

Allylradikale mit Bicyclo[3.2.1]octan-Gerüst, ein Beitrag zum Problem homokonjugativer Wechselwirkungen

Reiner Sustmann* und Roland W. Gellert

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 21. Februar 1977

Radikale mit Bicyclo[3.2.1]octan-Gerüst wurden ESR-spektroskopisch untersucht, um Aussagen über nichtbindende Wechselwirkungen in Radikalen zu gewinnen. Die Ähnlichkeit der Spindichtevertellung in **7** und **8** zeigt, daß **7** den Charakter eines bicyclischen Allylradikals besitzt. Eine merkliche Wechselwirkung zwischen HOMO-Allyl und LUMO-Doppelbindung in **7** existiert nicht. Gleiches gilt, wenn anstelle der Doppelbindung ein Benzolrest anelliert ist. Die experimentellen Befunde werden mit INDO-Rechnungen verglichen.

Allyl Radicals with Bicyclo[3.2.1]octane Skeleton, a Contribution to the Problem of Homoconjugative Interactions

The ESR spectra of allyl radicals with bicyclo[3.2.1]octane skeleton were analyzed in order to investigate the possibility of nonbonding interactions in free radicals. The similarity of the spin density distribution in radicals **7** and **8** demonstrates that **7** has the character of a bicyclic allyl radical. There is no significant interaction between HOMO allyl and LUMO double bond in **7**. The same is true for the radical having a fused benzene ring instead of the double bond.

Die Untersuchung nichtbindender Wechselwirkungen hat in den letzten Jahren einen breiten Raum in der organischen Chemie eingenommen. Herausragende Bedeutung haben in diesem Zusammenhang die He(I)-photoelektronenspektroskopischen Studien zu den Effekten der "through bond" und "through space" Konjugation erlangt¹⁾. In der mechanistischen organischen Chemie spielen nichtbindende Wechselwirkungen seit dem Postulat der Homokonjugation durch Winstein²⁾ eine bedeutende Rolle. Im Zusammenhang mit der Problematik des nichtklassischen Carbeniumions standen vor allem Studien über die Wechselwirkung zwischen dem kationischen Zentrum und nichtbenachbarten π -Bindungen^{3,4)}.

Das Konzept der Stabilisierung einer Verbindung durch nichtbindende Wechselwirkungen (Homokonjugation) wurde von Goldstein und Hoffmann^{5,6)} verallgemeinert. Generell ist auf der Basis qualitativer MO-Theorie zu erwarten, daß die Stabilisierung eines Systems wechselwirkender Orbitale von a) den Symmetrieeigenschaften der Einzelorbitale, b) der Topologie ihrer Wechselwirkungen, c) der Größe der Überlappung und d) dem energetischen Abstand der Orbitale ab-

¹⁾ H. Bock und G. B. Ramsay, *Angew. Chem.* **85**, 773 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 734 (1973); E. Heilbronner und A. Schmelzer, *Helv. Chim. Acta* **58**, 936 (1975).

²⁾ S. Winstein, H. M. Walborsky und K. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5795 (1950).

³⁾ S. Winstein und C. Ordronneau, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2085 (1960).

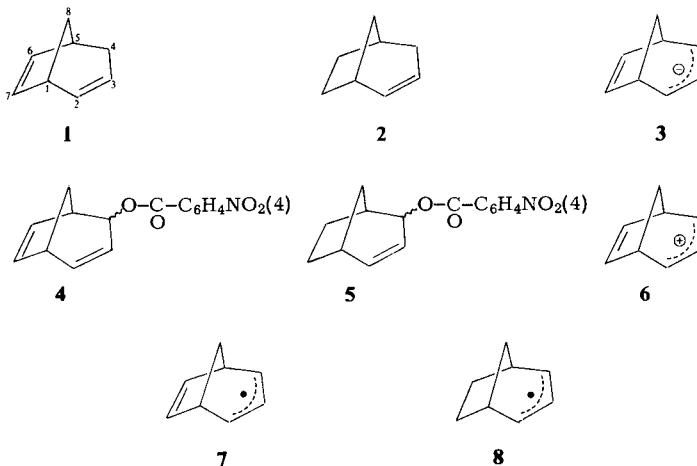
⁴⁾ S. Winstein, M. Shataovsky, C. Norton und R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4183 (1955).

⁵⁾ M. J. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 6357 (1967).

⁶⁾ M. J. Goldstein und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6193 (1971).

hängen sollten. Elektronische Stabilisierung ist immer dann zu erwarten, wenn symmetrieerlaubte Wechselwirkungen die gesamte Einelektronenenergie absenken. Stabilisierungen können jedoch nur dann beobachtet werden, wenn die beiden in Wechselwirkung stehenden Orbitale mit maximal drei Elektronen besetzt sind. Jede Wechselwirkung zwischen doppelt besetzten MO's führt zu einer Destabilisierung. Damit wurde *Winsteins* ursprüngliches Konzept der Homoaromatizität⁷⁾ erweitert. Inzwischen wurden die theoretischen Beschreibungen solcher konjugativer Wechselwirkungen verfeinert und ausgedehnt^{8, 9)}.

Die Untersuchung kationischer und anionischer Systeme diente häufig als Prüfstein für die experimentelle Absicherung des Konzeptes pericyclischer Stabilisierung, insbesondere des der Bicycloaromatizität¹⁰⁻¹²⁾. Als nützliche Modellssubstanzen besonders zum Studium intramolekularer Wechselwirkungen des Allylsystems mit einer olefinischen Doppelbindung erwiesen sich Verbindungen mit Bicyclo[3.2.1]octan-Gerüst (1 und 2).



Verschiedene experimentelle Befunde wurden als Bestätigung der Existenz pericyclischer Wechselwirkungen in diesen Systemen herangezogen. *Brown* und *Occolowitz*¹³⁾ fanden eine um den Faktor $10^{4.5}$ erhöhte Reaktivität von 1 im Vergleich zu 2 beim basenkatalysierten H/D-Austausch und formulierten die anionische Zwischenstufe 3 als nichtklassisches 6 π -Elektronen-Carbanion. Im Einklang mit dieser Formulierung wurden sowohl von *Winstein* und Mitarbb.¹⁴⁾ als auch von *Brown*¹⁵⁾ bei NMR-Untersuchungen von 3 die chemischen Verschiebungen der olefinischen Protonen an C-6, -7 zu höherem Feld im Vergleich zu 1 als Hinweis auf eine delokalisierte Bishomocyclopentadienylanion-Struktur gewertet. Ebenso konnte die um den Faktor 235 verlangsamte Solvolysengeschwindigkeit des *p*-Nitrobenzoesäureesters 4 im Vergleich zu 5 als Bestätigung angesehen werden, daß es sich bei dem Kation 6 um ein 4n-antiaromatisches π -Elektronensystem handelt¹⁶⁾.

⁷⁾ S. *Winstein*, J. Am. Chem. Soc. **81**, 6524 (1959).

⁸⁾ R. C. *Haddon*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3608 (1975).

⁹⁾ W. J. *Hehre*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5207 (1974).

¹⁰⁾ J. B. *Grutzner* und S. *Winstein*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2200 (1972).

¹¹⁾ M. V. *Moncur* und J. B. *Grutzner*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6449 (1973).

¹²⁾ A. F. *Diaz*, J. *Fulcher*, M. *Sakai* und S. *Winstein*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1264 (1974).

¹³⁾ J. M. *Brown* und J. L. *Occolowitz*, Chem. Commun. **1965**, 376; J. Chem. Soc. B **1968**, 411.

¹⁴⁾ S. *Winstein*, M. *Ogliaruso*, M. *Sakai* und J. M. *Nicholson*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 3656 (1967).

¹⁵⁾ J. M. *Brown*, Chem. Commun. **1967**, 638.

¹⁶⁾ A. F. *Diaz*, M. *Sakai* und S. *Winstein*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 7477 (1970).

Die kinetischen Untersuchungen geben einen indirekten Hinweis auf die Existenz stabilisierender bzw. destabilisierender pericyclischer Wechselwirkungen. Einen direkten Nachweis kann man führen, wenn man die entsprechenden Radikale ESR-spektroskopisch untersucht. Die Kopplungskonstanten der Protonen erlauben einen Rückschluß auf die Struktur des MO's, in dem sich das ungepaarte Elektron aufhält. Von der Struktur dieses MO's kann man auf die Wechselwirkung schließen, die zwischen verschiedenen Strukturelementen des Moleküls besteht. Wir haben deswegen die aus **1** und **2** durch H-Abstraktion allylischer Wasserstoffatome zugänglichen Radikale **7** und **8** erzeugt und ihre ESR-Spektren analysiert. Zur Absicherung der Zuordnung der Kopplungskonstanten wurden einige substituierte Radikale mit Bicyclo[3.2.1]octan-Struktur dargestellt.

ESR-Spektren: Bei der Photolyse von **1** in Gegenwart von Di-*tert*-butylperoxid ohne Lösungsmittel konnten intensive ESR-Signale registriert werden (Abb. 1, oben). Zusatz von Cyclopropan ermöglichte die Aufnahme des Spektrums bis hinunter zu -130°C . Das Spektrum ändert sich über den gesamten Temperaturbereich nicht und besteht aus drei Signalgruppen mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:1. Jede Gruppe umfaßt 18 Linien, deren Intensitätsverteilung auf Grund von Überlagerungen komplex ist. Durch Simulation des Spektrums (Abb. 1, unten) wurden vier verschiedene Kopplungskonstanten für neun Protonen ermittelt: $a_1 = 1.406 \text{ mT}$ (2H), $a_2 = 0.316 \text{ mT}$ (1H), $a_3 = 0.192 \text{ mT}$ (2H) und $a_4 = 0.135 \text{ mT}$ (4H).

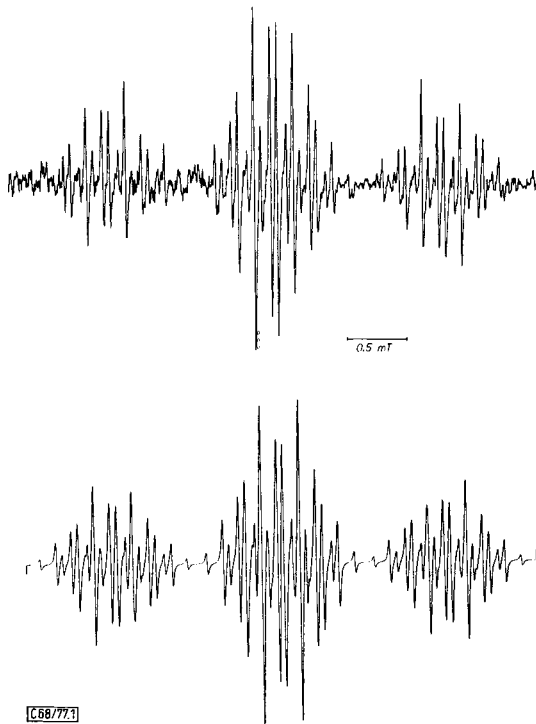
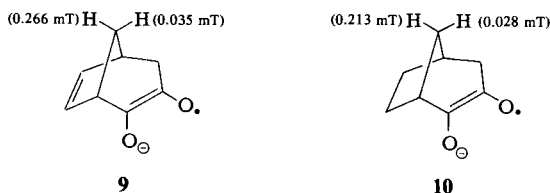


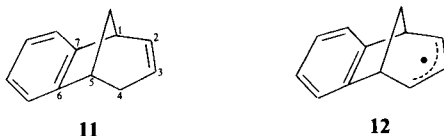
Abb. 1. ESR-Spektrum des Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienyl-Radikals (**7**) bei -60°C (oben); Computersimulation (unten)

Die Kopplungskonstanten a_1 und a_2 konnten durch Vergleich mit denen des Cyclohexenylradikals (1.435 mT und 0.338 mT) den Protonen eines Allylsystems an den C-Atomen 2, 3 und 4 zugeordnet werden. Für die beiden anderen Kopplungskonstanten a_3 und a_4 war ohne weitere Untersuchungen eine eindeutige Zuordnung nicht möglich. Insbesondere überraschte das Auftreten einer Kopplungskonstanten für vier Protonen. Aus Symmetriegründen müssen die Kopplungskonstanten der Protonen an den Brückenköpfen C-1 und C-5 bzw. an der olefinischen Doppelbindung C-6 und C-7 paarweise gleich sein. Dies würde aber bedeuten, daß auch die Kopplung der beiden H-Atome der Brücke (an C-8) gleich sein sollten. Im Gegensatz dazu beobachteten *Russell* und Mitarbb.¹⁷⁾ daß in Semidionen mit Bicyclo[3.2.1]octan-Gerüst (**9** und **10**) das *anti*-Proton eine wesentlich größere Kopplung aufweist als das *syn*-Proton.



Die ESR-Untersuchung geeigneter substituierter Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-Derivate sollte die Zuordnung der für **7** gefundenen Kopplungskonstanten ermöglichen. Da sich die ESR-Parameter der Protonen an den Allylpositionen durch einen charakteristischen Wert zu erkennen geben, wurden Substituenten in die 6-, 7- und die 8-Position eingeführt.

Goldschmitt und *Gutman*¹⁸⁾ beschrieben, ausgehend von Benzonorbornadien¹⁹⁾, einen bequemen Zugang zum Benzo[*f*]bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**11**). Die Untersuchung des aus **11** gewinnbaren Allylradikals war auch interessant unter dem Aspekt der Ermittlung möglicher nichtbindender Wechselwirkungen zwischen dem einfach besetzten Molekülorbital des Allylteils und den π -Elektronen des aromatischen Systems. Die Untersuchungen von *Brown*, *Cain* und *McIvor*²⁰⁾ an dem aus **11** abgeleiteten Anion ließen erkennen, daß zumindest im anionischen System eine kleinere Nachbargruppenbeteiligung der π -Elektronen als im Vergleichssystem **3** existiert. Sie fanden, daß der H/D-Austausch an der 4-Position bei **11** neunmal langsamer als bei **2** verlief.



Die Photolyse von **11** in Gegenwart von Di-*tert*-butylperoxid lieferte im Temperaturbereich von -15°C bis $+60^\circ\text{C}$ das ESR-Spektrum des Benzo[*f*]bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienyl-Radikals (**12**). Wurde Cyclopropan als Lösungsmittel benutzt, so konnte dasselbe

¹⁷⁾ G. A. Russell, G. W. Holland, K.-V. Chang, R. G. Keske, J. Mattox, C. S. C. Chung, K. Stanley, K. Schmitt, R. Blankespoor und V. Kosugi, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7237 (1974).

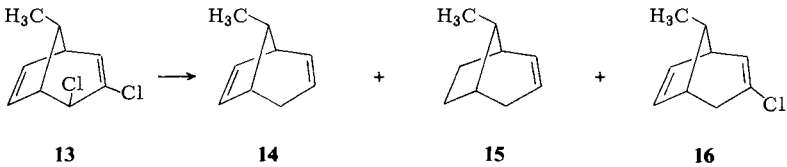
¹⁸⁾ Z. Goldschmitt und U. Gutman, *Tetrahedron* **20**, 3330 (1974).

¹⁹⁾ T. F. Mich, E. J. Nienhouse, T. E. Farina und J. J. Tufariello, *J. Chem. Educ.* **45**, 272 (1968).

²⁰⁾ J. M. Brown, E. N. Cain und M. C. McIvor, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 730.

Spektrum ohne Ausfrieren bis -90°C vermessen werden. Eine Simulation des Spektrums konnte mit folgenden vier Parametern für sieben Protonen erzielt werden: $a_1 = 1.43\text{ mT}$ (2H), $a_2 = 0.337\text{ mT}$ (1H), $a_3 = 0.175\text{ mT}$ (2H) und $a_4 = 0.113\text{ mT}$ (2H). Diese Werte stehen mit der Bildung des bicyclischen Allylradikals im Einklang. Die relativ große Linienbreite von 0.038 mT deutet auf eine nichtaufgelöste Kopplung der Protonen des aromatischen Ringes. Ein Vergleich der Kopplungskonstanten mit denen des Radikals 7 (Tab. 1) läßt vermuten, daß zwei der vier Kopplungskonstanten von 0.135 mT in 7 den olefinischen Protonen an den C-Atomen 6 und 7 zuzuordnen sind, da zwei Kopplungskonstanten dieser Größenordnung im Radikal 12 fehlen.

Eine abschließende Klärung der Zuordnung der Kopplungskonstanten in 7 sollte durch Vermessung einer am Brücken-C-Atom 8 alkylsubstituierten Verbindung möglich sein. Das von Story und Fahrenheitz²¹⁾ beschriebene 7-Methylnorbornadien erwies sich als geeignete Ausgangsverbindung. Die *exo* verlaufende Dichlorcarbenaddition sollte von der sterisch weniger abgeschirmten *anti*-Methylseite erfolgen. NMR-spektroskopisch konnte auch nur die Bildung eines Isomeren nachgewiesen werden, dem die *anti*-Struktur 13 zugeordnet wurde. Bei der reduktiven Enthalogenerierung mit Lithium/*tert*-Butylalkohol entstand neben dem Hauptisomeren 14 ein einfach ungesättigter Kohlenwasserstoff der vermutlichen Konstitution 15 sowie durch unvollständige Enthalogenerierung die Monochlorverbindung 16. Die Trennung des Produktgemisches gelang durch präparative Gaschromatographie.



Die Photolyse von 14 in Gegenwart von Di-*tert*-butylperoxid im Temperaturbereich von -85°C bis -60°C lieferte das Spektrum des Allylradikals 17 (Abb. 2). Durch Verwendung von Cyclopropan als Lösungsmittel konnte die Meßtemperatur auf -100°C gesenkt werden. Auf den ersten Blick ist die Übereinstimmung des Aufspaltungsmusters der ESR-Spektren von 17 und 7 verblüffend. Die unterschiedlichen Intensitäten der Einzellinien von 17 und 7 in jeder Gruppe deuteten aber auf Differenzen der Kopplungskonstanten hin. Durch Simulation ergaben sich folgende ESR-Parameter: $a_1 = 1.397\text{ mT}$ (2H), $a_2 = 0.330\text{ mT}$ (1H), $a_3 = 0.258\text{ mT}$ (1H), $a_4 = 0.197\text{ mT}$ (2H) und $a_5 = 0.128\text{ mT}$ (2H). Eine Kopplung der Methylprotonen wurde nicht beobachtet. Die Parameter a_1 und a_2 ließen sich den Allylprotonen an C-2, -4 und C-3 durch Vergleich mit den Kopplungskonstanten von 7 und 12 zuordnen. Da sich in 17 neben dem Allylproton an C-3 noch das Proton an C-8 in der Symmetrieebene des Bicyclus befindet, muß diesem die Kopplungskonstante $a_3 = 0.259\text{ mT}$ zuerkannt werden. Die Größenordnung dieser Kopplung im Vergleich zu dem Radikal 7 (Tab. 1) deutet auf eine Deformation der Methylenbrücke in Richtung auf das Allylsystem hin. Da im Radikal 17 nur noch eine Kopplungskonstante von 0.128 mT für zwei Protonen gefunden wird, sind im bicyclischen System 7 zwei der

²¹⁾ P. R. Story und S. R. Fahrenheitz, J. Org. Chem. **28**, 1716 (1963); Org. Synth. **44**, 12 (1964).

vier Kopplungskonstanten gleicher Größe (0.135 mT) den Brückenmethyleneprotonen zuzuordnen.

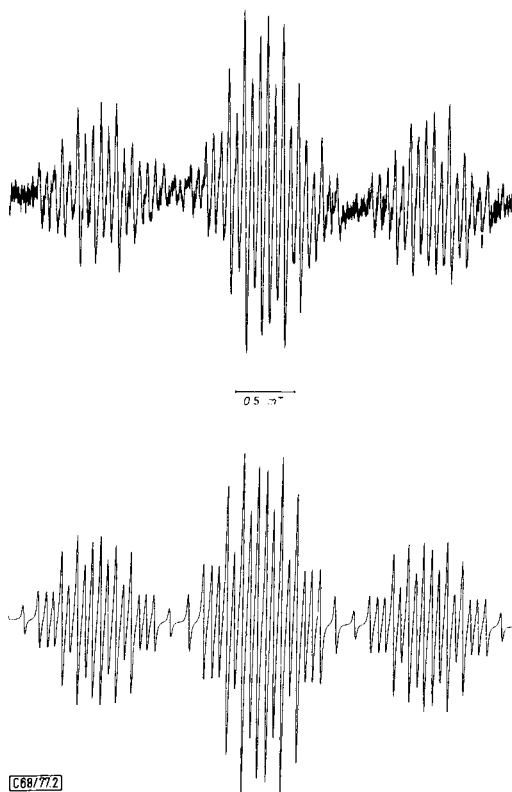


Abb. 2. ESR-Spektrum des 8-*anti*-Methylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienyl-Radikals (17) bei -66°C (oben); Computersimulation (unten)

Die Photolyse einer Probe von Bicyclo[3.2.1]oct-2-en in Gegenwart von Di-*tert*-butylperoxid im Temperaturbereich von -50°C bis -35°C liefert das in Abb. 3 gezeigte komplexe Spektrum des Bicyclo[3.2.1]octenyl-Radikals (8). Durch Photolyse einer Probe in Dichlordifluormethan konnte das Spektrum ohne Veränderung bis -140°C aufgenommen werden.

Das Signal/Rausch-Verhältnis des Spektrums ist viel schlechter als bei dem des Radikals 7. Deshalb waren auch bei höchster Signalverstärkung des ESR-Gerätes die Randlinien nicht eindeutig identifizierbar. In erster Näherung ist aus dem Spektrum ein großes 1:2:1-Triplett herauszulesen, das in überlappende Quartetts vom Intensitätsverhältnis 1:3:3:1 aufgespalten ist. Die Computersimulation (Abb. 3, unten) mit Hilfe des Rechenprogrammes ESRCON²²⁾, das auf der digitalen Zerlegung und iterativen Annäherung an das experimentelle Spektrum beruht, ergab fünf verschiedene Kopplungskonstanten für elf Protonen

²²⁾ QCPE-Programm Nr. 197 von J. Heinzer.

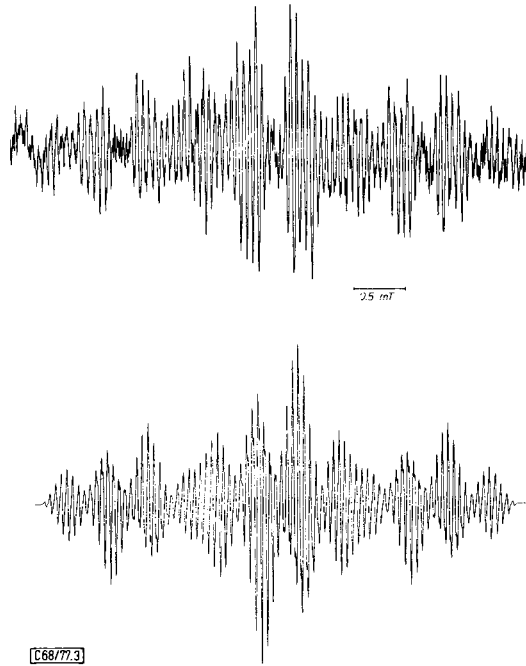


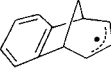



Abb. 3. ESR-Spektrum des Bicyclo[3.2.1]oct-2-enyl-Radikals (**8**) bei -70°C (oben); Computersimulation (unten)

Tab. 1. ESR-Kopplungskonstanten (in mT) der Radikale mit Bicyclo[3.2.1]octan-Gerüst

Radikal	$T^{\circ}\text{C}$	2-, 4-H	3-H	a^{H} 1-, 5-H	6-, 7-H	8-, 8'-H
 7	-60	1.406	0.316	0.192	0.135	0.135
 17	-66	1.397	0.330	0.197	0.128	0.258 ^{a)}
 12	-15	1.432	0.337	0.175		0.113
 8	-70	1.435	0.378	0.055	0.395 ^{b)} 0.055 ^{c)}	0.108

^{a)} Kopplung eines Protons.

^{b)} *exo*-Protonen.

^{c)} *endo*-Protonen.

(Tab. 1). Die Kopplungskonstanten von 1.435 mT und 0.378 mT sind den Allylprotonen in 2-, 4- bzw. 3-Position zuzuordnen. Die Kopplungskonstante von 0.108 mT kann auf die Protonen am Brücken-C-Atom 8 bezogen werden, da die vergleichbare Kopplung in 7 0.135 mT beträgt. Die beiden restlichen Kopplungskonstanten verteilen sich auf die H-Atome an C-6 und C-7. Da auf Grund des Vergleichs mit ähnlichen Radikalen¹⁷⁾ für die *exo*-ständigen Protonen an C-6, -7 eine größere Kopplung zu erwarten ist, wurde die in Tab. 1 wiedergegebene Zuordnung getroffen.

Die Kopplungskonstanten der Radikale 7, 8, 12 und 17 sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Gesamtheit der Werte läßt an den Zuordnungen keinen Zweifel. Hinzuweisen ist auf die unterschiedliche Kopplung der Protonen an den Brückenkopf-C-Atomen. Sie ist ein empfindliches Maß für Deformationen des bicyclischen Kohlenstoffgerüsts. Eine Aufweitung der C-6/C-7-Bindung von 134 pm (isol. C=C) in 7 über 139 pm (aromat. C=C) in 12 auf 154 pm in 8 drängt die Brückenkopf-C-H-Bindung zunehmend in die Knotenebene des Allylsystems. Dies erklärt den Abfall der entsprechenden Kopplungskonstanten von 0.192 mT in 7 über 0.175 mT in 12 auf 0.055 mT in 8.

Diskussion: Die Untersuchung von Allylradikalen mit Bicyclo[3.2.1]octan-Gerüst sollte Hinweise auf eine Stabilisierung des π -Elektronensystems durch pericyclische Wechselwirkung geben. Einfache HMO-Theorie erlaubt die Vorhersage der Stabilisierung durch intramolekulare Überlappung eines Allylsystems mit einer Doppelbindung (Abb. 4).

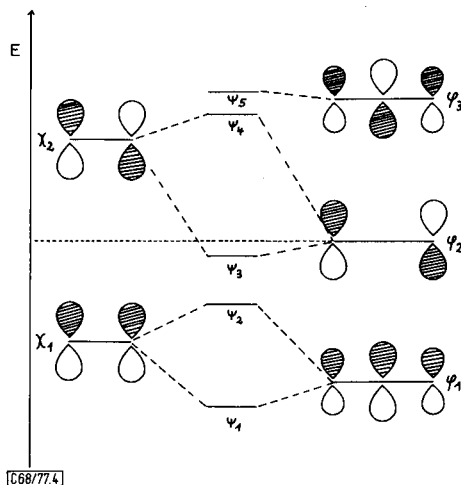


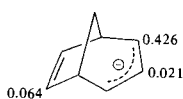
Abb. 4. Wechselwirkungsdiagramm für das Bicyclo[3.2.1]octadienyl-System

Auf Grund der Symmetrie und Topologie des Bicyclo[3.2.1]octan-Gerüsts treten das bindende Ethylenorbital (χ_1) mit dem bindenden MO des Allylsystems (φ_1) in Wechselwirkung. Eine weitere Aufspaltung durch Wechselwirkung von χ_1 mit dem antibindenden Allyl-MO (φ_3) kann wegen des großen energetischen Abstandes vernachlässigt werden. Wichtig ist die Wechselwirkung des nichtbindenden MO's des Allylsystems (φ_2) mit dem antibindenden MO der Doppelbindung (χ_2). Das Diagramm kann die von Goldstein und

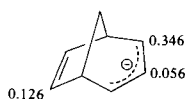
Hoffmann^{5,6)} diskutierten Effekte deutlich machen. Befinden sich vier Elektronen in dem π -System, werden die beiden untersten Niveaus (ψ_1 und ψ_2) doppelt besetzt. Da die Aufspaltung der beiden MO's der Teilsysteme (χ_1 und φ_1) unter Einschluß von Überlappung nicht symmetrisch ist, sondern das eine MO (ψ_2) stärker anhebt als das andere (ψ_1) absenkt, wird das 4π -Elektronensystem durch pericyclische Wechselwirkung destabilisiert. Es ist *anti*-bicycloaromatisch, wie auch experimentelle Untersuchungen andeuten¹⁶⁾. Befinden sich 6π -Elektronen in dem System, macht sich der Einfluß des nichtbindenden Allyl-MO's bemerkbar. Das MO ψ_3 ist gegenüber den isolierten MO's stabilisiert. Wegen des relativ geringen energetischen Abstandes von φ_2 und χ_2 sollte der stabilisierende Effekt auf die Gesamt- π -Elektronenenergie größer als der destabilisierende Beitrag aus der Aufspaltung von χ_1 und φ_1 sein. Das 6π -Elektronensystem, das Bicyclo[3.2.1]octadienyl-Anion, soll bicycloaromatischen Charakter haben. Das Radikal mit 5π -Elektronen macht es möglich, das Ausmaß der Wechselwirkung von φ_2 und χ_2 abzuschätzen. Je mehr das MO ψ_3 vom ursprünglichen MO χ_2 enthält, umso stärker ist die Absenkung von ψ_3 verglichen mit φ_2 . Das Ausmaß der Beteiligung von χ_2 an ψ_3 läßt sich aus dem ESR-Spektrum des Radikals **7** entnehmen. Die teilweise Übertragung des ungepaarten Elektrons an C-6, -7 sollte sich in der Reduktion der Kopplungskonstanten der H-Atome an C-2, -4 bemerkbar machen und zu einer gegenüber dem gesättigten System **8** vergrößerten Kopplung der H-Atome an C-6, -7 führen.

Tab. 1 macht deutlich, daß eine Reduktion der allylischen Kopplungskonstanten an C-2, -4 und -3 durch die Einführung einer Doppelbindung oder eines Benzo-Anellanden an C-6, -7 nicht eingetreten ist. Außerdem widerspricht der Befund, daß die Protonen des aromatischen Restes in **17** keine nachweisbare Kopplung zeigen, einer merklichen Übertragung des ungepaarten Elektrons in das aromatische System. Die Kopplungskonstante der Protonen an C-6, -7 in **8** ist nicht ohne weiteres ein Indiz für die Spindelokalisation durch π,π -Wechselwirkung in **7**. Hier macht sich bemerkbar, daß die H-Atome gegenüber denen in **7** eine andere räumliche Anordnung einnehmen. Wie die unterschiedliche Kopplung der *exo*- und *endo*-ständigen Protonen zeigt, erfolgt die Übertragung der Dichte des ungepaarten Elektrons nach C-6, -7 über σ,π -Spinpolarisation. Daher werden auch die in der W-Anordnung zu den p-AO's des Allylsystems stehenden *exo*-Protonen bevorzugt. Insgesamt ergibt sich also, daß im Radikal nur eine sehr geringfügige Wechselwirkung zwischen dem nichtbindenden Allyl-MO und dem antibindenden MO der Doppelbindung bestehen kann.

INDO-Rechnungen: Zur Unterstützung der 1,3-Bishomocyclopentadienyl-Struktur des Bicyclo[3.2.1]octadienyl-Anions wurden von Winstein und Mitarbb.¹⁴⁾ einfache HMO-Rechnungen herangezogen. Unter der Annahme von Bindungsresonanzintegralen unterschiedlicher Größe zwischen den Zentren 2 und 7 bzw. 4 und 6 ergaben sich Verschiebungen der negativen Ladungsdichte von den C-Atomen 2, 4 und 3 des Allylteils an die C-Atome 6 und 7 der Doppelbindung (**18** und **19**).



18: $\beta_{27} = 0.3$



19: $\beta_{27} = 0.5$

Um zu zeigen, welche Art von Wechselwirkungen bei der Anwendung verfeinerter Rechenverfahren für die radikalischen Systeme **7** und **8** vorhergesagt würden, haben wir die semiempirische INDO-Methode benutzt²³⁾. Dieses Verfahren liefert allerdings nur dann in sich konsistente Ergebnisse, wenn jeweils die Struktur minimaler Energie des untersuchten Radikals ermittelt wird. Dies hat sich bei der Berechnung der Kopplungskonstanten des Allylradikals gezeigt, wo erst durch Energieminimierung der Struktur das auch experimentell gefundene Verhältnis der Kopplungskonstanten der *syn/anti*-Protonen wiedergegeben wurde^{24, 25)}.

Im vorliegenden Fall war die Berechnung der Geometrie minimaler Energie der Radikale **7** und **8** mit einem Basissatz von 41 bzw. 43 Orbitalen zu aufwendig. Eine für die INDO-Rechnungen notwendige Bestimmung der Koordinaten der Bicyclo[3.2.1]octan-Verbindungen wurde nach dem *Westheimer-Hendrickson-Modell*^{26, 27)} der Konformationsanalyse durchgeführt. Bei diesem auf Kraftfeldrechnungen basierenden Verfahren wurden die neueren, von *Wertz* und *Allinger*²⁸⁾ optimierten Konstanten benutzt. Da die einzelnen Kraftfeldkomponenten für das radikalische Allylzentrum an den C-Atomen 2, 3 und 4 nicht bekannt waren, wurden INDO-optimierte Bindungslängen und -winkel²⁵⁾ für diesen Teil des Moleküls benutzt. Das Koordinatensystem wurde so gewählt, daß sich das planare Allylsystem in der *x,y*-Ebene befand, mit den p_{π} -Orbitalen in *z*-Richtung. Abb. 5 gibt die nach dieser Methode berechneten Geometrien minimaler Spannungsenergie der Radikale **7** und **8** wieder.

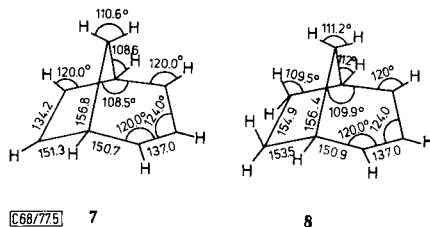


Abb. 5. Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel nach Kraftfeldrechnungen für die Radikale **7** und **8**

Die in Tab. 2 zusammengefaßten berechneten ESR-Parameter lassen im Vergleich mit den Werten der Tab. 1 erkennen, daß die INDO-Rechnungen die Abstufung der Kopplungskonstanten in beiden Systemen nur bedingt wiedergeben. Allgemein ergeben sich positive Kopplungskonstanten als zu hoch, insbesondere die des Wasserstoffatoms an C-3, eine Beobachtung, die auch bei der Berechnung des unsubstituierten Allylradikals gemacht wurde. Eine detaillierte Diskussion, besonders der "long range"-Effekte, erscheint daher nicht sehr sinnvoll. Ein Vergleich der Ergebnisse für **7** und **8** zeigt, daß die Verteilung

²³⁾ J. A. Pople und D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York 1970.

²⁴⁾ R. Sustmann, H. Trill und D. Brandes, *Chem. Ber.* **110**, 245 (1977).

²⁵⁾ R. Sustmann, H. Trill, F. Vahrenholt und D. Brandes, *Chem. Ber.* **110**, 255 (1977).

²⁶⁾ F. H. Westheimer, *Steric Effects in Organic Chemistry*. Herausg. M. S. Newman, Kap. 12, Wiley Interscience, New York 1956.

²⁷⁾ J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4537 (1961).

²⁸⁾ D. H. Wertz und N. L. Allinger, *Tetrahedron* **30**, 1579 (1974).

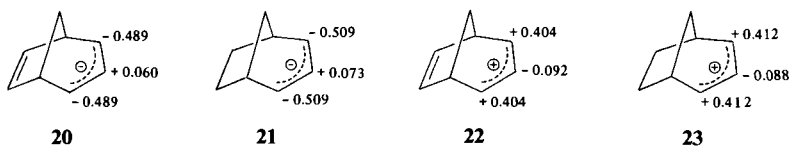
der Spindichte in beiden Systemen sehr ähnlich ist und hauptsächlich in den p_π -Orbitalen des Allylsystems lokalisiert ist.

Tab. 2. Berechnete Kopplungskonstanten (in mT) der bicyclischen Radikale **7** und **8**

Struktur	a^H				
	2-, 4-H	3-H	1-, 5-H	6-, 7-H	8-, 8'-H
7	-1.304	0.595	0.313	0.515	-0.200 (<i>syn</i>) -0.131 (<i>anti</i>)
8	-1.338	0.593	0.315	0.393 (<i>exo</i>) -0.106 (<i>endo</i>)	-0.171 (<i>syn</i>) -0.116 (<i>anti</i>)

Sie entspricht in ihrer Größenordnung der für das Allylradikal errechneten Spindichteverteilung²⁵⁾. Zwar geben, bedingt durch die Wahl des Koordinatensystems, die Beiträge in den p_z -Orbitalen an C-6 und C-7 in **7** nicht den gesamten Spindichteanteil im π -System der Doppelbindung an, doch würde keine der möglichen Linearkombinationen der p_x -, p_y - und p_z -Komponenten an C-6, -7 eine nennenswerte Differenz von α - und β -Spin ergeben. Diese INDO-Rechnungen charakterisieren damit **7** und **8**, ebenso wie die ESR-Spektren, als cyclische Allylradikale.

Im Hinblick auf einen Vergleich mit den von *Winstein* und Mitarbb.¹⁴⁾ durchgeführten Rechnungen erschien die Anwendung der INDO-Methode auf die Ladungsverteilung in den zu **7** und **8** gehörenden Kationen und Anionen interessant. Hierbei wurden die in Abb. 5 skizzierten Geometrien der Radikale herangezogen. In den Formelbildern **20**–**23** sind die durch Rechnungen ermittelten Ladungen in den p-Orbitalen des Allylgerüsts aufgeführt. Sie zeigen, daß in den Anionen über 95% und in den Kationen über 80% der Ladung in den p_z -Orbitalen des Allylgerüsts lokalisiert ist. Somit sollte auch für die Ionen, zumindest in der hier verwendeten Geometrie der Radikale, kaum eine Ladungsübertragung an die C-Atome 6 und 7 bestehen.



Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen: Die ESR-spektroskopischen Befunde und die Ergebnisse der INDO-Rechnungen machen deutlich, daß im Radikal eine signifikante Wechselwirkung von HOMO-Allyl mit LUMO-Doppelbindung nicht existiert. Wie verträgt sich das mit den Ergebnissen der Photoelektronenspektroskopie¹⁾, die für viele Verbindungen deutliche "through space"-Wechselwirkungen zeigen? Eine "through space"-Wechselwirkung wird auch für die π -Elektronen der Doppelbindungen in den Radikalen **7**, **8** und **12** zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffen gefunden. Abb. 6 gibt ein Orbitalkorrelationsdiagramm für Systeme mit Bicyclo[3.2.1]octan-Gerüst wieder. Das Diagramm ist in Anlehnung an die von *Morishima* und Mitarbb.²⁹⁾ geführte Diskussion der Pe-Spektren von Norbornenderivaten konstruiert worden.

²⁹⁾ I. Morishima, K. Yoshikawa, M. Hashimoto und K. Bekki, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4283 (1975).

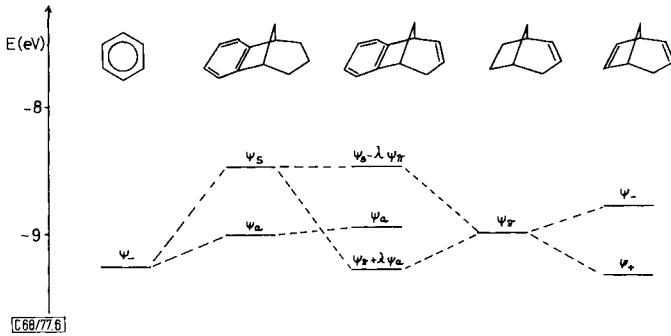


Abb. 6. Orbitalkorrelationsdiagramm wechselwirkender Systeme mit Bicyclo[3.2.1]octan-Gerüst

Tab. 3 zeigt die Werte der π -Ionisationspotentiale dieser und einer Reihe verwandter Verbindungen. Die Aufspaltung der π -Niveaus in **1** mit 0.53 eV gibt Hinweise auf deutliche π -Wechselwirkungen, die jedoch infolge des aufgeweiteten C-Gerüsts kleiner als im Norbornadien sind. Auch für die benzoanellierte Verbindung **11** gibt das Korrelationsdiagramm Hinweise auf homokonjugative Wechselwirkungen. Diese Befunde widersprechen nicht den oben diskutierten ESR-spektroskopischen Resultaten der Radikale mit Bicyclo[3.2.1]-octan-Gerüst. Denn die π -Ionisationspotentiale geben die Wechselwirkung doppelt besetzter Orbitale ähnlicher Energie wieder. Dies bewirkt die deutliche Aufspaltung. Eine Aufspaltung der beiden doppelt besetzten π -Niveaus ähnlich wie in den Kohlenwasserstoffen **1** und **11** ist auch aus der Wechselwirkung des bindenden Allyl-MO's (ϕ_1) mit dem bindenden MO (χ_1) der Doppelbindung im Radikal zu erwarten.

Tab. 3. Ionisationspotentiale (eV) cyclischer Kohlenwasserstoffe

	Ionisationspotential			Lit.
Norbornen	9.20			30)
Norbornadien	8.95	9.78		30)
Bicyclo[3.2.1]oct-2-en (2)	8.98			—
Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (1)	8.79	9.32		—
Benzo[<i>e</i>]bicyclo[2.2.1]hept-5-en	8.42	8.93		29)
Benzo[<i>e</i>]bicyclo[2.2.1]heptadien	8.30	8.91	9.27	29)
Benzo[<i>f</i>]bicyclo[3.2.1]oct-6-en	8.47	9.00		—
Benzo[<i>f</i>]bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (11)	8.47	8.95	9.28	—

Kann man die Schlussfolgerungen aus den ESR-spektroskopischen Untersuchungen und den theoretischen Überlegungen an den Radikalen auf die Ionen mit Bicyclo[3.2.1]-octan-Gerüst übertragen? Über die pericyclische Wechselwirkung im Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienyl-Kation vermögen die Untersuchungen keine Aussage zu machen. Das ungepaarte Elektron in **7** besetzt ein Orbital, das im Kation leer ist. Anders sollte es sich mit dem Anion verhalten. Dort ist das im Radikal einfach besetzte MO doppelt besetzt. Im Rahmen einfacher Hückel-MO-Theorie sollte die Wechselwirkung unabhängig von der

³⁰⁾ P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, Helv. Chim. Acta **52**, 1745 (1969).

Elektronenbesetzung sein. Dies würde aber bedeuten, daß das Anion nicht durch pericyclische Wechselwirkung stabilisiert ist. Dem widersprechen aber die eingangs zitierten experimentellen Befunde des H/D-Austausches. Es könnte sein, daß das Radikal kein gutes Modell für das Anion ist. Die Anwesenheit einer negativen Ladung könnte zu einer Verzerrung des bicyclischen Gerüsts führen, so daß die pericyclischen Wechselwirkungen besser zum Tragen kommen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dr. Salzer, Chemische Werke Hüls, sind wir für die Ausführung der Analysen zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

3,4-exo-Dichlorbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien: 0.60 mol Norbornadien und 1.2 mol Chloroform wurden nach *Dehmlow*³¹⁾ in Gegenwart von 2.4 g Benzyltriethylammoniumchlorid bei 0°C unter kräftigem Rühren mit 120 ml 40proz. Natronlauge versetzt. Aufarbeitung nach zweitägigem Rühren bei Raumtemp. durch Zugabe von 200 ml Wasser, Abfiltrieren und Abtrennen der organischen Phase. Nach mehrmaligem Ausschütteln der wäßr. Phase mit Ether wurden die vereinigten Etherextrakte getrocknet und destillativ aufgearbeitet. Ausb. 30% (Lit.³¹⁾ 24%), Sdp. 48–56°C/1.5 bis 3 Torr (Lit.³²⁾ 83°C/4.4 Torr).

Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**1**): 25 g (0.14 mol) *3,4-exo-Dichlorbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien* wurden in Analogie zu einer Vorschrift von *Bruck*³³⁾ in 250 ml absol. Ether zusammen mit 42.4 g (0.57 mol) frisch über Natrium destilliertem *tert*-Butylalkohol vorgelegt. Unter Stickstoff wurden portionsweise 5.93 g (0.85 mol) Lithium zugegeben und anschließend 20 h bei Raumtemp. gerührt. Um das restliche Lithium umzusetzen, wurde langsam 100 ml Wasser zugegeben und kräftig gerührt. Anschließend wurde auf 200 ml Wasser gegossen, die organische Phase abgetrennt und mehrmals zur Entfernung von *tert*-Butylalkohol mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Ethers wurden 4.0 g (27%) **1** vom Sdp. 126–132°C/760 Torr (Lit.³⁴⁾ 50°C/120 Torr) erhalten. Das noch mit etwas Ether verunreinigte Produkt wurde durch präp. Gaschromatographie [Säule SE 30 (15%), 4 m, auf Chromosorb W] für die ESR-Spektroskopie gereinigt.

Bicyclo[3.2.1]oct-2-en (**2**) wurde durch reduktive Enthalogenerierung von 0.17 mol *3,4-exo-Dichlorbicyclo[3.2.1]oct-2-en*³⁵⁾ mit 1.73 mol Lithium und 0.61 mol *tert*-Butylalkohol in 150 ml absol. Ether wie oben erhalten. Ausb. 37% [Lit.³⁵⁾ (Reduktion mit Na/fl. Ammoniak) 27%], Sdp. 85–110°C/760 Torr (Lit. 90–110°C/760 Torr).

Benzo[b]bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**11**) wurde nach Lit.³⁵⁾ ausgehend von Benzonorbornadien durch Dichlorcarbenaddition und anschließende Enthalogenerierung gewonnen.

Benzo[f]bicyclo[3.2.1]oct-6-en wurde zu 86% durch Hydrierung von 9.6 mmol **11** über Palladium auf Bariumsulfat (10%) in Ethanol erhalten. Sdp. 85–88°C/15 Torr (Kugelrohr). –¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.20 (s, 4H, arom. H), 3.1 (mc, 2H), 2.5–1.1 (mc, 8H).

C₁₂H₁₄ (158.2) Ber. C 91.08 H 8.92 Gef. C 90.85 H 8.93

3,4-exo-Dichlor-anti-8-methylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**13**) entstand durch zweitägiges Rühren von 0.12 mol 7-Methylnorbornadien³⁶⁾ mit 100 ml Chloroform und 150 ml 35proz. wäßr. Natron-

³¹⁾ E. V. *Dehmlow*, *Tetrahedron* **28**, 175 (1972).

³²⁾ R. C. *DeSelm*s und C. M. *Combs*, *J. Org. Chem.* **28**, 2206 (1963).

³³⁾ P. *Bruck*, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 449.

³⁴⁾ W. R. *Moore*, W. R. *Moser* und J. E. *LaPrade*, *J. Org. Chem.* **28**, 2200 (1963).

³⁵⁾ Z. *Goldschmitt* und U. *Gutman*, *Tetrahedron* **30**, 3327 (1974).

³⁶⁾ H. *Paul* und H. *Fischer*, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1575 (1973).

lauge in Gegenwart von 2.0 g Benzyltriethylammonium-chlorid. Aufarbeitung wie oben. Ausb. 43%, Sdp. 98–102°C/1 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.53 (d, J = 7.0 Hz, 1H), überlagert 6.5 (mc, J₁ = 5.5 Hz, J₂ = 3 Hz, 1H), 5.79 (mc, 1H), 4.30 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 2.7 (mc, 3H), 0.99 (d, J = 7.0 Hz, 3H (CH₃)).

C₉H₁₀Cl₂ (189.1) Ber. C 57.17 H 5.33 Gef. C 57.05 H 5.34

8-anti-Methylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**14**) wurde durch reduktive Enthlogenierung von 42 mmol **13** mit 0.26 mol Lithium und 0.17 mol *tert*-Butylalkohol in 60 ml absol. Ether nach obiger Vorschrift erhalten. Aufarbeitung des Rückstandes durch präp. Gaschromatographie (Aluminiumsäule, 3 m × ³/₈ Zoll, SE 30 (30%) auf Chromosorb W, Ofentemp. 135°C, Injektortemp. 145°C, Kollektortemp. 150°C), Ausb. 40%. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.10 (mc, 2H), 5.54 (dd, J₁ = 5.4 Hz, J₂ = 2.6 Hz, 1H), 5.2 (mc, 1H), 2.6–1.5 (mc, 5H), 0.93 (d, J = 6.4 Hz, 3H (CH₃)). – MS (70 eV): m/e = 120 (34%, M⁺), 105 (100, M⁺ – 15), 92 (26), 91 (56), 79 (36), 78 (33), 77 (27).

C₉H₁₂ (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 90.04 H 9.96

Als Nebenprodukt wurde bei der gaschromatographischen Trennung 3-Chlor-8-anti-methylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**16**) erhalten. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.2 (mc, 2H), 5.7 (mc, 1H), 2.8–1.9 (mc, 5H), 0.91 (d, J = 6.5 Hz, 3H (CH₃)). – MS (70 eV): m/e = 156 u. 154 (10% und 36%, M⁺ für C₉H₁₁Cl), 141 u. 139 (6 u. 18, M⁺ – 15), 125 (32), 119 (100), 103 (27).

C₉H₁₁Cl (154.6) Ber. C 69.90 H 7.17 Gef. C 70.09 H 7.27

In Spuren wurde weiterhin ein Kohlenwasserstoff erhalten, dem nach MS und NMR vermutlich die Konstitution **15** zuzuordnen ist. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.0 u. 5.4 (mc, 2H), 2.3 (mc, 2H), 1.8 (mc, 7H), 0.84 (d, J = 6.6 Hz, 3H (CH₃)). – MS (70 eV): m/e = 122 (37%, M⁺ für C₉H₁₄), 109 (28, M⁺ – 15), 93 (100).

ESR-Messungen: Die ESR-Spektren wurden mit dem X-Band Spektrometer E3 der Fa. Varian aufgenommen. Zur photolytischen Radikalerzeugung wurde das UV-Licht einer Hg-Höchst-drucklampe (Philips SP 1000 W) durch ein Quarzliniensystem auf den Hohlraumresonator des ESR-Gerätes fokussiert³⁷⁾. Durch Zwischenschaltung eines Schutzfilters (wäbr. Nickelsulfat/Kobaltsulfat-Lösung) konnte der sichtbare und langwellige Anteil des Lichtes herausgefiltert werden. Zur Temperierung der Probe im Hohlraumresonator wurde ein trockener Stickstoffstrom verwendet. Die Temperaturkonstanz wurde mittels einer kommerziellen Regeleinheit erzielt. Zur Temperaturmessung wurde ein Thermolement im Stickstoffstrom kurz vor dem Hohlraumresonator angebracht.

Die Meßproben wurden durch Mischen des jeweiligen Substrates und von Di-*tert*-butylperoxid im Verhältnis 1:1 in einem Röhrchen aus Suprasil I-Quarz von ca. 4 mm Durchmesser hergestellt. Zwei- bis dreimaliges Ausfrieren/Auftauen an der Hochvakuumapparatur genügte zur Entfernung gelösten Sauerstoffs. Wurde Cyclopropan als Lösungsmittel verwendet, so konnte dieses direkt in das Probenröhrchen einkondensiert werden. Anschließend wurde unter Vakuum abgeschmolzen. Di-*tert*-butylperoxid wurde vor Gebrauch durch Chromatographieren über eine Säule (1.5 × 5 cm) mit neutralem Aluminiumoxid von Wasser befreit.

³⁷⁾ H. Trill, Dissertation Universität Münster, 1975.