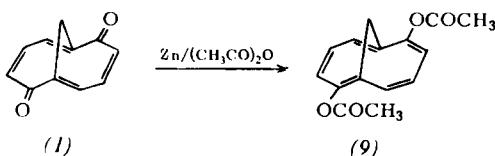


=244 ($\epsilon=3750$, Schulter), 342 (7300), 431 nm (1600); Carbonyl- oder Doppelbindungsbanden (in KBr) bei 1625, 1635 und 1645 cm^{-1}].

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 Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von Pyridin leicht der reduktiven Acetylierung, wobei das aromatische 2,7-Diacetoxy-1,6-methano-[10]annulen (9) vom $\text{Fp}=130-131^\circ\text{C}$ 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^{2,4}.0^{3,9}.0^{5,7}.0^{8,10}]decan, ein überbrücktes *cis*-Trishomobenzol

Von Armin de Meijere, Dieter Kaufmann und Otto Schallner^[*]

Die Bedeutung der Homokonjugation im Sinne des Konzepts von der Homoorientiertheit^[11] 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

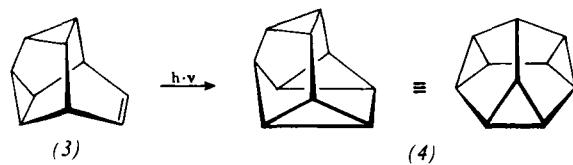
[**] Anmerkung bei der Korrektur (2. Mai 1971): In einer kürzlich erschienenen Mitteilung [H. Prinzbach u. D. Stusche, *Helv. Chim. Acta* 54, 755 (1971)] wurde für die Verbindung (4) der Trivialname „Mitran“ in Erwägung gezogen.

1,4,7-Cyclononatrien (1) kürzlich nachgewiesen worden^[2].

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

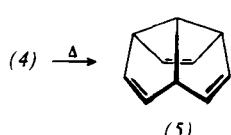
Bestrahlungsversuche mit den beiden isomeren Bishomobarrelenen^[5] ergaben, daß bevorzugt das *anti*-Isomer eine photochemische Umlagerung erleidet^[6]. Dieser Befund deckt sich mit Ergebnissen am Homobornadien-System^[7]. Analog war zu erwarten, daß bei der Bestrahlung des überbrückten Bishomobarrelens (3)^[8] 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^[9]. 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^[10] das Molekulargewicht 130 hatte.

Unter schonenden Bedingungen konnte dieses Produkt durch präparative Gaschromatographie rein erhalten werden (isolierte Ausbeute: ca. 5%). Das ¹H-NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4) erweist, daß dieser Verbindung die Struktur eines Hexacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,9}.0^{5,7}.0^{8,10}]decan (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 sichergestellt: 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 Bruttosformel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ wurde durch Hochauflösungs-Massenspektrometrie bestätigt. Das IR-Spektrum steht mit der vorgeschlagenen Struktur (Punktgruppe C_{3v}) im Einklang. Im UV-Spektrum zeigt die Verbindung nur Endabsorption.



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

symmetrie erlaubte $-[\pi_{2s} + \pi_{2s} + \pi_{2s}]$ -Cycloreversion^[1,2] wird hier möglicherweise zusätzlich erleichtert durch die erhebliche Ringspannung, die das Molekül nach Modell-betrachtungen 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 Diademan 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-Massen-Spektrometer.

[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 Orbitalssymmetrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 105.

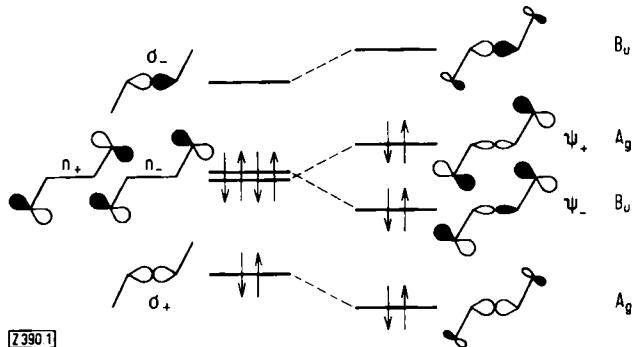


Abb. 1. Schematische Darstellung der „through-bond“-Wechselwirkung zwischen den Linearkombinationen n_+ und n_- im *s-trans*-Glyoxal (Symmetrie C_{2h}).

Wie bereits in^[2] erwähnt, werden die theoretischen Voraussagen durch die Ergebnisse photoelektronenspektroskopischer 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 Photoelektronenspektrum einer Dicarbonylverbindung Ionisationsprozessen zugeordnet werden, bei denen das Photoelektron die Molekülorbitale ψ_j , ψ_k verläßt, zu denen n_+ bzw. n_- dominierend beitragen. Unter der Annahme der Gültigkeit des Theorems von Koopmans^[4], d. h. daß

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

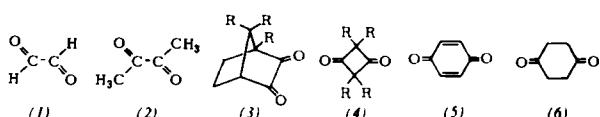
gesetzt werden darf, entspricht $\Delta(n)$ der Differenz der Orbitalenergie der Molekülorbitale ψ_j und ψ_k :

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

Bemerkungen:

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

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



| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------------------------|------------------|---------------|----------------------|-------------|
| | | $I_v(\psi_j)$ | $I_v(\psi_k)$ | $\Delta(n)$ |
| (1) C_{2h} (<i>trans</i>) [a] | 10.59 [6] | 12.19 | 1.6 | 1.49 |
| (2) C_{2h} (<i>trans</i>) [a, b] | 9.55 | 11.43 | 1.9 | 1.67 |
| (3) C_1 ($R = CH_3$) | 8.80 | 10.40 | 1.6 | — |
| C_s ($R = H$) | — | — | — | 1.50 [c] |
| (4) D_{2h} ($R = CH_3$) | 8.80 | 9.53 | 0.7 | 0.90 |
| D_{2h} ($R = H$) | — | — | — | 0.75 |
| (5) D_{2h} [a] | 10.03 | 10.93 | 0.9 | 0.77 [a, d] |
| (6) D_2 (Twist?) | 9.6 ₅ | 9.80 | ca. 0.1 ₅ | |

[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.

[*] 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)