

Zur Chemie des Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-2,5,8-triens („Triquinacen“), II¹⁾

Brückenkopf-Substitutionsreaktionen und „freie“ Carbeniumionen

Dieter Bosse und Armin de Meijere*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstr. 2, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 23. Juni 1977

Durch Tieftemperatur-Photochlorierung von Triquinacen (1) sind 1-Chlor- (4), 1,4-Dichlor- (5) und 1,4,7-Trichlorotriquinacen (6) zugänglich. Die S_N1-Solvolyse-Reaktivität, die qualitativ ermittelt wurde, ist für das Monochlorid 4 auffallend groß, sie nimmt jedoch über diejenige des Dichlorids 5 zu der des Trichlorids 6 stark ab. Nur bei Gegenwart von Natriummethanolat geht 6 bei 60–70 °C leicht eine Methanolyse zur Trimethoxyverbindung 11 ein; sie verläuft jedoch, wie durch Verwendung von CD₃OD sichergestellt wurde, nach einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus. 4, 5 und 6 lassen sich mit SbF₅ in SO₂ClF zu allylstabilisierten „freien“ Brückenkopf-Carbeniumionen umsetzen, deren ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, im Einklang mit den Konstitutionen der Monokationen 2, 14 bzw. 17, interessante Rückschlüsse auf ihre Strukturen und die Ladungsverteilung in ihnen zulassen. Auch aus dem Monochlor- 14 und dem Dichloromonokation 17 wurden bei der Abfangreaktion mit Methanol ausschließlich das 1,4-Dimethoxy-10 bzw. 1,4,7-Trimethoxyderivat 11 erhalten.

On the Chemistry of Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-2,5,8-triene („Triquinacene“), II¹⁾

Bridgehead Substitution Reactions and “Free” Carbenium Ions

Low temperature photochlorination of triquinacene (1) leads to 1-chloro- (4), 1,4-dichloro- (5) and 1,4,7-trichlorotriquinacene (6). The S_N1 solvolytic reactivity, which has been observed qualitatively, is remarkably high for the monochloride 4, but it decreases drastically on going to the dichloride 5 and further to the trichloride 6. At 60–70 °C 6 undergoes a facile methanolysis to give the trimethoxy compound 11 only in the presence of sodium methoxide; this reaction, however, occurs *via* an elimination addition mechanism, as was confirmed by the use of CD₃OD. 4, 5 and 6 react with SbF₅ in SO₂ClF to yield allyl stabilized “free” bridgehead carbenium ions, the ¹H- and ¹³C-NMR spectra of which, in accord with the proposed constitutions of the monocations 2, 14 and 17, respectively, permit some interesting conclusions to be drawn about their structures and charge distributions. Upon quenching the monochloro- 14 and the dichloromonocation 17 with methanol the only products obtained were the 1,4-dimethoxy- 10 and the 1,4,7-trimethoxy derivative 11.

Brückenkopf-Carbeniumionen sind in der Regel weniger stabil als ihre offenkettigen Analoga. Dies wird unter anderem auf die unterschiedliche Hybridisierung des Carbenium-C-Atoms zurückgeführt. Schwingungs-²⁾ und ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchun-

¹⁾ I. Mitteil.: D. Bosse und A. de Meijere, Chem. Ber. 111, 2223 (1978), vorstehend.

²⁾ G. A. Olah, J. R. Demember, A. Commeyras und J. L. Bribes, J. Am. Chem. Soc. 93, 459 (1971).

gen³⁾ sowie quantenmechanische Rechnungen⁴⁾ weisen darauf hin, daß ein einfaches Alkylcarbenium-Kohlenstoffatom sp^2 -hybridisiert ist. Ein Carbeniumion-Zentrum am Brückenkopf eines bicyclischen Systems, das nur ein oder zwei Kohlenstoffatome in allen drei Brücken enthält, kann eine planare Anordnung nicht ohne weiteres annehmen, weil dem Energiegewinn bei der Bildung eines sp^2 -Zentrums eine beträchtliche Erhöhung der Ringspannungsenergie des Gerüsts entgegensteht.

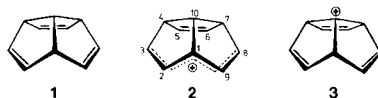
Durch konjugative oder induktive Wechselwirkung von Elektronendonatorgruppen mit einem Brückenkopfcareniumion-Zentrum kann dieses jedoch so weitgehend beeinflusst werden, daß es die Stabilität eines offenkettigen, planaren *tert*-Alkylcarbeniumions übertrifft⁵⁾.

Das zeigt sich beispielsweise bei der Solvolyse des Trishomobarrelenylchlorids, die nicht nur wesentlich rascher verläuft als die des in seiner Brückenkopfgeometrie vergleichbaren Bicyclo[2.2.2]octylchlorids⁵⁾, sondern sogar schneller als die des *tert*-Butylchlorids⁶⁾.

1-Iodtriptycen⁷⁾ ist dagegen extrem reaktionsträge, weil die π -Orbitale der Benzolringe und das p-Orbital eines Carbenium-C-Atoms am Brückenkopf orthogonal stehen und damit eine mesomere Stabilisierung unmöglich ist.

Wegen des negativen induktiven Effekts der Phenylgruppen resultiert bei dieser Anordnung sogar eine verminderte Stabilität des Brückenkopf-Careniumions.

Das Gerüst des Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-2,5,8-triens („Triquinacen“) (**1**)⁸⁾ enthält zwei Arten von Brückenkopfpositionen (C-1(4, 7) bzw. C-10). Positive Zentren an beiden sollten stabilisiert sein, wie sich aus der Geometrie⁹⁾ und dem Orbitalenschema¹⁰⁾ von **1** ableiten läßt.



Das 1-Triquinacenyl-Kation (**2**) sollte ein allylstabilisiertes Brückenkopf-Careniumion sein. Legt man für **2** die Geometrie⁹⁾ des Kohlenwasserstoffs zugrunde, so sollte es 70% der Allylstabilisierung eines offenkettigen Allylkations erfahren. Durch Abflachung der tellerförmigen Gestalt von **1** beim Übergang zum 1-Careniumion könnte die Stabilisierung sogar noch größer werden.

Das 10-Triquinacenyl-Kation (**3**) sollte durch Wechselwirkung des Brückenkopf-p-Orbitals mit dem π -Orbital der Ethyleneinheiten stabilisiert sein, wie durch MINDO/

³⁾ ^{3a)} G. A. Olah und M. B. Comisarow, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1818 (1966). — ^{3b)} V. A. Koptuyg, I. S. Isaev und A. I. Rezvukhin, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 823.

⁴⁾ ^{4a)} J. E. Williams jr., R. Sustmann, L. C. Allen und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1037 (1969). — ^{4b)} R. Sustmann, J. E. Williams, M. J. S. Dewar, L. C. Allen und P. v. R. Schleyer, ebenda **91**, 5350 (1969). — ^{4c)} W. A. Lathan, W. J. Hehre und J. A. Pople, ebenda **93**, 808 (1971). — ^{4d)} W. A. Lathan, W. J. Hehre, L. A. Curtins und J. A. Pople, ebenda **93**, 6377 (1971).

⁵⁾ ^{5a)} B. Andersen und A. de Meijere, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3521 (1975). — ^{5b)} A. de Meijere, C. Weitemeyer und O. Schallner, *Chem. Ber.* **110**, 1504 (1977).

⁶⁾ E. Grunwald und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 848 (1948).

⁷⁾ P. D. Bartlett und F. D. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1088 (1954).

⁸⁾ T. Jacobsen, *Acta Chem. Scand.* **21**, 2235 (1967); C. Mercier, P. Soucy, W. Rosen und P. Deslongchamps, *Synth. Commun.* **3**, 161 (1973).

⁹⁾ E. D. Stevens, J. D. Kramer und L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **41**, 2266 (1976).

3-Rechnungen gezeigt werden konnte¹⁰⁾, denn bei nichtplanaren π -Systemen kann die σ - π -Wechselwirkung nicht vernachlässigt werden¹¹⁾.

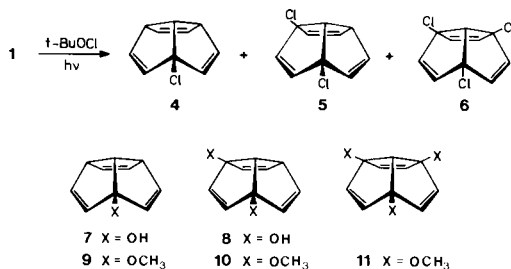
Darstellung brückenkopfsubstituierter Triquinacene¹²⁾

Um die Voraussagen über die Stabilität der Triquinacenyl-Kationen **2** und **3** experimentell zu überprüfen, wurde versucht, Derivate von **1** mit geeigneten Substituenten in den Positionen C-1(4, 7) und C-10 zu synthetisieren.

Eine besonders schonende Methode zur Darstellung von Brückenkopfchloriden säureempfindlicher polycyclischer Kohlenwasserstoffe ist die Photochlorierung mit *tert*-Butylhypochlorit, da als Nebenprodukt lediglich *tert*-Butylalkohol entsteht. Walling und Thaler¹³⁾ konnten zeigen, daß *tert*-Butylhypochlorit mit offenkettigen olefinischen Kohlenwasserstoffen bei Raumtemperatur auch unter Addition, bei tiefen Temperaturen dagegen nur unter Substitution an den allylischen Zentren reagiert.

Da die Cyclopenten-Ringe in **1**, wie die Strukturdaten zeigen⁹⁾, nur wenig gespannt sind, sollte eine Photochlorierung bei tiefen Temperaturen nur zur Substitution an den Brückenkopfpositionen C-1(4, 7) und C-10 führen.

1 wurde daher zusammen mit *tert*-Butylhypochlorit in Trichlorfluormethan (Frigen 11) bei -50°C 60 min lang mit einer Quecksilbermitteldrucklampe bestrahlt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels zeigte der Rückstand im Gaschromatogramm neben dem Lösungsmittel vier Komponenten mit sehr unterschiedlichen Retentionszeiten. Sie wurden durch präp. GC getrennt und mit Hilfe spektroskopischer Methoden (NMR- und Massenspektroskopie) identifiziert. Die Komponente mit der kürzesten Retentionszeit war das Ausgangsmaterial **1**, bei den übrigen drei Produkten handelte es sich nach



ihren Massenspektren und Elementaranalysen um ein Mono-, ein Di- und ein Trichlor-triquinacen. Auf Grund ihrer ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (s. Tab. 1) kamen ihnen eindeutig die Konstitutionen des 1-Chlor- (**4**), 1,4-Dichlor- (**5**) und 1,4,7-Trichlortriquinacens (**6**) zu.

Durch Variation der eingesetzten Mengenverhältnisse von **1** und *tert*-Butylhypochlorit ließen sich die Ausbeuten der einzelnen Chlortriquinacene optimieren (s. Tab. 2).

¹⁰⁾ P. Bischof, *Angew. Chem.* **88**, 609 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 556 (1976).

¹¹⁾ R. Gleiter, *Angew. Chem.* **86**, 770 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 696 (1974).

¹²⁾ Vorläufige Mitteil.: D. Bosse und A. de Meijere, *Angew. Chem.* **88**, 610 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 557 (1976).

¹³⁾ C. Walling und W. Thaler, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3877 (1961).

Tab. 1. NMR-Daten der Chlortriquinacene

Ver- bindung	¹ H-NMR ^{a)} (Chem. Verschiebung in der τ-Skala)	¹³ C-NMR ^{b)} (Chem. Verschiebung in der δ-Skala gegen TMS)
1		48.05 (C-10), $J_{13C-H} = 132.3$ Hz 57.72 (C-1(4,7)), $J_{13C-H} = 128.6$ Hz ¹⁴⁾ 132.77 (C-2(3,5,6,8,9)), $J_{13C-H} = 163.3$ Hz
4	4.33 (s, 2(3,8,9)-H) 4.53 (s, 5(6)-H) 6.13 (s, 4(7,10)-H)	56.49 (C-4(7)) 60.12 (C-10) 90.20 (C-1) 131.41 } 134.08 } (C-2(3,5,6,8,9)) 134.26 }
5	4.22 (s, 2(3)-H) 4.39 (s, 5(6,8,9)-H) 5.94 (s, 7(10)-H)	
6	4.28 (s, 2(3,5,6,8,9)-H) 5.70 (s, 10-H)	81.58 (C-10) 82.32 (C-1(4,7)) 133.74 (C-2(3,5,6,8,9))

^{a)} **6** in CDCl₃; **4**, **5** in CCl₄.

^{b)} CDCl₃.

Tab. 2. Relative Ausbeuten (in %) an Chlortriquinacenen in Abhängigkeit vom Verhältnis Triquinacen/*tert*-Butylhypochlorit

Molverhältnis 1: <i>tert</i> -Butyl- hypochlorit	Produkte				nicht identifiziert
	1	4	5	6	
1:0.9	33	51	13	1	2 ^{a, c)}
1:1	21	55	18	4	2 ^{a)}
1:1.6	6	31	52	9	2 ^{a)}
1:3.0	0	0	20	75	5 ^{a, b)}
1:3.6	0	0	9	78	13 ^{a, b)}

^{a)} Zahl und Menge der Nebenprodukte hängen stark von der Qualität des verwendeten *tert*-Butylhypochlorits ab.

^{b)} **6** Komponenten mit längerer Retentionszeit als **6**.

^{c)} Eines der Nebenprodukte (0.6%) wurde als 8-Chlortricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-2,5-dien identifiziert.

Nur das 1,4,7-Trichlortriquinacen **6** konnte ohne gaschromatographische Trennung rein erhalten werden. Chloriert man mit einem mindestens dreifachen Überschuß an *tert*-Butylhypochlorit, so fällt überwiegend **6** an und kann durch Umkristallisation gereinigt werden. Man kann vermuten, daß **6** wegen seiner geringen Löslichkeit in Frigen 11 – es fällt während der Chlorierung bei -50°C aus – vor weiterer Reaktion geschützt wird.

Die drei Chlortriquinacene **4**, **5** und **6** unterscheiden sich wesentlich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. **4** und **5** sind niedrig schmelzende Feststoffe,

¹⁴⁾ Das Signal bei $\delta = 57.72$ ist in einer kürzlich erschienenen Mitteilung ⁹⁾ versehentlich falsch gedruckt worden. L. A. Paquette, persönliche Mitteilung.

beide, besonders aber das Monochlorid **4**, sind licht- und wärmeempfindlich. Bei präp. GC-Trennungen müssen Metallkontakt und eine zu hohe Temperatur vermieden werden. Das Trichlortriquinacen **6** dagegen ist eine hochschmelzende kristalline Festsubstanz von geringer chemischer Reaktivität. Es kann ohne Zersetzung bei 100°C sublimiert werden.

10-substituiertes Triquinacen war in keinem Falle im Photochlorierungsgemisch nachweisbar. Die radikalische Substitution an **1** erfolgt also ausschließlich in den Allylpositionen C-1(4,7), die sich im Gegensatz zu anderen allylständigen Brückenkopfpositionen¹⁵⁾ ähnlich wie Allylstellungen in offenkettigen Systemen verhalten.

Dies ist sicherlich vorwiegend eine Auswirkung des polaren Effekts bei der Wasserstoffabstraktion durch die *tert*-Butoxyradikale¹⁶⁾; dadurch sind solche Positionen begünstigt, an denen auch positive Ladungen durch Nachbargruppen besonders gut stabilisiert werden. Wie Rechnung¹⁰⁾ und Experiment (siehe unten) zeigen, gilt dies besonders für die Positionen C-1(4,7). Zieht man zusätzlich noch die unterschiedliche Stabilität der entstehenden Radikale¹⁰⁾ in Position C-1(4,7) und C-10 von 10.5 kcal/mol und den statistischen Faktor von 3:1 zugunsten der Positionen C-1(4,7) in Betracht, so ist es nicht verwunderlich, daß kein 10-Substitutionsprodukt gefunden werden konnte.

1-Chlortriquinacen (**4**) ist gegenüber wasserhaltigen Lösungsmitteln sehr empfindlich. So führte z. B. das Lösen in nicht wasserfreiem Pyridin schon nach 30 min bei Raumtemperatur zur vollständigen Hydrolyse. Die im präparativen Maßstab ausgeführte Solvolyse von **4** in 80proz. Dioxan/Wasser unter Zusatz von Kaliumcarbonat lieferte mit 73% Ausbeute den Alkohol **7**.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **7** mit Signalen bei $\tau = 4.21$ (m, 4H); 4.41 (s, 2H); 5.96 bis 6.73 (AB₂-System, 3H); 7.86 (breites s, 1H, OH, tauscht mit D₂O aus) waren im Gegensatz zu demjenigen von **4** Nachbarschaftsverhältnisse und Kopplungsaufspaltungen sichtbar. Das Multiplett bei $\tau = 4.21$ war deutlich als AB-Teil eines ABX-Systems erkennbar. Die Brückenkopfprotonen bildeten ein AB₂-System. Der B-Teil dieses Systems war durch weitere Kopplungen mit den olefinischen Protonen verbreitert. Auch das IR-Spektrum mit einer sehr starken Bande bei 3350 cm⁻¹ (νOH) und das Massenspektrum mit einem Molekülion bei $m/e = 146$ sprachen für die Konstitution des 1-Hydroxytriquinacens (**7**).

Das 1,4-Dichlortriquinacen (**5**) und das 1,4,7-Trichlortriquinacen (**6**) sollten als Allylchloride ähnlich wie **4** leicht solvolysierbar sein. **5** wurde in gleicher Weise wie das Monochlorid **4** bei Raumtemperatur mit wäßrigem Dioxan unter Zusatz von Kaliumcarbonat behandelt. Nach 72 h war im Reaktionsgemisch neben 60% einer neuen Komponente noch 40% des Ausgangsmaterials **5** gaschromatographisch nachweisbar. Das Dichlorid **5** ließ sich demnach sehr viel schwerer solvolysieren als **4**. Das Hydrolyseprodukt **8** war von **5** auf Grund seiner unterschiedlichen Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff leicht trennbar. Sein NMR-Spektrum (100 MHz, [D₆]Aceton) zeigte Signale bei $\tau = 4.32$ (s, 2H); 4.48 (s, 4H); 6.19 (A-Teil eines AB-Systems, 1H); 7.00 (B-Teil eines AB-Systems, 1H); 7.42 (s, 2H, OH). Die beiden Brückenkopfprotonen bildeten ein AB-System mit $J_{AB} = 7.6$ Hz. Ähnlich wie im Spektrum des Dichlorids **5** treten die Absorptionen der olefinischen Protonen als nur leicht verbreiterte Singulets auf.

¹⁵⁾ D. I. Davies und L. T. Parfitt, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 293.

¹⁶⁾ Vgl. auch: P. K. Freeman, T. D. Ziebarth und R. S. Raghavan, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1875 (1975).

der Methanolyse von **6** intermediär gebildete „Dichlordehydrotriquinacen“ (4,7-Dichlortricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1(10),2,5,8-tetraen) (**12**)¹⁸⁾ besonderes Interesse. Es besitzt das gleiche Kohlenstoffgerüst wie das Acepentalen¹⁹⁾ und kann daher auch als ein Dihydroacepentalen angesehen werden.

Die Chlortriquinacene **5** und **6** sollten daher bei Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen als potentielle Vorläufer dieser bisher unbekanntenen Kohlenwasserstoffe in Betracht kommen.

„Freie“ Brückenkopf-Carbeniumionen aus **4**, **5** und **6**

Die qualitativ demonstrierte hohe Solvolysereaktivität von **4** und die daraus herleitbare Stabilität des 1-Triquinacenyl-Kations (**2**) legten den Versuch nahe, das freie Carbeniumion **2** zu erzeugen und NMR-spektroskopisch nachzuweisen²⁰⁾.

Dazu wurde unter Stickstoff zu einer auf -78°C gekühlten Lösung des 1-Chlortriquinacens (**4**) in Sulfurylchloridfluorid (SO_2ClF) tropfenweise eine ebenfalls gekühlte Lösung von Antimonpentafluorid in SO_2ClF gegeben.

Das ^1H -NMR-Spektrum dieser Reaktionsmischung bei -70°C zeigte fünf Absorptionen bei $\tau = 0.95$ (m, 2H); 2.13 (m, 2H); 4.17 (s, 2H); 4.48 (t, 1H) und 5.46 (br. s, 2H), die auf Grund ihrer chemischen Verschiebungen und ihrer Intensitäten für das Vorliegen des freien Carbokations **2** sprechen. Die beiden zu niedrigstem Feld verschobenen Signale sind den Protonen des dem kationischen Zentrum direkt benachbarten Dien-Systems zuzuordnen. Wertet man dieses Teilspektrum nach 1. Ordnung aus, so resultiert ein AB-System der Protonen 3-H bei 0.95 und 2-H bei 2.13 mit $J_{2\text{-H},3\text{-H}} = 4.2$ Hz. Der A-Teil dieses Systems ist durch weitere nicht aufgelöste Kopplungen verbreitert. Das Signal für die am weitesten von dem kationischen Zentrum entfernten Doppelbindungsprotonen 5(6)-H erscheint bei $\tau = 4.17$ als Singulett. Das Signal bei $\tau = 4.48$ ist dem zentralen Brückenkopf-Proton 10-H zuzuordnen. Es ist durch Kopplung mit den beiden allylständigen Protonen 4(7)-H in ein schwach aufgelöstes Triplett ($J \approx 4$ Hz) aufgespalten, in dem weitere nicht aufgelöste Kopplungen vorhanden sind. Bei $\tau = 5.46$ findet man ein breites Singulett (Halbwertsbreite ≈ 9 Hz), das den beiden Allylprotonen 4(7)-H zuzuordnen ist.

Ein weiterer Konstitutionsbeweis für **2** wurde durch Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums bei -90°C erbracht. Im protonen-entkoppelten Spektrum wurden insgesamt sechs Signale gefunden, von denen fünf bei Aufnahme eines „off-resonance“-entkoppelten Spektrums jeweils in ein Dublett aufspalten. Das sechste Signal bei niedrigstem Feld ($\delta = 252.97$) dagegen blieb ein Singulett, es wurde deshalb dem kationischen Kohlenstoffatom C-1 zugeordnet. Seine chemische Verschiebung ist für ein Brückenkopf-Kation extrem niedrig. Die übrigen Signale wurden entsprechend dem ^1H -NMR-Spektrum wie folgt zugeordnet: $\delta = 195.15$ (C-3(8)); 137.86 (C-2(9)); 134.33 (C-5(6)); 77.67 (C-10); 56.48 ppm (C-4(7)).

¹⁸⁾ Ein Perchlortricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1(10),2,5,8-tetraen wurde nachgewiesen von T. Jacobsen, Chem. Scr. **1974**, 174.

¹⁹⁾ A. Streitwieser jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, S. 90, Wiley, New York 1961.

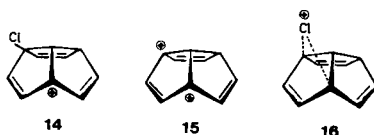
²⁰⁾ G. A. Olah, G. L. Liang, J. R. Wiseman jr. und J. A. Chong, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4927 (1972).

Zum chemischen Nachweis des Kations **2** wurde die Lösung in SO_2ClF bei -78°C zu einer ebenfalls gekühlten Lösung von Natriummethylat in Methanol gegeben. Dabei entstand ein einziges Produkt, das gaschromatographisch isoliert und als 1-Methoxytriquinacen (**9**) identifiziert wurde.

2 ist kinetisch nicht sehr stabil, schon oberhalb von -40°C war eine irreversible Linienverbreiterung im ^1H -NMR-Spektrum zu beobachten, definierte Signale eines eventuellen Umlagerungsproduktes konnten nicht registriert werden.

Nach dem für **2** angewendeten Verfahren wurde versucht, auch aus dem 1,4-Dichlortriquinacen (**5**) ein freies Brückenkopfkation darzustellen.

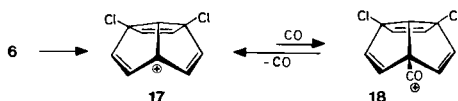
Aus **5** sollte dabei entweder ein Monochlormonokation **14**, ein 1,4-Dikation **15** oder ein überbrücktes Chloroniumion der Struktur **16** gebildet werden. Es ist bekannt, daß Tetramethylenchloroniumionen, die sich bevorzugt aus 1,4-Dihalogenbutanen bilden, recht stabil sind.



Bei der Aufnahme des ^1H -NMR-Spektrums (100 MHz, SO_2ClF) bei -70°C wurden acht Signalgruppen bei $\tau = 1.02$ (m, 1H); 1.43 (m, 1H); 2.04 (m, 1H); 2.06 (m, 1H); 3.99 (m, 1H); 4.19 (m, 1H); 4.38 (d, 1H) und 5.22 (m, 1H) registriert. Da **15** und **16** je eine Spiegelebene durch die Atome C-7 und C-10 enthalten, das Monochlormonokation **14** dagegen ohne Symmetrieelement ist, kann dieses komplexe Spektrum nur von **14** herrühren. Diese Vermutung wird durch das protonen-entkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum mit 10 Signalen bestätigt, die sich wie folgt zuordnen ließen: $\delta = 243.68$ (C-1); 195.61 (C-8); 183.28 (C-3); 138.70 (C-9); 138.42 (C-2); 133.83 (C-5); 132.69 (C-6); 84.55 (C-10); 73.61 (C-4) und 56.46 (C-7).

Beim Abfangen der kationischen Spezies **14** mit Natriummethylat in Methanol wurde jedoch als einziges Reaktionsprodukt das 1,4-Dimethoxytriquinacen (**10**) isoliert.

Bei der Zugabe von Antimonpentafluorid zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von **6** in SO_2ClF wurde eine hellrote, klare Lösung erhalten, deren ^1H -NMR-Spektrum Signale bei $\tau = 1.50$ (A-Teil, 2H); 2.00 (B-Teil eines AB-Systems, 2H); 4.00 (s, 2H); 4.40 (s, 1H) zeigte. Diese NMR-Daten sind nur mit der Konstitution eines Dichlormonokations **17** vereinbar. Wie aufgrund der Symmetrie dieser Spezies zu erwarten war, wurden im ^{13}C -NMR-Spektrum sechs Signale bei $\delta = 237.03$ (C-1); 183.92 (C-3(8)); 138.79 (C-2(9)); 132.38 (C-5(6)); 91.69 (C-10) und 72.29 (C-4(7)) registriert.



Das Abfangen des Carbeniumions **17** mit Natriummethylat in Methanol führte zu einem einzigen kristallinen Produkt, das nach Vergleich mit einer authentischen Probe identisch war mit dem 1,4,7-Trimethoxytriquinacen (**11**). Demnach muß in der Reaktionslösung nach Abfangen der kationischen Spezies zu einem Dichlormonomethoxytriquinacen nachträglich Methanolyse zu **11** erfolgt sein.

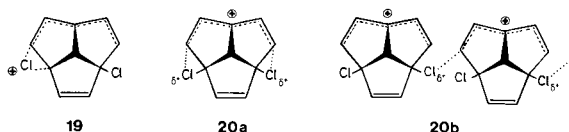
Auch bei dem Versuch, nach der Methode von Olah²¹⁾ **17** lediglich mit Methanol in Gegenwart von Kaliumcarbonat als Puffer abzufangen, wurde **11** als einziges Produkt isoliert.

Da viele Carbeniumionen sich durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid in die entsprechenden Oxocarbeniumionen überführen lassen, wurde in einem weiteren Abfangversuch eine Lösung von **17** in SO₂ClF bei -78°C 8 h mit Kohlenmonoxid behandelt und die klare Lösung anschließend bei -78°C mit Natriummethylat/Methanol versetzt. Auch dabei konnte jedoch nur **11** isoliert werden, eine aus einem Oxocarbeniumion **18** möglicherweise gebildete Carbonsäure war nicht nachweisbar.

Offenbar liegt wegen der hohen Stabilität des Divinyl-Carbeniums **17** das übliche Gleichgewicht²²⁾ zwischen dem Oxocarbeniumion **18** und dem Carbeniumion **17** völlig auf der Seite des letzteren.

Diskussion der Ergebnisse

Es ist bemerkenswert, daß die kinetische Stabilität der untersuchten „freien“ Carbeniumionen mit zunehmender Chlorsubstitution steigt. Während für die Lösung des 1-Triquinacenyl-Kations (**2**) schon ab -40°C NMR-spektroskopisch starke Zersetzung beobachtet wird, ist **14** bis -10°C, **17** sogar bei 25°C mindestens 15 min stabil. Eine Abhängigkeit von steigender Chlorsubstitution findet man auch für die ¹³C-chemischen Verschiebungen der Carbeniumion-C-Atome (C-1). So werden beim Übergang von **2** zu **14** und weiter zu **17** Hochfeldverschiebungen von $\Delta\delta_{C-1} = 9.29$ bzw. 15.94 beobachtet. Das Signal des dem Chlorsubstituenten direkt benachbarten Kohlenstoffatoms (C-4) ist in **17** im Vergleich zu demjenigen im Trichlorid **6** ebenfalls um $\Delta\delta_{C-4} = 10.03$ hochfeldverschoben. Da ¹³C-chemische Verschiebung und Elektronendichte eines betrachteten C-Atoms mit gewissen Einschränkungen²³⁾ direkt korrelierbar²⁴⁾ sind, vermindern offenbar die Chlorsubstituenten das Elektronendefizit in der Divinyl-carbeniumion-Einheit. Dieser Befund überrascht, da der induktive Effekt der Chloratome normalerweise Verschiebungen zu niedrigerem Feld bewirkt und mesomere Stabilisierungen wie in Vinylhalogeniden²⁵⁾ hier nicht auftreten können. Erklärbar wären die beobachteten Hochfeldverschiebungen z. B. mit der Annahme von chlorüberbrückten Ionen²⁶⁾ wie **19**; jedoch sollten hierfür eigentlich viel stärkere Abschirmungseffekte bei den ¹³C-NMR-Signalen auftreten. Eine schwache intra- oder intermolekulare n-Donor-Wechselwirkung²⁷⁾ wie in **20a** oder **20b** ist daher wahrscheinlicher.



²¹⁾ G. A. Olah, J. M. Bollinger, J. Brinich, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6988 (1968).

²²⁾ ^{22a)} G. A. Olah und M. B. Comisarow, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4422 (1966). — ^{22b)} G. A. Olah, W. S. Tolgyesi, S. J. Kuhn, M. E. Moffat, I. J. Bastien und E. E. Baker, ebenda **85**, 1328 (1963).

²³⁾ ^{23a)} J. F. Wolf, G. Harch, R. W. Taft und W. J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. **97**, 2902 (1975). — ^{23b)} H. Volz, J. H. Shin und H. J. Streicher, Tetrahedron Lett. **1975**, 1297.

²⁴⁾ E. A. LaLancette und R. E. Benson, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1941 (1965).

²⁵⁾ J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York 1972.

²⁶⁾ P. M. Henrichs und P. E. Peterson, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7449 (1973).

²⁷⁾ G. A. Olah, R. D. Porter, C. L. Jewell und A. M. White, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2044 (1972).

Weitere interessante Aufschlüsse erhält man, wenn man das ^{13}C -NMR-Spektrum des 1-Triquinacenyl-Kations (**2**) mit demjenigen des Triquinacens (**1**) vergleicht (s. Tab. 3).

HMO-Rechnungen²⁸⁾ sagen eine symmetrische Ladungsverteilung mit jeweils 0.33 Einheiten in 1-, 3- und 5-Stellung eines Divinylkations voraus. Auf den ersten Blick lassen die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen in **2** auf einen nur unvollständigen Ladungsausgleich schließen.

Tab. 3. Vergleich der ^{13}C -chemischen Verschiebungen in **1** und **2**

	C-1	C-2(9)	C-3(8)	C-4(7)	C-5(6)	C-10
δ^1	57.72	132.77	132.77	57.72	132.77	48.05
δ^2	252.97	137.86	195.15	56.48	134.33	77.67
$\Delta\delta = \delta^1 - \delta^2$	-195.25	-5.09	-62.38	+1.24	-1.56	-29.62

Bedenkt man aber, daß an C-1 ($\delta = 252.97$) drei Alkylreste sitzen, C-3 und C-8 ($\delta = 195.15$) dagegen nur dialkylsubstituiert sind, so ist ein Rückschluß auf die Ladungsdichten nur nach vorheriger Korrektur möglich. So unterscheiden sich die ^{13}C -chemischen Verschiebungen von C-3 im Allyl- und Butenyl-Kation²⁹⁾ um $\Delta\delta = 42$. Subtrahiert man von $\delta_{\text{C-1}}^2$ diesen Betrag als Einfluß der zusätzlichen Alkylsubstitution, erhält man mit 210.97 ppm einen Wert, der nicht mehr so stark verschieden von dem für C-3(8) (195.15 ppm) ist. Demnach ist die Ladungsdelokalisierung von C-1 auf C-3 und C-8 in **2** viel stärker als es zunächst den Anschein hat.

Dies ist nur bei nahezu koplanarer Anordnung der Divinylcarbeniumionen-Einheit möglich, die ^{13}C -chemischen Verschiebungen in **2** deuten also auf eine starke Abflachung der tellerförmigen Molekülgestalt zumindest im Bereich von zwei der drei Cyclopentenringe hin.

Das Signal C-4(7) ist schwach ($\Delta\delta = +1.24$) zu höherem Feld verschoben. Die starke positive Partialladung an C-3 sollte eigentlich eine paramagnetische Verschiebung bewirken; diese sollte zwar nicht so groß sein wie an C-10 ($\Delta\delta = -29.62$), das dem positiven Zentrum direkt benachbart ist, trotzdem aber deutlich sichtbar sein.

Die im Gegenteil beobachtete Hochfeldverschiebung ist nicht ohne weiteres zu erklären. Einerseits wäre es möglich, daß aus der dritten Ethylen-Einheit über die Bindungen C-5/C-4 bzw. C-6/C-7 Elektronen zur Verfügung gestellt werden; andererseits könnte dieser Effekt auch auf eine direkte Wechselwirkung zwischen den Enden des Divinylsystems C-3 und C-8 und der dritten Doppelbindung zurückzuführen sein. Die Kohlenstoffatome C-4 und C-7 sollten dann in ihrer chemischen Umgebung zwischen denjenigen von allylständigen und cyclopropylischen Kohlenstoffatomen stehen. Sollte diese Deutung zutreffen, besäße **2** Eigenschaften eines Bishomo-tropylium-Ions³⁰⁾.

²⁸⁾ E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, S. 92, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.

²⁹⁾ G. A. Olah, P. R. Clifford, Y. Halpern und R. G. Johanson, J. Am. Chem. Soc. **93**, 4219 (1971).

³⁰⁾ ^{30a)} P. Ahlberg, D. L. Harris, M. Roberts, P. Warner, P. Seidl, M. Sakai, D. Cook, A. Diaz, J. P. Dirlam, H. Hamberger und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7063 (1972). — ^{30b)} P. Warner und S. Winstein, ebenda **93**, 1289 (1971).

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Projekt Me 405/8) und vom *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *W. Lüttke* für die Unterstützung durch Institutsmittel.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen siehe vorstehende Mitteilung¹⁾.

Photochlorierung von Triquinacen (I): Eine Lösung von 1.0 g (7.69 mmol) **1**⁸⁾ und 0.748 g (6.9 mmol) *tert*-Butylhypochlorit³¹⁾ in 79 ml wasserfreiem Trichlorfluormethan wurde in einer Bestrahlungsapparatur unter Durchleiten von Stickstoff bei -50°C 60 min bestrahlt (Pyrex-Tauchkühler, 150-Watt-Quecksilbermitteldrucklampe Hanau TQ 150). Danach wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der ölige Rückstand in 2 ml trockenem Dichlormethan aufgenommen. Nach dem analytischen Gaschromatogramm (GC 402, 1.5 m 3% SE 30, Temperaturprogramm 80–180°C, 8°/min) enthielt das Reaktionsgemisch vier Hauptkomponenten und mindestens drei weitere Produkte in geringen Anteilen, die durch präp. GC getrennt wurden (GC 920, 1.0 m Teflon-Säule, 10% SE 30 auf Chromosorb W, 90–110°C).

I (rel. Retentionszeit 1.00): 0.168 g I.

II (3.45): 0.427 g (43%) 1-Chlortriquinacen (**4**), farblose Kristalle, Schmp. 41.5°C . – ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄): $\tau = 4.33$ (s, 2(3,8,9)-H); 4.53 (s, 5(6)-H); 6.13 (s, 4(7,10)-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 56.49$ (C-4(7)); 60.12 (C-10); 90.20 (C-1); 131.41, 134.08, 134.26 (C-2(3,5,6,8,9)). – IR (KBr): Starke Banden bei 3045, 2890, 1345, 991, 860 und 798 cm⁻¹. – MS: Molekülionen bei $m/e = 164$ und 166, Intensitätsverhältnis 3:1.

C₁₀H₉Cl (164.6) Ber. C 72.96 H 5.51 Cl 21.53 Gef. C 69.79 H 5.62 Cl 21.09

Wegen der großen Hydrolyseempfindlichkeit war **4** immer durch einen geringen Anteil 1-Hydroxytriquinacen (**7**) verunreinigt (siehe C,H-Analyse).

III: 9 mg, enthielt mindestens drei Komponenten, wovon eine 8-Chlortriacyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-2,5-dien¹⁾ war.

IV (7.56): 0.141 g (9%) 1,4-Dichlortriquinacen (**5**), farblose Kristalle, Schmp. 46.5°C . – ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄): $\tau = 4.22$ (s, 2(3)-H); 4.39 (s, 5(6,8,9)-H); 5.94 (s, 7(10)-H). – MS: Molekülionen bei $m/e = 198$, 200, 202 im Verhältnis 9:6:1.

C₁₀H₈Cl₂ (199.1) Ber. C 60.33 H 4.05 Cl 35.62 Gef. C 60.43 H 3.98 Cl 35.70

V (12.73): 8 mg (1%) 1,4,7-Trichlortriquinacen (**6**), farblose Kristalle, Schmp. 171°C . – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\tau = 4.28$ (s, 2(3,5,6,8,9)-H) und 5.70 (s, 10-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 81.58$ (C-10, $J_{13\text{C-H}} = 151.1$ Hz); 82.32 (C-1(4,7)); 133.74 (C-2(3,5,6,8,9), $J_{13\text{C-H}} = 174.5$ Hz). – IR (KBr): starke Banden bei 1345, 1148, 905, 825, 798 cm⁻¹. – MS: Molekülionen bei $m/e = 232$, 234, 236 und 238 im Verhältnis 27:27:6:1.

C₁₀H₇Cl₃ (233.5) Ber. C 51.43 H 3.02 Cl 45.54 Gef. C 51.58 H 3.13 Cl 44.69

1,4,7-Trichlortriquinacen (6): Wie oben beschrieben, wurden 1.073 g (8.25 mmol) **1** zusammen mit 2.85 g (24.75 mmol) *tert*-Butylhypochlorit in 70 ml Trichlorfluormethan bei -50°C 1 h bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde bei max. 40°C Badtemp. abdestilliert, der kristalline Rückstand einmal aus *n*-Hexan umkristallisiert und anschließend bei $70^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr sublimiert.

Ausb. 948 mg (50%) **6**, Schmp. 171°C . Aus der Mutterlauge konnten durch präp. GC (GC 920, 1.0 m Teflon-Säule, 10% SE 30, 100°C) noch 113 mg (7%) **5** und 42 mg (2%) **6** isoliert werden.

1-Hydroxytriquinacen (7): Eine Lösung von 83.0 mg (0.51 mmol) **4** und 200 mg Kaliumcarbonat in 20 ml 80proz. Dioxan/Wasser wurde 12 h bei Raumtemp. gerührt. Danach destillierte man den

³¹⁾ M. J. Mintz und C. Walling, *Org. Synth.* **49**, 9 (1969).

größten Teil des Lösungsmittels ab und isolierte den gebildeten Alkohol durch präp. GC (GC 920, 1 m Teflon-Säule, 10% SE 30, 110°C). Ausb. 54 mg (73%) **7**. — ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): τ = 4.21 (m, 2(3,8,9)-H); 4.41 (s, 5(6)-H); 5.96–6.73 (AB₂-System, 4(7,10)-H); 7.86 (s, O–H). — IR (KBr): starke Banden bei 3350, 3060, 2970, 2890, 1605, 1395, 1215, 1035 cm⁻¹. — MS: Molekülion bei *m/e* = 146.

C₁₀H₁₀O (146.2) Ber. C 82.16 H 6.89 Gef. C 82.23 H 7.03

1,4-Dihydroxytriquinacen (8): 0.078 g (0.39 mmol) **5** wurden solvolysiert, wie für **4** beschrieben. Dabei schied sich eine farblose kristalline Substanz ab. Nach 72 h bei Raumtemp. war in der Reaktionsmischung gaschromatographisch (GC 402, 1.5 m, 3% GEXE 60, 160°C) neben dem Ausgangsmaterial (rel. Retentionszeit 1.00) ein neues Produkt (rel. Retentionszeit 2.08) nachweisbar. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert, der kristalline Rückstand zur Entfaltung des Chlorids **5** dreimal mit je 1 ml CCl₄ gewaschen und anschließend bei 100°C und 0.05 Torr sublimiert. Ausb. 0.026 g (51%) **8**, Schmp. 62°C. — ¹H-NMR (100 MHz, [D₆]Aceton): τ = 4.32 (s, 2(3)-H); 4.48 (s, 5(6,8,9)-H); 6.19 (A-Teil, 7-H), 7.00 (B-Teil eines AB-Systems, 10-H); 7.42 (s, 2 O–H).

C₁₀H₁₀O₂ (162.2) Ber. C 74.06 H 6.21 Gef. C 73.27 H 6.51

Versuche zur Darstellung des 1,4,7-Trihydroxytriquinacens

a) Bei 90°C: Eine Lösung von 0.106 g (0.46 mmol) **6** und 0.637 g Kaliumcarbonat in 50 ml 80proz. Dioxan/Wasser wurde 72 h unter Rückfluß erhitzt. Nach der destillativen Entfernung des Lösungsmittels wurde der feste Rückstand mit 20 ml Wasser versetzt und die entstandene Suspension dreimal mit je 20 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Zurück blieb eine leicht gelbliche kristalline Masse, Ausb. 0.076 g **6**, Schmp. 161°C.

b) Im Bombenrohr bei 150°C unter Zusatz von Natriumhydroxid: 0.143 g (0.62 mmol) **6**, 0.074 g (0.84 mmol) Natriumhydroxid (fein pulverisiert) und 10 ml Dioxan/Wasser (1:1) wurden in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 24 h auf 150°C erhitzt. Bereits nach ½ h färbte sich das Reaktionsgemisch dunkel. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt. Der zurückbleibende schwarze Festkörper wurde dreimal mit je 20 ml Dichlormethan digeriert, anschließend in 100 ml Wasser gelöst und die Lösung 3 d kontinuierlich mit Dichlormethan extrahiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieb in beiden Fällen kein Rückstand.

c) Im Bombenrohr bei 150°C unter Zusatz von Kaliumcarbonat: 0.095 g (0.41 mmol) **6**, 0.179 g Kaliumcarbonat und 5 ml 50proz. Dioxan/Wasser wurden in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 24 h auf 150°C erhitzt. Bei Aufarbeitung wie unter b) blieb auch hier nach Abdampfen des Lösungsmittels kein Rückstand.

1-Methoxytriquinacen (9): Eine Lösung von 0.10 g (0.60 mmol) **4** in 1 ml wasserfreiem Methanol wurde bei Raumtemp. zu einer Lösung von 2 g (87 mmol) Natrium in 40 ml Methanol getropft und die Mischung 6 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde nach Destillation des Methanols über eine 30-cm-Füllkörperkolonne bis auf 10 ml eingengt, mit Wasser auf 80 ml verdünnt und fünfmal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel anschließend bis auf 2 ml abdestilliert. Das Produkt wurde durch präp. GC vom Lösungsmittel abgetrennt (GC 920, 1-m-Säule, 10% SE 30, 90°C), Ausb. 0.068 g (70%) **9**. — ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄): τ = 4.39 (m, 2(3,8,9)-H); 4.56 (s, 5(6)-H); 6.19–6.73 (AB₂-System, 4(7,10)-H); 6.90 (s, OCH₃). — IR (Film): starke Banden bei 3035, 2960, 2920, 2870, 2815, 1603, 1348, 1342, 1060 cm⁻¹. — MS: Molekülion bei *m/e* = 160.

C₁₁H₁₂O Ber. 160.0888 Gef. 160.0891 (massenspektrometr.)

1,4-Dimethoxytriquinacen (10): 43.00 mg (0.22 mmol) **5** wurden bei Raumtemp. zu einer Lösung aus 1 g Natrium in 20 ml wasserfreiem Methanol gegeben, anschließend wurde 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben bei **9**. Das entstandene Produkt wurde durch präp. GC (GC 920, 1-m-Säule, 10% SE 30, 100°C) isoliert. Ausb. 21 mg (52%) **10**. – ¹H-NMR (100 MHz, C₆D₆): τ = 4.27 (s, 2(3)-H), 4.58 (A₂B₂-Teil eines A₂B₂X-Systems, 5(6,8,9)-H), 6.44 (m, 7-H); 6.75 (m, 10-H); 6.87 (s, 2 OCH₃).

1,4,7-Trimethoxytriquinacen (11): 51.0 mg (0.2 mmol) **6** wurden bei Raumtemp. zu einer Lösung von 2 g (87 mmol) Natrium in 20 ml wasserfreiem Methanol gegeben und anschließend 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde durch Destillation des Methanols über eine Drehbandkolonne (Mantellänge 30 cm) auf ca. 10 ml eingengt und nach Zusatz von 20 ml Wasser dreimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und auf 2 ml eingengt. Das Produkt wurde durch präp. GC (GC 920, 1-m-Säule, 3.5% OV 101, 120°C) abgetrennt. Ausb. 25 mg (51%) **11**, Schmp. 79°C. – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): τ = 4.26 (s, 2(3,5,6,7,9)-H); 6.90 (s, 10-H); 6.72 (s, 3 OCH₃). – MS: Molekülion bei m/e = 220.

C₁₃H₁₆O₃ (220.3) Ber. C 70.89 H 7.32 Gef. C 70.94 H 7.32

Umsetzung von 6 mit CD₃OD: 135.0 mg (0.6 mmol) **6** wurden bei Raumtemp. zu einer Lösung von 200 mg (8.6 mmol) Natrium in 2 ml CD₃OD (Merck, Deuterierungsgrad 99%) gegeben und 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte, wie oben für **11** beschrieben. Ausb. 71 mg (53%) 10-Deuterio-1,4,7-tris(trideuteriomethoxy)triquinacen (**13**). – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): τ = 4.26 (s, 2(3,5,6,8,9)-H). – MS: Molekülion bei m/e = 230.

Umsetzung von 4 mit CH₃OD: 131.0 mg (0.8 mmol) **4** wurden zu einer Lösung von 25 mg (11 mmol) Natrium in 5 ml CH₃OD gegeben und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung wie bei **11** ergab 96 mg (75%) 1-Methoxytriquinacen (**9**).

Umsetzung von 11 mit CD₃OD: 46.0 mg (0.21 mmol) **11** wurden zu einer Lösung von 100 mg Natrium in 2 ml CD₃OD (Merck, mind. 99%) gegeben und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie bei der Darstellung von **11** beschrieben. Dabei wurden 42 mg **11** zurückgewonnen.

Darstellung der freien Brückenkopf-Carbeniumionen

Eine bei 0°C bereitete Lösung von 2.0 g (9.2 mmol) Antimonpentafluorid (SbF₅) in 2 ml Sulfurylchloridfluorid (SO₂ClF) wurde bei allen Versuchen zur Erzeugung von **2** verwendet. Zur Erzeugung der Kationen aus **5** und **6** für deren ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen wurde eine bei 0°C bereitete Lösung von 2.73 g (12.60 mmol) SbF₅ in 3 ml SO₂ClF verwendet.

1-Triquinacenyli-Kation (2): Zu einer Suspension von 37.00 mg (0.23 mmol) 1-Chlortriquinacen (**4**) in 300 µl SO₂ClF gab man bei –78°C unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise ca. 300 µl der ebenfalls auf –78°C gekühlten SbF₅/SO₂ClF-Lösung. Dabei löste sich das Chlorid **4** und es entstand eine hellrote, leicht trübe Lösung; sie wurde bei –78°C in ein NMR-Röhrchen, in dem sich eine abgeschmolzene Glaskapillare mit Tetramethylsilan als internem Standard befand, übergeführt. Die von dieser Probe bei verschiedenen Temperaturen zwischen –70°C und –40°C gemessenen ¹H-NMR-Spektren waren identisch. – ¹H-NMR (60 MHz, SO₂ClF, –70°C): τ = 0.95 (A-Teil, 2H); 2.13 (B-Teil eines ABX-Systems, 2H); 4.17 (s, 2H); 4.48 (t, 1H); 5.46 (br. s, 2H).

In ein 12-mm-NMR-Röhrchen wurden bei –100°C 0.218 g (1.33 mmol) kristallines **4** in kleinen Portionen zu einer Lösung von 0.8 g (3.7 mmol) SbF₅ in 3 ml SO₂ClF gegeben und das Röhrchen dabei intensiv geschüttelt. Nachdem das Chlorid **4** vollständig in Lösung gegangen war, wurde bei –90°C das ¹³C-NMR-Spektrum registriert. – ¹³C-NMR (SO₂ClF, –90°C): δ = 252.97 (s); 195.15 (d); 137.86 (d); 134.33 (d); 77.69 (d); 56.48 (d).

4-Chlor-1-triquinacenyl-Kation (14): 31.00 mg (0.16 mmol) 1,4-Dichlortriquinacen (**5**) wurden in gleicher Weise umgesetzt, wie für **4** beschrieben. Mehrere im Temperaturbereich von -70°C bis 0°C gemessene $^1\text{H-NMR}$ -Spektren waren identisch. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, SO_2ClF): $\tau = 1.02$ (A-Teil, 8-H); 1.43 (A-Teil, 3-H); 2.04 (B-Teil, 2-H); 2.06 (B-Teil eines AB-Systems, 9-H); 3.99 (A-Teil, 5-H); 4.19 (B-Teil eines AB-Systems, 6-H); 4.38 (d, 10-H); 5.22 (m, 7-H).

In ein 12-mm-NMR-Röhrchen wurden zu einer auf -100°C gekühlten Lösung von 1.6 g (7.4 mmol) SbF_5 in 2.5 ml SO_2ClF langsam 235.0 mg (1.1 mmol) kristallines **5** in kleinen Portionen gegeben. Um eine klare Lösung zu erhalten, setzte man noch 0.5 ml vorgekühltes Schwefeldioxid zu, anschließend wurde bei -80°C das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum registriert. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{SO}_2\text{ClF}/\text{SO}_2$): $\delta = 243.68$ (s); 195.61 (d); 183.28 (d); 138.70 (d); 138.42 (d); 133.83 (d); 132.69 (d); 84.55 (d); 73.61 (s); 56.46 (d).

4,7-Dichlor-1-triquinacenyl-Kation (17): Eine aus 25.0 mg (0.11 mmol) **6** und SbF_5 in SO_2ClF bereitete Lösung ergab bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von -70°C bis 0°C identische $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, SO_2ClF): $\tau = 1.50$ (A-Teil, 2H); 2.00 (B-Teil eines AB-Systems, 2H); 4.00 (s, 2H); 4.40 (s, 1H).

0.18 g (0.78 mmol) **6** wurden, wie für **4** beschrieben, in kleinen Portionen zu einer aus 1.0 g (4.6 mmol) SbF_5 und 3 ml SO_2ClF bereiteten Lösung gegeben. – $^{13}\text{C-NMR}$ (SO_2ClF , -80°C): $\delta = 237.03$ (s); 183.92 (d); 138.79 (d); 132.38 (d); 91.69 (d); 72.29 (s).

Abfangreaktionen der Carbeniumionen mit Natriummethylat/Methanol

1-Triquinacenyl-Kation (2): 35.0 mg (0.21 mmol) **4** wurden in 300 μl SO_2ClF gelöst und bei -78°C , wie oben beschrieben, mit 300 μl einer $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$ -Lösung versetzt. Die so erhaltene rotbraune Lösung von **2** wurde ebenfalls bei -78°C zu einer aus 1.0 g (43.5 mmol) Natrium und 20 ml wasserfreiem Methanol bereiteten Natriummethylat-Lösung gegeben. Das Methanol wurde über eine 30-cm-Drehbandkolonne bis auf 2 ml abdestilliert, der Rückstand mit 20 ml Wasser versetzt und anschließend die Lösung fünfmal mit je 4 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Molekularsieb 4 Å getrocknet und anschließend auf 0.5 ml eingengt. Das entstandene Produkt wurde vom Lösungsmittel durch präp. GC (GC 920, 2-m-Säule, 10% SE 30, 110°C) abgetrennt. Ausb. 7 mg (21%) 1-Methoxytriquinacen (**9**).

4-Chlor-1-triquinacenyl-Kation (14): Aus 31.0 mg (0.16 mmol) **5** wurde wie oben eine Lösung des Carbeniumions **14** dargestellt und diese anschließend bei -78°C zu einer Lösung von 1.0 g (43.5 mmol) Natrium in 20 ml wasserfreiem Methanol gegeben. Die Reaktionsmischung wurde wie oben aufgearbeitet, und durch präp. GC (GC 920, 1-m-Säule, 10% SE 30, 100°C) wurde das Produkt vom Lösungsmittel abgetrennt. Ausb. 10 mg (38%) 1,4-Dimethoxytriquinacen (**10**).

4,7-Dichlor-1-triquinacenyl-Kation (17): Eine bei -78°C aus 108.0 mg (0.47 mmol) **6** wie oben dargestellte Lösung des Kations **17** wurde bei dieser Temperatur zu einer aus 2.0 g (87.0 mmol) Natrium und 20 ml wasserfreiem Methanol bereiteten Natriummethylat-Lösung gegeben. Die Aufarbeitung erfolgte wie für die Abfangreaktion von **2** beschrieben. Nach dem analytischen Gaschromatogramm (GC 402, 1.5-m-Säule, 3% SE 30, Temperaturprogramm $80-180^{\circ}\text{C}$, Gradient $8^{\circ}/\text{min}$) war nur eine Komponente vorhanden, die durch präp. GC (GC 920, 1-m-Säule, 10% SE 30, 120°C) abgetrennt wurde. Ausb. 29 mg (28%) 1,4,7-Trimethoxytriquinacen (**11**).

Umsetzung des 4,7-Dichlor-1-triquinacenyl-Kations (17) mit Methanol/Kaliumcarbonat: 37.0 mg (0.16 mmol) **6** wurden wie oben bei -78°C mit $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$ umgesetzt. Die Lösung des Kations **17** wurde bei -78°C zu einer heftig gerührten Suspension von 4.5 g (33.5 mmol) fein pulverisiertem Kaliumcarbonat gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurden 30 ml Wasser zugesetzt und die Lösung anschließend dreimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert und das Produkt durch präp. GC (GC 920, 1-m-Säule, 10% SE 30, 125°C) isoliert. Ausb. 8 mg (22%) **11**.

Umsetzung des 4,7-Dichlor-1-triquinacenyl-Kations (17) mit Kohlenmonoxid: 57.0 mg (0.25 mmol) **6** wurden in 300 μ l SO₂ClF suspendiert und bei -78°C mit 1 ml SbF₅/SO₂ClF-Lösung (6.31 g (29.1 mmol) SbF₅ in 12 ml SO₂ClF) versetzt. In die entstehende Lösung des Kations wurde 8 h lang Kohlenmonoxid durch ein mit granuliertem Phosphorpentoxid gefülltes Rohr eingeleitet. Die braunrote Lösung färbte sich dabei nur schwach dunkel. Danach wurde die Reaktionslösung mit einer gekühlten Pipette in eine ebenfalls auf -78°C gekühlte Natriummethylat-Lösung aus 2.0 g (87.0 mmol) Natrium und 20 ml Methanol übergeführt.

Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde die Mischung mit 20 ml Wasser versetzt und 15 min unter Rückfluß erhitzt, der Niederschlag abfiltriert und die Lösung fünfmal mit je 10 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel über eine 30-cm-Drehbandkolonne abdestilliert und der Rückstand durch präp. GC aufgetrennt (1-m-Säule, 10% SE 30, 125°C). Ausb. 12 mg (22%) **11**.

Nach Abdampfen des Methanols aus der wäßrigen Phase wurde diese mit konz. Salzsäure angesäuert und fünfmal mit je 10 ml Ether extrahiert. Die Etherextrakte wurden i. Vak. eingengt. Lediglich Spuren einer flüchtigen, stechend riechenden Substanz, die nicht identifiziert wurde, waren vorhanden. Eine Triquinacencarbonsäure war nicht nachweisbar.

[203/77]