

gnale),  $\text{CH}_3$ . Das EI-Massenspektrum von (4) ist wie dasjenige der analogen Verbindungen (vgl. [2]) wenig informativ [ $M^+$ :  $m/z$  299 ( $\ll 1$  rel. %)]. Die Struktur von (4) wurde durch Röntgenbeugungsanalyse bewiesen (Abb. 1).

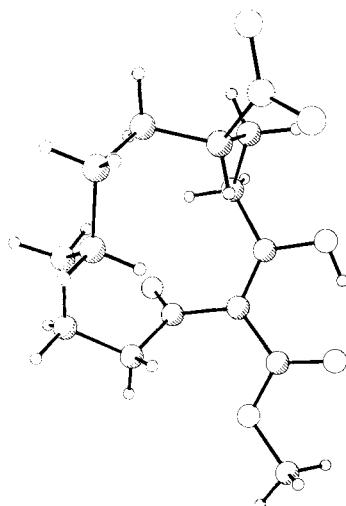


Abb. 1. Molekülstruktur von (4) im Kristall [6].

Die hier angegebene Methode ist generell zur Synthese von Ringverbindungen durch Erweiterung geeignet<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 4. Juni 1981 [Z 916]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 13154-28-4 / (2): 37734-05-7 / (3): 79745-52-1 / (4): 79745-53-2.

- [1] U. Kramer, A. Guggisberg, M. Hesse, H. Schmid, Angew. Chem. 90, 210 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 200 (1978); U. Kramer, A. Guggisberg, M. Hesse, Helv. Chim. Acta 62, 2317 (1979), zit. Lit.
- [2] A. Lorenzi-Riatsch, Y. Nakashita, M. Hesse, Helv. Chim. Acta 64, 1854 (1981).
- [3] H. Feuer, P. M. Pivawer, J. Org. Chem. 31, 3152 (1966).
- [4] B. M. Trost, R. A. Kurz, J. Org. Chem. 39, 2648 (1974).
- [5] (3), 90 MHz-<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 12.03 (s,  $\approx 0.1$  enol. H), 4.99 (s,  $\approx 0.1$  olefin. H), 3.70 (s,  $\text{COOCH}_3$ ), 3.42 (s,  $\approx 1.8$  H), 2.9–1.3 (16-H-Multiplett); IR (CHCl<sub>3</sub>): 1747, 1724, 1659, 1632, 1544 cm<sup>-1</sup>.
- [6] Die Röntgen-Strukturanalyse von (4) wurde von Dr. J. Bieri und Dipl.-Chem. R. Prewo (Universität Zürich) ausgeführt. Strukturen zu (4) analoger Ringverbindungen: J. Bieri, Y. Nakashita, R. Prewo, M. Hesse, Helv. Chim. Acta, im Druck.
- [7] Y. Nakashita, M. Hesse et al., noch unveröffentlicht.

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

Von Gerhard Gross, Reinhard Schulz, Armin Schweig und Curt Wentrup<sup>[\*]</sup>

Trotz mehrerer Versuche<sup>[1]</sup> gelang es in keinem Fall, Isobenzofulven (2-Methylen-2H-inden) (4) direkt zu beobachten. Wir berichten jetzt über Synthese und Charakterisierung dieser neuen Verbindung<sup>[2]</sup>.

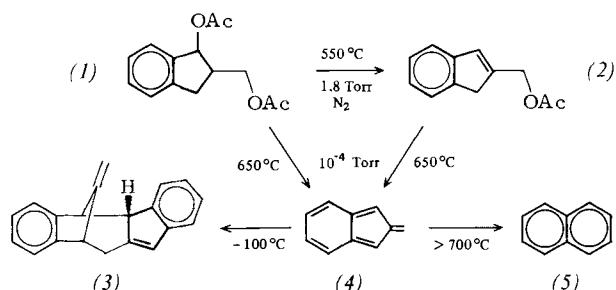
2-1H-Indenylmethylacetat (2) wurde durch Pyrolyse des Diacetats (1)<sup>[3]</sup> im Strömungssystem mit Stickstoff als Trägergas erhalten (Quarzrohr 30 × 2 cm, 550 °C, 1.8 Torr).

[\*] Prof. Dr. C. Wentrup, G. Gross  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1  
Prof. Dr. A. Schweig, Dipl.-Chem. R. Schulz  
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1

[\*\*] 94. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 93. Mitteilung: J. Kreile, A. Schweig, W. Thiel, Chem. Phys. Lett. 79, 547 (1981).

Blitzpyrolysen (650 °C, 10<sup>-4</sup> Torr) von (1) oder (2) führten zu einem blauen Produkt auf dem Kühlfinger (−196 °C), dessen Farbe beim Aufwärmen auf −100 °C verschwand. Nach dem Öffnen der Apparatur wurden Essigsäure und ein Gemisch von C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>-Dimeren isoliert. Das vorwiegend entstandene Dimer<sup>[4a]</sup> wurde durch präparative Schichtchromatographie gereinigt und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch<sup>[1e]</sup> als *endo*-Dimer (3) identifiziert.

Bei der Blitzpyrolyse von (1) oder (2) oberhalb von 700 °C wurde neben der blauen Verbindung und ihren Dimeren auch Naphthalin (5) erhalten. Bei 800 °C bestand das Produktgemisch fast ausschließlich aus (5), desgleichen bei 650 °C, wenn der Druck in der Pyrolyseapparatur durch Verwenden von N<sub>2</sub> als Trägergas erhöht wurde (längere Kontaktzeiten). Diese Ergebnisse legen nahe, daß die blaue Verbindung Isobenzofulven (4) ist, welches bei höheren Temperaturen in der Gasphase zu (5) isomerisiert und bei tiefen Temperaturen in kondensierter Phase zu (3) dimerisiert. Beim direkten Einleiten der Pyrolyseprodukte (650 °C, 10<sup>-4</sup> Torr) in die Ionenquelle eines Massenspektrometers wurde das Spektrum einer Verbindung der Zusammensetzung C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> (Basis-Massenlinie  $m/z$  128) erhalten<sup>[4b]</sup>.



Die unmittelbare Charakterisierung der blauen C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>-Verbindung als Isobenzofulven gelang jedoch erst durch temperaturabhängige Photoelektronenspektroskopie (VTPES)<sup>[5a]</sup>. Dazu wurde (2) direkt über der Ionisierungsregion eines Photoelektronspektrometers pyrolysiert (ca. 5 · 10<sup>-2</sup> Torr, Kontaktzeit ca. 0.1 s<sup>[5b]</sup>); die Photoelektronenspektren wurden in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur registriert. Abbildung 1a zeigt das Spektrum bei 25 °C mit den für das Inden-System charakteristischen  ${}^2\text{A}''(\pi)$ -Banden bei 8.18 und 8.95 eV (vertikale IP) und Abbildung 1b das bei 590 °C gemessene Hochtemperaturspektrum, das außer den zu (2) gehörenden Banden insbesondere eine neue, dem Spektrum von (2) vorgelagerte Bande bei 7.32 eV aufweist. Bei Versuchen, durch weitere Temperaturerhöhung (> 650 °C) das restliche Edukt (2) vollständig zu pyrolyseren, bildete sich (5), erkennbar an einer nadelartigen Bande bei 8.15 eV. Das Spektrum der reinen neuen Verbindung (4) (Abb. 1c) wurde durch Spektrensubtraktion<sup>[6]</sup> zwischen 7 und 10.5 eV (d. h. bis zum Beginn der ersten Bande der Essigsäure) erhalten. Es treten Banden bei 7.32, 9.10 und 9.90 eV auf, die nach LINDO/S<sup>[7a]</sup>-PERTCI<sup>[7b]</sup>-Rechnungen<sup>[7c]</sup> mit MNDO<sup>[7d]</sup>-optimierter Geometrie (Abb. 2) und nach Vergleich mit den Spektren der 2H-Inden-Derivate (6)<sup>[8]</sup> und (7)<sup>[6]</sup> Isobenzofulven (4) zuzuordnen sind.



LINDO/S-PERTCI<sup>[7a,b]</sup>, CNDO/S-SECI<sup>[9a]</sup>, INDO/S-SECI<sup>[9b]</sup> und PPP-SECI<sup>[9c]</sup>-Berechnungen der UV/VIS-Absorptionsdaten (Tabelle 1) sind mit einem azulenähnlichen

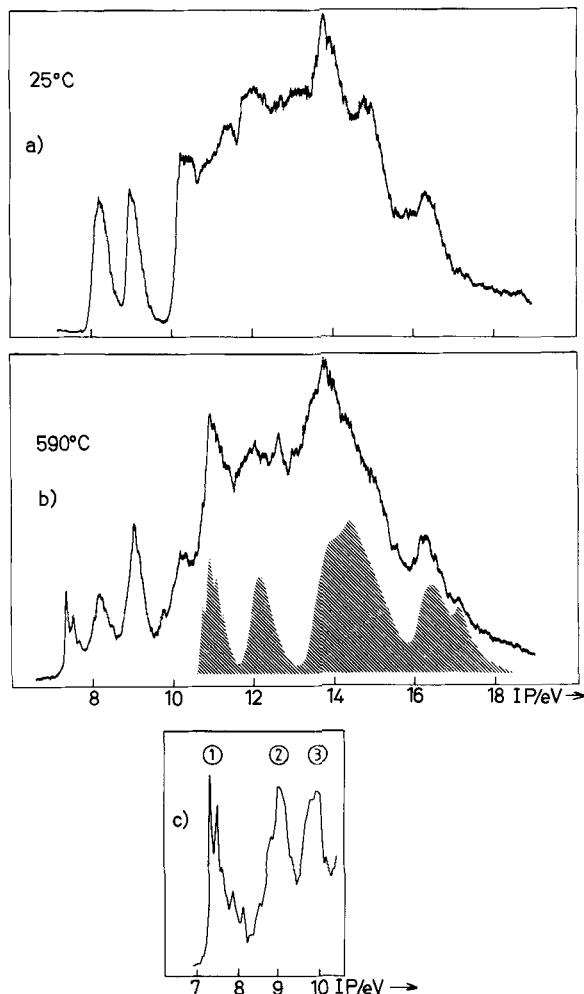


Abb. 1. He-I-Photoelektronenspektrum von a) 2-1H-Indenylmethylacetat (2) bei 25°C, b) von (2) im Gemisch mit seinen Reaktionsprodukten bei 590°C (das Spektrum der mitentstehenden Essigsäure ist schraffiert) und c) von Isobenzofulven (4) (vgl. Text).

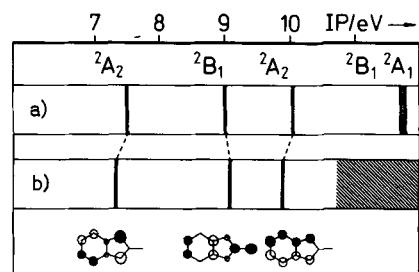


Abb. 2. a) Berechnete (LINDO/S-PERTCI-Methode) und b) gemessene vertikale Ionisierungspotentiale (IP) für Isobenzofulven (4).

Tabelle 1. Nach mehreren Methoden berechnete Anregungsenergien [eV] und Oszillatorenstärken (in Klammern) für Isobenzofulven (4).

	LINDO/S-PERTCI	CNDO/S-SECI	PPP-SECI
<sup>1</sup> B <sub>2</sub> (π→π*)	2.63 (0.03)	2.42 (0.16)	2.27 (0.03)
<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (π→π*)	4.20 (0.35)	4.17 (0.29)	4.21 (0.10)
<sup>1</sup> B <sub>1</sub> (π→σ*)	4.36 (0)	5.08 (0)	—
<sup>1</sup> B <sub>2</sub> (π→π*)	4.66 (0.09)	4.36 (0.11)	4.27 (0.06)
<sup>1</sup> A <sub>2</sub> (π→σ*)	4.83 (0)	5.31 (0)	—

chen Absorptionsspektrum in Einklang. Die berechneten Absorptionsspektren sind stark geometrieabhängig. Insbesondere bewirkt eine geringfügige Abschwächung der Bin-

dungsalternanz eine empfindliche langwellige Verschiebung der ersten <sup>1</sup>B<sub>2</sub>(π→π\*)-Absorption, wobei die Ionisierungsenergien kaum beeinflußt werden.

Eingegangen am 7. Juli 1981 [Z 918]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 18096-65-6 / (2): 18096-66-7 / (3): 70276-01-6 / (4): 6596-86-7 / (5): 91-20-3.

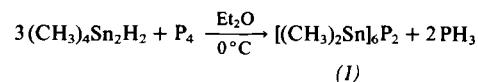
- [1] a) H. Tanida, I. Irie, K. Tori, Bull. Chem. Soc. Jpn. 45, 1999 (1972); b) P. L. Watson, R. N. Warrener, Aust. J. Chem. 26, 1725 (1973); c) R. N. Warrener, G. J. Collin, G. I. Hutchinson, M. N. Paddon-Row, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 373; d) R. N. Warrener, K. J. Gell, M. N. Paddon-Row, Tetrahedron Lett. 1977, 53; e) R. N. Warrener, R. A. Russel, G. J. Collin, ibid. 1978, 4447; f) stabile Isobenzofulvene vgl. K. Hafner, W. Bauer, Angew. Chem. 80, 312 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 297 (1968).
- [2] (4) wurde unabhängig von T. Koenig et al., University of Oregon, Eugene, durch VTPE-Spektroskopie als Produkt einer anderen als der hier beschriebenen Reaktion nachgewiesen; persönliche Mitteilung. A. S. dankt Prof. Koenig für seine Gastfreundschaft während eines Besuches in Eugene (April 1981).
- [3] V. M. Dashunin, A. V. Kozlova, M. S. Tovbin, Probl. Poluch. Poluprod. Prom. Org. Sin., Akad. Nauk SSSR, Otd. Obshch. Tekh. Khim. 1967, 209; Chem. Abstr. 68, 114270 (1968).
- [4] a) Relative Molekulmasse des Dimers gef. 256.1249, ber. 256.1246; b) ausführliche Untersuchung der Massenspektren von (4) und (5) mit der CID/MIKE(collisionally induced dissociation/mass analysed ion kinetic energy)-Spektroskopie: G. Gross, A. Maquestiau, R. Flammang, C. Wentrup, noch unveröffentlicht.
- [5] a) A. Schweig, H. Vermeer, U. Weidner, Chem. Phys. Lett. 26, 299 (1974); W. Schäfer, A. Schweig, Z. Naturforsch. A 30, 1785 (1975); G. Märkl, D. Rudnick, R. Schulz, A. Schweig, noch unveröffentlicht; b) dieser Wert wurde aus dem für Argon gemessenen Leitwert des Pyrolyse-Reaktors erhalten.
- [6] Vgl. R. Schulz, A. Schweig, C. Wentrup, H.-W. Winter, Angew. Chem. 92, 846 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 821 (1980).
- [7] a) G. Lauer, K.-W. Schulte, A. Schweig, J. Am. Chem. Soc. 100, 4925 (1978); b) H.-L. Hase, G. Lauer, K.-W. Schulte, A. Schweig, Theor. Chim. Acta 48, 47 (1978); c) die hier mitgeteilten Ergebnisse beziehen sich auf Koopmans-Ionenzustände. Ergebnisse für Nicht-Koopmans(„shake-up“)-Zustände: R. Schulz, A. Schweig, noch unveröffentlicht; d) M. J. S. Dewar, W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899 (1977).
- [8] P. Forster, R. Gschwind, E. Haselbach, U. Klemm, J. Wirz, Nouv. J. Chim. 4, 365 (1980).
- [9] a) K.-W. Schulte, A. Schweig, Theor. Chim. Acta 33, 19 (1974); b) G. Buemi, F. Zuccarello, A. Raudino, J. Mol. Struct. 76, 137 (1981); c) R. G. Parr: Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, W. A. Benjamin, New York 1963; N. Thon, A. Schweig, unveröffentlichte Ergebnisse.

### Dodecamethyl-1λ<sup>3</sup>,4λ<sup>3</sup>-diphospho-2,3,5,6,7,8-hexastannabicyclo[2.2.2]octan, ein hochsymmetrisches Käfigmolekül<sup>[\*\*]</sup>

Von Martin Dräger und Bernd Mathiasch<sup>[\*]</sup>

Professor Leopold Horner zum 70. Geburtstag gewidmet

Der Abbau von weißem Phosphor mit Zinnhydriden kann zur Knüpfung von SnP-Bindungen benutzt werden<sup>[1]</sup>. Bei der Reaktion mit 1,1,2,2-Tetramethyldistannan<sup>[2]</sup> im Dunkeln erhielten wir neben Phosphan die zinnreiche Titelverbindung (1).



Unter Lichteinwirkung disproportioniert (1) in das Norbornan-Analogon (2)<sup>[1]</sup> und Dimethylstannandiy, das sich mit CH<sub>3</sub>I als Iodtrimethylstannan abfangen läßt.

[\*] Prof. Dr. M. Dräger, Dr. B. Mathiasch

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie  
der Universität  
Johann-Joachim-Becher-Weg 24, D-6500 Mainz

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