

Les auteurs remercient M. le Professeur *Cl. Favarger* pour l'identification du matériel végétal et M. le Professeur *R. Tabacchi* de l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Ils expriment leur gratitude au *Fonds National Suisse de la Recherche scientifique* pour son support financier (crédit no 2.1600.74) ainsi qu'à la maison *F. Hoffmann-La Roche* à Bâle (laboratoire du Prof. *W. Boguth*) pour le relevé des spectres RMN. 90 MHz.

Partie expérimentale

Généralités. Voir [2].

Isolement et techniques analytiques. Le matériel végétal a été récolté dans les Pyrénées orientales (Col de Puymorens). 500 g de poudre de feuilles séchées ont fourni 30 mg de **1** et 30 mg de **2**. Les différents extraits ont été analysés par CCM. sur polyamide *Macherey-Nagel* DC₁₁ (MeOH/H₂O 9:1 = solvant a) et par CCM. sur cellulose *Merck* (AcOH/H₂O 1:9 = solvant b). Les séparations sur colonne ont été réalisées à l'aide de polyamide *Macherey-Nagel* SC₆, de cellulose microcristalline *Merck* et de Sephadex LH₂₀ (voir schéma d'isolement).

Composé 1. F. 212–216° (déc.); Rf 0,19 (solvant a); Rf 0,30 (solvant b). - IR.: C=O (ester) 1685 cm⁻¹. Dérivé acétylé, recristallisé dans EtOH, F. 96–100°.

Composé 2. F. 203–208° (déc.); Rf 0,67 (solvant a); Rf 0,69 (solvant b). - IR.: C=O (ester) 1700 cm⁻¹. Dérivé acétylé recristallisé dans EtOH, F. 141–144°.

C₇₂H₇₆O₂₀ (1565,36) Calc. C 55,24 H 4,85% Tr. C 55,20 H 5,30%

Composés 6, 7 (mélange *cis-trans*). Analyse CCM. polyamide *Macherey-Nagel* DC₁₁ (MeOH/H₂O 9:1), cellulose *F Merck* (AcOH 5%) et Silicagel 60 F₂₅₄ *Merck* (benzène/MeOH/AcOH, 45:8:4). Révélateur Echtsalz B (*Fluka*) 0,2% H₂O.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *K. Hostettmann, Luong Minh Duc, M. Goetz & A. Jacot-Guillarmod*, *Phytochemistry* **14**, 499 (1975).
- [2] *K. Hostettmann, G. Bellemann, R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* **56**, 3050 (1973).
- [3] *A. H. Williams*, *Chemistry & Ind.*, 1955, 120.
- [4] *T. J. Mabry, K. R. Markham & M. B. Thomas*, *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer, New York 1970.
- [5] *B. Gentili & R. M. Horowitz*, *J. org. Chemistry* **33**, 1571 (1968).
- [6] *W. Steck & S. H. Wender*, *J. Chromatogr.* **19**, 564 (1965).

160. Contribution à l'étude de la mésomérie, X¹) Simplification du calcul des éléments du déterminant séculaire par voie graphique Système formé d'un atome à quatre électrons et de n atomes à un électron chacun

par **Oscar Klement, Flaviano Rigamonti et Josef Portmann**

Institut de chimie physique de l'Université de Fribourg

(13. V. 74)

Résumé. On indique une méthode graphique simplifiant considérablement, dans le cadre de la méthode de mésomérie, le calcul des éléments du déterminant séculaire et par conséquent celui de l'énergie et de la répartition électronique. Les règles de calcul présentées sont valables pour un système formé d'un atome à quatre électrons et d'un nombre quelconque d'atomes à un électron chacun. En outre, il a été possible de réunir dans un seul ensemble les règles valables pour des systèmes d'un atome à 1, 2, 3 ou 4 électrons et de n atomes à un électron chacun.

1) IXème Commun., voir [1].

Dans la première note concernant notre tentative de simplification des calculs de la méthode de mésomérie [2], nous avons admis qu'il serait possible, dans une première phase de recherches, de simplifier les calculs des éléments du déterminant séculaire en formulant des règles simples séparément pour chaque système partiel [1–3]. Par la même occasion, nous avons émis l'espoir que, dans une deuxième phase de simplification, lorsque le nombre des résultats acquis pour des systèmes partiels sera suffisamment élevé, il sera probablement possible de trouver aussi une synthèse de quelques-unes des règles obtenues. Or, à notre grande surprise, déjà l'étude du système d'un atome trivalent et de n atomes monovalents [1] laissait constater une analogie des règles énoncées à propos de plusieurs systèmes partiels. Nous allons voir que les règles de calcul des coefficients des intégrales d'échange énoncées pour un système d'un atome bivalent respectivement trivalent et n atomes monovalents peuvent être transposées pour ainsi dire sans modifications à un système formé d'un atome tétravalent et n atomes monovalents et que, d'autre part, l'énoncé des règles de calcul des produits scalaires ne subit que de faibles modifications si l'on passe d'un atome bivalent à un atome tri- ou tétravalent.

Il nous semble nécessaire d'abord de donner quelques précisions concernant la question du calcul des produits scalaires en indiquant les raisons du choix particulier des expressions algébriques qui les concernent, tel qu'il a été proposé dans [1] et [2].

Il faut en effet savoir que les produits scalaires, en accord avec la nature de la méthode de mésomérie, ne sont déterminés qu'à un facteur de normalisation près, dont le choix est arbitraire. Ainsi les produits scalaires des superposées qui figurent aux tableaux dans [1] et [2] et au tableau de la présente note donnent avec des facteurs de normalisation particuliers, inclus dans nos règles de calcul, les valeurs numériques indiquées dans (1). Or ces produits scalaires peuvent être représentés

$$\begin{array}{cccccccccccc}
 12 & 6 & 6 & 24 & 12 & 12 & 0 & 120 & 60 & 60 & 0 & 0 \\
 6 & 12 & 0 & 12 & 24 & 0 & 12 & 60 & 120 & 0 & 60 & 0 \\
 6 & 0 & 12 & 12 & 0 & 24 & 0 & 60 & 0 & 120 & 0 & 60 \\
 & & & 0 & 12 & 0 & 24 & 0 & 60 & 0 & 120 & 0 \\
 & & & & & & & 0 & 0 & 60 & 0 & 120
 \end{array} \quad (1)$$

aussi bien par les valeurs numériques de (2) que de (1). La différence entre les deux représentations est due au choix du facteur de normalisation. Alors que dans (2),

$$\begin{array}{cccccccccccc}
 1 & 1/2 & 1/2 & 1 & 1/2 & 1/2 & 0 & 1 & 1/2 & 1/2 & 0 & 0 \\
 1/2 & 1 & 0 & 1/2 & 1 & 0 & 1/2 & 1/2 & 1 & 0 & 1/2 & 0 \\
 1/2 & 0 & 1 & 1/2 & 0 & 1 & 0 & 1/2 & 0 & 1 & 0 & 1/2 \\
 & & & 0 & 1/2 & 0 & 1 & 0 & 1/2 & 0 & 1 & 0 \\
 & & & & & & & 0 & 0 & 1/2 & 0 & 1
 \end{array} \quad (2)$$

toutes les valeurs sont rapportées à l'unité, dans (1) les facteurs de normalisation sont respectivement 12, 24 et 120. Etant donné la nature de la méthode de mésomérie, le calcul de l'énergie et de la répartition électronique peut se faire indifféremment avec (1) ou (2) sans que le résultat final soit changé. Autrement dit, l'énergie et la répartition des électrons sont *indépendantes des facteurs de normalisation*.

La situation est autre lorsqu'on cherche à formuler les règles de calcul des produits scalaires par la méthode graphique où la question du facteur de normalisation est un problème central. D'autre part, pour obtenir des règles adéquates, il est indispensable de tenir compte explicitement de la nature des atomes (atomes à 1, 2, 3 ou 4 électrons). En effet, à la lumière des produits scalaires de (2), on est tenté de croire que la nature des atomes est sans importance et qu'on peut l'ignorer dans les calculs. En réalité lorsque ces produits sont calculés par la forme classique de la méthode de mésomérie de Heitler [4], on tient compte de la nature des atomes explicitement déjà dans les opérations qui précèdent la construction du déterminant séculaire [2]. Or en supprimant dans la méthode graphique ces opérations (suppression qui correspond à notre simplification), il faut cependant tenir compte, sous une forme quelconque, de la nature des atomes. C'est ce que nous avons fait en introduisant dans les produits scalaires, à côté du facteur 2^i correspondant au nombre des îlots, un facteur caractérisant l'atome bivalent, trivalent ou tétravalent. Selon notre méthode, les produits scalaires de n atomes à un électron et d'un atome à 1, 2, 3 ou 4 électrons peuvent être représentés par les expressions (3), où i représente le nombre des îlots de la figure superposée, tandis que les facteurs 1, $3/2$, $3/2$ et $15/4$ sont les facteurs caractéristiques de l'atome à 1, 2, 3 ou 4 électrons. Ainsi dans la méthode graphique, le calcul des produits scalaires devient dépendant du facteur de normalisation; on peut même affirmer qu'un choix judicieux de ce facteur est la condition *sine qua non* d'une simplification de leur calcul.

$$\begin{aligned}
 (\varphi_1\varphi_k) &= 2^i \cdot 1 \\
 (\varphi_2\varphi_k) &= 2^i \cdot 3/2 \\
 (\varphi^3\varphi_k) &= 2^i \cdot 3/2 \\
 (\varphi_4\varphi_k) &= 2^i \cdot 15/4
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

En considérant les expressions (3), on voit que l'introduction du facteur caractéristique de l'atome polyvalent dans (1) n'est pas indispensable. En effet, en calculant les produits scalaires de (1) uniquement avec le facteur 2^i correspondant au nombre des îlots, on obtient des valeurs qui ne diffèrent de celles de (1) ou de (2) que par leur normalisation, valeurs qui, par conséquent, peuvent être utilisées pour le calcul de l'énergie et de la répartition électronique au même titre que (1) ou (2). On peut cependant se rendre compte que l'élimination du facteur caractéristique n'est plus permise pour un système de deux ou plusieurs atomes polyvalents, car le nombre des îlots ne mène pas à des résultats suffisamment différenciés. Par exemple, les produits scalaires de deux atomes bivalents et quatre atomes monovalents étudiés dans [3] sont indiqués dans (4). On constate que les valeurs 4, 8, 16 correspondant au seul

36	12	18	18	24	18	
12	48	24	24	24	0	
18	24	36	12	12	0	
18	24	12	36	12	0	
24	24	12	12	48	12	
18	0	0	0	12	36	(4)

facteur 2^1 du nombre des flots ne suffit pas pour calculer les produits scalaires (4). L'introduction de facteurs caractérisant l'atome polyvalent est donc indispensable. Pour des raisons de symétrie et pour faciliter l'extension ultérieure des formules (3) au systèmes à plusieurs atomes polyvalents, nous avons préféré introduire dès le début le facteur caractéristique des atomes polyvalents.

Une incertitude apparaît d'autre part au sujet de la forme de la valeur numérique du facteur caractéristique de l'atome tétravalent, pour lequel les représentations suivantes peuvent être envisagées

$$2^1 \cdot 15/4 \qquad 2^1 \cdot 3/2 \cdot 5/2 \qquad 2^1 \cdot (3/2)^2 \cdot 5/3 \qquad (5)$$

Selon la première forme du produit scalaire, on considère le système d'un atome tétravalent et de n atomes monovalents comme étant obtenu directement, à partir du système de $n + 4$ atomes à un électron chacun, par fusion de quatre atomes monovalents voisins sur le cercle de *Rumer* sans passer par des atomes à deux ou trois électrons. Le produit scalaire contient, à part le facteur 2^1 correspondant au nombre des flots de la superposée, un facteur caractéristique de l'atome tétravalent qui est $15/4$.

La seconde forme considère le produit scalaire d'un atome à trois électrons, c'est-à-dire $2^1 \cdot 3/2$ comme premier facteur complété par un facteur caractéristique de l'atome tétravalent $5/2$. Selon cette variante, on admet que le système d'un atome tétravalent et n atomes monovalents s'obtient à partir d'un atome à trois électrons et de $n + 1$ atomes à un électron chacun, par fusion de l'atome trivalent avec un atome monovalent voisin sur le cercle de *Rumer*.

La troisième forme du produit scalaire correspondrait au passage des atomes monovalents à un système d'un atome tétravalent et n atomes monovalents en effectuant la fusion des atomes monovalents par étapes. Dans une première étape, par la fusion de deux paires d'atomes monovalents, on obtient un système de deux atomes bivalents et n atomes monovalents. Le produit scalaire correspondant est donné selon [3] par $2^1 (3/2)^2$ où chacun des facteurs $3/2$ caractérise un atome bivalent. A partir de ce système partiel, on obtiendrait dans une deuxième étape, par la fusion des deux atomes bivalents, le système final formé d'un atome tétravalent et n atomes monovalents, opération qui introduit le dernier facteur du produit scalaire $5/3$. Dans cette variante ce dernier facteur joue le rôle de facteur caractéristique de l'atome tétravalent.

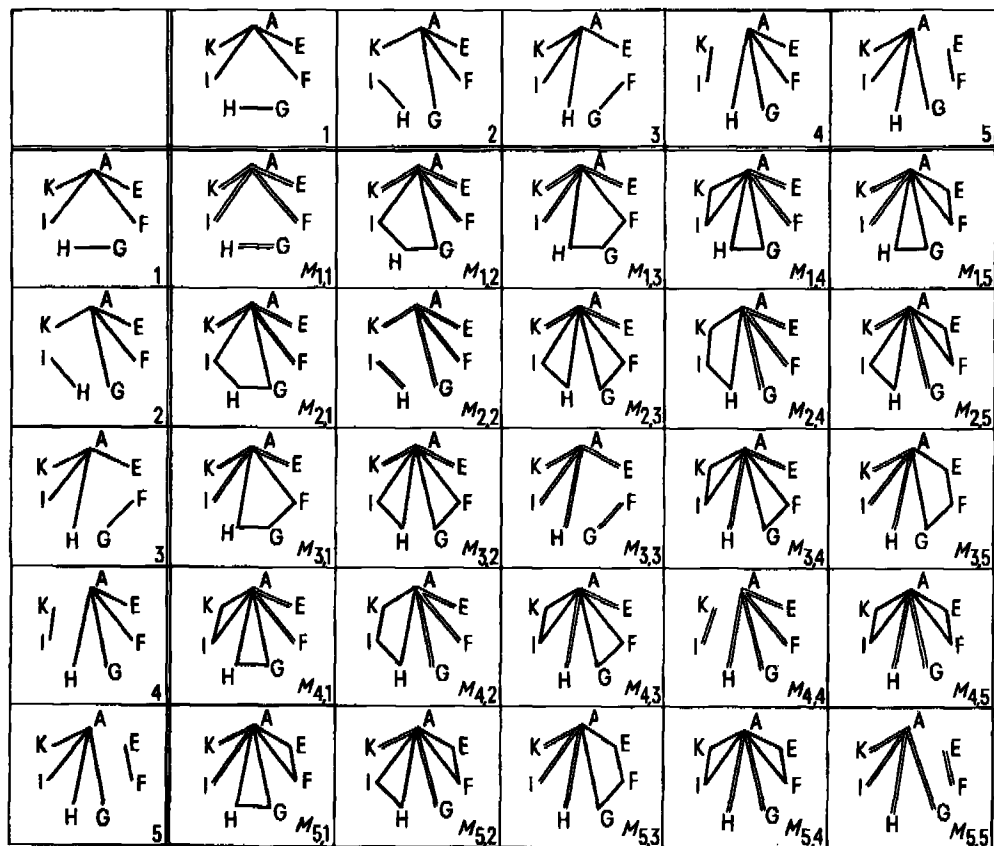
A priori, il est évidemment difficile de savoir laquelle des trois représentations(5) sera ultérieurement la plus efficace pour le calcul des produits scalaires des systèmes à plusieurs atomes tétravalents, car la structure de ces produits nous est pour le moment inconnue. Pour des raisons de symétrie et en nous appuyant sur l'expérience que nous avons acquise dans ce domaine, nous pensons qu'il est préférable de choisir dès maintenant la troisième forme du produit scalaire (5), choix qui est évidemment sans influence sur la valeur numérique réelle du produit.

Pour écarter toute équivoque concernant l'emploi de cette dernière valeur comme expression algébrique des produits scalaires, une remarque s'impose encore. En effet dans [3], qui se rapporte à un système partiel à deux atomes bivalents et n atomes monovalents, nous avons utilisé comme facteur caractéristique des deux atomes bivalents $h = 3/2 \cdot 3/2$ et $h = 3/2 \cdot 2$. Dans le cas présent, où les deux atomes bi-

valents doivent fusionner pour donner un atome tétravalent, la seconde valeur de h avec le facteur 2 est à éliminer, car elle correspond à une superposée où les deux atomes bivalents sont portés par deux flots communs. Or une fusion de deux atomes n'est possible que si les dispositions de valence qui donnent la superposée n'ont pas de traits de valence et par conséquent pas d'flots entre les deux atomes bivalents. Il s'ensuit que pour un atome tétravalent seule la première valeur de h est à considérer.

Pour le système partiel d'un atome à quatre électrons et de n atomes à un électron chacun, nous utilisons les conventions indiquées dans [2]. Notons d'autre part que, si le système d'un atome tétravalent comprend un nombre d'atomes monovalents supérieur à six, certaines superposées peuvent contenir quatre flots impairs. Dans ce cas-là le coefficient de chaque IE est nul et ces superposées ne seront pas touchées par la règle 4, qui se rapporte uniquement à des superposées formées de deux flots impairs.

Règles de calcul des produits scalaires. - Le produit scalaire des superposées formées uniquement d'flots pairs comprend trois facteurs: le premier, 2^1 , fait intervenir le nombre des flots de la figure superposée en attribuant à chaque flot la valeur 2; le second qui est égal à $(3/2)^2$ correspond à des atomes bivalents qui par fusion



Figures superposées d'un système formé d'un atome à quatre électrons et de six atomes à un électron chacun

donnent l'atome tétravalent et le troisième facteur $5/3$ est un facteur caractéristique de l'atome tétravalent. On obtient ainsi

$$(\varphi_1\varphi_k) = 2^i (3/2)^2 5/3$$

où i représente le nombre des flots et l'exposant 2 le nombre des atomes bivalents. Cette même formule reste valable pour le produit scalaire fictif.

Le produit scalaire des superposées formées d'flots impairs et celui des superposées mixtes est nul.

Règles de calcul des coefficients des IE. - *Figures superposées formées uniquement d'flots pairs.* - a) *Les deux atomes de l'IE se trouvent sur un même flot.*

Règle 1. - Le coefficient de l'IE de deux atomes de parité différente est

$$+ 1 (\varphi_1\varphi_k)$$

que l'un des deux atomes soit tétravalent ou non; si les deux atomes sont de même parité, le coefficient est

$$(- 5 \text{ ou } - 2) (\varphi_1\varphi_k)$$

suivant que l'atome tétravalent est concerné par l'IE ou non.

b) *Les deux atomes de l'IE se trouvent sur deux flots différents.*

Règle 2. - Lorsque les deux flots sont axés sur l'atome tétravalent, le coefficient de l'IE de deux atomes monovalents est

$$(0 \text{ ou } - 1) (\varphi_1\varphi_k)$$

Règle 3. - Si les deux atomes de l'IE se trouvent dans deux flots complètement séparés, le coefficient est

$$(- 2 \text{ ou } - 1/2) (\varphi_1\varphi_k)$$

suivant que l'atome tétravalent est concerné par l'IE ou non.

Figures superposées formées d'flots impairs et figures mixtes. - *Les deux atomes de l'IE se trouvent sur deux flots différents.*

Règle 4. - Si la superposée n'a que deux flots impairs, le coefficient de l'IE de deux atomes monovalents situés sur deux flots impairs différents est

$$(+ 1 \text{ ou } - 1) (\overline{\varphi_1\varphi_k})$$

A titre d'exemple nous indiquons quelques résultats de calcul des éléments $M_{i,k}$.

$$M_{1,1} = 120 [X + (AE) + (AF) - 2(AG) - 2(AH) + (AI) + (AK) - (EF) - 1/2(EG) - 1/2(EH) - (EI) - (EK) - 1/2(FG) - 1/2(FH) - (FI) - (FK) + (GH) - 1/2(GI) - 1/2(GK) - 1/2(HI) - 1/2(HK) - (IK)]$$

$$M_{1,2} = 60 [X + (AE) + (AF) + (AG) - 5(AH) + (AI) + (AK) - (EF) - (EG) + O(EH) - (EI) - (EK) - (FG) + O(FH) - (FI) - (FK) + (GH) - 2(GI) - (GK) + (HI) + O(HK) - (IK)]$$

$$M_{1,4} = \overline{60} [OX + O(AE) + O(AF) + O(AG) + O(AH) + O(AI) + O(AK) + O(EF) + O(EG) + O(EH) + O(EI) + O(EK) + O(FG) + O(FH) + O(FI) + O(FK) + O(GH) - 1(GI) + 1(GK) + 1(HI) - 1(HK) + O(IK)]$$

$$M_{3,4} = \overline{60} [OX + O(AE) + O(AF) + O(AG) + O(AH) + O(AI) + O(AK) + O(EF) + O(EG) + O(EH) + O(EI) + O(EK) + O(FG) + O(FH) + 1(FI) - 1(FK) + O(GH) - 1(GI) + 1(GK) + O(HI) + O(HK) + O(IK)]$$

A la lumière de ces indications, on constate que les règles de calcul des coefficients des IE que nous avons obtenues pour le système à un atome bivalent respectivement trivalent et n atomes monovalents peuvent être transposées sans changements au système formé d'un atome à quatre électrons, et n atomes à un électron chacun. Le seul changement qui intervient concerne certaines valeurs numériques. Alors que les valeurs numériques des règles 2 et 4 restent inchangées pour les trois systèmes partiels, un changement apparaît, lorsqu'on passe d'un atome bivalent à un atome tri- ou tétravalent, dans la règle 1 où -3 est remplacé par -4 ou -5 et dans la règle 3 où -1 est substitué par $-3/2$ ou -2 .

Remarquons que les règles de calcul graphique de *Pauling* [5] concernant un système de n atomes monovalents sont contenues dans les nôtres. Pour obtenir les valeurs de *Pauling*, il suffit en effet d'éliminer dans les règles mentionnées plus haut toutes les données se rapportant à l'atome polyvalent. Dans la règle 1 il suffit par conséquent de supprimer -5 et dans la règle 3 de supprimer -2 . Les règles 2 et 4, liées à la présence d'un atome polyvalent tombent.

Dans [2] nous avons émis l'espoir que dans une seconde phase de simplification des calculs par la méthode graphique (la première étant le traitement du problème par la décomposition en systèmes partiels du type [1] [2] ou [3]), il serait possible de simplifier davantage certaines règles obtenues pour des systèmes partiels. Or, en comparant les résultats actuels du calcul des coefficients des IE avec ceux obtenus respectivement pour un atome à un, à deux ou à trois électrons et n atomes monovalents (avec la condition que le nombre total des électrons dans les quatre cas soit un nombre pair), on constate, non seulement une analogie très marquée, mais, fait remarquable, une identité complète de la structure des règles correspondant aux quatre ensembles. On peut par conséquent réunir les règles des trois systèmes partiels et celles de *Pauling* dans la forme ci-dessous en désignant par n_A le nombre des électrons 1, 2, 3 ou 4 d'un premier atome A du système.

Règles de calcul des coefficients des IE des systèmes formés d'un premier atome A à n_A électrons et de n atomes à un électron chacun. – *Figures superposées formées uniquement d'îlots pairs.* – Les deux atomes de l'IE se trouvent sur un même îlot.

Règle 1. – Le coefficient de l'IE de deux atomes est

$$(+1 \text{ ou } -(n_A + 1)) (\varphi_1 \varphi_k)$$

Les deux atomes de l'IE se trouvent sur deux îlots différents

Règle 2. – Lorsque les deux îlots sont axés sur l'atome A, le coefficient de deux atomes monovalents est

$$(0 \text{ ou } -1) (\varphi_1 \varphi_k)$$

Règle 3. – Si les deux atomes de l'IE se trouvent dans deux îlots complètement séparés, le coefficient est

$$- n_A/2 (\varphi_1 \varphi_k)$$

Figures superposées formées d'îlots impairs et figures mixtes. – Les deux atomes de l'IE se trouvent sur deux îlots différents.

Règle 4. – Si la superposée n'a que deux îlots impairs, le coefficient de l'IE de deux atomes monovalents situés sur des îlots impairs différents est

$$(+1 \text{ ou } -1) (\varphi_1 \varphi_k)$$

Rappelons qu'en formulant les règles de calcul des coefficients des IE, nous indiquons, partout où il est possible, deux valeurs. Sauf indication contraire, la première correspond à deux atomes de parité différente, et la seconde, à des atomes de même parité. Si les deux atomes de l'IE sont monovalents, on utilisera $n_A = 1$, et si l'un des atomes est polyvalent, on utilise $n_A = 2, 3$ ou 4 suivant le nombre d'électrons de l'atome polyvalent.

Pour le développement de la méthode graphique ce résultat est évidemment remarquable. Bien qu'il soit impossible de prévoir avec certitude le comportement des systèmes à plusieurs atomes polyvalents, on peut malgré tout s'attendre à ce qu'une généralisation semblable se présente aussi pour les systèmes plus compliqués.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] O. Klement & J. L. Fauchère, *Helv.* **53**, 2234 (1970).
 [2] O. Klement & J. Portmann, *Helv.* **53**, 356 (1970).
 [3] O. Klement & J. Portmann, *Helv.* **53**, 658 (1970).
 [4] W. Heiller, «Hdb. der Radiologie», Bd. VI/2, 2. Aufl., (1934); O. Klement, *Bull. Soc. frib. Sc. nat.* **54**, 37 (1964).
 [5] L. Pauling, *J. chem. Physics* **1**, 280 (1933).

161. 2,3,5,6-Tetramethylidene-Bicyclo[2.2.1]Heptane

(Preliminary Communication¹⁾)

by André Florey and Pierre Vogel

Institut de chimie organique de l'Université,
 2, rue de la Barre, CH-1005 Lausanne, Switzerland

(11. VI. 75)

Summary. Preparation of the title compound **1** is described. An important transannular effect between the two unconjugated *s-cis*-butadiene chromophores is observed by comparison of the UV. spectra of the tetramethylidenenorbornane **1** and the dimethylidenenorbornane **3**. The differences observed between the UV. spectra of 2,3,5,6-tetramethylidene-7-oxanorbornane **2** and **1** are also discussed briefly.

'Through space' and 'through bond' interactions have been found to affect spectroscopic and chemical properties of molecules containing non-conjugated chromophores in a rigid conformation [1]. Difficulties arise when analysing the UV. absorption spectra of unconjugated dienes where $\sigma \rightarrow \pi^*$ bands can overlap $\pi \rightarrow \pi^*$ bands [2]. Those difficulties can be avoided in practice when studying the interaction between butadiene chromophores whose separate $V \leftarrow N$ transition energies ($\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$) are usually much smaller than the other $\sigma \rightarrow \pi^*$ transition energies. Recently, we prepared the 2,3,5,6-tetramethylidene-7-oxanorbornane (**2**) whose UV. absorption spectrum indicated an important transannular effect between the two unconjugated *s-cis*-butadiene [3]. In order to test the importance of the σ -skeleton hyperconjugation with the π -system ('through bond' interaction) and of an eventual perturbation due to the oxygen n-orbitals, the comparison of ether **2** with the cor-

1) A full paper will appear later in this journal.