

bimolekularen Zwischenschicht kann röntgenographisch am Schichtabstand genau gemessen werden. Veränderungen in der Länge der Alkylkette können daher direkt erkannt werden.

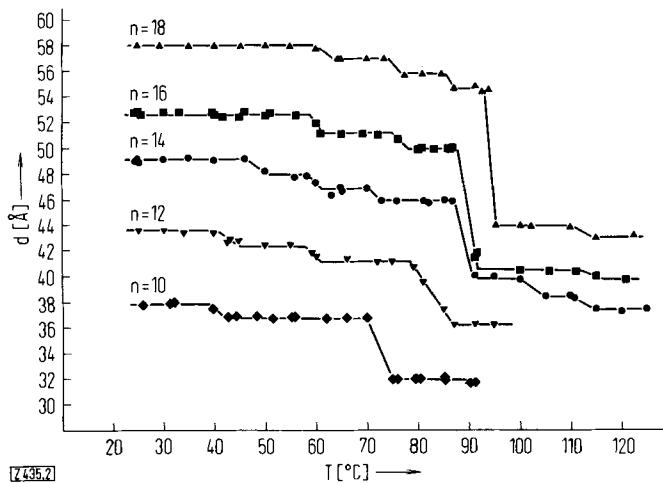


Abb. 2. Änderung des Schichtabstandes d der n -Alkanol-Komplexe der n -Alkylammonium-Beidellite mit der Temperatur. (n = Zahl der C-Atome in der Alkylkette des Alkanol-Moleküls sowie des Alkylammonium-Ions.)

Mit steigender Temperatur erniedrigt sich der Schichtabstand der Alkanol-Komplexe in deutlichen Stufen von 1.1–1.3 Å. Abbildung 2 zeigt als Beispiel die Schichtabstände der n -Alkanol-Komplexe der n -Alkylammonium-Beidellite. Die Alkylketten des Alkanols und Alkylammonium-Ions sind jeweils gleich lang. Die Änderungen sind dem Betrage nach reproduzierbar und reversibel. Hinsichtlich der Temperatur werden oft Hystereserscheinungen beobachtet. Die Höhe der Stufen entspricht genau dem Wert, den man für die Verkürzung der Alkylketten durch den Einbau von Kinken berechnet.

Man kann aus den Ergebnissen folgern, daß mit steigender Temperatur einfache („,2gl“-)Kinken in die Alkylketten eingebaut werden. Die Zahl der Kinken scheint jedoch einen oberen Grenzwert zu haben; wird dieser überschritten, klappt die Struktur in eine „Hochtemperaturform“ um, wobei sich der Schichtabstand sehr stark erniedrigt. Man muß annehmen, daß sich an der Sprungtemperatur einfache Kinken in Kinken höherer Ordnung („Jogs“) umlagern. Mit weiter steigender Temperatur treten auch in den Kurven der Hochtemperaturform noch kleine Stufen auf.

Die beschriebenen Messungen zeigen, daß man auch in bimolekularen Filmen langkettiger Alkylverbindungen Kinkenbildungen und Kinkenumlagerungen diskutieren muß^[7].

Eingegangen am 8. April 1971 [Z 435]

[1] W. Pechhold u. S. Blasenbrey, Kolloid-Z. Z. Polymere 216/17, 235 (1967); 241, 955 (1970).

[2] H. Hässler u. H. J. Bauer, Kolloid-Z. Z. Polymere 230, 194 (1969).

[3] W. Pechhold, Kolloid-Z. Z. Polymere 228, 1 (1968).

[4] K. H. Illers, Kolloid-Z. Z. Polymere 231, 622 (1969).

[5] R. Hosemann, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 74, 755 (1970).

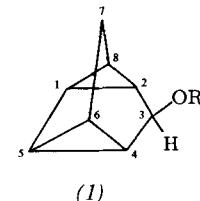
[6] G. Lagaly u. Armin Weiss, Kolloid-Z. Z. Polymere 216/17, 356 (1967); 237, 266, 364 (1970); 238, 485 (1970); 243, 48 (1971).

[7] G. Lagaly u. Armin Weiss, Kolloid-Z. Z. Polymere, im Druck.

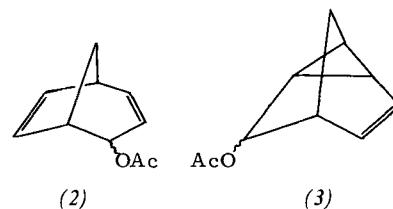
Energieprofil der Acetolyse von *exo*-Tetracyclo-[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]oct-3-yl-*p*-nitrobenzoat über C_8H_9 -Kationen^[**]

Von Wolfgang Lotsch und Andrew S. Kende^[*]

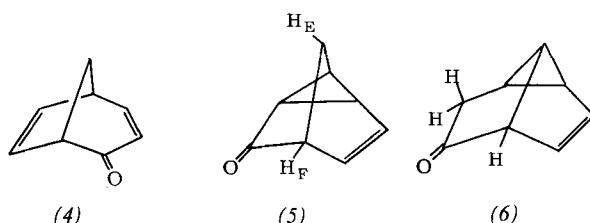
Untersuchungen über die Äquilibrierung und Deuterium-Markierung tautomerer C_8H_9 -Kationen, die sich vom *exo*-Tetracyclo-[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]oct-3-yl-*p*-nitrobenzoat (1), $R = p$ -Nitrobenzoyl^[11], ableiten, gestatten die Konstruktion eines Energieprofils, das die bei der Äquilibrierung auftretenden Kohlenstoffgerüste miteinander verknüpft.



Die Acetolyse von reinem (1) in Eisessig mit einem Äquivalent Natriumacetat ergab nach 5.5 Std. Kochen unter Rückfluß mit 93% Ausbeute ein Acetatgemisch, das durch Vakuumdestillation bei 35°C gereinigt wurde. Die präparative Gaschromatographie^[22] des Destillates lieferte 60% eines Epimerengemisches von bicyclischem Acetat (2), 37% epimeres tricyclisches Acetat (3) und ca. 3% eines nicht identifizierten Nebenproduktes, das mit *exo*- oder *endo*-(1), $R = \text{Acetyl}$ (Nachweisbarkeitsgrenze ca. 0.1%), nicht identisch war.



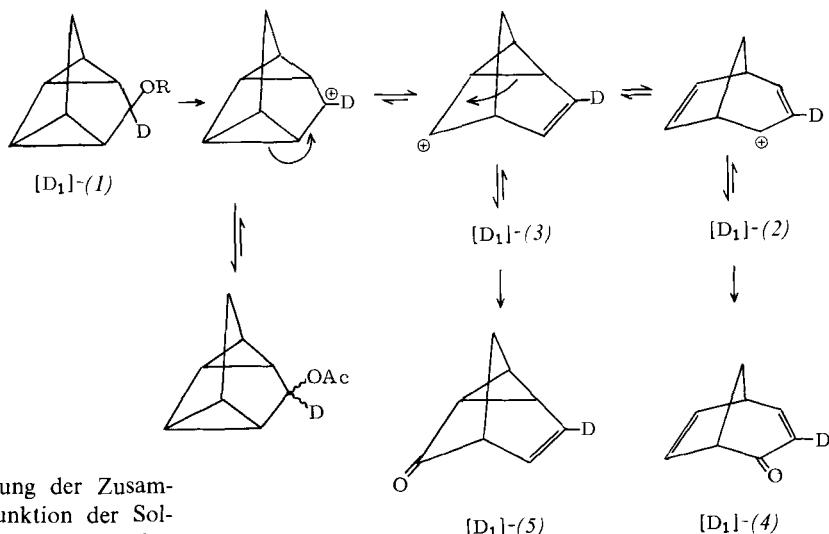
Das Epimerengemisch (2) (69% *exo* und 31% *endo*)^[3] wurde verseift und durch Chromtrioxid/Pyridin in Methylenchlorid^[4] zu einem ungesättigten Keton (4) mit der Ketonbande im IR-Spektrum bei 1690 cm^{-1} (CCl_4) und dem Molekülion im Massenspektrum bei $m/e = 120$ oxidiert. Die Struktur (4) wurde weiterhin durch IR- und NMR-Vergleich mit authentischem Bicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-on^[5] gesichert. Ähnlich wurden die tricyclischen Acetate (3) (59% *exo* und 41% *endo*)^[6] zu einem Keton (5) mit der Ketonbande bei 1740 cm^{-1} (CCl_4) und dem Molekülion bei $m/e = 120$ oxidiert. Dieses Keton wurde durch Spinenkopplung bei 90 MHz, die deutlich die



[*] Dr. W. Lotsch und Prof. Dr. A. S. Kende
University of Rochester, Department of Chemistry
Rochester, New York 14627 (USA)

[**] A. S. K. dankt dem Petroleum Research Fund (verwaltet von der American Chemical Society) für teilweise Unterstützung dieser Arbeit. W. L. ist dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Gewährung eines Stipendiums zu Dank verpflichtet.

vicinale Kopplung ($J=6$ Hz) zwischen dem Brückenkopfproton, H_F , und einem der Brückenprotonen, H_E , demonstriert, von seinem Isomer (6) unterschieden.



Die gaschromatographische Untersuchung der Zusammensetzung der Acetatgemische als Funktion der Solvolysedauer zeigte, daß bei kinetisch gesteuerter Reaktion die nicht umlagerten Acetate, *exo*-(1), $R=Ac$, und *endo*-(1), $R=Ac$ ^[7], die Acetolyseprodukte sind. Als Folge einer sekundären Äquilibrierung nimmt dann der Prozentsatz an tricyclischen Acetaten (3) und schließlich bicyclischen Acetaten (2) allmählich zu. Die 5.5-Std.-Mischung kann als Gleichgewichtsgemisch angesehen werden. Sie läßt sich auch einstellen, wenn man *exo*-(1), $R=Ac$, als Ausgangsmaterial verwendet (Tabelle 1).

Tabelle 1. Zusammensetzung der Acetate aus *exo*-(1), $R=p$ -Nitrobenzoyl, oder *exo*-(1), $R=Ac$

Ausgangsverbindung	Reaktionsdauer (Std.)	<i>exo</i> -(1), $R=Ac$ (%)	<i>endo</i> -(1), $R=Ac$ (%)	(2) (%)	(3) (%)
<i>exo</i> -(1), $R=p$ -Nitrobenzoyl	0.17	30	46	13	11
	1.00	9	16	43	32
	2.00	4	4	54	38
<i>exo</i> -(1), $R=Ac$	1.00	15	15	39	31
	2.00	5	5	53	37

Der Mechanismus der Bildung von (3) und (2) aus (1) wird bestätigt durch das Verhalten von deuteriertem *exo*-(1), $R=p$ -Nitrobenzoyl^[8], bei der solvolytischen Umlagerung. Die beschriebene Isolierungs- und Oxidationssequenz überführt die Verbindung in die Ketone [D₁]-5) und [D₁]-4), die spezifisch deuteriert sind (Abb. 1).

Diese Daten sprechen für eine schrittweise, stereospezifische Öffnung erst eines, dann des zweiten Cyclopropanringes, so daß schließlich das Allylkation des bicyclischen Systems

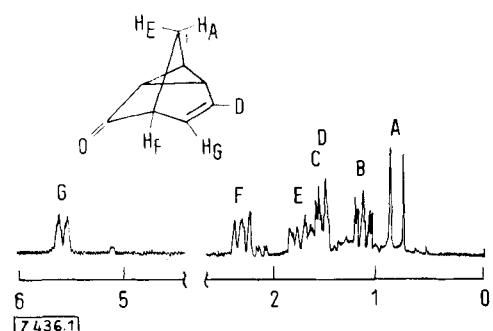


Abb. 1. 90-MHz-NMR-Spektrum von [D₁]-5) in Deuteriobenzol (Tetramethylsilan als innerer Standard).

entsteht^[9]. Außerdem schließt die Verteilung der Deuteriumatome eine Entartung durch Äquilibrierung der C₃-, C₁- und C₂-Brücken im bicyclischen Kation aus, obwohl

einfache 1,2-Verschiebungen eine solche Entartung herbeiführen könnten.

Mit unseren Ergebnissen und den kinetischen Daten von *Diaz*, *Sakai* und *Winstein*^[7] läßt sich ein ungefähres Energiediagramm für die beobachteten Isomerisierungen konstruieren (Abb. 2). Der Einfachheit halber werden nur die Solvolysergebnisse der *exo*-*p*-Nitrobenzoate berücksichtigt (ausgezogene Linien); die Isomerisierungsschritte sind durch die gestrichelten Linien dargestellt. Zur Berechnung des Diagrammes wurde ein typischer^[10] Frequenzfaktor A von 10^{11} sec^{-1} für Solvolysreaktionen, ein Energieminimum von ca. 5 kcal/mol für jedes Kation relativ zum Solvolysübergangszustand und eine Gleichgewichtskonzentration an *exo*-(1), $R=Ac$, von 0.01% angenommen. Alle diese Daten entsprechen einer Äquilibrierung über mindestens drei Carboniumionen. Es besteht kein Hinweis

[1] Diese Verbindung, $F_p=132.5$ bis 133°C , wurde synthetisiert durch Behandlung des reinen *exo*-Alkoholes [N. A. LeBel u. R. W. Liesemer, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4301 (1965)] mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin.

[2] Die gaschromatographische Trennung führten wir bei 103°C auf einer SE-30-Säule (Länge: 135 cm, Durchmesser: 0.6 cm) aus.

[3] Das Isomerenverhältnis wurde bestimmt durch Integration des Protons bei $\delta=3.75$ ppm (*exo*-Alkohol—CHOH) gegen das Proton bei $\delta=4.18$ ppm (*endo*-Alkohol—CHOH).

[4] R. Racilffe u. R. Rodehorst, J. Org. Chem. 35, 400 (1970).

[5] Von R. G. Eilerman in diesem Laboratorium nach P. K. Freeman u. D. G. Kuper, Chem. Ind. (London) 1965, 424, hergestellt.

[6] Das Isomerenverhältnis wurde bestimmt durch Integration des Protons bei $\delta=4.25$ ppm (*exo*-Alkohol—CHOH) gegen das Proton bei $\delta=4.85$ ppm (*endo*-Alkohol—CHOH). Professor J. M. Nicholson (Howard University, Washington, D. C., USA) danken wir für die Mitteilung unveröffentlichter NMR-Daten aus dieser Serie.

[7] Unsere Ergebnisse sind somit in Übereinstimmung mit der kürzlich berichteten Bildung von 99% nicht umgelagerter Alkohole (33% *exo*, 64% *endo*) aus (1) in wäßrigem Aceton in einer kinetisch gesteuerten Reaktion: A. F. Diaz, M. Sakai u. S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7477 (1970).

[8] Dieser deuterierte Ester wurde dargestellt durch Reduktion des tetracyclischen Ketons mit LiAlD₄ und anschließende Veresterung [1]. NMR-Spektrum und C₆H-Analyse stimmten mit der geforderten Struktur überein.

[9] Vgl. die Umlagerung des verwandten Tetracycloheptyl-Systems: P. R. Story u. S. R. Fahrenholz, J. Amer. Chem. Soc. 88, 374 (1966).

[10] Diese Werte wurden extrapoliert aus Werten in R. C. Fort, Jr. u. P. von R. Schleyer, Advan. Alicyclic Chem. 1, 284 (1966).

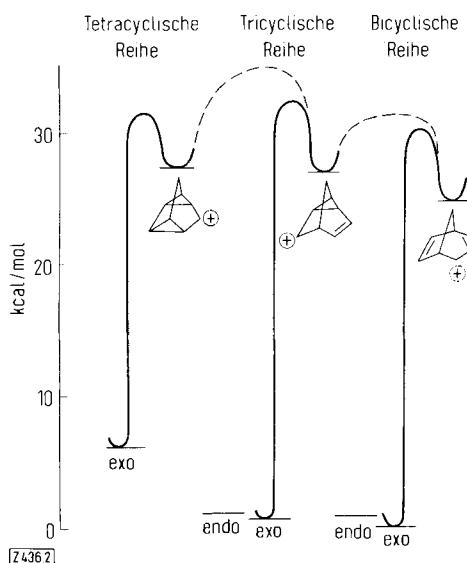


Abb. 2. Änderung der freien Enthalpie entlang der die tetracyclischen, tricyclischen und bicyclischen *p*-Nitrobenzoate mit den entsprechenden Solvolysen-Carboniumionen verbindenden Reaktionskoordinate.

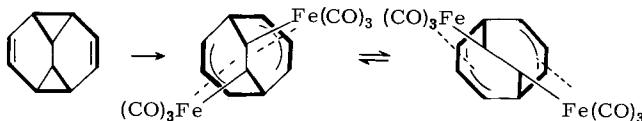
auf ein gemeinsames Zwischenprodukt mit der Struktur eines Bishomocyclopentadienyl-Kations.

Eingegangen am 2. April 1971 [Z 436]

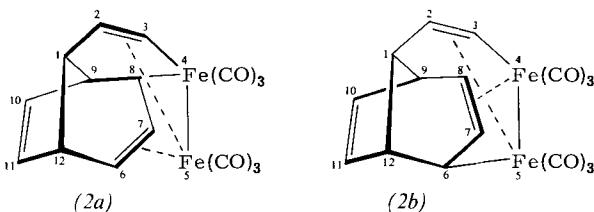
Diferratricyclododecatrien – ein Eisenheterocyclus mit rascher, degenerierter Valenzisomerisierung^[1]

Von Rudolf Aumann^[*]

Vor kurzem beschrieben wir die autogene intramolekulare Umlagerung $(1a) \rightleftharpoons (1b)$ des Diferratricyclododecatriens^[2].



Wir berichten nunmehr von einer raschen, degenerierten Valenzisomerisierung des mit (1) isomeren Eisenheterocyclus $C_{10}H_{10}Fe_2(CO)_6$ (2), $F_p = 89^\circ C$. 4,4,4,5,5,5-Hexacarbonyl-4,5-diferratricyclo[7.3.0.0^{6,12}]dodeca-2,7,10-trien (2) entsteht mit 10% Ausbeute bei der Einwirkung von $Fe_2(CO)_9$ auf Bullvalen^[3,4]. Seine Zusammensetzung ergibt sich aus dem Massenspektrum und der Elementaranalyse.

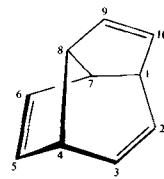


Das CH-Gerüst von (2) wurde durch NMR-Analyse anhand des beobachteten Kopplungsmusters bestimmt. Die Geometrie des nicht komplexierten Molekülteils unter-

scheidet sich nur wenig von der des Tricyclo[5.3.0.0^{4,8}]deca-3,7,9-triens (3)^[5], wie ein Vergleich der NMR-Kopplungskonstanten von (2) und (3) zeigt:

$$(2) : J^{9,10} = 2.5 \quad J^{10,11} = 5.9 \quad J^{11,12} = 2.5 \text{ Hz}$$

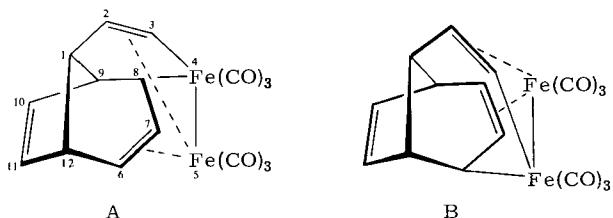
$$(3)^{[5]} : J^{6,7} = 2.0 \quad J^{5,6} = 5.9 \quad J^{4,5} = 3.0 \text{ Hz}$$



Charakteristisch für das CH-Gerüst von (2) sind die beobachteten Fernkopplungen $J^{7,9} \approx J^{7,12} \approx 1.3$; $J^{1,6} \approx J^{1,8} \approx 1.5$; $J^{6,8} = 2.0$; $J^{1,10} = J^{1,11} = 0 \text{ Hz}$ ^[6]. $J^{13}C^3-H^3 = 155 \text{ Hz}$ weist auf eine sp^2 -Hybridisierung von C-3. Die Vicinal-kopplung $J^{2,3} = 9.5 \text{ Hz}$ ist mit der Annahme einer spannungsfreien, komplexierten Doppelbindung zwischen C-2 und C-3 vereinbar^[7].

Das Mößbauerspektrum^[8] von (2) zeigt für beide Eisenatome unterschiedliche s-Elektronendichten am Kernort ($IS_{FeA} = 0.13_0 \pm 0.01$; $IS_{FeB} = 0.24_6 \pm 0.01 \text{ mm/s}$) und unterschiedliche Feldgradienten ($QS_{FeA} = 0.90 \pm 0.01$; $QS_{FeB} = 1.14 \pm 0.01 \text{ mm/s}$).

Da das IR-Spektrum ohne Hinweis auf Brücken-carbonylgruppen ist, schlagen wir für (2) die Strukturen (2a) und



(2b) vor. Schreibweise (2a) wird aufgrund der Mößbauer-Messungen bevorzugt. Es sei jedoch betont, daß (2a) und (2b) Näherungen im Sinne der Valenzbindungsschreibweise sind. Sowohl (2a) als auch (2b) haben Pendants in

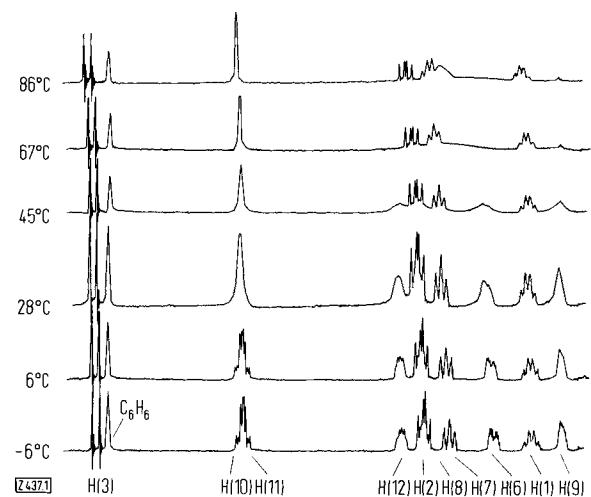


Abb. 1. Dynamische NMR-Spektren von (2) (10-proc. Lösung in C_6D_6 , 100 MHz).

Ferracyclopentadien- und Ferracyclohexadien-Komplexen, in denen durch Röntgenstrukturanalysen vergleichbare Bindungsverhältnisse nachgewiesen wurden^[9].

[*] Dr. R. Aumann
Organisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orleans-Ring 23