

- [76] A. T. McPhail u. G. A. Sim, J. Chem. Soc. A 1968, 1858.
 [77] R. Mason u. D. M. Mingos, J. Organometall. Chem., im Druck.
 [78] G. Ferguson, C. Hannaway u. K. M. S. Islam, Chem. Commun. 1968, 1165.
 [79] D. F. Lewis, S. J. Lippard u. J. A. Zubieta, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1563 (1972).
 [80] A. D. Walsh, J. Chem. Soc. 1953, 2260, 2266, 2296, 2301.
 [81] L. F. Dahl, E. R. deGil u. R. D. Feltham, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1653 (1969).
 [82] R. E. Dessy, A. L. Rheingold u. G. D. Howard, J. Amer. Chem. Soc. 94, 746 (1972).
 [83] W. D. Phillips, Abstr. Metalloenzyme Conf., Oxford 1972, S. 5.
 [84] R. F. Bryan u. P. T. Green, J. Chem. Soc. A 1970, 3064.
 [85] A. A. Vlček, Progr. Inorg. Chem. 5, 211 (1963).
 [86] R. A. Schunn, C. J. Fritchie u. C. T. Prewitt, Inorg. Chem. 5, 892 (1966).
 [87] C. H. Wei, G. R. Wilkes, P. M. Treichel u. L. F. Dahl, Inorg. Chem. 5, 900 (1966).
 [88] I. Bernal, B. R. Davis, M. L. Good u. Subhas Chandra, J. Coord. Chem. 2, 61 (1972).
 [89] C. W. Carter, Jr., S. T. Freer, Ng. H. Xuong, R. A. Alden u. J. Kraut, Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol. 36, 381 (1971).
 [90] T. Herskovitz, B. A. Averill, R. H. Holm, J. A. Ibers, W. D. Phillips u. J. F. Weiher, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 69, 2437 (1972).
 [91] M. A. Neuman, Trinh-Toan u. L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3383 (1972).
 [92] Trinh-Toan, W. P. Fehlhammer u. L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3389 (1972).
 [93] W. H. Orme-Johnson u. H. Beinert, Biochem. Biophys. Res. Commun. 36, 337 (1969).
 [94] H. Bachmayer, K. T. Yasunobu u. H. R. Whiteley, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 59, 1273 (1968).
 [95] R. D. Gillard, E. D. McKenzie, R. Mason, S. G. Mayhew, J. L. Peel u. J. E. Stangroom, Nature 208, 769 (1965).
 [96] A. L. Balch, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6962 (1969).
 [97] D. Leibfritz, Angew. Chem. 84, 156 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 232 (1972).
 [98] R. E. Dickerson, T. Takano u. O. B. Kallai, Abstr. Metalloenzyme Conf., Oxford 1972, S. 19.
 [99] P. D. Frisch u. L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5082 (1972).
 [100] L. E. Mortenson, Diskussionsbemerkung auf der Metalloenzyme Conference, Oxford 1972.
 [101] W. H. Orme-Johnson u. H. Beinert, J. Biol. Chem. 244, 6143 (1969).

ZUSCHRIFTEN

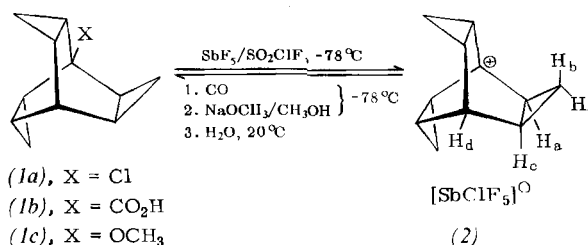
Stabilisierte Brückenkopfcareniumionen: 1-Trishomobarrelyl- und 1-Trishomobullvalyl-Kation^[**]

Von Armin de Meijere und Otto Schallner^[*]

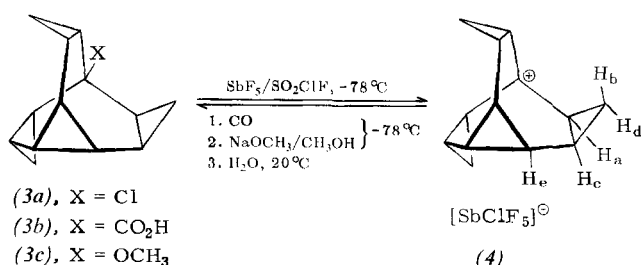
Brückenkopfcareniumionen, die aus Gründen der Ringspannung nicht die bevorzugte ebene Konfiguration einnehmen können, sind in der Regel gegenüber offenkettigen tert.-Alkylcareniumionen erheblich destabilisiert^[1]. Dementsprechend solvolysieren Brückenkopfhalogenide des Bicyclo[2.2.2]octans wenigstens 10⁷-mal langsamer als tert.-Butylhalogenide^[2]. Im Gegensatz dazu reagieren 1-Chlortrishomobarrelen und 1-Chlortrishomobullvalen mehr als 10²- bzw. 10⁴-mal schneller als tert.-Butylchlorid^[3]. Daher war zu erwarten, daß die freien Careniumionen dieser Systeme in Supersäure-Medien^[4,5] stabil und spektroskopisch nachweisbar sein müßten.

Tropfte man eine gekühlte Lösung von SbF₅ in SO₂ClF bei -78°C unter Rühren zu einer Suspension von 1-Chlortrishomobarrelen (1a) in SO₂ClF, so entstand eine klare Lösung, deren ¹H-NMR-Spektrum vier Liniengruppen entschirmter Protonen bei δ=2.34 (q/3H_e), 3.14 (q/3H_c+H_d), 3.47 (q/3H_b) und 3.72 ppm (q/3H_a) zeigte. Nach Zahl, Intensitäten und Kopplungsaufspaltungen dieser NMR-Signale enthielt die Lösung das freie 1-Trishomobarrelyl-Kation (2). Sie konnte im Spektrometer schrittweise bis auf -10°C erwärmt werden, ohne daß sich das Spektrum änderte; erst bei 0°C trat langsam Polymerisation des Kations (2) ein. Leitete man in die -78°C kalte Lösung von (2) zunächst Kohlenmonoxid ein, tropfte sie dann zu einer gekühlten methanolischen Natriummethanolat-Lösung und setzte schließlich Wasser zu,

so konnte man die Trishomobarrelen-1-carbonsäure (1b)^[6] in 53% und das 1-Methoxytrishomobarrelen (1c)^[6] in 24% Ausbeuten isolieren.



Analog (2) ließ sich aus 1-Chlortrishomobullvalen (3a) das freie Kation (4) erzeugen. Hier zeigte das ¹H-NMR-Spektrum Signale bei δ=1.66 (breites s/3H_c), 2.09 (breites s/3H_d), 3.18 (2 breite s/3H_b+3H_e) und 3.58 ppm (m/3H_a). Die Lösung von (4) war nur bis -40°C stabil; bei -30°C trat bereits nach wenigen Minuten Polymerisation ein.



Auch (4) konnte unumgelagert abgefangen werden; unter den gleichen Bedingungen wie bei (2) entstand die Trishomobullvalen-1-carbonsäure (3b)^[6] in 9% und das 1-Methoxytrishomobullvalen (3c)^[6] in 65% Ausbeute.

Die Zuordnung der NMR-Signale von (2) und (4) erfolgte aufgrund eines Vergleichs der Spektren mit denen

[*] Doz. Dr. A. de Meijere und Dipl.-Chem. O. Schallner
 Organisch-Chemisches Institut der Universität
 34 Göttingen, Windausweg 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, unterstützt.

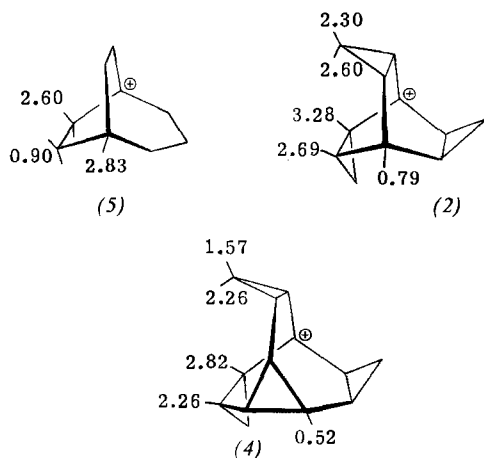
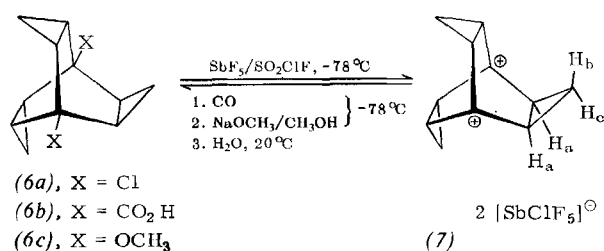


Abb. 1. Differenzen ($\Delta\delta$) zwischen den chemischen Verschiebungen der Protonen in einigen Brückenkopfcarbeniumionen (δ_{kation}) und in den entsprechenden Stammkohlenwasserstoffen (δ_{kw}). Die $\Delta\delta$ -Werte von (5) sind auf 1-Methoxybicyclo[3.2.2]nonan [5] bezogen.

der Kohlenwasserstoffe Trishomobarrelen und Trishomobullvalen^[7,8] und einer Reihe von Brückenkopfderivaten dieser Systeme^[3,8]. Beim Vergleich der NMR-Daten von (2) und (4) mit denen des kürzlich untersuchten 1-Bicyclo[3.2.2]nonyl-Kations (5)^[5] fallen zwei wesentliche Unterschiede auf (vgl. Abb. 1). Die Entschirmung des Brückenkopfprotons in (2) und der drei „Gerüst“-Dreiringprotonen in (4) ist erheblich geringer als die des Brückenkopfprotons in (5). Dagegen sind sämtliche „Flügel“-Dreiringprotonen in (2) und (4) vergleichbar stark entschirmt, während in (5) die zum Carbeniumzentrum β -ständigen Protonen deutlich schwächer entschirmt sind als die α -ständigen.

Olah et al. haben die starke Entschirmung des Brückenkopfprotons in (5) auf eine Ladungsdelokalisierung zurückgeführt, die einerseits durch die zum Brückenkopf-p-Orbital parallel angeordneten σ -Orbitale der C—C-Bindungen und zum anderen direkt durch den Raum („Käfig-Effekt“) wirken kann^[5]. Es ist verständlich, daß wegen der starrereren Geometrie in (2) der Abstand zwischen den beiden Brückenkopf-C-Atomen größer und damit die Ladungsdelokalisierung durch den Raum kleiner ist als in (5). Jedoch muß offenbar in (2) und (4) auch die durch die Cyclopropyl-C—C-Bindungsorbitale vermittelte Ladungsdelokalisierung auf den gegenüberliegenden Brückenkopf wesentlich geringer sein als diejenige durch die C—C- σ -Bindungen in (5). Die zum Carbeniumionenzentrum α -ständigen Cyclopropanringe in (2) und (4) wirken in ihrer Gesamtheit als gute Elektronendonoren, daher ist die positive Ladung nahezu gleichmäßig auf alle Zentren dieser „Flügel“-Cyclopropanringe delokalisiert^[9].

Die erstaunlich hohe Stabilität von (2) legte den Versuch nahe, das 1,5-Dichlortrishomobarrelen (6a)^[11] mit SbF_5 in SO_2ClF bei -78°C umzusetzen. Tatsächlich entstand dabei in glatter Reaktion eine klare Lösung, deren ^1H -NMR-Spektrum nur drei Liniengruppen bei $\delta = 2.55$



(q/3 H_a), 3.41 (q/3 H_b) und 3.75 ppm (t/6 H_a) aufwies. Doppelresonanzaufnahmen ergaben, daß sich durch Einstrahlung bei $\delta = 2.55$ ppm die Signale bei 3.41 und 3.75 ppm zu einem Triplet bzw. Dublett vereinfachten. Die Lösung konnte schrittweise bis auf 0°C erwärmt werden, ohne daß eine Veränderung im ^1H -NMR-Spektrum eintrat^[12].

Nach diesen Befunden könnte die Lösung das 1,5-Trishomobarrelendikation (7) enthalten, das durch die zu beiden Carbeniumionenzentren α -ständigen „Flügel“-Cyclopropanringe genau wie (2) sowohl thermodynamisch als auch kinetisch stabilisiert würde. Einen chemischen Hinweis darauf erhielt man wie oben bei (2) und (4) durch Abfangen mit Kohlenmonoxid und Natriummethanolat in Methanol; die Trishomobarrelen-1,5-dicarbonsäure (6b)^[6] konnte in 74% und das 1,5-Dimethoxytrishomobarrelen (6c)^[6] in 5% Ausbeute isoliert werden.

Die ^1H -NMR-spektroskopischen und chemischen Befunde wären allerdings auch vereinbar mit dem Vorliegen eines 5-Chlortrishomobarrelmonokations, dessen Chlorsubstituent einem schnellen intermolekularen Austausch unterliegt^[14].

Eingegangen am 13. Dezember 1972 [Z 780]

- [1] R. C. Fort u. P. von R. Schleyer, *Advan. Alicycl. Chem.* 1, 283 (1966); *Chem. Rev.* 64, 277 (1964).
- [2] P. Brenneisen, C. A. Grob, R. A. Jackson u. M. Ohta, *Helv. Chim. Acta* 48, 146 (1965).
- [3] A. de Meijere, D. Kaufmann u. O. Schallner, *Angew. Chem.* 83, 404 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 417 (1971).
- [4] Vgl. P. von R. Schleyer, R. C. Fort, W. E. Watts, G. A. Olah, M. B. Comisarov u. C. A. Cupras, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 4195 (1964).
- [5] G. A. Olah, G. Liang, J. R. Wiseman u. J. A. Chong, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 4927 (1972).
- [6] Die Strukturen aller neuen Verbindungen sind aufgrund spektroskopischer Befunde (NMR- und Massenspektren) sowie befriedigender C,H-Analysenergebnisse gesichert.
- [7] A. de Meijere u. C. Weitemeyer, *Angew. Chem.* 82, 359 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 376 (1970).
- [8] A. de Meijere u. O. Schallner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] Das steht im Einklang mit den Ergebnissen theoretischer Untersuchungen [10], wonach der Cyclopropanring zwar mit einem benachbarten positiven Zentrum stark konjugiert, jedoch den Konjugationseffekt nur schlecht weiterzuleiten vermag.
- [10] L. D. Kispert, C. Engelman, C. Dyas u. C. U. Pittman jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 6948 (1971).
- [11] (6a) wurde als Nebenprodukt bei der Photochlorierung von Trishomobarrelen mit tert.-Butylhypochlorit erhalten; bei Verwendung eines zweifachen Überschusses von tert.-Butylhypochlorit war (6a) Hauptprodukt [8].
- [12] Dagegen lagert sich das 1-Bicyclo[3.2.2]nonyl-Kation bei -60°C [5] und das 1-Bicyclo[2.2.2]octyl-Kation bereits bei -78°C rasch um [13].
- [13] G. A. Olah u. G. Liang, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 6872 (1971).
- [14] Vorläufige ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten deuten darauf hin, daß in der Lösung ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen drei kationischen Spezies existiert: wahrscheinlich einem Monokationmonochlorid, einem Monokationmonochlorid- SbF_5 -Komplex und dem Dikation (7). – Dr. G. D. Mateescu, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio (USA), hat uns mitgeteilt, daß er kürzlich das Congressan-Dikation charakterisierte; vgl. *Diss. Abstr. Int.* B 32, 3223 (1971); *Chem. Abstr.* 76, 98566f (1972).

Überführung vicinaler Diole in Dicarboxylverbindungen durch Mangandioxid

Von Günther Ohloff und Wolfgang Giersch^[*]

Methoden zur oxidativen Spaltung vicinaler Glykole beanspruchen erhebliches präparatives Interesse^[1]. Wir berich-

[*] Dr. G. Ohloff und W. Giersch
Firmenich SA, Forschungslaboratorium
CH-1211 Genf 8 (Schweiz)