

Zum Vergleich: Die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie der 1,2-Hydridverschiebung am 2-Norbornyl-Kation beträgt 10 kcal/mol^[3].

Diese energetischen Verhältnisse wurden nun experimentell bestätigt^[4]. Die berechnete Einebnung des Carbenium-Ions in ein nahezu planares Divinylcarbenium-Ion wird durch die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren gestützt^[4].

Bei den (2) und (3) entsprechenden Radikalen (2') und (3') errechnet sich mit einer UHF-Open-Shell-Version von MINDO/3^[5] die gleiche Stabilitätsreihenfolge. Das Radikal (2') ist danach um 10.5 kcal/mol stabiler als (3'). Die berechneten Strukturdaten sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

Die Stabilisierung von (2) durch die Wechselwirkung mit den konjugierten Doppelbindungen entspricht der Erwartung. Die optimierte Struktur zeigt eine starke Verkürzung der C¹C²- und der C¹C⁹-Bindung; die positive Ladung verteilt sich auf das Pentadienylsystem.

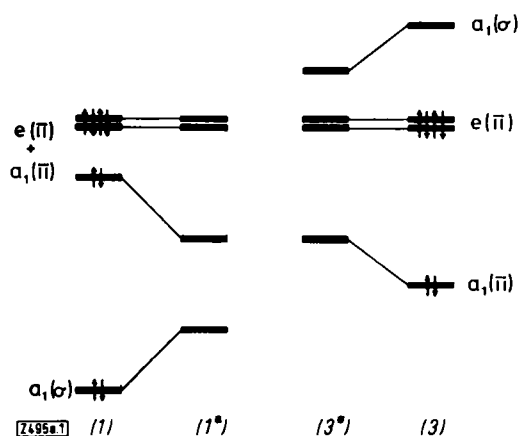


Abb. 1. Qualitatives σ - π -Wechselwirkungsdiagramm für Triquinacen (1) und das 10-Triquinacenyl-Kation (3).

Die Erzeugung des Kations (3) aus (1) wird ebenfalls begünstigt, und zwar durch σ - π -Wechselwirkung. Die Erklärung ist aus Abbildung 1 ersichtlich. In dieser Darstellung wurden die relevanten σ - und π -Orbitale in (1) und (3) mit denjenigen der entsprechenden Modelle (1*) und (3*) ohne σ - π -Wechselwirkung verglichen. Man erkennt, daß die Wechselwirkung zwischen den beiden besetzten Orbitalen $\alpha_1(\sigma)$ und $\alpha_1(\pi)$ in (1) zu einer Destabilisierung des Moleküls führt^[6]. Andererseits muß die Wechselwirkung zwischen dem tiefliegenden unbesetzten Orbital $\alpha_1(\sigma)$ und dem besetzten Orbital $\alpha_1(\pi)$ in (3) zu einer Stabilisierung des Kations führen. Analoge Betrachtungen gelten für die Radikale (2') und (3'). Demnach wird sowohl die heterolytische als auch die homolytische Spaltung der C¹⁰H-Bindung durch σ - π -Wechselwirkung beschleunigt.

Eingegangen am 21. Juni 1976 [Z 495 a]

CAS-Registry-Nummern:

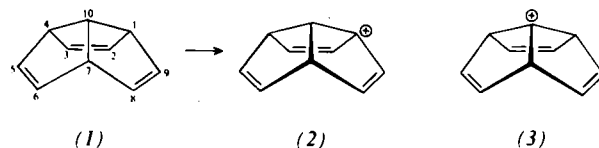
(1): 6053-74-3 / (2): 59983-40-3 / (2'): 59983-41-4 / (3): 59983-42-5 / (3'): 59983-43-6.

- [1] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar u. D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. 97, 1285 (1975).
- [2] Für die Berechnung des Reaktionsweges von (3) nach (2) wurde C_s-Symmetrie angenommen.
- [3] M. Saunders, P. von R. Schleyer u. G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc. 86, 5680 (1964).
- [4] D. Bosse u. A. de Meijere, Angew. Chem. 88, 610 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 9 (1976).
- [5] P. Bischof, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [6] Diese Wechselwirkung wurde photoelektronenspektroskopisch nachgewiesen: J. C. Bünzli, D. C. Frost u. L. Weiler, Tetrahedron Lett. 1973, 1159; P. Bischof, D. Bosse, R. Gleiter, M. J. Kukla, A. de Meijere u. L. A. Paquette, Chem. Ber. 108, 1218 (1975).

Brückenkopf-kationen des Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-2,5,8-triens (Triquinacens)^[**]

Von Dieter Bosse und Armin de Meijere^[*]

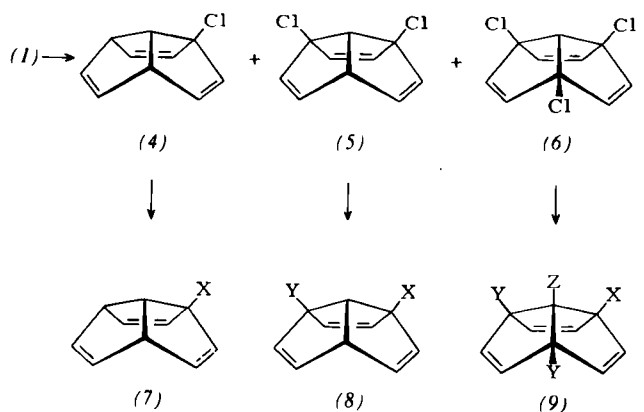
Carbeniumion-Zentren an den beiden Arten von Brückenkopfpositionen des Triquinacens (1)^[1] sollten durch Wechselwirkung der leeren Brückenkopforbitale mit den π -Orbitalen der Doppelbindungen gegenüber einem Vergleichssystem ohne Doppelbindungen stabilisiert sein. Wie schon die Strukturdaten von (1)^[2] zeigen, sollte das 1-Triquinacenyl-Kation (2) ein zweifach allyl-stabilisiertes Brückenkopf-kation sein. Semiempirische Rechnungen^[3] bestätigen dies; sie zeigen weiter, daß auch das 10-Triquinacenyl-Kation (3), wenn auch in geringerem Maße, stabilisiert sein sollte.



Wir haben daher die Möglichkeiten zur Erzeugung der Brückenkopf-Carbeniumionen von (1) untersucht.

Die Photochlorierung von (1) mit *tert*-Butylhypochlorit bei -50°C in Trichlorfluormethan (Frigen 11) liefert ein Gemisch des 1-Chlor- (4), 1,4-Dichlor- (5) und 1,4,7-Trichlortriquinacens (6). Die relativen Ausbeuten an (4), (5) und (6) ließen sich durch Änderung des Verhältnisses (1):*tert*-Butylhypochlorit variieren. Bei Verwendung eines 3,6-molaren Überschusses entstand das Trichlorid (6) in ca. 75 % Ausbeute und konnte durch Umkristallisation rein gewonnen werden^[4]. (4) und (5) wurden durch präparative Gaschromatographie isoliert^[4]. 10-Chlortriquinacen war nicht nachweisbar.

(4) ist licht- und wärmeempfindlich; in 80proz. Dioxan/Wasser hydrolysiert es bereits in 30 min bei Raumtemperatur vollständig zu 1-Triquinacenol (7a)^[4], Methanolyse führt zu (7b)^[4], Umsetzung mit Dimethylamin zu (7c)^[4]. Auch (5) und (6) lassen sich in Methanol in Gegenwart von Natrium-methanolat in die Methylether (8b)^[4] bzw. (9b)^[4] überführen. Während die Hydrolyse von (5) in 5 h in siedendem Dioxan/Wasser vollständig zum Dialkohol (8a)^[4] führt, bleibt (6) unter diesen Bedingungen selbst nach 72 h unverän-



(a), X, Y = OH; (b), X, Y = OCH₃, Z = H; (c), X = N(CH₃)₂; (d), X = \oplus , Y = Cl, Z = H; (e), X, Y = OCD₃, Z = D

[*] Dr. D. Bosse und Prof. Dr. A. de Meijere
Organisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

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

dert. Dieses unterschiedliche Verhalten von (6) bei der Hydrolyse und der Methanolyse ist nur unter Annahme eines Eliminierungs-Additionsmechanismus^[5] verständlich, denn die Umsetzung mit [D₄]-Methanol/Natriummethanolat liefert ausschließlich 10-Deuterio-1,4,7-tris(trideuteriomethoxy)triquinacen (9e). Dabei muß intermediär ein „Dehydrotriquinacen“^[6] (Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1(10),2,5,8-tetraen und Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1(2),3,5,8-tetraen) auftreten; die Chloride (4), (5), (6) und besonders das Dimethylaminotriquinacen (7c) kommen als potentielle Vorläufer dieser Verbindungskategorie in Betracht.

Zur Darstellung und Untersuchung freier Carbokationen des Triquinacen-Systems wurden alle drei Chloride (4), (5) und (6) mit Antimonpentafluorid in Sulfurylchloridfluorid bei -78°C umgesetzt und die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (siehe Tabelle 1) der Reaktionsgemische aufgenommen. Danach lagen jeweils die Monokationen (7d) [≡(2)], (8d) und (9d) vor. Ihre kinetische Stabilität steigt mit zunehmender Chlorsubstitution; so zersetzt sich (7d) bereits ab -40°C, (9d) ist selbst nach 15 min bei 25°C noch spektroskopisch nachweisbar. Abfangversuche mit Natriummethanolat in Methanol führten in guten Ausbeuten zu den Methylethern (7b), (8b) bzw. (9b).

Tabelle 1. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Triquinacenyl-Kationen bei -70°C.

	(7d)≡(2)	¹ H-NMR (τ) in SO ₂ ClF (8d)	(9d)	¹³ C-NMR (δ) in SO ₂ ClF [a] (7d)≡(2)	(8d)	(9d)
Pentadienyl-Einheit	0.95 (A-Teil; H ³ , H ⁸) 2.13 (B-Teil; H ² , H ⁹) eines AB-Systems	1.02 (A-Teil; H ⁸) 1.43 (A-Teil; H ³) 2.04 (B-Teil; H ²) 2.06 (B-Teil; H ⁹) eines AB-Systems	1.50 (A-Teil; H ³ , H ⁸) 2.00 (B-Teil; H ² , H ⁹)	252.97 (C ¹) 195.15 (C ³ , C ⁸) 137.86 (C ² , C ⁹)	243.68 (C ¹) 195.61 (C ⁸) 183.28 (C ³) 138.70 (C ⁹)	237.03 (C ¹) 183.92 (C ³ , C ⁸)
Olefinische Positionen	4.17 (s, H ⁵ , H ⁶)	3.99 (A-Teil; H ⁵) 4.19 (B-Teil; H ⁶)	4.00 (s, H ⁵ , H ⁶)	134.33 (C ⁵ , C ⁶)	138.42 (C ⁵) 132.69 (C ⁶) 133.83 (C ⁶)	132.38 (C ² , C ⁹) 132.28 (C ⁵ , C ⁶)
Zentrale Brückenkopfposition	4.48 (m, H ¹⁰)	4.38 (d, H ¹⁰)	4.40 (s, H ¹⁰)	77.67 (C ¹⁰)	84.55 (C ¹⁰)	91.69 (C ¹⁰)
Allylische Positionen	5.46 (m, H ⁴ , H ⁷)	5.22 (m, H ⁷)		56.48 (C ⁴ , C ⁷)	56.46 (C ⁷) 73.61 (C ⁴)	72.29 (C ⁴ , C ⁷)

[a] Relativ zu Tetramethylsilan.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten der freien Carbeniumionen zeigen, daß in diesen Spezies nahezu planare Divinylcarbeniumion-Einheiten vorliegen. Zunehmende Chlorsubstitution in (8d) und (9d) führt zu einer Verminderung des Elektronendefizits in den Divinylcarbeniumion-Einheiten und damit zu Hochfeldverschiebungen der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale.

Eingegangen am 21. Juni 1976 [Z 495b]

CAS-Registry-Nummern:

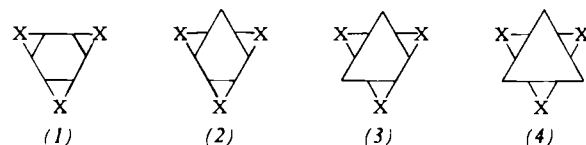
(1): 6053-74-3 / (2): 59983-40-3 / (4): 59991-76-3 / (5): 59991-77-4 / (6): 59991-78-5 / (8d): 59991-79-6 / (9d): 59991-80-9 / tert-Butylhypochlorit: 507-40-4.

- [1] T. Jacobsen, Acta Chem. Scand. 21, 2235 (1967); C. Mercier, P. Soucy, W. Rosen u. P. Deslongchamps, Synth. Commun. 3, 161 (1973).
- [2] E. D. Stevens, J. D. Kramer u. L. A. Paquette, J. Org. Chem. 41, 2266 (1976).
- [3] P. Bischof, Angew. Chem. 88, 609 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 9 (1976).
- [4] Die ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und Massenspektren sowie die Ergebnisse der Elementaranalysen aller neuen Verbindungen stehen im Einklang mit den angegebenen Strukturen.
- [5] Siehe auch: K. B. Wiberg, R. K. Barnes u. I. Albin, J. Am. Chem. Soc. 79, 4994 (1957).
- [6] Ein Perchlor-tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1(10),2,5,8-tetraen wurde nachgewiesen von T. Jacobsen, Chem. Scr. 1974, 5, 174.

Synthese des cis-Trioxa-tris-σ-homotropilidens^[**]

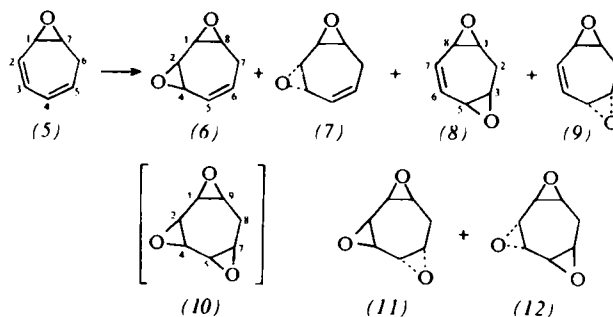
Von Horst Prinzbach und Christoph Rücker^[*]

Präparative und mechanistische Zielsetzungen haben uns bestimmt, unsere Arbeiten über die Tris-σ-homobenzole (1) (X=CR₂, O, NR, S)^[1] auf die Homologen (2) bis (4) auszuweiten. Nachdem vor kurzem erste valenzisomere σ/π-Hexahomobenzole (4) beschrieben werden konnten^[2], berichten wir hier über Dioxa-bis- und Trioxa-tris-σ-homotropilidene (2) (X=O)^[3].



Vor allem wegen der stereoelektronischen Besonderheiten der Valenzisomerisierung primär am cis-Trioxid (10) interessiert, haben wir zuerst in einer orientierenden Studie die Chancen und die Stereoselektivität einer stufenweisen Epoxidation von Tropiliden untersucht. Bei der Einwirkung von überschüs-

siger Peroxysäure (Peroxyessigsäure, m-Chlorperoxybenzoesäure) auf das gut zugängliche Oxid (5)^[4] in Dichlormethan/Na₂CO₃ werden laut Kapillar-GC/MS-Analyse die vier Dioxide (6) bis (9) bei deutlicher Benachteiligung von (6) gebil-



[*] Prof. Dr. H. Prinzbach und Dipl.-Chem. Ch. Rücker
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Den Herren Dr. H. Fritz und Dr. W. Richter, Ciba-Geigy, Basel, haben wir für NMR- bzw. GC/MS-Analysen sehr zu danken. Ch. Rücker dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.