

Abb. 2. Newman-Projektion von (1) entlang der Bindungen C1—C2 und C3—C4 (C5 und C6 unten, C7 oben).

Die Erklärung der Nichtplanarität der Doppelbindungen von (1) und (2) durch Torsionsspannungen ermöglicht die Vorhersage desselben Effekts bei anderen cyclischen Olefinen. Nichtplanarität sollte in solchen Olefinen auftreten, in denen die Methylgruppen von *cis*-2-Buten so verbrückt sind, daß eine Konformation mit disrotatorisch vom Energieminimum des *cis*-2-Butens ( $\omega^* = 60^\circ$ , Abb. 2) weggedrehten Methylgruppen fixiert ist. Das wird durch Kraftfeldrechnungen an einigen Beispielen bestätigt (Abb. 1). Es tritt dabei ein Maximum der Deplanarisierung bei mittleren Werten von  $\omega^*$  ein; wird der Torsionswinkel klein, dann wird auch das Torsionspotential sehr flach, d. h. die Deplanarisierung kostet dann mehr Energie als an Torsionsenergie gewonnen wird. Deshalb ist die Doppelbindung in Cyclohepten (5) und Bicyclo[2.2.2]octen (6) planar. Die Deplanarisierung nimmt dagegen bei alkylierten Doppelbindungen wie in (7) und (9) zu.

Zwischen der Nichtplanarität der Doppelbindung und ihrer Reaktivität scheint eine Korrelation zu bestehen. *Huisgen* et al. fanden, daß die Geschwindigkeit von Cycloadditionsreaktionen einer Reihe von planaren Olefinen durch den Spannungsabbau beim Übergang vom Olefin zum gesättigten Produkt ausreichend erklärt ist; dagegen wird an (1) sehr viel schneller cycloaddiert als die Spannungsenergien erwarten lassen<sup>[10]</sup>. Effekte wie die zusätzlichen reaktionsbeschleunigender Faktor vorgeschlagene ungleiche Ausdehnung der  $\pi$ -Orbitale über und unter der Doppelbindung<sup>[5, 10, 11]</sup> sind aber bei allen Olefinen mit *out-of-plane*-geknickter Doppelbindung zu erwarten. Für Cyclopenten (3) ist tatsächlich die gleiche erhöhte Reaktivität wie bei (1) zu finden. Anders als bei den von *Huisgen* et al. untersuchten Olefinen<sup>[10]</sup> nimmt die Spannung bei der Hydrierung von (3) zu (berechnete Spannungsenergien<sup>[4b]</sup>: (3) 7.13 kcal/mol, Cyclopentan 8.12 kcal/mol), nach Spannungsargumenten müßte (3) also weniger reaktiv sein als Cyclohexen. Tatsächlich reagiert es aber etwa hundertmal schneller<sup>[12]</sup>, und wenn man die unterschiedlichen Spannungseffekte in (1)<sup>[10]</sup> und (3) berücksichtigt, ist der zusätzliche reaktionsbeschleunigende Faktor bei (1) und (3) von gleicher Größenordnung.

Eingegangen am 24. November 1980 [Z 779]

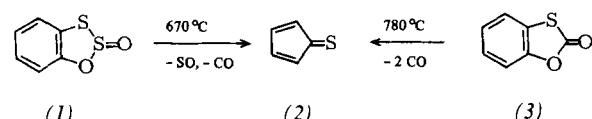
- [1] a) T. T. Tidwell, Tetrahedron 34, 1855 (1978); b) J. F. Lieberman, A. Greenberg, Chem. Rev. 76, 311 (1976); A. Greenberg, J. F. Lieberman: Strained Organic Molecules, Academic Press, New York 1978.
- [2] a) O. Ermer, S. Lifson, Tetrahedron 30, 2425 (1974); b) U. Burkert, ibid. 37, 333 (1981).
- [3] R. L. Viavettene, F. D. Greene, L. D. Cheung, R. Majeste, L. M. Treffolas, J. Am. Chem. Soc. 96, 4342 (1974).
- [4] a) N. L. Allinger, Prog. Phys. Org. Chem. 13, 1 (1976); C. Altona, D. H. Faber, Fortschr. Chem. Forsch. 45, 1 (1974); O. Ermer, Struct. Bonding (Berlin) 27, 161 (1976); b) alle hier berichteten Berechnungen wurden mit dem MM2-Kraftfeld von Allinger durchgeführt (N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. 99, 8127 (1977); N. L. Allinger, Y. Yuh, QCPE 12, 395 (1980)).
- [5] G. Wipff, K. Morokuma, Tetrahedron Lett. 1980, 4445. Ich danke G. Wipff für einen Vorabdruck der Arbeit.
- [6] a) In Elektronenbeugungsuntersuchungen von (1) und (2) wurde die Planarität der Doppelbindung vorausgesetzt; (1): J. F. Chiang, R. Chiang, K. C. Lu, E.-M. Sung, M. D. Harmony, J. Mol. Struct. 41, 67 (1977); (2): A. Tokozeki, K. Kuchitsu, Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 2356 (1971); b) Röntgen-Strukturanalysen von Norbornen-Derivaten zeigen häufig die olefinischen Wasserstoffatome auf der *endo*-Seite der Doppelbindung: R. Destro, G. Filippini, C. M. Gramaccioli, M. Simonetta, Acta Crystallogr. B 25, 2465 (1969); C. E. Pfluger, R. L. Harlow, S. H. Simonsen, J. Cryst. Mol. Struct. 3, 277 (1973).

- [7] N. R. Carlsen, L. Radom, N. V. Riggs, W. R. Rodwell, J. Am. Chem. Soc. 101, 2233 (1979).
- [8] Die einzige starke Abweichung besteht in den Winkeln C1—C7—H von (1) und (2) (Kraftfeldrechnung [4b]): (1) 113.2°/113.6°, (2) 113.5°, Elektronenbeugung [6a]: (1) 114.1°, ab-initio-Rechnung [5]: (1) 125.6°/124.5°, (2) 125.0°.
- [9] P. von R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 89, 701 (1967).
- [10] R. Huisgen, P. H. J. Ooms, M. Mingin, N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. 102, 3951 (1980).
- [11] S. Inagaki, H. Fujimoto, K. Fukui, J. Am. Chem. Soc. 98, 4054 (1976).
- [12] a) K. Bast, M. Christl, R. Huisgen, W. Mack, Chem. Ber. 106, 3312 (1973); b) R. Huisgen, G. Szeimies, L. Möbius, ibid. 100, 2494 (1967).

## Cyclopentadienthion<sup>[\*\*]</sup>

Von Reinhard Schulz und Armin Schweig<sup>[†]</sup>

Wir berichten hier über die erste Synthese von Cyclopentadienthion (2)<sup>[1]</sup>. Es entsteht durch Gasphasenpyrolyse (VTPES-Methode<sup>[2]</sup>, Reaktor ca. 20 × 0.5 cm, Druck 0.05 mbar) von 1,2,3-Benzoxadithiol-2-oxid (1) und 1,3-Benzoxathiol-2-on<sup>[3]</sup> (3).



(2) ist eindeutig durch das Photoelektronenspektrum (Abb. 1b und d) charakterisiert. Bande ① (bei 8.87 eV) ist nach Lage, Form und Energieabhängigkeit der Intensität<sup>[4]</sup> unverwechselbar eine  ${}^2\text{B}_2(\text{n}_\text{S})$ -Bande. Bande ② (bei 9.18 eV) ist wegen ihrer Lage (erwartet bei 9.2 eV aus der Lage der entsprechenden Bande von Cyclopentadienon<sup>[5]</sup>) und der um 0.2 eV geringeren induktiven Wirkung der Thiocarbonylgruppe<sup>[6]</sup> als  ${}^2\text{A}_2(\pi)$ -Bande ausgewiesen. Bande ③ (bei 10.35 eV) wird nach einer Beziehung<sup>[7]</sup> für die  ${}^2\text{B}_1(\pi)$ -Ionisierungsenergie fulvenartiger Moleküle – wieder in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Meßwert – bei 10.4 eV erwartet und ist damit als  ${}^2\text{B}_1(\pi)$ -Bande identifiziert. Diese Ergebnisse werden durch CNDO/S-<sup>[8a]</sup> und MNDO-<sup>[8b]</sup> PERTCI-<sup>[8c]</sup> Rechnungen gestützt (Abb. 2).

Die thermischen Fragmentierungen von (1) und (3) verlaufen wahrscheinlich<sup>[9]</sup> über das Monothiobenzochinon (4)<sup>[10]</sup>. Nach MNDO-Rechnungen ist das valenzisomere Benzoxathiet (5) viel energiereicher als (4); die Thiocarbonylverbindungen (2) und (4) haben eine um ca. 50 kcal/mol größere Energie als die Carbonylverbindungen Cyclopentadienon und 1,2-Benzochinon. Tatsächlich wird bei der Pyrolyse von (1) zwischen 550 °C und 600 °C intermedial eine Verbindung erhalten, deren Photoelektronenspektrum für Monothiobenzochinon (4) spricht (Banden bei 8.85, 9.45 (hohe Intensität) und 11.6 eV; erwartet nach qualitativen Regeln, MNDO- und CNDO/S-PERTCI-Rechnungen bei  ${}^2\text{A}'(\text{n}_\text{S})$  8.9,  ${}^2\text{A}'(\text{n}_\text{O})/{}^2\text{A}''(\pi)$  ca. 9.4 und  ${}^2\text{A}''(\pi)$  ca. 11.5 eV). Bei der für die Spaltung von (3) erforderlichen hohen Temperatur (> 700 °C) kann diese Zwischenstufe nicht beobachtet werden. Die ebenfalls möglichen Produkte Fulven-6-on (6) und Fulven-6-thion (7), deren Photoelektronenspektren bekannt sind<sup>[11]</sup>, treten nicht auf.

[†] Prof. Dr. A. Schweig, Dipl.-Chem. R. Schulz  
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1

[\*\*] 92. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 91. Mitteilung: A. Schweig, N. Thon, S. F. Nelsen, L. A. Grezzo, J. Am. Chem. Soc. 102, 7438 (1980).

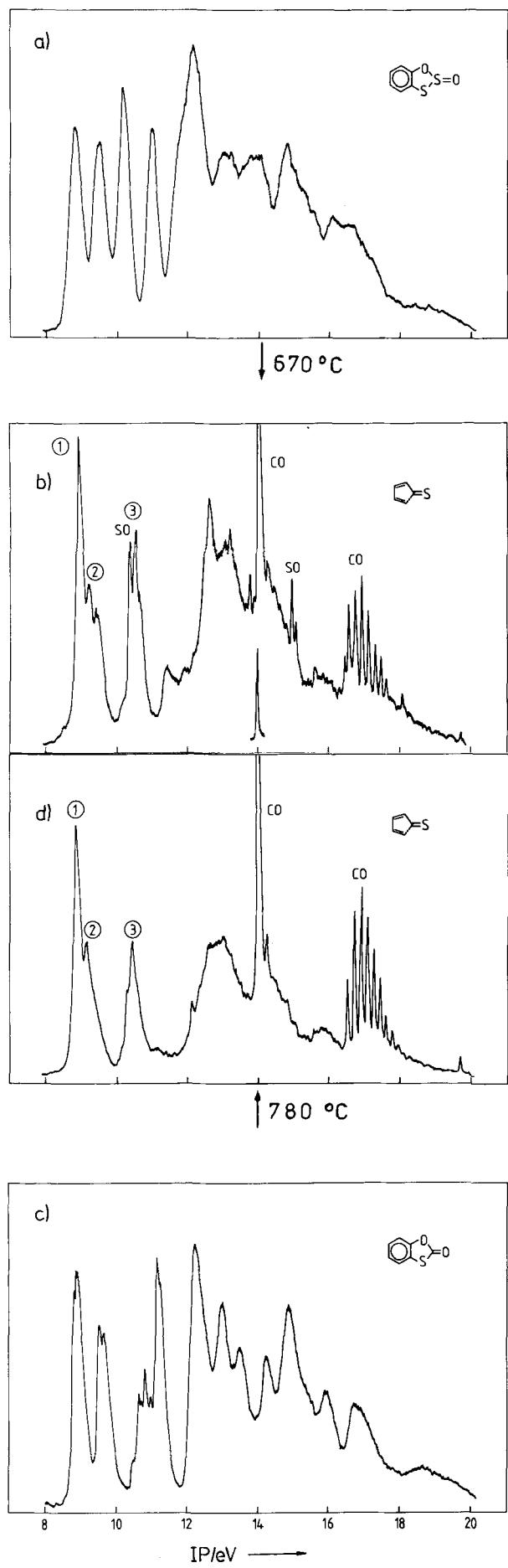


Abb. 1. He(I)-Photoelektronenspektren von a) dem Edukt (1), b) dessen Pyrolyseprodukten (2), CO und SO, c) dem Edukt (3) und d) dessen Pyrolyseprodukten (2) und CO.

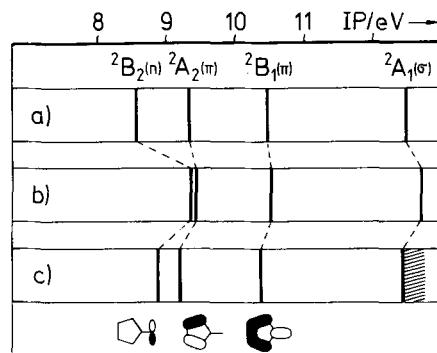
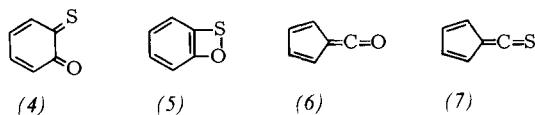


Abb. 2. Berechnete a) durch MNDO-PERTCI, b) durch CNDO/S-PERTCI und c) gemessene vertikale Ionisierungsenergien (IP) von Cyclopentadienethion (2).

Das thermische Verhalten von (1) und (3) hat Parallelen in der elektronenstoßinduzierten Fragmentierung der Kationen. SO<sub>2</sub>-Abspaltung bei (1)<sup>⊕</sup> und CO<sub>2</sub>-Abspaltung bei (3)<sup>⊕</sup> erfolgt nur untergeordnet; Hauptfragmentierungsweg ist die Bildung des C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>S-Ions (*m/e*=96) [MS<sup>[12]</sup>] (70 eV): (1): *m/e*=172 *M*<sup>⊕</sup> (100%), 124 (16), 108 (14), 96 (57); (3): *m/e*=152 *M*<sup>⊕</sup> (20%), 124 (4), 108 (12), 96 (100%).



Nach vorläufigen theoretischen Untersuchungen ( $\pi$ -Konjugationsenergie,  $\pi$ -Ladungstransfer und Bindungslängenausgleich) ist (2) von der Elektronenstruktur her zwischen Cyclopentadienon und Fulven einzuordnen.

#### Arbeitsvorschrift

(1): Zu einer gerührten Lösung von 11.5 g Pyridin in 200 cm<sup>3</sup> CS<sub>2</sub> werden unter N<sub>2</sub> bei 0–5 °C gleichzeitig eine Lösung aus 9 g 2-Mercaptophenol und 8.5 g SOCl<sub>2</sub> in je 100 cm<sup>3</sup> CS<sub>2</sub> getropft. Nach Erhitzen unter Rückfluß (15 min) wird filtriert, das Filtrat auf ca. 5 cm<sup>3</sup> eingeeignet und in 100 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> aufgenommen. Nach Filtration, Einengen und Destillation im Vakuum (Bad 150 °C; 0.8 Torr) erhält man (1) als gelbes Öl, das beim Stehen kristallisiert. Ausb. 1.4 g (9.8%); Fp = 46.5 °C; IR:  $\nu$  = 3070, 1450, 1180 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.37 (m); <sup>13</sup>C-NMR<sup>[12]</sup> (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 114.9, 121.5, 123.3, 125.4, 127.0, 153.9. Photoelektronenspektroskopische Daten von (1) und (3): (1): 8.77 ( $\pi$ ), 9.48 ( $\pi$ ), 10.14, 10.97 eV; (3): 8.84 ( $\pi$ ), 9.55 ( $\pi$ ), 10.80 ( $n_0$ ), 11.12 ( $\pi$ ) eV.

Eingegangen am 1. Dezember 1980 [Z 780]

- [1] P. de Mayo, A. C. Weedon, G. S. K. Wong, J. Org. Chem. 44, 1977 (1979). Diese Autoren haben Hinweise auf substituierte Cyclopentadienethione bei photochemischen Tieftemperaturexperimenten erhalten.
- [2] A. Schweig, H. Vermeer, U. Weidner, Chem. Phys. Lett. 26, 299 (1974); W. Schäfer, A. Schweig, Z. Naturforsch. A 30, 1785 (1975); R. Schulz, A. Schweig, Angew. Chem. 92, 752 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 740 (1980).
- [3] D. Greenwood, H. A. Stevenson, J. Chem. Soc. (London) 1953, 1514; R. M. Dodson, J. B. Hanson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 926.
- [4] P. Dechant, A. Schweig, W. Thiel, Angew. Chem. 85, 358 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 308 (1973); A. Schweig, W. Thiel, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 3, 27 (1974).
- [5] V. Eck, G. Lauer, A. Schweig, W. Thiel, H. Vermeer, Z. Naturforsch. A 33, 383 (1978); T. Koenig, M. Smith, W. Snell, J. Am. Chem. Soc. 99, 6663 (1977).
- [6] C. Müller, A. Schweig, H. Vermeer, J. Am. Chem. Soc. 100, 8056 (1978).
- [7] R. Schulz, A. Schweig, Angew. Chem. 92, 52 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 69 (1980).

- [8] a) K.-W. Schulte, A. Schweig, *Theor. Chim. Acta* 33, 19 (1974); Rechnungen mit MNDO-optimierten Molekülgeometrien; b) M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4899 (1977); M. J. S. Dewar, M. L. McKee, J. S. Repta, *ibid.* 100, 3607 (1978); alle Rechnungen mit voller Geometrieeoptimierung; c) H.-L. Hase, G. Lauer, K.-W. Schulte, A. Schweig, *Theor. Chim. Acta* 48, 47 (1978).
- [9] Bei der Gasphasenpyrolyse von 1,3,2-Benzodioxathiol-2-oxid läßt sich zwischen 450 °C und 500 °C intermediär 1,2-Benzochinon beobachten: [5] und O. L. Chapman, C. L. McIntosh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 383.
- [10] Substituierte Monothiobenzochinone wurden bisher zweimal erwähnt: [1] und O. L. Chapman, C. L. McIntosh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 383.
- [11] R. Schulz, A. Schweig, *Tetrahedron Lett.* 1979, 59.
- [12] Die Massenspektren wurden in der Abteilung für Massenspektrometrie des FB Chemie der Universität Marburg und das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Dr. Berger im gleichen Fachbereich aufgenommen.

## Neue phanartige Moleküle mit p-Benzochinon- und Oxahomobenzoleinheiten<sup>[\*\*]</sup>

Von Ihsan Erden, Peter Göltz, Reinhard Näder und Armin de Meijere<sup>[†]</sup>

Professor Siegfried Hünig zum 60. Geburtstag gewidmet

Auf der Suche nach organischen Verbindungen mit elektrischer Leitfähigkeit<sup>[1]</sup> sind Moleküle mit intramolekulärer Charge-Transfer-Wechselwirkung in den Brennpunkt des Interesses gerückt<sup>[2]</sup>. In den bekannten Synthesen phanartig verbrückter Donor-Acceptor-Komplexe wurden die funktionellen Gruppen häufig auf einer Vorstufe eingeführt. Wir beschreiben hier eine dreistufige Synthese des [2.2]Paracyclophandien-monochinons (5) durch Funktionalisierung des Kohlenwasserstoffs (1)<sup>[3]</sup>. Die entscheidende Zwischenstufe, das Endoperoxid (2), diente auch als Ausgangsmaterial für verbrückte Oxahomobenzole wie (8) und (9), die sich ebenfalls als Modellverbindungen zum Studium intramolekularer Wechselwirkungen eignen.

In Anbetracht der Befunde, daß Cyclophane mit ausreichend deformierten Benzolringen Singulettssauerstoff<sup>[4a]</sup> oder andere Dienophile<sup>[4b]</sup> addieren, wurde das bequem zugängliche [2.2]Paracyclophandien (1)<sup>[3]</sup> bei 30–40 °C photooxigeniert (CHCl<sub>3</sub>-Lösung, Tetraphenylporphyrin (TPP), Na-Dampflampe). Nach 16 h war (1) vollständig umgesetzt<sup>[5]</sup>; (2) wurde durch Chromatographie an Silicagel mit 74% Ausbeute rein isoliert. Tabelle 1 enthält <sup>1</sup>H-NMR-Daten aller neuen Verbindungen.

(2) ist bei Raumtemperatur beständig, spaltet sich jedoch oberhalb 100 °C zurück zu (1). Die Umsetzung von (2) mit Kaliumhydroxid in Methanol<sup>[4a]</sup> ergab mit 65% isolierter Ausbeute das Ketol (3), das mit frisch hergestelltem Mangandioxid in Chloroform zum Chinon (5) oxidiert wurde (Ausbeute 90%).

Mit katalytischen Mengen Cobalt-meso-tetraphenylporphyrin (Co-TPP) lagert sich das Endoperoxid (2) in Dichlormethan schon bei –10 °C innerhalb weniger Minuten vollständig in das Bisepoxid (4) um<sup>[6]</sup>. (4) konnte <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden (siehe Tabelle 1), doch verläuft bei ihm die vom Dioxa-bis- $\sigma$ -homobenzol bekannte<sup>[7]</sup> Isomerisierung zum Dioxocin (6) bereits bei Raumtemperatur relativ rasch ( $\tau_{1/2}$  (20 °C) ≈ 80 min), so daß durch Säulenchromatographie bei Raumtemperatur nur reines (6) erhalten wurde.

(2) ließ sich mit *p*-Nitroperoxybenzoësäure in Dichlormethan in Gegenwart von Natriumcarbonat glatt zu einem

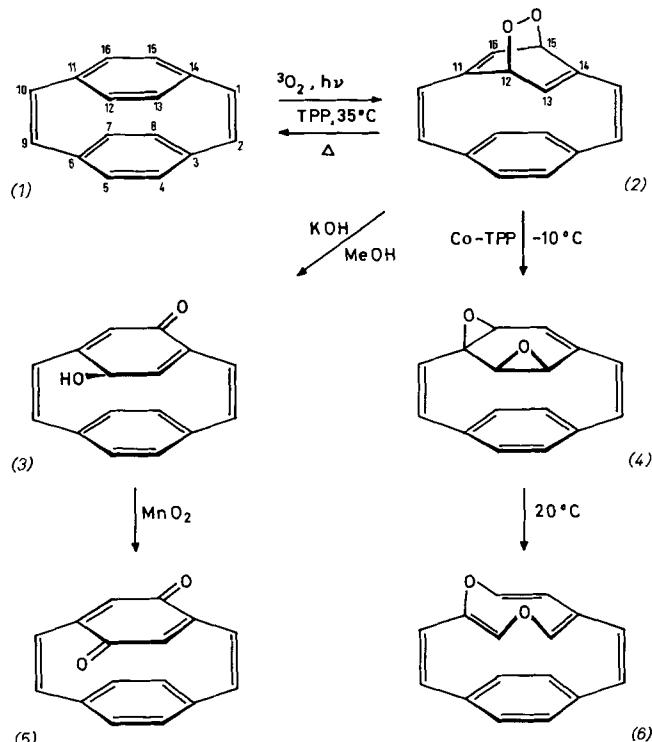


Tabelle 1. 270 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Daten der neuen Verbindungen ( $\delta_{\text{TMS}}$ , Kopplungskonstanten in Hz). Alle neuen Verbindungen außer (4) und (7) wurden auch durch IR-Spektren und Elementaranalysen charakterisiert.

(1)	(CDCl <sub>3</sub> ): 6.50 (s, 4(5,7,8,12,13,15,16)-H); 7.19 (s, 1(2,9,10)-H)
(2)	(CDCl <sub>3</sub> ): 4.78 (dd, 12(15)-H, <sup>3</sup> J=6.2, <sup>4</sup> J=2.0); 5.93 (ddd, 13(16)-H, <sup>3</sup> J=6.2, <sup>4</sup> J <sub>1</sub> =2.0, <sup>4</sup> J <sub>2</sub> =2.0); 6.28 (dd, 1(10)-H, <sup>3</sup> J=10.3, <sup>4</sup> J=2.0); 6.95 (2 d, 4(5,7,8)-H); 7.07 (d, 2(9)-H, <sup>3</sup> J=10.3)
(3)	(CDCl <sub>3</sub> ): 4.01 (d, 12-H, <sup>3</sup> J=5.8); 5.36 (br. s, 16-H); 5.99 (dd, 13-H, <sup>3</sup> J=5.8); 6.48 (dd, 1-H, <sup>3</sup> J=10.8); 6.75 (dd, 2-H, <sup>3</sup> J=10.8); 6.78–7.30 (m, 4(5,7,8,9)-H); 7.16 (dd, 10-H, <sup>3</sup> J=9.9)
(4)	(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): 2.83 (dd, 12-H, <sup>3</sup> J=3.2, <sup>4</sup> J=1.6); 3.01 (d, 16-H, <sup>3</sup> J=5.0); 3.14 (dd, 13-H, <sup>3</sup> J=3.2, <sup>4</sup> J=0.9); 5.27 (d, 15-H, <sup>3</sup> J=5.0); 6.19 (d, 10-H, <sup>3</sup> J=10.1); 6.63 (dd, 1-H, <sup>3</sup> J=10.1, <sup>4</sup> J=1.6); 6.89–7.11 (m, 4(5,7,8)-H); 7.19, 7.26 (2d, 2(9)-H, <sup>3</sup> J=10.1)
(5)	(CDCl <sub>3</sub> ): 6.19 (d, 13(16)-H); 7.00 (dd, 1(10)-H, <sup>3</sup> J=10.8); 7.24 (br. s, 4(5,7,8)-H); 7.65 (d, 2(9)-H, <sup>3</sup> J=10.8)
(6)	(CDCl <sub>3</sub> ): 4.02 (d, 15-H, <sup>3</sup> J=8.5); 5.70 (d, 12-H, <sup>4</sup> J=1.5); 5.79 (d, 16-H, <sup>3</sup> J=8.5); 5.90 (d, 13-H, <sup>4</sup> J=1.5); 6.03 (dd, 10-H (oder 1-H), <sup>3</sup> J=9.8, <sup>4</sup> J=1.6); 6.59 (dd, 1-H (oder 10-H), <sup>3</sup> J=9.8, <sup>4</sup> J=1.0); 6.90–7.10 (m, 4(5,7,8)-H); 7.21 (d, 2-H (oder 9-H), <sup>3</sup> J=9.8); 7.32 (d, 9-H (oder 2-H), <sup>3</sup> J=9.8)
(7)	(CDCl <sub>3</sub> ): 3.67 (dd, 10-H, <sup>3</sup> J=3.8, <sup>4</sup> J=1.5); 4.46 (d, 9-H, <sup>3</sup> J=3.8); 4.66 (ddd, 12(15)-H); 5.56 (ddd, 16-H); 6.13 (ddd, 13-H); 6.28 (dd, 1-H, <sup>3</sup> J=10.0, <sup>4</sup> J=2.0); 6.81–7.26 (m, 2(4,5,7,8)-H)
(8)	(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): 3.54 (d, 16-H, <sup>3</sup> J=3.4); 4.18 (ddd, 12-H, <sup>3</sup> J=7.0, <sup>4</sup> J <sub>1</sub> =1.2, <sup>4</sup> J <sub>2</sub> =1.2); 4.44 (m, 15-H); 5.58 (ddd, 13-H, <sup>3</sup> J=7.0, <sup>4</sup> J <sub>1</sub> =1.9, <sup>4</sup> J <sub>2</sub> =1.9); 5.87 (d, 10-H, <sup>3</sup> J=10.6); 6.16 (dd, 1-H, <sup>3</sup> J=9.8, <sup>4</sup> J=1.9); 6.90–7.37 (m, 2(4,5,7,8,9)-H)
(9)	(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): 2.79, 2.80 (2s, 12(13,15,16)-H); 6.11 (d, 1(10)-H, <sup>3</sup> J=10.0); 7.07, 7.19 (2d, 4(5,7,8)-H); 7.29 (d, 2(9)-H, <sup>3</sup> J=10.0)

Gemisch von (7) und (8) (Verhältnis 1:9 nach <sup>1</sup>H-NMR) epoxidieren. Die Behandlung des Hauptproduktes (8) mit Co-TPP bei Raumtemperatur führte praktisch quantitativ zum phanartig verbrückten *cis*-Benzoltrioxid, dem *cis*-Trioxa-tris- $\sigma$ -homobenzeno-[2.2]paracyclophan-1,9-dien (9). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (siehe Tabelle 1) des in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nicht oder schwer löslichen Produkts (9) weist erwartungsgemäß nur sechs Signale auf. (9) ist wie das unverbrückte *cis*-Benzoltrioxid<sup>[8]</sup> bis 150 °C beständig, schmilzt jedoch nicht ohne Zersetzung und zerfällt auch beim Versuch der chromatographischen Reinigung auf Silicagel.

Das UV-Spektrum von (5) mit Maxima bei 275, 295 und 340 (sh) nm ist in der Gesamterscheinung ähnlich dem des

[†] Prof. Dr. A. de Meijere, Dr. I. Erden, Dr. P. Göltz, Dr. R. Näder  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.