

Selektivität bei der Umsetzung von Carbokationen mit Nucleophilen, 2<sup>1)</sup>

## Solvolyse-Mechanismen bei 7-Norbornyl-trifluormethansulfonaten

Antonio García Martínez\*, José Osío Barcina und Manuel Montero Hernando

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas,  
Universidad Complutense, Ciudad Universitaria,  
28040 Madrid, Spanien

Eingegangen am 22. Oktober 1984

### Selectivity in the Reaction of Carbocations with Nucleophiles, 2<sup>1)</sup>

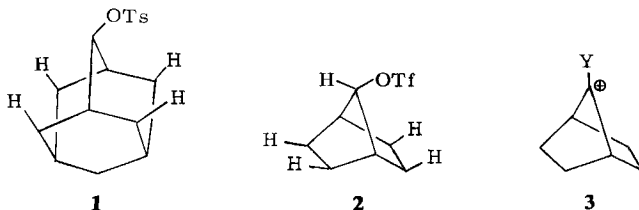
#### Solvolytic Mechanisms of 7-Norbornyl Trifluoromethanesulfonates

The reactions of 7,7-bis(trifluoromethylsulfonyloxy)norbornane (**4**) with several metal cyanides in dipolar aprotic solvents are studied. The results obtained (Table 1) lead to the conclusion that the solvolysis of 7-substituted 7-norbornyl trifluoromethanesulfonates takes place either according to a  $k_c$  mechanism or with fission of the S–O bond. In no instance is a C–O fission following an  $S_N2$  mechanism to be expected. – The selectivity of the reaction of the intermediate carbocations with nucleophiles cannot be explained by means of  $N_+$  correlations nor by the reactivity-selectivity relationship, but can be rationalized according to the HSAB principle.

Es ist allgemein akzeptiert, daß die  $S_N2$ -Reaktionen bei 2-Adamantyl-Derivaten wie **1** durch die sterische Hinderung der eingezeichneten axialen Wasserstoff-Atome verhindert werden (Schema 1). Eine ähnliche Lage ist auch bei 7-Norbornyl-Derivaten wie **2** wegen der *exo*-Wasserstoff-Atome zu erwarten<sup>2)</sup>. Tatsächlich hat man beobachtet, daß die Solvolyse von 7-Norbornyl-Derivaten nach einem  $k_c$ -Mechanismus abläuft, dessen langsamer Schritt in der Bildung eines Lösungsmittel-getrennten Ionenpaares besteht<sup>3)</sup>. Neulich wurde jedoch nachgewiesen<sup>4)</sup>, daß die Solvolyse von **2** in aprotischen Lösungsmitteln wie Dimethylformamid und Benzol teilweise nach einem  $S_N2$ -Mechanismus abläuft.

Wir sind an der Selektivität bei der Umsetzung von 7-substituierten 7-Norbornyl-Kationen (**3**) mit Nucleophilen interessiert, die bei der Solvolyse von 7,7-Bis(trifluormethylsulfonyloxy)norbornan (**4**) auftreten<sup>1)</sup>. Da wir auch aprotische Lösungsmittel verwenden, scheint es uns angebracht zu sein, die Möglichkeit von  $S_N2$ -Prozessen bei der Solvolyse von **4** zu untersuchen.

Schema 1



## Ergebnisse

Die Umsetzung von **4** mit verschiedenen Cyaniden in dipolar-aprotischen Lösungsmitteln bei den in Tab. 1 angegebenen Temperaturen und Reaktionszeiten führt zu 7-Hydroxy-7-norbornan-carbonitril (**8**). Bei kürzeren Reaktionszeiten und tieferen Temperaturen gewinnt man 7-(Trifluormethylsulfonyloxy)-7-norbornan-carbonitril (**5**), wie in Tab. 1 bei der Umsetzung mit NaCN/HMPT gezeigt wird.

Tab. 1. Umsetzung von **4** mit Cyaniden

Cyanid	Lösungs- mittel	Temp. (°C)/ Zeit (h)	Produkt	Ausb. (%)
NaCN	HMPT <sup>a)</sup>	25/8	<b>8</b>	73
		25/0.5	<b>5</b>	41 <sup>b)</sup>
CuCN	CH <sub>3</sub> CN	80/15	<b>8</b>	65
		DMF <sup>c)</sup>	<b>8</b>	70
Zn(CN) <sub>2</sub>	DMF	100/15	<b>8</b>	67
Hg(CN) <sub>2</sub>	DMF	100/15	<b>8</b>	65
AgCN	HMPT <sup>d)</sup>	100/15	<b>10</b>	69

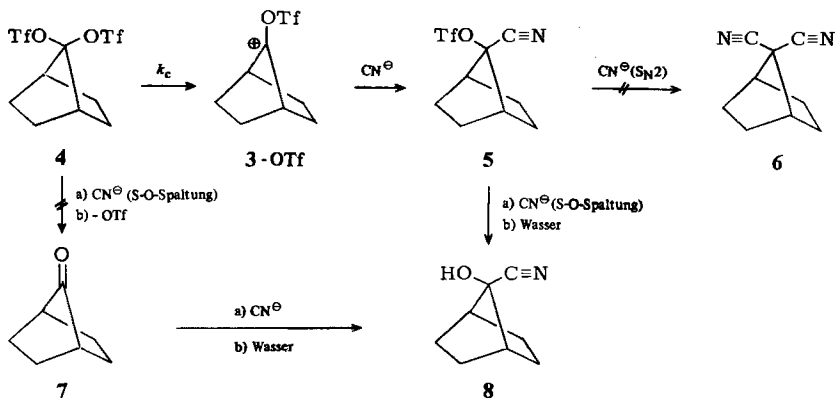
a) Hexamethylphosphorsäuretriimid. – b) Es bleiben 59% unumgesetztes **4**. – c) Dimethylformamid. – d) Heterogene Umsetzung.

Die Produkte wurden aus den Reaktionsmischungen isoliert und anhand ihrer IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektren identifiziert.

## Diskussion

Die Bildung von **8** in den von uns verwendeten wasserfreien Lösungsmitteln läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß das intermediär gebildete **5** eine S–O-Spaltung erfährt, wie sie bei den Umsetzungen mit Nucleophilen derjenigen Trifluormethansulfonate üblich ist, die zu keiner C–O-Spaltung neigen<sup>5)</sup>. Bei **4** findet dagegen die C–O-Spaltung schneller als die S–O-Spaltung statt, da bei kürzeren Reaktionszeiten kein **8** über 7-Norbornanon (**7**) entsteht (Schema 2).

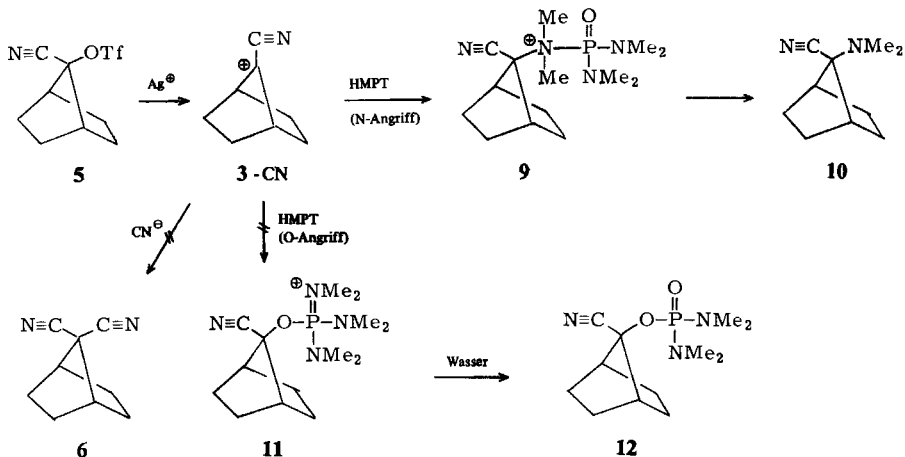
Schema 2



Es ist bekannt, daß eine  $\alpha$ -ständige CN-Gruppe wegen ihres großen  $-I$ - und  $-K$ -Effekts<sup>6)</sup> und kleinen  $+K$ -Effekts<sup>7)</sup> die  $S_N2$ -Reaktionen gegenüber den  $k_c$ -Solvolysen begünstigt. Die Abwesenheit von 7,7-Norbornandicarbonitril (**6**) zeigt jedoch, daß trotz der Anwendung von in dipolar-aprotischen Lösungsmitteln stark  $S_N2$ -nucleophilen Cyaniden<sup>8)</sup> keine  $S_N2$ -Substitution an **5** stattfindet. Der Unterschied zwischen **2** und **5** ist auf die sterische Hinderung der CN-Gruppe zurückzuführen, die zusammen mit derjenigen der *exo*-Wasserstoffatome das 7-Kohlenstoffatom völlig sperrt, wobei die beschleunigenden  $-I$ - und  $-K$ -Effekte übertroffen werden.

Die zu **5** führende Substitution an **4** muß dann nach einem  $k_c$ -Mechanismus verlaufen, der durch den  $+K$ -Effekt der TfO-Gruppe<sup>9)</sup> begünstigt wird. Die Zug-Wirkung der Metall-Kationen begünstigt auch den  $k_c$ -Mechanismus<sup>1)</sup>, obwohl sie nur bei AgCN/HMPT ausreicht, um die Solvolyse von **5** über **3-CN** hervorzurufen; das Kation **3-CN** wurde als Zwischenstufe bei der Solvolyse von **5** in Trifluorethanol vorgeschlagen<sup>7)</sup>. Das Reaktionsprodukt, 7-(Dimethylamino)-7-norbornancarbonitril (**10**), entsteht wahrscheinlich durch Angriff der Cyanid-Ionen an dem nicht isolierten **9**, das sich seinerseits durch N-Angriff des Lösungsmittels an **3-CN** bildet (Schema 3).

Schema 3



Es ist auffällig, daß **3-CN** im Gegensatz zu **3-OTf** mit Cyanid-Ionen nicht reagiert. Die unterschiedliche Selektivität beider Kationen läßt sich offensichtlich weder nach der  $N_s$ -Korrelation<sup>10)</sup> noch mittels der Selektivitäts-Reaktivitätsbeziehung<sup>11)</sup> deuten. Das HSAB-Prinzip<sup>1)</sup> vermag dagegen eine Erklärung dazu anzubieten, wenn man berücksichtigt, daß **3-CN** instabiler und deshalb härter als **3-OTf** ist, wobei **3-CN** mit dem härteren N-Atom von HMPT und **3-OTf** mit dem weicheren Cyanid-Ion am besten reagiert (Schema 4). Der sterisch begünstigte O-Angriff<sup>4)</sup>, der zu **12** führen sollte, wird deshalb nicht beobachtet, weil das O-Atom viel härter als **3-CN** ist<sup>1)</sup>. Die Bildung von **10** ist ein weiteres Beispiel dafür, daß im Gegensatz zu  $S_N2$ -Substitutionen die sterische Hinderung keine wichtige Rolle bei der Chemo Selektivität von Kationen spielt.

Schema 4



Wir danken Herrn Professor Dr. M. Hanack, Universität Tübingen, für die zur Verfügung gestellte Trifluormethansulfonsäure. J. O. B. dankt der *Gran Mariscal de Ayacucho-Stiftung* (Venezuela) für ein gewährtes Stipendium.

## Experimenteller Teil

**7,7-Bis(trifluormethylsulfonyloxy)norbornan (4)** wurde aus 7-Norbornanon (**7**) nach Lit.<sup>12</sup> dargestellt. Ausb. 48%, Schmp. 41–42°C. Die Substanz stimmt laut IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektren mit der in Lit.<sup>1,12</sup> beschriebenen überein.

*Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 4 mit Metall-cyaniden* (Einzelheiten in Tab. 1): Eine Lösung von 0.50 g (1.28 mmol) **4** und 3.80 mmol wasserfreiem Cyanid in 15 ml absol. Lösungsmittel wird unter den in Tab. 1 angegebenen Bedingungen erhitzt. Dann kühlt man ab, versetzt mit 30 ml Wasser, sättigt mit Natriumchlorid und extrahiert mit 2 × 25 ml Ether. Nach Trocknen über Natriumsulfat zieht man den Ether ab und kristallisiert den Rückstand aus *n*-Hexan um. Die Analyse der Reaktionsmischungen sowie die Abtrennung von **5** wurden gaschromatographisch (10% UCC, Chromosorb P AW/DMCS, 60–80 mesh, 2 m × 1/4", 120–170°C) vorgenommen.

**7-(Trifluormethylsulfonyloxy)-7-norbornanarbonitril (5)**: MS (100 eV):  $m/z = 136$  (25%,  $M^+ - Tf$ ), 120 (34,  $M^+ - OTf$ ), 109 (45, 136 – CNH), 81 (100). Die Substanz stimmt laut IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit der in Lit.<sup>7</sup> beschriebenen überein.

**7-Hydroxy-7-norbornanarbonitril (8)**: MS (100 eV):  $m/z = 137$  (2%,  $M^+$ ), 136 (2,  $M^+ - H$ ), 110 ( $M^+ - CNH$ ), 68 (100). Die Substanz stimmt laut Schmp. und IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit der in Lit.<sup>7</sup> beschriebenen überein.

**7-(Dimethylamino)-7-norbornanarbonitril (10)**: Schmp. 79–80°C. – IR (CCl<sub>4</sub>): 2815, 2785 (ν(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 2210 (ν(CN)) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 2.25 (s; 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.9 (m; 6H), 1.3 (m; 4H, *endo*-H). – MS (100 eV):  $m/z = 164$  (41%,  $M^+$ ), 163 (92,  $M^+ - H$ ), 149 (67,  $M^+ - CH_3$ ), 136 (73,  $M^+ - C_2H_4$ ), 135 (82,  $M^+ - C_2H_5$ ), 42 (100).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> ( $M^+$ ) Ber. 164.1313 Gef. 164.1309 (MS)

- 1) 1. Mitteil.: A. García Martínez, I. Espada Ríos, J. Osio Barcina und M. Montero Hernando, Chem. Ber. **117**, 982 (1984).
- 2) T. W. Bentley und R. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7658 (1976).
- 3) J. M. Harris, A. Becher, J. A. Fagan und F. A. Walden, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4484 (1974).
- 4) D. E. Sunko, H. Vancik, V. Deljac und M. Milun, J. Am. Chem. Soc. **105**, 5364 (1983).
- 5) A. García Martínez, I. Espada Ríos, R. Martínez Alvarez und E. Teso Vilar, An. Quím. **77C**, 67 (1981).
- 6) <sup>6a</sup>) F. G. Bordwell und W. T. Brannen, J. Am. Chem. Soc. **86**, 4645 (1964). – <sup>6b</sup>) D. J. McLennan und A. Prost, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1984**, 981.
- 7) P. G. Gassman und J. Talley, J. Am. Chem. Soc. **102**, 4138 (1980).
- 8) L. Friedman und H. Skechter, J. Org. Chem. **25**, 877 (1960).
- 9) A. García Martínez, I. Espada Ríos und E. Teso Vilar, An. Quím. **75**, 372 (1979).
- 10) C. D. Ritchie und P. O. I. Virtanen, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1882 (1973).
- 11) D. J. Raber, J. M. Harris und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **93**, 4821 (1971).
- 12) A. García Martínez, I. Espada Ríos und E. Teso Vilar, Synthesis **1979**, 381.

[325/84]