

werden können. Das Monohydrat selbst ist ähnlich stabil. Bei γ -ZrP wird in vielen Fällen nur ein H_2O -Molekül durch ein Gastmolekül ersetzt; die Schichtaufweitung ist dann ebenfalls gleich oder wenig größer als D minus 2.8 Å. In einigen Fällen (Harnstoff, *N,N*-Dimethylharnstoff, Glykol, Glycerin) werden beide H_2O -Moleküle durch ein Gastmolekül ersetzt (Δd_L deutlich kleiner als D minus 2.8 Å).

Tabelle 2. Zur Interpretation der Einlagerungsverbindungen von α -ZrP und γ -ZrP. d_L ist der Schichtabstand der Einlagerungsverbindung und D der Durchmesser des Gastmoleküls; der Durchmesser eines Wassermoleküls beträgt 2.8 Å.

	Gastmolekül	α -ZrP Schichtauf- weitung $d_L - 7.6$ [Å]	$D - 2.8$ [Å]	γ -ZrP Schichtauf- weitung $d_L - 12.3$ [Å]
(1)	Dimethylsulfoxid	3.2	3.3	3.9
(2)	<i>N</i> -Methylformamid	2.9	2.9	3.6
(3)	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	3.6	3.5	3.5
(7)	Hydrazinhydrat	1.8	1.9	2.3
(4)	Harnstoff	1.8	2.5	1.3
(5)	<i>N,N</i> -Dimethylharnstoff	3.0	3.2	1.8
(6)	<i>N,N'</i> -Dimethylharnstoff	1.8	3.4	3.6

Die Umsetzung von α -ZrP und γ -ZrP mit Alkylaminen^[6] unter Bildung von Verbindungen mit großen Schichtabständen (z. B. α -ZrP + Hexylamin: 23.3 Å, + Dodecylamin: 36.4 Å) ist ebenfalls eine Einlagerungsreaktion. Die Alkylamine werden aber unter Bildung von Alkylammonium-Ionen gebunden und lassen sich im Gegensatz zu den eingelagerten Verbindungen nicht auswaschen.

Zirkoniumphosphat zeichnet sich gegenüber den anderen Verbindungen mit Einlagerungsvermögen durch besondere Eigenschaften aus: neben der Fähigkeit, neutrale Moleküle zwischen die Schichten einzulagern, können, wie bereits länger bekannt ist, die Protonen im normalen pH-Bereich ausgetauscht werden, besonders gut gegen Alkalimetall-Ionen^[7] und langkettige organische Kationen^[5]. Damit ist Zirkoniumphosphat zu zwei Typen von Grenzflächenreaktionen fähig, die sich bei den bislang bekannten Verbindungen ausschließen: das Tonmineral Kaolinit beispielsweise bildet nur Einlagerungsverbindungen, das Tonmineral Montmorillonit bildet keine Einlagerungsverbindungen, zeigt aber ausgeprägte Kationenaustauscheigenschaften.

Eingegangen am 15. April 1976,
in gekürzter Form am 29. April 1976 [Z 481]

CAS-Registry-Nummern:
 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 13933-56-7 / $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 13772-31-1 /
Dimethylsulfoxid: 67-68-5 / *N*-Methylformamid: 123-39-7 /
N,N-Dimethylformamid: 68-12-2 / Harnstoff: 57-13-6 /
N,N-Dimethylharnstoff: 598-94-7 / *N,N'*-Dimethylharnstoff: 96-31-1 /
Hydrazin: 302-01-2 / Piperidin: 110-89-4.

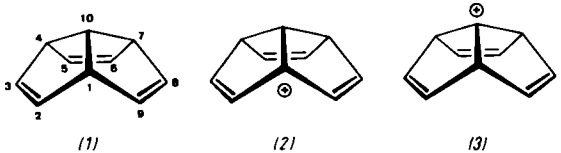
[1] Armin Weiss, *Angew. Chem.* 73, 736 (1961); K. Wada, *Am. Mineral.* 46, 78 (1961).
[2] Armin Weiss u. R. Ruthardt, *Z. Naturforsch.* 28b, 249 (1973).
[3] G. Lagaly, K. Beneke u. Armin Weiss, *Z. Naturforsch.* 28b, 234 (1973); G. Lagaly, K. Beneke, P. Dietz u. Armin Weiss, *Angew. Chem.* 86, 893 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 819 (1974).
[4] A. Clearfield u. G. D. Smith, *Inorg. Chem.* 8, 431 (1969).
[5] E. Michel u. Armin Weiss, *Z. Naturforsch.* 20b, 1307 (1965); 22b, 1100 (1967).
[6] S. Yamanaka, J. Horibe u. M. Tamake, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38, 323 (1976).
[7] Siehe z. B.: A. Clearfield u. J. A. Stynes, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 117 (1964); A. Clearfield, *ibid.* 38, 1085 (1976); J. Albertsson, *Acta Chem. Scand.* 20, 1689 (1966); G. Alberti, U. Constantino, S. Allulli u. M. A. Massucci, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37, 1779 (1975).

Zur Stabilität der Triquinacenyl-Kationen und Triquinacenyl-Radikale

Von Peter Bischof^[*]

Bei nichtplanaren π -Systemen kann die σ - π -Wechselwirkung nicht vernachlässigt werden. Hier soll am Beispiel der Brückenkopf-kationen (2) (1-Triquinacenyl-Kation) und (3)

(10-Triquinacenyl-Kation)sowie der entsprechenden Radikale (2') und (3') gezeigt werden, daß diese Wechselwirkung wichtig ist.



Die Strukturen von (2) und (3) wurden mit MINDO/3-Rechnungen^[1] optimiert. Die Strukturdaten der erhaltenen Geometrien sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Rechnung ergibt, daß das Kation (2) um 23 kcal/mol stabiler ist als (3). Eine obere Grenze der Aktivierungsenergie für die Umlagerung von (3) nach (2) errechnet sich zu 9 kcal/mol^[2].

Tabelle 1. Berechnete Strukturdaten der Kationen (2) und (3) sowie der Radikale (2') und (3'). Bindungslängen in Å, Winkel in °.

	(2)	(2')	(3)	(3')
C ¹ C ¹⁰	1.542	1.552	1.525	1.543
C ¹ C ²	1.445	1.453	1.525	1.520
C ² C ³	1.377	1.380	1.353	1.352
C ³ C ⁴	1.515	1.518	1.525	1.520
C ⁴ C ⁵	1.522	1.519	1.525	1.520
C ⁵ C ⁶	1.352	1.352	1.353	1.352
C ⁶ C ¹⁰	1.576	1.574	1.525	1.543
C ¹ H	—	—	1.118	1.122
C ² H	1.097	1.101	1.099	1.102
C ³ H	1.103	1.101	1.099	1.102
C ⁴ H	1.118	1.123	1.118	1.122
C ⁵ H	1.099	1.102	1.099	1.102
C ¹⁰ H	1.113	1.117	—	—
C ² C ¹ C ¹⁰	109.9	106.9	98.7	101.1
C ² C ¹ C ⁹	137.0	134.4	125.6	122.8
C ¹ C ¹⁰ C ⁴	103.1	104.8	115.1	111.4
C ⁴ C ¹⁰ C ⁷	110.4	109.7	115.1	111.4
C ¹ C ² C ³	107.2	110.2	113.6	113.2
Berechnete Symmetrie	C _s	C _s	C _{3v}	C _{3v}

[*] Dr. P. Bischof
Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule
Petersenstraße 15, D-6100 Darmstadt

Zum Vergleich: Die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie der 1,2-Hydridverschiebung am 2-Norbornyl-Kation beträgt 10 kcal/mol^[3].

Diese energetischen Verhältnisse wurden nun experimentell bestätigt^[4]. Die berechnete Einebnung des Carbenium-Ions in ein nahezu planares Divinylcarbenium-Ion wird durch die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren gestützt^[4].

Bei den (2) und (3) entsprechenden Radikalen (2') und (3') errechnet sich mit einer UHF-Open-Shell-Version von MINDO/3^[5] die gleiche Stabilitätsreihenfolge. Das Radikal (2') ist danach um 10.5 kcal/mol stabiler als (3'). Die berechneten Strukturdaten sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

Die Stabilisierung von (2) durch die Wechselwirkung mit den konjugierten Doppelbindungen entspricht der Erwartung. Die optimierte Struktur zeigt eine starke Verkürzung der C¹C²- und der C¹C⁹-Bindung; die positive Ladung verteilt sich auf das Pentadienylsystem.

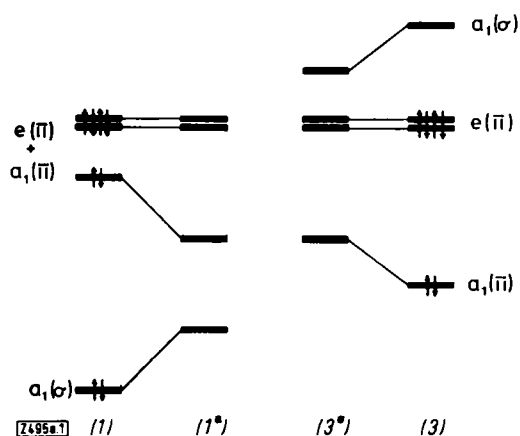


Abb. 1. Qualitatives σ - π -Wechselwirkungsdiagramm für Triquinacen (1) und das 10-Triquinacenyl-Kation (3).

Die Erzeugung des Kations (3) aus (1) wird ebenfalls begünstigt, und zwar durch σ - π -Wechselwirkung. Die Erklärung ist aus Abbildung 1 ersichtlich. In dieser Darstellung wurden die relevanten σ - und π -Orbitale in (1) und (3) mit denjenigen der entsprechenden Modelle (1*) und (3*) ohne σ - π -Wechselwirkung verglichen. Man erkennt, daß die Wechselwirkung zwischen den beiden besetzten Orbitalen $\alpha_1(\sigma)$ und $\alpha_1(\pi)$ in (1) zu einer Destabilisierung des Moleküls führt^[6]. Andererseits muß die Wechselwirkung zwischen dem tiefliegenden unbesetzten Orbital $\alpha_1(\sigma)$ und dem besetzten Orbital $\alpha_1(\pi)$ in (3) zu einer Stabilisierung des Kations führen. Analoge Betrachtungen gelten für die Radikale (2') und (3'). Demnach wird sowohl die heterolytische als auch die homolytische Spaltung der C¹⁰H-Bindung durch σ - π -Wechselwirkung beschleunigt.

Eingegangen am 21. Juni 1976 [Z 495 a]

CAS-Registry-Nummern:

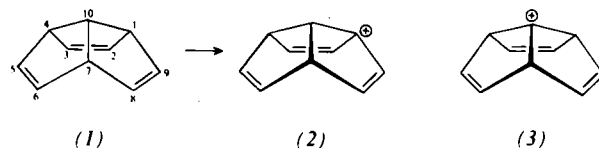
(1): 6053-74-3 / (2): 59983-40-3 / (2'): 59983-41-4 / (3): 59983-42-5 / (3'): 59983-43-6.

- [1] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar u. D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. 97, 1285 (1975).
- [2] Für die Berechnung des Reaktionsweges von (3) nach (2) wurde C_s-Symmetrie angenommen.
- [3] M. Saunders, P. von R. Schleyer u. G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc. 86, 5680 (1964).
- [4] D. Bosse u. A. de Meijere, Angew. Chem. 88, 610 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 9 (1976).
- [5] P. Bischof, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [6] Diese Wechselwirkung wurde photoelektronenspektroskopisch nachgewiesen: J. C. Bünzli, D. C. Frost u. L. Weiler, Tetrahedron Lett. 1973, 1159; P. Bischof, D. Bosse, R. Gleiter, M. J. Kukla, A. de Meijere u. L. A. Paquette, Chem. Ber. 108, 1218 (1975).

Brückenkopf-kationen des Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-2,5,8-triens (Triquinacens)^[**]

Von Dieter Bosse und Armin de Meijere^[*]

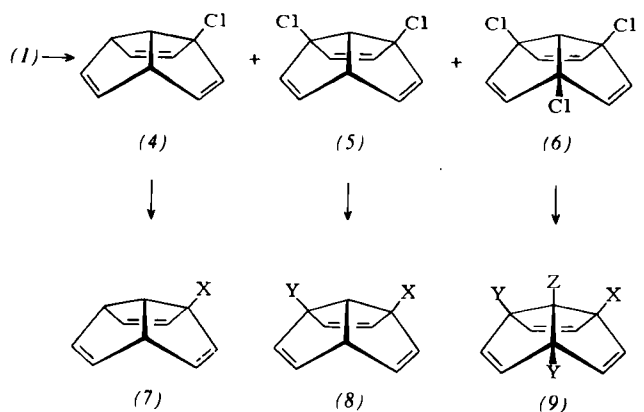
Carbeniumion-Zentren an den beiden Arten von Brückenkopfpositionen des Triquinacens (1)^[1] sollten durch Wechselwirkung der leeren Brückenkopforbitale mit den π -Orbitalen der Doppelbindungen gegenüber einem Vergleichssystem ohne Doppelbindungen stabilisiert sein. Wie schon die Strukturdaten von (1)^[2] zeigen, sollte das 1-Triquinacenyl-Kation (2) ein zweifach allyl-stabilisiertes Brückenkopf-kation sein. Semiempirische Rechnungen^[3] bestätigen dies; sie zeigen weiter, daß auch das 10-Triquinacenyl-Kation (3), wenn auch in geringerem Maße, stabilisiert sein sollte.



Wir haben daher die Möglichkeiten zur Erzeugung der Brückenkopf-Carbeniumionen von (1) untersucht.

Die Photochlorierung von (1) mit *tert*-Butylhypochlorit bei -50°C in Trichlorfluormethan (Frigen 11) liefert ein Gemisch des 1-Chlor- (4), 1,4-Dichlor- (5) und 1,4,7-Trichlortriquinacens (6). Die relativen Ausbeuten an (4), (5) und (6) ließen sich durch Änderung des Verhältnisses (1):*tert*-Butylhypochlorit variieren. Bei Verwendung eines 3,6-molaren Überschusses entstand das Trichlorid (6) in ca. 75 % Ausbeute und konnte durch Umkristallisation rein gewonnen werden^[4]. (4) und (5) wurden durch präparative Gaschromatographie isoliert^[4]. 10-Chlortriquinacen war nicht nachweisbar.

(4) ist licht- und wärmeempfindlich; in 80proz. Dioxan/Wasser hydrolysiert es bereits in 30 min bei Raumtemperatur vollständig zu 1-Triquinacenol (7a)^[4], Methanolyse führt zu (7b)^[4], Umsetzung mit Dimethylamin zu (7c)^[4]. Auch (5) und (6) lassen sich in Methanol in Gegenwart von Natrium-methanolat in die Methylether (8b)^[4] bzw. (9b)^[4] überführen. Während die Hydrolyse von (5) in 5 h in siedendem Dioxan/Wasser vollständig zum Dialkohol (8a)^[4] führt, bleibt (6) unter diesen Bedingungen selbst nach 72 h unverän-



(a), X, Y = OH; (b), X, Y = OCH₃, Z = H; (c), X = N(CH₃)₂; (d), X = \oplus , Y = Cl, Z = H; (e), X, Y = OCD₃, Z = D

[*] Dr. D. Bosse und Prof. Dr. A. de Meijere
Organisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

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