismus [26], polycyclische hingegen einen Triplett-Mechanismus [4] [27] bevorzugen. Im Falle der *exo*-Methylenverbindungen **5** und **6** stellt sich zusätzlich die Frage, ob die annelierten Tricyclen nach Weg **a** über eine primäre Aryl-Vinyl-Verknüpfung, nach Weg **b** über eine Vinyl-Vinyl-Verknüpfung ohne Entaromatisierung des Benzolrings, oder aber in Konkurrenz beider Möglichkeiten (**a**, **b**) gebildet werden [28]. Leider liess sich bei den Photolysestudien mit der Dimethoxycarbonylverbindung **7** keiner der beiden auf Grund dieser Überlegungen möglichen Benzotricyclen **24** bzw. **25** nachweisen. Mit der in den Formeln angedeuteten D-Markierung kann diese Frage jedoch zuverlässig beantwortet werden. Entsprechende Experimente sind im Gange.

Bis zur besseren Kenntnis der mechanistischen Einzelheiten muss die Erklärung eine attraktive Hypothese bleiben, dass dem Singulett **27** der energieverbrauchende Prozess **27** → **2** offensteht und die Bildungsgeschwindigkeit von **29** deshalb bei direkter Anregung von **1** langsamer ist als bei sensibilisierter Belichtung⁶⁾. Zugunsten die-

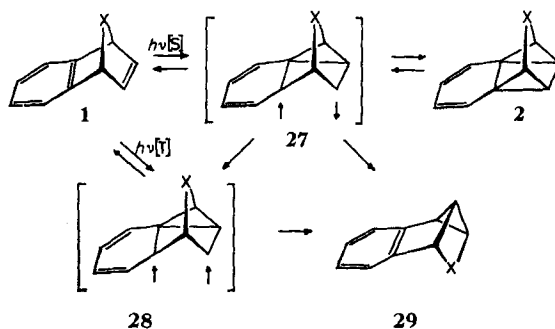
⁵⁾ Vorversuche haben gezeigt, dass das nichtüberbrückte 1,4-Dihydronaphthalin **1** bei der Photolyse in Pentan/Benzol (Pyrex-Filter) ausschliesslich das Dimere **ii** (die Art der Verknüpfung um den zentralen Vierring ist noch nicht gesichert) liefert. Das Produkt einer Divinylmethan-Vinylcyclopropan-Umlagerung **iii** wird nicht gefunden [25].



⁶⁾ Eine andere Deutung für diesen Befund geht von der Annahme aus, dass **29** aus dem Triplett **28** gebildet wird, dieses aber im Falle der direkten Belichtung erst in einem langsamen Schritt aus **27** entsteht.



ser Vorstellung lassen sich die kürzlich bekanntgewordenen Ergebnisse der direkten Photolyse von Benzoheteronorbordien-Substraten zitieren. Die Bildung der Benz- $[d]$ oxepine [2] bzw. Benz $[d]$ azepine [1] verlangt das intermediäre Auftreten der Heteroquadracyclane, die in einem nachfolgenden, wahrscheinlich thermischen Schritt die annelierten Heterotropilidene liefern.



Hingewiesen sei abschliessend noch auf die Selektivität bei der primären Überbrückung im Falle des Benzonorbordiens **19**. Offensichtlich ist die zum stabileren Diradikal führende transannulare Verknüpfung weit begünstigt.

Die Autoren danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 4734) für grosszügige Unterstützung. Herrn Doz. Dr. H. Moll, Universität Lausanne, gilt Dank für einige Massenspektren, Herrn Dr. U. Scheidegger, *Varian AG* Zürich, für einige NMR.-Spektren.

Experimenteller Teil

Die Elementaranalysen wurden in der analytischen Abteilung des Instituts für Makromolekulare Chemie, Freiburg i. Br., ausgeführt. Die Smp. sind nicht korrigiert. Für spektroskopische Messungen standen die folgenden Geräte zur Verfügung: *Beckman 5-C* (IR.), *Zeiss RPQ 20-A/C* (UV.), *Atlas CH-4* und *Bell & Howell 21-490* (Massenspektren), *Aerograph 90-P-3* (Gas-Chromatographie), *Varian A-60-A* und *Varian HA-100* (NMR.). Alle chemischen Verschiebungen sind auf Tetramethylsilan als internem Standard bezogen und in ppm (τ -Skala), die Kopplungskonstanten (J) in Hz (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, sp = Septett, m = Multipllett) angegeben.

Als UV.-Strahlungsquelle benutzen wir einen Q81 Hg-Hochdruckbrenner (*Quarzlampengesellschaft Hanau*), der mit Leitungswasser gekühlt wurde. Alle Lösungen wurden vor Beginn der Belichtung mit Reinstickstoff gesättigt; die Innentemperatur betrug stets ca. 0°. Als Filter diente ein Vycor- (Filtergrenze ca. 230 nm) oder ein Pyrex-Stutzen (Filtergrenze ca. 280 nm).

2,3-Benzo-spiro[bicyclo[2.2.1]heptadien-(2,5)-7,1'-cyclopropan] (**4**). Eine Lösung aus 9 g (98 mMol) Spiro[2,4]heptadien-(4,6) **12a** [10], 12 g (65 mMol) Anthranilsäure-diazoniumchlorid und 8,7 g (150 mMol) Propylenoxid wird in 50 ml CHCl_3 zwei Stunden rückfließend gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf übergetrieben, die wässrige Phase mit Äther extrahiert und der Rückstand der ätherischen Lösung destilliert. Man erhält 5,5 g (50% bezogen auf Anthranilsäure-diazoniumchlorid) **4**, das beim Stehen auskristallisiert. Smp. 43° (Cyclohexan/Petroläther 1/1). UV. (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 276 \text{ nm}$ ($\epsilon = 600$), 269 (660), 262 (530), 233 (1050). IR. (KBr.): 3000, 1430, 1300, 1000, 860, 795, 745, 698 cm^{-1} . NMR. (CCl_4): 2,8 bis 3,4 (6, m), 6,85 (2, m), 9,1–9,9 (4, AA'BB').

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}$ (168,2) Ber. C 92,81 H 7,19% Gef. C 93,03 H 7,30%

2,3-Benzo-spiro[bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-7,1'-cyclopropan] (**13**). 2,0 g (12 mMol) **4** werden in 15 ml Aceton (25°) über vorreduziertem Platinoxid hydriert. Nach Aufnahme von 1 Äquivalent H_2 (25 Min.) wird das Hydrierungsprodukt destilliert. Das als farblose Flüssigkeit anfallende **13** kristallisiert aus Methanol in flachen weissen Blättchen. Sdp. 65–70°/0,5 Torr. Smp. 38,5–39,5° (Methanol). UV. (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 271 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1250$), 265 (1100), 259 (710), 253 (S, 390). IR. (KBr.): 2950, 1460, 1290, 1008, 995, 935, 747 cm^{-1} . NMR. (CCl_4): 3,00 (4, m), 7,45 (2, m), 7,7–8,1 (2, m), 8,6–9,1 (2, m), 9,55 (4, m).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}$ (170,2) Ber. C 91,70 H 8,30% Gef. C 91,84 H 8,55%

3',4'-Benzo-spiro[cyclopropan-1,6'-tricyclo[3.2.0.0^{2,7}]hepten-(3')] (**14**). 4 g (27 mMol) **4** werden in 350 ml Aceton (Pyrex-Filter) 15 Std. bestrahlt. Der Verlauf der Reaktion lässt sich gaschromatographisch verfolgen (Säule: SE 30/analyt., Temp.: 140°, Retentionszeit: 12 Min. für **4** und 18 Min. für **14**). Säulenchromatographie des Bestrahlungsrohproduktes ($\text{SiO}_2/\text{CHCl}_3$) ergibt 3,6 g (90%) **14** als farblose Flüssigkeit. – Bei der direkten Belichtung werden 100 mg **4** in 60 ml CH_3CN (Vycor-Filter) 1 Std. bestrahlt. Analoge Aufarbeitung wie oben liefert ca. 40 mg **14** (ca. 40%). – Sdp. 70–75°/0,4 Torr. UV. (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 278 \text{ nm}$ ($\epsilon = 770$), 271 (800), 265 (600). IR. (Film): 3020, 2950, 1460, 1240, 1007, 955, 937, 870, 747 cm^{-1} . MS.: m/e 168 (M^+ , 95%), 139 (100%), 128 (70%). NMR. (C_6D_6): 2,5–3,4 (4, m), 6,67 (1, m), 7,17 (1, m), 7,60 (1, m), 8,39 (1, m), 9,30 (2, m), 10,0–10,5 (2, m); vgl. Fig. 2a, 2b und Tab.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}$ (168,2) Ber. C 92,81 H 7,19% Gef. C 92,72 H 7,30%

3,4-Benzo-6-isopropyliden-tricyclo[3.2.0.0^{2,7}]hepten-(3) (**17**). 5,0 g (27 mMol) 2,3-Benzo-7-isopropyliden-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2,5) (**5**) [12] werden in 350 ml Aceton (Pyrex-Filter) 14 Std. bestrahlt. Die Kontrolle des Reaktionsverlaufs erfolgt gaschromatographisch (Säule: SE 30/analyt., Temp.: 160°, Retentionszeit: 9 Min. für **5** und 13 Min. für **17**). Nach Säulenchromatographie ($\text{SiO}_2/\text{CHCl}_3$) erhält man 4,6 g (92%) **17** als schwach gelbe Flüssigkeit (die geringe Färbung des Photoproduktes bleibt auch nach der Destillation erhalten). – Bei direkter Belichtung von **5** (100 mg/5/60 ml CH_3CN /Vycor-Filter) ist für vollständigen Umsatz eine Bestrahlungsdauer von 2 Std. nötig. Man erhält ca. 60 mg (ca. 60%) **17**. – Sdp. 70°/0,06 Torr. UV. (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$ ($\epsilon = 575$), 270 (860). IR. (CCl_4): 3030, 2950, 2900, 2850, 1460, 1440, 1370, 935, 885, 855, 680, 660 cm^{-1} . NMR. (C_6D_6): 2,6–3,3 (4, m), 6,45 (1, m), 6,76 (1, m), ca. 7,5 (1, m), ca. 7,6 (1, m), 8,60 (6, s); vgl. Fig. 2c und Tab.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ (182,2) Ber. C 92,26 H 7,74% Gef. C 92,07 H 7,98%

«Quenching»-Experiment bei der direkten Belichtung von **5**. 100 mg **5** werden a) in 60 ml CH_3CN , b) in 60 ml CH_3CN + 10 ml Piperiden (Vycor-Filter) 1 Std. bestrahlt. Die Produktanalyse (NMR.) ergibt, neben jeweils ca. 20% polymerem Anteil, **17** und **5** in folgendem Verhältnis: a) 65% **17** und 35% **5**, b) 63% **17** und 37% **5**.

2,3-Benzo-5-isopropyl-7-chlor-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2,5) (**18**). In eine Lösung von 3,0 g **17** in 30 ml CCl_4 wird bei 50° während ca. 15 Min. HCl eingeleitet (ca. 2 Blasen/s). Destillation des Reaktionsproduktes (0,05 Torr/Badtemp. 100°) liefert 3,1 g (84%) **18** als farblose Flüssigkeit. – UV. (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 276 \text{ nm}$ ($\epsilon = 500$), 269 (620), 261 (580). IR. (CCl_4): 3070, 2970, 2820, 1460, 1390, 1370, 1250, 930, 888, 863, 840, 825 cm^{-1} . NMR. (CCl_4): 2,6–3,3 (4, m), 3,85 (1, m), 5,64 (1, t, $J = 1,8 \text{ Hz}$), 6,15–6,40 (2, m), 7,55 (1, dsp, $J = 7,0$, $J = 1,4 \text{ Hz}$), 9,00 (3, d, $J = 7,0 \text{ Hz}$), 9,05 (3, d, $J = 7,0 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{Cl}$ (218,7) Ber. C 76,89 H 6,95% Gef. C 76,95 H 6,93%

2,3-Benzo-5-(2-deuterio-isopropyl)-7-chlor-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2,5) (18-D). Wie bei **18** gewinnt man **18-D** durch Addition von DCl⁷⁾ an **17**. Ausbeute: 80–90%. – NMR. (CCl₄): 2,6–3,3 (4, *m*), 3,85 (1, *dd*, *J* = 3,4, *J* = 1,4 Hz), 5,64 (1, *t*, *J* = 1,8 Hz), 6,15–6,40 (2, *m*), 9,00 (3, *s*), 9,05 (3, *s*).

2,3-Benzo-5-isopropyl-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2,5) (19). Die Lösung von 1,5 g (7 mMol) **18**, 1,9 g (6 mMol) NaBH₄ und 8 ml 5-proz. NaOH in 20 ml Diglyme erhitzt man unter Rühren 24 Std. auf 50°. Säulenchromatographie (SiO₂/CCl₄) des mit Äther extrahierten Reaktionsgemisches ergibt 550 mg (40%) eines Produkts, das nach Ausweis des Gas-Chromatogramms (Säule: Apiezon-L 5%, Temp.: 150°) mindestens 5 Komponenten enthält mit den Retentionszeiten: 11 Min. (ca. 80%), 13 Min. (ca. 2%), 16 Min. (ca. 12%), 17 Min. (ca. 2%), 19 Min. (ca. 4%). – Die Hauptkomponente (**19**) kann gas-chromatographisch abgetrennt werden; Ausbeute: 200–250 mg (15–20%). UV. (Äthanol): λ_{max} = 276 nm (ε = 960), 269 (1050), 265 (900), 254 (S, 830). IR. (CCl₄): 2970, 2900, 1460, 1370, 1265, 967, 940, 840, 820, 790, 760, 720 cm⁻¹. NMR. (CCl₄): 2,7–3,4 (4, *m*), 3,90 (1, *m*), 6,1–6,5 (2, *m*), 7,53 (1, *dsp*, *J* = 7,0, *J* = 1,4 Hz), 7,8 (2, *m*), 9,00 (3, *d*, *J* = 7,0 Hz), 9,05 (3, *d*, *J* = 7,0 Hz). C₁₄H₁₆ (184,2) Ber. C 90,75 H 9,25% Gef. C 90,81 H 9,15%

1-Isopropyl-3,4-benzo-tricyclo[3.2.0.0^{2,7}]hepten-(3) (21). 300 mg **19** werden in 60 ml Aceton (Pyrex-Filter) 2 Std. bestrahlt. Destillation des Rohprodukts (1 Torr/Badtemp. 100°) liefert 200 bis 250 mg (65–80%) einer farblosen Flüssigkeit, die nach Ausweis des Gas-Chromatogramms (Säule: Apiezon L 5%, Temp.: 150°) aus mindestens drei Komponenten (Retentionszeiten: 8, 10 und 12 Min.) in den relativen Anteilen 70:15:15 besteht. Das Hauptprodukt (**21**) liess sich weder säulen- noch gas-chromatographisch rein darstellen. – NMR. (CCl₄): 2,6–3,2 (4, *m*), 6,7–6,9 (1, *m*), 7,40 (1, *dt*, *J* = 8,5, *J* = 3,5 Hz), 7,74 (1, *d*, *J* = 5,5 Hz), 7,9–8,3 (2, *m*), 9,15 (6, *d*, *J* = 7,0 Hz), 9,36 (1, *d*, *J* = 8,5 Hz).

2,3-Benzo-7-benzhydryliden-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2,5) (6). Eine Lösung von 9,2 g (42 mMol) 6,6-Diphenylfulven (**12c**), 5,5 g (29 mMol) Anthranilsäure-diazoniumchlorid und 5 ml Propylenoxid wird in 50 ml CHCl₃ 2 Std. rückfliessend erhitzt. Säulenchromatographie (SiO₂/CCl₄) liefert ein Gemisch aus **6** und **12c** (ca. 1:1), das zur vollständigen Umsetzung der Dienkomponente noch einmal wie oben mit Anthranilsäure-diazoniumchlorid behandelt wird. Nach Säulenchromatographie (SiO₂/CCl₄) erhält man 9,0 g **6** (70%), das aus Petroläther (50–70°) kristallisiert (weisses Pulver). Smp. 131,5–132,5°. UV. (Äthanol): λ_{max} = 285 nm (ε = 12700), 280 (S, 12200), 252 (18900). IR. (KBr.): 3000, 1590, 1490, 1440, 785, 765, 745, 700, 653 cm⁻¹. NMR. (CCl₄): 2,6–3,3 (16, *m*), 5,65 (2, *m*).

C₂₄H₁₈ (306,4) Ber. C 94,08 H 5,92% Gef. C 94,20 H 6,14%

2,3-Benzo-7-benzhydryliden-bicyclo[2.2.1]hepten-(2) (22). 306 mg (1 mMol) **6** werden in 15 ml Aceton über Pd/CaCO₃ hydriert. Nach Aufnahme von 1 Äquiv. H₂ (ca. 15 Min.) wird das Lösungsmittel abgezogen und das Hydrierungsprodukt aus Methanol/Äther (5:1) umkristallisiert. Man erhält 204 mg (66%) **22** als weisses Pulver. Smp. 135,5–136,5°. IR. (KBr.): 3010, 2950, 1660, 1600, 1490, 1440, 1110, 1030, 928, 775, 760, 715, 702, 660 cm⁻¹. UV. (Äthanol): λ_{max} = 275 nm (ε = 11000), 269 (12100), 248 (19200). NMR. (CCl₄): 2,6–3,2 (14, *m*), 6,20 (2, *m*), 7,7–8,2 (2, *m*), 8,4–8,9 (2, *m*). C₂₄H₂₀ (308,4) Ber. C 93,51 H 6,49% Gef. C 93,24 H 6,29%

3,4-Benzo-6-benzhydryliden-tricyclo[3.2.0.0^{2,7}]hepten-(3) (23). 0,5 g (16 mMol) **6** wird in 300 ml Aceton (Pyrex-Filter) 6 Std. bestrahlt. Säulenchromatographie (SiO₂/CCl₄) des Rohprodukts liefert ca. 250 mg (ca. 50%) **23**, das zur Reindarstellung noch 3mal aus Petroläther (50–70°) umkristallisiert wird. Bei der direkten Belichtung werden 100 mg **6** in 60 ml CH₃CN 9 Std. bestrahlt. Danach liegen nach Ausweis des NMR.-Spektrums neben 20–30% **6** und ca. 65% polymerem Material nur 5–10% **23** vor. Smp. 131°. UV. (Äthanol): λ_{max} = 269 nm (ε = 16800), 277 (S, 15100). IR. (KBr.): 3000, 1650, 1590, 1490, 1460, 1440, 845, 770, 755, 725, 700, 670 cm⁻¹. NMR. (C₆D₆): 2,6 bis 3,3 (14, *m*), 6,26 (1, *m*), 6,66 (1, *m*), 7,36 (1, *m*), 7,56 (1, *m*); vgl. Fig. 2d und Tab.

C₂₄H₁₈ (306,4) Ber. C 94,08 H 5,92% Gef. C 93,85 H 6,21%

7) DCl haben wir durch Einwirkung von D₂O auf Benzoylchlorid bei 50° hergestellt und im Stickstoffstrom in die Reaktionslösung eingeleitet.

2,3-Benzo-7-benzhydryliden-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2,5)-dicarbonsäure-(5,6)-dimethylester (7). Eine Lösung von 6,8 g (20 mMol) 2,3-Dimethoxycarbonyl-6,6-diphenyl-fulven (**12d**) [11], 1,8 g (10 mMol) Anthranilsäure-diazoniumchlorid und 1,5 ml Propylenoxid wird in 50 ml CHCl_3 2 Std. rückfließend erhitzt. Säulenchromatographie ($\text{SiO}_2/\text{CCl}_4$) liefert neben unumgesetztem Fulven das Norbornadienderivat 7, das aus Äthanol umkristallisiert wird. Man erhält 1,5 g **7** (35% bezogen auf Anthranilsäure-diazoniumchlorid) als schwach gelbes Pulver. Smp. 121–122,5°. UV. (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 283$ (S, $\epsilon = 8600$), 276 (S, 10800), 256 (20000), 220 (33000). IR. (KBr.): 3000, 1750, 1440, 1260, 1200, 1160, 1105, 1060, 770, 755, 710, 705 cm^{-1} . NMR. (CCl_4): 2,5–3,1 (14, m), 5,29 (2, s), 6,32 (6, s). $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (422,5) Ber. C 79,62 H 5,25% Gef. C 79,45 H 5,32%

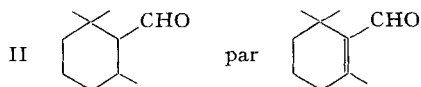
LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 33. Mitteilung: H. Prinzbach, J. Perreten, G. Kaupp & R. Leute, Chem. Ber., im Druck.
- [2] a) G. R. Ziegler & G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 90, 513 (1968); b) H. Prinzbach, P. Würsch, P. Vogel, W. Tochtermann & C. Franke, Helv. 51, 911 (1968); c) T. de Preux, Diplomarbeit, Universität Lausanne 1968; d) P. Vogel, Dissertation, Universität Lausanne 1969; e) G. R. Ziegler, J. Amer. chem. Soc. 91, 446 (1969).
- [3] J. Perreten, Dissertation, Universität Lausanne 1970.
- [4] J. R. Edman, J. Amer. chem. Soc. 88, 3454 (1966), 91, 7103 (1969); vgl. auch [5].
- [5] a) B. M. Trost, J. org. Chemistry 34, 3644 (1969); b) M. G. Waite, G. A. Sim, C. R. Olander, R. J. Warnet & M. S. Wheeler, J. Amer. chem. Soc. 91, 7763 (1969).
- [6] H. Prinzbach & J. Rivier, Tetrahedron Letters 1967, 3713; Angew. Chem. 79, 1101 (1967); M. Joyeux, Dissertation, Universität Lausanne 1969.
- [7] W. Eberbach & H. Prinzbach, Chimia 21, 588 (1967); H. Prinzbach & J. Rivier, Angew. Chem. 79, 1102 (1967).
- [8] J. Rivier, Dissertation, Universität Lausanne 1968.
- [9] G. Wittig & E. Knauss, Chem. Ber. 91, 895 (1958).
- [10] C. F. Wilcox, Jr. & R. R. Craig, J. Amer. chem. Soc. 83, 3866 (1961).
- [11] K. Alder & W. Trimborn, Liebigs Ann. Chem. 566, 58 (1950).
- [12] R. Muneyuki & H. Tanida, J. org. Chemistry 31, 1988 (1966).
- [13] Z. B.: F. A. Bovey, «Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy», S. 64, Academic Press, New York - London 1969.
- [14] W. Eberbach & H. Prinzbach, Helv. 50, 2490 (1967); dort weitere Literatur.
- [15] Z. B.: H. M. Hutton & T. Schaefer, Canad. J. Chemistry 41, 684, 2429 (1963); E. Müller & H. Kessler, Liebigs Ann. Chem. 692, 58 (1966).
- [16] M. Thyges, Dissertation, Universität Lausanne 1970.
- [17] A. A. Lamola & G. S. Hammond, J. chem. Physics 43, 2129 (1965); P. J. Wagner & G. S. Hammond, Advances Photochemistry 5, 21 (1968).
- [18] Z. B.: R. W. Kierstead, R. P. Linstead & B. C. L. Weedon, J. chem. Soc. 1952, 3616; J. M. Stewart & G. K. Pagenkopf, J. org. Chemistry 34, 7 (1969).
- [19] S. J. Cristol & G. W. Nachtigall, J. org. Chemistry 32, 3738 (1967), J. Amer. chem. Soc. 90, 7132, 7133 (1968); M. E. Brennan & M. A. Battiste, J. org. Chemistry 33, 324 (1968).
- [20] H. C. Brown & H. M. Bell, J. Amer. chem. Soc. 85, 2324 (1963).
- [21] B. C. Roquette, J. Amer. chem. Soc. 85, 3700 (1963).
- [22] P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner & V. Hornung, Helv. 52, 1745 (1969); N. Bodor, M. J. S. Dewar & S. D. Worley, J. Amer. chem. Soc. 92, 19 (1970); R. Hoffmann, E. Heilbronner & R. Gleiter, *ibid.* 92, 706 (1970).
- [23] M. T. Rogers, J. Amer. chem. Soc. 69, 2544 (1947); A. L. Goodman & R. H. Eastman, *ibid.* 86, 908 (1964).
- [24] T. D. Walsh, J. Amer. chem. Soc. 91, 515 (1969); N. J. Turro, M. Tobin, L. Friedman & J. B. Hamilton, *ibid.* 91, 516 (1969); R. C. Hahn & L. J. Rothman, *ibid.* 91, 2409 (1969); [5b].
- [25] P. Würsch, Dissertation, Universität Lausanne 1970.
- [26] H. Kristinsson & G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 89, 5969 (1967); H. E. Zimmerman & G. E. Samuelson, *ibid.* 89, 5971 (1967); H. E. Zimmerman, P. Hackett, D. F. Juers & B. Schröder, *ibid.* 89, 5973 (1967); H. E. Zimmerman & P. S. Mariano, *ibid.* 91, 1718 (1969); H. E. Zimmerman & G. E. Samuelson, *ibid.* 91, 5307 (1969).

- [27] *E. Ciganek*, J. Amer. chem. Soc. 88, 2882 (1966); *H. E. Zimmerman*, *R. S. Givens* & *R. M. Pagni*, *ibid.* 90, 4191, 6096 (1968); *H. E. Zimmerman*, *R. W. Binkley*, *R. S. Givens*, *G. L. Grunewald* & *M. A. Sherwin*, *ibid.* 91, 3316 (1969); *J. P. N. Brewer* & *H. Heaney*, Chem. Commun. 1967, 811; *P. W. Rabideau*, *J. B. Hamilton* & *L. Friedman*, J. Amer. chem. Soc. 90, 4465 (1968); *R. S. Liu* & *C. G. Krespan*, J. org. Chemistry 34, 1271 (1969).
- [28] *H. E. Zimmerman* & *C. O. Bender*, J. Amer. chem. Soc. 91, 7516 (1969).

Errata

Helv. 53, 543 (1970), mémoire n° 57 de *E. Demole*, *P. Enggist*, *U. Säuberli* & *M. Stoll*, remplacez la formule



Helv. 52, 1911 (1969), Abh. Nr. 193 von *P. Pfäffli* & *Ch. Tamm*. In Tabelle 1 sind für 3-Acetyl-pyrrol (12) die *J*-Werte wie folgt zu verschieben: $J_{2,4} = 1,5$; $J_{2,5} = 1,8$; $J_{4,5} = 3,1$ Hz.

The Chemical Society (London)

International Meetings 1970-1971

Title	Venue	Date	Chairman Scientific Programme Committee
International Symposium Catalytic Oxidation Principles and Processes <i>Jointly with The Society of Chemical Industry</i>	Imperial College, London	6–10 July, 1970	Professor <i>R. C. Pithethly</i>
International Symposium Ylides	Leicester	13–16 July, 1970	Professor <i>S. Trippett</i>
International Conference Mechanisms of Reactions in Solution	Kent, at Canterbury	20–24 July, 1970	Professor <i>E. F. Caldin</i>
Second International Conference Non-Aqueous Solvents	Manchester	27–30 July, 1970	Professor <i>K. W. Bagnall</i>
International Symposium The Chemistry of Acetylenes, Allenes and Cumulenes	Nottingham	5–8 July, 1971	Professor <i>L. Crombie</i>
International Symposium Synthesis in Organic Chemistry	Cambridge	13–16 July, 1971	Dr. <i>T. G. Halsall</i>
Sixth International Symposium on the Chemistry of Fluorine	Durham	18–23 July, 1971	Professor <i>W. K. R. Musgrave</i>

All enquiries concerning the above meetings should be referred to Dr. *John F. Gibson*, The Chemical Society, Burlington House, London W1V 0BN, England.