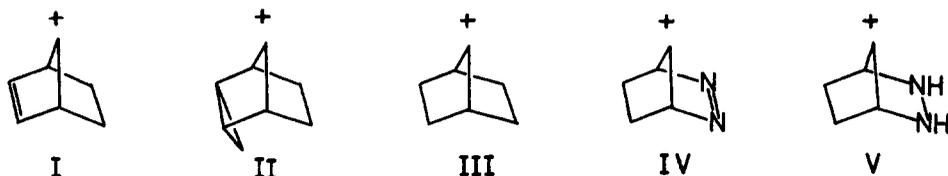


ZUR NICHT-KLASSISCHEN STABILISIERUNG IN
2.3-DIAZA-7-NORBORNYL-KATIONEN

von W. W. Schoeller und M. E. Hendrick
Abteilung für Chemie der Ruhruniversität
463 Bochum, Postfach 2148
Westdeutschland

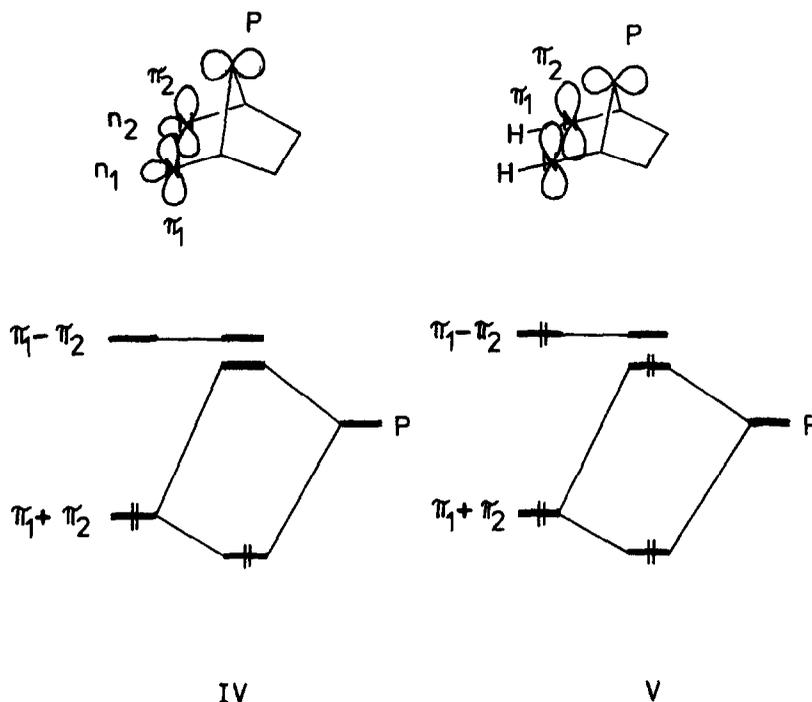
(Received in Germany 7 April 1973; received in UK for publication 25 April 1973)

Die ungewöhnlich hohen Solvolysengeschwindigkeiten der zu den Carbonium-
ionen I-III korrespondierenden Tosylate waren Ausgangspunkt von zahlreichen,
sowohl experimentellen als auch theoretischen Untersuchungen¹.



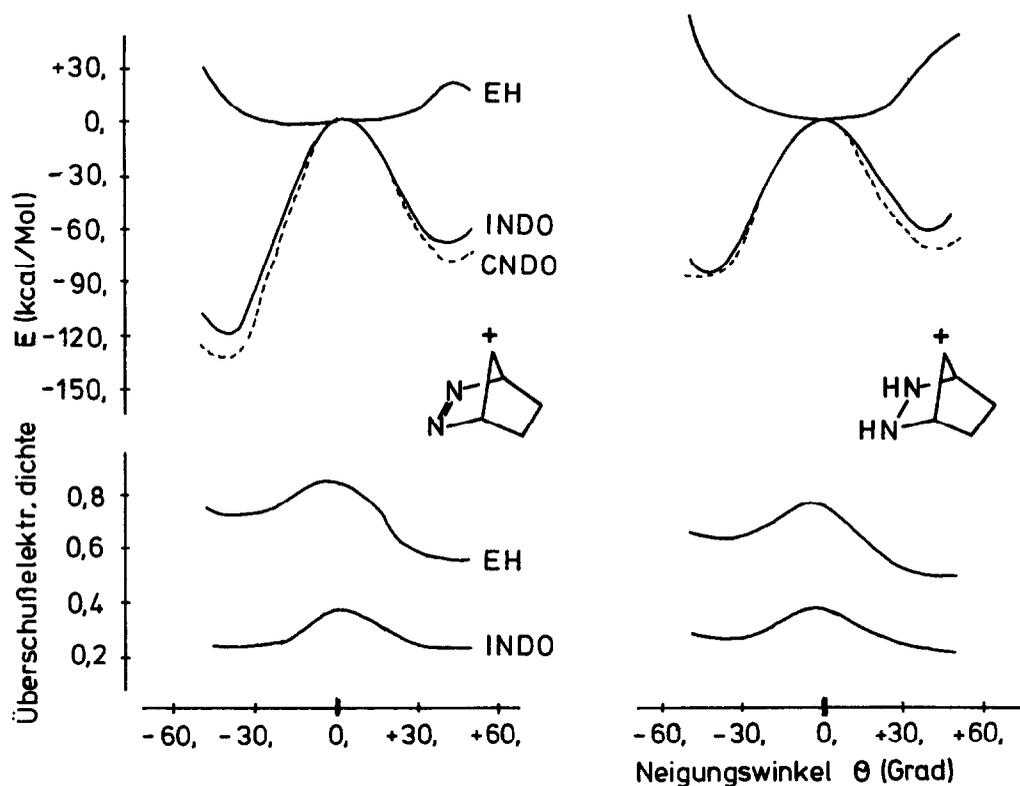
Ihre außerordentliche Stabilität verdanken I-III der Homokonjugation; Elektronen werden der Doppelbindung (in I), dem Dreiring (in II) oder der gespannten σ -Bindung (in III) entnommen und über den Raum in das leere p-Atomorbital an C-7 überführt². Den 2.3-diaza-substituierten Carbonium-
ionen IV und V wurde wenig Aufmerksamkeit geschenkt, bedingt durch die wesentlich langsamere Solvolysengeschwindigkeit des Tosylates von V im Vergleich mit dem von III^{3,4}.

Die Wechselwirkung des Donororbitales mit dem Acceptororbital kann in IV und V nach der Störungstheorie zweiter Ordnung⁵ mit den folgenden, qualitativen Störungsdiagrammen beschrieben werden.



Aus Symmetriegründen kann das leere p-Atomorbital an C-7 nur auf das Molekülorbital $\pi_1 + \pi_2$ einwirken⁶; ausschließlich diese Wechselwirkung führt zu einer Aufspaltung. In V werden im Vergleich mit IV sowohl das bindende als auch das antibindende Molekülorbital der Dreizentrenbindung $C_7N_2N_3$ besetzt. Demgemäß sollte letztere in V weniger stabil sein als in IV⁷.

Halb-empirische Allvalenzelektronen-Rechnungen unterstützen diese Überlegungen. Nach der EH⁻⁸, CNDO/2- und INDO-Methode⁹ berechneten wir Potentialkurven der Energie für I, IV und V unter Neigung der Brücke $C_1C_7C_4$ aus deren symmetrischen Position. Ein negativer Wert für den Neigungswinkel entspricht einer Bewegung in Richtung der Doppelbindung oder der Heteroatome, ein positiver Wert der entgegengesetzten Richtung¹⁰. Die so bestimmten Potentialkurven sind in der folgenden Abbildung graphisch wiedergegeben¹¹.



Im Gegensatz zur CNDO/2- und INDO-Methode ergibt die EH-Näherung sehr flache Potentialkurven. Die Energiebarriere für das "Flippen" der Brücke $C_1C_7C_4$ scheint, im Vergleich mit der für das 7-Norbornadienylkation gemessenen (ca. 20 kcal/Mol¹²), überschätzt. In IV liegt das Minimum, korrespondierend mit der Dreizentrenbindung $C_7N_2N_3$, auf der Energieskala tiefer als in V; dementsprechend findet weniger Ladungsübertragung auf C-7 statt.

Experimentelle Studien, zur Stütze dieser Voraussagen, sind gegenwärtig in Arbeit.

Literatur

1. G. A. Olah, P. v. R. Schleyer, "Carbonium Ions, Band 3, Wiley Interscience, New York, N. Y., 1972
2. M. J. S. Dewar, W. W. Schoeller, Tetrahedron, 27, 4401 (1971); für weitere Referenzen siehe dort.
3. Ein Grenzwert von 10:1 für 4:5 wurde bestimmt; dabei wurde ein 1%iger Umsatz vorausgesetzt⁴.
4. N. P. Marullo, A. Bodine, J. L. Eggers, A. Sobti, Tetrahedron Letters, 3939 (1969)
5. M. J. S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", McGraw-Hill, New York, N. Y., 1969
6. Eine Überlappung des p-Orbitales mit den n-Orbitalen ist nicht möglich.
7. siehe auch Ref. 5, Seite 349
8. R. Hoffmann, J. Chem. Phys., 39, 1397 (1963)
9. J. A. Pople, D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, New York, N. Y., 1970
10. Standardbindungsängen und -winkel wurden angenommen: $R_{C-N} = 1.470 \text{ \AA}$, $R_{NH-NH} = 1.450 \text{ \AA}$, $R_{N=N} = 1.260 \text{ \AA}$, $R_{C(1)C(6)} = R_{C(4)C(5)} = 1.524 \text{ \AA}$, $R_{C(5)C(6)} = 1.540 \text{ \AA}$, $R_{C(1)C(7)} = R_{C(4)C(7)} = 1.462 \text{ \AA}$, $\angle C(1)C(6)C(5) = \angle C(6)C(5)C(4) = 104.8^\circ$, $\angle C(1)N(2)N(3)C(4) = \angle C(1)C(6)C(5)C(4) = 240.0^\circ$; alle C-H-Bindungsängen sind 1.090 Å lang.
11. Über I wurde bereits früher berichtet^{11a}. Unsere Ergebnisse für I stimmen mit denen von HOFFMANN überein. Zur Definition des Neigungswinkels und Wahl des Modells siehe Ref. 11a; 11. a) R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc., 86, 1259 (1964)
12. M. Brookhardt, R. K. Lustgarten, S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc., 89, 6352 (1967)