

## Cyclopropyl-Nachbargruppeneinfluß auf die Brückenkopfreaktivität von Verbindungen mit Bicyclo[2.2.2]octan-Grundgerüst

Armin de Meijere<sup>\*)</sup>\*, Otto Schallner, Christian Weitemyer und Werner Spielmann

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

Eingegangen am 16. Mai 1978

Bei der Photochlorierung mit *tert*-Butylhypochlorit entstehen aus den cyclopropan-anellierten Bicyclo[2.2.2]octan-Kohlenwasserstoffen **10a** und **2a–6a** mit ansteigenden Relativanteilen die Brückenkopfchloride **10b** und **2b–6b**. Die Solvolysereaktionen von **2b–6b** führen ausschließlich zu nichtumgelagerten Brückenkopfderivaten; die in dieser Reihe erheblich ansteigenden Geschwindigkeiten – relativ zum 1-Bicyclo[2.2.2]octylchlorid um bis zu  $2.8 \cdot 10^8$  – beweisen, daß eine Cyclopropylgruppe auch bei einer von der optimalen bisektierten Anordnung abweichenden Konformation ein benachbartes Carbeniumionzentrum beträchtlich stabilisiert. Nur bei senkrechter Anordnung der Achsen des Carbeniumion-p-Orbitals und des *Walsh*-Orbitals am benachbarten Dreiring-C-Atom wie in **10b** wirkt die Cyclopropylgruppe ausschließlich destabilisierend. Die Auswertung der kinetischen Parameter ergibt, daß die Gerüste der intermediären Carbeniumionen aus **2b**, **5b** und **6b** im Vergleich zu denjenigen der Ausgangsverbindungen stärker verdreht sind, weil dies offenbar eine zusätzliche Stabilisierung der Zwischenstufen ermöglicht. Bei **3b** und **4b** dagegen muß die Verdrehung von Ausgangs- und Übergangszustand gleich gering sein; bei **2b**, **5b** und **6b** wird sie mit zunehmender Zahl anellierter Cyclopropanringe geringer. Zu den gleichen Schlußfolgerungen führt die Interpretation der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der freien Brückenkopf-Carbeniumionen **2f** und **4f–6f**, die aus den entsprechenden Chloriden mit Antimonpentafluorid in Sulfurylchloridfluorid erzeugt wurden.

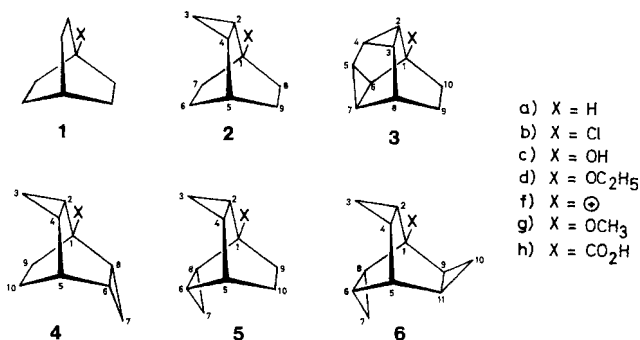
### Cyclopropyl Neighbouring Group Influence on the Bridgehead Reactivity of Compounds with a Bicyclo[2.2.2]octane Skeleton

Upon photochlorination with *tert*-butyl hypochlorite the cyclopropane anellated bicyclo[2.2.2]octane hydrocarbons **10a** and **2a–6a** give the bridgehead chlorids **10b** and **2b–6b** in increasing relative yields. In addition, a more efficient directed synthesis for **2b** has been developed. The solvolysis reactions of **2b–6b** lead to unrearranged bridgehead derivatives exclusively, the substantially increasing rates in the series **2b–6b** indicating, that a cyclopropyl group can stabilize a neighbouring carbenium ion center substantially, even if the system does not possess the best bisected conformation. It is only with a perpendicular arrangement of the axis of the carbenium ion p-orbital and the *Walsh* orbital at the neighbouring cyclopropyl carbon atom as in **10b** that the cyclopropyl group exhibits a destabilizing effect exclusively. Analysis of the kinetic parameters leads to the result, that the skeletons of the intermediate carbenium ions from **2b**, **5b** and **6b** are twisted with respect to those of the starting materials, because this apparently enables the intermediates to gain additional stabilization. However, for **3b** and **4b** the twisting in the ground

<sup>\*)</sup> Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13.

and the transition state has to be equally small. For **2b** and **5b–6b** the twist angle decreases with an increasing number of anellated cyclopropane rings. The same conclusions have been drawn from the interpretation of the  $^{13}\text{C}$ -chemical shifts of the free bridgehead carbenium ions **2f** and **4f–6f**, which have been generated by the reaction of the corresponding chlorides with antimony pentafluoride in suluryl chloride fluoride.

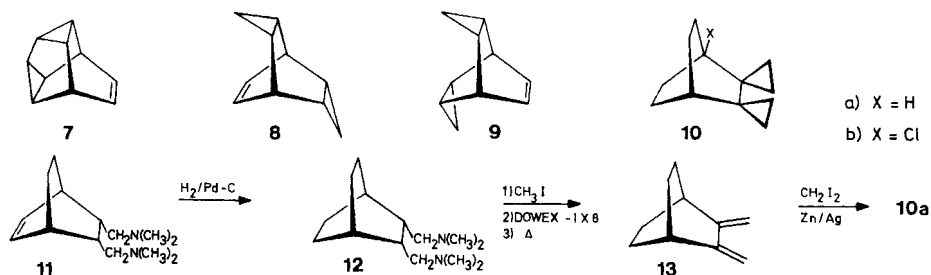
Cyclopropylmethylsysteme mit verschiedenartigen festgelegten Konformationen lassen sich durch geeigneten Einbau in oligocyclische Kohlenwasserstoffgerüste realisieren. Dementsprechend sind die Verbindungen **2–6** geeignete Modellsysteme, an denen der Einfluß von  $\alpha$ -ständigen Cyclopropylgruppen auf die Stabilität eines Carbeniumions bei intermediärer Konformation zwischen der optimalen „bisektierten“ und der „senkrechten“ Anordnung<sup>1b)</sup> untersucht werden kann. Einen qualitativen Hinweis darauf, daß Cyclopropylgruppen auch bei derartiger Anordnung noch einen stabilisierenden Einfluß ausüben, lieferte bereits die Beobachtung der leichten Hydrolysierbarkeit des Trishomobarrelenylchlorids (**6b**)<sup>1a)</sup>. Um diesen Effekt quantitativ erfassen und gleichzeitig auch den Einfluß weiterer geometrischer Faktoren untersuchen zu können, haben wir die Solvolysegeschwindigkeiten der gesamten Reihe von Brückenkopfchloriden **2b–6b** bestimmt und mit derjenigen des Bicyclo[2.2.2]octylchlorids (**1b**) verglichen. Dabei können, wie allgemein üblich<sup>2)</sup>, die kinetischen Parameter der  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Solvolysereaktionen als Maß für die Stabilitäten der intermediär auftretenden Carbeniumionen dienen.



### Darstellung der Brückenkopfchloride **2b–6b**

Da sich das 1-Chlortrishomobarrelen (**6b**) bequem durch Tieftemperatur-Photochlorierung des Trishomobarrelen (**6a**) darstellen ließ<sup>1a)</sup>, wurde die gleiche Methode auch zur Gewinnung der Brückenkopfchloride **2b–5b** angewandt. Die Kohlenwasserstoffe **3a–5a** wurden durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Monoolefine Snouten (**7**)<sup>3)</sup> und *exo,exo*- (**8**) bzw. *endo,exo*-Bishomobarrelen (**9**)<sup>1a)</sup> erhalten. Das Tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]nonan (**2a**) wurde aus dem Maleinsäureanhydrid-Addukt des Cycloheptatriens<sup>4)</sup> durch Veresterung, Esterspaltung, Hydrierung, oxidative Bisdecarboxylierung und erneute Hydrierung dargestellt. Zum Vergleich wurde auch das Dispiro[cyclopropan-1,2'-bicyclo[2.2.2]octan-3',1''-cyclopropan] (**10a**) herangezogen, eine Verbindung, die

zwei in „senkrechter“ Konformation festgelegte Cyclopropylcarbinylnsysteme enthält. **10a** wurde durch Cyclopropanierung des 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.2]octans (**13**) gewonnen, das man aus dem bekannten 5,6-Bis(dimethylaminomethyl)bicyclo[2.2.2]oct-2-en (**11**)<sup>5</sup> nach katalytischer Hydrierung zu **12** analog der für das 5,6-Dimethylenbicyclo[2.2.2]oct-2-en beschriebenen Reaktionsfolge<sup>5</sup> erhielt.



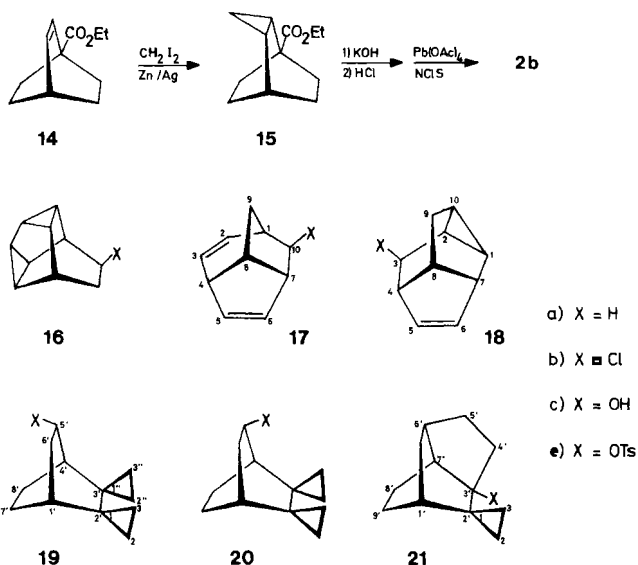
Tab. 1. Relative Ausbeuten an tertiären und sekundären Monochloriden bei der Photochlorierung mit *tert*-Butylhypochlorit verschiedener Kohlenwasserstoffe mit Bicyclo[2.2.2]octan-Grundgerüst

Edukt	Tert.(Brückenkopf-) Chlorid in %	Sek. Monochlorid in %	Statist. Verhältnis tert. : sek. Positionen	Verhältnis tert./sek. beim Angriff durch <i>t</i> -Butoxyradikale
<b>1a</b>	25	75	1 : 6	2.0
<b>10a</b>	24	76	1 : 4	1.3
<b>2a</b>	55	45	1 : 4	4.9
<b>3a</b>	63	37	1 : 2	3.4
<b>4a</b>	86	14	1 : 2	12.3
<b>5a</b>	89	11	1 : 2	16.2

Die Photochlorierung von **2a–5a** und **10a** mit *tert*-Butylhypochlorit unter gleichen Bedingungen lieferte jeweils ein Gemisch der Brückenkopfchloride, sekundärer Monochloride und verschiedener Dichloride. Sekundäre Monochloride wurden nur im Falle von **3a** und **10a** rein gewonnen, die Brückenkopfchloride ließen sich in allen Fällen gaschromatographisch abtrennen. Interessant ist ein Vergleich der relativen Ausbeuten an sekundären Monochloriden und Brückenkopfchloriden aus **10a** und **2a–5a** mit denjenigen bei der analogen Chlorierung des Bicyclo[2.2.2]octans (**1a**)<sup>6</sup>) (s. Tab. 1). Es zeigt deutlich eine überproportional ansteigende Ausbeute an Brückenkopfchlorid mit zunehmender Zahl von  $\alpha$ -ständig anellierten Cyclopropanringen am Bicyclooctangerüst. Im Gegensatz dazu führen die  $\alpha$ -ständigen Spirocyclopropylgruppen in **10a** nicht zu einer stärkeren, sondern zu einer geringeren Bevorzugung der Brückenkopfposition. Dies ist sicherlich vorwiegend eine Auswirkung des polaren Effektes bei der Wasserstoffabstraktion durch die *tert*-Butoxyradikale<sup>7</sup>); dadurch sind solche Positionen begünstigt, an denen positive Ladungen durch Nachbargruppen besonders gut stabilisiert werden. Tatsächlich weisen die Stabilitäten der Brückenkopf-Carbeniumionen in dieser Reihe den gleichen Gang auf (siehe weiter unten). Für eine genauere Analyse dieser Befunde müßten jedoch die

unterschiedlichen sterischen Verhältnisse in der Umgebung der sekundären C–H-Bindungen an den verschiedenen Gerüsten **1–5** und **10** berücksichtigt werden<sup>8)</sup>.

Da bei der Chlorierung von **2a** die Ausbeute an Brückenkopfchlorid **2b** relativ schlecht und außerdem die gaschromatographische Trennung des **2b** von den isomeren sekundären Monochloriden besonders ungünstig ist, wurde für dieses Chlorid eine gezielte Synthese entwickelt. Durch *Simmons-Smith-Cyclopropanierung*<sup>9)</sup> des Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-1-carbonesters **14**<sup>10)</sup> erhielt man den Tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]nonan-1-carbonester **15**. Die Decarboxylierung der entsprechenden Carbonsäure mit Bleitetraacetat in Gegenwart von *N*-Chlorsuccinimid<sup>11)</sup> lieferte **2b** mit 79proz. Ausbeute.



Bei der gaschromatographischen Trennung des Chlorierungsgemisches aus **3a** isolierte man außer dem Brückenkopfchlorid **3b** überraschenderweise zwei weitere Monochloride, obwohl nur ein sekundäres Monochlorid von **3a** ableitbar ist. Durch Variation der Trennbedingungen ließ sich feststellen, daß das zweite ein Umlagerungsprodukt von **16b** sein mußte, welches erst im Gaschromatographen entstand. Nach dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit Signalen bei  $\tau = 4.25$  (m, 4H), 6.25 (s, 1H), 7.03 (m, 3H), 7.43 (m, 1H), 7.72 (m, 1H) und 8.28 (d, 1H) handelte es sich um das 10-*anti*-Chlortricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]deca-2,5-dien (**17b**), ein Chlorid, das keinen Dreiring mehr enthält. Die Konstitution **17b** wurde durch unabhängige Synthese aus **16b** bewiesen. Analog der von *Dauben et al.*<sup>12)</sup> untersuchten Hydrolyse des Tosylats **16e** liefert die Solvolyse von reinem **16b** in 50proz. wäßrigem Dioxan in Gegenwart von Kaliumcarbonat das Tetracyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>4,8</sup>]-dec-5-en-3-*exo*-ol (**18c**). Es ist bekannt, daß das in **18c** enthaltene Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]-oct-3-yl-System unter sauren Bedingungen in ein Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-7-yl-System umlagert<sup>13,14)</sup>. Dementsprechend erhielt man aus **18c** durch Behandlung mit katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure in Eisessig den Alkohol **17c**. Bei der Umsetzung mit Thionylchlorid ergab **17c** das Chlorid **17b**, das nach seinem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit dem Umlagerungsprodukt aus **16b** identisch war.

Nach der Chlorierung der Spirocyclopropylverbindung **10a** wurde bei der GC-Trennung außer dem Brückenkopfchlorid **10b** und den beiden sekundären Monochloriden **19b** und **20b** ein weiteres Monochlorid **21b** mit umgelagertem Kohlenstoffgerüst isoliert. Wie im Falle der Chloride des Snoutans **16a** konnte auch hierbei durch Variation der Trennbedingungen nachgewiesen werden, daß **21b** erst im Gaschromatographen aus **19b** und **20b** entsteht. Dementsprechend hydrolysiert das isolierte Gemisch aus **19b** und **20b** (36 h, 60proz. wäßriges Dioxan, 100°C) überwiegend zu **21c**, aus dem das entsprechende Chlorid **21b** durch Umsetzung mit Thionylchlorid zu gewinnen ist. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **21b** sowie die Tatsache, daß zur Hydrolyse dieser Verbindung sehr drastische Bedingungen (64 h, 50proz. wäßriges Dioxan, 160°C) notwendig sind, sprechen für seine Konstitution als ein Brückenkopfchlorid mit einer in senkrechter Anordnung fixierten  $\alpha$ -ständigen Cyclopropylgruppe wie in **21b**<sup>15)</sup>.

### Kinetische Messungen und Produktanalysen für die Solvolysereaktionen von **2b–6b**

Brückenkopfchloride können aus sterischen Gründen nur nach einem S<sub>N</sub>1-Mechanismus solvolysieren. Um zu einem Maß für die Stabilitäten der dabei intermediär auftretenden Brückenkopf-Carbeniumionen<sup>2)</sup> zu gelangen, wurden die Solvolysesgeschwindigkeiten der Chloride **2b–6b** gemessen.

Dazu wurden die Reaktionen von **2b**, **4b** und **5b** in natriumacetat-gepuffertem 80proz. wäßrigem Ethanol konduktometrisch<sup>16)</sup> verfolgt; da die Reaktion von **3b** im zugänglichen Temperaturbereich in diesem Lösungsmittel zu langsam verläuft, wurde sie in 60proz. wäßrigem Ethanol gemessen und die erhaltenen Geschwindigkeiten mit Hilfe der *Grundwald-Winstein*-Gleichung<sup>17)</sup> auf 80proz. Ethanol umgerechnet. Für **2b** und **3b** wurden acidimetrische Kontrollmessungen durchgeführt, die so gefundenen Werte stimmten mit den konduktometrisch ermittelten überein. Das 1-Chlortrischomobarrelen **6b** reagierte in 80proz. Ethanol bei Raumtemperatur und darüber zu rasch, seine Solvolysesgeschwindigkeit wurde daher in 80proz. wäßrigem Dioxan bestimmt und auf 80proz. Ethanol umgerechnet. Eine acidimetrische Kontrollmessung ergab befriedigende Übereinstimmung mit dem konduktometrischen Ergebnis. Aus einer Vergleichsmessung in 70proz. Dioxan wurde für **6b** ein *m*-Wert<sup>17)</sup> von 1.11 gewonnen. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie bekannte *m*-Werte für andere Brückenkopffalogenide<sup>18)</sup>, er wurde daher auch für das System **3b** angewendet. Das Chlorid **10b** solvolysiert selbst in 50proz. Ethanol so langsam, daß die genaue Bestimmung der Geschwindigkeit auf technische Schwierigkeiten stieß. Eine grobe Messung bei 230°C in 50proz. wäßrigem Ethanol ergab eine Halbwertszeit von ca. 175 h. Daraus läßt sich abschätzen, daß **10b** etwa 10<sup>2</sup> bis 10<sup>3</sup> mal langsamer reagiert als das 1-Chlorbicyclo[2.2.2]octan (**1b**)<sup>19)</sup>, wie für ein Cyclopropylcarbonylchlorid mit „senkrechter“ Konformation zu erwarten ist<sup>15)</sup>.

Ein Vergleich der auf einheitliches Lösungsmittel und einheitliche Temperatur umgerechneten Geschwindigkeitskonstanten der Chloride **2b–6b** (s. Tab. 2) zeigt auf den ersten Blick eine deutliche Zunahme der Brückenkopffreaktivität mit steigender Zahl von  $\alpha$ -anellierten Cyclopropangruppen. Wenn es auch auffällt, daß die Systeme **3b** und **4b** in quantitativer Beziehung nicht in die Reihe passen, so steht doch fest, daß die Geschwindigkeitssteigerungen auf eine zunehmende Stabilisierung der intermediären Brückenkopf-

Tab. 2. Kinetische Parameter für die Solvolysereaktionen der Brückenkopffchloride **2b** – **6b**

Edukte	Lösungsmittel	Temp.- Bereich °C	$k_{25}$ [ $s^{-1}$ ]	$E_A$ [kcal/mol]	$\ln A$	$\Delta H_{298}^\ddagger$ [kcal/mol]	$\Delta S_{298}^\ddagger$ [cal/grad mol]	% Alkohol	Produkte % Ether
<b>2b</b>	80% EtOH	110–130	$(6.07 \pm 0.17) \cdot 10^{-8}$	$21.1 \pm 0.4$	$19.1 \pm 0.5$	$20.6 \pm 0.4$	$-19.4 \pm 0.9$	46	54
<b>3b</b>	60% EtOH	120–145	$(1.21 \pm 0.03) \cdot 10^{-8}$	$22.8 \pm 0.4$	$20.3 \pm 0.5$	$22.3 \pm 0.4$	$-17.2 \pm 0.7$	78	22
<b>3b</b>	80% EtOH <sup>a)</sup>	—	$(6.59 \pm 0.03) \cdot 10^{-10}$	—	—	—	—	—	—
<b>4b</b>	80% EtOH	115–135	$(3.29 \pm 0.13) \cdot 10^{-8}$	$22.1 \pm 0.6$	$20.1 \pm 0.8$	$21.5 \pm 0.6$	$-17.7 \pm 0.8$	38	62
<b>5b</b>	80% EtOH	60–80	$(5.80 \pm 0.11) \cdot 10^{-6}$	$20.8 \pm 0.3$	$22.9 \pm 0.4$	$20.1 \pm 0.3$	$-12.0 \pm 0.4$	50	50
<b>6b</b>	80% Dioxan	35–55	$(6.87 \pm 0.04) \cdot 10^{-5}$	$20.8 \pm 0.3$	$25.5 \pm 0.4$	$20.2 \pm 0.3$	$-9.8 \pm 0.4$	100	0
<b>6b</b>	70% Dioxan	25.3	$(6.01 \pm 0.06) \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—	100	0
<b>6b</b>	80% EtOH <sup>a)</sup>	—	$(5.77 \pm 0.04) \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—	—	—

<sup>a)</sup> Berechnet nach der Grunwald-Winstein-Gleichung<sup>17)</sup> mit  $m = 1.11$ .

Tab. 3. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Kohlenwasserstoffe **2a**–**6a** und ihrer Brückenkopferivate. Chemische Verschiebungen in τ (bezogen auf Benzol τ = 2.75)

	1(5)	2(4)	3	6(7)-endo	6(7)-exo	Position	
						8(9)-anti	8(9)-syn
<b>2a</b>	8.16	9.16	<i>anti</i> 9.78 <i>syn</i> 9.52	8.46 o. 8.72	8.46 o. 8.72	8.46 o. 8.72	8.46 o. 8.72
<b>2b</b>	7.86–8.47	8.65 (8.94)	<i>anti</i> 9.56 <i>syn</i> 9.30	7.86–8.47	8.65 (7.86–8.47)	7.86–8.47 (8.65)	7.86–8.47
<b>2c</b>	8.24	9.04	<i>anti</i> 9.70 <i>syn</i> 9.48	8.14–8.60	8.14–8.60	8.67	8.09 (OH)
<b>2d</b>	8.15–8.55	9.07	<i>anti</i> 9.64 <i>syn</i> 9.52	8.15–8.90	8.15–8.90	8.15–8.90	6.53 (OCH <sub>2</sub> ) 8.84 (CH <sub>3</sub> )
<b>2f</b>	6.62–7.14	5.25 (4.71)	<i>anti</i> 6.40 <i>syn</i> 7.66	6.62–7.14 (5.80–6.60)↵	6.62–7.14 (5.80–6.60)↵	5.80–6.60 (6.62–7.14)↵	
<b>2g</b>	8.14–8.86	8.86–9.28	9.40–9.78	8.14–8.86	8.14–8.86	8.14–8.86	6.78 (OCH <sub>3</sub> )
<b>1(8)</b>		2(3, 6, 7)	4(5)		9(10)		
<b>3a</b>	7.70	8.65	8.42	8.48			
<b>3b</b>	7.63	7.86–8.37	8.46	7.86–8.37			
<b>3c</b>	7.76	8.32	8.63	8.32	8.23 (OH)		
<b>3d</b>	7.75	8.34	8.66	8.34	6.38 (OCH <sub>2</sub> )	8.86 (CH <sub>3</sub> )	
<b>1(5)</b>		2(8)	3(7)-anti	3(7)-syn	4(6)	9(10)	
<b>4a</b>	7.87	8.92–8.98	9.37–9.36	9.13–9.30	8.92–8.98	8.77–8.93	
<b>4b</b>	7.90	8.73–9.08	9.20–9.48	8.73–9.08	8.24–8.73	8.24–8.73	
<b>4c</b>	8.00	8.48–9.04	9.36–9.65	9.04–9.22	8.48–9.04	8.48–9.04	
<b>4d</b>	8.01	8.50–9.03	9.32–9.58	9.03–9.24	8.50–9.03	8.50–9.03	8.86 (CH <sub>3</sub> )
<b>4f</b>	6.12	5.12	6.47	7.37	3.66	6.12 (6.80)	

Tab. 3 (Fortsetzung)

1(5)	2(4)	Position				9(10)
		3-anti	3-syn	6(8)	7-anti	
7.87	9.19-9.38	9.77-10.04	8.95-9.13	9.38-9.56	9.77-10.04	8.72
7.94				8.20-9.86		
7.98	8.40-9.50	9.71-9.96	8.40-9.50	8.40-9.50	9.71-9.96	8.40-9.50
7.97	8.40-9.50	9.50-9.93	8.40-9.50	8.40-9.50	9.50-9.93	8.40-9.50
7.02	5.71(5.04)	7.32	6.37	5.71(5.96)	7.32	endo 7.74 (6.29) exo 6.97 (5.96)
7.92	8.83-9.11	9.42-9.78	8.83-9.11	9.11-9.35	9.42-9.78	8.59
						6.77 (OCH <sub>3</sub> )
1(5)	2(8, 9)	4(6, 11)	3(7, 10)-anti	3(7, 10)-syn		
6a	7.65	9.54	9.54	9.96		
6b	7.74	8.92	9.43	9.81		
6c	7.75	9.44	9.44	9.89	7.81 (OH)	
6d	7.75	9.42	9.42	9.90	6.47 (OCH <sub>2</sub> )	8.83 (CH <sub>3</sub> )
6f	6.98	6.53	6.26	7.66		
6g	7.76	9.43	9.43	9.89	6.71 (OCH <sub>3</sub> )	
6h	7.51	9.18	9.33	9.78	0.14 (CO <sub>2</sub> H)	



Carbeniumionen durch die Cyclopropangruppen zurückzuführen sind. Dabei ist wichtig, daß in allen untersuchten Fällen sämtliche Solvolysenprodukte – Brückenkopf-Alkohole bzw. -Ethylerer – das gleiche Kohlenstoffgerüst besitzen wie die Ausgangschloride. Dies geht eindeutig aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Produkte hervor, denn die Spektren verschiedener Brückenkopfderivate jeweils eines Systems sind einander sehr ähnlich (s. Tab. 3). Die Stabilisierung der Zwischenstufen spiegelt sich in den ermittelten Arrhenius-Aktivierungsenergien wider. Die prä-exponentiellen Faktoren sind vergleichbar denjenigen, die für Brückenkopf-Solvolysereaktionen an anderen Systemen bekannt sind<sup>21</sup>.

### Diskussion der kinetischen Ergebnisse

Die Bildungsgeschwindigkeit für ein Brückenkopf-kation eines bicyclischen Systems und damit seine Stabilität ist umso größer, je weniger die Spannungsenergie des Systems beim Übergang von der Geometrie des Ausgangsmaterials zu derjenigen des Kations mit vorzugsweise  $\text{sp}^2$ -hybridisiertem Carbenium-C-Atom zunimmt<sup>20</sup>. Dies hängt einerseits von der Brückenkopfgeometrie des Systems im Ausgangszustand, andererseits von der konformativen und konfigurativen Beweglichkeit des bicyclischen Gerüsts ab.

Als Vergleichssystem für die vorgestellte Reihe **2–6** ist das Bicyclo[2.2.2]octylsystem **1** geeignet. Für das Trishomobarrelen **6a** ist durch eine Elektronenbeugungs-Strukturanalyse sichergestellt, daß die Brückenkopfgeometrie (C,C,C-Bindungswinkel) nahezu die gleiche ist wie diejenige des Bicyclooctans **1a**<sup>21</sup>. Die innerhalb der Fehlergrenzen nahezu gleich großen Brückenkopf- $^{13}\text{C,H}$ -Kopplungskonstanten der gesamten Reihe **1a–6a**<sup>22</sup>) bedeuten, daß auch die Kohlenwasserstoffe **2a–5a** sehr ähnliche Brückenkopf-C,C,C-Bindungswinkel haben sollten (s. Tab. 4), da diese Größe ein Maß für die Hybridisierung einer C,H-Bindung ist<sup>23</sup>). Damit ist eine wichtige Voraussetzung für die Vergleichbarkeit der Systeme im Hinblick auf den reinen Effekt der  $\alpha$ -anellierten Cyclopropanringe gegeben. Außerdem zeigen die chemischen Verschiebungen der Brückenkopfprotonen in der Reihe **1a–6a**, daß der auf den Brückenkopf wirkende negative induktive Effekt<sup>19</sup>) jedes  $\alpha$ -anellierten Cyclopropanrings etwa den gleichen Beitrag liefert (s. Tab. 4). Denn die für jeden angefügten Dreiring beobachtete Verschiebung des Signals um 0.3 bis

Tab. 4.  $^{13}\text{C,H}$ -Kopplungskonstanten (in Hz)<sup>22</sup>) und chemische Verschiebungen (in  $\tau$ ) der Brückenkopfprotonen in **1a–6a**. Differenzwerte  $\Delta\tau$  bezogen auf Bicyclooctan **1a**

Verbindung	$J_{^{13}\text{C,H}}$ [Hz]	s-Charakter der C,H-Bindung in % <sup>c)</sup>	$\tau$	$\Delta\tau$
<b>1a</b>	$134.3 \pm 1.2^{\text{a)}$	26.8	8.36	0
<b>2a</b>	$134.2 \pm 1.2^{\text{a)}$	26.8	8.04	-0.32
<b>3a</b>	$136.6 \pm 1.2^{\text{a)}$	27.3	7.70	-0.66
<b>4a</b>	$133.0 \pm 1.2^{\text{a)}$	26.6	7.75	-0.61
<b>5a</b>	$136.8 \pm 1.2^{\text{a)}$	27.4	7.75	-0.61
<b>6a</b>	$137.0 \pm 1.5^{\text{b)}$	27.4	7.54	-0.82

<sup>a)</sup> Ermittelt aus dem  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum. – <sup>b)</sup> Ermittelt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. –

<sup>c)</sup> % s =  $J_{^{13}\text{C,H}}/5^{23}$ .

0.2 ppm zu niedrigerem Feld ist auf ihren induktiven Effekt<sup>15)</sup> zurückzuführen; eine paramagnetische Verschiebung dieser Signale durch die Anisotropie der Cyclopropanringe<sup>24, 25)</sup> ist nicht zu erwarten, da die Brückenkopfwasserstoffatome im Bereich diamagnetischer oder allenfalls im Grenzgebiet zwischen diamagnetischer und paramagnetischer Anisotropie liegen, wie sich an Molekülmodellen kontrollieren läßt<sup>25)</sup>.

Tab. 5. Relative Geschwindigkeitskonstanten und freie Aktivierungsenthalpien bei 25°C der Solvolyse von **1b**–**6b** in 80proz. wäbr. Ethanol

Verbindung	$k_{25}$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_{rel}$	$\Delta G_{298}^\ddagger$ [kcal/mol] <sup>b)</sup>	$\Delta\Delta G_{298}^\ddagger$ [kcal/mol]
<b>1b</b>	$2.1 \cdot 10^{-12}$	1.0 <sup>a)</sup>	33.4	0.0
<b>2b</b>	$6.1 \cdot 10^{-8}$	$2.9 \cdot 10^4$	27.3	-6.1
<b>3b</b>	$6.6 \cdot 10^{-10}$	$3.1 \cdot 10^2$	30.0	-3.4
<b>4b</b>	$3.3 \cdot 10^{-8}$	$1.6 \cdot 10^4$	27.7	-5.7
<b>5b</b>	$5.8 \cdot 10^{-6}$	$2.8 \cdot 10^6$	24.6	-8.8
<b>6b</b>	$5.8 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^8$	21.9	-11.5

a) Berechnet aus dem Wert für das 1-Brombicyclo[2.2.2]octan<sup>19)</sup> und dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von *tert*-Butylchlorid und -bromid<sup>17)</sup>.

b) Berechnet nach der Eyring-Gleichung  $\Delta G^\ddagger = \left( \ln \frac{k_B T}{h} - \ln k_T \right) RT$ ; wegen unterschiedlicher

Lösungsmittel bei den Messungen und unterschiedlicher Extrapolationsfehler in den  $k_{25}$  sind diese  $\Delta G^\ddagger$ -Werte verschieden von denen, die man nach  $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$  aus den  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  der Tab. 2 errechnen würde.

Besonders anschaulich ist ein Vergleich der auf das Bicyclooctylchlorid **1b** bezogenen relativen Solvolysengeschwindigkeiten von **2b**–**6b** und der daraus berechneten freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  bei 25°C (s. Tab. 5). Dabei wird deutlich, wie die schrittweise Anellierung der Cyclopropanringe an das Grundgerüst **1** die Solvolysengeschwindigkeit stark erhöht. Das 1-Chlortrishomobarrelen **6b** schließlich solvolysiert mehr als 10<sup>8</sup> mal so rasch wie **1b**; demnach ist das intermediäre Brückenkopfcarbeniumion aus **6b** rd. 11.5 kcal/mol stabiler als dasjenige aus **1b**. Allerdings fällt in Tab. 5 zweierlei auf: Die Geschwindigkeitskonstanten der isomeren Dihydrobishomobarrelenylchloride **4b** bzw. **5b** und des 1-Chlorsnoutans **3b** weichen deutlich voneinander ab, obwohl alle drei Gerüste je zwei  $\alpha$ -anellierte Cyclopropanringe enthalten. Der Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten – ohne Berücksichtigung von **3b** und **4b** – in der Reihe **1b**, **2b**, **5b**, **6b** erfolgt nicht in gleichen Schritten, sondern nach Anfügen des ersten Dreirings um den Faktor  $3 \cdot 10^4$  und dann nach dem zweiten und dritten nur jeweils um 10<sup>2</sup>. Dies läßt sich keineswegs mit einem Sättigungseffekt<sup>26)</sup> erklären, wodurch mit wachsender Zahl bereits vorhandener Cyclopropanringe der „Bedarf“ des Brückenkopfcarbeniumions nach weiterer Stabilisierung kleiner würde. Denn dann dürfte die Zunahme der Solvolysengeschwindigkeit von **5b** nach **6b** nicht mehr ebenso groß sein wie beim Übergang von **2b** nach **5b**. Die deutliche Differenz zwischen den Geschwindigkeitskonstanten des Dihydro-*exo,exo*- **4b** und Dihydro-*endo,exo*-bishomobarrelenylchlorids **5b** überrascht besonders, weil nach den <sup>1</sup>H-chemischen Verschiebungen der Brückenkopfprotonen in **4a** und **5a** –  $\tau = 7.75$  für beide Kohlenwasserstoffe – die chemische Umgebung der Brückenköpfe gleich sein müßte.

Beide Befunde lassen sich nur deuten unter der Annahme, daß die Gerüstgeometrien der Übergangszustände bei der Solvolyse der Chloride **2b**–**6b** verschieden stark von derjenigen der Ausgangszustände abweichen. So müssen z. B. bei den beiden Isomeren **4b** und **5b** aus annähernd energiegleichen Grundzuständen verschieden stabilisierte Carbeniumionen entstehen, wobei dasjenige aus **5b** um ca. 3 kcal/mol energieärmer ist als das aus **4b**. Auf welche Weise das *endo,exo*-Kation **5f** gegenüber dem *exo,exo*-Kation **4f** zusätzlich stabilisiert sein kann, wird an Molekülmodellen deutlich: Nur das Gerüst des *endo,exo*-Isomeren **5f** kann sich so verdrillen, daß die Überlappung beider Dreiring-Walsh-Orbitale<sup>27)</sup> mit dem leeren p-Orbital am Brückenkopf zunimmt und daraus eine erhöhte Stabilisierung des Kations resultiert. Dabei verdrillen sich alle drei C<sub>2</sub>-Brücken des Grundgerüsts im gleichen Sinne und zwar so, daß die Spitzen der Dreiringe mehr zur Seite des C<sup>⊕</sup>-Atoms weisen (s. Abb. 1).

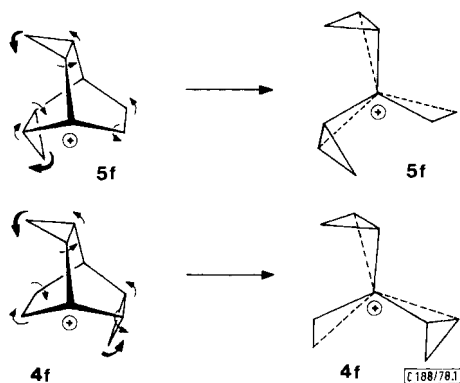


Abb. 1. Mögliche Verdrillung der Brückenkopfcareniumionen der isomeren Dihydrobishomobarrelene

Werden jedoch beim *exo,exo*-Kation **4f** alle Brücken im gleichen Sinne verdrillt – das Bicyclo[2.2.2]octangerüst erlaubt keine Verdrillung der Brücken gegeneinander – so wendet ein Dreiring seine Spitze in Richtung des C<sup>⊕</sup>-Atoms, während sich die Spitze des anderen davon abwendet. Dabei resultiert eine verstärkte Stabilisierung durch den ersten Dreiring, jedoch eine abgeschwächte durch den zweiten. Energiegewinn und Energieverlust dürften sich in erster Näherung kompensieren, deshalb ist für **4f** gar keine Verdrillung zu erwarten.

Die *exo,exo*-Verbindung **4b** ist demnach ein Modell, bei dem die Gerüstgeometrie des intermediären Carbeniums derjenigen des Edukts am stärksten ähnelt. Die Stabilisierung des Bicyclo[2.2.2]octyl-Kations durch *einen*  $\alpha$ -anellierten Dreiring beträgt also 2.85 kcal/mol, entsprechend der Hälfte des Wertes für **4b**, wenn keine zusätzliche Verdrillung eintreten kann. Das entspricht einer Erhöhung der Solvolysesgeschwindigkeit pro Dreiring jeweils um den Faktor  $1.3 \cdot 10^2$ . Mit Hilfe dieses Wertes kann man die beobachteten Gesamteffekte für **2b**, **5b** und **6b** zerlegen in einen Anteil  $k_N$  bzw.  $\Delta\Delta G_N^\ddagger$ , der ohne Gerüstverdrillung auftreten würde und einen zweiten  $k_{1w}$  bzw.  $\Delta\Delta G_{1w}^\ddagger$ , der auf die zusätzliche Stabilisierung durch Gerüstverdrillung zurückzuführen ist (s. Tab. 6).

Tab. 6. Relative Stabilisierung cyclopropan-anellierter 1-Bicyclo[2.2.2]octyl-Kationen. Vergleich der Anteile ohne Gerüstverdrillung ( $k_N$ ,  $\Delta\Delta G_N^\ddagger$ ) und der zusätzlichen Stabilisierung durch Gerüstverdrillung ( $k_{tw}$ ,  $\Delta\Delta G_{tw}^\ddagger$ ).  $\Delta\Delta G^\ddagger$  jeweils in kcal/mol

Verbindung (Zahl der Dreiringe <i>n</i> )	$k_{rel}$ ( $\Delta\Delta G^\ddagger$ )	$k_N$ ( $\Delta\Delta G_N^\ddagger$ )	$k_{tw}$ ( $\Delta\Delta G_{tw}^\ddagger$ )	$\sqrt[n]{k_{tw}}$ ( $\Delta\Delta G_{tw}^\ddagger/n$ )
<b>1b</b> (0)	1.0	—	—	—
<b>2b</b> (1)	$2.9 \cdot 10^4$ (-6.1)	$1.3 \cdot 10^2$ (-2.85)	$2.3 \cdot 10^2$ (-3.25)	$2.3 \cdot 10^2$ (-3.25)
<b>3b</b> (2)	$3.1 \cdot 10^2$ (-3.4)	$3.1 \cdot 10^2$ (-3.4)	0 (0)	0 (0)
<b>4b</b> (2)	$1.6 \cdot 10^4$ (-5.7)	$1.6 \cdot 10^4$ (-5.7)	0 (0)	0 (0)
<b>5b</b> (2)	$2.8 \cdot 10^6$ (-8.8)	$1.6 \cdot 10^4$ (-5.7)	$1.8 \cdot 10^2$ (-3.1)	$1.3 \cdot 10$ (-1.55)
<b>6b</b> (3)	$2.8 \cdot 10^8$ (-11.5)	$2.0 \cdot 10^6$ (-8.55)	$1.4 \cdot 10^2$ (-2.95)	5.2 (-1.0)

Diese Auswertung zeigt, daß die Verdrillung der Brückenkopf-kationen mit zunehmender Zahl von Dreiringen immer geringer wird, denn die zusätzliche Stabilisierung durch Twisten des Moleküls nimmt von 3.2 kcal/mol bei **2b** über 1.5 kcal/mol je Dreiring bei **5b** auf 1.0 kcal/mol je Dreiring bei **6b** ab (s. Tab. 6, letzte Spalte). Das ist einleuchtend, da die C<sub>2</sub>-Brücken im Bicyclo[2.2.2]octangerüst nach Anellierung von starren Dreiringen einer Verdrillung erhöhten Widerstand entgegensetzen dürften. Insgesamt ergibt sich die Molekülverdrillung als Kompromiß zwischen Stabilisierung durch bessere Überlappung zwischen Dreiringorbitalen und leerem p-Orbital sowie Destabilisierung durch ansteigende Gesamtspannungsenergie.

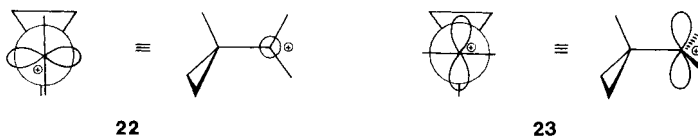
Demnach ist das Tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]nonylssystem, für dessen Brückenkopftosylat bereits früher Solvolysengeschwindigkeiten bestimmt wurden<sup>28)</sup>, von allen hier untersuchten am wenigsten geeignet, um aus der Struktur des Grundzustandes eine quantitative Beziehung zwischen Konformation und Stabilität eines Cyclopropylcarbinylkations ableiten zu können.

Die nach der Elektronenbeugungsmethode bestimmten Strukturparameter des Trishomobarrelens **6a**<sup>21)</sup> lassen sich auch nicht ohne weiteres auf die bei der Solvolyse von **6b** auftretende Carbeniumion-Zwischenstufe übertragen, jedoch sollten sie relativ gut auf ein hypothetisches unverdrilltes Trishomobarrelenyl-Kation anwendbar sein. Den darin für die Stabilität des Cyclopropylcarbinylkations maßgeblichen Torsionswinkel  $\varphi$  zwischen den Achsen des Brückenkopf- und des Dreiringorbitals am benachbarten C-Atom erhielt man durch eine Modellrechnung mit Hilfe eines Computer-Programms<sup>29)</sup> unter Verwendung der Strukturparameter für **6a**. Die Achse des dem Brückenkopf benachbarten Teils des Dreiring-e<sub>A</sub>-Orbitals<sup>27)</sup> wurde dabei durch zwei Hilfspunkte im Raum so festgelegt, daß sie senkrecht zur Winkelhalbierenden des Dreiring-Bindungswinkels an diesem C-Atom (C-3/C-2/C-4 in **6**) und in der Dreiringebene (Ebene C-2/C-3/C-4) angeordnet ist. Der gesuchte Winkel  $\varphi$  ergibt sich als Torsionswinkel zwischen dieser Hilfslinie und der Molekülachse (C-1/C-5 in **6**) zu  $\varphi = 52.7^\circ$ <sup>30)</sup>.

$$E_{\varphi} = E_0 \cdot \cos^2 \varphi \quad (\text{I})$$

$$E_0 = E_{\varphi} / \cos^2 \varphi \quad (\text{II})$$

Unter der Annahme, daß die für die Wechselwirkung zwischen zwei  $\pi$ -Elektronensystemen näherungsweise geltende Beziehung (I) zwischen der Konjugationsenergie  $E$  und dem Torsionswinkel  $\varphi$  auch für die Wechselwirkung zwischen einem Cyclopropyl- $e_A$ -Orbital<sup>27)</sup> und einem p-Orbital gilt, kann man aus dem berechneten  $\varphi$  für **6** auf die maximale Stabilisierungsenergie  $E_0$  eines Cyclopropylcarbinylkations mit dem Torsionswinkel  $\varphi = 0^\circ$  extrapolieren (Gl. (II)). Die Konjugationsenergie  $E_{52.7}$  ergibt sich aus der Stabilisierungsenergie des hypothetischen unverdrillten Kations aus **6** ( $\Delta\Delta G_N^\ddagger = -8.55$  kcal/mol) und dem torsionswinkelunabhängigen  $-I$ -Effekt der drei Dreiringe von je 3.1 kcal/mol<sup>15)</sup>, der den reinen Konjugationseffekt in jeder beliebigen Konformation überlagert. Daraus errechnet sich für das Kation aus **6** eine Gesamtkonjugationsenergie von  $8.55 + 3 \cdot 3.1 = 17.85$  kcal/mol, pro Dreiring also  $E_{52.7} = 5.95$  kcal/mol. Nach Gl. (II) resultiert dann bei  $\varphi = 0^\circ$  für  $E_0 = 16.2$  kcal/mol. Diese maximale Stabilisierungsenergie durch den Konjugationseffekt der Cyclopropylgruppe entspricht der Energiedifferenz zwischen der „bisektierten“ **22** und „senkrechten“ Konformation **23**<sup>1b, 15)</sup> des Cyclopropylcarbinylkations. Der hier durch Extrapolation aus der Stabilisierungsenergie eines konformativ festgelegten Systems ermittelte Wert stimmt überraschend gut mit den bekannten Werten überein, die zwischen 13.7 bzw. 14.6 aus experimentellen Bestimmungen<sup>15, 31)</sup> und 17.5 bzw. 20.0 kcal/mol aus Rechnungen<sup>32)</sup> schwanken.



Die experimentell gefundene Stabilisierung des Trishomobarrelenylkations ist wegen der Verdrillung des Gerüsts um rd. 3 kcal/mol größer als die für diese Abschätzung verwendete des hypothetischen unverdrillten Kations. Mit Hilfe des Wertes für  $E_0$  lassen sich nun nach Gl. (I) aus den experimentellen  $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werten (s. Tab. 5, 6) die effektiven Torsionswinkel  $\varphi$  zwischen Walsh- $e_A$ - und p-Orbitalachse für die Kation-Zwischenstufen aus **2b** – **6b** errechnen (s. Tab. 7). Unter der Annahme, daß die Geometrie des unverdrillten Gerüsts für alle diese Systeme in erster Näherung gleich ist, entspricht die Differenz zwischen dem Wert  $\varphi = 52.7^\circ$  und dem effektiven Wert der Änderung des Torsionswinkels ( $\Delta\varphi_{tw}$  in Tab. 7) durch die Verdrillung des jeweiligen Gerüsts in der Kation-Zwischenstufe der Solvolysereaktion. Der Vergleich dieser Größen zeigt, daß mit zunehmender Zahl von anellierten Dreiringen am Bicyclo[2.2.2]octangerüst die Möglichkeit zur zusätzlichen Stabilisierung durch Verdrillung geringer wird ( $\Delta\varphi_{tw} = 11.6^\circ$  für **2** und  $\Delta\varphi_{tw} = 3.6^\circ$  für **6**). Dementsprechend sinkt der prozentuale Anteil der maximal möglichen Stabilisierung, der in dem jeweiligen System wirksam wird, von 56.8% in **2b** auf 42.8% in **6b** (s. Tab. 7, letzte Spalte).

Bei all diesen Betrachtungen fällt das 1-Chlorsnoutan **3b** aus der Reihe (s. Tab. 5, 6, 7). Zwar kann das entsprechende Kation aus den gleichen Gründen wie **4f** keine zusätzliche Stabilisierung durch Verdrillung des Gerüsts gewinnen, doch ist die beobachtete Ge-

Tab. 7. Effektive Interorbitalwinkel  $\varphi_{\text{eff}}$  und wirksamer Anteil der maximalen Stabilisierung  $(-\Delta\Delta G^\ddagger/n + 3.1)/E_0$  in % für cyclopropan-anellierte 1-Bicyclo[2.2.2]octyl-Kationen

Verbindung	$\Delta\Delta G^\ddagger/n - 3.1$ [kcal/mol] <sup>a)</sup>	$\varphi_{\text{eff}}$	$\Delta\varphi_{\text{tw}}$	$\frac{-\Delta\Delta G^\ddagger/n + 3.1}{E_0} \cdot 100$
<b>2b</b>	-9.20	41.1°	11.6°	56.8%
<b>3b</b>	-4.80	57.0°	0°	29.6%
<b>4b</b>	-5.95	52.7°	0°	36.7%
<b>5b</b>	-7.50	47.1°	5.6°	46.3%
<b>6b</b>	-6.93	49.1°	3.6°	42.8%

a) Experimentelle Stabilisierungsenergie je Dreiring nach Tab. 6, 2. Spalte zuzüglich -I-Effekt des Dreirings ( $\Delta\Delta G^\ddagger_{-I} = 3.1$  kcal/mol)<sup>15)</sup>.

samtstabilisierung noch geringer als bei **4f**. Daraus ist zu schließen, daß die Gerüstgeometrie dieses Systems grundsätzlich anders ist als die von **4f** und der hypothetischen unverdrillten Kationen aus **2b**, **5b** und **6b**. Die Auswertung nach der oben angegebenen Methode ergibt für das Kation aus **3b** einen effektiven Interorbitalwinkel  $\varphi = 57^\circ$ , der deutlich größer ist als der in **4b** mit  $52.7^\circ$ , d. h. durch die C-4/C-5-Brücke in **3b** ist der Abstand zwischen den beiden *endo*-ständigen Dreiringen geringer als in einem nicht überbrückten System. Der dadurch resultierende, für die Überlappung zwischen den Dreiring- und dem Brückenkopf-Orbital ungünstigere Winkel kann jedoch nicht der einzige Grund für die verminderte Stabilisierung dieses Kations sein, denn eine Modellrechnung<sup>29)</sup> für die Geometrie von **3** unter weitgehender Verwendung der Strukturparameter von **6a** und der Annahme einer C-4/C-5-Bindungslänge von  $1.487 \text{ \AA}$ <sup>33)</sup> ergab einen Winkel  $\varphi = 55.3^\circ$ . Danach würde ein Wert von  $57^\circ$  eine ungewöhnlich kurze C-4/C-5-Bindung voraussetzen. Deshalb muß die verminderte Reaktivität von **3b** zum Teil auch darauf zurückgeführt werden, daß der C-2/C-1/C-6-Bindungswinkel am Brückenkopf durch die C-4/C-5-Brücke gegenüber den entsprechenden Winkeln in **4b** und **5b** verkleinert und damit die Hybridisierung des Brückenkopf-C-Atoms geändert ist. Dies steht jedoch nicht im Einklang mit der für **3a** beobachteten <sup>13</sup>C,H-Kopplungskonstanten<sup>22)</sup>. Inwieweit diese und inwieweit die oben diskutierte Änderung des Interorbitalwinkels  $\varphi$  für die beobachtete Reaktivität von **3b** maßgebend sind, läßt sich aus den vorliegenden Daten jedoch nicht ableiten.

### Erzeugung „freier“ Brückenkopf-Carbeniumionen aus **2b** – **6b**<sup>34)</sup>

Die anhand der erhöhten Solvolysereaktivität der Chloride **2b** – **6b** nachgewiesene Stabilisierung der intermediären Brückenkopfkationen **2f** – **6f** durch die  $\alpha$ -anellierte Cyclopropanringe legte es nahe, die Darstellung der „freien“ Carbeniumionen nach der Methode von Olah et al.<sup>35)</sup> zu versuchen.

Dazu wurden die Chloride **2b** – **6b** in Sulfurylchloridfluorid bei  $-78$  bis  $-100^\circ\text{C}$  mit Antimonpentafluorid umgesetzt. Mit Ausnahme von **3b** resultierte in allen Fällen eine klare, schwach gelb gefärbte Lösung, in der <sup>1</sup>H- bzw. <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch die jeweils entsprechende kationische Spezies mit unumgelagertem Kohlenstoffgerüst nachgewiesen wurde (s. Tab. 3 und 8). Die analoge Umsetzung des 1-Chlorsnoutans **3b** führte in mehreren Versuchen immer zu spontaner Polymerisation des Substrats.

Für die Konstitutionen der Brückenkopfkationen **2f**, **5f**, **6f** sprechen auch die Abfangreaktionen mit Methanol/Natriummethanolat, die mit Ausbeuten von 50, 25 und 77% zu den Brückenkopfmethylethern **2g**, **5g**, **6g** ( $^1\text{H-NMR}$  s. Tab. 3) führten. Entsprechend lieferte **4f** beim Abfang mit Ethanol/Natriummethanolat den Brückenkopfethylether **4d** (20% Ausbeute). Um sicherzustellen, daß die Ether nicht durch Solvolyse der unumgesetzten Chloride entstanden, wurde außerdem die Lösung von **6f** zunächst mit Kohlenmonoxid und anschließend mit Natriummethanolat in Methanol umgesetzt. Dabei erhielt man mit mehr als 75% Gesamtausbeute ein Gemisch von **6g** (24%) und dem Methylester der Brückenkopfcarbonsäure, der nach Verseifung als Carbonsäure **6h** (53%) isoliert wurde.

Die thermische Stabilität der verschiedenen Kationen ist sehr unterschiedlich. Während von **6f** Spektren noch bei Temperaturen bis zu  $-10^\circ\text{C}$  beobachtet werden konnten, polymerisiert **2f** bereits bei  $-40^\circ\text{C}$ , **5f** bei  $-20^\circ\text{C}$  und **4f** sogar schon bei  $-60^\circ\text{C}$ .

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **2f** und **5f** (s. Tab. 3) ließen sich nicht eindeutig zuordnen, da sie wegen der großen Zahl chemisch nicht äquivalenter Protonen an diesen unsymmetrischen Gerüsten stark überlappen. Für die Kationen **4f** und **6f** mit höherer Symmetrie ist dagegen eine sichere Zuordnung möglich. So zeigt das Spektrum von **6f** fünf Signale, die alle gegenüber den entsprechenden für das neutrale **6b** nach tiefem Feld verschoben sind; das Intensitätsverhältnis von 1:3:3:3:3 (s. Tab. 3) entspricht der Zahl jeweils äquivalenter Protonen an diesem Gerüst. Bei **4f** und **6f** fällt auf, daß die zum Carbeniumzentrum  $\beta$ -ständigen Cyclopropylmethinprotonen wesentlich stärker abgeschirmt sind als die  $\alpha$ -ständigen.

Die Zuordnung der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale (s. Tab. 8) gelang für alle untersuchten Kationen mit Hilfe „off-resonance“ entkoppelter Spektren. Das in allen Spektren auftretende Signal um 300 ppm gehört jeweils zu einem quartären Kohlenstoffatom und muß wegen seiner Lage bei extrem niedrigem Feld dem positiv geladenen C-Atom zugeordnet werden. Es ist bemerkenswert, daß in allen Fällen die zum Carbeniumzentrum  $\beta$ -ständigen tertiären Cyclopropyl-Kohlenstoffatome stärker zu niedrigem Feld verschoben sind (70 bis 115 ppm) als die  $\alpha$ -ständigen (46–67 ppm). Dieser Effekt ist charakteristisch für Alkyl-<sup>36</sup> und Cyclopropylcarbinyl-Kationen<sup>37</sup>.

Obwohl die Korrelation von  $^{13}\text{C}$ -chemischer Verschiebung und Ladungsdichte<sup>38</sup> nicht unumstritten ist<sup>39</sup>, kann eine Diskussion auf dieser Basis doch dazu dienen, qualitative Anhaltspunkte über die Ladungsverteilung in den Kationen **2f**, **4f**, **5f** und **6f** zu gewinnen. So deutet die chemische Verschiebung der positiv geladenen Brückenkopf-C-Atome (rd. 300 ppm) darauf hin, daß die positive Ladung in diesen Positionen geringer ist als diejenige am Zentralatom des *tert*-Butylkations mit  $\delta_{13\text{C}} = 330\text{ ppm}$ <sup>40</sup>. In **2f** und **4f–6f** ist die positive Ladung zum Teil in die anellierte Cyclopropanringe delokalisiert, wie aus den  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen entsprechender C-Atome zu schließen ist. Jedoch muß bei einem Vergleich der Werte für die Kationen **2f** und **4f–6f** der Einfluß der unterschiedlichen chemischen Umgebung der Kohlenstoffatome in den verschiedenen Systemen berücksichtigt werden. Das kann weitgehend dadurch geschehen, daß man die Differenzwerte  $\Delta\delta$  der chemischen Verschiebungen für entsprechende Positionen in den Kationen und den jeweiligen Kohlenwasserstoffen verwendet. Ein Vergleich dieser Werte zeigt (s. Tab. 8), daß mit steigender Zahl anellierter Cyclopropanringe die Delokalisierung der positiven Ladung zunimmt, genau entsprechend der beobachteten Steigerung bei den

Tab. 8.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Kohlenwasserstoffe, der Brückenkopfchloride und der freien Carbeniumionen der Systeme 2, 4, 5 und 6. Chemische Verschiebungen  $\delta$  in ppm relativ zu TMS

Verbindung	Position										Lit.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
<b>2a<sup>a)</sup></b>	24.2	13.8	2.8	13.8	24.2	24.4	24.4	26.3	26.3	26.3	22)
<b>2b<sup>a)</sup></b>	69.4	21.6	3.6	17.7	23.7	25.1	34.8	37.0	30.4	30.4	diese Arbeit
<b>2f<sup>b)</sup></b>	306.6	67.4	26.9	101.6	36.1	40.9	51.3	87.8	49.7	49.7	diese Arbeit
$\Delta\delta_2 = \delta 2f - \delta 2a$	282.4	53.6	24.1	87.8	11.9	16.5	26.9	61.5	23.4	23.4	diese Arbeit
<b>4a<sup>a)</sup></b>	1	2 (8)	3 (7)	4 (6)	5	9	10				22)
<b>4b<sup>a)</sup></b>	24.8	18.3	8.3	18.3	24.8	22.3	22.3				diese Arbeit
<b>4f<sup>b)</sup></b>	69.1	26.6	8.8	23.9	24.6	33.2	21.7				diese Arbeit
$\Delta\delta_4 = \delta 4f - \delta 4a$	306.1	55.6	26.0	115.6	37.1	39.4	38.7				diese Arbeit
<b>5a<sup>a)</sup></b>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
<b>5b<sup>a)</sup></b>	23.9	12.1	0.4	12.1	23.9	11.1	2.4	11.1	24.6	24.6	22)
<b>5f<sup>b)</sup></b>	70.1	20.7	1.2	17.8	23.9	13.6	3.0	19.9	35.8	27.2	diese Arbeit
$\Delta\delta_5 = \delta 5f - \delta 5a$	300.7	56.3	17.0	108.0	37.1	71.8	21.6	48.2	67.5	45.3	diese Arbeit
<b>6a<sup>a)</sup></b>	1	2 (8, 9)	3 (7, 10)	4 (6, 11)	5						22)
<b>6b<sup>a)</sup></b>	22.2	9.5	0.7	9.5	22.2						diese Arbeit
<b>6f<sup>b)</sup></b>	69.9	19.1	1.4	13.7	21.8						diese Arbeit
$\Delta\delta_6 = \delta 6f - \delta 6a$	287.7	45.7	14.7	80.5	35.8						diese Arbeit
	265.5	36.2	14.0	71.0	13.6						diese Arbeit

<sup>a)</sup> In  $\text{CDCl}_3$ , TMS als interner Standard.

<sup>b)</sup> In  $\text{SO}_2\text{-ClF}$ ,  $\text{CS}_2$ -Kapillare als externer Standard [193.7 ppm von TMS nach G. C. Levy und J. P. Cargiolo, *J. Magn. Reson.* **6**, 143 (1973)].



Solvolysegeschwindigkeiten der Brückenkopfchloride. So ergibt das Kation **6f** mit 265.5 ppm den geringsten  $\Delta\delta_{C-1}$ -Wert für das positiv geladene Brückenkopf-C-Atom, während das Chlorid **6b** die höchste Solvolysegeschwindigkeit zeigt. **2f** dagegen weist mit 282.4 ppm den größten  $\Delta\delta_{C-1}$ -Wert auf, von allen Chloriden solvolysiert **2b** am langsamsten. Auch die  $\Delta\delta_{C-1}$ -Werte für **4f** bzw. **5f** von 281.3 und 276.8 ppm passen zu den Solvolysegeschwindigkeiten der Chloride **4b** und **5b** (s. Tab. 5).

Der größte Teil der positiven Ladung wird offenbar jeweils von den zum kationischen Zentrum  $\beta$ -ständigen tertiären Cyclopropylkohlenstoffen aufgenommen, bei den verschiedenen Kationen jedoch in unterschiedlichem Maße. So ist  $\Delta\delta_{C-4}$  für **2f** mit 87.8 ppm deutlich kleiner als  $\Delta\delta_{C-4(6)}$  in **4f** und  $\Delta\delta_{C-4}$  in **5f** mit 97.3 ppm bzw. 95.9 ppm, jedoch erheblich größer als  $\Delta\delta_{C-4(6,11)}$  in **6f** mit 71.0 ppm. Die Tatsache, daß  $\Delta\delta_{C-4}$  und  $\Delta\delta_{C-6}$  in **5f** sehr unterschiedliche Werte zeigen, kann nur damit erklärt werden, daß die chemische Umgebung entsprechender C-Atome im Kohlenwasserstoff und im Kation nicht gleich bleibt. Dies ist beispielsweise dann gegeben, wenn das Gerüst des Kations **5f** gegenüber dem des Kohlenwasserstoffes **5a** zusätzlich verdrillt ist, wie oben bereits aus der Interpretation der Solvolysedaten der Chloride geschlossen wurde. Der gleiche Effekt ist offenbar dafür verantwortlich, daß  $\Delta\delta_{C-6}$  und  $\Delta\delta_{C-9}$  sowie  $\Delta\delta_{C-7}$  und  $\Delta\delta_{C-8}$  in **2f** so unterschiedliche Werte ergeben.

Für die nicht-cyclopropylischen Ethylenbrücken von **2f**, **4f** und **5f** sind – wie bei Alkylcarbeniumionen üblich<sup>41)</sup> – die  $\Delta\delta$ -Werte der zum kationischen Zentrum  $\alpha$ -ständigen C-Atome größer als die der  $\beta$ -ständigen. Es überrascht, daß die  $\beta$ -ständigen sekundären Cyclopropyl-C-Atome offenbar auch relativ wenig positive Ladung aufnehmen. Das gleiche gilt für die den Kationzentren gegenüberliegenden Brückenköpfe. Immerhin zeigen die von 11.9 ppm für  $\Delta\delta_{C-5}$  in **2f** über 12.3 und 13.2 ppm in **4f** bzw. **5f** auf 13.6 ppm in **6f** ansteigenden Werte, daß mit zunehmender Zahl von cyclopropylischen Brücken die Delokalisierung auf den gegenüberliegenden Brückenkopf etwas größer wird. Dies entspricht der auch aus Solvolysegeschwindigkeitsmessungen an 5-substituierten 1-Chlortrihomobarrelenen gewonnenen Erkenntnis, daß eine Cyclopropangruppe am Bicyclo[2.2.2]octylgerüst einen  $\sigma$ -induktiven Effekt besser weiterzuleiten vermag als eine normale  $\sigma$ -C–C-Bindung<sup>42)</sup>.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Projekte Me 405/5/6/8), vom *Fonds der Chemischen Industrie* und durch Sachspenden der Firmen *Deutsche-Shell-Chemie GmbH* und *Hoechst AG* gefördert. Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Lüttke für die Unterstützung durch Institutsmittel und der *Hermann-Schlösser-Stiftung* für die Gewährung eines Promotionsstipendiums an C. W.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A 60, EM 360, HA 100 und XL 100 (bezogen auf  $\tau = 10$  für Tetramethylsilan). <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Varian XL 100 (chem. Versch. in  $\delta$  relativ zu Tetramethylsilan). IR-Spektren: hochauflösendes Gitterspektrometer Perkin-Elmer Modell 125. Massenspektren: CH-4, CH-7 und SM-1, MAT 711 (Hochauflösung) der Firma Varian-MAT. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Schmelzpunktmikroskop der Firma Reichert, Wien, bestimmt; die Werte sind unkorrigiert.

Für analytische Trennungen wurde der Gaschromatograph L 402 der Firma Siemens (Trägergas Stickstoff) mit Säulen des Durchmessers 1/8", für präparative Trennungen die Gaschromato-

graphen 90 P bzw. 920 (Trägergas Wasserstoff) der Firma Varian mit 3/8"-Säulen verwendet. Weitere Angaben bei den jeweiligen Versuchsbeschreibungen.

*Tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]non-6-en-8,9-dicarbonsäure-dimethylester*: Das rohe Addukt<sup>4)</sup> aus 70.7 g (0.77 mol) Cycloheptatrien und 58.0 g (0.59 mol) Maleinsäureanhydrid wurde mit 190 ml Methanol, 4 ml konz. Schwefelsäure und 240 ml Tetrachlorkohlenstoff 14 h unter Rückfluß gekocht. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde mit Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Tetrachlorkohlenstoffs am Rotationsverdampfer erhielt man den Dimethylester durch Destillation des Rückstandes im Ölpumpenvakuum. Sdp. 108°C/0.2 Torr, Ausb. 113.6 g (81%, bez. auf Maleinsäureanhydrid), Schmp. 70°C (Lit.<sup>4)</sup> 70°C).

*Tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]non-6-en-8,9-dicarbonsäure*: Eine Lösung von 113.0 g (0.48 mol) des Dimethylesters und 112 g (2 mol) Kaliumhydroxid in 560 ml Methanol wurde unter Stickstoff 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen verdünnte man mit 500 ml Wasser, wusch mit 100 ml Ether und zog das Methanol am Rotationsverdampfer weitgehend ab. Die wäßrige Lösung wurde dann unter Rühren in 1.51 N HCl gegossen und die ausgefallene Dicarbonsäure abfiltriert. Ausb. 86.2 g (93%), Schmp. 172°C (Lit.<sup>4)</sup> 173°C).

*exo-Tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]nonan-6,7-dicarbonsäure*: In einer Schüttelapparatur hydrierte man bei Raumtemp. 86.0 g (0.41 mol) der Tricyclononendicarbonsäure in vier Ansätzen zu rd. 21.5 g in jeweils 150 ml Methanol unter Zusatz von 0.7 g Palladium/Aktivkohle (5proz). Bei der Reaktion wurden 10% mehr Wasserstoff verbraucht als berechnet. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Filtrat so weit eingeeengt, daß der größte Teil der Dicarbonsäure ausfiel. Durch Eindampfen der Mutterlauge und Umkristallisieren aus Wasser konnte weiteres Produkt erhalten werden. Ausb. 82.6 g (96%), Schmp. 222°C (Lit.<sup>4)</sup> 222°C).

*Tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]nonan (2a)*: Zu einer Lösung von 82.0 g (0.39 mol) *exo*-Tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]nonan-6,7-dicarbonsäure und 90.0 g (1.15 mol) wasserfreiem Pyridin in 420 ml wasserfreiem Acetonitril gab man unter Rühren 220.0 g (0.44 mol) 90proz. Bleitetraacetat, erwärmte langsam auf 55°C und hielt 7 h bei dieser Temperatur. Während der Reaktion wurde ein schwacher Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Nach dem Abkühlen säuerte man unter Rühren mit 21.5proz. Salpetersäure an, extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 100 ml n-Pentan und trocknete die vereinigten Pentanphasen über Natriumsulfat. Der größte Teil des Pentans wurde bis zu 70°C Badtemp. abdestilliert. Der ölige Rückstand konnte ohne Reinigung weiter verwendet werden, da er nach gaschromatographischer Analyse außer Lösungsmittel nur das *exo*-Tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]non-6-en enthielt. Er wurde mit 150 ml Methanol versetzt und an 0.7 g Palladium/Aktivkohle (5proz.) bis zur theoretisch möglichen Wasserstoffaufnahme hydriert. Man verdünnte mit 100 ml Wasser, extrahierte die Lösung dreimal mit je 100 ml n-Pentan und trocknete die vereinigten Pentanphasen über Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man aus dem Rückstand durch Sublimation 15.3 g (32%) reines **2a**, Schmp. 124°C (Lit.<sup>4,3)</sup> 126°C).

*2,3-Bis(dimethylaminomethyl)bicyclo[2.2.2]octan (12)*: 90 g (0.4 mol) 5,6-Bis(dimethylaminomethyl)bicyclo[2.2.2]oct-2-en (**11**)<sup>5)</sup> wurden in 200 ml Methanol an Palladium/Aktivkohle hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators zog man das Methanol am Rotationsverdampfer ab und destillierte den Rückstand im Wasserstrahlvak. Ausb. 86 g (95%) **12**, Sdp. 142°C/15 Torr.

*Quartäres Ammoniumiodid aus 12*: Zu einer Lösung von 86.0 g (0.38 mol) **12** in 250 ml wasserfreiem Ether wurde unter Rühren bei Raumtemp. eine Lösung von 115.0 g (0.8 mol) Methyljodid in 350 ml wasserfreiem Ether getropft. Anschließend kochte man noch 1 h unter Rückfluß. Der abfiltrierte Niederschlag des quartären Ammoniumiodids wurde im Exsikkator bei 20°C/15 Torr vom Lösungsmittel befreit, Ausb. 176 g (92%).

**2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.2]octan (13):** Eine 50 × 3 cm Chromatographiesäule wurde mit 400 g Ionenaustauscherharz Dowex 1-X8 (Chloridform) gefüllt. Das Austauscherharz überführte man durch Behandeln mit 8 l 2 N NaOH in die Hydroxidform und wusch anschließend mit Wasser alkalifrei. Eine Lösung von 176 g des quartären Ammoniumiodids aus **12** in 1.4 l Wasser wurde über die Säule gegeben und mit 1.8 l Wasser nachgewaschen. Die vereinigten wäßrigen Lösungen dampfte man bei 45°C Badtemp. im Wasserstrahlvak. am Rotationsverdampfer bis auf ca. 350 ml ein.

Die Lösung der quartären Ammoniumbase wurde unter Stickstoff bei 5 Torr in einen auf 120°C geheizten Kolben getropft. Um die Polymerisation des Produktes einzuschränken, wurde erst dann ein neuer Tropfen in den Pyrolysekolben gegeben, wenn der vorhergehende vollständig reagiert hatte. Die Pyrolyseprodukte, die man in einer mit Eis/Kochsalz und zwei mit Stickstoff gekühlten Kühlfallen auffing, wurden in 500 ml Wasser und 300 ml n-Pentan aufgenommen. Die wäßrige Phase extrahierte man zweimal mit je 100 ml Pentan, wusch die vereinigten Extrakte mit verd. Salzsäure sowie Natriumhydrogencarbonatlösung und trocknete sie über Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man das Produkt durch Destillation im Ölpumpenvak. Ausb. 27.4 g (59%) **13**, Sdp. 50°C/6 Torr.

<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): τ = 8.27 (m, 8 H); 7.59 (m, 2 Brückenkopfprotonen); 5.22 (s, 2 H); 4.70 (s, 2 H).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 89.48 H 10.57

**Dispiro[cyclopropan-1,2'-bicyclo[2.2.2]octan-3',1''-cyclopropan] (10a):** In einen 500-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Magnetrührer und Rückflußkühler mit Calciumchlorid-Trockenrohr wurden 83.14 g (0.67 mol) Diethylzink unter sorgfältigem Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß in Stickstoffatmosphäre eingewogen. Dazu tropfte man unter Rühren und einem leichten Überdruck an Stickstoff bei 60°C eine Lösung von 27.0 g (0.2 mol) **13** und 180.0 g (0.67 mol) Diiodmethan in 100 ml wasserfreiem Ether. Danach gab man noch einmal 90.0 g (0.34 mol) Diiodmethan zu. Die erkaltete Lösung versetzte man vorsichtig unter Eiskühlung mit 200 ml 1proz. Salzsäure, trennte die Etherphase ab und extrahierte die wäßrige Schicht noch dreimal mit je 100 ml Ether. Die vereinigten Etherphasen wurden zweimal mit je 100 ml Wasser und verdünnter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Ethers über eine 30-cm-Füllkörperkolonne wurden aus dem Rückstand bei 15 Torr alle Produkte bis zu 80°C Ölbadtemp. abdestilliert. Der Rückstand enthielt nach gaschromatographischer Analyse neben Resten leichtflüchtiger Verbindungen nur noch **10a**, das durch Sublimation rein erhalten werden konnte. Ausb. 23.8 g (74%), Schmp. 114°C (zugeschmolzenes Rohr).

<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): τ = 9.86 (s, 8 H); 9.26 (m, 2 Brückenkopfprotonen); 8.30 (m, 8 H).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub> (162.3) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.84 H 11.25

**Pentacyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>5,7</sup>]decan (Snoutan, 3a):** 1.0 g Snouten 7<sup>3)</sup> wurde, wie oben bei **2a** beschrieben, hydriert. Ausb. 0.96 g (95%) **3a**, Schmp. 80–83°C (zugeschmolzenes Rohr). NMR s. Tab. 3.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub> (132.2) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 90.78 H 9.22

**Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Photochlorierung der Kohlenwasserstoffe 1a–6a:** Eine Lösung von 10 mmol des Kohlenwasserstoffs und 9.8 mmol *tert*-Butylhypochlorit in 80 ml Trichlorfluormethan (Frigen 11) wurde bei –40°C unter Durchleiten von Stickstoff 1.5 h bestrahlt (Pyrex-Filter, 450-Watt-Hg-Mitteldruckbrenner, Hanovia Typ 679 A 36). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels trennte man das Reaktionsgemisch präparativ gaschromatographisch auf.

**Photochlorierung der Kohlenwasserstoffe 1a–5a mit quantitativer Produktanalyse:** Je 5 mmol der Kohlenwasserstoffe wurden mit 4.5 mmol *tert*-Butylhypochlorit unter gleichen Bedingungen (s. o.) photochloriert. Die relativen Anteile der tertiären Brückenkopfchloride und der sekundären

Chloride bestimmte man gaschromatographisch (1.5-m-Säule, 3% SE 30) durch elektronische Integration (Infotronics CRS-204) der Peakflächen. Die Anzeigeempfindlichkeit des Detektors für die verschiedenen Produkte wurde geeicht mit Hilfe von Testgemischen bekannter Zusammensetzung, die aus den reinen authentischen tertiären und sekundären Chloriden (s. u.) hergestellt wurden.

*Chlorierung von Bicyclo[2.2.2]octan (1a)<sup>10</sup>*: Das Reaktionsgemisch wurde in vier Fraktionen aufgetrennt (2-m-Teflonsäule, 10% SE 30 auf Chromosorb W).

I (rel. Retentionszeit 1.00): Ausgangsmaterial **1a** (rel. Anteil 30%).

II (2.48): 1-Chlorbicyclo[2.2.2]octan (**1b**) (4%), Schmp. 103–105°C (Lit.<sup>6</sup>) 103.5–104.5°C. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): τ = 8.08 (m, 6H), 8.40 (m, 7H).

III (3.10): 2-Chlorbicyclo[2.2.2]octan (21%), Schmp. 85–86°C. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): τ = 5.93 (m, 1H), 7.60–8.10 (m, 3H); 8.10–8.80 (m, 9H).

IV (6.00–10.00): nicht näher charakterisiertes Gemisch aus mindestens vier mehrfach chlorierten Verbindungen (45%).

*Chlorierung von Tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]nonan (2a)*: Das Reaktionsgemisch wurde in vier Fraktionen aufgetrennt (3-m-Säule, 10% Apiezonfett M, 120 bzw. 150°C nach der dritten Fraktion).

I (rel. Retentionszeit 1.00): Ausgangsmaterial **2a** (rel. Anteil 26%).

II (3.07): 1-Chlortricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]nonan (**2b**) (30%), Schmp. 91°C. <sup>1</sup>H-NMR s. Tab. 3.

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Cl (156.7) Ber. C 68.98 H 8.36 Cl 22.65 Gef. C 68.81 H 8.19 Cl 22.49

III (4.00): Produktgemisch (23%), das nach gaschromatographischer Analyse aus mindestens zwei Produkten besteht. Sie wurden nicht identifiziert.

IV (rel. Retentionszeit 4.72–6.87): Gemisch aus mindestens sieben Produkten (21%), die nicht identifiziert wurden.

*Chlorierung von Pentacyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>5,7</sup>]decan (3a)*: Das Reaktionsgemisch wurde in fünf Fraktionen aufgetrennt (3-m-Säule, 10% Apiezonfett M, 135 bzw. 180°C nach der vierten Fraktion).

I (rel. Retentionszeit 1.00): Ausgangsmaterial **3a** (rel. Anteil 21%).

II (2.14): 10-anti-Chlortricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]deca-2,5-dien (**17b**) (0–5%), farblose Flüssigkeit. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): τ = 8.28 (d, 1H); 7.72 (m, 1H); 7.43 (m, 1H); 7.03 (m, 3H); 6.25 (s, 1H); 4.25 (m, 4H).

III (2.96): 1-Chlorpentacyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>5,7</sup>]decan (1-Chlornoutan (**3b**), 34%); farblose Flüssigkeit. <sup>1</sup>H-NMR s. Tab. 3.

IV (3.64): 9-Chlorpentacyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>5,7</sup>]decan (9-Chlornoutan (**16b**), 18–13%), farblose Flüssigkeit. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): τ = 5.93 (m, 9-H); 7.34 (m, 8-H); 7.61 (m, 1-H); 7.85 (m, 10-H<sub>syn</sub>); 8.09 (m, 10-H<sub>anti</sub>); 8.20–8.65 (m, 2(3,4,5,6,7)-H).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>Cl (166.7) Ber. C 72.07 H 6.65 Cl 21.28 **16b**: Gef. C 71.71 H 6.67 Cl 20.73

**3b**: Gef. C 72.13 H 6.70 Cl 21.37 **17b**: Gef. C 71.99 H 6.65 Cl 21.42

V (4.00–5.44): Gemisch aus mindestens acht mehrfach chlorierten Verbindungen (27%).

*Chlorierung von 4a*: Aus 1.1 g (8.2 mmol) **4a** und 0.8 g (7.4 mmol) *tert*-Butylhypochlorit erhielt man nach zweimaliger präp. GC-Trennung (2-m-Teflonsäule, 10% SE 30 auf Chromosorb P 60/80 mesh) 3 Fraktionen:

I (rel. Retentionszeit 1.00): 110 mg (10%) Ausgangsmaterial **4a**.

II (2.10): 452 mg (33%) 1-Chlor-*exo,exo*-tetracyclo[3.3.2.0<sup>2,4</sup>.0<sup>6,8</sup>]decan (**4b**), Schmp. 76°C, <sup>1</sup>H-NMR s. Tab. 3.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>Cl (168.7) Ber. C 71.21 H 7.77 Cl 21.02 Gef. C 70.23 H 7.77 Cl 21.13

III (2.50): 74 mg (5%) sekundäres Chlorid, nicht näher charakterisiert.

*Chlorierung von 5a*: Aus 1.1 g (8.2 mmol) **5a** und 0.8 g (7.4 mmol) *tert*-Butylhypochlorit erhielt man nach zweimaliger Reinigung durch präp. GC (2-m-Teflonsäule, 10% SE 30 auf Chromosorb P 60/80 mesh) 3 Fraktionen:

I (rel. Retentionszeit 1.00): 125 mg (11%) Ausgangsmaterial **5a**.

II (2.1): 476 mg (35%) 1-Chlor-*endo,exo*-tetracyclo[3.3.2.0<sup>2,4</sup>.0<sup>6,8</sup>]decan (**5b**), Schmp. 94°C, <sup>1</sup>H-NMR s. Tab. 3.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>Cl (168.7) Ber. C 71.21 H 7.77 Cl 21.02 Gef. C 70.59 H 7.54 Cl 21.00

III (2.4): 59 mg Gemisch sekundärer Monochloride, die nicht näher charakterisiert wurden.

*Chlorierung von 10a*: Das Reaktionsgemisch wurde gaschromatographisch in 6 Fraktionen aufgetrennt (2-m-Teflonsäule, 10% Diethylenglycolsuccinat auf Chromosorb W, 120 bzw. 160°C nach der vierten Fraktion.

I (rel. Retentionszeit 1.00): Ausgangsmaterial **10a** (rel. Anteil 53%).

II (2.78): 1'-Chlordispiro[cyclopropan-1,2'-bicyclo[2.2.2]octan-3',1''-cyclopropan] (**10b**) (11%), Schmp. 112°C. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): τ = 7.68–8.36 (breites m, 5'(6',7',8')-H): 9.20 (m, 4'-H); 9.26 (m, 2(3)-H<sub>anti</sub>); 9.78 (s, 2''(3'')-H); 9.96 (m, 2(3)-H<sub>syn</sub>).

III (3.21): 3'-Chlorispiro[cyclopropan-1,2'-tricyclo[4.3.1.0<sup>3',7'</sup>]decan] (**21b**) (0–33%), Schmp. 200–203°C. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): τ = 7.80–9.00 (m, 12 H); 9.33 (m, 1'-H); 9.47 (m, 2(3)-H<sub>syn</sub>); 9.67 (m, 2(3)-H<sub>anti</sub>).

IV (3.71): *exo*-5'-Chlordispiro[cyclopropan-1,2'-bicyclo[2.2.2]octan-3',1''-cyclopropan] (**19b**) (27–0%), Schmp. 85–88°C. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): τ = 5.64 (m, 5'-H); 7.42–8.40 (m, 6'(7',8')-H); 9.01 (m, 4'-H); 9.22 (m, 1'-H); 9.86–9.99 (m, 2(3,2'')-H).

V (4.29): *endo*-5'-Chlordispiro[cyclopropan-1,2'-bicyclo[2.2.2]octan-3',1''-cyclopropan] (**20b**) (6–0%), farbl. Flüssigkeit. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): τ = 5.85 (m, 5'-H); 7.88 (m, 6'-H); 8.07 bis 8.76 (m, 7',8'-H); 8.91 (m, 4'-H); 9.20 (m, 1'-H); 9.30–9.62 (m, 3''-H); 10.12–10.38 (m, 2(3,2'')-H).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>Cl (196.7) Ber. C 73.27 H 8.71 Cl 18.02

**10b**: Gef. C 73.19 H 8.63 Cl 18.22 **19b**: Gef. C 73.29 H 8.81 Cl 17.94

**20b**: Gef. C 73.09 H 8.73 Cl 18.09 **21b**: Gef. C 73.05 H 8.70 Cl 17.95

VI (7.85–11.00): Gemisch (3%) aus nicht identifizierten, mehrfach chlorierten Produkten.

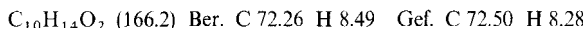
*Tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]nonan-1-carbonsäure-ethylester (15)*: 11.7 g (65.0 mmol) Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-1-carbonsäure-ethylester (**14**)<sup>19</sup> cyclopropanierte man mit 24.4 g (91.0 mmol) Diiodmethan und 11.8 g (182.0 mmol) silberdotiertem Zink<sup>9</sup>. Nach 22 h Reaktionszeit versetzte man die Mischung mit 7.5 g (95.0 mmol) Pyridin und arbeitete wie üblich auf. Unumgesetztes **14** wurde über eine 50-cm-Spaltrohrkolonne abdestilliert. Bis zum Sdp. 119°C (bis 11 Torr) erhielt man 4.19 g einer Fraktion, die nach Gaschromatogramm zu etwa gleichen Anteilen aus **14** und **15** bestand. Durch Umkondensieren des Destillationsrückstandes erhielt man 7.8 g (62%) reines **15**, Sdp. 119°C/11 Torr.

<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): τ = 5.96 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>); 8.02–8.72 (m, 10H); 8.82 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 9.10 (m, 1H); 9.45 (m, 1H); 9.70 (m, 1H).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (194.2) Ber. C 74.19 H 9.34 Gef. C 74.34 H 9.61

*1-Chlortricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]nonan (2b)*: Eine Lösung von 7.5 g (38.6 mmol) **15** in 40 ml Ethanol wurde mit einer Lösung von 7.0 g (125.0 mmol) Kaliumhydroxid in 7 ml Wasser versetzt und die

Mischung 1 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend destillierte man das Ethanol weitgehend ab, verdünnte mit 20 ml Wasser und ließ die erkaltete Lösung unter Rühren in 100 ml 2 N HCl fließen. Die ausgefallene Tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]nonan-1-carbonsäure wurde abfiltriert und bei 80°C/12 Torr getrocknet. Ausb. 6,0 g (93%), Schmp. 114–116°C.

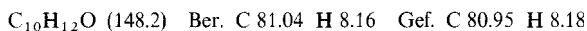


Eine Lösung von 2,26 g (13,60 mmol) dieser Carbonsäure und 12,1 g (90,6 mmol) *N*-Chlor-succinimid in 68 ml Dimethylformamid/Eisessig (5:1) wurde durch dreimaliges Evakuieren des Kolbens und Belüften mit Stickstoff von Sauerstoff befreit. Dazu gab man 8,25 g (19,2 mmol) Bleitetraacetat, das vorher im Ölpumpenvak. bei 50°C weitgehend vom Eisessig befreit worden war. Die resultierende gelb gefärbte Lösung wurde unter Stickstoff auf 65°C aufgeheizt, dabei trat Kohlendioxidentwicklung und Entfärbung der Lösung ein. Nach 30 min ließ man auf Raumtemp. abkühlen und extrahierte 4mal mit je 30 ml Pentan. Die vereinigten Pentanphasen wurden nacheinander mit 20proz. Perchlorsäure, Wasser sowie 10proz. Kaliumcarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Sublimation des Rückstandes (60°C/0,3 Torr) erhielt man 1,7 g (79%) analysenreines **2b**.

*Solvolyse von 9-Chlornoutan (16b)*: Eine Lösung von 260 mg (1,6 mmol) **16b** und 130 mg Kaliumcarbonat in 20 ml 50proz. wäbr. Dioxan wurde 2 Tage auf 200°C erhitzt. Man destillierte das Dioxan bei 60 Torr weitgehend ab und extrahierte den Rückstand 3mal mit je 10 ml Ether. Die Etherphase wurde über Natriumsulfat getrocknet, auf ca. 3 ml eingeeengt und das Reaktionsprodukt durch präp. Gaschromatographie (1,5-m-Säule, 15% DOW 710 auf Chromosorb W, 130°C) isoliert. Man erhielt 170 mg (73%) Tetracyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>4,8</sup>]dec-5-en-3-*exo*-ol (**18c**)<sup>12</sup>.

*Säurekatalysierte Umlagerung von 18c*: Eine Lösung von 50 mg Alkohol **18c** in 1 ml Eisessig wurde unter Zusatz von 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure einen Tag bei Raumtemp. gerührt. Anschließend verdünnte man mit 5 ml Wasser und neutralisierte mit festem Kaliumcarbonat. Die wäbr. Lösung wurde zweimal mit je 10 ml Ether extrahiert und die Etherphase zur Trockene eingedampft. Zur Verseifung des zum Teil gebildeten Acetats (ca. 70%) kochte man den Rückstand in einer Lösung von 1 ml Methanol und 100 mg Kaliumhydroxid 3 h unter Rückfluß, verdünnte anschließend mit 5 ml Wasser und extrahierte 3mal mit je 10 ml Ether. Aus der über Natriumsulfat getrockneten und auf 1 ml eingeeengten Etherlösung erhielt man nach gaschromatographischer Reinigung (1,5-m-Säule, 15% DOW 710 auf Chromosorb W, 130°C) 40 mg (80%) Tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]deca-2,5-dien-10-*anti*-ol (**17c**), Schmp. 41–42°C.

<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): τ = 8,32 (d, 1H); 8,08 (s, 1H, OH); 7,88 (m, 2H); 7,29 (d, 1H); 7,10 (m, 2H); 6,15 (s, 1H); 4,34 (m, 4H).



*10-anti-Chlortricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]deca-2,5-dien (17b)*: Zu einer Mischung von 30 mg (0,2 mmol) Alkohol **17c**, 150 mg Diethylaminomethyl-polystyrol (3,0–3,5 mmol Base/g) und 1 ml Methylenchlorid gab man 0,5 ml einer Lösung von 300 mg Thionylchlorid in 5 ml Methylenchlorid und rührte über Nacht bei Raumtemp. Die polymere Base wurde abfiltriert und die farblose Methylenchloridlösung durch präp. Gaschromatographie aufgearbeitet (1,5-m-Säule, 15% DOW 710 auf Chromosorb W, 130°C). Man erhielt 23 mg (70%) **17b**.

*Hydrolyse von 5'-exo- und 5'-endo-Chlordispiro[cyclopropan-1,2'-bicyclo[2.2.2]octan-3',1''-cyclopropan] (19b bzw. 20b)*: Eine Lösung von 135,0 mg (0,69 mmol) eines Gemisches der isomeren Chloride **19b** und **20b** in 50 ml 60proz. wäbr. Dioxan wurde 1,5 Tage auf 100°C erhitzt und anschließend aufgearbeitet, wie für **16b** beschrieben. Neben wenig Ausgangsmaterial und einer nicht identifizierten Komponente wurden als Hauptprodukt durch präp. GC (2,0-m-Teflonsäule, 10% DEGS auf Chromosorb W, 120°C) 65 mg (53%) Spiro[cyclopropan-1,2'-tricyclo[4.3.1.0<sup>3,7</sup>]decan]-3'-ol (**21c**) isoliert. Schmp. 125–130°C.

$^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 7.80\text{--}9.00$  (m, 12H); 8.83 (s, 1H, tauscht mit  $\text{D}_2\text{O}$  aus); 9.19 (m, 1'-H); 9.50 (m, 2(3)- $\text{H}_{\text{syn}}$ ); 9.77 (m, 2(3)- $\text{H}_{\text{anti}}$ ). — IR (KBr): 3420 (vOH), 3060 ( $\nu\text{CH}_{\text{Cyclopropyl}}$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$  (178.3) Ber. C 80.85 H 10.17 Gef. C 80.68 H 10.03

3'-Chlorspiro[cyclopropan-1,2'-tricyclo[4.3.1.0<sup>3,7</sup>]decan] (**21b**): 45 mg Alkohol **21c** wurden, wie für **17c** beschrieben, mit Thionylchlorid in Gegenwart von polymerer Base umgesetzt. Ausb. 39 mg (81%) **21b**.

### Solvolysereaktionen der Brückenkopfchloride **2b–6b** und **10b**

a) *Konduktometrische Verfolgung der Kinetik*<sup>16)</sup>: Zur konduktometrischen Verfolgung der Solvolysereaktionen verwendete man eine abschmelzbare, 3 ml Meßlösung fassende Leitfähigkeitsmeßzelle mit Platinelektroden, in der zur besseren Durchmischung mit einem teflonummantelten Rührmagneten (7 × 3 mm) gerührt werden konnte. Sie war durch abgeschirmte Kabel mit einer Wheatstone-Brücke (Autobalance Universal Bridge B 642 der Firma Wayne Kerr, New Malden, England) verbunden. Die zeitlichen Leitfähigkeitsänderungen wurden mit einem Kompensationschreiber (Siemens, Kompensograph III) registriert. Die Meßzelle thermostatisierte man in einem Ölbad, dessen Temperatur auf  $\pm 0.05^\circ\text{C}$  konstant gehalten werden konnte (Platinwiderstandsfühler PT 100; Regelgerät Haake TP 24).

Das zur Herstellung des Solvolysemediums benötigte Ethanol wurde durch Zugabe von Natrium und Phthalsäure-diethylester getrocknet und unter Stickstoff destilliert. Das verwendete bidest. Wasser befreite man durch Aufkochen unter Durchleiten von Stickstoff von Kohlendioxid.

Zur Reinigung der Meßzelle füllte man sie mit einer 2:1-Mischung aus konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure. Nach 30 min wurde mit 30 ml Wasser, 10 ml 2proz. Ammoniak-Lösung, 30 ml dest. Wasser, 30 ml bidest. Wasser und Aceton ausgewaschen. Anschließend trocknete man die Zelle bei Raumtemp. durch Einblasen von Reinstickstoff, spülte mit 30 ml des zu verwendenden Lösungsmittels und rd. 5 ml der jeweiligen Meßlösung.

Für die kinetische Verfolgung der Reaktionen wurden 0.005 M Lösungen der Chloride hergestellt; dazu wurde **3b** in 60proz., **2b**, **4b** und **5b** in 80proz. wäbr. Ethanol gelöst, das jeweils 0.01 mol/l wasserfreies Natriumacetat enthält. Jeweils 3 ml dieser Lösung wurden unter Stickstoffatmosphäre in die Meßzelle einpipettiert, die Meßzelle wurde zugeschmolzen und in das magnetisch gerührte Ölbad eingetaucht. Nach ca. 8 min hatte die Zelle die konstante Meßtemperatur erreicht. Von diesem Zeitpunkt ( $t = 0$ ) an verfolgte man die Solvolysereaktion über rd. 10 Halbwertszeiten.

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden aus den registrierten zeitlichen Leitfähigkeitsänderungen mit Hilfe eines Computerprogramms nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen ausgerechnet. Die in Tab. 9 aufgeführten Fehlerbreiten enthalten auch die Streuung der Werte aus mehreren Meßreihen bei gleicher Temperatur. Die Standardabweichungen der Einzelmessungen betragen maximal  $\pm 1\%$ .

b) *Acidimetrische Verfolgung der Kinetik*: Von **3b** und **2b** stellte man 0.01 M Lösungen in 60- bzw. 80proz. wäbr. Ethanol her, die 0.02 mol/l wasserfreies Natriumacetat enthielten. Für jede Meßreihe wurden 10–12mal je 2.5 ml dieser Lösungen unter Stickstoffatmosphäre in dickwandige Glasampullen eingeschmolzen, die gemeinsam in ein thermostatisiertes Ölbad ( $110^\circ\text{C}$  bei **2b** bzw.  $120^\circ\text{C}$  bei **3b**) gegeben wurden. Die erste Probe entnahm man nach 10 min, weitere in bestimmten Zeitabständen bis zu 3 Halbwertszeiten; man unterbrach die Reaktion durch rasches Eintauchen der Ampullen in Eiswasser. Für die Bestimmung des Endwertes entnahm man die letzte Probe erst nach mehr als 10 Halbwertszeiten. Je 1 ml der Proben wurde mit  $N/100$  NaOH gegen Thymolblau titriert. Die Geschwindigkeitskonstanten errechnete man aus der zeitlichen Änderung der Säurekonzentration wie unter a) angegeben.

Die Solvolysegeschwindigkeit des relativ rasch reagierenden 1-Chlortrishomobarrelens (**6b**) wurde in 80proz. wäbr. Dioxan nach einer modifizierten Methode bestimmt. Dazu stellte man 4 Lösungen her, die bei allen Messungen verwendet wurden.

Tab. 9. Solvolysegeschwindigkeitskonstanten der Chloride **2b**–**6b**

<b>2b</b> (80proz. Ethanol)		<b>3b</b> (60proz. Ethanol)		<b>4b</b> (80proz. Ethanol)	
Temp. [°C]	$10^4 k$ [s <sup>-1</sup> ]	Temp. [°C]	$10^4 k$ [s <sup>-1</sup> ]	Temp. [°C]	$10^4 k$ [s <sup>-1</sup> ]
110.10	1.76 ± 0.05	125.00	1.91 ± 0.05	115.00	1.89 ± 0.07
115.05	2.51 ± 0.01	130.00	2.85 ± 0.10	120.00	2.68 ± 0.08
120.00	3.50 ± 0.15	139.95	3.85 ± 0.13	125.00	4.16 ± 0.07
124.95	4.80 ± 0.03	141.00	6.13 ± 0.01	130.00	5.29 ± 0.3
130.50	7.20 ± 0.15	144.45	7.39 ± 0.15	135.00	7.78 ± 0.2
110.00	1.70 ± 0.03 <sup>a)</sup>	120.00	1.38 ± 0.05 <sup>a)</sup>		

<b>5b</b> (80proz. Ethanol)		<b>6b</b> (80proz. Dioxan)		<b>6b</b> (70proz. Dioxan)	
Temp. [°C]	$10^4 k$ [s <sup>-1</sup> ]	Temp. [°C]	$10^4 k$ [s <sup>-1</sup> ]	Temp. [°C]	$10^4 k$ [s <sup>-1</sup> ]
60.00	2.31 ± 0.03	34.95	2.37 ± 0.15 <sup>a)</sup>	25.00	6.00 ± 0.08
70.00	5.58 ± 0.08	35.00	2.15 ± 0.1		
80.00	1.38 ± 0.04	45.00	6.15 ± 0.1		
		55.05	1.73 ± 0.1		

<sup>a)</sup> Acidimetrisch bestimmt.

Lösung I: 100 ml 0.04 M **6b** in wasserfreiem Dioxan.

II: 100 ml 0.04 N NaOH in 60proz. wäbr. Dioxan.

III: 100 ml 60proz. wäbr. Dioxan.

IV: 10 ml 0.01proz. Bromthymolblau in 80proz. wäbr. Dioxan.

Das Dioxan wurde unter Stickstoff über Natrium destilliert und über Molekularsieb 3 Å aufbewahrt. Das verwendete bidest. Wasser wurde durch Aufkochen unter Durchleiten von Stickstoff von Kohlendioxid befreit.

In je ein zylindrisches, durch eine Schraubkappe mit teflonbeschichtetem Silikongummi-Septum verschließbares Reaktionsgefäß (Ø 15 mm, Höhe 90 mm), das einen kleinen, teflonumantelten Rührmagneten (7 × 3 mm) enthielt, gab man aus einer Mikrobürette 0.10, 0.20, 0.30 usw. bis 0.80 ml 0.04 N NaOH (Lösung II) und füllte mit Lösung III aus einer Mikrobürette zu jeweils 1.00 ml auf. Den so erhaltenen 8 Proben mit bekannten unterschiedlichen Mengen Natriumhydroxid in 60proz. wäbr. Dioxan wurden je zwei Tropfen Indikatorlösung IV zugesetzt. Die 8 verschlossenen Gefäße wurden nacheinander durch Einbau in ein thermostatisierbares Mantelgefäß auf die gewünschte Meßtemperatur gebracht. Aus einer mit einem thermostatisierbaren Mantel umgebenen Spritze injizierte man dann jeweils 1.00 ml der Lösung I, die vorher ebenfalls auf die Meßtemperatur gebracht war, durch die Silikondichtung in die heftig gerührte Natronlauge und stoppte jeweils die Zeit von der Zugabe bis zum Farbumschlag des Indikators. Der für die Auswertung benötigte Endwert wurde dadurch ermittelt, daß man 1 ml Lösung I mit 2 ml Lösung II rd. 10 Halbwertszeiten reagieren ließ und die Menge nicht verbrauchter Natronlauge durch Titration mit 0.02 N HCl bestimmte. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten aus den je 8 Meßpunkten von 2 Meßreihen erfolgte mit Hilfe des Computerprogramms (s. o.).

c) *Solvolyse von 10b in 50proz. wäbr. Ethanol*: 1 ml einer Lösung von 98.3 mg (0.5 mmol) **10b** in 10 ml wasserfreiem Ethanol wurde mit 4 ml einer Mischung von 15 ml wasserfreiem Ethanol, 15 ml Wasser und 10 ml 0.1 N Natriumacetatlösung in einer zugeschmolzenen dickwandigen Glasampulle 68.25 h auf 230°C erhitzt. Nach Abkühlen der Ampulle in Eiswasser bestimmte man die freigesetzte Salzsäure durch Titration mit 0.01 N NaOH gegen Phenolphthalein. Aus dem Verbrauch von 0.2 ml 0.01 N NaOH ergibt sich ein Umsatz an **10b** von rd. 20%. Die daraus abgeschätzte Halbwertszeit der Solvolyse von **10b** in 50proz. wäbr. Ethanol beträgt rd. 175 h. Wegen



der offensichtlichen technischen Schwierigkeiten bei der Verfolgung dieser sehr langsamen Reaktion wurden keine weiteren Messungen vorgenommen.

d) *Produktanalyse*: Die nach beendeter Solvolysereaktion gesammelten Meßlösungen jeder Verbindung wurden wie folgt aufgearbeitet. Man destillierte das Ethanol bzw. Dioxan bei 60 Torr ab, verdünnte den Rückstand mit der gleichen Menge Wasser und extrahierte mit Ether. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurden die Etherextrakte eingedampft und aus dem Rückstand die Solvolyseprodukte durch präp. Gaschromatographie isoliert.

*Solvolyseprodukte aus 2b*: Die Trennung (2-m-Säule, 10% SE 30, 110°C) ergab zwei Komponenten:

I (rel. Retentionszeit 1.00): Tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]nonan-1-ol<sup>28)</sup> (**2c**) (rel. Anteil 46%). Schmp. 184°C, <sup>1</sup>H-NMR s. Tab. 3.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 78.28 H 10.16

II (1.35): 1-Ethoxytricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]nonan (**2d**) (54%), farbl. Flüssigkeit, <sup>1</sup>H-NMR s. Tab. 3.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O (166.3) Ber. C 79.46 H 10.91 Gef. C 79.36 H 10.93

*Solvolyseprodukte aus 3b*: Die Trennung (2-m-Säule, 10% SE 30, 130°C) lieferte zwei Fraktionen:

I (rel. Retentionszeit 1.00): Pentacyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>5,7</sup>]decan-1-ol (Snoutan-1-ol, **3c**) (rel. Anteil 78%), Schmp. 146–147°C, <sup>1</sup>H-NMR s. Tab. 3.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O (148.2) Ber. C 81.04 H 8.16 Gef. C 81.59 H 8.07

II (1.30): 1-Ethoxypentacyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>5,7</sup>]decan (1-Ethoxysnoutan, **3d**) (rel. Anteil 22%), farbl. Flüssigkeit, <sup>1</sup>H-NMR s. Tab. 3.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O (176.2) Ber. C 81.77 H 9.14 Gef. C 80.34 H 8.90

*Solvolyseprodukte aus 4b*: Bei der Trennung (1-m-Säule, 10% GEXE-60) erhielt man 2 Komponenten:

I (rel. Retentionszeit 1.00): 1-Ethoxy-*exo,exo*-dihydrobishomobarrelen (**4d**) (rel. Anteil 62%), farbl. Flüssigkeit; <sup>1</sup>H-NMR s. Tab. 3.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O (178.3) Ber. C 80.84 H 10.18 Gef. C 80.24 H 9.90

II (1.28): *exo,exo*-Dihydrobishomobarrelen-1-ol (**4c**) (rel. Anteil 38%), Schmp. 148°C, <sup>1</sup>H-NMR s. Tab. 3.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O (150.2) Ber. C 79.96 H 9.39 Gef. C 79.91 H 9.37

*Solvolyseprodukte aus 5b*: Die Trennung (1-m-Säule, 10% GEXE 60) lieferte 2 Fraktionen:

I (rel. Retentionszeit 1.00): 1-Ethoxy-*endo,exo*-dihydrobishomobarrelen (**5d**) (rel. Anteil 50%), farbl. Flüssigkeit, <sup>1</sup>H-NMR s. Tab. 3.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O (178.3) Ber. C 80.84 H 10.18 Gef. C 80.17 H 10.13

II (1.28): *endo,exo*-Dihydrobishomobarrelen-1-ol (**5c**) (rel. Anteil 50%), Schmp. 143°C, <sup>1</sup>H-NMR s. Tab. 3.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>OD (151.2) (nach D<sub>2</sub>O-Austausch an **5c**) Ber. C 79.42 H 9.99 Gef. C 79.44 H 9.86

*Solvolyseprodukte aus 6b*: In wäßrigem Dioxan entstand aus **6b** nur Trishomobarrelen-1-ol (**6c**)<sup>1)</sup>. Bei einer Solvolyse in 80proz. wäßr. Ethanol bei Raumtemp. erhielt man nach GC-Trennung (2-m-Säule, 10% SE 30, 150°C) 2 Produkte:

I (rel. Retentionszeit 1.00): Trishomobarrelen-1-ol (**6c**)<sup>1)</sup>, (rel. Anteil 65%), <sup>1</sup>H-NMR s. Tab. 3.

II (1.30): 1-Ethoxytrishomobarrelen (**6d**) (rel. Anteil 35%), farbl. Flüssigkeit, <sup>1</sup>H-NMR s. Tab. 3.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O (190.3) Ber. C 82.06 H 9.53 Gef. C 81.98 H 9.39

*Erzeugung der freien Brückenkopf-kationen 2f und 4f–6f*<sup>34, 35</sup>: Zu einer  $-100^{\circ}\text{C}$  kalten Lösung bzw. Suspension des jeweiligen Chlorids (20–50 mg) in Sulfurylchloridfluorid ( $\text{SO}_2\text{ClF}$ , 0.4 bis 1.0 ml) in einem verschraubbaren Reagenzglas tropfte man unter kräftigem Schütteln 0.2–0.4 ml einer  $-100^{\circ}\text{C}$  kalten Lösung von 1 ml Antimonpentafluorid in 1 ml  $\text{SO}_2\text{ClF}$ . Nachdem das Chlorid vollständig in Lösung gegangen war, überführte man rd. 0.4 ml der Lösung mit einer vorgekühlten Pasteurpipette in ein  $-100^{\circ}\text{C}$  kaltes NMR-Röhrchen und registrierte ihr  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $-60^{\circ}\text{C}$  (s. Tab. 3). Um die thermische Stabilität der Kationlösungen zu überprüfen, wurden sie in Schritten von je  $10^{\circ}\text{C}$  bis  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmt und jeweils  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch überprüft.

*Abfangreaktionen der Kationen 2f, 4f–6f*: Die  $-80^{\circ}\text{C}$  kalte Lösung des Kations wurde unter kräftigem Rühren in eine  $-80^{\circ}\text{C}$  kalte Lösung von 250 mg Natrium in 25 ml Methanol bzw. Ethanol gegossen. Nach Erwärmen der Mischung auf Raumtemp. destillierte man den Hauptteil des Alkohols ab, nahm den Rückstand in 10 ml Wasser auf und extrahierte die wäßrige Lösung 3mal mit je 10 ml Ether. Die etherische Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, der Ether abgedampft und der Rückstand gaschromatographisch (1.5-m-Säule, 10% SE 30 auf Chromosorb W,  $120^{\circ}\text{C}$ ) gereinigt.

*1-Methoxytricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]nonan (2g)*: Beim Abfangen des Kations **2f** aus 50.0 mg (0.32 mmol) **2b** erhielt man 24 mg (50%) **2g**, dessen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (s. Tab. 3) im Bereich der Signale der Gerüstprotonen demjenigen des Ethylethers **2d** sehr ähnlich ist.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  Ber. 152.120109 Gef. 152.120107 (MS)

*1-Ethoxy-exo,exo-tetracyclo[3.3.2.0<sup>2,4</sup>.0<sup>6,8</sup>]decan (4d)*: Aus 30 mg (0.18 mmol) Chlorid **4b** erhielt man über das Kation **4f** 6 mg (20%) Ethylether **4d**, der anhand seines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (s. Tab. 3) identifiziert wurde.

*1-Methoxy-endo,exo-tetracyclo[3.3.2.0<sup>2,4</sup>.0<sup>6,8</sup>]decan (5g)*: Aus 50 mg (0.30 mmol) Chlorid **5b** erhielt man über das Kation **5f** 16 mg (32%) Methylether **5g**, farblose Flüssigkeit,  $^1\text{H}$ -NMR s. Tab. 3.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$  (164.2) Ber. C 80.44 H 9.82 Gef. C 80.36 H 9.96

*1-Methoxytrishomobarrelen (6g)*: Aus 50 mg (0.28 mmol) Chlorid **6b** erhielt man über das Kation **6f** 38 mg (77%) Methylether **6g**, Schmp.  $35^{\circ}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR s. Tab. 3. – IR (Film): 3080, 3010, 2985 ( $\nu\text{CH}$ , Cyclopropan); 2905, 2930, 2820 ( $\nu\text{CH}$ );  $1102\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{O}-\text{C}$ ). – MS: M bei  $m/e = 176$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$  (176.3) Ber. C 81.77 H 9.15 Gef. C 81.81 H 9.06

*Abfangreaktion des 1-Trishomobarrelenylkations (6f) mit Kohlenmonoxid*: Zu einer Suspension von 179.0 mg (0.99 mmol) Chlorid **6b** in 0.6 ml  $\text{SO}_2\text{ClF}$  in einem 5-ml-Zweihalskolben mit Gas-einleitungsrohr und Trockenrohr tropfte man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter kräftigem Rühren 0.8 ml einer  $-78^{\circ}\text{C}$  kalten  $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$ -Mischung (1:2). Nachdem das Chlorid vollständig in Lösung gegangen war, leitete man 8 h lang über Phosphorpentoxid getrocknetes Kohlenmonoxid ein. Bereits nach 1 h begann aus der braunen Lösung ein heller Niederschlag auszufallen. Die Mischung wurde mit einer vorgekühlten Pipette in eine kräftig gerührte,  $-78^{\circ}\text{C}$  kalte Lösung von 2.0 g Natrium in 30 ml Methanol überführt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wurde die Reaktionslösung mit 30 ml Wasser verdünnt und 5mal mit je 10 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Pentan über eine 30-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch gereinigt. Ausb. 45 mg (24%) **6g**.

Die wäßrige Phase wurde am Rotationsverdampfer weitgehend vom Methanol befreit, mit konz. Salzsäure angesäuert und 5mal mit je 10 ml Ether extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde die etherische Lösung am Rotationsverdampfer eingengt. Ausb. 100 mg

(53%) 1-Trishomobarrelencarbonsäure (**6h**), Schmp. 210°C. — <sup>1</sup>H-NMR s. Tab. 3. — IR (KBr): 3080, 3010 (νCH, Cyclopropan); 2910 (νCH); 1690 cm<sup>-1</sup> (νC=O). — MS: M bei m/e = 190.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (190.3) Ber. C 75.76 H 7.42 Gef. C 75.80 H 7.37

## Literatur

- 1) <sup>1a)</sup> A. de Meijere, C. Weitemeyer und O. Schallner, Chem. Ber. **110**, 1504 (1977). — <sup>1b)</sup> Vgl. Lit. <sup>1a)</sup> und dort zitierte Literatur.
- 2) Vgl. R. C. Fort jr. und P. von R. Schleyer, Adv. Alicycl. Chem. **1**, 284 (1966); R. C. Fort in Carbonium Ions, Bd. IV, S. 1783, G. A. Olah und P. von R. Schleyer Ed., Wiley-Interscience, New York 1973.
- 3) L. A. Paquette und J. C. Stowell, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2584 (1970); W. G. Dauben, C. H. Schallhorn und D. L. Whalen, ebenda **93**, 1446 (1971).
- 4) K. Alder und G. Jakobs, Chem. Ber. **86**, 1528 (1953); H. Ishitobi, K. Tori, H. Tanida und T. Tsuji, Bull. Chem. Soc. Jpn. **44**, 2993 (1972).
- 5) K. Alder, S. Hartung und O. Netz, Chem. Ber. **90**, 1 (1957).
- 6) Zur Photochlorierung von **1a** mit elementarem Chlor siehe: A. F. Bickel, J. Knotnerus, E. C. Kooyman und G. C. Vegter, Tetrahedron **9**, 230 (1972).
- 7) Siehe z. B. W. A. Pryor, Free Radicals, S. 170ff., McGraw-Hill, New York 1966.
- 8) Vgl. auch: P. K. Freeman, T. D. Ziebarth und R. S. Raghavan, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1875 (1975).
- 9) Variante nach: J. M. Denis, C. Girard und J. M. Conia, Synthesis **1972**, 549.
- 10) C. A. Grob, M. Ohta, E. Renk und A. Weiss, Helv. Chim. Acta **41**, 1191 (1958).
- 11) K. B. Becker, M. Geisel, C. A. Grob und F. Kuhnen, Synthesis **1973**, 493.
- 12) W. G. Dauben und C. H. Schallhorn, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2254 (1971).
- 13) M. Geisel, C. A. Grob, W. Santi und W. Tschudi, Tetrahedron Lett. **1972**, 4311.
- 14) H. Bos, G. Ellen und G. W. Klumpp, Tetrahedron Lett. **1973**, 5203.
- 15) Vgl. <sup>15a)</sup> B. R. Ree und J. C. Martin, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1660 (1970). — <sup>15b)</sup> V. Buss, R. Gleiter und P. von R. Schleyer, ebenda **93**, 3927 (1971).
- 16) Vgl. R. N. McDonald und G. E. Davis, J. Org. Chem. **38**, 138 (1973).
- 17) E. Grunwald und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **70**, 846 (1948); S. Winstein, E. Grunwald und H. W. Jones, ebenda **73**, 2700 (1951); A. W. Fainberg und S. Winstein, ebenda **78**, 2770 (1956).
- 18) R. C. Bingham und P. von R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3189 (1971).
- 19) C. A. Grob, K. Kostka und F. Kuhnen, Helv. Chim. Acta **53**, 608 (1970).
- 20) G. J. Gleicher und P. von R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **89**, 582 (1967).
- 21) B. Andersen, O. Schallner und A. de Meijere, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3521 (1975).
- 22) H. Günther, W. Herrig, H. Seel, W. Spielmann, C. Weitemeyer und A. de Meijere, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 23) N. Muller und D. E. Pritchard, J. Chem. Phys. **31**, 768, 1471 (1959).
- 24) K. Tori und K. Kitahonoki, J. Am. Chem. Soc. **87**, 386 (1965).
- 25) C. D. Poulter, R. S. Boikess, J. I. Brauman und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2291 (1972).
- 26) Vgl. P. G. Gassman und A. F. Fentiman jr., J. Am. Chem. Soc. **92**, 2549 (1970).
- 27) A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. **45**, 179 (1949); R. Hoffmann, J. Chem. Phys. **40**, 2480 (1964).
- 28) Y. E. Rhodes und V. G. DiFate, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7582 (1972).
- 29) Programm „Fixat“, Verfasser B. Knierem, Univ. Göttingen.
- 30) In einer früheren Berechnung dieses Winkels <sup>21)</sup> wurde nicht berücksichtigt, daß die Achsen der in Frage stehenden Orbitale nicht nur einen Interplanarwinkel miteinander bilden, sondern auch noch gegeneinander gekippt sind.
- 31) D. S. Kabakoff und E. Namanworth, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3234 (1970).
- 32) <sup>32a)</sup> L. Radom, J. A. Pople, V. Buss und P. von R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **92**, 6380 (1970). — <sup>32b)</sup> K. B. Wiberg, Tetrahedron **24**, 1083 (1968).
- 33) Dies ist die Länge der zentralen C-C-Bindung im Bicyclopropyl. Vgl. O. Bastiansen und A. de Meijere, Acta Chem. Scand. **20**, 516 (1966); J. Eraker und C. Römning, ebenda **21**, 2721 (1967).
- 34) Vorläufige Mitteilung: A. de Meijere und O. Schallner, Angew. Chem. **85**, 400 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 399 (1973).
- 35) Vgl. z. B. G. A. Olah, G. Liang, J. R. Wiseman jr. und J. A. Chong, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4927 (1972).
- 36) G. A. Olah und G. Liang, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6434 (1972); Korrektur: ebenda **97**, 1978 (1975).

- <sup>37)</sup> <sup>37a)</sup> *G. A. Olah* und *G. Liang*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1920 (1975); *G. A. Olah*, *G. Liang*, *K. A. Babiak* und *R. K. Murray jr.*, ebenda **96**, 6794 (1974). — <sup>37b)</sup> *G. A. Olah*, *C. L. Jenell*, *D. P. Kelly* und *R. D. Porter*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 146 (1972); **92**, 2544 (1970).
- <sup>38)</sup> <sup>38a)</sup> *H. Spiesecke* und *W. G. Schneider*, *J. Chem. Phys.* **35**, 722 (1961); *Tetrahedron Lett.* **1961**, 468. — <sup>38b)</sup> *P. C. Lauterbur*, ebenda **1961**, 274. — <sup>38c)</sup> *G. E. Maciel* und *J. S. Notterstad*, *J. Chem. Phys.* **42**, 2427 (1965). — <sup>38d)</sup> *G. A. Olah*, *P. W. Westerman* und *J. Nishimura*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3548 (1974).
- <sup>39)</sup> *J. F. Wolf*, *G. Harch*, *R. W. Taft* und *W. J. Hehre*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2902 (1975); *H. Volz*, *J. H. Shin* und *H. J. Streicher*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1297.
- <sup>40)</sup> *G. A. Olah* und *A. M. White*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5801 (1969).
- <sup>41)</sup> Vgl. *G. A. Olah*, *Angew. Chem.* **85**, 183 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 173 (1973).
- <sup>42)</sup> *W. Spielmann*, *B. Schrader* und *A. de Meijere*, unveröffentlichte Ergebnisse; *W. Spielmann*, Dissertation, Univ. Göttingen 1976.
- <sup>43)</sup> *K. Geibel*, *Chem. Ber.* **103**, 1637 (1970).