

SOLVOLYSE VON EXO-BICYCLO-[2,1,0]-PENTYLTOSYLAT UND ISOMERISIERUNG
VON EXO/ENDO 5-METHOXY-BICYCLO-[2,1,0]-PENTAN

Klaus Fellenberger und Ulrich Schöllkopf

Organisch-Chemisches Institut der Universität, 34 Göttingen, BRD

C. A. Bahn und P. v. R. Schleyer

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

(Received in USA 30 November 1971; received in UK for publication 29 December 1971)

Wie früher berichtet^{1,2)} nimmt die Solvolysegeschwindigkeit von exo-Bicyclo-(n, 1,0)-alkyltosylaten (I) in der Folge n = 5,4,3 ab, wobei der Effekt beim Übergang von n = 4 nach n = 3 besonders ausgeprägt ist (vgl. Tab. 1). Dies ist verständlich, weil die mit der Ionisation verbundene Disrotation "nach außen"^{1,2)} aus Spannungsgründen bei kleiner werdender Methylenbrücke zunehmend erschwert wird. Überraschenderweise steigt beim exo-Bicyclo-(2,1,0)-pentyltosylat (II)³⁾ die Solvolysegeschwindigkeit wieder an (vgl. Tab. 1). Zugleich fällt auf, daß II in Eisessig und 60 bzw. 80 proz. Aceton nahezu gleich schnell solvolysiert (vgl. Tab. 1), obwohl Ionisierungsreaktionen sich den beiden letzten Solventien gewöhnlich um den Faktor 10-100 unterscheiden^{4,5)}.

Tab. 1: Solvolysegeschwindigkeit von Bicyclo-(n,1,0)-alkyltosylaten

n=	I			II		
	5	4	3	Acetolyse	Hydrolyse	
k_{100° (sec ⁻¹)	9,72 · 10 ⁻⁵	6,61 · 10 ⁻⁸	≈ 10 ⁻¹² ^{a)}	3,07 · 10 ⁻⁴ 2,27 · 10 ⁻⁴ (75°)	3,50 · 10 ⁻⁴ ^{b)} 1,81 · 10 ⁻⁵ (75°)	2,40 · 10 ⁻⁴ ^{c)} 1,81 · 10 ⁻⁵ (75°)
				$\Delta H^\ddagger \approx 26 \text{ Kcal/Mol}$ $\Delta S^\ddagger \approx -5 \text{ E.E.}$	$\Delta H^\ddagger \approx 26 \text{ Kcal/Mol}$ $\Delta S^\ddagger \approx -5 \text{ E.E.}$	$\Delta H^\ddagger \approx 30 \text{ Kcal/Mol}$ $\Delta S^\ddagger \approx +6 \text{ E.E.}$

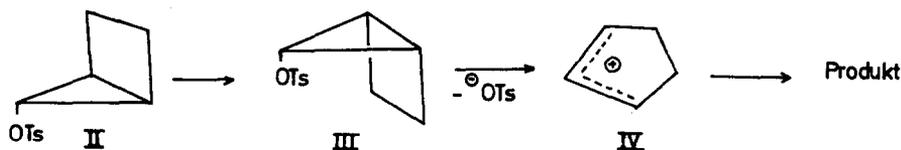
a) Schätzwert: Bicyclohexyl-triflat acetolysiert mit ca. $1,15 \cdot 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ ⁷⁾;

1. allg. solvolysieren Tosylate ca. 10^5 mal langsamer als Triflate⁷⁾

b) 60-proz. Aceton; c) 80-proz. Aceton

Als Acetolyseprodukt isoliert man (bei hinreichend langer Dauer des Versuchs) Dicyclopentadien, welches über das Cyclopentenyl-Kation (IV) entstanden sein dürfte.

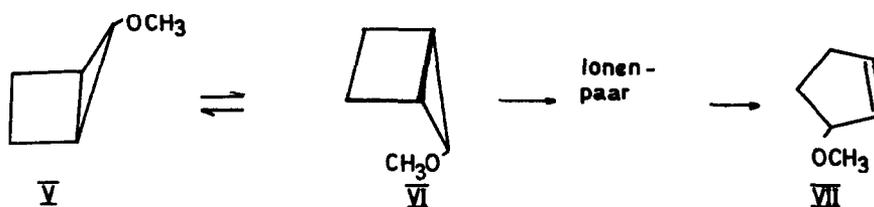
Wir nehmen an, daß II im RG-bestimmenden Schritt zunächst zum endo-Derivat III isomerisiert, welches nun rasch zu IV ionisiert.



Bemerkenswert ist die hier leicht erfolgende Epimerisierung, die mit der 5-ständigen Tosyloxygruppe zusammenhängen muß. Die Aktivierungsenergie beträgt ca. 25-29 Kcal/Mol. Sie ist damit um ca. 10-14 Kcal/Mol geringer als die für das "Umklappen" des Bicyclopentans selbst (E_a für die Epimerisierung von 2-Methyl-bicyclo-pentan ca. 39 Kcal/Mol)⁸⁾.

Legt man für den Cyclopropan-Ring das Walsh-Modell zugrunde, so sollte nach Hoffmann⁹⁾ und Günther⁹⁾ durch π -Donatoren in 1-Stellung die C_2 - C_3 -Bindung geschwächt werden. Um zu prüfen, ob und in welchem Maße ein Sauerstoffatom als π -Donator das "Umklappen" des Bicyclopentyl-Systems erleichtert, untersuchten wir das thermische Verhalten von exo/endo-5-Methoxy-bicyclo-(2,1,0)-pentan (V bzw. VI). Ein 3:2 Epimerengemisch erhielt man nach Schöllkopf und Paust¹⁰⁾ aus Cyclobuten, Dichlormethyläther und Methyllithium \cdot LiJ in Pentan. Da die Methoxygruppe zum Unterschied von der Tosyloxygruppe relativ schlecht austritt, ist VI bei Raumtemp. stabil.

Nach unseren vorläufigen Ergebnissen verhält sich das V/VI-Gemisch bei 75° (in Tetrachlormethan) folgendermaßen: Zunächst nimmt VI mit $k \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ ab, wobei sich daraus zu ca. gleichen Teilen V und 3-Methoxycyclopenten (VII) bilden. Daraus folgt, daß das Umklappen des Cyclopentylgerüsts in der Tat durch ein 5-ständiges Sauerstoffatom enorm erleichtert wird. Da ferner die Epimerisierungsgeschwindigkeit $V \rightleftharpoons VI$ größenordnungsmäßig etwa der Solvolysesgeschwindigkeit von II entspricht (vgl. Tab. 1), dürfte die Annahme (vgl. oben) berechtigt sein, daß II vor der Ionisation zu III isomerisiert.



Nach ca. 25 Tagen ist VI nahezu vollständig verschwunden und V geht nun mit $k \approx 0,2 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ in VII über.

Für die Bildung von VII erscheint uns der (von VI ausgehende) über ein Ionen-paar führende Weg am meisten plausibel, weil sich ein Cyclopentenyl-Kation aus endo-Bicyclopentan-Derivaten ungemein bereitwillig bildet¹¹⁾. Dennoch sind für den Übergang von V nach VII (und von II in Cyclopenten-3-ol-tosylat) noch konkurrierende Reaktionswege denkbar, z.B. die symmetrieerlaubte $[\sigma_2^s + \sigma_2^a]$ -Reaktion¹³⁾

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der National Science Foundation, dem Petroleum Research Fund und der Hoffman-La Roche Inc., Nutley, N.J. für die gewährte Unterstützung.

-
- 1) U. Schöllkopf, K. Fellenberger, M. Patsch, P.v.R. Schleyer, T. Su und G.W. van Dine, Tetrahedron Letters 1967, 3639.
 - 2) Zusammenfassung mit Literaturangaben: U. Schöllkopf, Angew.Chem. 80, 603 (1968); Angew.Chem. Internat.Edit. 7, 588 (1968).
 - 3) Dargestellt nach U. Schöllkopf, J. Paust, A. Al-Azrak und H. Schumacher, Chem.Ber. 99, 3391 (1966).
 - 4) S. Winstein und A.H. Fainberg, J.Amer.Chem.Soc. 79, 5937 (1957).
 - 5) Die Solvolysesgeschwindigkeit ist auch weitgehend unabhängig von der Natur der Abgangsgruppe. Z.B. solvolysiert 5-(Nitro-benzoyloxy)-bicyclo-pentan in 80 proz. Aceton bei 95° mit $k = 2,98 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ ⁶⁾.
 - 6) J.J. Tufariello, Privatmitteilung dankend erhalten.
 - 7) T.M. Su, W.F. Sliwinski und P.v.R. Schleyer, J.Amer.Chem.Soc. 91, 5386 (1969).

- 8) J.P. Chesick, J. Amer.Chem.Soc. 84, 3250 (1962); Zusammenfassung: vgl. K.B. Wiberg, Advances in Alicyclic Chemistry, Academic Press, Bd.2, S.208 ff.
- 9) R. Hoffmann, Tetrahedron Letters, 1970, 2907; H. Günther, ebenda 1970, 5173.
- 10) U. Schöllkopf und J. Paust, Chem.Ber. 98, 2221 (1965).
- 11) z.B. wandeln sich Acetoxy- und das Phenylmercapto-Derivat bei 60° rasch in 3-Acetoxy-cyclopenten⁶⁾ bzw. 3-Phenylmercapto-cyclopenten¹²⁾ um.
- 12) K. Fellenberger, unpubliziert.
- 13) s. dazu J.E. Baldwin und A.H. Andrist, J.Amer.Chem.Soc. 93, 4055 (1971), wenngleich bei dem dort aufgeführten Beispiel eine [$\sigma 2s + \sigma 2a$]-Reaktion über ein Bicyclopentyl-System ausgeschlossen werden konnte.- Versuche mit geeignet deuteriummarkiertem II bzw. V und VI sind geplant.