

Bicyclofulvene, V¹⁾**Spektroskopische Untersuchungen an ω -Methylenetricyclo-[4.2.1.0^{2,5}]nonan- und -tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-Derivaten**

Reinhard W. Hoffmann*, Hans R. Kurz und Johannes Becherer

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Lahnberge, Postfach 1929, D-3550 Marburg an der Lahn, und

Hans-Dieter Martin

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

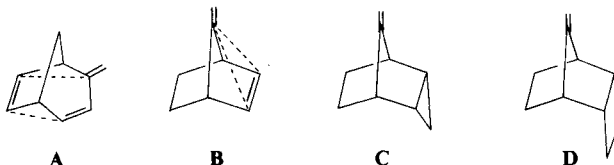
Eingegangen am 30. Juni 1977

Die Wechselwirkung der semicyclischen Doppelbindung in ω -Methylenpolycyclen mit geeignet angeordneten endocyclischen Doppelbindungen, *endo*-ständigen Drei- und Vierringen führt zu einer Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung. Dies wird aus den ¹³C-NMR-Spektren deutlich, wobei die Maßzahl, $\Delta\Delta\delta$, mit den aus den Photoelektronenspektren entnommenen Wechselwirkungsparametern H_{ij} und den daraus berechneten Δq -Werten korreliert.

Bicyclofulvenes, V¹⁾**Spectroscopic Studies of ω -Methylenetricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonane and -tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octane Derivatives**

Interaction of the semicyclic double bond in ω -methylene polycycles with suitably positioned endocyclic double bonds, *endo*-annellated cyclopropane or cyclobutane rings results in a polarisation of the semicyclic double bond. This is manifest from the ¹³C-NMR spectra, the $\Delta\Delta\delta$ -values of which correlate with the interaction parameters H_{ij} derived from the photoelectron spectra and the Δq -values calculated therefrom.

Die gekreuzte direkte Konjugation von π -Systemen führt zu Fulvenen, deren semicyclische Doppelbindung polarisiert ist²⁾. Wenn an Stelle der direkten Konjugation eine Wechselwirkung von π -Teilsystemen durch den Raum tritt, resultieren Verbindungen, z. B. A³⁾ und B⁴⁾, die als Bishomofulvene anzusprechen sind.



¹⁾ IV. Mitteil.: R. W. Hoffmann, H. R. Kurz, J. Becherer und M. T. Reetz, Chem. Ber. 111, 1264 (1978), vorstehend.

²⁾ S. z. B. P. Garratt und P. Vollhardt, Aromatizität, Kap. 6, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1973.

³⁾ M. Sakai, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 6.

⁴⁾ R. W. Hoffmann und H. Kurz, Chem. Ber. 108, 119 (1975).

Wir wollten der Frage nachgehen, inwieweit eine Wechselwirkung der semicyclischen Doppelbindung in **C** oder **D** mit den Walsh-Orbitalen des Drei- bzw. Vierringes zu einer Polarisierung der Doppelbindung führt. Über die Darstellung dieser Verbindungen und zahlreicher Vergleichssubstanzen wurde in der vorausgehenden Mitteilung¹⁾ berichtet.

Photoelektronenspektren

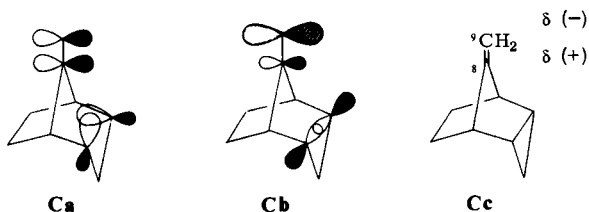
Voraussetzung für eine fulvenartige Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung in **C** oder **D** ist eine nennenswerte Wechselwirkung des π -Orbitals mit den Walsh-Orbitalen. Dies wurde bei **C** und **D**⁵⁾ sowie strukturanalogen Verbindungen^{6,7)} bereits photoelektronenspektroskopisch nachgewiesen.

Das Ausmaß einer intramolekularen Wechselwirkung zwischen Orbitalen Ψ_i und Ψ_j geeigneter Symmetrie hängt ab von:

- a) dem Energieunterschied $\epsilon_i - \epsilon_j$ der wechselwirkenden Orbitale Ψ_i und Ψ_j ,
- b) dem Wechselwirkungsparameter

$$H_{ij} = \langle \Psi_i | \mathcal{H} | \Psi_j \rangle = \langle c_r \Phi_r | \mathcal{H} | c_s \Phi_s \rangle = c_r c_s \beta_{rs}$$

wenn r und s die wechselwirkenden Zentren darstellen und somit vom Hückelparameter β_{rs} , der wiederum von der Größe der Überlappung S_{rs} beeinflusst wird. Das Ausmaß der Orbitalwechselwirkung läßt sich für die hier untersuchten Verbindungen durch Vergleich der photoelektronenspektroskopisch bestimmten vertikalen Ionisierungspotentiale⁵⁾ mit denen von Modellverbindungen^{6,7,8)} abschätzen. Die aus den Spektren entnommenen Wechselwirkungsparameter H_{ij} sind in der Tabelle aufgeführt. Dank dieser Orbitalwechselwirkung hat z.B. bei **C** das HOMO eine Knotenebene, vgl. **Ca**. Durch Veränderung der Koeffizienten (vgl. **Cb**) wird diese destabilisierende Wechselwirkung verringert.



Dies hat eine Veränderung der π -Ladungsdichte nicht nur im HOMO, sondern auch im Gesamt-molekül zur Folge (vgl. **Cc**), da die π -Ladungsdichten in diesem homo-konjugierten nichtalternierenden System ungleich eins sind. Diese so veränderten Ladungsdichten q an den Zentren C-8 und C-9 lassen sich mit Hilfe der aus den PE-Spektren erhaltenen Wechselwirkungsparameter durch eine Hückel-Rechnung abschätzen. Die



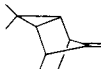


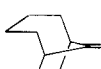



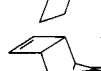




⁵⁾ H. D. Martin, C. Heller, R. Haider, R. W. Hoffmann, J. Becherer und H. R. Kurz, Chem. Ber. **110**, 3010 (1977).

⁶⁾ P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach und H. D. Martin, Helv. Chim. Acta **54**, 1072 (1971); E. Heilbronner und H. D. Martin, Helv. Chim. Acta **55**, 1490 (1972).

⁷⁾ H. D. Martin, S. Kagabu und R. Schwesinger, Chem. Ber. **107**, 3130 (1974).

⁸⁾ R. W. Hoffmann, R. Schüttler, W. Schäfer und A. Schweig, Angew. Chem. **84**, 533 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 512 (1972).

Tab.: Wechselwirkungsparameter H_{ij} und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von Methylenpolycyclen

$\text{>C}_A=\text{C}_B\text{H}_2$	$-H_{ij}$ [eV]	$H_{ij}^{2**})$	$10^4 \cdot \Delta q^{***})$	δC_A	δC_B	$\Delta\delta_{\text{exp.}}$	$\Delta\delta_{\text{ber.}^{***})}$	$\Delta\Delta\delta$
1 				(163.5) _{ber.}	(104.9) _{ber.}		58.6	
2 	0.33	0.10 ± 0.02	12.3 (11.5)	167.5	91.0	76.5	58.6	17.9
3 				167.1	89.11	78.0	58.6	19.4
4 	0.33 0.33	0.11 0.11 0.22 ± 0.07	24.7 (24.9)	171.3	84.1	87.2	58.6	28.6
5 	0.48	0.23 ± 0.06	24.2 (26.1)	172.6	89.4	83.2	55.5	27.7
6 				159.1	104.3	54.8	55.5	
7 	0.29	0.08 ± 0.04	9.3 (9.3)	160.3	96.8	63.5	55.5	8.0
8 	0.26 0.14	0.06 0.02 0.08 ± 0.1	9.6 (9.3)	165.5	91.0	74.5	55.5	19.0
9 				161.4	97.6	63.8	55.5	8.3
10 				167.4	91.5	75.9	55.5	20.4
11 				165.1	99.1	66.0	55.5	10.5
12 				158.3	96.8	61.5	61.7	
13 	0.14	0.02 ± 0.04	2.3 (2.6)	162.9	90.1	72.8	61.7	11.1
14 	0.52	0.27 ± 0.1	32.1 (30.5)	177.1	78.5	98.6	61.7	36.9

*) Es ist der absolute Größtfehler von H_{ij}^2 angegeben. Der absolute Größtfehler von Δq folgt daraus zu $111.8 \Delta H_{ij}^2$.

**) Werte in Klammern aus der Regressionsgeraden $(\Delta q \cdot 10^4) = 0.38 + 111.8 H_{ij}^2$ ($r = 0.995$).

***) Zur Berechnung der $\Delta\delta$ -Werte nach Roberts⁹⁾ siehe Lit.¹⁰⁾.

so erhaltenen Δq -Werte ($q_9 - q_8$) sind in der Tabelle aufgeführt. Es ergibt sich, daß die Δq -Werte den H_{ij}^2 -Werten proportional sind:

Unterschiedliche Ladungsdichten sollten sich vor allem in den ^{13}C -NMR-Spektren zeigen. Deswegen interessierte uns, ob die Änderungen der Signallagen in den ^{13}C -NMR-Spektren den Ladungsdichten entsprechen, die mit Hilfe der photoelektronenspektroskopisch erhaltenen Wechselwirkungsparameter berechnet wurden.

^{13}C -NMR-Spektren

Für die C-Atome der semicyclischen Doppelbindung sind die ^{13}C -NMR-Signale in der Tabelle aufgeführt. Gleichzeitig werden die daraus bestimmten^{10,11)}, sowie die nach Roberts⁹⁾ berechneten $\Delta\delta$ -Werte angegeben.

Als Vergleichssystem dienen die Methylen-bicycloalkane **6** und **12**. Da deren gemessene ^{13}C -Daten bestens mit den berechneten Werten übereinstimmen, haben wir keine Bedenken, für die Serie **2** bis **5** die für **1** berechneten Werte als Vergleichsbasis zu benutzen.

Man erkennt, daß der Einbau von Doppelbindung, Dreiring oder Vierring bei allen Verbindungen nicht nur die chemische Verschiebung von C_A sondern auch von C_B beeinflußt. Die Abweichungen $\Delta\Delta\delta$ der gemessenen $\Delta\delta$ -Werte von den berechneten beruhen also auf Veränderungen der chemischen Verschiebungen von sowohl C_A als auch C_B .

Durch Vergleich der Paare **2/12** und **4/13** erkennt man, daß die Ankondensation eines *endo*-ständigen Dreiringes an das Bicyclo[2.2.1]heptan-Gerüst den $\Delta\delta$ -Wert um 14 bis 16 ppm erhöht. Um den in der Tabelle angegebenen $\Delta\Delta\delta$ -Wert zu erhalten, muß man noch das Glied für das zusätzliche γ -ständige C-Atom (3.1 ppm) dazu addieren. Ein Methyl-substituierter Dreiring (**3/12**) hat mit 16.5 ppm keinen erheblich größeren Einfluß. Die Ankondensation eines Cyclobutan-Ringes an das Bicyclo[2.2.1]heptan-Gerüst (**7/12** und **8/13**) erhöht $\Delta\delta$ um ca. 2 ppm. Um den in der Tabelle angegebenen $\Delta\Delta\delta$ -Wert zu erhalten, müssen noch die Beiträge für die beiden zusätzlichen γ -ständigen C-Atome (6.2 ppm) dazu addiert werden. Der Effekt des Cyclobuten-Ringes (**9/12** bzw. **10/13**) entspricht dem des Cyclobutan-Ringes. Auch der Effekt einer Doppelbindung ist bei den einfachen Systemen (**4/2**; **8/7**; **10/9**; **13/12**) mit ungefähr 11 ppm konstant. Von dieser additiven Gesetzmäßigkeit weichen die Verbindungen **5** und **14** ab.

Bevor diese Effekte diskutiert werden, soll noch einmal die Signifikanz der $\Delta\delta$ -Werte beleuchtet werden: Aus den in der Literatur beschriebenen ^{13}C -NMR-Daten für *endo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-Derivate^{12,13)} geht hervor, daß das Signal von C-8 in Folge des Dreiringes eine Tieffeldverschiebung von ca. 15 ppm erleidet. Diese Tieffeldverschiebung soll auf einer through-bond-Wechselwirkung des σ -Bindungsgerüsts mit

⁹⁾ D. E. Dorman, M. Jautelat und J. D. Roberts, J. Org. Chem. **36**, 2757 (1971).

¹⁰⁾ R. W. Hoffmann und H. Kurz, Chem. Ber. **108**, 119 (1975).

¹¹⁾ L. Knothe, H. Prinzbach und H. Fritz, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 687; L. Knothe, J. Werp, H. Babsch, H. Prinzbach und H. Fritz, ebenda **1977**, 709.

¹²⁾ K. Tori, M. Ueyama, T. Tsuji, H. Matsumura, H. Tanida, H. Iwamura, K. Kushida, T. Nishida und S. Satoh, Tetrahedron Lett. **1974**, 327; J. M. Coxon, M. deBrujin und C. K. Lau, ebenda **1975**, 337.

¹³⁾ M. Christl, Chem. Ber. **108**, 2781 (1975).

dem leeren Walsh-Orbital des Dreiringes beruhen¹³⁾. Das Ausmaß dieser Tieffeldverschiebung hängt deutlich von den Substituenten und der Hybridisierung an C-8 ab¹⁴⁾.

Wie groß dieser Effekt für ein sp^2 -hybridisiertes C-Atom ist, bleibt unbekannt. In ähnlicher Weise fand man am Norbornan-System eine Tieffeldverschiebung des Signals von C-7 bei Einbau einer oder zweier Doppelbindungen¹⁵⁾. Dieser Effekt dürfte ebenso auf einer Wechselwirkung des HOMO des σ -Bindungsgerüsts mit dem π^* -Orbital der Doppelbindung¹⁶⁾ beruhen.

Sicher ist, daß diese Effekte die chemische Verschiebung von C_A und damit $\Delta\delta$ vergrößern. Deswegen ist es für die hier zu diskutierenden Effekte bedeutungsvoll, daß der Einbau der Drei- und Vierringe auch die Signallage von C_B um 7–20 ppm verändert, wofür through-bond-Wechselwirkungen wohl nicht als Ursache herangezogen werden können. Statt deswegen die Diskussion nur anhand der Werte von C_B zu führen, bleiben wir bei dem einmal eingeschlagenen Verfahren⁴⁾ einer Diskussion der $\Delta\delta$ -Werte.

Diskussion

Die eingangs gestellten Fragen, ob die Wechselwirkung zwischen den π - und Walsh-Systemen zu einer Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung führt (S. 1276) und ob diese Extra-Polarisierung von den $\Delta\Delta\delta$ -Werten richtig wiedergegeben wird (S. 1278), können nun geprüft werden. In Abb. 1 sind die $\Delta\Delta\delta$ -Werte gegen H_{ij}^2 aufgetragen. Man findet eine befriedigende Korrelation. Es ist allerdings zu vermerken, daß bei sehr kleinem H_{ij} der Relativfehler sehr groß wird, so z. B. beim Methylenbornen (13). Das Molekül 13 könnte zudem noch eine Geometrie annehmen, in der die through-space-Wechselwirkung der beiden π -Systeme durch eine through-bond-Wechselwirkung partiell kompensiert wird¹⁷⁾.

Mit gleicher Güte ergibt sich dann auch eine Korrelation zwischen den $\Delta\Delta\delta$ -Werten und den halbempirisch berechneten Δq -Werten (vgl. Abb. 1). Diese Korrelation stützt unsere Annahme, daß die $\Delta\Delta\delta$ -Werte ein Maß für die zusätzliche Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung angeben, die durch die Wechselwirkung mit den Walsh- bzw. π -Orbitalen hervorgerufen wird. Die Korrelation wird auch von den Verbindungen erfüllt, in denen zwei π - oder Walsh-Systeme mit der semicyclischen Doppelbindung in Wechselwirkung treten. So ist bei 4 die Additivitätsregel der $\Delta\delta$ -Inkremente erfüllt; d. h. $\Delta\delta$ von 1 + 11 ppm (Doppelbindung) + 17 ppm (*endo*-Cyclopropan-Ring) → 87 ppm, wie gemessen. Das ist nur dann zu erwarten, wenn die Wechselwirkungen der endocyclischen Doppelbindung und des Dreiringes mit der semicyclischen Doppelbindung unabhängig voneinander sind. Diese Voraussetzung dürfte erfüllt sein, weil in 15 die Abwesenheit einer Wechselwirkung zwischen Doppelbindung und Dreiring aus den

¹⁴⁾ R. Bicker, H. Kessler und A. Steigl, Chem. Ber. 107, 3053 (1974); R. Bicker, H. Kessler und G. Zimmermann, eingereicht bei Chem. Ber.

¹⁵⁾ J. B. Grutzner, M. Jautelat, J. B. Dence, R. A. Smith und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 92, 7107 (1970).

¹⁶⁾ W. L. Jorgensen und W. T. Borden, J. Am. Chem. Soc. 95, 6649 (1973); S. Inagaki, H. Fujimoto und K. Fukui, ebenda 98, 4054 (1976); s. a. D. Quarroz, J. M. Sonney, A. Chollet, F. Florey und P. Vogel, Org. Magn. Reson. 9, 611 (1977).

¹⁷⁾ M. J. Goldstein, S. Natowsky, E. Heilbronner und V. Hornung, Helv. Chim. Acta 56, 294 (1973); vgl. auch E. Heilbronner und A. Schmelzer, ebenda 58, 936 (1975).

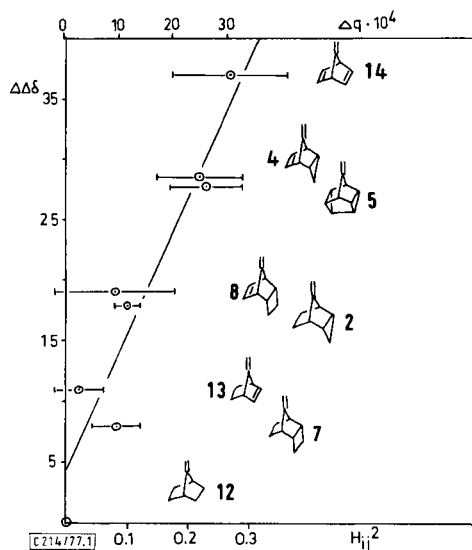


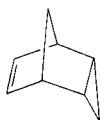
Abb. 1. Korrelation zwischen den PE-spektroskopisch bestimmten H_{ij}^2 -Parametern und $\Delta\Delta\delta$ bzw. den mit Hilfe von H_{ij} berechneten HMO- Δq -Werten und $\Delta\Delta\delta$. Zur Bedeutung von H_{ij} und Δq siehe Text. Die eingezeichneten Fehler sind absolute Größtfehler von H_{ij}^2 . Die lineare Regression lautet:

$$\Delta\Delta\delta = (4.6 \pm 2.5) + (112.5 \pm 16.3) H_{ij}^2 \quad (r = 0.942)$$

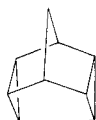
$$\Delta\Delta\delta = (4.2 \pm 2.6) + (1.0 \pm 0.1) (\Delta q \cdot 10^4) \quad (r = 0.942)$$

Diese Fehler sind Standardabweichungen

PE-Spektren hervorgeht⁶⁾. Damit wäre **4** ein System mit laticyclischer¹⁸⁾ Wechselwirkung der drei Teilsysteme.



15



16



17

Anders sieht es bei **5** und **14** aus: Schon bei den Partialstrukturen **16** und **17** ist eine Wechselwirkung der beiden Dreiringe⁵⁾ bzw. der beiden Doppelbindungen¹⁹⁾ evident. So zeigen denn auch die PE-Spektren von **5**⁵⁾ und **14**^{8, 20)} Auswirkungen einer longicyclischen¹⁸⁾ Wechselwirkung aller drei π - bzw. Walsh-Teilsysteme. Dementsprechend ist die Additivität der $\Delta\delta$ -Werte nicht erfüllt. Bei **5** wurde ein niedrigerer $\Delta\delta$ -Wert (83.2 ppm) gefunden als erwartet (92 ppm). Das kann natürlich auch daran liegen, daß in **5** die relative Geometrie von Dreiring und semicyclischer Doppelbindung anders ist, als bei **2** und **4**²¹⁾. Bei **14** andererseits findet man einen wesentlich höheren $\Delta\delta$ -Wert (98.6 ppm),

¹⁸⁾ Zur Definition der Topologien s. M. J. Goldstein und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6193 (1971).

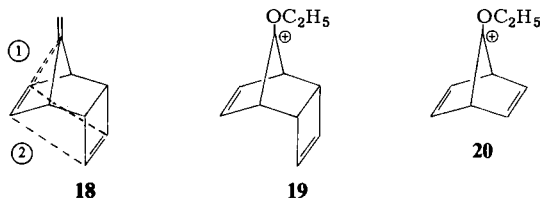
¹⁹⁾ P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, Helv. Chim. Acta **52**, 1745 (1969).

²⁰⁾ Vgl. E. Heilbronner, Isr. J. Chem. **10**, 143 (1972); E. Heilbronner und H. D. Martin, Helv. Chim. Acta **55**, 1490 (1972).

²¹⁾ Daß bei **11** die Überhöhung des $\Delta\delta$ -wertes nicht den Betrag für zwei Cyclobutan-Ringe annimmt, kann ähnliche Gründe haben.

als er auf Grund der Additivitätsregel zu erwarten wäre (84 ppm). Da der Wert für **14** aus der Korrelation in Abb. 1 nicht herausfällt, führen wir den erhöhten $\Delta\delta$ -Wert auf eine verstärkte Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung als Folge der longicyclischen¹⁸⁾ Wechselwirkung der π -Systeme zurück.

Der Beitrag eines Cyclobutenringes zu $\Delta\delta$ (9 ppm) unterscheidet sich nicht nennenswert von dem eines Cyclobutanringes (8 ppm) und zwar auch beim Vergleich der Verbindungen **13** und **10**. Dies betrifft die Frage einer laticyclischen¹⁸⁾ Wechselwirkung in **10**, vgl. **18**, für die sich somit keine Hinweise ergeben.



Da die beiden endocyclischen Doppelbindungen bei Strukturanalogen von **18** eine deutliche through-space-Wechselwirkung $\textcircled{2}$ aufweisen⁷⁾, dürfte das Ausbleiben einer laticyclischen Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung in **10** vor allem auf der geringen Wechselwirkung $\textcircled{1}$ beruhen, vgl. $H_{ij} \approx 0.1$ bei **8**. Diese Wechselwirkung $\textcircled{1}$ könnte beim Carbeniumion **19** ausgeprägter sein, so daß möglicherweise darin der Grund für die im Vergleich zu **20** höhere Stabilität von **19** zu suchen ist²²⁾. Andererseits ergab eine sorgfältige Untersuchung der Solvolyse von Norbornenyl-Derivaten²³⁾ keine Hinweise für eine Reaktionsbeschleunigung auf Grund von laticyclischen Wechselwirkungen.

Wenn die $\Delta\Delta\delta$ -Werte ein Maß für die Wechselwirkung zwischen semicyclischer Doppelbindung und endocyclischen π - bzw. Walsh-Systemen angeben, dann wäre auch ein Zusammenhang mit der Solvolysengeschwindigkeit strukturanaloger Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]-octan- und Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan-Derivaten zu erwarten, da hierbei die Wechselwirkung des entstehenden p-Orbitals an C-8 bzw. C-9 mit den endocyclischen Systemen ausschlaggebend ist. Bei der Solvolyse zeigt ein *endo*-ständiger Dreiring eine größere anchimere Beschleunigung als eine Doppelbindung, bzw. ein Vierring^{24, 25)}.

Dieselbe Reihenfolge finden wir für die Überhöhungen der $\Delta\delta$ -Werte bei den entsprechenden Methylen-Verbindungen, die für einen Dreiring 17 ppm, für eine Doppelbindung 11 ppm und für einen Vierring 8 ppm betragen. Um zu prüfen, ob hier eine lineare Freie-Energie-Beziehung vorliegt, wurden in Abb. 2 die $\Delta\Delta\delta$ -Werte gegen die $\log k_{rel}$ -Werte für die Solvolyse der strukturanalogen Verbindungen²⁶⁾ aufgetragen.

²²⁾ P. Schipper, P. B. J. Driessen, J. W. de Haan und H. M. Buck, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4706 (1974).

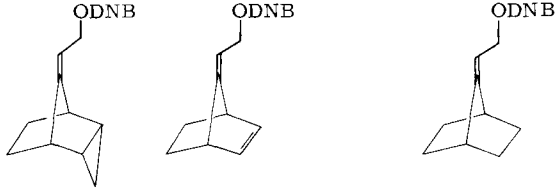
²³⁾ L. A. Paquette und I. R. Dunkin, J. Am. Chem. Soc. **97**, 2243 (1975).

²⁴⁾ G. D. Sargent und M. A. Herkenham, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2892 (1972).

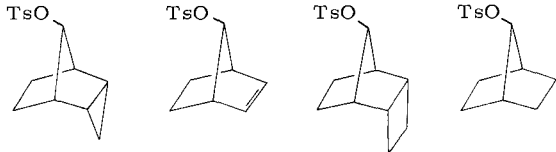
²⁵⁾ M. Sakai, A. Diaz und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **92**, 4452 (1970); S. Winstein, M. Shatavsky, C. Norton und R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc. **77**, 4183 (1955).

²⁶⁾ Daten von Lit.²⁵⁾ und P. v. R. Schleyer, J. J. Harper, G. L. Dunn, V. J. DiPasquo und J. R. E. Hoover, J. Am. Chem. Soc. **89**, 698 (1967); R. M. Coates und J. L. Kirkpatrick, ebenda **92**, 4883 (1970); A. P. Jovanovich und J. B. Lambert, J. Chem. Soc. B **1971**, 1129; A. F. Diaz, J. Fulcher, M. Sakai und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1264 (1974).

DNB = 3,5-Dinitro-
benzoyl



relative Hydrolysege-
schwindigkeit bei 110°C

 $6 \cdot 10^2$
 26
 1


relative Acetolysege-
schwindigkeit bei 25°C

 10^{14}
 10^{11}
 $10^{4.3}$
 1

Man erkennt eine befriedigende Korrelation, von der die Werte der Verbindungen **4**, **5** und **14** abweichen²⁷⁾. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß der $\Delta\delta$ -Wert durch die gemeinsamen Wechselwirkungen zweier π - oder Walsh-Systeme mit der semicyclischen Doppelbindung erhöht wird, die Solvolysengeschwindigkeit jedoch nur von dem zur Abgangsgruppe *anti*-ständigen System beeinflusst wird.

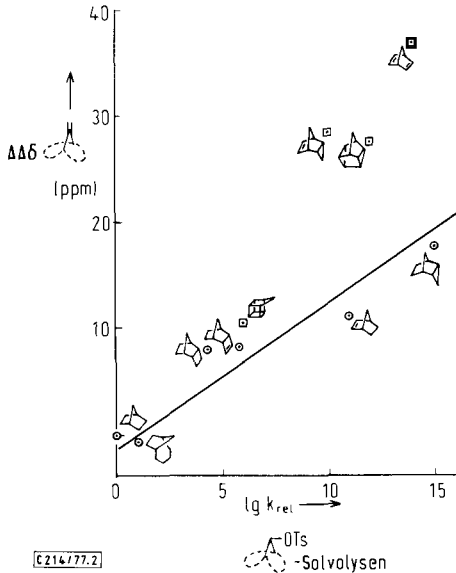


Abb. 2. Zusammenhang zwischen den $\Delta\Delta\delta$ -Werten von ω -Methylenpolycyclen und den Solvolysengeschwindigkeiten strukturanaloger Tosylate. Die Gerade basiert auf Ausgleichsrechnung, wobei die Punkte für **4**, **5** und **14** nicht einbezogen wurden

²⁷⁾ Zwei weitere Verbindungen, Methylenquadricyclan und 9-Methylenbicyclo[4.2.1]nonatrien zeigen Abweichungen nach unten und sind hier nicht mit aufgenommen.

Die Korrelation von Abb. 2 ist wie viele lineare Freie-Energie-Beziehungen nicht direkt zu interpretieren, da Unterschiede in einer Grundzustandseigenschaft ($\Delta\Delta\delta$) mit Unterschieden in der Energiedifferenz, Übergangszustand/Grundzustand, für eine Reaktion verglichen werden. Nimmt man als gegeben an, daß die unterschiedlichen Solvolysesgeschwindigkeiten maßgeblich von einer Stabilisierung der entstehenden Carbeniumionen durch Wechselwirkung mit den Walsh- und π -Orbitalen bestimmt werden, dann weist die gefundene Korrelation erneut darauf hin, daß die Unterschiede der $\Delta\delta$ -Werte von einer analogen Wechselwirkung der semicyclischen Doppelbindung mit den Walsh- bzw. π -Orbitalen herrühren.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Untersuchung. Unser Dank gilt ferner Herrn Dr. *S. Berger* und Herrn *A. Mbonimana* für die Aufnahme zahlreicher ^{13}C -NMR-Spektren. Herrn Prof. Dr. *H. Kessler* (Frankfurt) verdanken wir wertvolle Informationen und Diskussionsbeiträge.

[214/77]
