

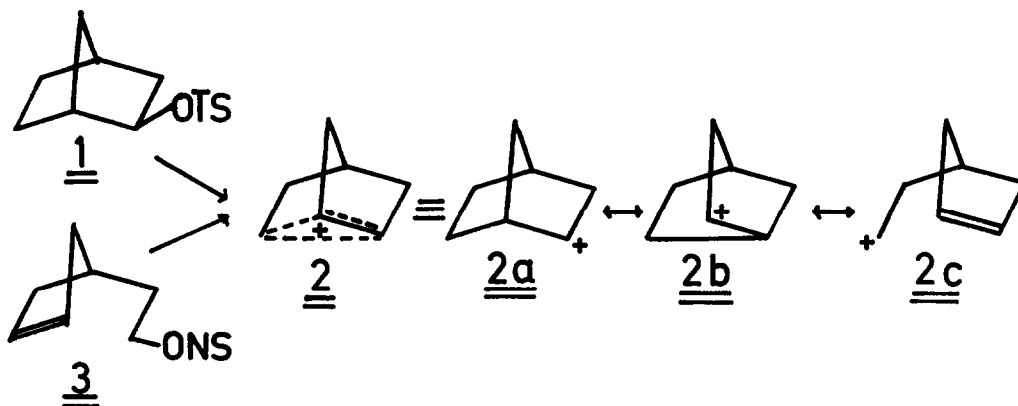
UMLAGERUNGEN 6-SUBSTITUIERTER NORBORNANDIAZONIUM-IONEN:

Rainer Siegfried

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum

(Received in Germany 20 October 1975; received in UK for publication 18 November 1975)

Die nichtklassische Formulierung des 2-Norbornyl-Kations 2 als Resonanzhybrid der drei Strukturen 2a, 2b und 2c wurde von Winstein ¹⁾ vorgeschlagen.



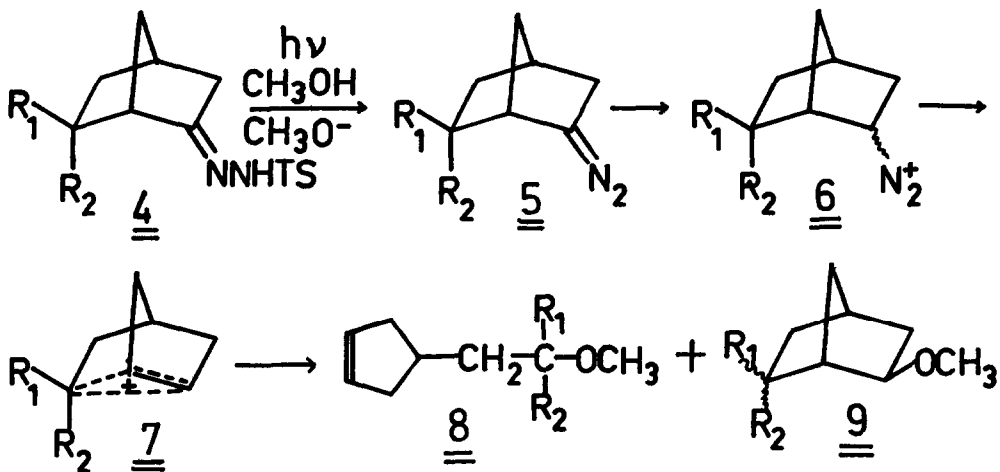
Diese Interpretation läßt eine Stabilisierung von 2 durch geeignete Substituenten an C-6 erwarten. Die experimentell bestimmten Solvolysengeschwindigkeiten von subst. Norbornyltosylaten 1 mit 6-exo-Methyl²⁾-, 6.6-Dimethyl³⁾ und 6-exo-Methoxy⁴⁾-Substituenten widersprechen dieser Erwartung, da die Solvolysengeschwindigkeit des Norbornyltosylates 1 größer ist als die der 6-substituierten Verbindungen. Auch bei elektrophilen Additionen an 5-substituierte Norbornene zeigt sich keine Regioselektivität ^{2,5)}. H.C.Brown ²⁾ erklärt diese Befunde mit der Ausbildung eines klassischen Norbornyl-Kations. Andererseits liefert aber die Solvolyse des Cyclopentenylläthyl-p-Nitrobenzolsulfonates 3 ausschließlich Norbornyl-Derivate, die sich vom Kation 2 ableiten ⁶⁾.

Die Aussagen über die Stabilisierung des Resonanzhybrids 2 treffen jedoch nur dann zu, wenn der Übergangszustand der Solvolysen dem σ -verbrückten Ion 2 nahekommt. Winstein ⁷⁾ erklärt deshalb das Fehlen einer Stabilisierung mit "einem Zurückbleiben der Verbrückung hinter der Ionisierung der C-X Bindung im Über-

gangszustand". Es erscheint daher problematisch, allein mit Hilfe kinetischer Daten Aussagen über die Struktur des Norbornyl-Kations 2 zu machen. Leider wurde eine genaue Produktanalyse nur bei der Solvolyse des 6.6-Dimethylnorbornyl-tosylates ³⁾ ausgeführt. Sie ergab aber keine ringgeöffneten Produkte, die sich formal von der Grenzstruktur 2c ableiten. Uns interessierte daher vor allem, ob der Einfluß von Substituenten mit freien, zur Mesomerie fähigen Elektronenpaaren zur Bildung der Cyclopentenyl-Derivate 8 führt.

Zur Erzeugung der Norbornyl-Kationen diente uns die alkalische Desaminierung von Tosylhydrazonen ^{8,9)} durch Photolyse ihrer Natriumsalze in Methanol/Methylat, da diese Methode folgende Vorteile gegenüber Solvolysen oder sauren Desaminierungen bietet: Erzeugung energiereicher Carbokationen, kinetisch kontrollierter Reaktionsablauf, Ausschluß von säurekatalysierten Sekundärumlagerungen und große Variationsmöglichkeit von Lösungsmitteln und Nucleophilen.

Die Darstellung der Tosylhydrazone 4a-d erfolgte aus den entsprechend substituierten Norbornenen durch Hydroborierung ^{3,4)}, Oxidation der Alkohole, Trennung der isomeren Ketone und Umsetzung mit p-Toluolsulfonylhydrazin. 4e und 4f wurden durch Curtius-Abbau von 6-endo-Carboxynorcampher ¹⁰⁾, Zersetzung des Isocyanates mit Methanol bzw. Salzsäure und anschließender Umsetzung mit p-Toluolsulfonylhydrazin erhalten. Alle Verbindungen zeigten mit ihrer Struktur übereinstimmende IR- und ¹H-NMR-Spektren sowie Elementaranalysen.



Die photolytische Zersetzung von 4a-f liefert unter Abspaltung des Sulfinat-Anions die Diazoverbindungen 5a-f. Diese werden zu den Diazonium-Ionen 6a-f protoniert. Über die Protonierungsrichtung können keine genauen Angaben gemacht werden ^{8,9)}. Unter Stickstoffabspaltung entstehen die Ionen 7a-f, die vom Lösungsmittel abgefangen werden. Substitution an C-6 führt somit zu den ringgeöffneten Produkten 8a-f, Substitution an C-1 und C-2 zu den isomeren Norbornyl-Verbindungen 9. Tab. 1 gibt die Produktverhältnisse wieder.

Tab. 1: Photolysen von 4 in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{ONa}$ ^{a)}

		rel. Ausbeuten % ^{b)c)}		abs. Ausbeute % ^{d)}
Tosylhydrazon <u>4</u>		<u>8</u>	<u>9</u>	<u>8</u>
	R ₁ R ₂			
<u>a</u>	-OCH ₃ -H	69.3	30.7	54
<u>b</u>	-H -OCH ₃	69.0	31.0	48
<u>c</u>	-OCH ₃ -OCH ₃	45.6	54.4	31 ^{e)}
<u>d</u>	-CH ₃ -CH ₃	-	100	-
<u>e</u>	-H -NHCO ₂ CH ₃	-	-	48 ^{e)}
<u>f</u>	-H -NH ₂ ·HCl	-	-	61 ^{e)f)}

a) 0.5 mMol Tosylhydrazon in 5 ml 0.2 n $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{ONa}$, Quecksilber Hochdruckbrenner Q 81 (Quarzlampengesellschaft Hanau), Belichtungsdauer 30 min bei 20°C.

b) Die Produkte wurden gaschromatographisch durch Vergleich ihrer Retentionszeiten bestimmt bzw. bei 4b nach gaschrom. Trennung durch spektroskopischen Vergleich mit authentischem Material identifiziert. c) Bestimmung ist bei 4e-f nicht möglich, da nach dem Ansäuern stickstoffhaltige Verbindungen 9 nicht erfaßt wurden. d) Mit innerem Standard gaschromatographisch bestimmt. e) Zwecks leichter Identifizierung wurde angesäuert. f) Es wurde die doppelte Menge Methylat eingesetzt, um die freie -NH₂-Gruppe zu generieren.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnisse zeigen, daß Substituenten mit freien Elektronenpaaren durch Mesomerie in der Lage sind, die Grenzstruktur 2c zu stabilisieren. Dabei zeigt sich in der Reihenfolge $-\text{NH}_2 > -\text{OCH}_3 \cong \text{NHCOOCH}_3$ in

etwa Übereinstimmung mit der Stabilisierung, die von uns bei der Umlagerung 1-subst. Norbornandiazonium-Ionen erhalten wurde ⁹⁾. Wie auch bei der Solvolyse ³⁾ führen induktive Effekte (Dimethyl-Gruppen) zu keiner Stabilisierung. Die Abnahme der Ringöffnungsprodukte 8 von 4a zu 4c ist zunächst überraschend, muß jedoch mit der Ausbildung cyclischer Oxonium-Ionen erklärt werden (endo-Methoxy als Nachbargruppe). Wir werden in einer ausführlichen Publikation auf dieses Problem sowie auf die genaue Produktanalyse der Produkte 9 eingehen. Die fast identischen Ergebnisse von 4a und 4b sprechen nach unserer Meinung gegen eine synchrone Fragmentierung der Diazonium-Ionen 6. Unsere Ergebnisse liefern somit einen Hinweis auf Stabilisierungsmöglichkeiten der Grenzstruktur 2c, die bei geeigneter Substitution die Reaktionen des Kations 2 bestimmt. Die Befunde erlauben keine Entscheidung, ob 2a, 2b, 2c als Grenzstrukturen eines Resonanzhybrids oder als äquilibrierende Ionen aufzufassen sind.

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse danke ich für wertvolle Anregungen.

Lit.:

- 1) S. Winstein und D. Trifan, J. Am. Chem. Soc. 74, 1154, 1174 (1952)
- 2) H. C. Brown, Acc. Chem. Res. 6, 377 (1973)
- 3) P. v. R. Schleyer, M. M. Donaldson und W. E. Watts, J. Am. Chem. Soc. 87, 375 (1965)
- 4) P. v. R. Schleyer, P. J. Stang und D. J. Raber, J. Am. Chem. Soc. 92, 4025 (1970)
- 5) D. E. Mc Greer, Can. J. Chem. 40, 1554 (1962)
- 6) R. G. Lawton, J. Am. Chem. Soc. 83, 2399 (1961)
- 7) S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 87, 381 (1965)
- 8) W. Kirmse und G. Arend, Chem. Ber. 105, 2746 (1972)
- 9) W. Kirmse und R. Siegfried, Chem. Ber. 105, 2754 (1972)
- 10) R. W. Iles und W. S. Worall, J. Org. Chem. 26, 5233 (1961)