

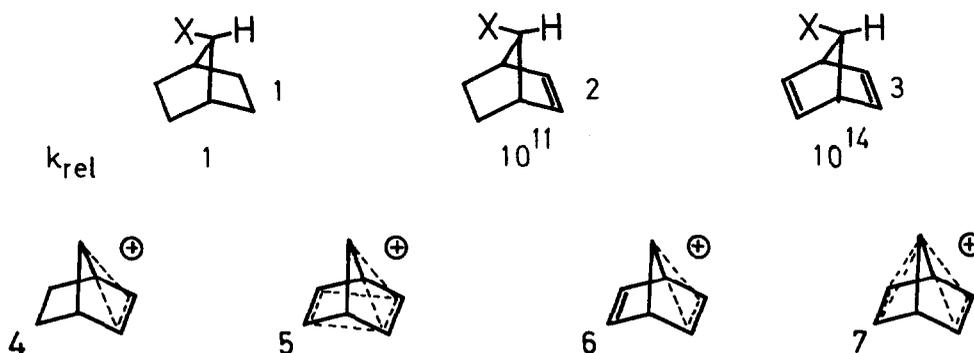
ZUR LADUNGSDELOKALISIERUNG IM 7-NORBORNENYL- UND 7-NORBORNADIENYL-KATION

Heinrich Volz^{x1)} und Richard Miess

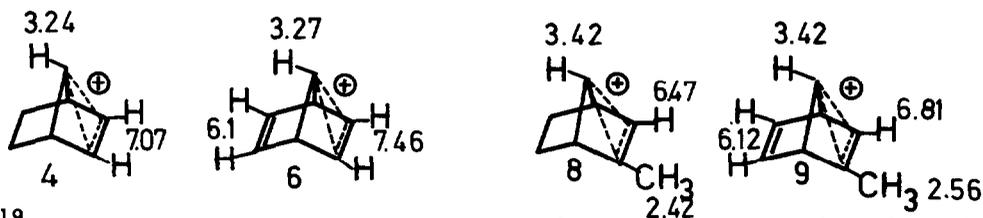
Institut für Organische Chemie der Universität D-75 Karlsruhe

(Received in Germany 19 March 1975; received in UK for publication 10 April 1975)

Winstein und Mitarbeiter²⁾ konnten im Rahmen ihrer Solvolysstudien an 7-Norbornylderivaten eine beachtliche Reaktivitätssteigerung für das anti-7-Norbornenylchlorid (2) und das 7-Norbornadienylchlorid (3) im Vergleich zum 7-Norbornylchlorid (1) beobachten. Die Reaktion von (2) mit dem Lösungsmittel erfolgt dabei vollkommen stereospezifisch. Als Ursache für diese enorme Erhöhung der Reaktivität der ungesättigten Derivate und die Stereospezifität bei der Reaktion von (2) nahmen die Autoren in den intermediär auftretenden Carbeniumionen eine homokonjugative Ladungsdelokalisierung in die π -Bindungen (2-Elektronen-3-Zentren-Bindung) an. Sowohl



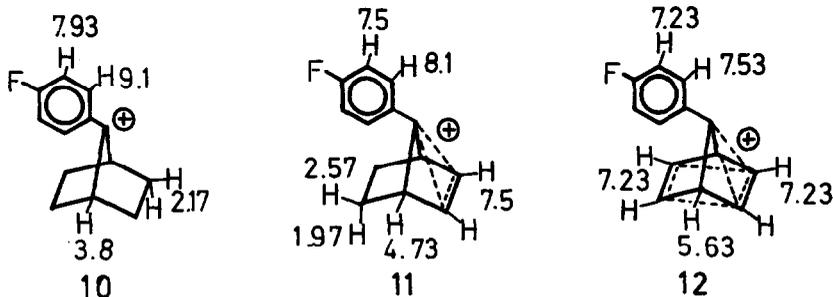
das 7-Norbornenyl- als auch das 7-Norbornadienylkation (4) bzw. (5) [(6)] konnten in Lösung erzeugt und KMR-spektroskopisch untersucht werden³⁾. Der eindeutigste Beweis für die Homokonjugation in ungesättigten 7-Norbornylkationen konnte durch die ¹H-MKR-spektroskopische Beobachtung des 2-Methyl-7-Norbornenylkations (8) und des 2-Methyl-7-Norbornadienylkations (9) erbracht werden⁴⁾. Für die bindende Wechselwirkung zwischen C-7 und C-2 bzw. C-3 spricht auch die relativ große Kopplungskonstante J_{2-7} (J_{3-7}) von 2.7 Hz⁵⁾. Die unsymmetrische Struktur des Norbornadienylkations ergibt sich aus dem ¹H-KMR-Spektrum und wird ebenfalls von quantenchemischen Berechnungen gefordert⁶⁾. Durch die direkte Untersuchung war jedoch bisher keine quantitative Aussage über die relative Stabilisierung der Kationen (4) und (6) möglich.



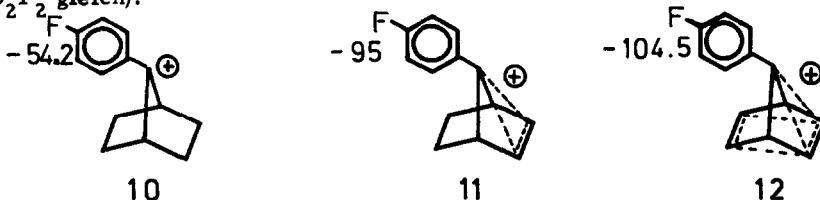
Da die ^{19}F -KMR-Methode sehr empfindlich Ladungsdichteveränderungen anzeigt und praktisch unempfindlich gegenüber Anisotropieeffekten benachbarter Gruppen ist⁷⁾, haben wir unsere Untersuchungen an 7-p-Fluorphenyl-7-Norbornylkationen durchgeführt.

Zu diesem Zwecke wurden die entsprechenden Alkohole synthetisiert und von diesen ausgehend die Kationen (10) und (11) bei -78° in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}$ und das Kation (12) bei -120° in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}/\text{SO}_2\text{F}_2$ erzeugt. Die Umsetzung von 7-p-Fluorphenyl-7-Norbornadienol bei -78° in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}$ führte zu einer Mischung von Kation (12) und p-Fluorphenyl-tropyliumion (14). Je größer in den Kationen (11) und (12) die Ladungsdelokalisierung durch die Homokonjugation ist, umso kleiner wird die Ladungsdelokalisierung in den p-Fluorphenylring. Die ^{19}F -chemische Verschiebung ist demnach ein quantitatives Maß für die homokonjugative Stabilisierung der Kationen (11) und (12) relativ zu (10).

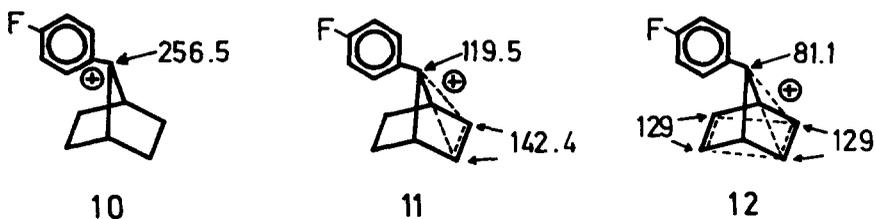
^1H -chem. Verschiebung δ , ppm rel. TMS:



^{19}F -chem. Verschiebung ppm rel. CCl_3F (Negatives Vorzeichen heißt höheres Feld als Referenzsignal). Die Lage des ^{19}F -Signals von (12) war in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}$ und in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}/\text{SO}_2\text{F}_2$ gleich):



^{13}C -chem. Verschiebung ppm rel. zu TMS:



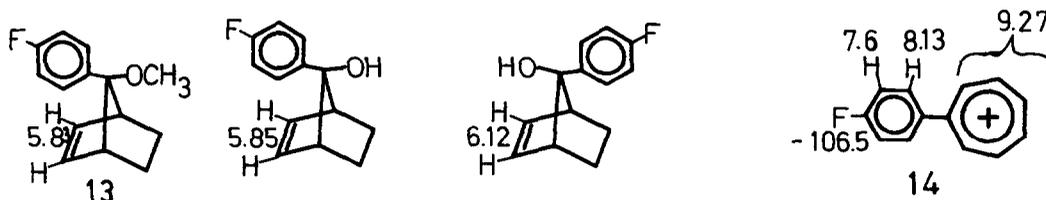
Die Spektren der Kationen (10) und (11) wurden bei -70°C die Spektren des Kations (12) bei -82°C aufgenommen.

Die Verschiebung des ^{19}F -Signals um 40,8 ppm beim Übergang von Kation (10) zu Kation (11) zeigt, wie enorm die homokonjugative Ladungsdelokalisierung von C-7 nach C-2 und C-3 ist. Der Vergleich der ^{19}F -chem. Verschiebung von (11) und (12) lehrt, daß die im 7-Norbornadienylkation (12) hinzukommende endo-Homokonjugation eine relativ kleine Zusatzstabilisierung ist. Demnach beträgt im Kation (12) die Stabilisierung durch die C-7 - C-2 - C-3 - Wechselwirkung (Bishomocyclopropenyliumion) 81% und die Stabilisierung durch die endo-Homokonjugation 19%. Trägt man die ^{19}F -chem. Verschiebung der Kationen (10), (11) und (12) gegen die ^{13}C -chem. Verschiebungen von C-7 derselben Kationen auf, so erhält man eine Gerade⁸⁾. Für die relative Stabilisierung ergibt sich aus den ^{13}C -KMR-Messungen: 78% Bishomocyclopropenylium-Stabilisierung und 22% endo-Homokonjugation-Stabilisierung. Aus den relativen Solvolysengeschwindigkeiten von (1), (2) und (3) ergibt sich 78,6% Bishomocyclopropenylium-Stabilisierung und 21,4% endo-Homokonjugation-Stabilisierung. Die gute Übereinstimmung der aus den KMR-Messungen und den Solvolyserversuchen erhaltenen Werte der Stabilisierung von (11) und (12) zeigt, daß in diesem Falle die relativen Solvolysengeschwindigkeiten ein Maß für die Carbeniumionenstabilitäten sind.

Die Äquivalenz der olefinischen Protonen im ^1H -KMR-Spektrum und der Kohlenstoffatome C-2, C-3, C-5, C-6 im ^{13}C -KMR-Spektrum des Kations (12) ist durch ein schnelles Hin- und Herklappen der Brücke (bridge-flipping⁹⁾) bedingt. Für diesen dynamischen Äquilibrierungsprozeß und gegen ein symmetrisches Norbornadienylkation spricht ganz eindeutig die relativ geringe Entschirmung des p-Fluors im ^{19}F -KMR-Spektrum (in einem symmetrischen Kation hätte eine größere Ladungsdelokalisierung in den Benzolring erfolgen müssen).

Durch Abfangen der Kationen (10), (11) und (12) in $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ konnten diese in ihre Methoxyderivate überführt werden. Dabei bildet sich aus (11) in einer stereospezifischen Reaktion nur die anti-Verbindung (13) (Ausbeute 72%).

Bei -60°C lagert sich das Norbornadienylkation (12) quantitativ in das p-Fluorphenyl-tropyliumion (14) um.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir sehr für die Förderung dieser Arbeit.

- 1) 22. Mitteilung über stabile Carbeniumionen - vorgetragen auf der Chemiedozenten-Tagung in Münster/Westf. am 30. 3. 1973. 21. Mitt. H. Volz, Jung-Hyu Shin und H. -J. Streicher, Tetrahedron Letters, erscheint demnächst.
- 2) a) S. Winstein, M. Shatavsky, C. Norton und R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc. 77 4183 (1955).
b) S. Winstein und M. Shatavsky, J. Am. Chem. Soc. 78, 592 (1956)
c) S. Winstein und C. Ordroneau, J. Am. Chem. Soc. 82, 2084 (1960)
- 3) a) M. Brookhart, A. Diaz und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 88, 3135 (1966)
b) H. G. Richey jr. und R. K. Lustgarten, J. Am. Chem. Soc. 88, 3136 (1966)
c) P. R. Story und M. Saunders, J. Am. Chem. Soc. 82, 6199 (1960)
- 4) a) M. Brookhart, R. K. Lustgarten und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 89, 6352 (1967)
b) R. K. Lustgarten, P. G. Gassman, D. S. Patton, M. Brookhart, S. Winstein, H. G. Richey jr. und J. D. Nichols, Tetrahedron Letters 1699 (1970)
- 5) P. R. Story, L. C. Snyder, D. C. Douglass, E. W. Anderson und R. L. Kornegay, J. Am. Chem. Soc. 85, 1259 (1964)
- 6) a) R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 86, 1259 (1964)
b) M. J. S. Dewar und W. W. Schoeller, Tetrahedron 27, 4401 (1971)
c) S. Yoneda, Z. Yoshida und S. Winstein, Tetrahedron 28, 2395 (1972)
- 7) H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 342. Georg Thieme Verlag Stuttgart 1973
- 8) Wie wir auch im Rahmen anderer Untersuchungen (erscheint demnächst) gefunden haben, läßt sich die ^{13}C -chem. Verschiebung des positiven Zentrums von Carbeniumionen nur dann mit der relativen Stabilität dieser Ionen korrelieren, wenn die Geometrie und der Typ der Substituenten am positiven Zentrum in der untersuchten Reihe nahezu gleich bleiben.
- 9) M. Brookhart, R. K. Lustgarten und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 89, 6354 (1967).