

ÜBER σ -BINDUNGSVERBRÜCKTE CARBONIUM IONEN, III¹.

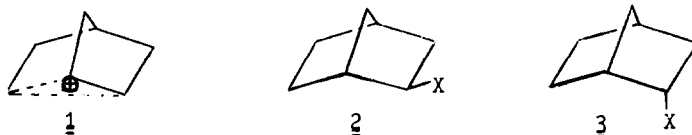
Solvolyse von an C-1 mit polaren Gruppen substituierten 2-exo-Norbornylbromiden. Ist das solvolytisch erzeugte 2-Norbornyl-Kation unverbrückt oder verbrückt?

Dieter Lenoir

Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität, 8-München 2

(Received in Germany 19 February 1974; received in UK for publication 15 March 1974)

Während für das in supersauren Lösungsmitteln gebildete, langlebige 2-Norbornyl-Kation eine verbrückte Struktur 1 nachgewiesen werden konnte ²⁾, blieb die Natur des aus den epimeren 2-Norbornylestern 2 und 3 (X=Sulfonsäurereste) solvolytisch erzeugten Ions ³⁾ bis jetzt umstritten ⁴⁾.



Der Wert $\frac{k_{\text{exo}}}{k_{\text{endo}}}$ von 350 für die Solvolyse der Brosylate in Eisessig ³⁾ wird der Existenz eines σ -bindungsdelokalisierten Ions 1 als Zwischenstufe zugeschrieben ³⁾, der Wert wird auch durch sterische Effekte erklärt ⁴⁾.

Den drastisch reduzierten Wert $\frac{k_{\text{exo}}}{k_{\text{endo}}}$ von 3-4, den man durch Einführung einer konjugativ wirkenden Allyl ⁵⁾- bzw. Spirocyclopropylgruppe ⁶⁾ an C-3 des 2-Norbornyl-Systems erhält, kann man als sterischen Anteil des exo-endo-Verhältnisses interpretieren ⁷⁾, bei dieser Art von Substitution scheint ein lineares freies Energieschema für die Solvolyse des 2-Epimeren gültig zu sein ⁷⁾.

Eine prinzipiell andere Möglichkeit, die Frage nach einer möglichen σ -Bindungsbeteiligung für das 2-Norbornyl-Ion zu entscheiden, besteht in der Einführung von polaren Gruppen ⁸⁾, die eine mögliche Assistenz der C-1/C-6 σ -Bindung bei der Solvolyse verhindern können. Diese führen aber zur unterschiedlichen Produktverteilung der epimeren 2-Norbornylverbindungen ⁸⁾ und der Wert $\frac{k_{\text{exo}}}{k_{\text{endo}}}$ kann daher nicht mehr als mechanistisches Kriterium benutzt werden.

Im folgenden wird untersucht, ob sich die Solvolysengeschwindigkeit von 2-exo-Norbornylbromiden mit elektronegativen Substituenten an C-1 durch eine Hammett-Taft-Beziehung ⁹⁾ korrelieren lässt und ob sich eine Abweichung in dieser Beziehung für die unsubstituierte Verbindung als mögliches Mass für σ -Bindungsassistenz nachweisen lässt.

Um die Anwendbarkeit der Taft-Beziehung für die Solvolyse von sekundären Verbin-

dungen mit polaren β -Substituenten zu prüfen, haben wir die Ergebnisse der drei aliphatischen Reihen 4, 5 und 6 zusammengestellt (siehe Tabelle 1). Es ist zu erwarten, dass innerhalb jeder Reihe ein einheitlicher Mechanismus vorliegt (siehe letzte Spalte).

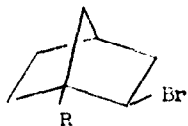
Tabelle 1: Korrelation der Solvolysengeschwindigkeit mit Hilfe einer Taft-Beziehung für die Verbindungsreihen 4, 5 und 6

Verbindungsreihe	β -Substituent R	Bedingungen	ρ^*	Korr.Koeff.	Mechanism.
$R-\overset{\text{O}^{\text{Tos}}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}-\text{CH}_3$ <u>4</u>	$(\text{CH}_3)_2^{\text{a)}$, $\text{C}_2\text{H}_5^{\text{a)}$, $\text{CH}_3^{\text{a)}$, $\text{H}^{\text{a)}$, $\text{CH}_3\text{CO}^{\text{b)}$, $\text{Cl}^{\text{b)}$, $\text{CN}^{\text{b)}$	Eisessig, 25°	-3,42	0,999	k_s
1R-2-adamantyl- tresylate <u>5</u>	$\text{CN}^{\text{c)}$, $\text{COOCH}_3^{\text{c)}$, $\text{H}^{\text{c)}$	50proz. Äthanol, 100°	-3,50	0,998	k_c
1R-2- <u>endo</u> norboryl- nyltosylate <u>6</u>	$\text{C}_2\text{H}_5^{\text{d)}$, $\text{CH}_3^{\text{d)}$, $\text{H}^{\text{d)}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3^{\text{p)}$, $\text{C}_6\text{H}_5^{\text{d)}$, $\text{C}_6\text{H}_5^{\text{d)}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3^{\text{m)}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}^{\text{p)}$, $\text{OCH}_3^{\text{d)}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^{\text{p)}$, $\text{CN}^{\text{e)}$	Eisessig, 25°	-3,17	0,956	k_s

a) Lit. Zit. 9c b) J. J. Harper, Thesis, Univ. Princeton, 1967 c) D. Farcasiu u. D. Lenoir, J. Amer. Chem. Soc., im Druck d) Lit. Zit. 10 e) Apoisobornyl-Derivat Lit. Zit. 8b.

Für die Solvolyse der substituierten 2-Propyltosylate 4 und der 1-substituierten 2-Adamantyltresylate 5 ist die Taft-Beziehung sehr gut anwendbar. Bei den C-1 substituierten 2-endo-Norboryltylosylaten ¹⁰⁾ ist die Beziehung weniger gut erfüllt, möglicherweise haben Gruppen wie z.B. OCH_3 und Aryl eine zusätzliche, schwache mesomere Wirkung. Die in der Literatur bekannte Solvolysengeschwindigkeit der C-1 substituierten 2-exo-Norboryltylosylate ¹⁰⁾ lässt sich nicht mit einer Taft-Beziehung korrelieren; es ist zu erwarten, dass Substituenten wie z.B. OCH_3 , NH_2 und Arylgruppen neben ihrem polaren Anteil eine zusätzliche mesomere Wirkung auf die δ^+ -Ladung an C-1 im Übergangszustand bei der Solvolyse von 2-exo-Norborylverbindungen ausüben können, was zur Geschwindigkeitserhöhung führt.

Es wurden daher solche Substituenten gewählt, die ausschliesslich durch einen polaren Effekt wirken können. In den substituierten Norborylbromiden 7, 8 und 9 können die freien Elektronenpaare der Heteroatome keine konjugative Wirkung mehr



$\underline{7}$; R=COOMe ausüben, zudem haben die drei Gruppen COOMe, CN
 $\underline{8}$ =CN und CH₂OH eine hinreichend unterschiedliche
 $\underline{9}$ =CH₂OH σ^* -Konstante 11).

Das Bromid $\underline{7}$ ist bekannt ^{8a)}, 1-Cyano-2-exonorbornylbromid $\underline{8}$ wurde durch Dehydratisierung von 1-Carboamido-2-exonorbornylbromid ¹²⁾ mit SOCl₂ in 75% Ausbeute dargestellt, 1-Hydroxymethyl-2-exonorbornylbromid $\underline{9}$ liess sich durch Reaktion der entsprechenden Säure ¹²⁾ mit Diboran in THF mit 80%iger Ausbeute synthetisieren ¹³⁾.

Die Verbindungen $\underline{7}$, $\underline{8}$ und $\underline{9}$, sowie die unsubstituierten epimeren Bromide $\underline{2}$ -Br und $\underline{3}$ -Br wurden in 20 proz. Äthanol solvolysiert, die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Ergebnisse der Solvolyse der Verbindungen $\underline{7}$, $\underline{8}$, $\underline{9}$, $\underline{2}$ -Br und $\underline{3}$ -Br in 20 proz. Äthanol

Verbindung	Temp. (°C)	k^a (sec. ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kcal/Mol)	ΔS^\ddagger (e.u.)	$k_{rel.}(25^\circ)$
$\underline{7}$	75,0	$1,05 \times 10^{-4}$	24,6	-6,5	$6,2 \times 10^{-5}$
	100,6	$1,01 \times 10^{-3}$ ^b			
	25,0	$1,94 \times 10^{-7}$ ^b			
$\underline{8}$	100,1	$4,60 \times 10^{-6}$	25,4	-15,4	$2,1 \times 10^{-7}$
	124,2	$3,90 \times 10^{-5}$ ^b			
	25,0	$6,65 \times 10^{-10}$ ^b			
$\underline{9}$	50,0	$1,10 \times 10^{-4}$	21,4	-10,5	$2,0 \times 10^{-3}$
	75,0	$1,30 \times 10^{-3}$ ^b			
	25,0	$6,19 \times 10^{-6}$ ^b			
$\underline{2}$ -Br	0,1	$7,20 \times 10^{-5}$	23,8	9,9	1
	14,9	$7,61 \times 10^{-4}$			
	20,1	$1,61 \times 10^{-3}$			
	24,9	$2,96 \times 10^{-3}$ ^b			
	25,0	$3,13 \times 10^{-3}$ ^b			
$\underline{3}$ -Br	49,9	$1,12 \times 10^{-4}$	21,2	-11,2	$2,1 \times 10^{-3}$
	75,3	$1,34 \times 10^{-3}$ ^b			
	25,0	$6,56 \times 10^{-6}$ ^b			

a) Konduktometrisch bestimmt, Mittelwert von 2 Messungen b) berechnet an Werten bei anderen Temperaturen

Man erkennt, dass polare Substituenten an C-1 einen signifikanten Einfluss auf die Abspaltungsgeschwindigkeit des 2-exo-ständigen Broms im Norbornan haben, durch die Einführung einer CN-Gruppe kommt es zu einer Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor $2,1 \times 10^7$. Es ist daher zu erwarten, dass bei der Solvolyse der Verbindungen 7, 8 und 9 die Beteiligung der C-1/C-6 σ -Bindung keine wesentliche Rolle mehr spielt, d.h. die aus diesen Verbindungen jeweils entstehende kationische Zwischenstufe dürfte weitgehend unverbrückten Charakter besitzen. Die Solvolysengeschwindigkeit dieser drei Verbindungen lässt sich mit einer Taft-Beziehung korrelieren; bei 25° beträgt die Reaktionskonstante $\rho^* = -3,62$ bei einem Korrelationskoeffizienten von 0,999. Nach der Taft-Beziehung extrapoliert müsste das unsubstituierte Bromid 2-Br mit einer Geschwindigkeit von $3,7 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ reagieren, falls es - nicht unterstützt - wie die substituierten Bromide 7, 8 und 9 reagieren würde; man findet jedoch eine um den Faktor von ca. $1,0 \times 10^2$ grössere Reaktivität für 2-Br! Einen Anteil von 100 des für die epimeren Bromide 2-Br und 3-Br betragenden $\frac{k_{\text{exo}}}{k_{\text{endo}}}$ -wertes von 476 muss man daher einem elektronischen Effekt zuordnen und wir sind der Ansicht, dass alle vorhandenen Ergebnisse der Solvolyse von sekundären 2-Norbornylverbindungen mit der Existenz eines verbrückten Ions 1 im Einklang stehen.

Danksagung: Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Den Herren R.Artis und W.Breuer danke ich für ihre experimentelle Mitarbeit.

Literatur:

- 1) Teil II dieser Reihe; D.Lenoir, Chem.Ber. 106, 2366 (1973)
- 2) G.A.Olah, G.Liang, G.D.Mateescu u. J.L.Riemenschneider, J.Amer.Chem.Soc. 95, 8698 (1973) und die dort zitierte Literatur
- 3) Siehe hierzu den Übersichtsartikel von G.D.Sargent, in: G.A.Olah u. P.v.R. Schleyer, Herausg., "Carbonium Ions", Bd.3, S.1099-1200, Wiley-Interscience, New York, 1972
- 4) H.C.Brown, Accounts Chem.Res. 6, 377 (1973)
- 5) C.F.Wilcox jr. u. R.G.Jesaitis, Chem.Comm. 1046 (1967)
- 6) C.F.Wilcox jr. u. R.G.Jesaitis, Tetrahedron Letters 2567 (1967)
- 7) a) D.Lenoir, P.v.R.Schleyer u. J.Ipaktshi, Liebigs Ann.Chem. 750, 28 (1971)
b) J.Ipaktshi, M.N.Iqbal u. D.Lenoir, Chem.Ber., im Druck
- 8) a) J.W.Wilt u. W.J.Wagner, J.Amer.Chem.Soc. 90, 3135 (1968) b) R.Muneyuki u. T.Yano, ebenda, 92, 746 (1970) c) P.v.R.Schleyer, P.J.Stang u. D.J.Raber, ebenda, 92, 4725 (1970) d) J.C.Greever u. D.E.Gwynn, Tetrah.Letters 813 (1969)
e) G.W.Oxer u. D.Wege, ebenda, 457 (1971) f) P.G.Gassman, J.L.Mashall u. J.G.Macmillan, J.Amer.Chem.Soc. 95, 6319 (1973) und die dort zitierte Literatur.
- 9) a) R.W.Taft in "Steric Effects in Organic Chemistry" (M.S.Newman, Herausg.) John Wiley, New York 1956, S.595 b) A.Streitwieser "Solvolytic Displacement Reactions", S.122 u. S.146, McGraw Hill, New York 1962 c) C.L.Lancelot, J.J. Harper u. P.v.R.Schleyer, J.Amer.Chem.Soc. 91, 4294 (1969)
- 10) J.A.Berson in "Molecular Rearrangements", Bd.1, S.182, P.deMayo (Herausg.) New York, N.Y. 1963
- 11) Folgende Taftsche ρ^* -Konstanten wurden benutzt: CN=1,20, COOMe=0,65 und CH₂OH=0,20; P.R.Wells "Linear Free Energy Relationships", Academic Press, London, 1968 S.38
- 12) W.R.Boehme, J.Amer.Chem.Soc. 81, 2762 (1959)
- 13) Die Verbindungen 8 und 9 ergaben befriedigende Elementaranalysen, ihre IR-, NMR- und Massenspektren stimmen mit ihrer Struktur überein.