

BICYCLO[4.3.1] DECATRIENYL-KATION:
EIN ÜBERBRÜCKTES BISHOMOTROPYLIUMION ^[1].

von

G. Schröder und U. Prange

Institut für Organische Chemie der Universität, 75 Karlsruhe

N.S. Bowman

Universität of Tennessee, z. Zt. Universität Karlsruhe

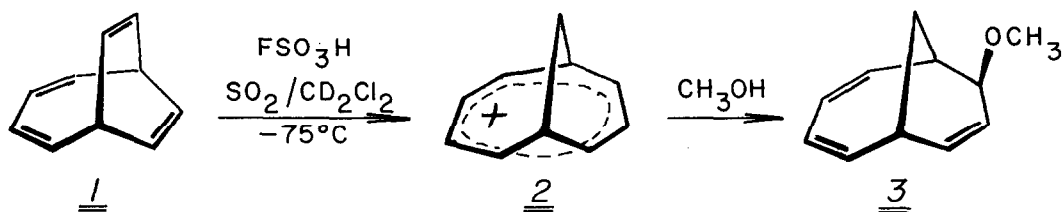
J.F.M. Oth

Eidgenössische Technische Hochschule, 8006 Zürich

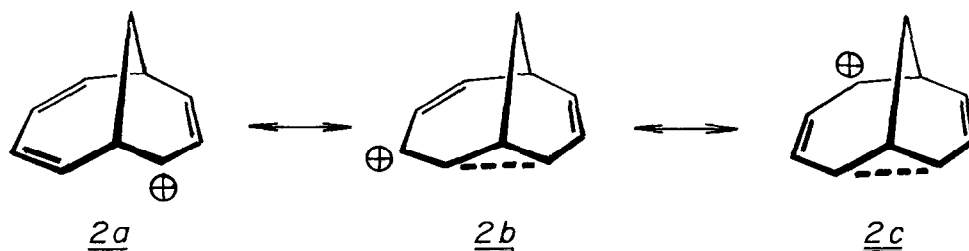
(Received in Germany 22 June 1970; received in UK for publication 9 July 1970)

Wie wir kürzlich fanden, entstehen bei der Methoxymercurierung ^[2] und Bromierung ^[3] von Bicyclo[4.2.2] deca-2,4,7,9-tetraen (1) Derivate des Bicyclo[4.3.1] deca-2,4,7-triens. Wir vermuteten ^[2], daß diese unter Umlagerung ablaufenden elektrophilen Additionen die Zwischenstufe eines überbrückten Bishomotropyliumions (2) einschließen. Die Arbeit von Ahlberg, Harris und Winstein ^[4] über den NMR-spektroskopischen Nachweis des ersten Bishomotropyliumions, eines 1-Methyl-bicyclo[4.3.0]nonatrienyl-kations (4) veranlaßt uns, über eigene Untersuchungen zur Identifizierung von 2 zu berichten.

In einem NMR-Rohr werden eine 1:2 Mischung von FSO₃H/SO₂ vorgelegt und bei -176°C ca. 250 mg CD₂Cl₂ und ca. 50 mg 1 einkondensiert. Man läßt bei -75°C auftauen und erhält das obere in Abbild. 1 wiedergegebene NMR-Spektrum (-80°C), das dem Bicyclo[4.3.1] decatrienyl-kation (2) entspricht (vide infra). Erwärmen der Probe während einer Stunde auf 50°C läßt das NMR-Spektrum unverändert. 2 reagiert mit Methanol/Natriumacetat bei -78°C stereoselektiv zum schon früher beschriebenen ^[2] 7-Methoxy-bicyclo[4.3.1] deca-2,4,8-trien (3) (61 %). Orientierende Doppelresonanzexperimente an 3 legen den Schluß nahe, daß die Methoxygruppe die exo-Position relativ zur Butadienobrücke einnimmt.

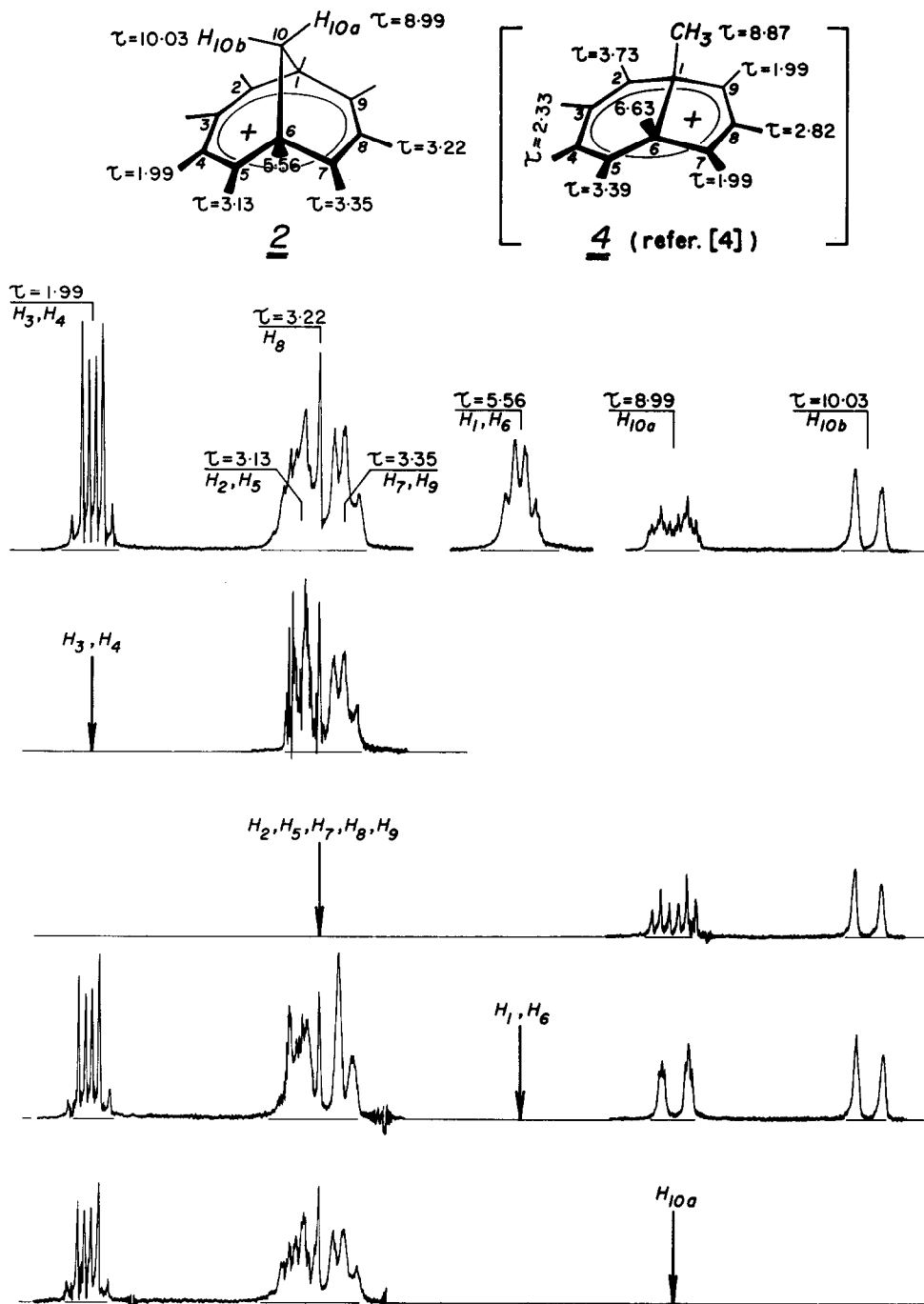


Die Abfangreaktion mit Methanol beweist für 2 das Bicyclo[4.3.1]decatrienskelett. In welchem Ausmaß sind die sechs π -Elektronen des Kations 2 delokalisiert, oder welches Gewicht haben die Grenzstrukturen 2a–2c?



NMR-spektroskopische Untersuchungen geben darauf eine Antwort. Es gelingt mit Hilfe von Doppelresonanzexperimenten die in Abbild. 1 angegebene Zuordnung festzulegen. Die Protonen H_3 und H_4 erscheinen bei $\tau = 1.99$ als AA' -Teil eines $AA'BB'$ -Systems ($J_{AA'} \equiv J_{3,4} \cong 9.4$ Hz; $J_{AB} \equiv J_{2,3} \equiv J_{4,5} \cong 9.8$ Hz; $J_{A'B} \equiv J_{3,5} \equiv J_{2,4} \cong 1.2$ Hz). Der Habitus dieser Bande ist dergleiche in 2 und 4^[4]. Einstrahlung auf das H_3, H_4 -Signal führt zu einer deutlichen Veränderung der Bande bei $\tau = 3.13$, die somit den Protonen H_2 und H_5 zuzuschreiben ist. Die restlichen olefinischen Protonen H_8 sowie H_7 und H_9 absorbieren als ein an den Flanken verdecktes Triplet bei $\tau = 3.22$ bzw. als Multipl. bei $\tau = 3.35$. Das Signal um $\tau = 5.56$ kommt selbstverständlich den Brückenkopfprotonen H_1 und H_6 zu. Die Banden bei $\tau = 8.99$ und 10.03 entsprechen den beiden Methylenprotonen, die in Abwesenheit von Kopplungen mit anderen Protonen als zwei Dubletts (AB -System) auftreten sollten. Das bei höherem Feld erscheinende Dublett ist nur schwach, das bei niederem Feld dagegen sehr stark weiter aufgespalten. Die für diese Kopplung verantwortlichen Protonen lassen sich wie folgt bestimmen: Einstrahlung auf H_2, H_5, H_8, H_7, H_9 vereinfacht das Multipl. bei $\tau = 8.99$ zu einem Dublett von Triplets. Einstrahlung auf H_1, H_6 reduziert den Habitus dieser Bande zu einem Dublett mit Tripletcharakter für die Einzelkomponente. Ferner wird erwartungsgemäß der Habitus der Signale der H_2, H_5 und H_7, H_9 Protonen vereinfacht. Bestrahlung des Multipl. um $\tau = 8.99$ modifiziert deutlich die Absorptionsbande der H_2, H_5 und nicht der H_7, H_9 Protonen. Dieses letzte Doppelresonanzexperiment beweist eine "long-range" W-Kopplung ${}^4J_{10a,5} \equiv {}^4J_{10a,2} \cong 1.8$ Hz; anders ausgedrückt, das über der Dreierbrücke stehende Methylenproton absorbiert bei $\tau = 8.99$, das über der Viererbrücke liegende bei $\tau = 10.03$.

Die getroffene Zuordnung ist im Einklang mit den am Dreiding-Modell abschätzbaren Diederwinkeln:



Abbild. 1: ^1H -NMR- und Doppelresonanz-spektren von **2** in $\text{SO}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{FSO}_3\text{H}$ bei 100 MHz und -80°C ; innerer Standard CHDCl_2 , $\tau = 4.70$.

H_{10b} , $C_{10}-C_1$, H_1 ca. 80° und somit $J_{10b,1} \equiv J_{10b,6} \leq 1.3$ Hz; H_{10a} , $C_{10}-C_1$, H_1 ca. 40° und somit $J_{10a,1} \equiv J_{10a,6} \cong 4.7$ Hz.

Die NMR-spektroskopischen Ergebnisse beweisen für das Bicyclo[4.3.1]decatrienyl-kation einen diamagnetischen Ringstrom im Bishomotropyliumsystem (2 hat C_s -Symmetrie). Die beiden Protonen der Methanobrücke von 2 sind im Mittel gegenüber denen des Bicyclo[4.3.1]deca-2,4,7-triens ^[5] um wenigstens ^[6] 1.5 ppm nach höherem Feld verschoben, wobei H_{10b} deutlich stärker abgeschirmt wird als H_{10a} (um ca. 1 ppm mehr), was mit seiner größeren räumlichen Nachbarschaft zur Mitte des delokalisierten π -Systems begründet werden kann. Auffallend ist, daß H_3 und H_4 von allen Protonen bei tiefstem Feld absorbieren. H_7 und H_9 erscheinen in 2 bei deutlich höherem Feld als in 4 ($\Delta\tau = 1.3$ ppm). Offensichtlich spielt die Grenzstruktur 2b bei der Beschreibung von 2 mit der Resonanzmethode eine wesentlichere Rolle als die analoge Grenzstruktur 4b im Falle von 4. Bemerkenswert ist auch der Unterschied in der thermischen Stabilität von 2 und 4. Während 4 schon bei -50°C nicht identifizierbare Produkte bildet, bleibt 2 beim Erwärmen auf 50°C während 1 Stde. völlig unverändert (Zersetzung beginnt langsam bei ca. 80°C).

Die Entfernung zwischen den C-Atomen 2,9 sowie 5,7 ist in 2 laut Dreiding-Modellen etwas kürzer als in 4. Ferner ist der Diederwinkel zwischen der ebenen Vier-Kohlenstoff- und Drei-Kohlenstoffbrücke in 2 kleiner als in 4. Das führt wahrscheinlich bei 2 zu einer besseren Überlappung der $p\pi$ -Orbitale der Atome 2,9 bzw. 5,7.

Die Entkopplungsexperimente wurden an einem HA 100-Gerät der Varian AG, Zürich, durchgeführt, wofür wir Dank sagen. Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken G.S. und U.P. für großzügige Unterstützung.

Literatur

- [1] XI. Mittlg. über Annulene; X. Mittlg. J.F.M. Oth, J.-M. Gilles und G. Schröder, Tetrahedron Letters 1970, 67
- [2] H.-P. Löffler und G. Schröder, Tetrahedron Letters 1970, 2119
- [3] J. Thio, Diplomarbeit Universität Karlsruhe, März 1970, zitiert in [2]
- [4] P. Ahlberg, D.L. Harris und S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 92, 2146 (1970)
- [5] M. Fus, Dissertation Universität Köln, 1968
- [6] Bicyclo[4.3.1]decatrien zeigt für alle aliphatischen Protonen ein unspezifisches Absorptionssignal zwischen $\tau = 6.7$ bis 8.4 [5].