

Protonierung von Cuban: eine Neubetrachtung**

Andrey A. Fokin,* Boryslav A. Tkachenko,
Pavel A. Gunchenko und Peter R. Schreiner*

Professor A. G. Yurchenko zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Protonierung gesättigter Kohlenwasserstoffe ist zwar die einfachste, aber praktisch wohl die wichtigste elektrophile Reaktion.^[1] Niedere Alkane wie Methan, Ethan und Isobutan^[2] bilden wohldefinierte protonierte Strukturen, deren experimentelle Protonenaffinitäten (PAs) rechnerisch hervorragend reproduziert werden.^[3–5] Trotzdem werden die vorliegenden Daten zur Protonierung von gespannten Kohlenwasserstoffen kontrovers diskutiert, und es werden schnelle Umlagerungen für die Schwierigkeiten bei der Messung der PAs verantwortlich gemacht.^[6] Cyclopropan (Spannungsenergie $E_{\text{str}} = 27.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) bildet die Ausnahme, da die Zahl der Reaktionspfade zu energetisch günstigeren Strukturen begrenzt und die Barriere für die Ringöffnung von eckprotoniertem C_3H_7^+ zum 2-Propylkation hoch ist. Die experimentelle PA von Cyclopropan ($179.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[7]) wird erwartungsgemäß rechnerisch hervorragend reproduziert ($179.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf CCSD(T)/cc-pVTZ//CCSD(T)/cc-pVDZ-Niveau für eckprotoniertes C_3H_7^+).^[8] Viele Kohlenwasserstoffe mit tertiären C-H-Bindungen weisen sehr ähnliche PAs auf, obwohl sich ihre Spannungsenergien deutlich unterscheiden. Beispiele hierfür sind Dodecahedran (PA = $201.7 \text{ kcal mol}^{-1}$,^[9] $E_{\text{str}} = 65.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[10]), Adamantan (PA = $175.7 \text{ kcal mol}^{-1}$,^[11] $E_{\text{str}} = 6.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[12]) und Cuban^[13] (PA $\approx 200 \text{ kcal mol}^{-1}$,^[7,9] $E_{\text{str}} = 161 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[14]). Für diese Systeme bleibt deshalb die Frage unbeantwortet, wie stark sich die Spannungsenergie auf die Protonenaffinität

[*] Prof. A. A. Fokin, Dr. P. A. Gunchenko

Department of Organic Chemistry
Kiev Polytechnic Institute
pr. Pobedy 37, 03056 Kiev (Ukraine)
Fax: (+038) 44-236-9774
E-mail: aaf@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Dr. B. A. Tkachenko, Prof. Dr. P. R. Schreiner
Institut für Organische Chemie
Justus-Liebig Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen (Deutschland)
Fax: (+49) 641-9934-309
E-mail: prs@org.chemie.uni-giessen.de

und
Department of Chemistry
The University of Georgia
Athens, GA 30602-2556 (USA)
Fax: (+1) 706-542-9454
E-mail: prs@chem.uga.edu

[**] Diese Arbeiten wurden unterstützt von der Volkswagenstiftung, der Ukrainian Science Foundation und dem NATO Science Program. Wir danken A. G. Marshall für die Diskussion dieser Ergebnisse.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

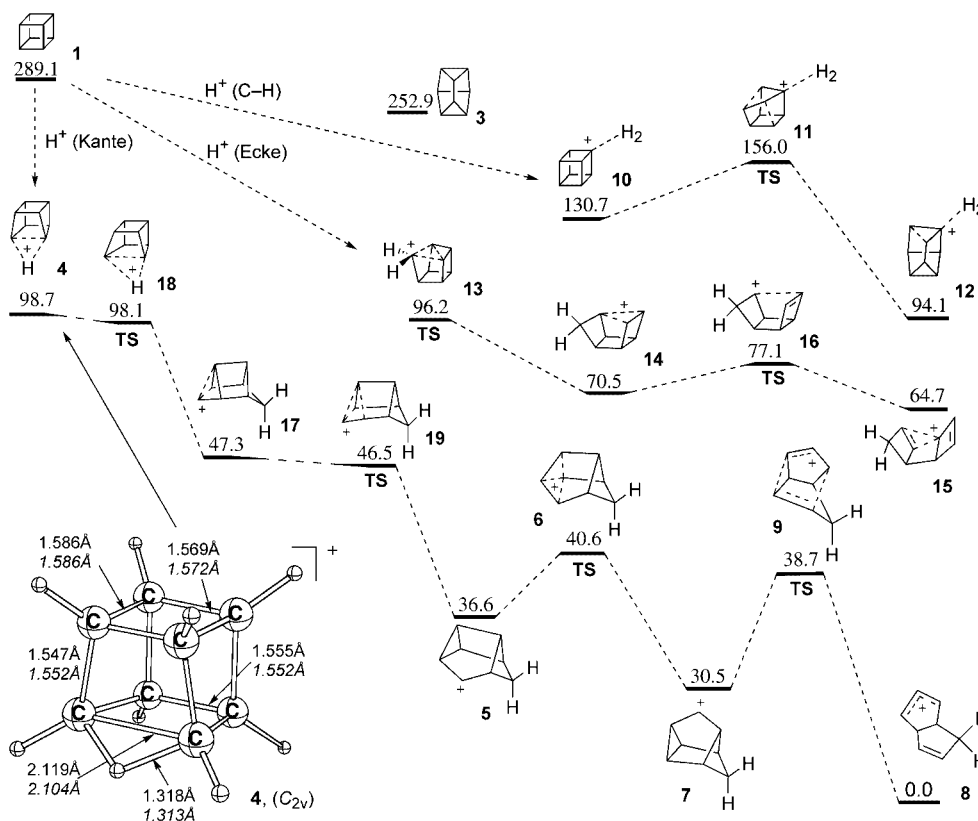
eines gesättigten Kohlenwasserstoffs auswirkt und bis zu welchem Grade Umlagerungen einbezogen werden müssen. Die durch Ionencyclotronresonanz(ICR)-Spektroskopie ermittelte PA von Cuban (**1**)^[9] ist überraschend niedrig und wurde kürzlich von Koppel et al.^[15] infrage gestellt. Grundlage hierfür war die Annahme, dass **1** schnell zu Cunean umlagert, sodass man die PA aus der gesamten Energieänderung des Protonierungs-, Umlagerungs- und Deprotonierungsprozesses berechnen muss. Da allerdings Cunean selbst auch hoch gespannt ist, stellt sich die Frage, bei welcher deutlich weniger gespannten Struktur man eigentlich anhalten müsste. Gibt es andere Umlagerungswege für protoniertes Cuban? Hier beantworten wir auf sowohl rechnerischer wie auch experimenteller Grundlage die Frage, bis zu welchem Grade der Cubankäfig einer Protonierung standhält^[16] und was die wahrscheinlichsten Umlagerungswege in der Reaktion von **1** mit einem Proton sind.

Trotz außerordentlich hoher Ringspannung ist Cuban^[15,17,18] kinetisch relativ stabil, weil der (thermische) Bruch von nur einer C-C-Bindung lediglich eine sehr geringe strukturelle Änderung bewirkt und damit auch nur wenig Ringspannung abgebaut wird. Der Bruch einer zweiten C-C-Bindung jedoch ist hoch exotherm und begleitet von schnellen Umlagerungen; so ergeben die Thermolyse^[16,19] und die Einelektronenoxidation^[20] von **1** Cyclooctatetraen. Im Unterschied dazu bleibt beim Einsatz milder Radikalspezies^[21] der Cubankäfig bei der C-H-Substitution erhalten.^[22] Elektrophile Reaktionen von Cuban beschränken sich auf weiche Elektrophile mit Metall-Ionen,^[18] die eine Anzahl faszinie-

render Umlagerungen präparativ zugänglich machen (z. B. zu *syn*-Tricyclooctadien (**2**) mit Pd²⁺ und zu Cunean (**3**) mit Ag⁺ und Li⁺).^[18,23]

Der Angriff eines Protons auf Cuban ist hoch exergonisch, und alle unsere sowie vorhergehende Versuche,^[9,15,16,24] ein protoniertes C₈H₉⁺-Minimum auf unterschiedlichen DFT-Niveaus zu lokalisieren, schlugen fehl. Bei Verwendung von DFT-Methoden ist eckprotoniertes Cuban (**4**; Schema 1) kein Minimum und konvergiert stattdessen bei der Optimierung ohne Symmetriebeschränkung zum Tetracyclo[4.2.0^{2,4}.0^{3,8}]oct-5-ylkation (**5**).^[25] Diese Struktur ist energetisch allerdings viel zu niedrig, als dass sie für die „experimentelle“ Gasphasenbasizität von **1** (ca. 200 kcal mol⁻¹) in Betracht gezogen werden könnte.^[7,9] Als Erklärung^[15] für diesen Umstand wurde die schnelle Umwandlung von **1** nach **3** über **5** mit anschließender Deprotonierung herangezogen. Allerdings zeigen unsere eigenen Rechnungen,^[26] dass **5** sehr leicht (niedrige Barriere) über die Übergangsstruktur (TS) **6** zu dem niedriger liegenden Kation **7** umlagern kann. Dieses kann schließlich weiter zu dem stabileren Bicyclo[3.3.0]octadienylkation **8** über TS **9** umlagern. Die Abweichungen zwischen Experiment und Theorie sind also unerklärbar hoch und verlangen somit nach einer wesentlich genaueren rechnerischen Untersuchung der energetisch hoch liegenden C₈H₉⁺-Energiehyperfläche (PES) wie auch nach weiteren experimentellen Befunden.

Typischerweise bilden sich bei der Protonierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit tertiären C-H-Bindungen schwach gebundene Diwasserstoffkomplexe



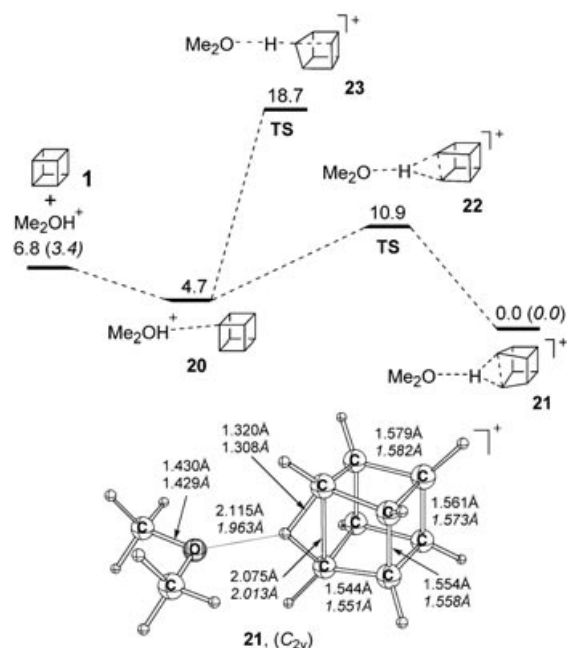
Schema 1. Die berechneten Reaktionspfade der Protonierung von Cuban (**1**) (ΔH_0 in kcal mol⁻¹ auf CCSD(T)/cc-pVDZ//MP2/cc-pVDZ + Δ ZPVE) und die Struktur von kantenprotoniertem Cuban **4** auf MP2/cc-pVDZ- und CCD/cc-pVDZ-Niveau (kursiv).

($R^+ \cdots H_2$), wie es sowohl experimentell^[2] als auch rechnerisch^[5] für Isobutan und rein rechnerisch für Adamantan gezeigt werden konnte^[11] – für Cubane sollte ähnliches zu erwarten sein. Gleichzeitig bilden niedere cyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopropan^[8] und Cyclobutan^[4] C-C-protonierte Strukturen. Mit dem Ziel, die DFT-Ergebnisse bestätigen oder widerlegen zu können, verwendeten wir Møller-Plesset-Störungstheorie (MP2) in Verbindung mit einem korrelationskonsistenten Dunning-Basissatz (cc-pVDZ), um, wie in Schema 1 dargestellt ist, den C-H (oben), Eck- (Mitte) und Kanten-Angriff (unten) eines Protons auf **1** zu berechnen. MP2 ist bekanntermaßen sehr gut für die Beschreibung hoch delocalisierter Carbokationen geeignet, vor allem auch dann, wenn DFT-Ansätze Probleme bereiten.^[27] Da man die Bildung des Cubylkations in Lösung kennt,^[28] suchten wir zunächst nach Produkten der formalen „Hydridabstraktion“ mit H^+ . Ähnlich wie Isobutan und Adamantan bildet **1** einen schwach gebundenen Komplex mit H_2 (**10**).^[29] Der absolute Wert der damit verbundenen Reaktionsenthalpie^[30] ($\Delta H_0 = -158.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) ist ca. 40 kcal mol^{-1} höher als die „experimentelle“ Gasphasenbasizität und PA von **1**; damit ist ausgeschlossen, dass es sich bei **10** um die aus der Protonierung resultierende Hochenergiespezies $C_8H_9^+$ handelt. Der Komplex **10** ist über TS **11** mit dem Komplex **12** des 2-Cuneylkations mit H_2 verbunden, der $195.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ unter **1** liegt. Obwohl dieser Wert nur etwas geringer ist als die „experimentelle“ PA^[7,9] von **1**, ist die Umlagerungsbarriere von **10** nach **12** zu hoch ($25.4 \text{ kcal mol}^{-1}$), um in einem schwach gebundenen Komplex wie **10** überwunden werden zu können.

Eckprotoniertes Cuban (**13**) ist kein Minimum und konvergiert bei der Optimierung ohne Symmetriebeschränkung zu **14**, das über TS **16** mit protoniertem *syn*-Tricyclooctadien (**15**) verbunden ist. Das Kation **14** ist allerdings auch zu stabil ($\Delta\Delta H_0 = 219 \text{ kcal mol}^{-1}$), um für die PA von Cuban infrage zu kommen. Kantenprotoniertes Cuban (**4**) ist demgegenüber ein echtes Minimum und liegt auf MP2/cc-pVDZ-Niveau $190.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ unter **1** + H^+ (Schema 1). Weitere Optimierungen auf dem Coupled-Cluster-CCD/cc-pVDZ-Niveau und dem entscheidenden CCSD(T)/cc-pVDZ-Niveau bestätigen ebenfalls, dass **4** ein echtes Minimum ist. Die Ringöffnung des Cubans zur Boot-Struktur **17** über TS **18** ist barriereelos; da die ZPVE-Korrektur größer ist als der Unterschied der elektronischen Energien, scheint es, als hätten die Übergangszustände eine niedrigere relative Energie als die Ausgangsstrukturen, was einfach nur bedeutet, dass solche Reaktionen ohne Barriere hoch exotherm ablaufen. Struktur **17** ist mit Kation **5** über den ebenfalls niedrig liegenden TS **19** verbunden.

Die PA von **1** wurde durch ein „bracketing experiment“ in der Gleichgewichtsreaktion von Cuban mit protoniertem 2-Propylether mit der FT-ICR-Technik ermittelt.^[9] Wie unsere Rechnungen zeigen, kann kantenprotoniertes Cuban (**4**) unter diesen experimentellen Bedingungen (155°C , 0.1 bis 25 s) wegen der barrierelosen Umlagerungen nicht hinreichend lange überleben, um nachweisbar zu sein.^[9] Um die günstigste Protonentransferreaktion zu bestimmen, modellierten wir auch die Reaktion von Cuban mit protoniertem Dimethylether. Wegen der Größe dieses Systems verwendeten wir sowohl DFT (B3LYP/6-311 + G**) als auch MP2/cc-

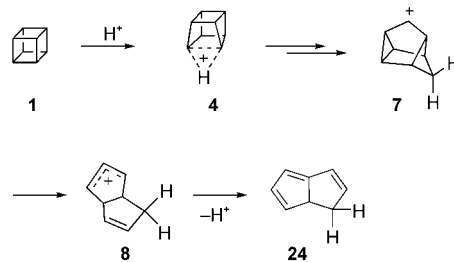
pVDZ (für ausgewählte symmetrische Strukturen); beide lieferten sehr ähnliche Ergebnisse für diesen Teil der PES (Schema 2). Der anfänglichen, leicht exergonischen Bildung des Komplexes **20** ($-2.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, B3LYP/6-311 + G**) (Schema 2).



Schema 2. Der Protonentransfer von protoniertem Dimethylether zu Cuban (ΔG_{298} in kcal mol^{-1} , B3LYP/6-311 + G**, MP2/cc-pVDZ (kursiv)) und die Struktur des kantenprotonierten Cubans im Komplex mit Dimethylether (**21**) auf B3LYP/6-311 + G**- und MP2/cc-pVDZ-Niveau (kursiv).

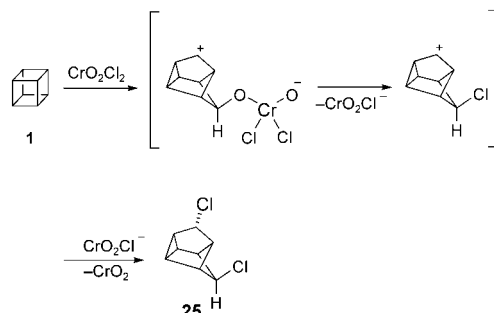
folgt über TS **22** ein Komplex **21** aus kantenprotoniertem Cuban mit Dimethylether.^[31] Der alternative Eckangriff auf **20** (über TS **23**) hat eine $7.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ höhere Barriere. Es steht noch zu bemerken, dass die Kohlenwasserstoffgeometrie in **21** der von **4** sehr ähnlich ist.

Dementsprechend sollte im FT-ICR-Experiment nach Protonierung von **1** das Kation **8** resultieren (Schema 1 und 3).^[32] Es folgt die Deprotonierung zu 1,8-Dihydropentalen (**24**),^[33] das wir als den wahrscheinlichsten Kohlenwasserstoff in dieser Reaktion in der ICR-Kammer postulieren. Die PA von **24** liegt auf verschiedenen Rechenniveaus bei etwa $200 \text{ kcal mol}^{-1}$, was in perfekter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert für die Reaktion von Cuban mit protonierten Basen ist.^[7,9]



Schema 3. Die wahrscheinlichste Umlagerung von Cuban nach Protonierung.

Als wichtigste Schlussfolgerung aus Schema 1 bleibt, dass die bevorzugte Folgereaktion von **4** die Umlagerung zu **5** und weiter zu dem niedrig liegenden Kation **7** ist. Folglich sollte in den Reaktionen von Cuban mit Elektrophilen zuerst ein Derivat des tetracyclischen Kations **7** gebildet werden, das wegen seines Anti-Bredt-Charakters nicht deprotonieren kann und in Lösung sehr wahrscheinlich besser stabilisiert ist als das delokalisierte Kation **8**. Diese Schlüsse werden eindrucksvoll durch die Beobachtung gestützt, dass sich in der Reaktion von Cuban mit elektrophilem CrO_2Cl_2 ein einziges Diastereomer des Dichlorids **25** bildet (Schema 4).^[34] Dieses Produkt erhält man durch Abfangen des *exo*-4-substituierten Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{3,6}]oct-7-ylkations mit dem Oxidans.



Schema 4. Die experimentell gefundene Umlagerung in der Reaktion von Cuban mit CrO_2Cl_2 .

Zusammenfassend sehen wir, dass sowohl ein „freies“ H^+ als auch $(\text{CH}_3)_2\text{OH}^+$ den Angriff an einer C-C-Bindung von **1** favorisieren, was zu den entsprechenden Minima **4** bzw. **21** führt; die positive Ladung ist dabei über den gesamten σ -Käfig verteilt. Allerdings kann protoniertes Cuban **4** unter den experimentellen Gasphasenbedingungen nur kurz überleben, da die Barrieren zu weiteren Umlagerungsprodukten extrem niedrig sind. Ausgehend von Cuban zeigt eine sorgfältige Untersuchung der PES von C_8H_9^+ , dass sich 1,8-Dihydropentalen (**24**) als Endprodukt aus den verschiedenen Protonierungs-/Deprotonierungsgleichgewichten ergeben sollte. Damit schlagen wir vor, dass die Bildung von **24** tatsächlich für die mit der ICR-Technik gemessene PA von Cuban verantwortlich ist.

Eingegangen am 22. Juni 2004

Stichwörter: Computerchemie · Cuban · Protonenaffinität · Umlagerungen

- [1] G. A. Olah, A. Molnár, *Hydrocarbon Chemistry*, Wiley, New York, **1995**; J. Sommer, J. Bukala, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 370–376.
- [2] K. Hiraoka, P. Kebab, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6119–6125.
- [3] P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3375–3377; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3239–3241.
- [4] S. Sieber, P. Buzek, P. von R. Schleyer, W. Koch, J. W. D. Carneiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 259–270.
- [5] C. J. A. Mota, P. M. Esteves, A. Ramírez-Solís, R. Hernández-Lamonedá, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5193–5199.
- [6] F. Cacace, A. Guarino, E. Possagno, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3131–3134.

- [7] E. P. Hunter, S. G. Lias, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, *27*, 413.
- [8] B. Chiavarino, M. E. Crestoni, A. A. Fokin, S. Fornarini, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2916–2921.
- [9] I. Santos, D. W. Balogh, C. W. Doecke, A. G. Marshall, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8183–8185.
- [10] C.-Y. Zhao, Y. Zhang, X.-Z. You, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5174–5182.
- [11] P. M. Esteves, G. G. P. Alberto, A. Ramirez-Solis, C. J. A. Mota, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4308–4311.
- [12] A. A. Fokin, P. R. Schreiner, P. von R. Schleyer, P. A. Gunchenko, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6494–6502.
- [13] D. R. Kirklin, K. L. Churney, E. S. Domalski, *J. Chem. Thermodyn.* **1989**, *21*, 1105–1113.
- [14] Einer der Gutachter wies darauf hin, dass die Spannungsenergie von Cuban möglicherweise nicht korrekt ist. Ein Hinweis darauf ergibt sich aus der neuesten Messung der Sublimationsenthalpie von Cuban, die von dem früher gemessenen Wert etwa 5 kcal mol^{-1} abweicht (A. Bashir-Hashemi, J. S. Chickos, W. Hanshaw, H. Zhao, B. S. Farivar, J. F. Liebman, *Thermochim. Acta* **2004**, *424*, 91–97).
- [15] J. L. M. Abboud, I. A. Koppel, J. Z. Davalos, P. Burk, I. Koppel, E. Quintanilla, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1074–1076; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1044–1945.
- [16] Z. Li, S. L. Anderson, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1162–1174.
- [17] P. E. Eaton, T. W. Cole, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3157–3158.
- [18] G. W. Griffin, A. P. Marchand, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 997–1010.
- [19] H.-D. Martin, T. Urbanek, P. Pföhler, R. Walsh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 964.
- [20] P. R. Schreiner, A. Wittkopp, P. A. Gunchenko, A. I. Yaroshinsky, S. A. Peleshanko, A. A. Fokin, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2739–2744.
- [21] E. W. Della, N. J. Head, P. Mallon, J. C. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10730–10738.
- [22] a) D. S. Reddy, M. Maggini, J. Tsanaktsidis, P. E. Eaton, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 805–806; b) A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1551–1593; c) A. A. Fokin, O. Lauenstein, P. A. Gunchenko, P. R. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1842–1847.
- [23] S. Moss, B. T. King, A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, P. E. Eaton, *J. Michl, Org. Lett.* **2001**, *3*, 2375–2377.
- [24] D. Moran, H. L. Woodcock, Z. Chen, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11442–11451.
- [25] Der endohedrale O_h -symmetrische Komplex von Cuban mit H^+ ist eine stationäre Struktur höherer Ordnung, die allerdings chemisch irrelevant ist (NIMAG = 3, Lit. [24]).
- [26] Gaussian 03 (Revision B.04), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [27] D. H. Aue in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: P. von R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger,

- P. A. Kollman, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner), Wiley, Chichester, **1998**, S. 210–220.
- [28] a) P. E. Eaton, C.-X. Yang, Y. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3225–3226; b) G. A. Olah, C. S. Lee, G. K. S. Prakash, R. M. Moriarty, M. S. C. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10728–10732.
- [29] Die Bildung von $C_8H_7^+ \cdots H_2$ -Komplexen ist mit der Beobachtung eines Ions bei m/z 103 [$1+H^+-H_2$] in CI-Massenspektren in Einklang.^[16]
- [30] Wir verwenden ΔH_0 -Werte auf CCSD(T)/cc-pVDZ//MP2/cc-pVDZ + $\Delta ZPVE$ -Niveau, da diese am ehesten mit Protonenaffinitäten (PAs) verglichen werden können. Die ΔG_{298} relativen Energien (siehe Hintergrundinformationen) unterscheiden sich nur um etwa $\pm 1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$.
- [31] Eine beachtlich hohe imaginäre Frequenz ($150i$), die man auf B3LYP/6-311 + G** für **21** in der C_1 -Punktgruppe selbst mit strengeren Konvergenzkriterien noch findet, zeigt, dass diese Methode diesen flachen Teil der PES nicht ausreichend gut beschreibt. Auf MP2/6-31G* ist diese Struktur allerdings ein echtes Minimum.
- [32] Die weitere Umlagerung des Kations **8** zu dem weit stabileren Homotropyliumkation (protoniertes Cyclooctatetraen) ist wegen einer hohen Barriere (ca. 30 kcal mol^{-1}) sehr unwahrscheinlich.
- [33] Deprotonierung von **8** könnte Semibullvalen ergeben, das allerdings ca. 10 kcal mol^{-1} weniger stabil als **24** ist.
- [34] 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.75$ (m, 1 H), 1.89 (m, 1 H), 2.12 (m, 1 H), 2.62 (m, 1 H), 2.87 (br.s, 1 H), 3.05 (m, 1 H), 4.06 (s, 1 H), 4.13 ppm (m, 1 H). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 17.4, 18.8, 33.5, 47.8, 48.0, 49.1, 63.5, 64.7$ ppm. MS (m/z): 174, 139, 125, 103 (100%), 77, 63, 51.