

ACETOLYSE VON ENDO- UND EXO-BICYCLO-(n,1,0)-ALKYL-TOSYLATEN

U. Schöllkopf, K. Fellenberger und M. Patsch

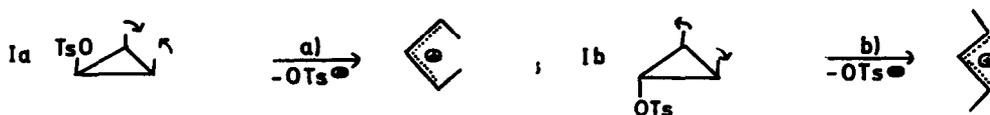
Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, Göttingen

P. von R. Schleyer, T. Su und G. W. van Dine

Department of Chemistry, Princeton University, Princeton N. J. 08540

(Received in Germany 7 June 1967)

Nach Woodward und Hoffmann¹⁾ verläuft die Umwandlung eines Cyclopropyl-Kations in ein Allyl-Kation disrotatorisch; die beiden möglichen Drehrichtungen sind dabei elektronisch gleichberechtigt. Vollziehen sich Ionisation und Ringöffnung aber synchron - wie man das z. B. bei der Solvolyse von Cyclopropyl-Tosylaten anzunehmen hat²⁾³⁾ - dann soll bei cis-Stellung von R und OTs (Ia) Disrotation "nach innen" (a) begünstigt sein, bei trans-Stellung (Ib) Disrotation "nach außen" (b) (erweiterte Woodward-Hoffmann-Regel¹⁾⁴⁾.

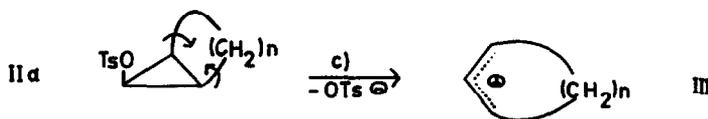


Zur Prüfung dieser Frage studieren wir auf breiterer Basis die Solvolyse von mono- und bicyclischen Cyclopropyl-Tosylaten⁴⁾. Über das Verhalten der monocyclischen Verbindungen (Typ Ia und Ib) wurde bereits kurz berichtet⁵⁾. Dort lassen die Acetolyse-Konstanten klar erkennen, daß die (erweiterte) Woodward-Hoffmann-Regel zutrifft. - Die vorliegende Mitteilung behandelt die Acetolyse

+) Auf den Zusammenhang zwischen Konfiguration des Ausgangsmaterials und Drehrichtung haben erstmals C. H. DePuy und Mitarbb. hingewiesen (vgl. 1. c.²⁾).

der bicyclischen Tosylate IIa und IIb^{†)}.

endo-Reihe: In Tab. 1 sind die Acetolyse-Konstanten und -Produkte der endo-Bi-cyclo-(n,1,0)-alkyl-tosylate (IIa) zusammengestellt.



TAB. 1 Acetolyse der Tosylate IIa

n	$k_{rel}^{a)}$ (100°)	Produkte
3	25000	cis-Cyclohexenyl-acetat-(3)
4	62 ^{b)}	cis-Cycloheptenyl-acetat-(3)
5	3,1	cis-Cyclooctenyl-acetat-(3) ^{c)}
6	3,5	cis-Cyclononenyl-acetat-(3)

a) bezogen auf Cyclopropyltosylat, $k = 3,89 \cdot 10^{-8} \text{ sec}^{-1}$ 7).

b) der früher angegebene⁵⁾ Wert (19000), der von einer leichter solvolysierenden Verunreinigung herrührte, ist zu revidieren.

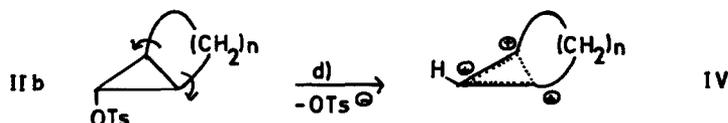
c) bei längeren Reaktionszeiten isoliert man Cyclooctadien-(1,3).

Die k_{rel} -Werte sind gut mit dem hier anzunehmenden Reaktionsweg c) vereinbar. Der steile Geschwindigkeits-Abfall beim Übergang von $n = 3$ zu $n = 4$ bzw. 5 dürfte auf die in dieser Reihe fallende Stabilität der cyclischen Allyl-Kationen III zurückzuführen sein. Auch die Solvolyseprodukte stimmen gut mit dem angenommenen

†) Obwohl unsere Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, sehen wir uns zu dieser Mitteilung veranlaßt, weil jüngst einige Beobachtungen publiziert worden sind, die unsere Arbeit tangieren (vgl. l. c. 6)).

Reaktionsverlauf überein. Zwar ist unter den angewandten Bedingungen mit thermodynamischer Produktkontrolle zu rechnen, doch können trans-Cyclenyl-acetate-(3) als Vorstufen ausgeschlossen werden.

exo-Reihe: Die für die Ionisation der exo-Bicyclo-(n,1,0)-alkyl-tosylate (IIb) elektronisch begünstigte Disrotation "nach außen" (d)¹⁾ sollte aus Spannungsgründen sehr erschwert sein, besonders bei kleinem n. Daher stellte sich die interessante Frage, wie sich die Moleküle in diesem Dilemma verhalten. Die Ergebnisse der Acetolyse-Versuche sind in Tab. 2 aufgeführt.



TAB. 2 Acetolyse der Tosylate IIb

n	k_{rel}^a (100°)	Produkte
3	$< 0.01^b$	-
4	1.7 (0.9 ^d)	exo-Norcaryl-acetat-(7), Cycloheptyl-1,3-diacetat (1:1)
5	2500	cis-Cyclooctenyl-acetat-(3); Cyclooctyl-1,3-diacetat (2:1)
6	10000	cis-Cyclononenyl-acetat-(3) ^c

1-Methyl-norcaryl-tosylat-(7), $k_{rel} = 3,4^d$

1,6-Dimethyl-norcaryl-tosylat-(7), $k_{rel} = 10,4^d$

1-Phenyl-norcaryl-tosylat-(7)²⁾, $k_{rel} = 8,1^d$

a) bezogen auf Cyclopropyltosylat, $k = 3,89 \cdot 10^{-8} \text{sec}^{-1}$ 7).

b) Schätzwert bei 175° (Dunkelfärbung), bei 150° praktisch keine Solvolyse.

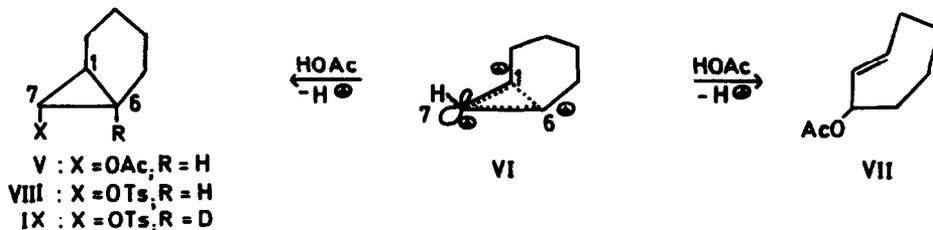
c) Neben geringen Mengen eines Isomeren (trans-Verbindung?).

d) bei 150°; bezogen auf Cyclopropyltosylat, $k = 7,76 \cdot 10^{-6} \text{sec}^{-1}$ 7).

Auffallend ist zunächst die extreme Solvolyseträgheit des Bicyclo-hexyl-Derivates. Nach 3-monatigem Erhitzen auf 150° in (acetatgepufferter) Essigsäure konnte die Verbindung zu $> 90\%$ zurückgewonnen werden. Aus diesem Befund folgt einmal, daß sich die Acetolyse des unsubstituierten Cyclopropyl-Tosylates⁷⁾ wirklich unter anchimerer Beteiligung einer C-C-Bindung vollzieht, wie das von R. Schleyer³⁾ und Foote³⁾ annehmen. Zum andern demonstriert er eindrucksvoll die Gültigkeit der erweiterten Woodward-Hoffmann-Regel. Ganz offensichtlich ist die Ionisation dann ungemein erschwert, wenn aus Spannungsgründen die Disrotation in die "richtige" Richtung nicht erlaubt ist. Solvolyse über ein gewöhnliches Cyclopropyl-Kation oder - und das ist besonders bemerkenswert - Ionisation unter Disrotation die die "falsche" Richtung ist offenbar energetisch sehr kostspielig. - Es dürfte mithin zulässig sein, bei der Diskussion der weiteren Ergebnisse davon auszugehen, daß die Ionisation mit einer disrotatorischen Drehung gemäß d) einsetzt. Die mit n ansteigende Solvolysereifigkeit verrät dann, daß der Widerstand gegen die Ringöffnung in dieser Reihe abnimmt, oder - anders ausgedrückt, - daß die kationischen Zwischenstufen zunehmend stabiler werden. Wie hat man sich nun diese Zwischenstufen vorzustellen? Wir nehmen an, daß sie eine Mittelstellung zwischen einem Allyl- und einem Cyclopropyl-Kation einnehmen und möchten sie mit partieller π -Delokalisierung gemäß IV formulieren. Sie liegen in einem Potential-Minimum, daß dadurch gekennzeichnet ist, daß sich in ihm π -Delokalisierungsenergie und Spannungsenergie die Waage halten; ihre Gestalt und Ladungsverteilung und damit ihr Energieinhalt hängt entscheidend von n ab. Je größer n, d. h. je dehnbarer die Brücke, umso mehr ähneln sie einem (relativ energiearmen) Allyl-Kation und umso bereitwilliger vollzieht sich die Ionisation^{+) . - Besondere Bedeutung kommt in diesem Zusammenhang den Solvolyseprodukten des Norcaryl-tosylates (n = 4) zu. Die Bildung beider Produkte läßt sich}

+) Der relativ steile Reaktivitäts-Anstieg beim Übergang vom Bicyclo-hexyl- zum Bicyclo-heptyl- und Bicyclo-octyl-tosylat (n = 3, 4 bzw. 5) steht in Übereinstimmung mit dem Ergebnis einer vertieften HMO-Berechnung, wonach gerade in der Anfangsphase der Ionisation vergleichsweise viel Delokalisierungsenergie gewonnen wird (vgl. l. c. ⁸⁾).

zwanglos über das Kation VI erklären, das noch relativ starken Cyclopropyl-Charakter hat und daher an allen drei Kohlenstoffatomen elektrophil reagiert. Addition des Nucleophils an C₇ führt zum exo-Norcaryl-acetat-(7) (V), Addition an C₁ bzw. C₆ zum trans-Cycloheptenyl-acetat-(3) (VIII), das mit HOAc zum Cycloheptyl-1,3-diacetat weiterreagiert^{+) .}



Ist $n > 4$, so überwiegt bei den Zwischenstufen der Allyl-Charakter; das äußert sich darin, daß nur noch monocyclische Solvolyseprodukte gebildet werden. Primär dürften in allen Fällen trans-Cyclenyl-acetate⁺⁺⁾ entstehen, diese erleiden unter den Reaktionsbedingungen trans \rightarrow cis-Isomerisierung oder nehmen an der Doppelbindung Essigsäure auf. - Beachtung verdient die hohe Stereospezifität der Bildung von V. Zur Deutung⁺⁺⁺⁾ nehmen wir nach einem Vorschlag von Kutzelnigg⁸⁾ an, daß das Orbital am (pyramidal konfigurierten) C₇ der "halbgeöffneten" Zwischenstufe VI auf der exo-Seite besser verfügbar ist.

- +) Trans-Cyclohepten und trans-Cycloheptenon wurden kürzlich nachgewiesen; beide zeichnen sich durch eine additionsfreudige Doppelbindung aus (vgl. l. c. ⁹⁾).
- ++) Diese Ansicht wird durch die Beobachtungen von Whitham und Wright gestützt, wonach exo-Bicyclo-(5,1,0)-octylbromid bei der Hydrolyse (das hier beständige) trans-Cycloocten-ol-(3) liefert (vgl. l. c. ⁶⁾).
- +++) Ein verbrücktes Ion, das aus VIII durch Nachbargruppenbeteiligung seitens der C₁-C₂- bzw. C₅-C₆-Bindung hätte entstehen können, kann als Zwischenstufe ausgeschlossen werden. Ein Solvolyseversuch mit IX ergab, daß das Deuterium seine Position beibehält.

Literatur

- 1) R. B. Woodward und R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 395 (1965);
H. C. Longuet-Higgins und W. W. Abrahamson, ebenda 87, 2045 (1965).
- 2) C. H. DePuy, L. G. Schnack und J. W. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 88,
3343 (1966).
- 3) P. v. R. Schleyer und R. D. Nicholas, J. Amer. chem. Soc. 83, 182 (1961);
P. v. R. Schleyer, ebenda 86, 1856 (1964); C. S. Foote, ebenda, 1853
(1964).
- 4) Dargestellt nach U. Schöllkopf, J. Paust, A. Al-Azrak und H. Schumacher,
Chem. Ber. 99, 3391 (1966).
- 5) P. v. R. Schleyer, G. W. van Dine, U. Schöllkopf und J. Paust, J. Amer.
chem. Soc. 88, 2868 (1966).
- 6) S. etwa G. H. Whitham und W. Wright, Chem. Communications 1967, 294;
M. S. Baird und C. B. Reese, Tetrahedron Letters 1967, 1379; H. Yamanaka,
S. Terabe, A. Horike und W. Funasaka, ebenda 1967, 1123.
- 7) J. D. Roberts und C. V. Chambers, J. Amer. chem. Soc. 73, 5034 (1951).
- 8) W. Kutzelnigg, Privatmitteilung (Tetrahedron Letters, in Vorbereitung).
- 9) E. J. Corey, F. A. Carey und R. A. Winter, J. Amer. chem. Soc. 87, 935
(1966); E. J. Corey, M. Tada, A. LeMahieu und L. Libit, ebenda 87, 2051
(1965); E. E. Eaton und H. Lon, ebenda 87, 2052 (1965).