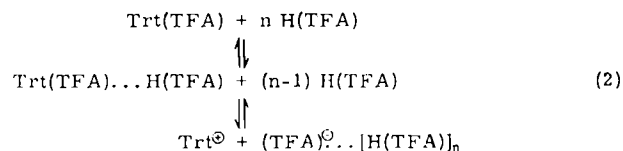


steigender Säurekonzentration wird somit die Nucleophilie der Trifluoracetat-Ionen immer stärker vermindert. Auf k_{21} wirkt sich die Säurezugabe nur wenig aus. Wie bereits früher erkannt wurde^[3b], bilden Trityl-trifluoracetat und Trifluoressigsäure einen 1:1-Komplex. Dadurch wird k_{21} geringfügig erhöht (Tabelle 1).

Gl. (1) muß demnach durch zwei zusätzliche Solvationsgleichgewichte modifiziert werden:



Der Ionenrekombination ist somit die schnelle Desolvation der Anionen vorgelagert. In Einklang mit dieser Vorstellung ist der Befund, daß ΔH_{12}^{\oplus} bei Säurezugabe zunimmt (Tabelle 1). Die experimentell erhaltene Aktivierungsenthalpie ΔH_{12}^{\oplus} setzt sich additiv aus der positiven Anionendesolvationsenthalpie ΔH_{12}^0 und der Aktivierungsenthalpie $\Delta H_{12}^{\oplus}(0)$ bei Abwesenheit von Säure zusammen:

$$\Delta H_{12}^{\oplus} = \Delta H_{12}^0 + \Delta H_{12}^{\oplus}(0) \quad (3)$$

Nach Gl. (3) und Tabelle 1 erhält man für ΔH_{12}^0 in 1 M Trifluoressigsäurelösung 16 kJ/mol. Dieser enthalpische Effekt überwiegt im untersuchten Temperaturbereich den Anstieg der Aktivierungsentropie und führt zu stark verminderten Konstanten k_{12} . – Auf diese Weise wird die Bildung von Carbenium-Ionen begünstigt, wenn man Ionenlösungen mit Säure vermischt.

Eingegangen am 5. August 1981 [Z 57]

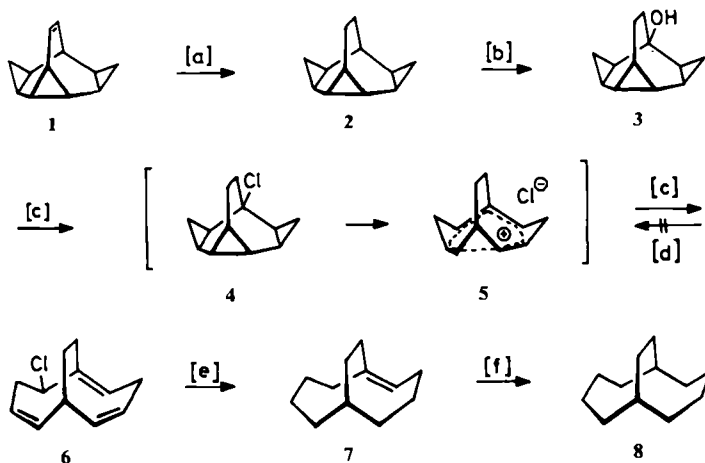
- [1] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, *Science* 206 (1979) 13.
 [2] M. Walper, H. D. Brauer, H. Kelm, *Z. Naturforsch. B* 30 (1975) 561.
 [3] a) H. Blumenstock, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1981; b) H. Blumenstock, F. L. Dickert, A. Reichenbacher, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* 113 (1979) 199; c) H. Fackler, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1981.
 [4] H. Strehlow, W. Knoche: *Fundamentals of Chemical Relaxation*, Verlag Chemie, Weinheim 1977.
 [5] V. Gutmann, *Electrochim. Acta* 21 (1976) 661.

Bicyclo[4.4.2]dodec-1-en – das erste „hyperstabile“ Brückenkopfolefin**

Von Hanspeter Kukuk, Ehrhardt Proksch und Armin de Meijere*

Brückenkopfolefine an sich haben längst den Reiz des Einmaligen eingebüßt^[1]. Kürzlich wurde auf der Basis von Kraftfeldrechnungen die Existenzfähigkeit „hyperstabiler“ Brückenkopfolefine vorhergesagt^[2], für die es jedoch noch keinen experimentellen Beweis gibt. Wir beschreiben das überraschende Ergebnis von Versuchen, die statt zu einem überbrückten Trishomocycloheptatrienyl-Kation zur „hyperstabilen“ Verbindung 7 führten (Schema 1).

Die katalytische Hydrierung des *exo,exo*-Bishomobullvalens 1^[3] liefert Pentacyclo[4.4.2.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}]dodecan 2,



Schema 1. [a] PtO_2/H_2 , MeOH, RT; [b] O_3/SiO_2 -KOH; [c] SOCl_2 , polymere Base, CH_2Cl_2 , -40°C bis RT; [d] SbF_5 , SO_2ClF , -110 bis -78°C ; [e] PtO_2/H_2 , Et_2O , 24 h; [f] wie [e], jedoch 72 h.

ein ethanoüberbrücktes *cis*-Trishomocycloheptatrien. 2 läßt sich durch trockene Ozonisierung^[4] auf Silicagel, welches mit 5 Gew.-% Kaliumhydroxid desaktiviert ist, zum Brückenkopfkohol 3 (42% Ausbeute) oxidieren. Bei der Umsetzung von 3 mit Sulfinylchlorid in Gegenwart von Diethylaminomethylpolystyrol erhält man auch unter schonenden Bedingungen (-40 bis $+20^\circ\text{C}$) nicht das erwartete Brückenkopfchlorid 4. Das Produkt (61% Ausbeute) ist vielmehr nach seinen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren das 10-*exo*-Chlorbicyclo[4.4.2]dodeca-1,4,7-trien 6 [$\delta(^1\text{H})$ = 5.82 (dddd, H-5); 5.52–5.65 (m, H-2,4,7), 5.12 (dddd, H-8), 4.37 (ddd, H-10^{endo}); $\delta(^{13}\text{C})$ = 140.5 (C-1), 5 Dubletts bei 138.1, 131.7, 130.8, 128.8, 117.9 (C-2,4,5,7,8)].

Offenbar ist 4 so labil, daß es sich sogar im schwach polaren Lösungsmittel Dichlormethan über das Brückenkopf-kation unter $[\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2]$ -Cycloreversion zu 6 umlagert. Mehrere Versuche, das dabei als Zwischenstufe zu vermutende überbrückte Trishomocycloheptatrienyl-Kation 5 als erstes seiner Art^[5] direkt spektroskopisch nachzuweisen, gelangen nicht. Sowohl aus 3 als auch aus 6 wurden unter supersauren Bedingungen ($\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ bzw. $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$) lediglich Polymere erhalten.

6 ist ein Brückenkopfolefin des bisher kaum bekannten Bicyclo[4.4.2]dodecansystems. Solche Brückenkopfolefine sollten sich dadurch auszeichnen, daß ihre Spannungsenergie kleiner ist als die der entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe^[2]. 6 kann über vorhydriertem Platin-dioxid in Ether reduktiv enthalogeniert und selektiv zum Monoolefin 7 hydriert werden [$\delta(^1\text{H})$ = 5.35 (br. dd, H-2); $\delta(^{13}\text{C})$ = 142.26 (s, C-1), 126.95 (d, C-2), 10 Signale zwischen 36.84 und 24.35]. Der Befund, daß die weitere Hydrierung zu Bicyclo[4.4.2]dodecan 8 mindestens die dreifache Zeit erfordert, läßt auf einen „Hyperstabilitätseffekt“^[2] in 7 schließen.

Eingegangen am 19. November 1981 [Z 56]
 Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 696–701

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, H. Kukuk, Dr. E. Proksch
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

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

- [1] Vgl. G. Köbrich, *Angew. Chem.* 85 (1973) 494; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 464; R. Keese, *ibid.* 87 (1975) 568 bzw. 14 (1975) 528, zit. Lit.
 [2] W. F. Maier, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1891.
 [3] A. de Meijere, C. Weitemeyer, O. Schallner, *Chem. Ber.* 110 (1977) 1504.
 [4] E. Proksch, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 88 (1976) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 761, zit. Lit.
 [5] Vgl. K. Ohkata, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1082; L. A. Paquette, P. B. Lavrik, R. H. Summerville, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 2659, zit. Lit.