

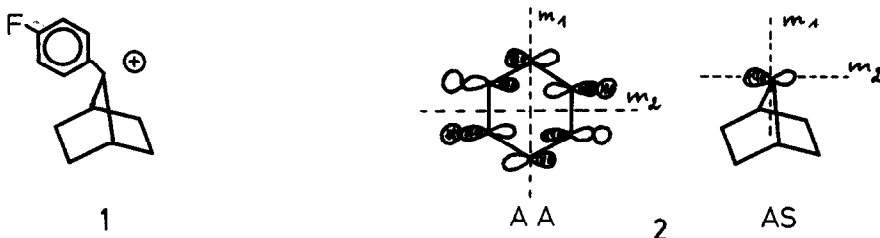
CYCLOALKYL- UND BICYCLOALKYL - CARBOKATIONEN - EINE UNTERSUCHUNG ZUM EINFLUSS DER VALENZWINKEL AM  $\text{C}^{\oplus}$  AUF DIE STABILITÄT VON CARBENIUMIONEN<sup>1)</sup>

Heinrich Volz<sup>x</sup>, Hans Hettel und Richard Miess

Institut für Organische Chemie der Universität D-75 Karlsruhe

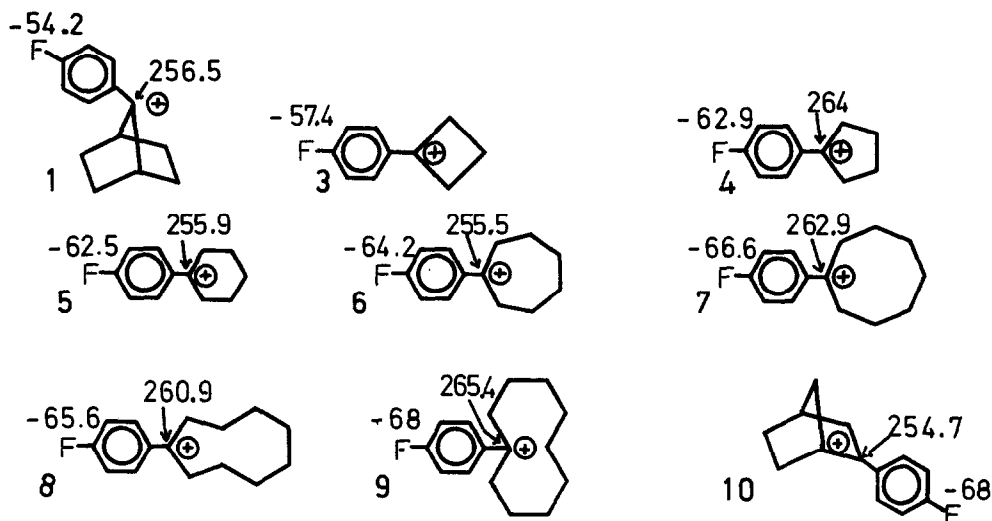
(Received in Germany 5 May 1975; received in UK for publication 5 June 1975)

Von den bisher von uns untersuchten p-Fluorphenyl-cycloalkyl- und bicycloalkyl-carbokationen kommt dem 7-p-Fluorphenyl-norbornylkation (1) aufgrund der  $^{19}\text{F}$ -KMR-Messungen die geringste Stabilität zu. Bei p-Fluorphenyl-carbeniumionen läßt sich die Carbeniumionenstabilität direkt mit der  $^{19}\text{F}$ -chem. Verschiebung korrelieren<sup>2)</sup>. Die Ladungsdelokalisierung in den p-Fluorphenylring ist umso geringer, je größer die Ladungsübernahme durch die beiden anderen Substituenten ist. Die Ursache für die Instabilität des 7-Norbornylkations kann die Winkelspannung ( $\text{C}_1\text{C}_7\text{C}_4 \sim 95^\circ$ ) und, bzw. oder, die symmetriebedingte Abwesenheit der Wechselwirkung zwischen dem leeren p-Orbital in 7-Position und dem obersten besetzten Cyclohexan-Orbital (ribbon orbital) der Cyclohexan-Boot-Struktur (2)<sup>3)</sup> sein.



Aus den von uns synthetisierten p-Fluorphenyl-alkoholen, 7-p-Fluorphenyl-[2.2.1]bicycloheptan-7-ol, 1-p-Fluorphenyl-cyclobutan-1-ol, 1-p-Fluorphenyl-cyclopentan-1-ol, 1-p-Fluorphenyl-cyclohexan-1-ol, 1-p-Fluorphenyl-cycloheptan-1-ol, 1-p-Fluorphenyl-cyclooctan-1-ol, 1-p-Fluorphenyl-cyclononan-1-ol, 1-p-Fluorphenyl-cyclodecan-1-ol und 2-p-Fluorphenyl-[2.2.1]bicycloheptan-2-ol wurden in  $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}$  (stets gleiches Mischungsverhältnis) bei  $-78^\circ\text{C}$  die Kationen 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 hergestellt<sup>4)</sup>. Betrachtungen an Kalottenmodellen zeigen, daß in den Kationen 1, 3, 4, 5, 6, 7 und 10 der p-Fluorphenylring mit dem positiven Zentrum optimal in Wechselwirkung treten kann. Für die Kationen 8 und 9 ergibt sich eine Verdrillung um etwa 5 bis  $10^\circ$ .

$^{19}\text{F}$ -chem. Verschiebung, ppm, rel.  $\text{CCl}_3\text{F}$  (negatives Vorzeichen heißt höheres Feld als Referenzsignal) und  $^{13}\text{C}$ -chem. Verschiebung, ppm, rel. zu  $\text{TMS}^5$ :



Tab. 1.  $^1\text{H}$ -chem. Verschiebungen  $\delta$ , ppm rel.  $\text{TMS}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als innerer Standard umgerechnet auf  $\text{TMS}$ ).

Kation	aromat. H		Cycloalkyl - H									
	$\text{H}_o$	$\text{H}_m$	$\text{H}_1$	$\text{H}_2$	$\text{H}_3$	$\text{H}_4$	$\text{H}_5$	$\text{H}_6$	$\text{H}_7$	$\text{H}_8$	$\text{H}_9$	$\text{H}_{10}$
1	9.1	7.93	3.8	2.17	2.17	3.8	2.17	2.17				
3	8.73	7.75	-	4.25	2.78	4.25						
4	9.0	7.78	-	3.98	2.27	2.27	3.98					
5	9.17	7.8	-	3.77	2.53	2.0	2.53	3.77				
6	8.97	7.7	-	4.1	2.25	1.87	1.87	2.25	4.1			
7	9.05	7.73	-	3.92	2.60	1.78	1.15	1.78	2.60	3.92		
8	9.05	7.76	-	3.89	2.58	1.93	1.30	1.30	1.93	2.58	3.89	
9	8.8	7.7	-	3.88	2.58		1.42	-1.66			2.58	3.88
10	8.85	7.7	4.83	-	3.67	3.25	1.7			2.17		
										exo		
										2.96		
										endo		
										2.17		

Durch Abfangen der Kationen (1) - (10) in  $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  bzw.  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Pyridin}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  konnten diese in 70-80-prozentiger Ausbeute (Kation 3, 31% Methoxyderivat) in ihre Methoxyderivate bzw. Olefine überführt werden. Demnach ist keines der untersuchten Kationen unter den

angewandten Versuchsbedingungen eine Umlagerung eingegangen.

Da die Carbonylfrequenz von Ketonen eine Funktion des Substituentenbindungswinkels  $\varphi$  ist<sup>6)</sup>, haben wir die Carbonylfrequenzen der entsprechenden Ketone gegen die  $^{19}\text{F}$ -chem. Verschiebungen der Carbeniumionen (1) - (10) aufgetragen, um zu prüfen, ob die Stabilität der Carbeniumionen durch die Winkelspannung am  $\text{C}^{\oplus}$  bestimmt wird. Dabei findet man, daß die Mehrzahl der Cycloalkylkationen, und zwar (3), (4), (5), (6), (7) und (8) im Bereich der eingezeichneten Geraden liegen. Die Stabilität dieser Kationen dürfte demnach weitgehend vom Ring-Valenzwinkel

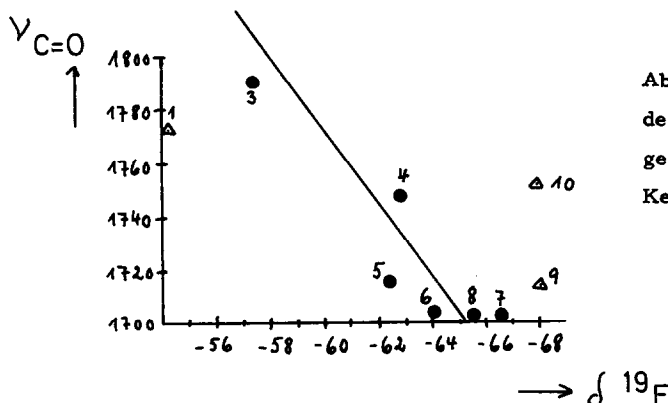


Abb. 1.  $^{19}\text{F}$ -chem. Verschiebungen der p-Fluorphenylcarbeniumionen gegen  $\nu_{\text{C=O}}$  der entsprechenden Ketone aufgetragen.

des  $\text{C}^{\oplus}$  bestimmt werden. Eine stärkere Abweichung ergibt sich für die Kationen (1), (9) und (10). Für die Abweichung des Kations (9) könnte die Verdrillung des p-Fluorphenylrestes um  $\sim 10^\circ$  aus der optimalen Überlappung mit dem positiven Zentrum verantwortlich sein. Eine transannulare Stabilisierung ist bei diesem tertiären Kation weniger wahrscheinlich. Da im 2-Norbornylkation (10) keine  $\sigma^-$ -Beteiligung zu erwarten ist, läßt sich die Abweichung der  $^{19}\text{F}$ -chem. Verschiebung nach höherem Feld durch eine günstigere Solvations-Entropie des starreren bicyclischen Systems erklären<sup>4)</sup>. Analog wie beim Kation (10) sollte auch beim 7-Norbornylkation (1) im Vergleich zu den monocyclischen Kationen die Solvation begünstigt sein. Die Abweichung der  $^{19}\text{F}$ -chem. Verschiebung von (1) nach niederem Feld zeigt dagegen eine Destabilisierung an, die durch die Winkelspannung ( $\text{C}_1\text{C}_7\text{C}_4$ ) alleine nicht erklärt werden kann. Auch ein Vergleich der  $^{19}\text{F}$ -chem. Verschiebungen des Norbornylkations (1) und des Cyclobutylkations (3) führt zum gleichen Ergebnis. Dabei darf man annehmen, daß im tertiären Cyclobutylkation (3) eine stabilisierende 1, 3-Wechselwirkung nicht vorliegt. Als zusätzlicher destabilisierender Faktor im Norbornylkation (1) bietet sich die von Hoffmann, Mollère und Heilbronner<sup>3)</sup> diskutierte symmetriebedingte Destabilisierung des 7-Norbornylkations an.

Im  $^1\text{H}$ -KMR-Spektrum des Cyclobutylkations (3) finden wir eine Feinaufspaltung des Triplett-Signals der 2- und 4-Protonen des Cyclobutanringes von 2,6 Hz. Wie eine vergleichende  $^1\text{H}$ -KMR-Untersuchung des 1-Phenyl-cyclobutylkations, in dem eine Aufspaltung des Triplett-Signals der 2- und 4-Protonen nicht beobachtet wird, zeigt, ist die Feinaufspaltung durch die über 7 Bin-

dungen hinweg erfolgende Kopplung des Fluorkernes mit den Protonen in 2- und 4-Position des Cyclobutanringes bedingt.

In Übereinstimmung mit Untersuchungen von Brown und Takeuchi<sup>7)</sup> an 2p-Anisyl-2-norbornylkationen finden wir beim Abfangen des 2-Norbornylkations (10) eine überwiegende Bildung des exo-Methoxyderivates (exo: endo = 9:1).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

- 1) 23. Mitteilung über stabile Carbeniumionen - 22. Mitt. H. Volz und R. Miess, Tetrahedron Letters, erscheint demnächst
- 2) R. W. Taft und L. D. McKeever, J. Am. Chem. Soc. 87, 2489 (1965)
- 3) R. Hoffmann, Ph. D. Mollere und E. Heilbronner, J. Am. Chem. Soc. 95, 4860 (1973)
- 4) Die Kationen 4, 5 und 10 wurden ebenfalls von D. G. Farnum und D. S. Patton, J. Am. Chem. Soc. 95, 7728 (1973) hergestellt.
- 5) Die <sup>13</sup>C-chem. Verschiebungen des Kations 3 werden in der ausführlichen Veröffentlichung mitgeteilt.
- 6) a) J. O. Halford, J. Chem. Phys. 24, 830 (1956)  
b) R. Zbinden und H. K. Hall, jr., J. Am. Chem. Soc. 82, 1215 (1960)  
c) P. v. R. Schleyer und R. D. Nicholas, J. Am. Chem. Soc. 83, 182 (1961)
- 7) H. C. Brown und K. Takeuchi, J. Am. Chem. Soc. 96, 2691, 2693 (1968)