

werden können. Das Monohydrat selbst ist ähnlich stabil.

Bei  $\gamma$ -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 ( $\Delta d_L$  deutlich kleiner als D minus 2.8 Å).

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

Gastmolekül	$\alpha$ -ZrP Schichtauf- weitung $d_L - 7.6 \text{ [Å]}$	D - 2.8 [Å]	$\gamma$ -ZrP Schichtauf- weitung $d_L - 12.3 \text{ [Å]}$
(1) Dimethylsulfoxid	3.2	3.3	3.9
(2) N-Methylformamid	2.9	2.9	3.6
(3) N,N-Dimethylformamid	3.6	3.5	3.5
(7) Hydrazinhydrat	1.8	1.9	2.3
(4) Harnstoff	1.8	2.5	1.3
(5) N,N-Dimethylharnstoff	3.0	3.2	1.8
(6) N,N'-Dimethylharnstoff	1.8	3.4	3.6

Die Umsetzung von  $\alpha$ -ZrP und  $\gamma$ -ZrP mit Alkylaminen<sup>[6]</sup> unter Bildung von Verbindungen mit großen Schichtabständen (z. B.  $\alpha$ -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.

Zirconiumphosphat 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<sup>[7]</sup> und langketige organische Kationen<sup>[5]</sup>. Damit ist Zirconiumphosphat 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 Kationenaustauschegenschaften.

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

CAS-Registry-Nummern:

Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O: 13933-56-7 / Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>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.

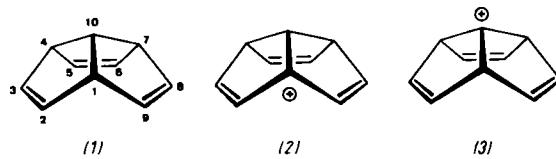
- [1] Armin Weiss, Angew. Chem. 73, 736 (1961); K. Wada, Am. Mineral. 46, 78 (1961).
- [2] Armin Weiss u. R. Ruthardt, Z. Naturforsch. 28b, 249 (1973).
- [3] G. Lagaly, K. Beneke u. Armin Weiss, Z. Naturforsch. 28b, 234 (1973); G. Lagaly, K. Beneke, P. Dietz u. Armin Weiss, Angew. Chem. 86, 893 (1974); 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 Triquinacetyl-Kationen und Triquinacetyl-Radikale

Von Peter Bischof<sup>[\*]</sup>

Bei nichtplanaren  $\pi$ -Systemen kann die  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkung nicht vernachlässigt werden. Hier soll am Beispiel der Brückenkopfkationen (2) (1-Triquinacetyl-Kation) und (3)

(10-Triquinacetyl-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<sup>[11]</sup> 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<sup>[2]</sup>.

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

[\*] 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<sup>[3]</sup>.

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

Bei den (2) und (3) entsprechenden Radikalen (2') und (3') errechnet sich mit einer UHF-Open-Shell-Version von MINDO/3<sup>[5]</sup> 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 konjuguierten Doppelbindungen entspricht der Erwartung. Die optimierte Struktur zeigt eine starke Verkürzung der C<sup>1</sup>C<sup>2</sup>- und der C<sup>1</sup>C<sup>9</sup>-Bindung; die positive Ladung verteilt sich auf das Pentadienylysystem.

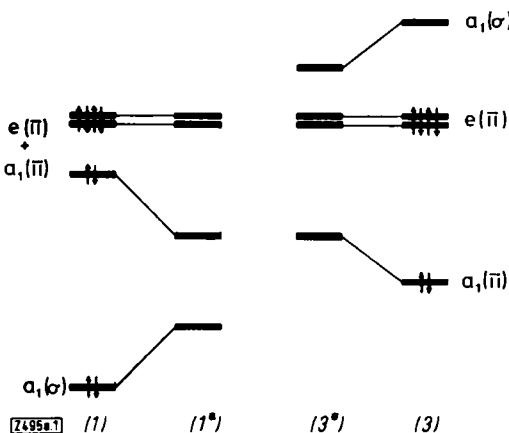


Abb. 1. Qualitatives  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkungsdiagramm für Triquinacen (1) und das 10-Triquinacetyl-Kation (3).

Die Erzeugung des Kations (3) aus (1) wird ebenfalls begünstigt, und zwar durch  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkung. Die Erklärung ist aus Abbildung 1 ersichtlich. In dieser Darstellung wurden die relevanten  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitale in (1) und (3) mit denjenigen der entsprechenden Modelle (1\*) und (3\*) ohne  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkung verglichen. Man erkennt, daß die Wechselwirkung zwischen den beiden besetzten Orbitalen a<sub>1</sub>( $\sigma$ ) und a<sub>1</sub>( $\pi$ ) in (1) zu einer Destabilisierung des Moleküls führt<sup>[6]</sup>. Andererseits muß die Wechselwirkung zwischen dem tiefliegenden unbesetzten Orbital a<sub>1</sub>( $\sigma$ ) und dem besetzten Orbital a<sub>1</sub>( $\pi$ ) 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 C<sup>10</sup>H-Bindung durch  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkung beschleunigt.

Eingegangen am 21. Juni 1976 [Z 495a]

#### 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<sub>2</sub>-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).

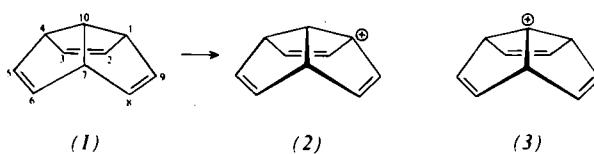
[5] P. Bischof, J. Am. Chem. Soc., im Druck.

[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).

## Brückenkopfkationen des Tricyclo[5.2.1.0<sup>4,10</sup>]deca-2,5,8-triens (Triquinacens)<sup>[\*\*]</sup>

Von Dieter Bosse und Armin de Meijere<sup>[\*]</sup>

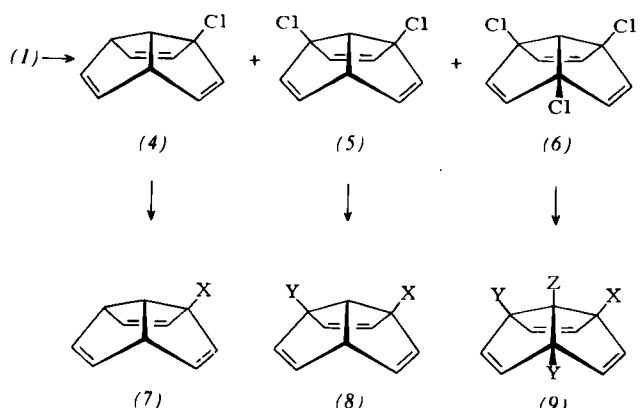
Carbeniumion-Zentren an den beiden Arten von Brückenkopfpositionen des Triquinacens (1)<sup>[11]</sup> sollten durch Wechselwirkung der leeren Brückenkopforbitale mit den  $\pi$ -Orbitalen der Doppelbindungen gegenüber einem Vergleichssystem ohne Doppelbindungen stabilisiert sein. Wie schon die Strukturdaten von (1)<sup>[2]</sup> zeigen, sollte das 1-Triquinacetyl-Kation (2) ein zweifach allylstabilisiertes Brückenkopfkation sein. Semiempirische Rechnungen<sup>[3]</sup> bestätigen dies; sie zeigen weiter, daß auch das 10-Triquinacetyl-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 Trichlormethan (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<sup>[4]</sup>. (4) und (5) wurden durch präparative Gaschromatographie isoliert<sup>[4]</sup>. 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-Triquinacol (7a)<sup>[4]</sup>, Methanolysie führt zu (7b)<sup>[4]</sup>. Umsetzung mit Dimethylamin zu (7c)<sup>[4]</sup>. Auch (5) und (6) lassen sich in Methanol in Gegenwart von Natriummethanolat in die Methylether (8b)<sup>[4]</sup> bzw. (9b)<sup>[4]</sup> überführen. Während die Hydrolyse von (5) in 5 h in siedendem Dioxan/Wasser vollständig zum Dialkohol (8a)<sup>[4]</sup> führt, bleibt (6) unter diesen Bedingungen selbst nach 72 h unverändert.



(a), X, Y = OH; (b), X, Y = OCH<sub>3</sub>, Z = H; (c), X = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; (d), X = ⊕, Y = Cl, Z = H; (e), X, Y = OCD<sub>3</sub>, 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.