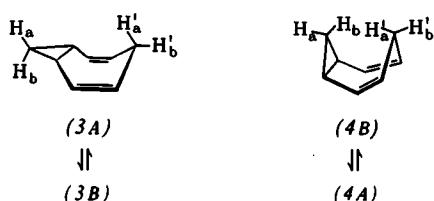
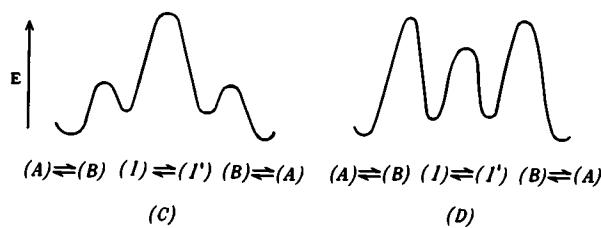


gen (3A) bzw. (4B) treffen, je nachdem, ob man für den Grundzustand von (1) die Konformation (A) oder (B) annimmt:



Doppelresonanz-Experimente^[7] ergaben andererseits das Austausch-Schema $H_a \rightleftharpoons H'_a$ und $H_b \rightleftharpoons H'_b$, d. h. $AB \rightleftharpoons A'B'$, das mit diesen Zuordnungen nur vereinbar ist, wenn der Valenztautomerie ein Konformationswechsel in die jeweils alternative Konformation [(3A) \rightarrow (3B) bzw. (4B) \rightarrow (4A)] vorausgeht und folgt. Der Übergangszustand für die Umlagerung (1) \rightleftharpoons (1') besitzt nämlich entweder C_{2h} - oder C_{2v} -Symmetrie – je nachdem, ob er sich von (A) (transoid) oder (B) (cisoid) ableitet, und dieser Symmetrie muß auch der Protonenaustausch gehorchen. Da nach Ergebnissen der Photoelektronen-Spektroskopie (1) im Grundzustand in der Konformation (A) vorliegt^[8], verläuft die Umlagerung über den cisoiden Übergangszustand^[1, 9].

Für die vom Konformationswechsel (A) \rightleftharpoons (B) begleitete Reaktion (1) \rightleftharpoons (1') können die Energieprofile (C) oder (D) diskutiert werden. Berücksichtigt man die Energiebarrieren für die Valenztautomerien im Dihydrobullvalen



(5) (12.6 kcal/mol^[10]) und im Barbaralan (6) (8.6 kcal/mol^[11]) sowie für die Ringinversion im 1,3,5-Cyclohepta-



trien (6 kcal/mol^[12]), so muß man (C) den Vorzug geben. Der Energieunterschied zwischen den Konformationen (A) und (B) beträgt somit maximal 3 kcal/mol.

Eingegangen am 10. Januar 1972 [Z 592]

[1] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963); Angew. Chem. 75, 27 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 (1963).

[2] L. Birladeanu, D. L. Harris u. S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6387 (1970).

[3] W. Grimme u. W. v. E. Doering, noch unveröffentlicht.

[4] J. C. Barborak, S. Chari u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5275 (1971).

[5] C. J. Cresswell u. R. K. Harris, J. Magn. Res. 4, 99 (1971). Wir danken den Herren Dr. R. K. Harris und M. Kinns für die Überlassung einer Programmliste.

[6] Die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenzen wurde unterhalb des Koaleszenzpunktes bestimmt.

[7] S. Forsén u. R. A. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 2892 (1963).

[8] P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung u. G. Schröder, Helv. Chim. Acta 53, 1645 (1970).

[9] Ähnliche Interpretationen enthält auch [2] – jedoch zeigt die genauere Betrachtung, daß die dort vorgelegten experimentellen Daten für eine befriedigende Klärung der Frage, welche Konformation der Übergangszustand der Valenztautomerie (1) \rightleftharpoons (1') besitzt, nicht ausreichend sind.

[10] G. Schröder, J. F. M. Oth u. R. Merenyi, Angew. Chem. 77, 774 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 752 (1965).

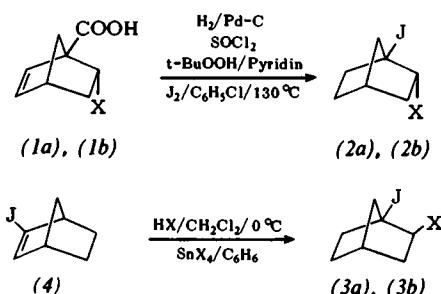
[11] W. v. E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones, Jr., G. Klumpp, R. M. Rubin u. M. Saunders, Tetrahedron 23, 3943 (1967).

[12] a) F. A. L. Anet, J. Amer. Chem. Soc. 86, 458 (1964); b) F. R. Jensen u. L. A. Smith, ibid. 86, 956 (1964).

Existiert 1-Norbornen?

Von Reinhart Keese und Ernst-Peter Krebs^[*]

Wir hatten berichtet, daß 1,2-exo-Dihalogennorbornane durch Butyllithium bisdehalogeniert werden und in Gegenwart von Furan die beiden Diastereomeren (6) und (7) ergeben. Das konstante Produktverhältnis schien uns ein Indiz für das intermediäre Auftreten von 1-Norbornen zu sein^[1]. Jetzt haben wir triftige Gründe für die Annahme, daß 1-Norbornen tatsächlich bei der Bisdehalogenierung von 1,2-Dihalogennorbornanen auftritt. Wir gingen von den diastereomeren Dihalogeniden (2a)/(3a) und (2b)/(3b) aus, die gemäß Schema 1 oder wie früher beschrieben^[1] hergestellt wurden^[2].



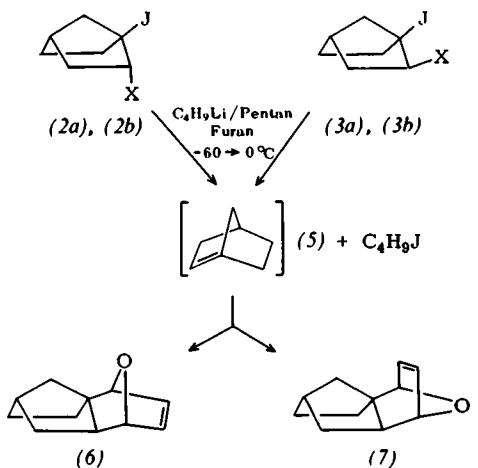
Schema 1. a, X = Br; b, X = Cl

Cyclopentadienkarbonsäure-methylester reagiert mit Vinylbromid bzw. Vinylchlorid im Autoklaven bei 170°C zu einem Gemisch von Cycloadditionsprodukten, aus dem reine 6-endo-Brom- bzw. 6-endo-Chlor-bicyclo[2.2.1]hept-2-en-1-carbonsäure (1a) bzw. (1b)^[3a, 3b], isoliert werden kann. (Die endo-Konfiguration geht aus dem NMR-Spektrum hervor.) Nach Schema 1 wurden daraus 1-Jod-2-endo-bromnorbornan (2a) und 1-Jod-2-endo-chlornorbornan (2b)^[3b] erhalten. 1-Jod-2-exo-bromnorbornan^[1] (3a) und 1-Jod-2-exo-chlornorbornan (3b) stellen wir nach Schema 1 aus 2-Jod-2-norbornen (4)^[4] dar.

Die durch Butyllithium induzierte Bisdehalogenierung der Diastereomerenpaare (2a)/(3a) und (2b)/(3b) liefert in Gegenwart von Furan die Afsangprodukte (6) und (7) in konstantem Verhältnis. Das gleiche Adduktverhältnis fanden wir auch bei der Reaktion von (2a) und (3b) mit Natriumamalgam in einem Gemisch aus Furan und Tetrahydrofuran (vgl. Schema 2 und Tabelle 1).

Allgemein ist ein auf einer Afsangreaktion beruhender Nachweis eines metastabilen Zwischenproduktes nur unter

[*] Dr. R. Keese und E.-P. Krebs, Dipl.-Natw. ETH
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule
CH-8006 Zürich (Schweiz), Universitätsstraße 6



Schema 2. a, X = Br; b, X = Cl

den folgenden Bedingungen schlüssig: Zum einen muß sich in den Absangprodukten das Strukturelement des metastabilen Zwischenproduktes eindeutig nachweisen lassen. Zum andern müssen die Absangreaktionen unter Konkurrenzbedingungen ein konstantes Produktverhältnis ergeben, das außerdem von der Art der Ausgangsverbindungen unabhängig sein muß^[5].

Eine Absangreaktion ist auch dann als kompetitiv zu betrachten, wenn das Absangreagens zwei *diastereomere* Produkte liefert. Ein konstantes Produktverhältnis läßt aber in diesem Fall Rückschlüsse erst dann zu, wenn sich auch die Ausgangsverbindungen – zumindest in ihrer Konfiguration – unterscheiden.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist diese Forderung erfüllt: Das Verhältnis der diastereomeren Furanaddukte (6) und (7) ist unabhängig von der Konfiguration der 1,2-Dihalogenobornane (2a)/(3a) und (2b)/(3b).

Tabelle 1. Ergebnisse der Absangreaktionen nach Schema 2.

Verb.	R—Li	Umsatz [%]	Furanaddukte	
			Ausb. (6) + (7) [%]	(6) : (7) [a]
(2a)	n-Butyl	91	60	23:77
	tert.-Butyl	66	33	24:76
(3a)	tert.-Butyl	100	47	21:79
	n-Butyl	56	9	20:80
(2b)	tert.-Butyl	87	9	21:79
	sec.-Butyl	83	9	25:75
	n-Butyl	78	43	23:77
(3b)	tert.-Butyl	100	30	22:78
	sec.-Butyl	100	17	20:80
	Na/Hg	75	16 [b]	20:80
(2a)	Na/Hg	60	3.5 [c]	25:75
	Na/Hg	100	5 [b]	25:75

[a] Flächenverhältnis bei der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie.

[b] Bei -65°C.

[c] Bei +25°C.

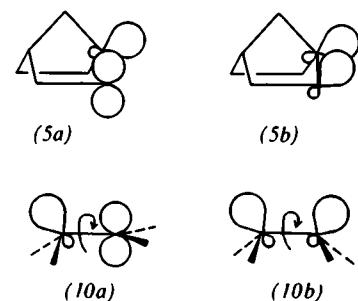
Bei der Bishalogenierung muß zusätzlich gesichert werden, daß durch Lithium-Halogen-Austausch aus (2a) und (2b) bzw. (3a) und (3b) ausschließlich Zwischenprodukte vom Typ (8) bzw. (9) entstehen. Dann wird nämlich die folgende Eliminierung des Lithiumhalogenids von der *exo*- bzw. *endo*-Konfiguration abhängig und dadurch die Struktur des gemeinsamen Zwischenproduktes erhärtet.

Die folgenden experimentellen Tatsachen sprechen für einen ausschließlichen Lithium-Jod-Austausch:

1. Sowohl 2-*exo*- als auch 2-*endo*-Bromnorbornan waren in Furan unter den Bedingungen der Bisdehalogenierung gegenüber tert.-Butyllithium stabil.
2. 2-*exo*- und 2-*endo*-Chlornorbornan ließen sich nach Behandlung mit sec.-Butyllithium unter analogen Bedingungen unverändert wiedergewinnen.
3. Bei der Dehalogenierung von (2a) mit tert.-Butyllithium wurde 2-*endo*-Bromnorbornan isoliert, als die Reaktion nach kurzer Zeit durch Zugabe von Methanol beendet wurde.
4. Bei allen beschriebenen Eliminierungsreaktionen wurde Butyljodid massenspektrometrisch nachgewiesen. Außerdem wurde in den meisten Fällen n-, sec.- oder tert.-Butyljodid, entsprechend dem eingesetzten Isomeren des Butyllithiums, gaschromatographisch isoliert und durch sein NMR-Spektrum oder durch IR-Vergleich identifiziert.
5. In Furan reagiert tert.-Butylbromid unter den Bedingungen der Bisdehalogenierung nur zu einem geringen Ausmaß mit entwässertem Lithiumjodid; sec.-Butylbromid ist in Furan gegenüber Lithiumjodid selbst bei Raumtemperatur inert.

Die Gesamtheit der experimentellen Resultate begründet unsere Ansicht, daß bei diesen Reaktionen 1-Norbornen als diskretes Zwischenprodukt auftritt.

Unsere Informationen über die Natur dieser Doppelbindung sind noch gering. Wir nehmen an, daß die Doppelbindung durch die Kombination eines sp^x -Hybridorbitals ($x \approx 3$) am Brückenkopf mit einem benachbarten p- bzw. sp^x -Hybridorbital – (5a) bzw. (5b) – beschrieben werden kann (vgl. Schema 3).



Schema 3.

Orientierende Rechnungen nach der erweiterten Hückelmethode an Äthylen, das an einem (10a) oder beiden (10b) Kohlenstoffzentren sp^3 -hybridisiert ist, zeigen bei einer Verdrillung und unter der Annahme vernünftiger Torsionswinkel folgendes^[6]:

Geht man von einem Singulett-Grundzustand aus, so ist (10a) unter Einschluß aller σ -Bindungen stabiler als (10b); die π -Bindungsordnung geht auf die Hälfte derjenigen einer ungespannten Doppelbindung zurück. Unabhängig vom Torsionswinkel ergibt sich im π -System von

(10a) ein Ladungsüberschuß am sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff. Vergleicht man die Energiedifferenz zwischen dem obersten besetzten und dem untersten unbesetzten Molekülorbital in (10a) mit derjenigen von unverdrillitem, planarem Äthylen, so ist die Elektronenanregungsenergie in (10a) um mehr als die Hälfte kleiner als in Äthylen; demnach wäre für (10a) ein Absorptionsmaximum oberhalb 300 nm zu erwarten. Diese Energiedifferenz liegt allerdings in einer Größenordnung, die bei der erweiterten Hückelmethode als Hinweis auf einen Triplett-Grundzustand angenommen wird^[7,8]. Wir sind damit beschäftigt, diese Fragenkomplexe experimentell weiter zu klären.

Eingegangen am 11. Februar 1972 [Z 612]

[1] R. Keese u. E.-P. Krebs, *Angew. Chem.* 83, 254 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 262 (1971).

[2] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Analysendaten.

[3] Unter Mitarbeit von a) F. Marti, Diplomarbeit ETH 1970, und b) H. Hauser, Diplomarbeit ETH 1970/1971.

[4] Diese Verbindung (4) entsteht als Nebenprodukt bei der Herstellung von 2,2-Dijodnorbornan aus Norcampher-hydrazen [1].

[5] Siehe dazu R. Huisgen, *Angew. Chem.* 82, 783 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 751 (1970).

[6] R. Keese u. E.-P. Krebs, unveröffentlicht.

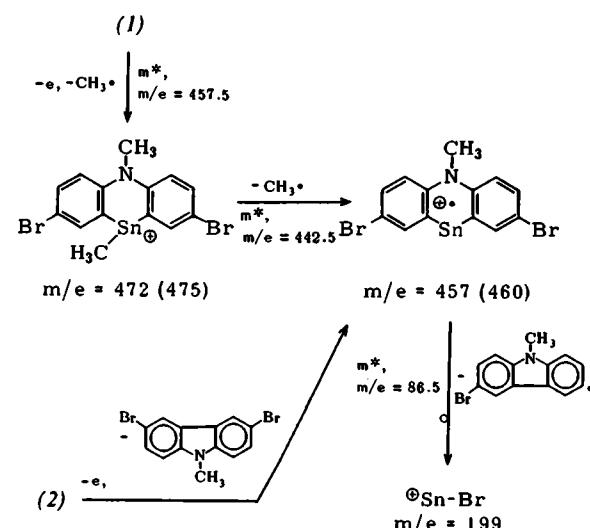
[7] R. Gleiter u. R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 5457 (1968).

[8] Wir danken Prof. R. Hoffmann für eine klärende Diskussion.

gerader Anzahl Elektronen ($m/e = 199$; 95 bzw. 100% relative Intensität). Um mehr über die Natur und die Entstehung dieser Ionen zu erfahren, wurden die folgenden Methoden kombiniert: spezifische Isotopenmarkierung, computer-gesteuerte hochauflösende Massenbestimmung^[4] und Zuordnung der metastabilen Ionen^[5].

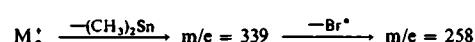
Die hochauflösende Massenbestimmung ergab, daß beide Ionen jeweils einheitlich sind und die Zusammensetzung $C_{13}H_9N$ sowie $SnBr$ haben. Im Spektrum der trideuterierten Verbindung (1a) verschiebt sich die Massenlinie von $m/e = 179$ auf $m/e = 182$. Die Lage der zweiten Massenlinie verändert sich nicht. Beide Ionen fehlen im 12-eV-Spektrum.

Das Ion mit $m/e = 199$ bildet sich aus dem Molekülion durch Abspaltung der Liganden vom Metall und Austritt eines resonanzstabilisierten Radikals, wie das Auftreten der entsprechenden metastabilen Ionen nahelegt (Schema 1). Der letzte Schritt erfordert den Übergang eines Bromatoms vom aromatischen Ring zum elektronenarmen Zinn.



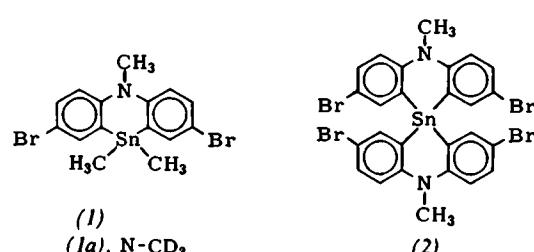
Schema 1. Die eingeklammerten Massenzahlen beziehen sich auf den Abbau von (1a).

Wie sich weiter aus den metastabilen Ionen ableiten ließ, entsteht das Ion mit $m/e = 179$ durch Eliminierung des zweiten Bromatoms aus dem Ion mit $m/e = 258$ (gerade Anzahl Elektronen), das seinerseits durch die folgende Sequenz entsteht:



Im allgemeinen sind Umwandlungen von Ionen mit gerader Anzahl Elektronen in solche mit ungerader Anzahl ($258 \rightarrow 179$) energetisch ungünstig^[6]. Ein Hauptweg des weiteren Abbaus vom Ion mit $m/e = 179$ führt über den Verlust von HCN [DCN bei (1a)] zum Biphenylen ($m/e = 152$). Das Spektrum von (1a) weist stattdessen auf ein zwei Masseneinheiten schwereres Ion hin ($m/e = 154$); d. h. zwei der drei Deuteriumatome sind in die aromatischen Ringe übergegangen (Schema 2).

Die Einzelergebnisse lassen sich dadurch interpretieren, daß die treibende Kraft für den unerwarteten Übergang $258 \rightarrow 179$ die Rearomatisierung des entstandenen Ions ist, welches hier als Phenanthridin formuliert wird. Wir neh-



Die 70-eV-Massenspektren^[2] von 2,8-Dibrom-5,10,10-trimethyl-5,10-dihydrodibenz[1,2]azastannin (1)^[3] und 2,2',8,8'-Tetrabrom-5,5'-dimethyl-spirobi[5,10-dihydrodibenz[1,2]azastannin] (2) zeigen die Massenlinien eines metallfreien Ions mit ungerader Anzahl Elektronen ($m/e = 179$; 76 bzw. 53% relative Intensität) und eines zinnhaltigen Ions mit

[*] Prof. Dr. I. Lengyel und M. J. Aaronson, M. S.
Department of Chemistry, St. John's University
Jamaica, New York 11432 (USA)