

trotz Variation der Mischzeit im Bereich von 2 bis 5 s. Daher wurden außerdem eindimensionale NOE-Differenz-Experimente durchgeführt und bei Einstrahlung der Resonanzfrequenzen der CH_2 -Protonen jeweils die erwarteten Intensitätserhöhungen beobachtet; auch die bereits im HOESY-Spektrum aufgetretenen Li,H-Wechselwirkungen ließen sich bei den entsprechenden 1D-NOE-Differenz-Messungen erkennen (Abb. 2). Ferner ist durch Messungen mit abnehmender Einstrahlungsenergie trotz der geringen Verschiebungsdifferenz nachzuweisen, daß nur 4-H/8-H/11-H/15-H und nicht auch 12-H/14-H einen NOE auf das ${}^6\text{Li}$ -Atom ausüben. Aufgrund der gefundenen kurzen Li-H-Abstände^[24] und der anderen Befunde scheint eine chirale Struktur des im Formelbild gezeigten Typs für **1e · TMEDA** in THF-Lösung sehr wahrscheinlich. Auf eine derartige (achirale) Struktur stieß man schon bei der Röntgenstrukturanalyse von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}-\text{SO}_2\text{Ph}]\text{K} \cdot [18]\text{Krone-6}$ ^[25] und bei theoretischen Untersuchungen von $(\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Me})\text{Li}$ ^[5b].

Eingegangen am 8. März,
ergänzte Fassung am 27. April 1989 [Z 3220]

- [1] Übersicht über Kristallstrukturen von Lithiosulfonen: G. Boche, *Angew. Chem.* **101** (1989) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 277.
- [2] a) $[(\text{Me}_2\text{CSO}_2\text{Ph})\text{Li} \cdot \text{Diglyme}]_2$ [2b] und $[(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{H})\text{SO}_2\text{Ph})\text{Li} \cdot \text{Diglyme}]_2$ [2c] haben tetraedrisch koordinierte, $[(\text{PhC}(\text{H})\text{SO}_2\text{Me})\text{Li} \cdot \text{TMEDA}]_2$ [1], $[(\text{PhC}(\text{Me})\text{SO}_2\text{Ph})\text{Li} \cdot \text{Diglyme}]_2$ [2b] und $[(\text{Me}_3\text{SiC}(\text{H})\text{SO}_2\text{Ph})\text{Li} \cdot \text{TMEDA}]_2$ [1] haben planar koordinierte α -C-Atome; b) H.-J. Gais, J. Vollhardt, G. Hellmann, H. Paulus, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 1259; c) H.-J. Gais, J. Vollhardt, H. J. Lindner, *Angew. Chem.* **98** (1986) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 939.
- [3] Übersicht über Kristallstrukturen von Lithiumenolaten: D. Seebach, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1624.
- [4] E. J. Corey, T. H. Lowry, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 803; J. N. Roitman, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 2225.
- [5] a) S. Wolfe, *Stud. Org. Chem. (Amsterdam)* **19** (1985) 133; b) D. A. Bors, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1397.
- [6] Cram et al. (A. Ratajczak, F. A. L. Anet, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 2072) wiesen ${}^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nach, daß Lithio(2,2-dimethylcyclopropyl)phenylsulfon chiral ist, und bestimmten für die Enantiomerisierungsbarriere einen ΔG_{328}^* -Wert von 18.0 kcal mol $^{-1}$.
- [7] Am Koaleszenzpunkt abgeschätzt nach R. J. Kurland, M. B. Rubin, M. B. Wise, *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 2426.
- [8] Ergebnis einer Linienformberechnung nach S. Alexander, *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 974.
- [9] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **21** (1988) 456.
- [10] a) (*R*)-**2d** ($[\alpha]_{365}^{21} + 14.5$ (c = 2.8, THF) wurde aus (*R*)- $\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{SH}$ ($[\alpha]_{D}^{23} - 13.5$ (unverdünnt)) [10b] durch Umsetzung mit CF_3Br (NH_3 /THF, -80 °C, hv) nach Ignat'ev et al. [10c] zu (*R*)- $\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{SCF}_3$ ($[\alpha]_{365}^{21} = -3.2$ (c = 5.0, THF), 72%) und anschließende Oxidation (H_2O_2 , H_2WO_4 , Eisessig, 92%) nach Hazeldine et al. [10d] hergestellt; b) C. L. Arcus, P. A. Hallgarten, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1987; c) N. V. Ignat'ev, V. N. Boiko, L. M. Yagupol'skii, *J. Org. Chem. (USSR)* **21** (1985) 592; d) R. Hazeldine, R. B. Rigby, A. E. Tipping, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1973**, 676.
- [11] Graphisch wurde nachgeprüft, daß eine Reaktion 1. Ordnung über mindestens vier Halbwertszeiten verifiziert war. Die Berechnung von k_{rac} ($k_{\text{rac}} = 2 k_{\text{Enan}}$) sowie der Aktivierungsparameter (Eyring-Auswertung) erfolgten mit einem Kinetikprogramm.
- [12] a) W. Bauer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 1972; b) W. Bauer (Erlangen), persönliche Mitteilung; c) $[\text{Ph}(\text{H})\text{SO}_2\text{Ph}]\text{Li}$ ist in THF bei 25 °C im Konzentrationsbereich von 1.35×10^{-4} bis 14.0×10^{-4} mol L $^{-1}$ ebenfalls momomer: M. J. Kaufmann, S. Gronert, D. A. Bors, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 602.
- [13] a) M. J. Janssen in C. J. M. Stirling (Hrsg.): *Organic Sulphur Chemistry*, Butterworths, London 1975, S. 19; b) interessanterweise ist die N-S-Rotationsbarriere in $\text{R}^1\text{R}^2\text{NSO}_2\text{R}^3$ für $\text{R}^3 = \text{Cl}$ wesentlich höher als für $\text{R}^3 = \text{Me}$ oder Ph : W. B. Jennings, R. Spratt, *J. Chem. Soc.* **1970**, 1418.
- [14] a) (*1e · TMEDA*) $_2$: Raumgruppe $\overline{P}\bar{1}$, $a = 10.987(6)$, $b = 11.256(5)$, $c = 19.556(8)$ Å, $\alpha = 81.49(4)$, $\beta = 84.12(4)$, $\gamma = 76.99(4)$ °, $V = 2324.5$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.247$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\text{Ka}) = 1.42$ cm $^{-1}$. Intensitätsmessung bei Raumtemperatur, CAD-4-Diffraktometer, Mo $_{\text{Ka}}$ -Strahlung, Graphitmonochromator, 6592 vermessene Reflexe ($2^\circ < 2\theta < 48^\circ$), 3747 symmetrieeinabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$. SHELX-86; direkte Methode lieferte zwei kristallographisch unabhängige zentrosymmetrische Dimere, die sich nicht signifikant unterscheiden. Anisotrope Verfeinerung mit positionierten H-Atomen, 562 Variable, $R = 0.084$, $R_w = 0.087$. Maximale Restelektronendichte 0.63 e/Å 3 nahe den S-Atomen. b) **2e**: $Pn2_1a$ ($Pna2_1$), $a = 18.693(5)$, $b = 10.527(3)$, $c = 15.234(4)$ Å, $V = 2997.8$ Å 3 , $Z = 8$,

$\rho_{\text{ber}} = 1.393$ g cm $^{-3}$, $R = 0.041$, $R_w = 0.056$. Ausgewählte Bindungs-längen [Å] und -winkel [°] (zur Numerierung siehe Abb. 1): S1-O1 1.427(3), S1-O2 1.426(3), C1-S1 1.850(6), C2-S1 1.807(3), C2-C3 1.518(4); C2-S1-C1 102.6(2). S1A-O1A 1.425(3), S1A-O2A 1.421(3), C1A-S1A 1.857(5), C2A-S1A 1.803(3), C2A-C3A 1.506(5); C2A-S1A-C1A 102.9(2). – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53850, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [15] Kristallstruktur von $\text{Rb}[\text{CH}(\text{SO}_2\text{CF}_3)]$: K. T. Davoy, T. Gramstad, S. Huseby, *Acta Chem. Scand. A* **33** (1979) 359.
- [16] V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **94** (1982) 614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 567.
- [17] E. Keller, *Schakal-88, A FORTRAN Programm for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg 1988.
- [18] Die Kristallstruktur von (*1e · 2THF*) $_2$ entspricht in wesentlichen Punkten der von (*1e · TMEDA*) $_2$: H.-J. Gais, G. Hellmann, H. J. Lindner, unveröffentlicht.
- [19] H.-J. Gais, H. J. Lindner, J. Vollhardt, *Angew. Chem.* **97** (1985) 865; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 859.
- [20] a) W. Bauer, M. Feigel, G. Müller, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6033; W. Bauer, P. von R. Schleyer, *Magn. Reson. Chem.* **26** (1988) 827, zit. Lit.; b) H. Günther, D. Moskau, P. Bast, D. Schmalz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1987) 1212.
- [21] ${}^6\text{Li} \cdot {}^1\text{H}$ -HOESY-Experimente: Bruker AC 300, Programm HOESY der Bruker-Software: 128 Inkremente in t_1 mit je 48 Pulsen, Mischzeit 4 s, Wartezeit 4 s, Datenmatrix 256 (t_1) * 512 (t_2), Gauß-FILTER. ${}^6\text{Li} \cdot {}^1\text{H}$ -NOE-Differenz-Spektren: Programm NOEDIFF: Einstrahlzeit 3 s, Leistung, 35 L, Wartezeit 7 s, 160 Pulse je Experiment.
- [22] C. Yu, G. C. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6533.
- [23] Die Zuordnung der Phenylgruppensignale im ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gelang durch ${}^1\text{H} \cdot {}^1\text{H}$ -COSY und ${}^{13}\text{C} \cdot {}^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelation beginnend mit den wegen der Benzylresonanz zu hohem Feld verschobenen (S. Bradamante, G. A. Pagani, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 1035) ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}$ -Resonanzen von 6-H bzw. C-6.
- [24] (*1e · TMEDA*) $_2$ hat im Kristall ebenfalls derartige kurze Li-H-Abstände (Li-H4 3.838, Li-H9 3.361, Li-H11 3.437, Li-CH₃ 2.852, Li-CH₂ 3.240).
- [25] H.-J. Gais, J. Vollhardt, C. Krüger, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1092.

Das 7-Norbornadienyl-Kation: die NMR/IGLO-Bestätigung seiner mit ab-initio-Methoden berechneten Struktur**

Von Matthias Bremer, Karl Schötz,
Paul von Ragué Schleyer*, Ulrich Fleischer,
Michael Schindler, Werner Kutzelning, Wolfram Koch
und Peter Pulay

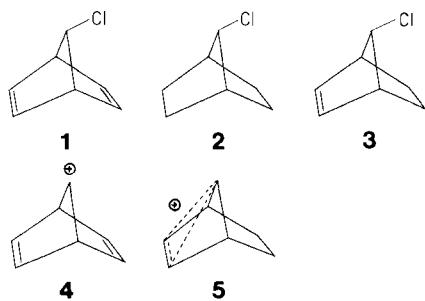
Im Jahre 1960 konnten Winstein et al.^[1] über einen „Weltrekord für anchimere Beschleunigung“^[2] berichten: 7-Norbornadienylchlorid **1** solvolysiert 10^{14} mal schneller als 7-Norbornylchlorid **2** und immer noch 10^3 mal schneller als 7-Norbornenylchlorid **3**. Die außergewöhnliche Stabilität des 7-Norbornadienyl-Kations **4** ermöglichte seine Darstellung

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. M. Bremer, Dr. K. Schötz
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen
Dipl.-Chem. U. Fleischer, Dr. M. Schindler, Prof. Dr. W. Kutzelning
Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum

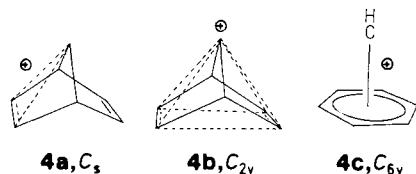
Dr. W. Koch
IBM Deutschland GmbH, Wissenschaftliches Zentrum Heidelberg
Tiergartenstraße 15, D-6900 Heidelberg
Prof. Dr. P. Pulay
Department of Chemistry and Biochemistry, University of Arkansas
Fayetteville, AR 72701 (USA)

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Regionalen Rechenzentrum Erlangen. Die meisten IGLO-Berechnungen wurden auf der Cyber 205 des Rechenzentrums der Universität Bochum durchgeführt. Wir danken für einen großzügig bemessenen Anteil an Rechenzeit auf der IBM 3900-200/EVF des IBM-Düsseldorf-Rechenzentrums. Die vektorisierte IBM-Version von Gaussian 86 wurde benutzt. Wir danken T. Laube (Zürich) für die Mitteilung seiner Ergebnisse vor deren Veröffentlichung.

lung (als BF_4^- -Salz) in SO_2 -Lösung noch vor der Zeit der „Supersäuren“^[3]. Wir berichten hier über eine *ab-initio*/IGLO (Individual Gauge for Localized Molecular Orbitals)^[4]-Studie an **4** – einem für das Verständnis der elektronischen Struktur nicht-klassischer Carbokationen wichtigen System – und diskutieren die geometrischen Konsequenzen homoaromatischer Wechselwirkungen in **4** und im verwandten 7-Norbornenyl-Kation **5**.

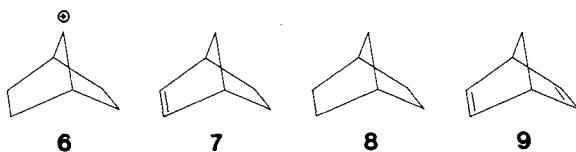


Von den drei von *Winstein* vorgeschlagenen Strukturalternativen für die kationische Zwischenstufe, **4a**–**4c**, legten NMR-Untersuchungen die mit der niedrigsten Symmetrie (C_s), **4a**, als die tatsächliche Struktur von **4** nahe^[3]. Die



Bevorzugung einer C_s -symmetrischen Struktur lässt sich auf der Basis von PMO-Argumenten verstehen^[5]. Wird C7 zur C2-C3-Doppelbindung hin gebogen, resultieren eine bessere Überlappung und somit eine größere Stabilisierung als bei einer Wechselwirkung mit beiden Doppelbindungen in einer C_{2v} -Anordnung. Experimentell wurde für die Barriere des „bridge-flipping“-Prozesses $4\mathbf{a} \rightleftharpoons 4\mathbf{b} \rightleftharpoons 4\mathbf{a}'$ ein Wert von mindestens 19.6 kcal mol⁻¹ ermittelt^[3b].

Unsere *ab-initio*-Berechnungen (Tabelle 1) bestätigen diese Schlußfolgerung. Die C_{2v} -Struktur **4b** ist 26.6 kcal mol⁻¹



deutlich negativer Energiebeträge, die für **4a** [Gl. (a)] und **5** [Gl. (b)] gefunden werden, entsprechen den experimentell ermittelten relativen Solvolysegeschwindigkeiten. **4b** ist im Hinblick auf die qualitative Voraussage^[6] von Interesse, daß „longicyclische“ Wechselwirkungen in C_{2v} -Symmetrie günstig sein sollten. Die isodesmische Reaktion (c) für **4b** ist aber mit 6.3 kcal mol⁻¹ *endotherm*, d. h. die induktiven Effekte der Doppelbindungen sind destabilisierend^[7, 8]. Obwohl Energie aufgewendet werden muß, um die größere strukturelle Verzerrung von **4a** (Abb. 1) zu erreichen, wird **4a** insgesamt aufgrund der bishomoaromatischen Wechselwirkung deutlich besser stabilisiert [20.3 kcal mol⁻¹; Gl. (a)] als **4b**. Trotzdem ist in **4a** auch eine Stabilisierung durch die zweite Doppelbindung vorhanden^[5, 6]. Dies zeigt die Differenz der für die Gleichungen (a) und (b) ermittelten Energien (5.3 kcal mol⁻¹), die den beobachteten relativen Solvolysegeschwindigkeiten von **1** und **3** entspricht.

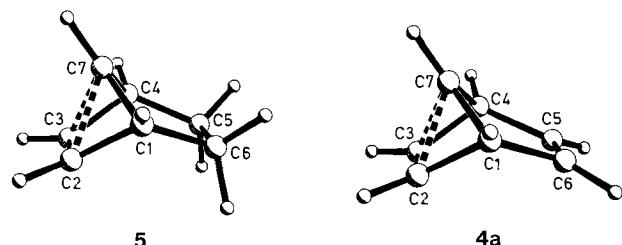


Abb. 1. Die Struktur des 7-Norbornenyl-Kations **5** und des 7-Norbornadienyl-Kations **4a**.

Kürzlich konnte gezeigt werden^[9], daß die IGLO-Methode^[4] gute bis ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen für *ab-initio*-Geometrien berechneten und experimentellen ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen liefert. Somit steht ein wichtiges Werkzeug zur Verfügung, um theoretisch bestimmte Strukturen von Carbokationen zu den Strukturen der in Lösung beobachteten Spezies in Beziehung zu setzen.

Mit theoretischen Methoden wie der IGLO^[4] oder der GIAO-Methode^[10] können auch ¹³C-NMR-chemische Ver-

Tabelle 1. Absolutenergien [– Hartree] für **4a**, **4b**, **5** und **6**–**9**.

Niveau der Rechnung	4a	4b	5	6	7	8	9
3-21G//3-21G	267.29788	267.28200	268.49928	269.67766	269.36909	270.56656	268.16187
6-31G*//6-31G*	268.82076	268.78676	270.02099	271.17676	270.86184	272.06120	269.65251
MP2-FC/6-31G*//6-31G*	269.69686	269.65453	270.90479	272.08861	271.76737	272.97504	270.55095
6-31G*//MP2-FU/6-31G*	268.81849						
MP2-FU/6-31G*//MP2-FU/6-31G*	269.73407						
MP2-FC/6-31G*//MP2-FU/6-31G*	269.69915						

(MP2-FC/6-31G* //6-31G*; “//” bedeutet „für die Geometrie von“) weniger stabil als die C_s -Alternative **4a**. Die Stabilisierung der positiven Ladung durch die Wechselwirkung mit den Doppelbindungen lässt sich mit Hilfe der isodesmischen Gleichungen (a)–(c) abschätzen (die Energien sind in kcal mol⁻¹ für MP2-FC/6-31G*//6-31G* angegeben). Die

6 + Norbornadien → 4a + Norbornan (9)	–20.3	(a)
6 + Norbornen → 5 + 8 (7)	–15.0	(b)
6 + 9 → 4b + 8	+ 6.3	(c)

schiebungen für experimentell nicht realisierbare Spezies ohne weiteres berechnet werden, d. h. sie lassen sich beispielweise sowohl für den *ab-initio*-optimierten Übergangszustand **4b** als auch für **4a**, das dem Minimum auf der Energiehyperfläche von **4** entspricht, ermitteln. Die theoretischen Ergebnisse stehen aber nur für die C_s -Struktur **4a** mit dem Experiment in Einklang (Tabelle 2; zum Vergleich wurden mit der GIAO-Methode erhaltene Daten mit aufgenommen). Wie erwartet^[11], sind Polarisationsfunktionen (6-31G*-Basis) für eine genaue Beschreibung der aus der nicht-klassischen Wechselwirkung resultierenden Struktur von **4a** unabdingbar. Die Einbeziehung von Korrelationseffekten

Tabelle 2. Vergleich experimenteller und berechneter ^{13}C -NMR-chemischer Verschiebungen (relativ zu TMS). Das Niveau der Rechnung ist gegeben als Methode/Basis//Geometrie.

4a	C1,C4	C2,C3	C5,C6	C7
Experiment [14]	63.0	122.0	114.9	36.2
IGLO/DZ//3-21G	53	135	132	96
IGLO/DZ//6-31G* [a]	55	132	120	36
IGLO/DZ//MP2-FU/6-31G*	55	134	120	30
GIAO/4-31G//6-31G* [b]	50	129	112	29
4b				
IGLO/DZ//3-21G	45	139		238
IGLO/DZ//6-31G*	42	137		218
GIAO/4-31G//6-31G*	41	135		219
5 und Derivate				
5, exp. [14]	58.0	125.9	26.7	34.0
5-7-Me, exp. [14 b]	57.1	134.1	24.8	71.9
5-7-Ph, exp. [14 b]	51.9	140.1	23.2	109.8
IGLO/DZ//3-21G	46	135	18	123
IGLO/DZ//6-31G*	49	127	19	33
9				
Experiment [15]	50.2	144.3		74.9
IGLO/DZ//Experiment [16]	44	158		82
IGLO/DZ//3-21G	44	158		74
IGLO/DZ//6-31G*	45	150		69
GIAO/4-31G//6-31G*	43	147		68

[a] Die entsprechenden Verschiebungen mit den größeren IGLO-Basisätzen sind: IGLO/DZ + d//6-31G*: 50, 122, 108, 30; IGLO/DZ//6-31G*: 49, 130, 114, 27. [b] Entsprechende Werte auf dem GIAO/6-31G*/6-31G*-Niveau: 47, 121, 107, 27.

bei der Optimierung (MP2-FU/6-31G*//MP2-FU/6-31G*) dagegen bewirkt weder in der Struktur noch in den chemischen Verschiebungen signifikante Veränderungen. Im Gegensatz dazu führen die deutlichen Unterschiede in den auf dem 3-21G- und dem 6-31G*-Niveau erhaltenen Strukturen von **4a** (Tabelle 3) zu großen Unterschieden in den berechne-

Tabelle 3. Vergleich ausgewählter Geometrieparameter [\AA , °] für die Norbornienyl-Kationen **4a,b** und das Norbornenyl-Kation **5** [MP2-FU/6-31G*]; 6-31G*-(3-21G)-Geometrie.

4b, C_{2v}	4a, C_s	5, C_s
C2-C3 1.333 (1.332)	[1.400] 1.380 (1.371)	1.380 (1.368)
C2-C7 2.190 (2.228)	[1.701] 1.719 (1.895)	1.745 (1.938)
C2-C6 2.544 (2.528)	[2.532] 2.538 (2.533)	2.577 (2.552)
C5-C6 1.333 (1.332)	[1.340] 1.316 (1.316)	1.543 (1.557)
Φ_1 [a] 119.0 (120.3)	[154.1] 152.5 (147.2)	149.4 (143.7)
Φ_2 [b] 119.0 (120.3)	[78.4] 80.2 (90.5)	83.6 (96.0)

[a] Torsionswinkel C6-C1-C4-C7. [b] Torsionswinkel C2-C1-C4-C7.

ten (IGLO) und experimentellen ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen (Tabelle 2). Dies unterstreicht die Empfindlichkeit der mit IGLO berechneten chemischen Verschiebungen bezüglich geometrischer Änderungen in den Carbo-kationen. Berechnete chemische Verschiebungen für die C_{2v} -Struktur **4b** (Tabelle 2) weichen stark vom Experiment ab: **4b** kann also als Strukturalternative mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Gute Übereinstimmung mit dem Experiment wird auch für das 7-Norbornenyl-Kation **5** gefunden. Wiederum ist eine 6-31G*-Geometrie Voraussetzung für verlässliche Ergebnisse.

Abbildung 1 sowie die Tabellen 3 und 4 fassen wichtige Parameter der *ab-initio*-Geometrien von **4a**, **4b**, **5** und **6–9** zusammen. Relativ kurze C2-C7-Bindungen (ca. 1.7 Å) und im Bereich der Benzol-Bindungslängen liegende C2-C3-Abstände (ca. 1.38 Å) charakterisieren die Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen in **4a** und **5**^[12].

Die Kombination von *ab-initio*-Geometrien, IGLO- (oder GIAO)-Berechnungen und NMR-Daten ermöglicht Struk-

Tabelle 4. Vergleich ausgewählter Geometrieparameter [\AA , °] für die Bicyclo[2.2.1]kohlenwasserstoffe **7–9** [17] und das 7-Norbornyl-Kation **6**. 6-31G*-(3-21G)-Geometrie.

	6 C_{2v}	7, C_s	8, C_{2v}	9, C_{2v}
C2-C3	1.562 (1.578)	1.322 (1.323)	1.557 (1.571)	1.319 (1.319)
C2-C7	2.296 (2.325)	2.345 (2.355)	2.383 (2.401)	2.338 (2.357)
C2-C6	2.534 (2.527)	2.466 (2.474)	2.503 (2.502)	2.482 (2.479)
C5-C6	1.562 (1.578)	1.557 (1.570)	1.557 (1.571)	1.319 (1.319)
Φ_1 [a]	123.3 (124.2)	120.8 (120.9)	123.5 (124.0)	122.5 (123.0)
Φ_2 [b]	123.3 (124.2)	127.1 (127.4)	123.5 (124.0)	122.5 (123.0)

[a] Torsionswinkel C6-C1-C4-C7. [b] Torsionswinkel C2-C1-C4-C7.

turaussagen, deren Glaubwürdigkeit denen auf der Basis experimenteller Methoden vergleichbar ist^[13].

Eingegangen am 22. März 1989 [Z 3249]

- [1] S. Winstein, C. Ordronneau, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 2084.
- [2] S. Winstein in G. A. Olah, P. von R. Schleyer (Hrsg.): *Carbenium Ions. Vol. III*, Wiley, New York 1972, S. 968.
- [3] a) P. R. Story, M. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 4876; b) M. Brookhart, R. K. Lustgarten, S. Winstein, *ibid.* 89 (1967) 6352.
- [4] a) M. Schindler, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1020; b) W. Kutzelnigg, *Izr. J. Chem.* 19 (1980) 193; c) M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 1919.
- [5] P. Vogel: *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1985, S. 256.
- [6] M. J. Goldstein, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6193.
- [7] T. W. Bentley, B. Irrgang, H. Mayr, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 3492.
- [8] P. von R. Schleyer, T. W. Bentley, W. Koch, A. Kos, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6953.
- [9] a) Dehydrodiamantanyl-Dikation: M. Bremer, P. von R. Schleyer, K. Schötz, M. Kausch, M. Schindler, *Angew. Chem.* 99 (1987) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 761; b) Bicyclo[2.1.1]hexyl-Kationen: P. von R. Schleyer, K. E. Laidig, K. B. Wiberg, M. Saunders, M. Schindler, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 300; c) C_4H_7^+ -Kationen: M. Saunders, K. E. Laidig, K. B. Wiberg, P. von R. Schleyer, *ibid.* 110 (1988) 7652; d) Cyclobutadienyl-Dikationen: M. Bremer, P. von R. Schleyer, U. Fleischer, *ibid.* 111 (1989) 1147.
- [10] Die GIAO-Ergebnisse wurden mit einem an der Universität von Arkansas entwickelten, neuen und effizienten Programm erhalten. Details dieser Methode werden gesondert publiziert: K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, unveröffentlicht. Zu *ab-initio*-Berechnungen der chemischen Verschiebung siehe D. B. Chestnut in G. A. Webb (Hrsg.): *Annual Reports on NMR-Spectroscopy*, Academic Press, New York 1989, S. 50.
- [11] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. Pople: *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1986.
- [12] Nachdem diese Arbeit abgeschlossen war, erfuhren wir von T. Laubes Kristallstrukturanalyse des 2,3-Dimethyl-7-phenyl-7-norbornenyl-Kations als Sb_2F_10^- -Salz. (Abstract A 32, Chemiedozententagung, Bielefeld 1989; T. Laube, persönliche Mitteilung). Der C2-C3-Abstand im Kristall (1.38(10) Å) stimmt gut mit unseren Ergebnissen für **5** überein, aber bedingt durch den stärker klassischen Charakter ist der C2-C7-Abstand (1.856(10) Å) größer als der für **5** berechnete. Die experimentellen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte für das 7-Phenyl-7-norbornenyl-Kation [14b] sind in etwa in Einklang mit denen aus unseren IGLO-Berechnungen (Tabelle 2) für die 3-21G-Geometrie von **5**, das einen C2-C7-Abstand von 1.94 Å (Tabelle 3) aufweist.
- [13] Wir weisen in diesem Zusammenhang darauf hin, daß die mit IGLO berechneten chemischen Verschiebungen für die *experimentelle* Geometrie von **9** [16] weniger gut mit den experimentellen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werten übereinstimmen als die für die 6-31G*-Geometrie berechneten (siehe Tabelle 2).
- [14] a) G. A. Olah, G. Liang, G. D. Mateescu, J. L. Riemschneider, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8698; b) G. A. Olah, G. Liang, *ibid.* 97 (1975) 6803.
- [15] G. A. Olah, S. H. Ju, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 3638.
- [16] K.-H. Hellwege, A. M. Hellwege (Hrsg.): *Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, Neue Serie II/15*, Springer, Heidelberg 1987.
- [17] STO-3G-, 3-21G- und 4-31G-Geometrien von **7–9** finden sich in C. R. Castro, R. Dutler, A. Rauk, H. Wieser, *J. Mol. Struct.* 152 (1987) 241; siehe auch R. Houriet, T. Schwitzguébel, P.-A. Carrupt, P. Vogel, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 37.
- [18] M. J. Frisch, J. S. Blinkley, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, C. F. Melius, R. L. Martin, J. J. P. Stewart, F. W. Bobrowicz, C. M. Rohlfing, L. R. Kahn, D. J. DeFreez, R. Seeger, R. A. Whiteside, D. F. Fox, E. M. Fluder, J. A. Pople: *Gaussian 86*, Carnegie-Mellon University Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, USA 1984.