

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

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

Bei den (2) und (3) entsprechenden Radikalen (2') und (3') errechnet sich mit einer UHF-Open-Shell-Version von MINDO/3<sup>[5]</sup> 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 konjuguierten Doppelbindungen entspricht der Erwartung. Die optimierte Struktur zeigt eine starke Verkürzung der C<sup>1</sup>C<sup>2</sup>- und der C<sup>1</sup>C<sup>9</sup>-Bindung; die positive Ladung verteilt sich auf das Pentadienylsystem.

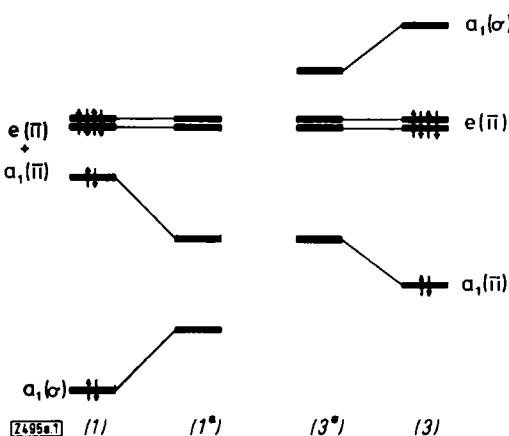


Abb. 1. Qualitatives  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkungsdiagramm für Triquinacen (1) und das 10-Triquinacetyl-Kation (3).

Die Erzeugung des Kations (3) aus (1) wird ebenfalls begünstigt, und zwar durch  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkung. Die Erklärung ist aus Abbildung 1 ersichtlich. In dieser Darstellung wurden die relevanten  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitale in (1) und (3) mit denjenigen der entsprechenden Modelle (1\*) und (3\*) ohne  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkung verglichen. Man erkennt, daß die Wechselwirkung zwischen den beiden besetzten Orbitalen  $a_1(\sigma)$  und  $a_1(\pi)$  in (1) zu einer Destabilisierung des Moleküls führt<sup>[6]</sup>. Andererseits muß die Wechselwirkung zwischen dem tiefliegenden unbesetzten Orbital  $a_1(\sigma)$  und dem besetzten Orbital  $a_1(\pi)$  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 C<sup>10</sup>H-Bindung durch  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkung beschleunigt.

Eingegangen am 21. Juni 1976 [Z 495a]

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<sub>2</sub>-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).

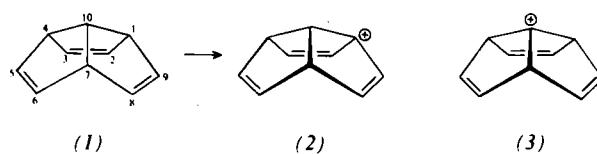
[5] P. Bischof, J. Am. Chem. Soc., im Druck.

[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).

## Brückenkopfkationen des Tricyclo[5.2.1.0<sup>4,10</sup>]deca-2,5,8-triens (Triquinacens)<sup>[\*\*]</sup>

Von Dieter Bosse und Armin de Meijere<sup>[\*]</sup>

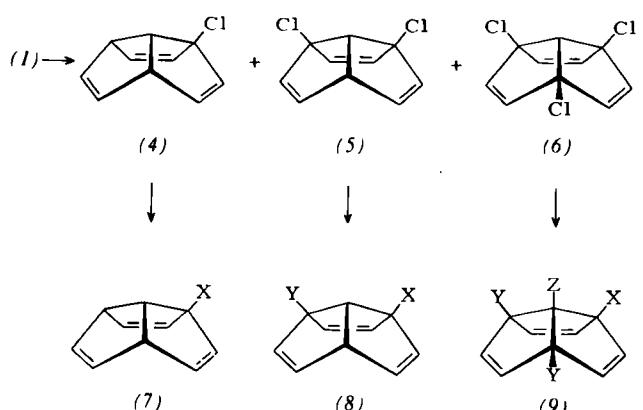
Carbeniumion-Zentren an den beiden Arten von Brückenkopfpositionen des Triquinacens (1)<sup>[11]</sup> sollten durch Wechselwirkung der leeren Brückenkopforbitale mit den  $\pi$ -Orbitalen der Doppelbindungen gegenüber einem Vergleichssystem ohne Doppelbindungen stabilisiert sein. Wie schon die Strukturdaten von (1)<sup>[2]</sup> zeigen, sollte das 1-Triquinacetyl-Kation (2) ein zweifach allylstabilisiertes Brückenkopfkation sein. Semiempirische Rechnungen<sup>[3]</sup> bestätigen dies; sie zeigen weiter, daß auch das 10-Triquinacetyl-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  $-50^{\circ}\text{C}$  in Trichlormethan (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<sup>[4]</sup>. (4) und (5) wurden durch präparative Gaschromatographie isoliert<sup>[4]</sup>. 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-Triquinacol (7a)<sup>[4]</sup>. Methanolysie führt zu (7b)<sup>[4]</sup>. Umsetzung mit Dimethylamin zu (7c)<sup>[4]</sup>. Auch (5) und (6) lassen sich in Methanol in Gegenwart von Natriummethanolat in die Methylether (8b)<sup>[4]</sup> bzw. (9b)<sup>[4]</sup> überführen. Während die Hydrolyse von (5) in 5 h in siedendem Dioxan/Wasser vollständig zum Dialkohol (8a)<sup>[4]</sup> führt, bleibt (6) unter diesen Bedingungen selbst nach 72 h unverändert.



(a), X, Y = OH; (b), X, Y = OCH<sub>3</sub>, Z = H; (c), X = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; (d), X =  $\oplus$ , Y = Cl, Z = H; (e), X, Y = OCD<sub>3</sub>, 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<sup>[5]</sup> verständlich, denn die Umsetzung mit [D<sub>4</sub>]-Methanol/Natriummethanolat liefert ausschließlich 10-Deuterio-1,4,7-tris(trideuteriomethoxy)triquinacen (9e). Dabei muß intermediär ein „Dehydrotriquinacen“<sup>[6]</sup> (Tricyclo[5.2.1.0<sup>4,10</sup>]deca-1(10),2,5,8-tetraen und Tricyclo[5.2.1.0<sup>4,10</sup>]deca-1(2),3,5,8-tetraen) auftreten; die Chloride (4), (5), (6) und besonders das Dimethylaminotriquinacen (7c) kommen als potentielle Vorläufer dieser Verbindungs-klasse 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 <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (siehe Tabelle 1) der Reaktionsgemische aufgenommen. Danach lagen jeweils die Monokationen (7d) [ $\equiv$  (2)], (8d) und (9d) vor. Ihre kinetische Stabilität steigt mit zunehmender Chlorsubstitution; so zerstetzt sich (7d) bereits ab -40°C, (9d) ist selbst nach 15 min bei 25°C noch spektroskopisch nachweisbar. Abspaltversuche mit Natriummethanolat in Methanol führen in guten Ausbeuten zu den Methylethern (7b), (8b) bzw. (9b).

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

	(7d) $\equiv$ (2)	<sup>1</sup> H-NMR ( $\tau$ ) in SO <sub>2</sub> ClF (8d)	(9d)	(7d) $\equiv$ (2)	<sup>13</sup> C-NMR ( $\delta$ ) in SO <sub>2</sub> ClF [a] (8d)	(9d)
Pentadienyl- Einheit	0.95 (A-Teil; H <sup>3</sup> , H <sup>8</sup> )	1.02 (A-Teil; H <sup>8</sup> ) 1.43 (A-Teil; H <sup>3</sup> )		252.97 (C <sup>1</sup> ) 195.15 (C <sup>3</sup> , C <sup>8</sup> )	243.68 (C <sup>1</sup> ) 195.61 (C <sup>8</sup> )	237.03 (C <sup>1</sup> )
	2.13 (B-Teil; H <sup>2</sup> , H <sup>9</sup> )	2.04 (B-Teil; H <sup>2</sup> ) 2.06 (B-Teil; H <sup>9</sup> )	1.50 (A-Teil; H <sup>3</sup> , H <sup>8</sup> ) 2.00 (B-Teil; H <sup>2</sup> , H <sup>9</sup> )	183.28 (C <sup>3</sup> ) 137.86 (C <sup>2</sup> , C <sup>9</sup> )	183.92 (C <sup>3</sup> , C <sup>8</sup> ) 138.70 (C <sup>9</sup> )	
	eines AB-Systems				138.42 (C <sup>2</sup> ) 132.88 (C <sup>9</sup> )	132.38 (C <sup>2</sup> , C <sup>9</sup> )
					132.69 (C <sup>5</sup> ) 84.55 (C <sup>10</sup> )	132.28 (C <sup>5</sup> , C <sup>6</sup> )
Olefinische Positionen	4.17 (s, H <sup>5</sup> , H <sup>6</sup> )	3.99 (A-Teil; H <sup>5</sup> ) 4.19 (B-Teil; H <sup>6</sup> )	4.00 (s, H <sup>5</sup> , H <sup>6</sup> )	77.67 (C <sup>10</sup> )	91.69 (C <sup>10</sup> )	
Zentrale Brückenkopf- position	4.48 (m, H <sup>10</sup> )	4.38 (d, H <sup>10</sup> )	4.40 (s, H <sup>10</sup> )			
Allylische Positionen	5.46 (m, H <sup>4</sup> , H <sup>7</sup> )	5.22 (m, H <sup>7</sup> )		56.48 (C <sup>4</sup> , C <sup>7</sup> )	56.46 (C <sup>7</sup> ) 73.61 (C <sup>4</sup> )	72.29 (C <sup>4</sup> , C <sup>7</sup> )

[a] Relativ zu Tetramethylsilan.

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-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 Verminde-  
rung des Elektronendefizits in den Divinylcarbeniumion-Ein-  
heiten und damit zu Hochfeldverschiebungen der <sup>1</sup>H- und  
<sup>13</sup>C-NMR-Signale.

Eingegangen am 21. Juni 1976 [Z 495b]

#### CAS-Registry-Nummern:

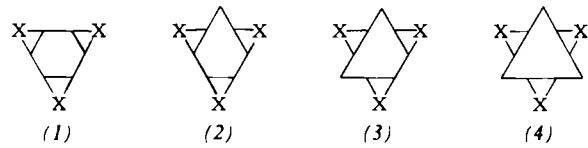
(1): 6053-74-3 / (2): 59983-40-3 / (4): 59991-76-3 / (5): 59991-77-4 /  
(6): 59991-78-5 / (8d): 59991-79-6 / (9d): 59991-80-9 /  
tert-Butylhypochlorit: 507-40-4.

- [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 <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-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<sup>4,10</sup>]deca-1(10),2,5,8-tetraen wurde nachgewiesen von T. Jacobsen, Chem. Scr. 1974, 5, 174.

#### Synthese des *cis*-Trioxa-tris- $\sigma$ -homotropilidens<sup>[\*\*]</sup>

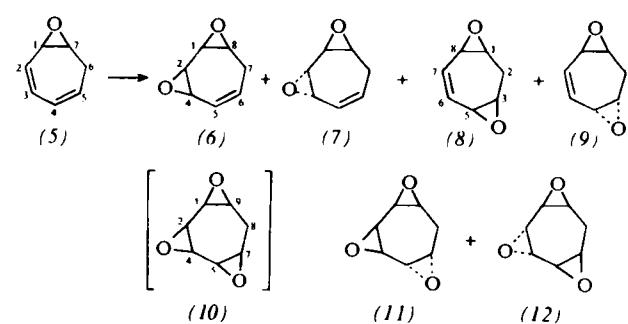
Von Horst Prinzbach und Christoph Rücker<sup>[\*]</sup>

Präparative und mechanistische Zielsetzungen haben uns bestimmt, unsere Arbeiten über die Tris- $\sigma$ -homobenzole (1) (X=CR<sub>2</sub>, O, NR, S)<sup>[11]</sup> auf die Homologen (2) bis (4) auszuweiten. Nachdem vor kurzem erste valenzisomere  $\sigma$ / $\pi$ -Hexahomobenzole (4) beschrieben werden konnten<sup>[12]</sup>, berichten wir hier über Dioxa-bis- und Trioxa-tris- $\sigma$ -homotropilidene (2) (X=O)<sup>[3]</sup>.



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

siger Peroxsäure (Peroxyessigsäure, *m*-Chlorperoxybenzoesäure) auf das gut zugängliche Oxid (5)<sup>[4]</sup> in Dichlormethan/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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.