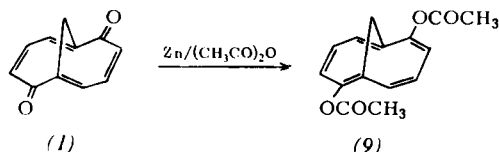


= 244 ( $\epsilon = 3750$ , Schulter), 342 (7300), 431 nm (1600); Carbonyl- oder Doppelbindungsbanden (in KBr) bei 1625, 1635 und 1645  $\text{cm}^{-1}$ ].

Die bisher ermittelten physikalisch-spektroskopischen Eigenschaften von (1) lassen offen, ob die Verbindung als Chinon angesprochen werden darf. Nach dem chemischen Verhalten scheint eine derartige Charakterisierung gerechtfertigt, denn (1) unterliegt mit Zink und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin leicht der reduktiven Acetylierung, wobei das aromatische 2,7-Diacetoxy-1,6-methano-[10]annulen (9) vom Fp = 130–131 °C entsteht.



Die letztgenannte Verbindung ist identisch mit dem Produkt, das bei der säurekatalysierten Umsetzung von (6) mit Essigsäureanhydrid gebildet wird.

Eingegangen am 12. März 1971 [Z 385b]

[1] E. Vogel, E. Lohmar, W. A. Böll, B. Söhngen, K. Müllen u. H. Günther, *Angew. Chem.* 83, 401 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, Nr. 6 (1971).

[2] Das (1) analoge 1,5-Naphthochinon ist unseres Wissens bisher nicht bekannt.

[3] E. Vogel u. W. A. Böll, *Angew. Chem.* 76, 784 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 642 (1964); E. Vogel, W. A. Böll u. M. Biskup, *Tetrahedron Lett.* 1966, 1569.

[4] W. A. Böll, *Angew. Chem.* 78, 755 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 744 (1966); E. Vogel u. W. A. Böll, unveröffentlichte Versuche.

[5] S.-O. Lawesson u. N. C. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 4230 (1959).

[6] E. Vogel in: *Aromaticity*, Special Publication Nr. 21, Chem. Soc., London 1967, S. 113.

[7] Bei Verwendung von Natriumjodid ist (1) von einem jodhaltigen Produkt, vermutlich dem (8) entsprechenden Dijodid, begleitet, das beim Stehen in einer offenbar reversiblen Reaktion in (1) und Jod zerfällt.

[8] Die Analyse des ABC-Systems verdanken wir Herrn Dipl.-Chem. H. Schmickler.

## Hexacyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,9</sup>.0<sup>5,7</sup>.0<sup>8,10</sup>]decan, ein überbrücktes *cis*-Trishomobenzol

Von Armin de Meijere, Dieter Kaufmann und Otto Schallner<sup>[\*]</sup>

Die Bedeutung der Homokonjugation im Sinne des Konzepts von der Homoaromatizität<sup>[1]</sup> ist für das *cis,cis,cis*-



[\*] Dr. A. de Meijere, cand. chem. D. Kaufmann und cand. chem. O. Schallner  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Windausweg 2

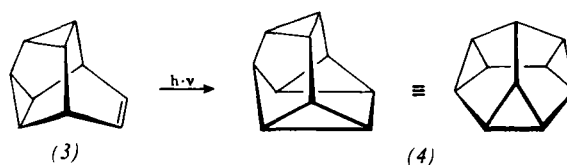
[\*\*] Anmerkung bei der Korrektur (2. Mai 1971): In einer kürzlich erschienenen Mitteilung [H. Prinzbach u. D. Stusche, *Helv. Chim. Acta* 54, 755 (1971)] wurde für die Verbindung (4) der Trivialname „Mitran“ in Erwägung gezogen.

1,4,7-Cyclononatrien (1) kürzlich nachgewiesen worden<sup>[2]</sup>.

Das valenztautomere Gegenstück dieses Moleküls, ein Trishomobenzol (2), das formal durch Cyclopropanierung der drei Doppelbindungen im Benzol entsteht, ist bisher nicht bekannt<sup>[3]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese des Kohlenwasserstoffs (4) mit den Strukturmerkmalen von (2)<sup>[4]</sup>.

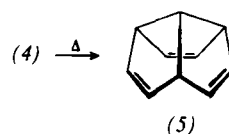
Bestrahlungsversuche mit den beiden isomeren Bishomobarrelenen<sup>[5]</sup> ergaben, daß bevorzugt das *anti*-Isomer eine photochemische Umlagerung erleidet<sup>[6]</sup>. Dieser Befund deckt sich mit Ergebnissen am Homobornadien-System<sup>[7]</sup>. Analog war zu erwarten, daß bei der Bestrahlung des überbrückten Bishomobarreleins (3)<sup>[8]</sup> eine Umlagerung eintreten würde, die zu dem Kohlenwasserstoff (4) führen könnte.

Die Verbindung (3) wurde in Pentan unter Stickstoff 48 Std. bei –10 °C bestrahlt<sup>[9]</sup>. Der Fortgang der Reaktion wurde gaschromatographisch verfolgt, etwa 70% der Ausgangsverbindung waren nach dieser Zeit umgesetzt. Neben



(3) (53%) und drei bisher nicht identifizierten Komponenten (zusammen ca. 17%) enthielt der nicht-polymere Anteil des Reaktionsgemisches nach dem Gaschromatogramm 30% einer Verbindung, die nach dem Massenspektrum<sup>[10]</sup> das Molekulargewicht 130 hatte.

Unter schonenden Bedingungen konnte dieses Produkt durch präparative Gaschromatographie rein erhalten werden (isolierte Ausbeute: ca. 5%). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (100 MHz, CCl<sub>4</sub>) erweist, daß dieser Verbindung die Struktur eines Hexacyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,9</sup>.0<sup>5,7</sup>.0<sup>8,10</sup>]decans (4) zukommt. Es zeigt drei Signale im Intensitätsverhältnis 3:1:6 [ $\tau = 7.16$  (m, 3 H),  $\tau = 7.42$  (m, 1 H),  $\tau = 8.37$  (m, 6 H)]. Durch Doppelresonanzaufnahmen wurde die Nachbarschaftsbeziehung der drei Protonenarten festgestellt: Durch Einstrahlung bei  $\tau = 7.16$  wird das Signal bei  $\tau = 8.37$  zu einem Singulett, Einstrahlung bei  $\tau = 8.37$  verwandelt das Signal bei  $\tau = 8.16$  in ein Singulett und das bei  $\tau = 7.42$  in ein Quadruplett. Die Bruttoformel C<sub>10</sub>H<sub>10</sub> wurde durch Hochauflösungs-Massenspektrometrie bestätigt. Das IR-Spektrum steht mit der vorgeschlagenen Struktur (Punktgruppe C<sub>3v</sub>) im Einklang. Im UV-Spektrum zeigt die Verbindung nur Endabsorption.



„Diademan“ (4)<sup>[\*\*]</sup> bildet sehr leicht flüchtige, farblose Kristalle (Fp = 96 bis 97 °C unter Umlagerung). Beim Erwärmen lagert es sich glatt in das Triquinacen (5)<sup>[11]</sup> um (Halbwertszeit bei 90 °C ca. 60 min), das anhand seines charakteristischen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums identifiziert wurde. Diese nach dem Prinzip von der Erhaltung der Orbital-

symmetrie erlaubte  $-\pi^2_s + \pi^2_s + \pi^2_s$ -Cycloreversion<sup>[12]</sup> wird hier möglicherweise zusätzlich erleichtert durch die erhebliche Ringspannung, die das Molekül nach Modellbetrachtungen haben dürfte.

Untersuchungen zur Ermittlung dieser Spannungsenergie sowie zur Frage der elektronischen Wechselwirkung zwischen den drei Cyclopropanringen in (4) mit Hilfe der Photoelektronen-Spektroskopie sind im Gange.

Eingegangen am 8. März 1971 [Z 388]

- [1] S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 81, 6524 (1959).  
 [2] P. Bischof, R. Gleiter u. E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 53, 1425 (1970).  
 [3] Einige heteroanaloge, substituierte Derivate von (2) beschreiben H. Prinzbach u. D. Stusche, Angew. Chem. 82, 836 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 799 (1970).  
 [4] Für die Verbindung wird der Trivialname Diadema vorgeschlagen (lat. diadema = Krone).  
 [5] A. de Meijere u. C. Weitemeyer, Angew. Chem. 82, 359 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 376 (1970).  
 [6] A. de Meijere u. C. Weitemeyer, unveröffentlichte Ergebnisse; vgl. H. Prinzbach, M. Klaus u. W. Mayer, Angew. Chem. 81, 902 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 883 (1969).  
 [7] P. K. Freemann, D. K. Kuper u. V. N. Mallikarjuna Rao, Tetrahedron Lett. 1965, 3301; H. Prinzbach, W. Eberbach u. G. von Veh, Angew. Chem. 77, 454 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 436 (1965).  
 [8] L. A. Paquette u. J. C. Stowell, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2584 (1970).  
 [9] 450-Watt-Hg-Hochdruck-Tauchlampe, Hanovia Type 679A-36, mit Quarzkühlmantel.  
 [10] Aufgenommen mit Kombinations-Gaschromatograph-Massenspektrometer.  
 [11] R. B. Woodward, T. Fukunaga u. R. C. Kelly, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3162 (1964).  
 [12] R. B. Woodward u. R. Hoffmann: Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 105.

## Wechselwirkung zwischen den Orbitalen „einsamer“ Elektronenpaare in Dicarbonylen<sup>[1]</sup>

Von Dwaime O. Cowan, Rolf Gleiter, Joseph A. Hashmall, Edgar Heilbronner und Volker Hornung<sup>[\*]</sup>

Von J. R. Swenson und R. Hoffmann<sup>[2]</sup> wurde anhand von EHT- und CNDO/2-Berechnungen vorausgesagt, daß die Wechselwirkung zwischen den nicht-bindenden Orbitalen  $n_1$  und  $n_2$  der beiden Carbonylgruppen einer Dicarbonylverbindung zu Molekülorbitalen mit deutlich aufgespaltenen Orbitalenergien führen muß, selbst dann, wenn  $n_1$  und  $n_2$  räumlich weit getrennt sind. Es konnte gezeigt werden, daß der Wechselwirkungsmechanismus im wesentlichen vom „through-bond“-Typus ist<sup>[3]</sup>, indem die Linearkombinationen

$$n_+ = (n_1 + n_2) / \sqrt{2}$$

$$n_- = (n_1 - n_2) / \sqrt{2}$$

die sich in Anbetracht der geringen „through-space“-Wechselwirkung nur wenig in ihrer Energie unterscheiden, mit anderen  $\sigma$ -Orbitalen entsprechender Symmetrie stark mischen. Als Beispiel ist in Abb. 1 das Orbitaldiagramm des s-trans-Glyoxals angegeben.

[\*] Prof. Dr. D. O. Cowan, Dr. R. Gleiter, Dr. J. A. Hashmall, Prof. Dr. E. Heilbronner und Dr. V. Hornung  
 Physikalisch-chemisches Institut der Universität  
 CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)

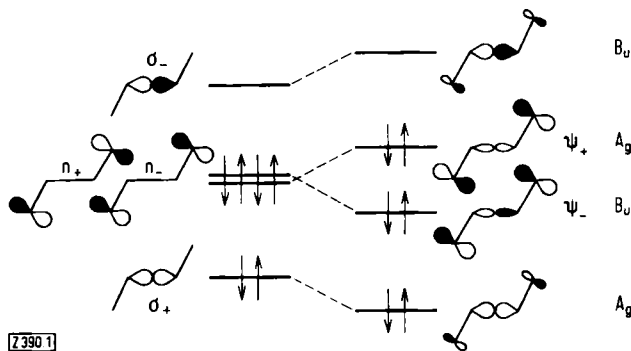


Abb. 1. Schematische Darstellung der „through-bond“-Wechselwirkung zwischen den Linearkombinationen  $n_+$  und  $n_-$  im s-trans-Glyoxal (Symmetrie  $C_{2h}$ ).

Wie bereits in<sup>[2]</sup> erwähnt, werden die theoretischen Vorhersagen durch die Ergebnisse photoelektronen-spektroskopischer Untersuchungen bestätigt. In Tabelle 1 sind die Differenzen

$$\Delta(n) = I_v(\psi_j) - I_v(\psi_k)$$

zwischen den vertikalen Ionisationspotentialen  $I_v(\psi_j)$  und  $I_v(\psi_k)$  derjenigen PE-Banden angegeben, die im Photoelektronen-Spektrum einer Dicarbonylverbindung Ionisationsprozessen zugeordnet werden, bei denen das Photoelektron die Molekülorbitale  $\psi_j$ ,  $\psi_k$  verläßt, zu denen  $n_+$  bzw.  $n_-$  dominierend beitragen. Unter der Annahme der Gültigkeit des Theorems von Koopmans<sup>[4]</sup>, d. h. daß

$$I_v(\psi_j) = -\varepsilon_j, \quad I_v(\psi_k) = -\varepsilon_k$$

gesetzt werden darf, entspricht  $\Delta(n)$  der Differenz der Orbitalenergie der Molekülorbitale  $\psi_j$  und  $\psi_k$ :

$$\Delta(n) = \varepsilon_k - \varepsilon_j$$

### Bemerkungen:

1. Für zwei direkt miteinander verknüpfte Carbonylgruppen, wie sie im Glyoxal (1), im Biacetyl (2) oder im

Tabelle 1. Experimentelle und theoretische Aufsplittings  $\Delta(n)$  von Dicarbonylen. Spalte 1: Nummer der Verbindung. Spalte 2: Symmetrie der bevorzugten Konformation. Spalte 3: Vertikale Ionisationspotentiale. Lage des Maximums derjenigen PE-Banden im Photoelektronen-Spektrum der Verbindung, welche den Orbitalen  $\psi_j$  und  $\psi_k$  zugeordnet sind. Spalte 4: Experimentelle Aufspaltung  $\Delta(n)$ . Spalte 5: Berechnete Aufsplittings  $\Delta(n)$ , wie sie nach der Extended Hückel Theorie (EHT) erhalten werden. Alle Werte verstehen sich in eV.

| 1   | 2                             | 3                |               | 4                    | 5           |
|-----|-------------------------------|------------------|---------------|----------------------|-------------|
|     |                               | $I_v(\psi_j)$    | $I_v(\psi_k)$ |                      |             |
| (1) | $C_{2h}(\text{trans})$ [a]    | 10.59 [6]        | 12.19         | 1.6                  | 1.49        |
| (2) | $C_{2h}(\text{trans})$ [a, b] | 9.55             | 11.43         | 1.9                  | 1.67        |
| (3) | $C_1(R = \text{CH}_3)$        | 8.80             | 10.40         | 1.6                  | —           |
|     | $C_2(R = \text{H})$           | —                | —             | —                    | 1.50 [c]    |
| (4) | $D_{2h}(R = \text{CH}_3)$     | 8.80             | 9.53          | 0.7                  | 0.90        |
|     | $D_{2h}(R = \text{H})$        | —                | —             | —                    | 0.75        |
| (5) | $D_{2h}$ [a]                  | 10.03            | 10.93         | 0.9                  | 0.77 [a, d] |
| (6) | $D_2(\text{Twist?})$          | 9.6 <sub>5</sub> | 9.80          | ca. 0.1 <sub>5</sub> | —           |

[a] Geometrie entsprechend Angaben in [8].

[b] Symmetrie unter der Annahme axialsymmetrischer Methylgruppen.

[c] In [2]: 0.68 eV, Geometrie nicht spezifiziert.

[d] In [2]: 0.47 eV, Geometrie nicht spezifiziert.