

LADUNGSVERTEILUNG IN VERBRÜCKTEN IONEN¹⁾

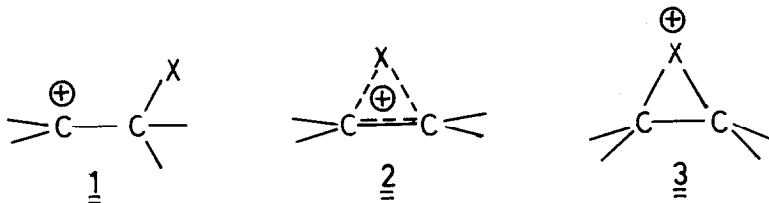
Bernd Giese

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

D-7800 Freiburg, Albertstr. 21, Deutschland

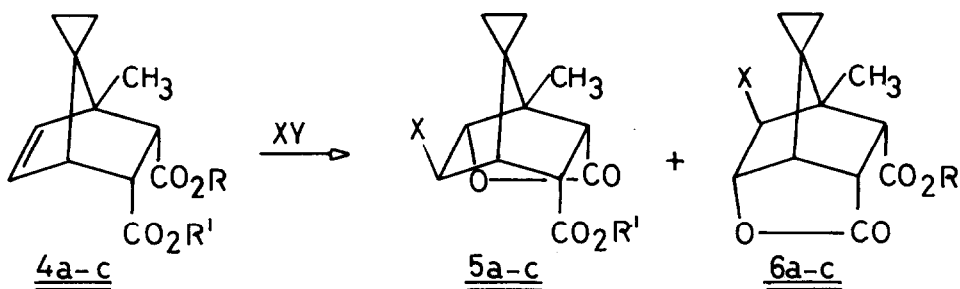
(Received in Germany 4 August 1974; received in UK for publication 28 August 1974)

Kürzlich haben wir aus den unterschiedlichen Wechselwirkungen von X im offenen Ion 1 und dem verbrückten Ion 2 mit benachbarten Substituenten ein sterisches Kriterium zur Strukturbestimmung kationischer Zwischenstufen erarbeitet²⁾. Eine weitere Methode, die hier vorgestellt werden soll, beruht auf der Bestimmung der unterschiedlichen Ladungstrennung in den Ionen 1 - 3.



Das offene Ion 1 unterscheidet sich von den verbrückten Ionen 2 und 3 nicht nur in den Bindungslängen und Bindungswinkeln, sondern auch ganz charakteristisch in der Ladungsverteilung. Während in 1 die positive Ladung an den Kohlenstoffatomen lokalisiert ist, verteilt sie sich im verbrückten Ion 2 über alle drei Atome der Zweielektronen-Dreizentrenbindung, um in 3 wieder lokalisiert zu sein, hier am Atom X. Das verbrückte Ion 3 besitzt im Gegensatz zu 2 keine Elektronenmangelbindungen mehr; jede Bindung ist mit zwei Elektronen besetzt.

Wegen der unterschiedlichen Ladungsverteilung sollten die Teilchen 1 - 3 eine voneinander verschiedene Selektivität gegen angreifende Nucleophile besitzen: Das offene Ion 1 trägt die volle positive Ladung am Kohlenstoffatom und wird deswegen am reaktivsten und damit unselektivsten reagieren. Die geringe positive Partialladung an den C-Atomen von 3 läßt dieses Oniumion am unreaktivsten, das bedeutet selektivsten gegen einen nucleophilen Angriff erscheinen. Interessant ist die Situation für das verbrückte Ion 2: Je elektronegativer X ist, desto größer wird der Anteil der positiven Ladung an den Kohlenstoffatomen. Man erwartet hier eine von der Elektronegativität von X abhängige graduelle Selektivitätsänderung der Zwischenstufen. Prüfen ließen sich diese Vorhersagen durch Untersuchungen der elektrophilen Addition an die Norbornensysteme 4a - c.



	R	R
<u>a</u>	H	H
<u>b</u>	CH ₃	CH ₃
<u>c</u>	H	CH ₃

Der an C-7 spiroartig angebrachte Cyclopropanring öffnet die Doppelbindung für den zentralen Angriff auf die Bindungsmittle, begünstigt also die Ausbildung von verbrückten Ionen²⁾, die von den sterisch gleichwertigen nucleophilen Nachbargruppen unter Bildung der Lactone 5a-c und 6a-c intramolekular abgefangen werden. Ist R = H und R' = CH₃ (4c), dann unterscheiden sich die Nachbargruppen in ihrer Nucleophilie, weil die Carbonsäure ein besseres Nucleophil als der Carbonester ist³⁾.

In der Tab. 1 sind die Lactongemische zusammengestellt, die bei der Addition verschiedener Elektrophile an 4a-c gebildet wurden. Die Isomerenverhältnisse waren mit Ausnahme der C₆H₅SCl-Addition unabhängig davon, ob die Dicarbonsäure 4a oder der Dicarbonester 4b als Olefin eingesetzt wurde. Dagegen erhielt man bei der Anlagerung an 4c stark abweichende Produktgemische. Division von 5c/6c durch 5b/6b liefert Zahlenwerte für die Selektivität des nucleophilen Angriffs auf die ionischen Zwischenstufen (s. Tab. 1). Je größer der Wert ist, desto stärker überwiegt die Carbonsäure in der Konkurrenzreaktion zwischen Ester und Säure; die Zwischenstufe reagiert selektiver.

Tabelle 1: Isomerenverhältnisse (5a-c/6a-c) und Selektivitätswerte (5c/6c : 5b/6b) bei der elektrophilen Addition an 4a-c

Elektrophil	Isomerenverhältnisse				Selektivität	
	<u>5a/6a</u>	<u>5b/6b</u>	in CH ₃ CN <u>5c/6c</u>	in CH ₃ OH <u>5c/6c</u>	in CH ₃ CN	in CH ₃ OH
Cl ₂	1.0	1.0	1.0	1.6	1.0	1.6
Br ₂	1.0	1.0	1.3	2.5	1.3	2.5
J ₂		1.6	2.6	5.4	1.6	3.4
CH ₃ SCl	0.9	1.0	10.		10.	
C ₆ H ₅ SCl	0.8	0.3	10.		~ 30.	
2,4(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ SCl	1.2	1.1	2.7		2.5	
HCl	1.0	1.0	2.3		2.3	

Beim Auftragen dieser Selektivitätswerte gegen die Elektronegativität von X erhält man für die Halogenierung und Protonierung Geraden (s. Abb. 1).

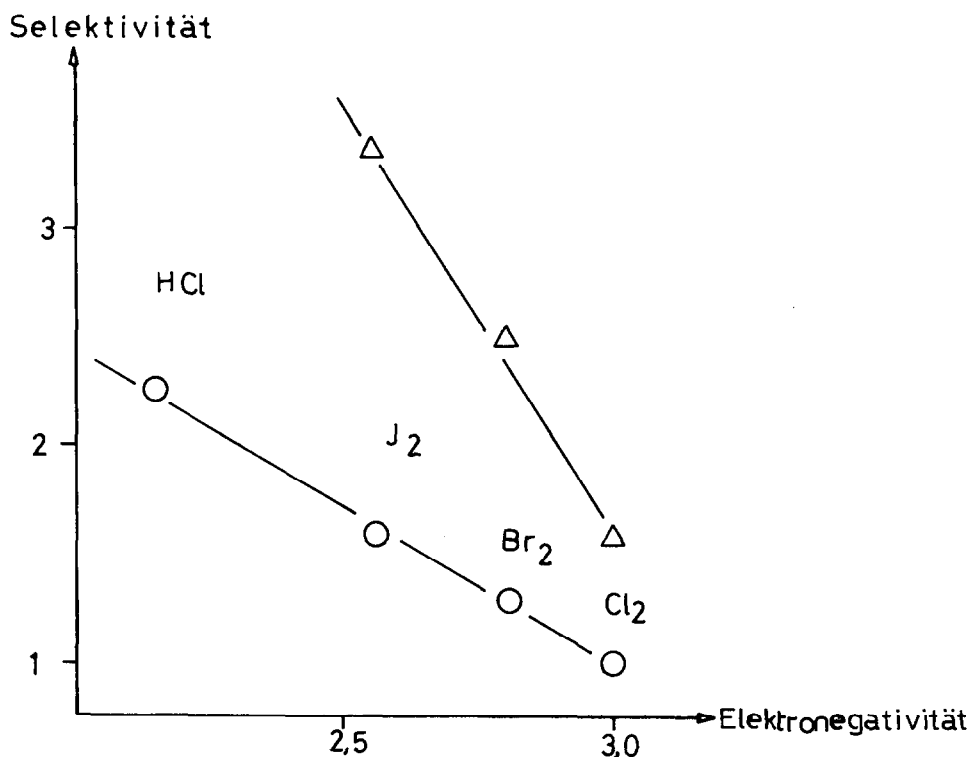


Abb. 1: Beziehung zwischen Selektivität der Zwischenstufe und Elektronegativität des Elektrophils

(O = Acetonitril, Δ = Methanol als Lösungsmittel)

Diese lineare Beziehung zwischen der Selektivität und der Elektronegativität ist charakteristisch für verbrückte Ionen 2, in denen die Ladungsverteilung stark von der Elektronegativität des Elektrophils abhängt. Die Ergebnisse legen also die Interpretation nahe, daß bei der *Chlorierung, Bromierung, Jodierung* und auch *Protonierung* von 4 verbrückte π -Komplexe 2 von den Nachbargruppen abgefangen werden.

Ein viel selektiveres Verhalten zeigte die C_6H_5SCl - und die CH_3SCl -Addition. Die hohen Selektivitätswerte weisen auf eine sehr geringe positive Partialladung an den Kohlenstoffatomen der Zwischenstufen, wie sie für Oniumionen 3 typisch sind. Nur wenn der Schwefel mit stark elektronenziehenden Resten substituiert ist, wird das verbrückte Ion 2 energiegünstiger, in dem sich die positive Ladung über drei Zentren verteilen kann. So findet man bei der 2,4-Dinitrophenylsulfenylchlorid-Addition den Selektivitätswert 2.5, der von dem Erwartungswert für π -Komplexe 2 nur geringfügig abweicht.

G.A. Olah hat für $X = Cl, Br$ und J in Lösungsmitteln geringer Nucleophilie die σ -Komplexe 3 als energieärmste Form wahrscheinlich gemacht⁴⁾. Nach unserer Methode wird so früh in das Reaktionsgeschehen der elektrophilen Addition eingegriffen, daß die π -Komplexe 2 vor ihrer möglichen Umwandlung in die σ -Komplexe 3 abgefangen werden. Das Durchlaufen von π -Komplexen vor der Bildung der σ -Komplexe bei der elektrophilen Addition an Olefine steht im Einklang mit den von G.A. Olah kürzlich beschriebenen kinetischen Daten der Bromierung in unpolaren Solventien⁵⁾.

Eine ausführliche Diskussion der Alkyl- und Arylsulfenylchlorid-Addition wird an anderer Stelle durchgeführt³⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur:

- 1) 3. Arbeit in der Reihe "Offene und verbrückte Zwischenstufen"
- 2) B. Giese, *Chem. Ber.* 107, 819 (1974)
- 3) B. Giese, Veröffentlichung in den *Chem. Ber.*, in Vorbereitung
- 4) J.M. Bollinger, J.M. Brinich und G.A. Olah, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 4025 (1970)
- 5) G.A. Olah und T.R. Hockswender, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 3574 (1974)