

CHEMISCHE BERICHTE

GEGRÜNDET 1868

116. JAHRGANG

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAG DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

VON

K. HAFNER · W. KIRMSE · H. MUSSO · H. NÖTH ·
J. SAUER · E. WINTERFELDT

UNTER MITWIRKUNG VON

H. A. BRUNE · W. LÜTTKE · G. SPITELLER

REDAKTION: H. ZAHN

mit H. SCHILL, J. STREHLOW und A. WIELAND



D-6940 WEINHEIM

1983
HEFT 1

BEMERKUNGEN DER REDAKTION

1. Die Chemischen Berichte (zu zitieren als Chem. Ber.) setzen die Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (zu zitieren als Ber. Dtsch. Chem. Ges.) fort.
2. Die „Berichte“ enthalten Originalmitteilungen aus allen Gebieten der Chemie.
3. Die „Berichte“ erscheinen monatlich; ein Registerheft beschließt jeden Jahrgang.
4. Die Verantwortung für ihre Mitteilungen tragen die Verfasser selbst. – Der Korrespondenzautor ist durch einen hochgestellten Stern hervorgehoben. Die Zugehörigkeit der Autoren zu den Instituten ist durch hochgestellte Kleinbuchstaben markiert.
5. Es werden grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind.
6. Eine Anweisung zur Abfassung von Manuskripten für die „Berichte“ wird auf Wunsch gestellt.
7. Manuskripte sind zu senden an Redaktion der Chemischen Berichte. Dr. H. Zahn, Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried, Telefon (089) 85 78 38 30.
8. Der Eingang der Abhandlungen wird den Autoren am Tage der Registrierung angezeigt.
9. Es werden nur Manuskripte in deutscher oder englischer Sprache aufgenommen. Allen Beiträgen ist eine knappe Zusammenfassung (summary) in beiden Sprachen voranzustellen, einschließlich Titel in der jeweils zweiten Sprache.
10. Der Autor muß das alleinige Urheberrecht besitzen. Mit der Annahme des Manuskriptes durch die Redaktion überträgt er dem Verlag Chemie das ausschließliche Nutzungsrecht, insbesondere das Recht der Vervielfältigung wie Fotokopie, Mikrofilm – oder mit irgendeinem anderen Verfahren – oder das Manuskript in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache zu übergeben oder zu übersetzen (auch in fremde Sprachen).
11. Den Autoren werden 75 Sonderdrucke unentgeltlich portofrei zugesandt. Wünscht ein Autor mehr als 75 Abzüge, so ist dies auf dem Manuskript oder spätestens bei Rücksendung der Korrektur auf dieser zu vermerken. Den Autoren werden nur die Selbstkosten für die Zahl der die Freixemplare überschreitenden Sonderabzüge berechnet.
12. Anfragen nach dem Verbleib nicht eingetreffener Berichte-Hefte oder Sonderdrucke sind zu richten an: Verlag Chemie GmbH, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim, Telefon (06201) 602-1.

Die Chemischen Berichte erscheinen monatlich. Der Jahresbezugspreis beträgt 770. – DM zuzügl. Versandgebühren. Einzelheft 85. – DM. In diesem Preis ist die Mehrwertsteuer enthalten. Die Bezugsbedingungen für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40 – 42, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt 90, mitgeteilt. – Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. – Abbestellungen nur bis spätestens 3 Monate vor Ablauf des Kalenderjahres. – Die Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim/Bergstr.

Verlag und Anzeigenabteilung: Verlag Chemie GmbH, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim. Fernsprecher (06201) 602-1, Fenschreiber 465516 vchwh d.

For USA, Canada, Mexico, Central and South America

Published monthly by Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, Federal Republic of Germany, Annual subscription price: \$ 505.00 including postage. Second-class postage paid at Jamaica, NY. Printed in the Federal Republic of Germany. Air-freighted and mailed in the United States by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont, NY 11003. Subscribers should place their orders through Verlag Chemie International Inc., Plaza Centre, Suite E, 1020 NW Sixth Street, Deerfield Beach, Florida 33441.

U.S.A Postmasters: Send address changes for Chemische Berichte to Verlag Chemie International Inc., Plaza Centre, Suite E, 1020 NW 6th Street, Deerfield Beach, FL 33441.

INHALT VON HEFT 1

116. Jahrgang 1983

Nachruf

Ahlbrecht Hubertus und *Huisgen* Rolf: Fritz Kröhnke 1903 – 1981 I

PHYSIKALISCHE CHEMIE

Beckhaus Hans-Dieter: Anwendung von Kraftfeldrechnungen, IV: Ein Kraftfeld für die Berechnung von Struktur und Bildungsenthalpie von Alkylbenzolen und sein Verlässlichkeitstest an hochgespannten Diphenylethanen 86

Klärner Frank-Gerrit und *Adamsky* Friedhelm: Synthese und Umlagerung substituierter Bicyclo[2.1.0]pent-2-ene. Eine thermische „walk“-Umlagerung 299

ANORGANISCHE CHEMIE

Lubke Bernhard, *Edelmann* Frank und *Behrens* Ulrich: Übergangsmetall-Fulven-Komplexe, XXI: Synthese und Struktur von (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexen 11

Lindner Ekkehard, *Bouachir* Faouzi und *Hoehne* Sigurd: Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, XXIV: *P*- und *S*-isomere Heteronickelacyclopentadiene als Abfangprodukte der instabilen dreigliedrigen Ringsysteme ($h^5-C_5H_5$)NiS=PR₂¹ mit aktivierten Alkinen 46

Weiss Erwin, *Sauermann* Gerhard und *Thirase* Georg: Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, XXIX: Darstellung und Kristallstruktur von Methylnatrium mit variablen Methyllithium-Gehalten, Verbindungen mit (CH₃Na)₄⁻ und (CH₃Li)₄-Einheiten 74

Appel Rolf und *Paulen* Wilfried: (*t*BuP)₄CO, das erste cyclische Phosphaharnstoff-Derivat – Darstellung und Reaktionsabläufe im System *tert*-Butylbis(trimethylsilyl)phosphan/Phosgen 109

Appel Rolf, *Huppertz* Manfred und *Westerhaus* Axel: *P*-Chlor-alkyildenphosphorane und (α -Chloralkyl)phosphane, durch 1,2-Chlorverschiebung ineinander überführbare Strukturisomere 114

Dieck tom Heindirk, *Bruder* Barbara und *Franz* Klaus-Dieter: Reaktionen mit Radikalanionen, I: Synthese offenkettiger und cyclischer, silylierter 1,2-Ethendiamine 136

Clegg William, *Haase* Martin, *Klingebiel* Uwe und *Sheldrick* George M.: Cyclisierung von (Fluorsilyl)phosphanen zu 1,3-Diphospha-2,4-disilacyclobutanen – Kristallstrukturuntersuchungen 146

Lehmkuhl Herbert, *Grundke* Jürgen und *Mynott* Richard: Alkylruthenium(II)-Verbindungen und ihre β -H-Eliminierung zu (η^2 -Alken)hydridoruthenium-Komplexen 159

Lehmkuhl Herbert, *Grundke* Jürgen und *Mynott* Richard: Alkenylruthenium(II)-Komplexe 176

Weber Lothar und *Boese* Roland: Übergangsmetall-Schwefelylid-Komplexe, XIV: π -Komplexe von 1-Alkyl-3,5-diphenyl- λ^4 -thiabenzolen mit Dicarboxylnitrosylchrom 197

Pannell Keith H., *Mayr* Armin J., *Hoggard* Rodney, *McKennis* Jeffrey S. und *Dawson* Jeffrey C.: (Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazol- und -thiadiazol)carbonyl-(6B)-metall-Komplexe 230

<i>Bock Hans, Mohmand Shamsher, Hirabayashi Takakuni, Maier Günther und Reisenauer Hans-Peter: Gasphasen-Reaktionen, 39: Photoelektronen-spektroskopischer Nachweis und Matrix-Isolierung von Thio-para-benzochinonen</i>	273
<i>Clegg Williams, Graalman Onno, Haase Martin, Klingebiel Uwe, Sheldrick George M., Werner Peter, Henkel Gerald und Krebs Bernt: Zur Existenz eines Silaolefins: Synthese und Kristallstrukturen von Wittig- und Diels-Alder-Produkten in Reaktionen lithierter fluorsilylfunktioneller Diazasilacyclopentene mit Benzaldehyd und Methacrolein</i>	282
<i>Clegg William, Haase Martin, Hluchy Hans, Klingebiel Uwe und Sheldrick George M.: Synthese cyclischer Silylhydrazine – Kristallstruktur eines fünfgliedrigen Kreuz-Dimeren</i>	290
<i>Meyer Angelika, Hartl Anna und Malisch Wolfgang: Übergangsmetall-substituierte Phosphane, Arsane und Stibane, XXXIII: (Brommethyl)bis[(trimethylsilyl)methyl]arsan: Darstellung und Metallierung zu Komplexen mit η^1- oder η^2-koordiniertem Arsinomethyl-Liganden</i>	348
<i>Storzer Werner, Schomburg Dietmar, Röschenthaler Gerd-Volker und Schmutzler Reinhard: Darstellung und Strukturbestimmung von Ammoniak-Phosphorpentafluorid (1/1)</i>	367

ORGANISCHE CHEMIE

<i>Binger Paul, Doyle Michael J. und Benn Reinhard: Metallacycloalkane, VI: Fünf- bis siebengliedrige (2,2'-Bipyridin)nickelacycloalkane aus Methylencyclopropan und Nickel(0)-Verbindungen</i>	1
<i>Kriegel Wolfgang, Enders Bernhard und Becker Harald: Ring-Ketten-Isomerie bei N-(2-Hydroxyalkyl)nitronen, III: 2-Furancarbaldehyd-nitrone</i>	27
<i>Schaumann Ernst, Bäuch Hans-Günther, Sieveking Stefan und Adiwidjaja Gunadi: Cycloadditionsreaktionen von Heterocumulenen, XXVI: Cycloaddukte aus Aryl-isothiocyanaten und 2,2-disubstituierten Enaminen</i>	55
<i>Schaumann Ernst, Behr Helmut und Lindstaedt Jörg: Cycloadditionsreaktionen von Heterocumulenen, XXVII: 2-Alkyliden-1,3,4-thiadiazoline durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazoalkanen an Thioketene</i>	66
<i>Beckhaus Hans-Dieter: Anwendung von Kraftfeldrechnungen, IV: Ein Kraftfeld für die Berechnung von Struktur und Bildungsenthalpie von Alkylbenzolen und sein Verlässlichkeitstest an hochgespannten Diphenylethanen</i>	86
<i>Dhar Rajkumar, Hühnermann Waltraud, Kämpchen Thomas, Overheu Wolfgang und Seitz Gunther: [4 + 2]-Cycloadditionen mit inversem Elektronenbedarf, XVII: Oxepin und 2,7-Dimethyloxepin als Dienophile bei Diels-Alder-Cycloadditionen mit inversem Elektronenbedarf</i>	97
<i>Mertens Alfred und Olah George A.: Stabile Carbokationen, 245: α-Cyanocarboxonium-Ionen</i>	103
<i>Eberhardt Udo, Deppisch Bertold und Musso Hans: Anisotropieeffekte konjugierter cyclischer Systeme, V: $^1\text{H-NMR}$-Spektren mesitylsubstituierter aromatischer 6π-Systeme</i>	119

<i>Dieck tom Heindirk, Bruder Barbara und Franz Klaus-Dieter: Reaktionen mit Radikalanionen, I: Synthese offenkettiger und cyclischer, silylierter 1,2-Ethendiamine</i>	136
<i>Kuckländer Uwe und Töberich Hildegard: Zur Umsetzung von 2-(Aminomethylen)cyclohexanon-Derivaten mit Dichlorchinonen</i>	152
<i>Lehmkuhl Herbert, Grundke Jürgen und Mynott Richard: Alkylruthenium(II)-Verbindungen und ihre β-H-Eliminierung zu (η^2-Alken)hydridoruthenium-Komplexen</i>	159
<i>Lehmkuhl Herbert, Grundke Jürgen und Mynott Richard: Alkenylruthenium(II)-Komplexe</i>	176
<i>Scherowsky Günther und Pickardt Joachim: Reaktionen heterocyclischer Oniumsals mit elektronenreichen Mehrfachbindungssystemen</i>	186
<i>Weber Lothar und Boese Roland: Übergangsmetall-Schwefelylid-Komplexe, XIV: π-Komplexe von 1-Alkyl-3,5-diphenyl-λ^4-thiabenzenen mit Dicarboxylnitrosylchrom</i>	197
<i>Wittek Mechtild, Vögtle Fritz, Stühler Georgine, Mannschreck Abrecht, Lang Barbara Margarete und Irngartinger Hermann: Neue helicale Kohlenwasserstoffe, VIII: Enantiomerentrennung, Circular dichroismus, Racemisierung und Röntgenstrukturanalyse des Benzo[2.2]metacyclophans</i>	207
<i>Leppkes Reinhard und Vögtle Fritz: Stereologe Kronenether: π-Donorbeteiligung bei der Komplexierung von Kationen?</i>	215
<i>Kunz Horst und Lindig Markus: Isomerisierung von 2-Alkoxypropylcarbonsäuren – Eine effektive Synthese von 4-Oxocarbonsäuren</i>	220
<i>Eilbracht Peter, Acker Michael und Totzauer Walter: Alkylsubstituierte Cyclopentanone durch hydrocarbonylierende Cyclisierung von 1,4-Pentadiensystemen mit Hilfe von Metallcarbonylen</i>	238
<i>Eilbracht Peter und Jelitte Rüdiger: Selektive Monohydrierung gekreuzt konjugierter Cyclohexadienone mit Eisencarbonylen und Wasser</i>	243
<i>Stetter Hermann und Leinen Hans Theo: Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen, XXXIII: Synthesen und Reaktionen von ether- und von estergruppenhaltigen γ-Diketonen</i>	254
<i>Becher Georg und Mannschreck Albrecht: Chirale Butadiene, 10: Enantiomerisierungsschwellen von 1,2,3,4-Tetramethyl-1,3-butadienen</i>	264
<i>Bock Hans, Mohmand Shamsheer, Hirabayashi Takakuni, Maier Günther und Reisenauer Hans Peter: Gasphasen-Reaktionen, 39: Photoelektronen-spektroskopischer Nachweis und Matrix-Isolierung von Thio-<i>para</i>-benzochinonen</i>	273
<i>Clegg William, Graalman Onno, Haase Martin, Klingebiel Uwe, Sheldrick George M., Werner Peter, Henkel Gerald und Krebs Bernt: Zur Existenz eines Silaolefins: Synthese und Kristallstrukturen von Wittig- und Diels-Alder-Produkten in Reaktionen lithierter fluorsilylfunktioneller Diazasilacyclopentene mit Benzaldehyd und Methacrolein</i>	282
<i>Klärner Frank-Gerrit und Adamsky Friedhelm: Synthese und Umlagerung substituierter Bicyclo[2.1.0]pent-2-ene. Eine thermische „walk“-Umlagerung</i>	299
<i>Weiske Thomas und Schwarz Helmüt: Pseudo-einstufige C – C-Spaltungen beim Zerfall von ionisierten Carbonsäuren. Radikaltypische Reaktionen in der Massenspektrometrie</i>	323

<i>Mergelsberg</i> Ingrid, <i>Langhals</i> Heinz und <i>Rüchardt</i> Christoph: Nachweis von 4-Homocubyl-Carbenium-Ionen als reaktive Zwischenstufen	360
<i>Thomas</i> Hans G., <i>Gabriel</i> Jürgen, <i>Fleischhauer</i> Jörg und <i>Raabe</i> Gerhard: Anodische Fragmentierung <i>O</i> -acylierter α -Hydroxycarbonsäuren	375
<i>Hoffmann</i> Reinhard W., <i>Hauel</i> Norbert und <i>Landmann</i> Bernd: Bicyclofulvene, IX: Stereoelektronische Effekte bei der Addition an 8-Methylenbicyclo[3.2.1.0 ^{2,4}]octan-Derivate	389
<i>Massa</i> Werner, <i>Birkhahn</i> Matthias, <i>Landmann</i> Bernd und <i>Hoffmann</i> Reinhard W.: Bicyclofulvene, X: Sterische Situation der Doppelbindung in 8-Methylenbicyclo[3.2.1.0 ^{2,4}]octan-Derivaten	404

CONTENTS OF No. 1

Obituary

<i>Ahlbrecht</i> Hubertus and <i>Huisgen</i> Rolf: Fritz Kröhnke 1903 – 1981	I
--	---

PHYSICAL CHEMISTRY

<i>Beckhaus</i> Hans-Dieter: Application of Force Field Calculations, IV: A Force Field for the Calculation of the Structures and Heats of Formation of Alkylbenzenes and its Test of Reliability on Highly Strained Diphenylethanes	86
<i>Klärner</i> Frank-Gerrit and <i>Adamsky</i> Friedhelm: Synthesis and Rearrangement of Substituted Bicyclo[2.1.0]pent-2-enes. A Thermal „Walk“-Rearrangement	299

INORGANIC CHEMISTRY

<i>Lubke</i> Bernhard, <i>Edelmann</i> Frank, and <i>Behrens</i> Ulrich: Transition Metal Fulvene Complexes, XXI: Synthesis and Structure of (Fulvene)Cr(CO) ₃ Complexes	11
<i>Lindner</i> Ekkehard, <i>Bouachir</i> Faouzi, and <i>Hoehne</i> Sigurd: Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, XXIV: <i>P</i> - and <i>S</i> -isomeric Heteronickelacyclopentadienes as Trapping Products of the Unstable Three-membered Ring Systems (h ⁵ -C ₅ H ₃)NiS=PR ₂ ¹ with Activated Alkynes	46
<i>Weiss</i> Erwin, <i>Sauermann</i> Gerhard, and <i>Thirase</i> Georg: Metal Alkyl and Aryl Compounds, XXIX: Preparation and Crystal Structure of Methylsodium with Variable Methyl-lithium Content, Compounds with (CH ₃ Na) ₄ and (CH ₃ Li) ₄ Units	74
<i>Appel</i> Rolf and <i>Paulen</i> Wilfried: (tBuP) ₄ CO, the First Cyclic Phospha-Urea Derivative – Synthesis and Reaction-Pathways in the System <i>tert</i> -Butylbis(trimethylsilyl)phosphane/Phosgene	109
<i>Appel</i> Rolf, <i>Huppertz</i> Manfred, and <i>Westerhaus</i> Axel: <i>P</i> -Chloro-alkylidenephosphoranes and (α -Chloroalkyl)phosphanes, Interchangeable Constitutional Isomers by 1,2(<i>C</i> \rightleftharpoons <i>P</i>) Chlorine Shift	114
<i>Dieck</i> tom Heindirk, <i>Bruder</i> Barbara, and <i>Franz</i> Klaus-Dieter: Reactions with Radical Anions, I: Synthesis of Acyclic and Cyclic Silylated 1,2-Ethenediamines	136

<i>Clegg</i> William, <i>Haase</i> Martin, <i>Klingebiel</i> Uwe, and <i>Sheldrick</i> George M.: Cyclisation of (Fluorosilyl)phosphanes to 1,3-Diphospha-2,4-disilacyclobutanes – Crystal Structure Determinations	146
<i>Lehmkuhl</i> Herbert, <i>Grundke</i> Jürgen, and <i>Mynott</i> Richard: Alkylruthenium(II) Compounds and their β -H-Elimination into (η^2 -Alkene)hydridoruthenium Complexes . . .	159
<i>Lehmkuhl</i> Herbert, <i>Grundke</i> Jürgen, and <i>Mynott</i> Richard: Alkenylruthenium(II) Complexes	176
<i>Weber</i> Lothar and <i>Boese</i> Roland: Transition Metal Sulfur Ylide Complexes, XIV: π -Complexes of 1-Alkyl-3,5-diphenyl- λ^4 -thiabenzenes with Dicarboxylnitrosylchromium ..	197
<i>Pannell</i> Keith H., <i>Mayr</i> Armin J., <i>Hoggard</i> Rodney, <i>McKennis</i> Jeffrey S., and <i>Dawson</i> Jeffrey C.: Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazole and -thiadiazole Carbonyl Complexes of Chromium, Molybdenum, and Tungsten	230
<i>Bock</i> Hans, <i>Mohmand</i> Shamsher, <i>Hirabayashi</i> Takakuni, <i>Maier</i> Günther, and <i>Reisenauer</i> Hans-Peter: Gasphase Reactions, 39: Photoelectron Spectroscopic Evidence and Matrix Isolation of Thio- <i>para</i> -benzoquinones	273
<i>Clegg</i> William, <i>Graalman</i> Onno, <i>Haase</i> Martin, <i>Klingebiel</i> Uwe, <i>Sheldrick</i> George M., <i>Werner</i> Peter, <i>Henkel</i> Gerald, and <i>Krebs</i> Bernt: On the Existence of a Silaolefin: Synthesis and Crystal Structures of <i>Wittig</i> and <i>Diels-Alder</i> Products in Reactions of Lithiated (Fluorosilyl)diazasilacyclopentenes with Benzaldehyde and Methacrolein ..	282
<i>Clegg</i> William, <i>Haase</i> Martin, <i>Hluchy</i> Hans, <i>Klingebiel</i> Uwe, and <i>Sheldrick</i> George M.: Synthesis of Cyclic Silylhydrazines – Crystal Structure of a Five-membered Cross Dimerisation Product	290
<i>Meyer</i> Angelika, <i>Hartl</i> Anna, and <i>Malisch</i> Wolfgang: Transition Metal Substituted Phosphanes, Arsanes, and Stibanes, XXXIII: (Bromomethyl)bis[(trimethylsilyl)methyl]arsane: Synthesis and Metalation to Complexes with η^1 - or η^2 -Coordinated Arsinomethyl Ligand	348
<i>Storzer</i> Werner, <i>Schomburg</i> Dietmar, <i>Röschenthaler</i> Gerd-Volker, and <i>Schmutzler</i> Reinhard: Synthesis and X-Ray Structure Analysis of Ammonia-Phosphorus Pentafluoride (1/1)	367

ORGANIC CHEMISTRY

<i>Binger</i> Paul, <i>Doyle</i> Michael J., and <i>Benn</i> Reinhard: Metallacycloalkanes, VI: Five- to Seven-membered (2,2'-Bipyridine)nickelacycloalkanes from Methylene cyclopropane and Nickel(0) Compounds	1
<i>Kliegel</i> Wolfgang, <i>Enders</i> Bernhard, and <i>Becker</i> Harald: Ring-Chain Isomerism of <i>N</i> -(2-Hydroxyalkyl)nitrones, III: Nitrones of 2-Furancarbaldehydes	27
<i>Schaumann</i> Ernst, <i>Bäuch</i> Hans-Günther, <i>Sieveling</i> Stefan, and <i>Adiwidjaja</i> Gunadi: Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, XXVI: Cycloadducts from Aryl Isothiocyanates and 2,2-Disubstituted Enamines	55
<i>Schaumann</i> Ernst, <i>Behr</i> Helmut, and <i>Lindstaedt</i> Jörg: Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, XXVII: 2-Alkylidene-1,3,4-thiadiazolines via 1,3-Dipolar Cycloaddition of Diazoalkanes to Thioketenes	66

<i>Beckhaus</i> Hans-Dieter: Application of Force Field Calculations, IV: A Force Field for the Calculation of the Structures and Heats of Formation of Alkylbenzenes and its Test of Reliability on Highly Strained Diphenylethanes	86
<i>Dhar</i> Rajkumar, <i>Hühnermann</i> Waltraud, <i>Kämpchen</i> Thomas, <i>Overheu</i> Wolfgang, and <i>Seitz</i> Gunther: [4 + 2] Cycloadditions with Inverse Electron Demand, XVII: Oxepin and 2,7-Dimethyloxepin as Dienophiles in Diels-Alder Cycloadditions with Inverse Electron Demand	97
<i>Mertens</i> Alfred and <i>Olah</i> George A.: Stable Carbocations, 245: α -Cyanocarboxonium Ions	103
<i>Eberhardt</i> Udo, <i>Deppisch</i> Bertold, and <i>Musso</i> Hans: Anisotropie Effects of Conjugated Cyclic Systems, V: ^1H NMR Spectra of Mesityl Substituted Aromatic 6π Systems ...	119
<i>Dieck tom</i> Heindirk, <i>Bruder</i> Barbara, and <i>Franz</i> Klaus-Dieter: Reactions with Radical Anions, I: Synthesis of Acyclic and Cyclic Silylated 1,2-Ethenediamines	136
<i>Kuckländer</i> Uwe and <i>Töberich</i> Hildegard: Reaction of 2-(Aminomethylene)cyclohexanone Derivatives with Dichloroquinones	152
<i>Lehmkuhl</i> Herbert, <i>Grundke</i> Jürgen, and <i>Mynott</i> Richard: Alkylruthenium(II) Compounds and their β -H-Elimination into (η^2 -Alkene)hydridoruthenium Complexes ...	159
<i>Lehmkuhl</i> Herbert, <i>Grundke</i> Jürgen, and <i>Mynott</i> Richard: Alkenylruthenium(II) Complexes	176
<i>Scherowsky</i> Günther and <i>Pickardt</i> Jürgen: Reactions of Heterocyclic Onium Salts with Electron-rich Multiple Bond Systems	186
<i>Weber</i> Lothar and <i>Boese</i> Roland: Transition Metal Sulfur Ylide Complexes, XIV: π -Complexes of 1-Alkyl-3,5-diphenyl- λ^4 -thiabenzenes with Dicarboxylnitrosylchromium ...	197
<i>Wittek</i> Mechtild, <i>Vögtle</i> Fritz, <i>Stühler</i> Georgine, <i>Mannschreck</i> Albrecht, <i>Lang</i> Barbara Margarete, and <i>Irrgartinger</i> Hermann: New Helical Hydrocarbons, VIII: Enantiomer Separation, Circular Dichroism, Racemization, and X-Ray Analysis of Benzo[2.2]-metacyclophane	207
<i>Leppkes</i> Reinhard and <i>Vögtle</i> Fritz: Stereologous Crown Ethers: π -Donor Participation in the Complexation of Cations?	215
<i>Kunz</i> Horst and <i>Lindig</i> Markus: Isomerisation of 2-Alkoxypropylcarboxylic Acids – An Effective Synthesis of 4-Oxo Carboxylic Acids	220
<i>Eilbracht</i> Peter, <i>Acker</i> Michael, and <i>Totzauer</i> Walter: Alkylsubstituted Cyclopentanones via Hydrocarbonylating Cyclization of 1,4-Pentadiene Systems Mediated by Metal Carbonyls	238
<i>Eilbracht</i> Peter and <i>Jelitte</i> Rüdiger: Selective Monohydrogenation of Cross Conjugated Cyclohexadienones with Iron Carbonyls and Water	243
<i>Stetter</i> Hermann and <i>Leinen</i> Hans Theo: Addition of Aldehydes to Activated Double Bonds, XXXIII: Syntheses and Reactions of γ -Diketones Containing Ether- or Ester Groups	254
<i>Becher</i> Georg and <i>Mannschreck</i> Albrecht: Chiral Butadienes, 10: Barriers to Enantiomerization of 1,2,3,4-Tetramethyl-1,3-butadienes	264
<i>Bock</i> Hans, <i>Mohmand</i> Shamsheer, <i>Hirabayashi</i> Takakuni, <i>Maier</i> Günther, and <i>Reisenauer</i> Hans Peter: Gasphase Reactions, 39: Photoelectron Spectroscopic Evidence and Matrix Isolation of Thio- <i>para</i> -benzoquinones	273

<i>Clegg</i> William, <i>Graalmann</i> Onno, <i>Haase</i> Martin, <i>Klinge</i> biel Uwe, <i>Sheldrick</i> George M., <i>Werner</i> Peter, <i>Henkel</i> Gerald, and <i>Krebs</i> Bernt: On the Existence of a Silaolefin: Synthesis and Crystal Structures of <i>Wittig</i> and <i>Diels-Alder</i> Products in Reactions of Lithiated (Fluorosilyl)diazasilacyclopentenes with Benzaldehyde and Methacrolein	282
<i>Klärner</i> Frank-Gerrit and <i>Adamsky</i> Friedhelm: Synthesis and Rearrangement of Substituted Bicyclo[2.1.0]pent-2-enes. A Thermal „Walk“-Rearrangement	299
<i>Weiske</i> Thomas and <i>Schwarz</i> Helmut: Pseudo One-Step Cleavage of C – C Bonds in the Decomposition of Ionized Carboxylic Acids. Radical Like Reactions in Mass Spectrometry	323
<i>Mergelsberg</i> Ingrid, <i>Langhals</i> Heinz, and <i>Rüchardt</i> Christoph: Evidence for 4-Homocubyl Carbenium Ions as Reactive Intermediates	360
<i>Thomas</i> Hans G., <i>Gabriel</i> Jürgen, <i>Fleischhauer</i> Jörg, and <i>Raabe</i> Gerhard: Anodic Fragmentation of <i>O</i> -Acyolated α -Hydroxy Carboxylic Acids	375
<i>Hoffmann</i> Reinhard W., <i>Hauel</i> Norbert, and <i>Landmann</i> Bernd: Bicyclofulvenes, IX: Stereoelectronic Effects in Additions to 8-Methylenetricyclo[3.2.1.0 ^{2,4}]octane Derivatives	389
<i>Massa</i> Werner, <i>Birkhahn</i> Matthias, <i>Landmann</i> Bernd, and <i>Hoffmann</i> Reinhard W.: Bicyclofulvenes, X: Steric Situation of the Double Bond in 8-Methylenetricyclo[3.2.1.0 ^{2,4}]octane Derivatives	404

AUTORENREGISTER

<i>Acker</i> , M. s. <i>Eilbracht</i> , P.	238	<i>Clegg</i> , W., <i>Graalmann</i> , O., <i>Haase</i> , M., <i>Klinge</i> biel, U., <i>Sheldrick</i> , G. M., <i>Werner</i> , P., <i>Henkel</i> , G. und <i>Krebs</i> , B.	282
<i>Adamsky</i> , F. s. <i>Klärner</i> , F.-G.	299	–, <i>Haase</i> , M., <i>Hluchy</i> , H., <i>Klinge</i> biel, U. und <i>Sheldrick</i> , G. M.	290
<i>Adiwidjaja</i> , G. s. <i>Schaumann</i> , E.	55	–, <i>Haase</i> , M., <i>Klinge</i> biel, U. und <i>Sheldrick</i> , G. M.	146
<i>Ahlbrecht</i> , H. und <i>Huisgen</i> , R., Nachruf auf F. Kröhnke	1	<i>Dawson</i> , J. C. s. <i>Pannell</i> , K. H.	230
<i>Appel</i> , R., <i>Huppertz</i> , M. und <i>Westerhaus</i> , A.	114	<i>Deppisch</i> , B. s. <i>Eberhardt</i> , U.	119
– und <i>Paulen</i> , W.	109	<i>Dhar</i> , R., <i>Hühnermann</i> , W., <i>Kämpchen</i> , T., <i>Overheu</i> , W. und <i>Seitz</i> , G.	97
<i>Bäuch</i> , H.-G. s. <i>Schaumann</i> , E.	55	<i>Dieck</i> , tom, H., <i>Bruder</i> , B. und <i>Franz</i> , K.-D.	136
<i>Becher</i> , G. und <i>Mannschreck</i> , A.	264	<i>Doyle</i> , M. J. s. <i>Binger</i> , P.	1
<i>Becker</i> , H. s. <i>Kliegel</i> , W.	27	<i>Eberhardt</i> , U., <i>Deppisch</i> , B. und <i>Musso</i> , H.	119
<i>Beckhaus</i> , H.-D.	86	<i>Edelmann</i> , R. s. <i>Lubke</i> , B.	11
<i>Behr</i> , H. s. <i>Schaumann</i> , E.	66	<i>Eilbracht</i> , P., <i>Acker</i> , M. und <i>Totzauer</i> , W.	238
<i>Behrens</i> , U. s. <i>Lubke</i> , B.	11	– und <i>Jelitte</i> , R.	243
<i>Benn</i> , R. s. <i>Binger</i> , P.	1	<i>Enders</i> , B. s. <i>Kliegel</i> , W.	27
<i>Binger</i> , P., <i>Doyle</i> , M. J. und <i>Benn</i> , R.	1		
<i>Birkhahn</i> , M. s. <i>Massa</i> , W.	404		
<i>Bock</i> , H., <i>Mohmand</i> , S., <i>Hirabayashi</i> , T., <i>Meier</i> , G. und <i>Reisenauer</i> , H. P.	273		
<i>Boese</i> , R. s. <i>Weber</i> , L.	197		
<i>Bouachir</i> , F. s. <i>Lindner</i> , E.	46		
<i>Bruder</i> , B. s. <i>Dieck tom</i> , H.	136		

<i>Fleischhauer, J. s. Thomas, H. G.</i>	375	<i>Mayr, A. J. s. Pannell, K. H.</i>	230
<i>Franz, K.-D. s. Dieck, tom, H.</i>	136	<i>McKennis, J. S. s. Pannell, K. H.</i>	230
<i>Gabriel, J. s. Thomas, H. G.</i>	375	<i>Mergelsberg, I., Langhals, H. und</i> <i>Rüchardt, C.</i>	360
<i>Graalmann, O. s. Clegg, W.</i>	282	<i>Mertens, A. und Olah, G. A.</i>	103
<i>Grundke, J. s. Lehmkuhl, H.</i>	159, 176	<i>Meyer, A., Hartl, A. und Malisch, W.</i>	348
<i>Haase, M. s. Clegg, W.</i>	146, 282, 290	<i>Mohmand, S. s. Bock, H.</i>	273
<i>Hartl, A. s. Meyer, A.</i>	348	<i>Musso, H. s. Eberhardt, U.</i>	119
<i>Hauel, N. s. Hoffmann, R. W.</i>	389	<i>Mynott, R. s. Lehmkuhl, H.</i>	159, 176
<i>Henkel, G. s. Clegg, W.</i>	282	<i>Olah, G. A. s. Mertens, A.</i>	103
<i>Hirabayashi, T. s. Bock, H.</i>	273	<i>Overheu, W. s. Dhar, R.</i>	97
<i>Hluchy, H. s. Clegg, W.</i>	290	<i>Pannell, K. H., Mayr, A. J., Hoggard, R.,</i> <i>McKennis, J. S. und Dawson, J. C.</i>	230
<i>Hoehne, S. s. Lindner, E.</i>	46	<i>Paulen, W. s. Appel, R.</i>	109
<i>Hoffmann, R. W., Hauel, N. und</i> <i>Landmann, B.</i>	389	<i>Pickardt, J. s. Scherowsky, G.</i>	186
– <i>s. Massa, W.</i>	404	<i>Raabe, G. s. Thomas, H. G.</i>	375
<i>Hoggard, R. s. Pannell, K. H.</i>	230	<i>Reisenauer, H. P. s. Bock, H.</i>	273
<i>Hühnermann, W. s. Dhar, R.</i>	97	<i>Röschenthaler, G.-V. s. Storzer, W.</i>	367
<i>Huisgen, R. s. Ahlbrecht, H.</i>	I	<i>Rüchardt, C. s. Mergelsberg, I.</i>	360
<i>Huppertz, M. s. Appel, R.</i>	114	<i>Sauer mann, G. s. Weiss, E.</i>	74
<i>Irrgartinger, H. s. Wittek, M.</i>	207	<i>Schaumann, E., Bäuch, H.-G.,</i> <i>Sieveling, S. und Adiwidjaja, G.</i>	55
<i>Jelitte, R. s. Eilbracht, P.</i>	243	–, <i>Behr, H. und Lindstaedt, J.</i>	66
<i>Kämpchen, T. s. Dhar, R.</i>	97	<i>Scherowsky, G. und Pickardt, J.</i>	186
<i>Kläerner, F.-G. und Adamsky, F.</i>	299	<i>Schmutzler, R. s. Storzer, W.</i>	367
<i>Kliegel, W., Enders, B. und Becker, H.</i>	27	<i>Schomburg, D. s. Storzer, W.</i>	367
<i>Klingebiel, U. s. Clegg, W.</i>	146, 282, 290	<i>Schwarz, H. s. Weiske, T.</i>	323
<i>Krebs, B. s. Clegg, W.</i>	282	<i>Seitz, G. s. Dhar, R.</i>	97
<i>Kröhnke †, F. – Ahlbrecht, H. und</i> <i>Huisgen, R., Nachruf auf</i> –	I	<i>Sheldrick, G. M. s. Clegg, W.</i>	146, 282, 290
<i>Kuckländer, U. und Töberich, H.</i>	152	<i>Sieveling, S. s. Schaumann, E.</i>	55
<i>Kunz, H. und Lindig, M.</i>	220	<i>Stetter, H. und Leinen, H. T.</i>	254
<i>Landmann, B. s. Hoffmann, R. W.</i>	389	<i>Storzer, W., Schomburg, D., Röschen-</i> <i>thaler, G.-V. und Schmutzler, R.</i>	367
– <i>s. Massa, W.</i>	404	<i>Stühler, G. s. Wittek, M.</i>	207
<i>Lang, B. M. s. Wittek, M.</i>	207	<i>Thirase, G. s. Weiss, E.</i>	74
<i>Langhals, H. s. Mergelsberg, I.</i>	360	<i>Thomas, H. G., Gabriel, J.,</i> <i>Fleischhauer, J. und Raabe, G.</i>	375
<i>Lehmkuhl, H., Grundke, J. und</i> <i>Mynott, R.</i>	159, 176	<i>Töberich, H. s. Kuckländer, U.</i>	152
<i>Leinen, H. T. s. Stetter, H.</i>	254	<i>Totzauer, W. s. Eilbracht, P.</i>	238
<i>Leppkes, R. und Vögtle, F.</i>	215	<i>Vögtle, F. s. Leppkes, R.</i>	215
<i>Lindig, M. s. Kunz, H.</i>	220	– <i>s. Wittek, M.</i>	207
<i>Lindner, E., Bouachir, R. und</i> <i>Hoehne, S.</i>	46	<i>Weber, L. und Boese, R.</i>	197
<i>Lindstaedt, J. s. Schaumann, E.</i>	66	<i>Weiske, T. und Schwarz, H.</i>	323
<i>Lubke, B., Edelmann, F. und</i> <i>Behrens, U.</i>	11	<i>Weiss, E., Sauer mann, G. und</i> <i>Thirase, G.</i>	74
<i>Maier, G. s. Bock, H.</i>	273	<i>Werner, P. s. Clegg, W.</i>	282
<i>Malisch, W. s. Meyer, A.</i>	348	<i>Westerhaus, A. s. Appel, R.</i>	114
<i>Manschreck, A. s. Becher, G.</i>	264	<i>Wittek, M., Vögtle, F., Stühler, G.,</i> <i>Manschreck, A., Lang, B. M. und</i> <i>Irrgartinger, H.</i>	207
– <i>s. Wittek, M.</i>	207		
<i>Massa, W., Birkhahn, M., Landmann, B.</i> <i>und Hoffmann, R. W.</i>	404		

Nachweis von 4-Homocubyl-Carbenium-Ionen als reaktive Zwischenstufen

Ingrid Mergelsberg, Heinz Langhals und Christoph Rüdhardt*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 28. April 1982

Bei der Thermolyse von *N*-(4-Homocubyl)-*N*-nitrosoacetamid (**9**) und bei der Solvolyse von 4-Homocubylbromid (**5**) in Hexafluor-2-propanol entsteht 4-(Hexafluoroisopropoxy)homocuban (**6**) als Hauptprodukt. Dies beweist das Auftreten von 4-Homocubyl-Carbenium-Ionen als Zwischenstufen beider Reaktionen. Die Solvolysegeschwindigkeit von 4-Homocubylbromid bei 120°C in Hexafluor-2-propanol ($k_1^{120^\circ\text{C}} = 1.3 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) ist wesentlich höher als die von 1-Norbornylbromid, dessen Solvolyse unter diesen Bedingungen nicht nachweisbar ist. Da die Ionisation von 4-Homocubylbromid nach Kraftfeldrechnungen mit $66 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ Ansteigen an Spannungsenthalpie verbunden ist, wird für das 4-Homocubyl-Carbenium-Ion eine nichtklassische Stabilisierung angenommen.

Evidence for 4-Homocubyl Carbenium Ions as Reactive Intermediates

4-(Hexafluoroisopropoxy)homocubane (**6**) is the main product of the thermolysis reaction of *N*-(4-homocubyl)-*N*-nitrosoacetamide (**9**) and of the solvolysis reaction of 4-homocubyl bromide (**5**) in hexafluoro-2-propanol. This is experimental evidence for 4-homocubyl carbenium ions as intermediates in both reactions. The solvolysis rate of 4-homocubyl bromide at 120°C in the same solvent ($k_1^{120^\circ\text{C}} = 1.3 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) by far exceeds that of 1-norbornyl bromide which does not react at a detectable rate under these conditions. According to force field calculations the strain enthalpy is increasing by as much as $66 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ in the ionisation of 4-homocubyl bromide. Therefore nonclassical stabilization of the 4-homocubyl carbenium ion is postulated.

Seit Bartlett und Knox¹⁾ in einer klassischen Arbeit auf die geringe Reaktivität von Triptycyl- und Apocamphyl-Brückenkopfestern bei nucleophilen Substitutionsreaktionen hingewiesen haben, spielt das Kriterium der Brückenkopfreaktivität für das Studium von Reaktionsmechanismen eine beachtliche Rolle²⁻⁴⁾. Insbesondere v. R. Schleyer zeigte in einer Reihe grundlegender Arbeiten, daß die S_N1 -Reaktivität ($\log k$) von Brückenkopfestern bei der Solvolyse invers mit dem Ansteigen der Spannungsenthalpie im Zuge der Ionisation korreliert^{5,6)}. Die Änderung der Spannungsenthalpie wurde dabei durch molekülmechanische Berechnung der Spannungsenthalpie des zugrundeliegenden polycyclischen Kohlenwasserstoffs RH und des davon abgeleiteten Brückenkopfcarbenium-Ions R^+ bestimmt⁵⁾:

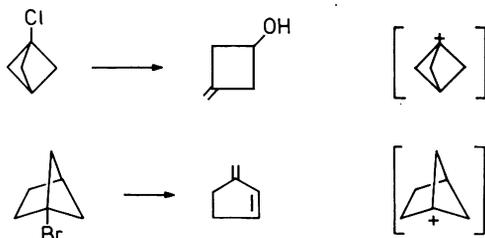
$$\Delta H_{\text{sp}}^{\text{Ionisation}} = H_{\text{sp}}^{\text{RH}} - H_{\text{sp}}^{\text{R}^+}$$

Von dieser Korrelation gibt es allerdings Ausnahmen⁷⁾ (s. z. B. Tab. 1).

Tab. 1⁷⁾. Relative Geschwindigkeitskonstanten der Ionisation einiger polycyclischer Brückenkopfester

				$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-X}$
$k \equiv 1$	10^{-7}	10^{-14}	10^{-7}	$\equiv 1$

Die Brückenkopfester des Bicyclo[1.1.1]pentyl- und Bicyclo[2.1.1]hexyl-Gerüsts ionisieren viel schneller als aufgrund der Änderung der Spannungsenthalpie erwartet werden dürfte^{2,7)}. Diese Solvolysen sind allerdings von Ringöffnung begleitet⁷⁾:

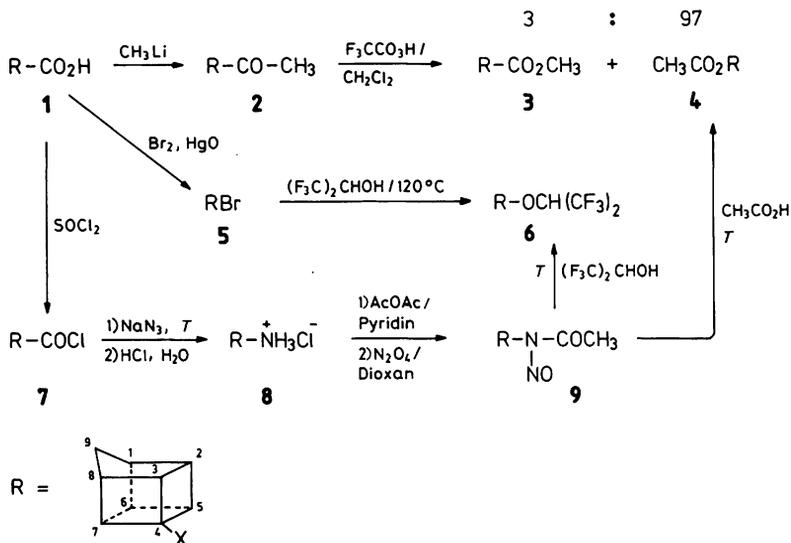


Falls Ionisation und Ringöffnung synchron eintreten, könnte die damit verbundene Verringerung der Ringspannung einen beschleunigenden Einfluß auf die Ionisation haben. Es könnte andererseits aber sein, daß bei der Ionisation die normalen Brückenkopfcarbenium-Ionen, das Bicyclo[1.1.1]pent-1-yl-Carbenium-Ion und das Bicyclo[2.1.1]hex-1-yl-Carbenium-Ion, entstehen, diese aber als Cyclobutyl-Carbenium-Ionen von der viel diskutierten nichtklassischen Cyclobutyl-Cyclopropylcarbinyl-Stabilisierung profitieren⁷⁾. Im Bicyclo[1.1.1]pentyl-System sind drei Cyclobutanringe miteinander verknüpft, im Bicyclo[2.1.1]hexyl-System ein Cyclobutanring mit zwei Cyclopentanringen.

In diesem Zusammenhang schien uns das Studium der Solvolyse von Cubyl- oder Homocubyl-Brückenkopfestern von Interesse, weil das Carbeniumzentrum in diesen Beispielen sogar von drei Cyclobutylresten flankiert wäre. Andererseits beträgt der Unterschied an Spannungsenthalpie zwischen dem 4-Homocubyl-Kation und Homocuban nach Kraftfeldrechnungen den extremen Wert von $66 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Einen Hinweis darauf, daß man dennoch mit einer vergleichsweise hohen Brückenkopfreaktivität rechnen kann, lieferte das Studium der Wanderungstendenzen polycyclischer Brückenkopfester bei der Beckmann-Umlagerung⁸⁾. Obwohl aus den Substituenteneffekten auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Beckmann-Umlagerung⁹⁾ abgeleitet werden kann, daß die wandernde Gruppe im Übergangszustand eine relativ hohe positive Partialladung trägt, wurde gefunden⁸⁾, daß die Wanderungstendenz von Cubyl- und 4-Homocubylrest 2.1 bzw. 3.2 mal höher ist als die des *tert*-Butylrestes. Der 1-Norbornylrest andererseits besitzt die relative Reaktivität 0.08. Im gleichen Sinne fanden wir bei der Baeyer-Villiger-Oxidation von 4-Homocubylmethylketon (**2**) mit Trifluorperessigsäure in 55proz. Ausbeute ein Gemisch der beiden Ester **4** und **3** im Verhältnis 97:3 (Schema 1).

Schema 1. Reaktionen an der Brückenkopfposition 4 von Homocuban
(Pentacyclo[4.3.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]nonan)



Der 4-Homocubylrest ist demnach eine bei weitem besser wandernde Gruppe als der Methylrest.

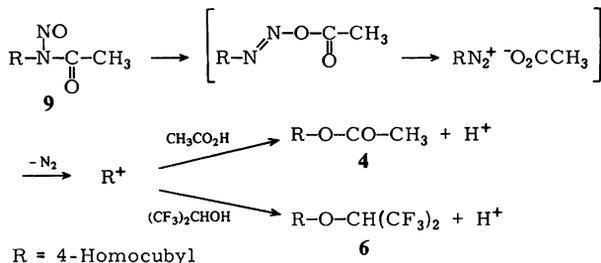
Leider gelang es trotz Variation der Reaktionsbedingungen nicht, durch Verseifen oder LiAlH_4 -Reduktion von 4-Homocubylacetat (4) 4-Homocubanol zu isolieren und daraus einen für das Studium der Solvolyse geeigneten Sulfonsäureester herzustellen. Die Empfindlichkeit dieses Alkohols gegen Säuren und Basen ist offenbar noch höher, als es für 1-Brom-4-homocubanol festgestellt worden war^{10,11}. Die Zerfallsreaktion des Alkohols wurde von uns nicht eingehend studiert. Bei längerem Behandeln mit KOH in Ethanol ließ sich als Hauptprodukt Benzoesäure isolieren.

Für das Studium der Solvolysereaktion kam deshalb nur 4-Bromhomocuban (5) in Frage, das sich aus der Carbonsäure durch Hunsdiecker-Reaktion mit Brom und Quecksilberoxid in CCl_4 darstellen ließ¹². Zum Vergleich mit der Solvolysereaktion sollte das 4-Homocubyl-Carbenium-Ion auch durch Desaminierung des 4-Homocubylamin-hydrochlorids (8)^{12a} erzeugt werden. Um dabei ein wäßriges Medium zu vermeiden – das Desaminierungsprodukt wäre wieder 4-Homocubanol gewesen –, wurde dabei die Variante des thermischen Zerfalls von *N*-(4-Homocubyl)-*N*-nitrosoacetamid (9) eingeschlagen¹³. Die Synthesen der genannten Ausgangsverbindungen und deren Umsetzungen sind in Schema 1 aufgeführt.

Der erste Nachweis von 4-Homocubyl-Carbenium-Ionen als reaktive Zwischenstufen gelang beim thermischen Zerfall des Nitrosoacetamids 9 in Eisessig/Acetanhydrid. Dabei bildeten sich 95% 4-Homocubylacetat (4), das mit dem aus der Baeyer-Villiger-Oxidation erhaltenen identisch war. Ganz entsprechend erhielt man beim Zerfall von 9 in Hexafluor-2-propanol den 4-Homocubyl-hexafluorisopropyl-ether (6) mit 66% Aus-

beute, der zweifellos als Abfangprodukt des 4-Homocubyl-Carbenium-Ions zu verstehen ist¹³⁾. Die Struktur wurde durch GC-MS-Analyse sowie durch das ¹H-NMR-Spektrum belegt.

Schema 2



Die ersten Versuche zur Solvolyse von 4-Bromhomocuban (**5**) verliefen wenig erfolgreich. Nach 14tägigem Erhitzen des Bromids in Eisessig ($E_T(30) = 51.2$)¹⁴⁾ auf 130 °C war kein Umsatz festzustellen. In dem polareren Solvens 40% Ethanol/60% Wasser ($E_T(30) = 56.5$)^{14a)} stellte man nach 15 Tagen 60% Umsatz des Bromids fest, und es entstanden 51% eines einheitlichen Reaktionsproduktes (GC) ungeklärter Struktur. Erst in dem äußerst polaren und wenig nucleophilen Solvens Hexafluor-2-propanol¹⁵⁾ ($E_T(30) = 69.3$)^{14b)} fand die Solvolyse mit gut meßbarer Geschwindigkeit statt. Als einziges Solvolyseprodukt entstand 4-Homocubyl-hexafluorisopropyl-ether (**6**), dessen Struktur durch seine Identität (GC-MS) mit dem aus der Desaminierungsreaktion erhaltenen Ether gesichert ist. Aus der gaschromatographischen Verfolgung des Verschwindens von **5** in Hexafluor-2-propanol bei 120 °C ließ sich eine Geschwindigkeitskonstante $k_1 = 1.3 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ abschätzen. In einem Parallelversuch wurde gezeigt, daß unter diesen Bedingungen 1-Bromnorbornan keine nachweisbare Reaktion eingeht. Bemerkenswert ist an diesem Ergebnis nicht nur die Feststellung, daß 4-Bromhomocuban (**5**) offenbar wesentlich schneller ionisiert als 1-Bromnorbornan, sondern insbesondere die Tatsache, daß das Solvolyseprodukt **6** noch Homocubylstruktur besitzt. Die Ionisation ist demnach nicht mit Ringöffnung und damit verbundenem Nachlassen von Ringspannung verbunden. Für die im Vergleich zur Änderung der Spannungsenthalpie ΔH_{sp} bei der Ionisation unerwartet rasch verlaufende Solvolyse von **5** wird daher eine nichtklassische Nachbargruppenbeteiligung im Sinne der Cyclobutyl-Cyclopropyl-carbinyl-Stabilisierung⁷⁾ als Erklärung vorgeschlagen.

Herrn Dr. J. Wörth danken wir für die Ausführung der GC-MS-Kopplungsexperimente und Herrn Dr. H.-D. Beckhaus für die Kraftfeldrechnungen. Dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für großzügige Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die verwendeten analytischen Geräte sind in Lit.¹⁶⁾ aufgeführt. – GC-MS-Kopplungsexperimente: Massenspektrometer MAT 312, verbunden mit dem GC-Gerät Varian 3700.

Baeyer-Villiger-Oxidation von 4-Homocubylmethylketon (2): 1.74 ml (12.4 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid wurden tropfenweise bei 0°C zu 0.28 ml (9.4 mmol) 85proz. H₂O₂ und 10 ml Methylenchlorid gegeben. Die so erhaltene Lösung wurde zu einer Suspension von 2.2 g Dinatriumhydrogenphosphat in einer Lösung von 0.50 g (3.13 mmol) 2⁹⁾ in 10 ml Methylenchlorid gegeben, wobei leicht exotherme Reaktion erfolgte. Anschließend wurde 1 h unter Rückfluß gekocht, nach Abkühlen filtriert und das Filtrat zweimal mit je 100 ml gesättigter Natriumcarbonatlösung und anschließend mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde das Solvens abdestilliert. Der fruchtig riechende ölige Rückstand bestand nach GC-Vergleich (15% SE 30, 150°C) aus 2 (21%), 2-(4-Homocubyl)-2-propanol (6% aus Synthese von 2), 4-Homocubancarbonsäure-methylester (3) (4%) und 4-Homocubylacetat (4) (69%). Durch Chromatographie an Kieselgel in Methylenchlorid erhielt man 0.30 g (55%) 4. – IR (Film): 2980, 2930, 2850, 1740 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 18.4 (s, 2H), 1.94 (s, 3H), 3.06 und 3.33 (m, breit, 7H).



Versuche zur Hydrolyse von 4-Homocubylacetat (4)

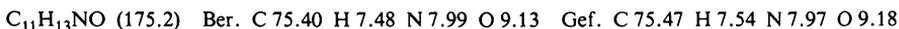
a) 0.60 g (3.4 mmol) 4 und 2.5 g KOH wurden 5 h in 15 ml Methanol und 1 ml Wasser gekocht. Nach Eingießen in 100 ml Wasser und schwachem Ansäuern isolierte man durch Extraktion als einziges Produkt Benzoesäure.

b) 1.0 g (5.7 mmol) 4 wurden in 20 ml 0.002 N HCl in absol. Ethanol 20 h auf 40°C erhitzt. Nach GC hatte sich 4 zu 80% zu einem einheitlichen Produkt umgesetzt.

c) 0.20 g (1.13 mmol) 4 wurden in Ether mit 0.1 g LiAlH₄ 3 h gekocht. Nach Hydrolyse wurde tropfenweise mit halbkonz. Schwefelsäure schwach angesäuert und die Etherphase gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Aus dem nicht einheitlichen öligen Rückstand konnte kein reines Produkt isoliert werden.

4-Homocubancarbonsäure-methylester (3) wurde als Vergleichsprobe für die GC benötigt (s. o.). 0.56 g 4-Homocubancarbonylchlorid (7)^{4,12)} (3.1 mmol) wurden mit 0.2 g Methanol und 0.25 g Pyridin versetzt und nach 12 h mit Wasser und Methylenchlorid behandelt. Die Methylenchloridphase wurde neutral gewaschen und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 0.28 g (51%) nach Chromatographie an neutralem Al₂O₃. – IR (Film): 2980, 2910, 2840, 1725 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 1.7 (s, 2H), 3.25 und 3.37 (m, breit, 7H), 3.85 (s, 3H).

Darstellung und Zerfall von N-(4-Homocubyl)-N-nitrosoacetamid (9): 4-Homocubancarbonsäure (1) wurde wie beschrieben¹²⁾ nach Curtius zu 4-Homocubylamin-hydrochlorid abgebaut. 1.2 g (7.1 mmol) des Hydrochlorids wurden in 40 ml absol. Benzol mit 1.5 g Pyridin und 800 mg Acetanhydrid 3 h bei 25°C umgesetzt. Die filtrierte Lösung wurde nach weiteren 12 h durch Ausschütteln mit Säure und Base und Einengen wie üblich aufgearbeitet. Aus Ether/Benzol (10:1) kristallisierten 900 mg (72%) N-(4-Homocubyl)acetamid mit Schmp. 165–167°C. – IR (KBr): 3240, 3050, 1635, 1540 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₈]Toluol/TMS): δ = 1.48 (s, 3H), 1.6 (s, 2H), 3.07 und 3.26 (m, 7H), 7.1 (breit, 1H).



Zur Nitrosierung¹⁷⁾ wurden 2.5 mmol NO₂ in 20 ml absol. Dioxan bei 0°C eingeleitet (iodometrisch unter N₂ titriert¹⁸⁾). Dann wurden 400 mg (4.9 mmol) Natriumacetat und nach weiteren 10 min bei 10°C 200 mg (1.14 mmol) N-(4-Homocubyl)acetamid in 10 ml Dioxan zugetropft. Nach 15 h Rühren goß man die inzwischen dunkelgefärbte Lösung auf 200 g Feineis und extrahierte viermal mit je 70 ml eiskaltem Ether. Die Etherauszüge wurden mit 5proz. Natriumhydro-

gencarbonat-Lösung und Wasser bei 0 °C neutral gewaschen, getrocknet und im Rotationsverdampfer bei 0 °C eingeeengt.

Die Lösung des gelben öligen Rückstands in 2 ml Hexafluor-2-propanol wurde bis zum Sieden solange unter Rückfluß erhitzt, bis die Stickstoffentwicklung beendet war. Dann wurde auf 100 g Eis gegossen und dreimal mit je 10 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden neutral gewaschen, getrocknet, und der Ether wurde vorsichtig abdestilliert. Der ölige Rückstand (195 mg, ca. 65%) setzte sich laut GC-Analyse (2 m, 15% SE 30, 130 °C) aus 13% 4-Homocubylacetat (**4**) und 87% 4-(Hexafluorisopropoxy)homocuban (**6**) zusammen. *N*-(4-Homocubyl)acetamid war nicht mehr nachweisbar. Im ¹H-NMR-Spektrum des Produktgemisches dominierte der für das Homocubylgerüst typische breite doppelte Signalberg zwischen 3.0 und 3.5 ppm und das für die Position 9 typische Singulett der Methylengruppe. Olefinische Protonensignale fehlten völlig. Die Identifizierung erfolgte durch Retentionszeitvergleich und kombinierte Gaschromatographie-Massenspektroskopie.

4-Homocubylacetat (4): MS (70 eV, Ionenquelle 200 °C): $m/e = 134$ (22%, $M^+ - CH_2CO$), 133 (35, $M^+ - CH_3CO$), 116 (18, $M^+ - CH_3CO_2H$), 105 (35, $C_8H_8^+$), 91 (22, $C_7H_7^+$), 79 (20, $C_6H_7^+$), 77 (21, $C_6H_5^+$), 65 (8), 51 (14), 43 (100, CH_3CO^+). – Retentionszeit und MS stimmten mit den entsprechenden Daten der Vergleichsprobe (s. o.) überein.

4-(Hexafluorisopropoxy)homocuban (6): MS (70 eV, Ionenquelle 200 °C): $m/e = 283$ (4%, $M^+ - 1$), 218 (45, $M^+ - C_5H_6$), 133 (62, $M^+ - (CF_3)_2CH$), 117 (100, $M^+ - (CF_3)CHO$), 105 (53, $C_8H_8^+$), 91 (18, $C_7H_7^+$), 79 (18, $C_5H_7^+$), 77 (26, $C_6H_5^+$), 55 (14). Retentionszeit und MS stimmten mit den entsprechenden Daten des Solvolyseproduktes von 4-Homocubylbromid in Hexafluor-2-propanol (s. u.) überein.

In einem Parallelversuch wurde die Nitrosierung in Acetanhydrid/Eisessig bei 0 °C durchgeführt. Die Nitrosoverbindung wurde anschließend direkt durch Erwärmen der Nitrosierungslösung auf 70 °C zersetzt. Nach Aufarbeiten wie oben war als einziges Reaktionsprodukt nach GC-Analyse **4** mit 95% Ausb. entstanden. Identifizierung durch NMR und MS (s. o.).

Solvolyse von 4-Bromhomocuban (**5**)¹²⁾

a) *In Ethanol/Wasser (40: 60):* 2 Tropfen **5** wurden mit innerem Standard für die GC in 2 ml Solvens unter Zusatz einer Spatelspitze Natriumacetat gelöst. Die Probe wurde in einer kleinen Ampulle auf 130 °C erwärmt. Nach 7 d waren laut GC (2 m, 15% SE 30, 150 °C) 74% und nach 15 d noch 40% **5** (Retentionszeit 8.6 min) vorhanden. Daneben hatte sich zu 23 bzw. 51% ein einheitliches Produkt (Retentionszeit 11.1 min) unbekannter Struktur gebildet.

b) *In Eisessig:* Ein Solvolyserversuch wie unter a) in Eisessig zeigte nach GC auch nach 15 d bei 130 °C keine Abnahme der 4-Bromhomocubankonzentration.

c) 120 mg (0.61 mmol) **5** wurden in 10 ml Hexafluor-2-propanol gelöst. Je 0.3 ml dieser Stammlösung wurden in kleinen Ampullen über definierte Zeiten auf 120 °C erhitzt. Nach der GC war ein einheitliches Produkt entstanden, das durch Retentionszeitvergleich und GC-MS-Vergleich als **6** (s. o.) erkannt wurde. Für die Bestimmung der Kinetik wurden die Gaschromatogramme unter der Annahme ausgewertet, daß die Konzentration von **5** und **6** zusammen immer auf 100% addiert werden können. In Tab. 2 finden sich die Ergebnisse.

Tab. 2. Solvolyse von 4-Bromhomocuban (**5**) in Hexafluor-2-propanol

Zeit [h]	0	116.5	185.5	530.5	741
% 5	100	86	82	73	63
$10^2 \cdot \ln c_0/c$		150.0	19.6	32.2	45.6

Daraus berechnet sich $k_1^{120^\circ\text{C}} = 1.3 \cdot 10^{-7} \pm 1.1 \cdot 10^{-8} \text{s}^{-1}$. Unter den gleichen Bedingungen war 1-Bromnorbornan^{12b)} stabil.

Kraftfeldrechnungen: Mit dem Kraftfeld von Engler und v. R. Schleyer⁵⁾ berechnet sich für Homocuban $\Delta H_f^\circ = 90 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $H_{\text{sp}} = 112 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ¹⁹⁾; für das 4-Homocubyl-Carbenium-Ion $\Delta H_f^\circ = 156 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $H_{\text{sp}} = 176 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ¹⁹⁾.

- 1) P. D. Bartlett und L. H. Knox, J. Am. Chem. Soc. **61**, 3184 (1939).
- 2) R. C. Fort in G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, Carbonium Ions, Vol. IV, S. 1783, J. Wiley-Interscience, New York 1973.
- 3) R. C. Fort und P. v. R. Schleyer in H. Hart, Adv. Alicyclic Chem. **1**, 284 (1966).
- 4) C. Rüchardt, V. Goltzke und G. Range, Chem. Ber. **114**, 2769 (1981), und dort zit. Lit.
- 5) ^{5a)} G. J. Gleicher und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **89**, 582 (1967). – ^{5b)} R. C. Bingham und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3189 (1971). – ^{5c)} E. M. Engler, J. D. Andose und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8005 (1973).
- 6) C. Rüchardt und I. Mergelsberg, Tetrahedron Lett. **23**, 1809 (1982).
- 7) K. B. Wiberg, B. A. Hess und A. J. Ashe in G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, Carbonium Ions, Vol. III, S. 1295, und zwar S. 1330, J. Wiley-Interscience, New York 1973.
- 8) H. Langhals und C. Rüchardt, Chem. Ber. **114**, 3831 (1981).
- 9) H. Langhals, G. Range, E. Wistuba und C. Rüchardt, Chem. Ber. **114**, 3813 (1981).
- 10) A. J. H. Klunder und B. Zwanenburg, Tetrahedron **1972**, 4131; Tetrahedron Lett. **1971**, 1717; Tetrahedron **1973**, 1683; P. J. D. Sackers, J. M. J. Vanken, A. J. H. Klunder und B. Zwanenburg, Tetrahedron Lett. **1979**, 897.
- 11) Siehe hierzu auch C. H. DePuy, G. M. Dappen, K. L. Eilers und R. A. Klein, J. Org. Chem. **29**, 2813 (1964); R. D. Miller und D. Dolce, Tetrahedron Lett. **1973**, 1151.
- 12) ^{12a)} G. L. Dunn, V. J. Di Pasquo und J. R. E. Hoover, J. Org. Chem. **33**, 1454 (1968). – ^{12b)} K. Herwig und C. Rüchardt, Chem. Ber. **105**, 363 (1972).
- 13) R. Huisgen und C. Rüchardt, Liebigs Ann. Chem. **601**, 1, 21 (1956); E. H. White und D. J. Woodcock in S. Patai, The Chemistry of the Amino Group, S. 407, Interscience, New York 1968; T. J. Lobl, J. Chem. Educ. **50**, 730 (1973).
- 14) ^{14a)} K. Dimroth und C. Reichardt, Fortschr. Chem. Forsch. **11**, 1 (1968). – ^{14b)} C. Reichardt, Angew. Chem. **91**, 119 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 98 (1979).
- 15) B. Allard, A. Casdevall, E. Casdevall und G. Largeau, Nouv. J. Chim. **4**, 539 (1980).
- 16) H. Langhals, I. Mergelsberg, C. Rüchardt und U. Burger, Chem. Ber. **115**, 1509 (1982).
- 17) E. H. White, J. Am. Chem. Soc. **77**, 6008, 6011, 6014 (1955); E. H. White, T. J. Ryan und K. W. Field, ebenda **94**, 1360 (1972).
- 18) F. Raschig und W. Prahl, Z. Angew. Chem. **42**, 253 (1929).
- 19) Berechnet mit Inkrementen "single conformation" von P. v. R. Schleyer, J. E. Williams und K. R. Blanchard, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2377 (1970).

[134/82]