

- [100] P. A. Montano, G. K. Shenoy, *Solid State Commun.* 35 (1980) 53.  
 [101] P. A. Montano, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 14 (1980) 79.  
 [102] H. Purdum, P. A. Montano, G. K. Shenoy, T. Morrison, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 4412.  
 [103] G. Apai, J. F. Hamilton, J. Stöhr, A. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 165.  
 [104] S. Shamai, M. Pasternak, H. Micklitz, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 3031.  
 [105] G. A. Ozin, S. A. Mitchell, J. Garcia-Prieto, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 473.  
 [106] G. A. Ozin, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 14 (1980) 7.  
 [107] G. A. Ozin, S. A. Mitchell, J. Farrell, G. Kenney-Wallace, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7702.  
 [108] G. A. Ozin, S. A. Mitchell, J. Farrell, G. Kenney-Wallace, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6030.  
 [109] G. A. Ozin, H. Huber, S. A. Mitchell, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2932.  
 [110] G. A. Ozin, H. Huber, D. F. McIntosh, S. A. Mitchell, J. G. Norman Jr., L. Noddeman, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3504.  
 [111] S. A. Mitchell, *Ph. D. Thesis*, University of Toronto 1982.  
 [112] H. Basch, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4657.  
 [113] a) M. Fleishmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* 26 (1974) 163; b) Übersicht: J. E. Furtak, J. Reyes, *Surf. Sci.* 93 (1980) 351; A. Otto, *Appl. Surf. Sci.* 6 (1980) 309; M. Moskovits in J. E. Furtak, R. Chang: *Surface Enhanced Raman Scattering*, Plenum, New York 1981; und zit. Lit.  
 [114] a) W. Krasser, U. Kettler, P. S. Bechthold, *Chem. Phys. Lett.* 86 (1982) 223; b) D. E. Trevault, R. R. Smardzewski, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 2221.  
 [115] G. A. Ozin, S. A. Mitchell, D. F. McIntosh, S. Mattar, J. Garcia-Prieto, *Int. Conf. Organomet. Chem. Toronto 1981*, Pap. 2E20; *J. Phys. Chem.*, im Druck.  
 [116] L. F. Mollenauer, *Opt. Lett.* 1 (1977) 164; *J. Appl. Phys.*, im Druck.  
 [117] J. C. Rivoal, J. S. Emampour, K. J. Zeringne, M. Vala, *Chem. Phys. Lett.* 92 (1982) 313.  
 [118] R. Grinter, persönliche Mitteilung.  
 [119] M. Moskovits, J. E. Hulse, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 3988.  
 [120] D. Schmeisser, K. Jacobi, D. M. Kolb, *J. Vac. Sci. Technol.* 20 (3) (1982) 647.  
 [121] J. A. Howard, K. F. Preston, R. Sutcliffe, B. Mile, J. S. Tse, *Chem. Phys. Lett.* 94 (1983) 561; *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 2268; persönliche Mitteilung.  
 [122] W. Dyson, P. A. Montano, *Phys. Rev. B* 20 (1979) 3619.  
 [123] H. M. Nagarathna, P. A. Montano, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 78 (1982) 923.  
 [124] W. Dyson, P. A. Montano, *Solid State Commun.* 33 (1980) 191.  
 [125] G. A. Ozin, H. Huber, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 1402.  
 [126] H. T. Jonkman, J. Michl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 751.  
 [127] E. Schumacher, W. H. Gerber, H. P. Härti, M. Hofmann, E. Scholl in J. L. Gole, W. C. Stwalley: *Metal Bonding and Interactions in High Temperature Systems*, ACS Symp. Ser. No. 179 (1982), S. 83.  
 [128] D. Leutloff, D. M. Kolb, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83 (1979) 666.  
 [129] D. A. Garland, D. M. Lindsay, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 2813.  
 [130] G. A. Thompson, F. Tischler, D. M. Lindsay, *J. Chem. Phys.*, im Druck.  
 [131] D. M. Lindsay, D. R. Herschbach, A. L. Kwiram, *Mol. Phys.* 39 (1980) 529; J. Kendrick, *ibid.* 35 (1978) 593.  
 [132] a) H. Sonntag, R. Weber, *J. Mol. Spectrosc.* 91 (1982) 72; b) *Chem. Phys.* 70 (1982) 23.  
 [133] D. P. DiLella, K. V. Taylor, M. Moskovits, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 524.  
 [134] W. Schulze, H. U. Becker, *Chem. Phys. Lett.* 35 (1978) 177.  
 [135] H. Sonntag, B. Eberle, R. Weber, *J. Chem. Phys.*, im Druck.  
 [136] B. Breithaupt, J. E. Hulse, D. M. Kolb, H. H. Rotermund, W. Schroeder, W. Schrittenlacher, *Chem. Phys. Lett.* 95 (1983) 513.  
 [137] G. H. Jeung, M. Pelissier, J. C. Barthelat, *Chem. Phys. Lett.* 97 (1983) 369.  
 [138] E. A. Rohlfsing, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Phys. Chem.*, im Druck; *Chem. Phys. Lett.*, im Druck.  
 [139] T. E. Gough, D. G. Knight, G. Scotts, *Chem. Phys. Lett.* 97 (1983) 155.  
 [140] L. B. Knight Jr., R. J. Van Zee, W. Weltner Jr., *Chem. Phys. Lett.* 94 (1983) 296.

## ZUSCHRIFTEN

Autoren, die einen Beitrag in der Rubrik „Zuschriften“ veröffentlichen wollen, werden gebeten, sich bei der Abfassung ihres Manuskriptes an die Richtlinien zu halten, die am Anfang eines jeden Heftes nach dem Inhaltsverzeichnis wiedergegeben sind.

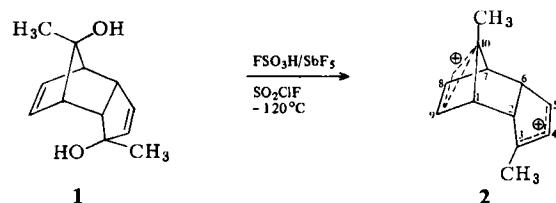
**Das *endo*-3,10-Dimethyltricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]deca-4,8-dien-3,10-diyli-Dikation, ein neuartiges Bishomoaryl/Allyl-Dikation, und seine Umlagerung in das symmetrische *cis-anti-cis*-3,10-Dimethyltricyclo[5.3.0.0<sup>2,6</sup>]deca-4,8-dien-3,10-diyli-Dikation\*\***

Von George A. Olah\*, Massoud Arvanaghi und G. K. Surya Prakash

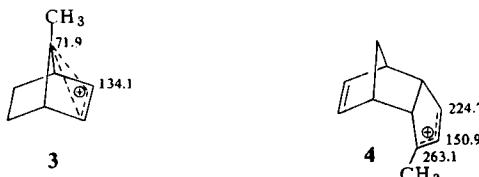
Die Chemie der Carbokationen war bisher weitgehend auf Carbomonokationen beschränkt, doch nimmt das Interesse an Carbodikationen rapide zu. Unter anderem sind klassische Carbodikationen mit dreibindigen C-Atomen und nichtklassische Carbodikationen mit hexakoordinierten C-Atomen experimentell und theoretisch untersucht worden<sup>[1]</sup>.

Wir berichten nun über Erzeugung und NMR-Spektren des *endo*-3,10-Dimethyltricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]deca-4,8-dien-3,10-diyli-Dikations **2**, einer neuartigen Verbindung, die sowohl eine Bishomoaryl- als auch eine Allyl-Kationeneinheit enthält.

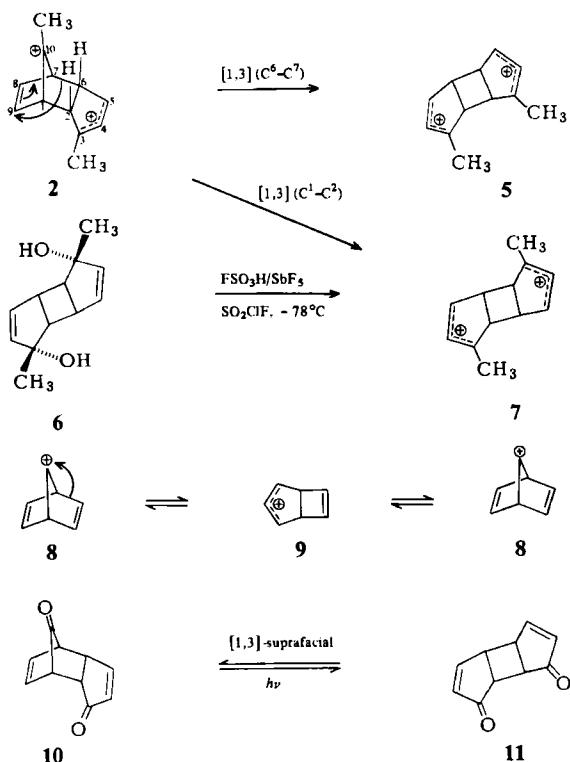
Eine SO<sub>2</sub>CIF-Suspension des *3-exo*-10-syn-Diols **1**<sup>[2]</sup> ergibt mit FSO<sub>3</sub>H/SbF<sub>5</sub>/SO<sub>2</sub>CIF bei -120°C (Kühlbad aus flüssigem Stickstoff/Ethanol) eine tieforange Lösung. Ihr <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt zwölf starke Signale (Tabelle 1). Nach den chemischen Verschiebungen und Multipizitäten handelt es sich um das Dikation **2**; die chemischen Verschiebungen ähneln denen der Monokationen **3**<sup>[3a]</sup> und **4**<sup>[3b]</sup>. Anders als das symmetrische 7-Methyl-7-norbornenyl-Kation **3** ist die bishomoaromatische Teilstruktur von **2** unsymmetrisch. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum lässt sich ebenfalls mit Struktur **2** vereinbaren (Tabelle 1). Das Dikation **2** ist nur unterhalb -100°C stabil; bei höherer Temperatur lagert es sich langsam und irreversibel um.



Eine SO<sub>2</sub>CIF-Suspension des *3-exo*-10-syn-Diols **1**<sup>[2]</sup> ergibt mit FSO<sub>3</sub>H/SbF<sub>5</sub>/SO<sub>2</sub>CIF bei -120°C (Kühlbad aus flüssigem Stickstoff/Ethanol) eine tieforange Lösung. Ihr <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt zwölf starke Signale (Tabelle 1). Nach den chemischen Verschiebungen und Multipizitäten handelt es sich um das Dikation **2**; die chemischen Verschiebungen ähneln denen der Monokationen **3**<sup>[3a]</sup> und **4**<sup>[3b]</sup>. Anders als das symmetrische 7-Methyl-7-norbornenyl-Kation **3** ist die bishomoaromatische Teilstruktur von **2** unsymmetrisch. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum lässt sich ebenfalls mit Struktur **2** vereinbaren (Tabelle 1). Das Dikation **2** ist nur unterhalb -100°C stabil; bei höherer Temperatur lagert es sich langsam und irreversibel um.



Erwärmst man die Lösung von **2** auf  $-40^{\circ}\text{C}$ , so erhält man eine Spezies, die nur sechs  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale zeigt; aus allen NMR-Daten wird auf ein tertiäres, symmetrisches, bisallylisches Dikation geschlossen (Tabelle 1). Vor allem die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale im Allylbereich bei  $\delta = 9.25$  und 8.12 sprechen dafür. Die Umlagerung des unsymmetrischen Dikations **2** in ein neues, symmetrisches Dikation kann durch 1,3-sigmatrope Verschiebung zustandekommen. In der Tat ergäbe eine 1,3-Verschiebung der  $\text{C}^6-\text{C}^7$ - oder der  $\text{C}^1-\text{C}^2$ -Bindung die symmetrischen, bisallylischen, tertiären Dikationen **5** bzw. **7**. Der umgelagerten Spezies ist eindeutig die Struktur des *cis-anti-cis*-3,10-Dimethyltricyclo[5.3.0.0<sup>2,6</sup>]deca-4,8-dien-3,10-diyli-Dikations **5** zuzuordnen. Die Bildung des *cis-anti-anti*-Dikations **7** wurde durch unabhängige Synthese aus dem 3,8-Diol **6**<sup>[4]</sup> in  $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}$  bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ausgeschlossen. Anscheinend wandert vorzugsweise die  $\text{C}^6-\text{C}^7$ -Bindung, da sie weiter vom tertiären, allylischen kationischen Zentrum entfernt ist als die Bindung  $\text{C}^1-\text{C}^2$ . Ähnliche Umlagerungen sind bekannt: Beim 7-Norbornadienyl-Kation **8** führen schnelle 1,2-sigmatrope Verschiebungen (über das Bicyclo[3.2.0]heptadienyl-Kation **9**) zum „Scrambling“ von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen<sup>[5a]</sup>. Die photochemische Umlagerung des tricyclischen Diendions **10** zum *cis-anti-cis*-tricyclischen Diendion **11** ist zwar beschrieben worden<sup>[5b]</sup>, doch konnten wir sie nicht reproduzieren.



Die Dikationen **5** und **7** zeigen ähnliche  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, wenn sich auch die chemischen Verschiebungen der Allyl-Kohlenstoffatome etwas unterscheiden. Dies ist eine Folge davon, daß die tertiären kationischen Zentren

Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der tricyclischen Carbodikationen **2**, **5** und **7** [a].

Dikation	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$
<b>2</b>	263.6 (C-3), 220.5 (C-5), 152.1 (C-4), 132.9 (C-9), 131.5 (C-8), 89.4 (C-10), 63.2 (C-2), 60.5 (C-6), 58.6 (C-1), 52.3 (C-7), 30.5 (3-CH <sub>3</sub> ), 13.2 (10-CH <sub>3</sub> )	9.8 (d, $J = 5.0$ Hz, H-5), 7.82 (d, $J = 5.0$ Hz, H-4), 7.16 (br., H-8,9), 5.02 (br., H-2,6), 4.58 (m, br., H-1,7), 3.37 (s, 3-CH <sub>3</sub> ), 2.13 (s, 10-CH <sub>3</sub> )
<b>5</b>	256.4 (C-3,10), 207.2 (C-5,8), 156.8 (C-4,9), 58.6 (C-1,2), 55.6 (m, br., H-4,9), 5.46 (m, H-C-6,7), 28.7 (CH <sub>3</sub> )	9.25 (d, $J = 4.7$ Hz, H-5,8), 8.12 (m, br., H-4,9), 5.46 (m, H-C-6,7), 3.35 (s, CH <sub>3</sub> )
<b>7</b>	261.00 (C-3,8), 217.1 (C-5,10), 151.7 (C-4,9), 57.3 (C-2,7), 54.4 (C-1,6), 28.4 (CH <sub>3</sub> )	

[a] Chemische Verschiebungen gegen Tetramethylsilan ext.

in **5** durch nur zwei C-Atome, in **7** jedoch durch drei C-Atome getrennt sind.

Eingegangen am 6. April 1983 [Z 333]

- [1] Übersicht: G. K. S. Prakash, T. N. Rawdah, G. A. Olah, *Angew. Chem.* **95** (1983) 356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 390.
- [2] Das Diol wurde durch Zusatz von Methylolithium zu *endo*-Tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]deca-4,8-dien-3,10-dion in Diethylether hergestellt.
- [3] a) G. A. Olah, G. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6803; b) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, G. Liang, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 2820.
- [4] Das Diol wurde durch Zusatz von Methylolithium zu *cis-anti-anti*-Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,6</sup>]deca-4,9-dien-3,8-dion hergestellt. Dieses Edukt ist aus Cyclopentenon in fünf Schritten nach der Methode von P. E. Eaton erhalten worden (*J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 2344). Versuche zur Erzeugung des *cis-anti-cis*-Diendions **11** auf ähnlichem Weg waren erfolglos.
- [5] a) R. K. Lustgarten, M. Brookhart, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 6350; b) U. Klinsmann, J. Gauthier, K. Schaffner, M. Pasternak, B. Fuchs, *Helv. Chim. Acta* **55** (1972) 2643.

## Diazachinodimethane, donorsubstituierte Pyrazine und Dihydropyrazine\*\*

Von Rudolf Gompper\* und Walter Breitschafft  
Professor Harald Jensen zum 60. Geburtstag gewidmet

Der Einfluß von Ring-N-Atomen auf die Eigenschaften von Chinodimethanen ist bis jetzt nur an donor/acceptor-substituierten Azachinodimethanen untersucht worden<sup>[1a]</sup>. Diazachinodimethane sind, mit einer Ausnahme<sup>[2a]</sup>, noch nicht beschrieben. Da Diethoxydihydropyrazine in Carbanionen umgewandelt werden können<sup>[2b]</sup>, dürfte man erwarten, daß Verbindungen dieses Typs wie Aryl- und Pyridylmalononitrile<sup>[1]</sup> mit cyclischen Carbeniumsalzen zu Diazachinodimethanen reagieren.

Ausgangsmaterialien für die Synthesen sind die Dihydropyrazine **2** [wie **2a** aus **1a**<sup>[3]</sup>] kann man **2b**, **c** aus **1b** herstellen; **2b**: Ausbeute 77%,  $\text{Fp} = 103-104^{\circ}\text{C}$ ; **2c**: 63%,  $\text{Kp} = 150^{\circ}\text{C}/0.01$  Torr,  $\text{Fp} = 30-32^{\circ}\text{C}$ . Die Diaminodihydropyrazine **5** entstehen aus **2a** mit sekundären Aminen [**5d**: 78%,  $\text{Fp} = 143-144^{\circ}\text{C}$  (Zers.); **5e**: 52%, Zers. ab  $126^{\circ}\text{C}$ ; **5f**: 48%,  $\text{Fp} = 165.5^{\circ}\text{C}$  (Zers.)]. Mit Anthranilsäure als Aminkomponente erhält man aus **2a**, **b** das schwerlösliche 7,15-Dihydro-pyrazino[2,1-*b*:5,4-*b*']dichinazolin-5,13-dion **3** [54%, ockerfarbene Plättchen,  $\text{Fp} = 298^{\circ}\text{C}$ ]. Den Strukturtyp von **3** findet man auch im Piperazinderivat **4** ( $\text{Fp} > 300^{\circ}\text{C}$ ), das sich fast quantitativ aus **2a** und Malononitril bildet.

[\*] Prof. Dr. R. Gompper, W. Breitschafft  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlstraße 23, D-8000 München 2

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