

VERBRÜCKTE UND UNVERBRÜCKTE NORBORNYL-KATIONEN IN DER GASPHASE. BERECHNUNGEN ZUR STABILITÄT ISOMERER NORBORNYL-KATIONEN MIT HILFE QUANTENMECHANISCHER VERFAHREN¹

G. WENKE und D. LENOIR*

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4, 8046 Garching, Deutschland

(Received in Germany 6 February 1978)

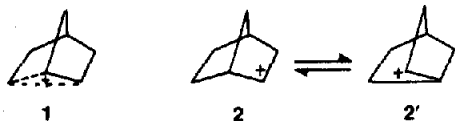
Abstract—The geometry and the relative stability of bicyclic compounds 1–20 have been calculated by standard quantum mechanics methods. MINDO/3 yields the following stability order of isomeric norbornyl cations (relative energies in kcal/mole): 1-norbornyl cation 9 (0.0); 1.7 σ -bridged cation 6 (0.7); 7-norbornyl cation (nonplanar) 7 (1.1); 2-norbornyl cation (classical) 2 (4.2); 7-norbornyl cation (planar) 8 (4.3); 2-norbornyl cation (bridged) 1 (6.1). The stability of the same ions calculated by *ab initio* methods (STO-3G, MINDO/3-geometry) leads to an order more nearly consistent with experimental results: 2-norbornyl cation (classical) 2 (0.0); 2-norbornyl cation (bridged) 1 (5.9); 7-norbornyl cation (planar) 8 (11.1); 1-norbornyl cation 9 (14.6); 7-norbornyl cation (nonplanar) 7 (21.2). For the secondary 7-norbornyl cation, MINDO/3 gives a pyramidal configuration, 3.2 kcal/mole more stable than the planar form. In contrast, the *ab initio* results (complete optimization of all geometrical parameters) indicate the planar cation to be the most stable form. The bridged structure of 2-norbornyl cation 1 is calculated (STO-3G, partly optimized) to be 4.3 kcal/mole less stable than the classical counterpart, 2. For the lower homologues 12 and 13 (STO-3G, complete geometry optimization), this difference is 6.4 kcal/mole. However, more extended basis sets should favour the bridged structures. The hydrogen bridged norbornyl cations 3, 4, and 5 have been calculated (STO-3G, partly optimized) to be 14.4, 23.6 and 29.9 kcal/mole less stable than 2. The stability differences between the corresponding tertiary bicyclic ions 10 vs 11, and 14 vs 15 are calculated (*ab initio*) to be 15.3 and 19.0 kcal/mole, respectively, in favour of classical structures. The influence of methyl substitution at positions C₁ and C₆ (*exo*) on bridged and unbridged structure of 2-norbornyl cation is calculated. Pyramidal secondary and tertiary 2-norbornyl cations 19 (a; R=H, b; R=CH₃) and 20 (a; R=H, b; R=CH₃) have been used to model the electrical effects in the solvolysis transition states of epimeric 2-norbornyl esters. Due to more efficient hyperconjugation the pyramidal *exo* cation is stabilized more than the *endo* cation by 5.2 kcal/mole for the secondary series and 3.5 kcal/mole for the tertiary series. Bonding of *endo* cation 20 with a nucleophile should be stronger than bonding of *exo* cation 19 due to more efficient HOMO-LUMO interaction.

Die Struktur der solvolytisch erzeugten² und in super-sauren Lösungsmitteln gebildeten³ 2-Norbornyl-Kationen gehört zu einem umstrittenen Diskussions-thema der mechanistischen organischen Chemie.⁴ Neben polemisch geführten Darstellungen⁵ ist durch eine grosse Zahl von Experimentalarbeiten versucht worden, das Problem einer Lösung zuzuführen.^{2,3,6}

Aufgrund der vorliegenden Befunde sind für das 2-Norbornyl-Kation zwei unterschiedliche Interpretationen angegeben worden:

1. das Ion hat eine verbrückte ("nicht klassische") Struktur 1

2. es besteht ein schnelles Gleichgewicht der beiden entarteten klassischen Ionen 2 und 2'.

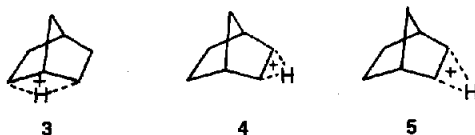


Inwieweit lässt sich das Problem mit Hilfe der Quantenmechanik lösen? Die Beantwortung dieser Frage soll Gegenstand der folgenden Arbeit sein.

Durch Anwendung einer semiempirischen quantenmechanischen Methode (PNDDO) hat Klopman erstmals 1969 versucht, die Stabilität der Ionen 1 und 2 zu

berechnen.⁷ Dazu ist zu bemerken, dass semiempirische Methoden zu ungenau sind, um die hier anstehende Frage zu lösen. Insbesondere wurde gezeigt, dass bei semiempirischen Methoden verbrückte Strukturen gegenüber unverbrückten oft zu stark favorisiert werden.⁶

Von Dewar wurde kürzlich mit Hilfe der MINDO/3 Methode die Stabilität der Ionen 1 und 2 sowie die der wasserstoffverbrückten 3, 4 und 5 einschliesslich die einiger anderer Spezies berechnet.⁹

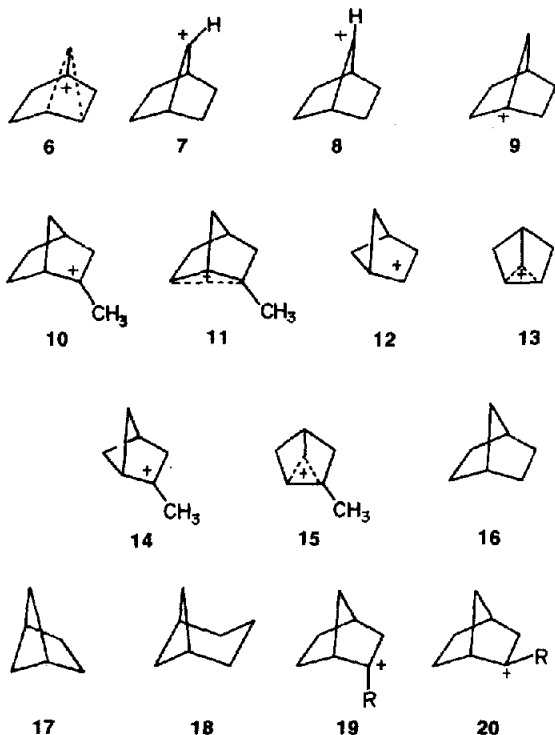


Hierbei erscheint ein Ergebnis besonders bemerkenswert: Das 1.7 σ -bindungsverbrückte Ion 6 wird als stabilste Spezies berechnet (6 ist 3.5 kcal/Mol stabiler als das klassische Kation 2;). Falls dem 2-Norbornyl-Kation mit der verbrückten Struktur 6 Bedeutung zukommt, sollte man bei der Solvolyse von 2-Norbornylverbindungen ein umgelagertes Reaktionsprodukt mit der Struktur eines 2-*endo* substituierten Bicyclo[3.1.1]heptans und nicht umgelagerte 2-*endo* Norbor-

nylprodukte erhalten; diese Produkte lassen sich bei normalen Solvolysereaktionen nicht nachweisen.²

Aufgrund dieser offensichtlichen Diskrepanz bei der Benutzung von MINDO/3 sind wir der Frage nachgegangen, ob sich bei Verwendung quantenmechanischer *ab initio* Verfahren bessere Ergebnisse bei der Berechnung isomerer Norbornyl-Kationen erhalten lassen.

Wir haben die Ionen 7, 8, 9, 10, 11, die zu den Ionen 1 und 2 nächst kleineren Homologen 12 und 13, sowie die tertiären Kationen 14 und 15 mit in unsere Berechnungen einbezogen. Die Struktur der Ionen 12 und 13 steht durch eine Reihe experimenteller Untersuchungen zur Diskussion.¹⁰



Die bicyclischen Kohlenwasserstoffe 16, 17 und 18 wurden ebenfalls mit MINDO/3 und *ab initio* berechnet, um im Vergleich mit experimentell bekannten Werten für Bildungsenthalpien und Molekülgeometrien weitere Aufschlüsse über die Grenzen der verwendeten Berechnungsmethoden zu erhalten.

Eine genau Beschreibung aller verwendeten Berechnungsmethoden wird am Ende der Arbeit gegeben. Die Geometrien der berechneten Spezies sind der Literatur¹⁰ zu entnehmen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Berechnung der Norbornyl-Kationen mit MINDO/3

MINDO/3 Berechnungen ergeben folgende Reihenfolge in der Stabilität der isomeren Norbornyl-Kationen (siehe Tabelle 1): Als stabilste Form wird das 1-Norbornyl-Kation 9 berechnet; es ist um 4.2 kcal/Mol stabiler als das klassische 2-Norbornyl-Kation 1. Es folgt das 1.7 σ -bindungsverbrückte Ion 6, das 3.5 kcal/Mol stabiler als 1 berechnet wird,⁹ dann das pyramidale 7-Norbornyl-Kation 7 (3.1 kcal/Mol stabiler als 1). Die planare Struktur des 7-Norbornyl-Kations 8 ist nach MINDO/3 Berechnung 3.2 kcal/Mol energiereicher als die pyramidale Form 7; die planare Form stellt kein Minimum,

Tabelle 1. Bildungsenthalpien berechnet mit MINDO/3 in [kcal/Mol]

Verbindung	Symmetrie	ΔH_0	$\Delta \Delta H$	$\Delta \Delta H^f$
1	C _v	216.1	1.9 ^a	1.9 ^a
2	C ₁	214.2	0.0 ^a	0.0 ^a
3	C _v	216.9	2.7 ^a	2.8 ^a
4	C _v	218.8	4.6 ^a	4.7 ^a
5	C _v	220.4	6.2 ^a	6.3 ^a
6	C ₁			-3.5 ^a
7	C _v	211.1	-3.1 ^a	
8	C _{2v}	214.3	0.1 ^a	
9	C _v	210.0	-4.2 ^a	
10	C ₁	195.7	0.0 ^b	0.0 ^b
11	C ₁	210.9	15.2 ^b	12.0 ^b
12	C _v	238.4	0.0 ^c	0.0 ^c
13	C _v	236.9	-1.6 ^c	-1.5 ^c
14	C ₁	218.9	0.0 ^d	
15	C ₁	229.5	10.6 ^d	
16	C _{2v}	7.2	0.0 ^e	
17	C _{2v}	31.1		
18	C _v	7.3	0.1 ^e	

^aEnergiedifferenz zu 2; ^bEnergiedifferenz zu 10; ^cEnergiedifferenz zu 12; ^dEnergiedifferenz zu 14; ^eEnergiedifferenz zu 16; ^fvon Dewar publiziert.⁹

Negative Vorzeichen bei a-e bedeuten grössere Stabilität als das Vergleichskation.

sondern eher das Maximum in der Energiehyperfläche zwischen den beiden (äquivalenten) nicht planaren Formen dar. Die besondere Stabilität des 2-Norbornyl-Kations zeigt sich bei der Untersuchung in supersauren Lösungsmitteln. Sowohl das 1-Norbornyl- als auch das 7-Norbornyl-Kation lagert unter diesen Bedingungen durch intermolekulare Hydridverschiebung zum 2-Norbornyl-Kation um.^{11,3} Aus einem Vergleich der Solvolysengeschwindigkeit von 7-Norbornyl- und 1-Norbornyl-Sulfonsäure-ester mit der Solvolysengeschwindigkeit von 2-*exo*-Norbornyl-Sulfonat¹² lässt sich unter Annahme einer linearen Beziehung zwischen der Stabilität des intermediären Carbenium Ions und der Solvolysengeschwindigkeit¹³ die relative Stabilität des entsprechenden Kations abschätzen; (siehe Fig. 1); 1-Norbornyl-Verbindungen reagieren ca. 10⁷, 7-Norbornyl-Verbindungen ca. 10⁶ mal langsamer als 2-*exo*-Norbornyl-Verbindungen; infolge der Extrapolation—unterschiedliche Sulfonataustrittsgruppen, verschiedene Lösungsmittel und Temperaturen—dürften die Werte in Fig. 1 für qualitative Aussagen hinreichend genau sein.

Die mit MINDO/3 erhaltenen Ergebnisse stehen im auffallenden Widerspruch zu den experimentellen Befunden und wir schliessen hieraus, dass diese Methode zur Beantwortung der Frage über die relative

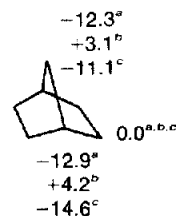


Fig. 1. Relative Stabilitäten isomerer Norbornyl-Kationen in kcal/Mol bei 25°.

^aberechnet aus der Solvolysengeschwindigkeit des entsprechenden Sulfonsäureesters¹¹; ^bberechnet mit MINDO/3; ^cberechnet mit *ab initio* (STO-3G).

Tabelle 2. Energien der Spezies 1–18, berechnet mit *ab initio*, STO-3G-Basis; absolute Energiewerte in [a.u.], relative Energien in [kcal/Mol]

Verbindung	E ^a	ΔE ^a	ΔE ^b	E ^c	E ^d	ΔE ^e
1	-268.03294	5.9 ^e	5.7 ^e	-268.04232		4.3 ^f
2	-268.04239	0.0 ^e	0.0 ^e	-268.04911		0.0 ^f
3	-268.01949	14.4 ^e		-268.02477		15.3 ^f
4	-268.00484	23.6 ^e		-268.01293		22.7 ^f
5	-267.99467	29.9 ^e		-268.00312		28.9 ^f
6			21.2 ^e			
7	-268.00864	21.2 ^e				
8	-268.02465	11.1 ^e		-268.03712		
9	-268.01910	14.6 ^e				
10	-306.64852	0.0 ^g				
11	-306.62410	15.3 ^g				
12	-229.40874	0.0 ^h		-229.41726	-229.41739	0.0 ^h
13	-229.39381	9.4 ^h		-229.40712	-229.40724	6.4 ^h
14	-268.01783	0.0 ^h				
15	-267.98762	19.0 ^h				
16	-268.87877	0.0 ⁱ				
17	-230.25072					
18	-268.84184	23.2 ⁱ				

^aMINDO/3 Geometrie. ^bMINDO/3 Geometrie, von Dewar publiziert. ^c*ab initio* 3-Punkt-optimierung nach den im Text angegebenen Kriterien. ^d*ab initio* Optimierung nach der Fletcher-Powell Methode. ^eEnergiedifferenz zu 2. ^fEnergiedifferenz zu 10. ^gEnergiedifferenz zu 12. ^hEnergiedifferenz zu 14. ⁱEnergiedifferenz zu 16.

Stabilität isomerer Norbornylkationen mit grosser Vorsicht und nicht bei allen Problemstellungen zu verwenden ist.

Das verbrückte Ion 1 ist der MINDO/3 Berechnung zufolge keine stabile Spezies. Von Dewar wurde eine unsymmetrische Struktur angegeben,⁹ da die Winkel C₁C₇C₄ und C₂C₃C₄ unterschiedlich gross sind (siehe Fig. 2). Leider wurden nicht alle Geometrieparameter genau publiziert, so dass es schwierig ist, das Ergebnis von Dewar zu reproduzieren. Wir haben das verbrückte Ion 1 in einer symmetrischen Form (C_s-Symmetrie) berechnet (siehe Fig. 3). Die Energiedifferenz zum klassischen Norbornyl-Kation 2 stimmt mit dem von Dewar veröffentlichten Wert überein⁹ (1.9 kcal/Mol).

Wir haben unter Beibehaltung der Geometrie, die wir für das sekundäre Ion 1 berechnet haben, das tertiäre verbrückte Ion 11 berechnet und hierbei nur die Methylgruppe an C₂ in die Optimierung miteinbezogen. Hierbei wird für 11 ein im Vergleich zur klassischen Struktur um 15.2 kcal/Mol grösserer Energiewert gefunden, während bei Dewar diese Differenz zu 12.3 kcal/Mol angegeben wird.⁹

Warum gibt MINDO/3 bei der Berechnung der relativen Stabilität der hier diskutierten bicyclischen Kationen so schlechte Ergebnisse?

Tabelle 3 vergleicht die mit MINDO/3 für die bicy-

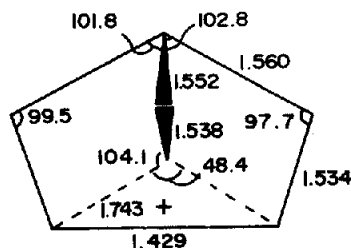


Fig. 2. Von Dewar angegebene Geometrie des verbrückten Ions 1 (MINDO/3).

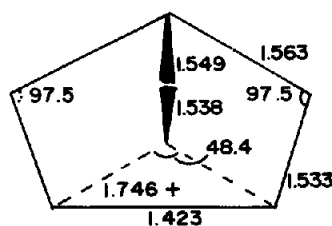


Fig. 3. Eigene Berechnung des verbrückten Ions 1 (MINDO/3).

Tabelle 3. Bildungsenthalpien für die Kohlenwasserstoffe 16, 17, und 18 in kcal/Mol

Verbindung	ΔH (MINDO/3)	ΔH (Kraftfeld)	ΔH (experimentell)	ΔH ^a	ΔE ^a (<i>ab initio</i>)
16	7.2 (8.4) ^c	-13.0 ^d -13.5 ^e	-12.4 ^f	20.2	0.0
17	31.1	16.4 ^d (19.2) ^e		14.7	—
18	7.3	5.9 ^d 5.2 ^e		1.4	23.2

^aDifferenz von den mit MINDO/3 und den mit Kraftfeldberechnungen^{15a} erhaltenen Werten für ΔH; ^brelative Energien berechnet mit *ab initio*; ^cvon Dewar angegeben¹⁶; ^dBerechnungen mit Kraftfeld^{15a}; ^eBerechnungen mit Kraftfeld^{15b}; ^fsiehe Lit. Zit.^{15a}

clischen Kohlenwasserstoffe 16, 17 und 18 berechneten Bildungsenthalpien¹⁴ mit experimentell ermittelten bzw. durch empirische Kraftfeldberechnungen¹⁵ erhaltenen Werten. Während die für Norpinan (18) berechnete Bildungsenthalpie im Einklang steht mit Werten, die aus empirischen Kraftfeldberechnungen stammen, wird für das Norbornan (16)—infolge einer Überschätzung der Spannungsenergie durch MINDO/3—ein zu hoher Wert für die Bildungsenthalpie gefunden. Offenbar tendiert MINDO/3 dazu, einerseits die Spannungsenergie von Cyclobutanringen zu niedrig, andererseits aber die Spannungsenergie polycyclischer Verbindungen zu hoch zu berechnen. Die nach MINDO/3 überraschend grosse Stabilität der 1.7 σ -verbrückten Form 6 des Norbornyl-Kations bringt diese Schwäche zum Ausdruck: Die Geometrie von 6 ähnelt eher der des Bicyclo[3.1.1]heptan-Systems welche gegenüber der des Bicyclo[2.2.1]hexan-Systems zu stark bevorzugt wird. Ein Vergleich der relativen Energien für die isomeren Kohlenwasserstoffe 16 und 18 ergibt folgendes Bild: Während nach der MINDO/3 Berechnung beide Kohlenwasserstoffe einen gleich grossen Energieinhalt aufweisen, ist der Kohlenwasserstoff 18 nach Berechnung mit *ab initio* um 23.2 kcal/Mol energiereicher als 16, was besser mit Kraftfeldberechnungen (18 um 18.9 kcal/Mol energiereicher als 16) übereinstimmt.

Berechnungen der Norbornyl-Kationen mit *ab initio*

Wir haben die mit MINDO/3 erhaltenen Geometrien benutzt, um die Ionen 1 bis 5 bzw. 7 bis 15 nach der beschriebenen *ab initio* Methode zu berechnen. Nimmt man an, dass die mit MINDO/3 optimierte Struktur bei allen Ionen um einen etwa gleichen Energiebetrag von der mit *ab initio* optimierten abweicht—diese Annahme gilt nur bedingt, siehe Tabelle 2—so sollte man die relativen Energien der zur Diskussion stehenden Teilchen abschätzen können. Hierbei erhält man ein Bild, dass im Gegensatz zu den Ergebnissen der MINDO/3 Berechnungen mit den experimentellen Ergebnissen hinreichend übereinstimmt (siehe Fig. 1). Das klassische 2-Norbornyl-Kation 2 wird als das stabilste Teilchen berechnet (siehe Tabelle 2). Die wasserstoffverbrückten Ionen 3, 4 und 5 entsprechen in ihrer Stabilität den experimentellen Werten (siehe Tabelle 2), wenn auch die Absolutwerte zu gross erscheinen. Vor allem sind das 7-Norbornyl-Kation 8 und das 1-Norbornyl-Kation 9 wesentlich energiereicher als das 2-Norbornyl-Kation 2 (um 11.1 kcal/Mol bzw. 14.6 kcal/Mol), was grössenordnungsmässig mit den Solvolysedaten der entsprechenden Sulfonsäureester in Einklang steht (siehe Fig. 1).

Das 7-Norbornyl-Kation

Mit Hilfe der MINDO/2 Methode wurde für das 7-Norbornyl-Kation eine unsymmetrische Struktur gefunden¹⁷ (siehe Fig. 4). Es kommt hierbei im wesentlichen infolge der Beteiligung der C_5C_6 σ -Bindung zu einer Deformierung der Methingruppe C_7 in Richtung der C_5C_6 Bindung, wobei der Wasserstoff an C_7 sich nach aussen biegt. Ein solcher Befund wäre geeignet, die bevorzugte Retention bei der Solvolyse von 7-Norbornylverbindungen¹⁸ zu erklären.

Mit MINDO/3 kann dieses Ergebnis nicht bestätigt werden. Hierbei wird—wenn C_s -Symmetrie angenommen wird—eine Geometrie gefunden, die in erster Linie auf hyperkonjugative Stabilisierung des Kations durch die Bindungen C_1C_6 und C_4C_5 schliessen lässt, der Wasserstoff an C_7 wird—verglichen mit der MINDO/2 Berech-

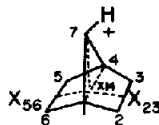


Fig. 4. Energieärmste Form des 7-Norbornyl-Kations, berechnet mit MINDO/2²¹.

Angaben zur Geometrie:

- C_4C_7 1.478 Å
- C_4C_5 1.545 Å
- C_5C_6 1.579 Å
- $C_7X_{14}X_{56}$ 98.9°
- $C_7X_{14}X_{23}$ 142.0°
- $X_{14}C_7H_7$ 176.9°
- H_7 ist 3.1° aus der $C_1C_4C_7$ -Ebene geneigt

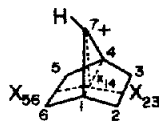


Fig. 5. Energieärmste Form des 7-Norbornyl-Kations, berechnet mit MINDO/3.

- C_4C_7 1.486 Å
- C_4C_5 1.573 Å
- C_5C_6 1.556 Å
- $C_7X_{14}X_{56}$ 94.0°
- $C_7X_{14}X_{23}$ 143.8°
- $X_{14}C_7H_7$ 190.6°
- H_7 ist 10.6° in umgekehrter Richtung aus der $C_1C_4C_7$ -Ebene geneigt

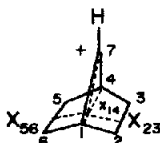
nung—noch stärker und in umgekehrter Richtung aus der $C_1C_4C_7$ -Ebene geneigt (siehe Fig. 5).

Wird bei der Optimierung auf die Beibehaltung der C_s -Symmetrie verzichtet (C_1 -Symmetrie), so erhält man eine Spezies,¹⁹ deren Bildungsenthalpie um 0.5 kcal/Mol niedriger ist als die der C_s -Form 7. Die planare Form des 7-Norbornyl-Kations 8 (C_{2v} -Symmetrie) wird mit MINDO/3 um 3.2 kcal/Mol energiereicher gefunden als die nicht planare Form (C_s -Symmetrie).

Ab initio Berechnungen an CH_3^+ zeigen, dass die planare Anordnung des Carbokations bevorzugt ist.²⁰ Die Frage, ob ein deformiertes klassisches Carboniumion eine nicht planare Struktur aufweisen kann, wurde bereits in der Literatur am Beispiel des 7-Norbornyl-Kations diskutiert.^{20,21} Es wurde—auf der Grundlage von *ab initio* und MINDO Berechnungen gezeigt, dass die infolge der Ringspannung auftretende Verkleinerung des Winkels $C_1C_7C_4$ eine Deformierung des Wasserstoffs an C_7 aus der Ebene erschwert.

Ab initio Berechnungen der mit MINDO/3 geometrieoptimierten Spezies 8 und 7 ergeben, dass die planare symmetrische Form (C_{2v} -Symmetrie) um 9.9 kcal/Mol stabiler ist als die unsymmetrische Form 7 (C_s -Symmetrie). Nach Geometrieoptimierung mit *ab initio* erhält man folgendes Bild: In seiner stabilsten Form stellt das 7-Norbornyl-Kation ein klassisches sekundäres Kation dar. Seine Geometrie ist in Fig. 6 dargestellt. Die Beteiligung von σ -Bindungen ist für diese Form von geringerer Bedeutung; weder durch Beteiligung der Bindungen C_1C_2 und C_4C_5 noch durch Beteiligung der Bindung C_2C_3 kann das Ion eine wesentliche Stabilisierung erfahren. Im Vergleich zum 2-Propyl Kation ist das Ion destabilisiert.

Eine Erklärung hierfür wurde von Heilbronner *et al.*²²

Fig. 6. Planares 7-Norbornyl-Kation (*ab initio*).

C_4C_7	1.512 Å
C_4C_5	1.566 Å
C_5C_6	1.569 Å
C_7X_{56}	123.0°
C_7X_{23}	123.0°
$X_{14}C_7H_7$	180.0°

gegeben: Das höchste besetzte σ -Orbital des $C_1C_2C_3C_4C_5C_6$ -Sechsrings kann wegen seiner Symmetrieeigenschaften mit keinem Orbital des C_7 -Atoms wechselwirken.

Die Berechnungen zeigen Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei der Solvolyse von 7-Norbornyl-Verbindungen¹⁸ (in Bezug auf die Solvolysengeschwindigkeit), die Solvolyse der Sulfonsäureester soll nach einem nicht-unterstützten Mechanismus verlaufen.

Eine unsymmetrische, nichtplanare Form des 7-Norbornyl-Kations wird mit *ab initio* nicht gefunden. Das retentive Verhalten bei der Solvolyse von 7-Norbornyl-Verbindungen lässt sich demnach nicht durch das Auftreten einer pyramidalen Form des Kations erklären, sondern muss durch einen anderen Effekt (Lösungsmittelgetrenntes Ionenpaar) gedeutet werden.

ZUR RELATIVEN STABILITÄT DER VERBRÜCKTEN UND UNVERBRÜCKTEN 2-NORBORNYL-KATIONEN 1 UND 2 SOWIE DER HOMOLOGEN BICYCLO-[2.1.1]-2-HEXYL-KATIONEN 12 UND 13

Das 2-Norbornyl-Kation wird—nach Durchführung der bereits beschriebenen *ab initio* Optimierung—in der klassischen Struktur 2 um 4.3 kcal/Mol stabiler als in der verbrückten Form berechnet.

Inzwischen wurden von Allen und Mitarbeitern die Kationen 1 und 2 mit STO-3G Basissatz völlig optimiert.²³ Mit der erhaltenen Geometrie wurden Berechnungen mit einem erweiterten Basissatz (4-31G)⁴⁶ durchgeführt.²⁴ Die Energiedifferenz zwischen verbrückter und unverbrückter Struktur erniedrigt sich hierbei auf 0.2 kcal/Mol.²⁴ Die Verwendung von grösseren Basissätzen mit zusätzlich d-Orbitalen am Kohlenstoff (6-31G*) dürfte die verbrückte Struktur 1 im Vergleich zur unverbrückten 2 stabilisieren. Dieser Trend zeigt sich beim Vergleich der Energien für das unverbrückte 1-Propyl-Kation (Methyleklptisch) mit dem des unverbrückten Isomeren (ein eckenprotoniertes Cyclopropan mit C_s -Symmetrie) in Abhängigkeit vom verwendeten Basissatz.²⁵ Da die verbrückte Struktur des Norbornyl-Kations bereits mit dem Basissatz 4-31G etwa die gleiche Energie wie die unverbrückte Struktur aufweist,²⁴ ist zu erwarten, dass die grösseren Basissätze sowie die Berücksichtigung der Korrelationswechselwirkung die verbrückte Form 1 um 2-3 kcal/Mol begünstigen werden.

Ergebnisse für die homologen Bicyclo[2.1.1]2-hexyl-Kationen 12 und 13

Ab initio Berechnungen der Kationen 12 und 13 mit MINDO/3 optimierter Geometrie ergeben eine grosse Bevorzugung der klassischen Struktur gegenüber der verbrückten. Nach *ab initio* Geometrieoptimierung beider Spezies sinkt die berechnete Energiedifferenz von

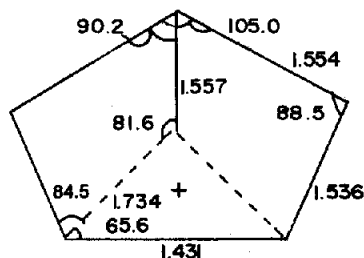
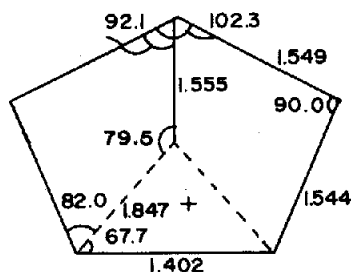


Fig. 7. Kation 13 (MINDO/3).

Fig. 8. Kation 13 (*ab initio*).

9.4 auf 6.4 kcal/Mol ab. Fig. 7 und Fig. 8 vergleichen die MINDO/3 optimierte Geometrie mit der durch *ab initio* Optimierung erhaltenen.

Die Anwendung höherer Basissätze dürfte die relative Stabilität von 13 zu 12 herabsetzen. Die Tatsache, dass hier das klassische Ion gegenüber dem verbrückten stärker bevorzugt wird als beim höheren Homologen, dem 2-Norbornyl-Kation, fällt ins Auge. In Übereinstimmung hiermit lassen sich die experimentellen Ergebnisse besser mit der klassischen Struktur 12 erklären.¹⁰

Als Triebkraft für die Bildung verbrückter Ionen wurde in der Literatur die Verminderung von Ringspannung diskutiert.²⁶ Wenn dieser Effekt ausschlaggebend ist, so würde das bedeuten: Die in den klassischen Kationen 2 und 12 auftretende Ringspannung kann im Fall des 2-Norbornyl-Kations 2 durch den Übergang zur verbrückten Form 1 stärker herabgesetzt werden, als beim niedrigeren Homologen (12 bzw. 13).

Über die relative Stabilität der wasserstoffverbrückten Ionen 3, 4 und 5

Die wasserstoffverbrückten 2-Norbornyl-Kationen 3, 4 und 5 treten als Übergangszustände bzw. Zwischenstufen bei der Untersuchung des in supersauren Lösungsmitteln gebildeten, stabilen 2-Norbornyl-Kations auf.^{3,27}

Während die Werte für die Stabilität der wasserstoffverbrückten Ionen 3, 4 und 5 nach der MINDO/3 Methode im Vergleich zu experimentell ermittelten wesentlich zu klein ausfallen (siehe Tabelle 4), erscheinen die mit *ab initio* erhaltenen Werte zu gross.

Tabelle 4. Relative Energie der wasserstoffverbrückten Ionen 3, 4 und 5 (nach *ab initio* Teiloptimierung) im Vergleich zum 2-Norbornyl-Kation 2 (in kcal/Mol)

Kation	MINDO/3	<i>ab initio</i>	exp. Wert ²⁷
3	2.8	13.2	5.9 ± 0.2
4	4.6	20.8	10.8 ± 0.6
5	6.2	27.2	> 15

Es ist zu erwarten, dass die Anwendung grösserer Basissätze die Energie der verbrückten Ionen im Vergleich zum unverbrückten 2 stärker herabsetzen wird. Die Energiedifferenz, die man für die offene und wasserstoffverbrückte Form des Äthyl-Kations mit Hilfe von *ab initio* Verfahren berechnet, hängt vom verwendeten Basissatz ab;²⁸ höhere Basissätze begünstigen die wasserstoffverbrückte Form.

EINFLUSS VON METHYLSUBSTITUTION AN C₂, C₁ UND C₆ AUF DIE VERBRÜCKTE UND UNVERBRÜCKTE STRUKTUR DES 2-NORBORNYL-KATIONS SOWIE DER SUBSTITUTION AN C₂ AUF DIE HOMOLOGEN BICYCLO[2.1.1]HEXYL-KATIONEN

1. Einfluss einer α -ständigen Methylgruppe

Die experimentellen Untersuchungen über das 2-Methyl-2-norbornyl-Kation^{2,3} sowie das 2-Methyl-2-bicyclo[2.1.1]hexyl-Kation¹⁰ zeigen, dass die stabileren tertiären Ionen weitgehend klassischen Charakter haben. Das steht in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der *ab initio* Berechnungen. Mit dem STO-3G Basissatz berechnet sich die unverbrückte Struktur 10 um 15.3 kcal/Mol stabiler als die verbrückte Struktur 11. Es ist zu erwarten, dass die Anwendung grösserer Basissätze die verbrückte Struktur 11 um 5–6 kcal/Mol stärker stabilisieren wird; die unverbrückte Struktur dürfte dann 8–10 kcal/Mol energieärmer als die verbrückte Struktur sein.

Das gleiche gilt für die homologen Ionen 14 und 15; hier beträgt die mit STO-3G berechnete Energiedifferenz 19.0 kcal/Mol. Von Interesse ist der Vergleich der berechneten Ladungsverteilung ("gross atomic charges") der sekundären Ionen 1 und 2 bzw. 12 und 13 mit den entsprechenden tertiären Partnern 10 und 11 bzw. 14 und 15 (siehe Tabelle 5). Die zum Vergleich herangezogenen Werte stammen aus *ab initio* Berechnungen mit MINDO/3 optimierter Geometrie. Nach *ab initio* Geometrieoptimierung ändern sich diese Werte nur geringfügig. Kleine Unterschiede in der Geometrie wirken sich—wie zu erwarten—nur wenig auf die Ladungsverteilung aus.

Die Ladungsverteilung bei den verbrückten sekundären Ionen 1 und 13 zeigt ähnlichen Charakter; die Ladung verteilt sich auf die Basiskohlenstoffatome C₁ und C₂; das pentakoordinierte Atom C₆ (in 1) bzw. C₅ (in 13) trägt keine positive Ladung. Dies ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen über das 2-Norbornyl-Kation: sowohl aus Untersuchungen mit der Substituententechnik²⁶ beim solvolytisch erzeugten Ion, wie auch aus der Auswertung des ¹³C Spektrums des stabilen Ions^{3,27} wurde gefolgert, dass eine Delokalisierung der positiven Ladung unter Einbeziehung des C₆ Atoms nicht stattfindet. Auch bei den unverbrückten sekundären Ionen 2 und 14 zeigt sich das gleiche Verhaltensmuster; die Ladung ist weitgehend an

einem Kohlenstoffatom lokalisiert, wobei benachbarte Wasserstoffatome einen Teil der Ladung übernehmen. Von Interesse ist der Vergleich der tertiären Strukturen 10 und 11 bzw. 14 und 15 mit ihren entsprechenden sekundären Partnern. Die Einführung der Methylgruppe bei den klassischen Ionen 2 und 12 führt zu keiner drastischen Veränderung der Ladungsverteilung. Das tertiäre Ion 10 zeigt keine Ladungsverschiebung nach C₁, die aufgrund der im ¹³C Spektrum beobachteten chemischen Verschiebung postuliert wurde.^{3,27} Die verbrückten Ionen 1 und 13 erfahren durch die Methylsubstitution eine stärkere Verschiebung der positiven Ladung in Richtung zur Methylgruppe.

2. Einfluss einer Methylgruppe an C₁ und C₆ *exo* auf die verbrückte und unverbrückte Form des 2-Norbornyl-Kations

Methylsubstitution an C₁ führt bei der Solvolyse von 2-*exo*-Norbornylverbindungen zu einer Vergrößerung der Solvolysegeschwindigkeit um das 50 bis 100 fache.^{6,29} Kann dieser kinetische Befund bei Berücksichtigung des Hammond Prinzips das Ergebnis der Stabilisierung der verbrückten Struktur des intermediären 2-Norbornyl-Kations durch die β -ständige Methylgruppe sein?

Die Einführung einer Methylgruppe an C₆ führt bei der Solvolyse von 2-*exo*-Norbornylestern zu einer Verringerung der Geschwindigkeit,³⁰ durch eine 6-*exo* Methylgruppe wird die Solvolysegeschwindigkeit auf etwa die Hälfte herabgesetzt.³⁰ Kann die Methylgruppe in dieser Position die Energie der verbrückten und der unverbrückten Struktur des 2-Norbornyl-Kations unterschiedlich beeinflussen?

Hierzu wurde das unverbrückte 1-Methyl-2-norbornyl Kation berechnet, ausserdem die unverbrückte und verbrückte Form des 6-*exo*-Methyl-2-norbornyl Kations.³¹ In Tabelle 6 sind die Ergebnisse dieser Methylsubstitutionen zusammengefasst.

Tabelle 6. Einfluss von Methylsubstitution an C₂, C₁ und C₆ (*exo*) auf den Energieunterschied ΔE (in kcal/Mol) zwischen unverbrückter und verbrückter Form des 2-Norbornyl-Kations

2-Norbornyl Kation	ΔE (MINDO/3)	ΔE (<i>ab initio</i>) ^a
unsubstituiert	1.9	5.9
CH ₃ an C ₂ ^b	15.2	15.3
CH ₃ an C ₁ ^b	-3.5	-0.2
CH ₃ an C ₆ (<i>exo</i>) ^b	9.8	7.8

^aSTO-3G, MINDO/3 optimierte Geometrie; ^bsiehe Lit. Zit.³¹

Die Berechnungen ergeben folgendes Bild: während die Methylgruppe an C₁ die verbrückte Form des 2-Norbornyl Kations gegenüber der unverbrückten Form stabilisiert, wird durch eine Methylgruppe in 6-*exo* Posi-

Tabelle 5. Ladungsverteilung für die Kationen 1, 2, 10, 11, 12, 13, 14 und 15

Verbindung	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	CH ₃ an C ₂
1	+0.044	+0.044	-0.095	-0.018	-0.092	-0.170	-0.095	—
2	-0.068	+0.231	-0.133	-0.017	-0.104	-0.088	-0.090	—
10	-0.061	+0.284	-0.126	-0.020	-0.126	-0.089	-0.090	-0.215
11	+0.037	+0.112	-0.098	-0.019	-0.092	-0.172	-0.095	-0.181
12	-0.081	+0.229	-0.124	-0.017	-0.073	-0.073	—	—
13	+0.051	+0.051	-0.085	-0.004	-0.147	-0.085	—	—
14	-0.072	+0.284	-0.119	-0.020	-0.080	-0.080	—	-0.216
15	+0.044	+0.119	-0.090	-0.006	-0.149	-0.085	—	-0.185

tion die klassische Form gegenüber der verbrückten stark bevorzugt.

MODELLE FÜR DIE UNTERSCHIEDLICHEN ÜBERGANGSZUSTÄNDE BEI DER SOLVOLYSE EPIMERER 2-NORBORNYLESTER

Wie kann man den Unterschied bei den Übergangszuständen bei der Solvolyse epimerer 2-Norbornylester erklären? Nach dem Goering-Schewene Schema ist der Übergangszustand bei der Solvolyse der 2-*exo*-Norbornyl-Verbindungen um 5–6 kcal/Mol energieärmer als der entsprechende des 2-*endo* Isomeren.³² Die Befürworter der Theorie nichtklassischer Ionen haben diesen Befund für die sekundären 2-Norbornyl-Verbindungen unter Anwendung des Hammond Prinzips im Sinne einer verbrückten Zwischenstufe interpretiert,^{2,3} diese Erklärung ist jedoch nicht unwidersprochen geblieben,^{4,5} Wir haben die pyramidalen sekundären und tertiären Kationen **19** und **20** (a; R=H, b; R=CH₃) als Modelle für die Übergangszustände bei der Solvolyse der epimeren 2-Norbornylester benutzt (siehe Schema 1).

Dabei sind wir von der Kraft-Feld¹⁵ optimierten Geometrie des Norbornans (R=X=H), des 2-*endo* Methylnorbornans und des 2-*exo* Methylnorbornans (X=H, R=CH₃) ausgegangen, haben die *exo*- bzw. *endo*-ständige Gruppe X ohne eine weitere Geometrieoptimierung als Anion entfernt und haben diese Koordinaten für eine *ab initio* Berechnung benutzt.^{1b} Es ist zu erwarten, dass sich die Fehler bei diesem Vorgehen in gleicher Weise auf die epimeren hypothetischen Ionen **19** bzw. **20** auswirken werden.³³ Das sekundäre pyramidale Kation **19a** ist um 5,2 kcal/Mol, das tertiäre pyramidale **19b** ist um 3,4 kcal/Mol energieärmer als das entsprechende *endo*-Kation **20a** resp. **20b**. Wir wollen im

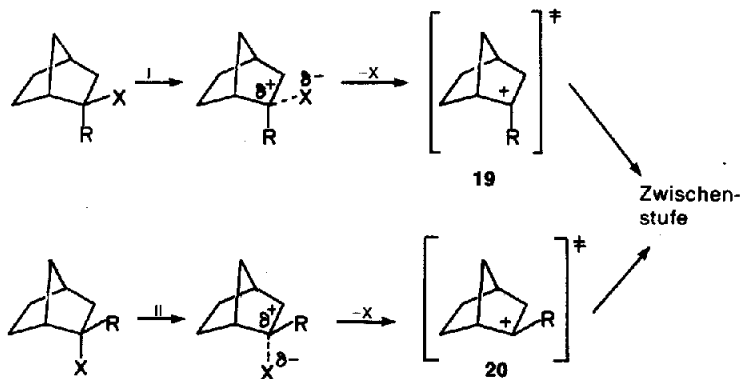
folgenden untersuchen, durch welche Effekte sich dieser Energieunterschied erklären lässt.

Ergebnisse der Mullikenschen Populationsanalyse^{46c}

Die Untersuchung der Mullikenschen Populationsanalyse ergibt folgendes Bild (siehe Fig. 9): Die beiden Kationen **19a** und **20a** werden im wesentlichen durch hyperkonjugative Effekte (benachbarte β - σ -Bindungen) stabilisiert. Die in Fig. 9 angegebenen Zahlenwerte sind Änderungen der Population im Vergleich zu Norbornan. Man erkennt, dass die Stabilisierung des *exo*-Kations **19a** durch die antiperiplanare C₁C₆ Bindung wirksamer erfolgt, als die Stabilisierung des *endo*-Kations **20a** durch die C₁C₇ Bindung.

Eine ähnliche Betrachtung kann man für die tertiären Kationen **19b** und **20b** durchführen. Die Kationen **19b** und **20b** werden zusätzlich durch einen hyperkonjugativen Effekt der CH Bindungen der Methylgruppe stabilisiert; die Populationsanalyse zeigt jedoch, dass diese Stabilisierung bei beiden Kationen im gleichen Ausmass erfolgt.

Die Energiedifferenz für die pyramidalen tertiären Kationen **19b** und **20b** ist um 1,8 kcal/Mol niedriger als bei den entsprechenden sekundären Kationen. Die Ursache hierfür liegt zum Teil in dem grösseren Energieinhalt des tertiären *exo*-Kations **19b**, verursacht durch die sterische Wechselwirkung der *endo*-ständigen Methylgruppe mit den axialen Wasserstoffatomen. Der Energieunterschied zwischen 2-*exo* Methyl- und 2-*endo* Methylnorbornan³⁴ berechnet sich mit *ab initio* zu 1,1 kcal/Mol,^{1b} dieser Wert ist in Übereinstimmung mit dem experimentell bzw. durch Kraftfeldberechnung¹⁵ ermittelten Wert.



Schema 1.

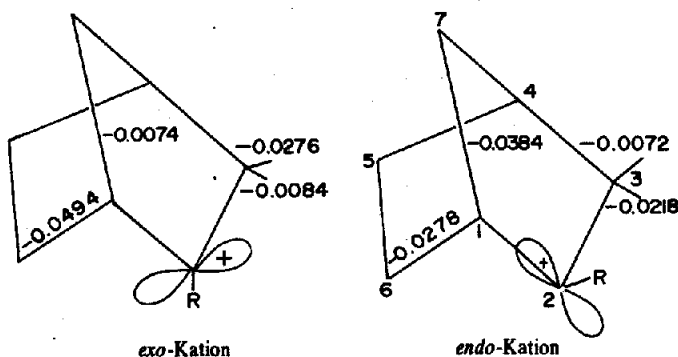


Fig. 9.

Auch für die sekundären pyramidalen 5-*exo*-6-*exo*-Dimethyl-2-norbornyl-Kationen³⁴ wird mit dem oben beschriebenen Verfahren die relativ grosse Energiedifferenz von 6.0 kcal/Mol berechnet.^{1b} Die drastische Reduzierung des *exo/endo* Wertes bei der Solvolyse der epimeren 5.6-Trimethylen-2-norbornyl-tosylate³⁵ dürfte daher nicht einer Änderung der hyperkonjugativen Stabilisierung der Übergangszustände, sondern einem anderen Effekt (Destabilisierung der verbrückten Form des 2-Norbornyl-Kations im Vergleich zur unverbrückten Form, siehe oben) zuzuschreiben sein.

HOMO-LUMO Wechselwirkung der sekundären pyramidalen Kationen 19 und 20 mit Nukleophilen

LUMO-Betrachtungen der Kationen 19a und 20a tragen ebenfalls zum Verständnis bei, warum *exo*-Norbornylsulfonsäureester schneller reagieren als *endo*-Norbornylsulfonsäureester.

Fig. 10 zeigt Ausschnitte aus der Gestalt der LUMOs der Kationen 19a bzw. 20a.

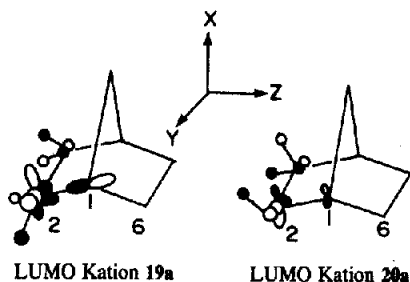


Fig. 10. LUMOs der Kationen 19a und 20a (beschränkt auf C₂ und unmittelbar benachbarte Atome).

Koeffizienten der Atom orbitale an C₂ bei den LUMOs der Kationen 19a und 20a

Kation 19a	Kation 20a
2s 0.3955	0.4053
2p _x 0.3868	-0.7976
2p _y 0.2919	0.3160
2p _z -0.7057	0.0372

Es ist festzuhalten, dass

1. das p-Orbital an C₂ in Richtung der Austrittsgruppe X⁻ bei dem *endo*-Kation 20a einen grösseren Beitrag zu dem LUMO leistet (Koeffizient -0.7976), als das entsprechende p-Orbital an C₂ bei dem *exo*-Kation 19a (Koeffizient -0.7057),

2. das LUMO des *endo*-Kations 20a eine niedrigere Energie (-0.1733 a.u.) besitzt als das LUMO des *exo*-Kations 19a (-0.1678 a.u.).

Aus beiden Gründen werden die HOMO/LUMO Wechselwirkungen zwischen Austrittsgruppe X⁻ und dem pyramidalen 2-Norbornyl-Kation im Falle des *endo*-Kations 20a eine grössere Stabilisierung bewirken als im Falle des *exo*-Kations 19a. Nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität wird daher die Gruppe X in *exo*-Position leichter abgetrennt als in *endo*-Position.

Aus einer ähnlichen Orbitalbetrachtung hat Fukui das stereoselektive Verhalten der Doppelbindung (*exo*-Angriff) im Norbornen erklärt.³⁶

Jorgensen hat mit MINDO/3 die Stabilität der protonierten Form der epimeren sekundären und tertiären 2-Norbornylchloride berechnet.³⁷ Auch hier sind die *exo*-Isomeren um 4-5 kcal/Mol stabiler als die *endo*-Isomeren.

ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

Es bleibt die Frage, ob und wie weit die quantenmechanische Rechnung die Frage nach der Natur des 2-Norbornyl-Kations lösen kann. Zunächst beziehen sich die Berechnungen auf die Gasphase. Oft lassen sich thermodynamische und kinetische Beziehungen, die in der Gasphase bestimmt werden, mit den in der flüssigen Phase erhaltenen korrelieren.³⁸ Daraus kann man schliessen, dass Solvatationseffekte in vielen Fällen einen konstanten Betrag ausmachen. Der Frage nach einer unterschiedlichen Stabilisierung durch Solvatation eines verbrückten und eines unverbrückten Kations ist Jorgensen im Falle des Äthyl-Kations nachgegangen.³⁹ Während nach MINDO/3 in der Gasphase die verbrückte Form gegenüber der unverbrückten stark bevorzugt wird, kehren sich die Verhältnisse um, wenn mit Hilfe von HCl-Molekülen das Lösungsmittel simuliert wird. Da die Berechnungen eine Reihe vereinfachender Annahmen enthalten—Benutzung der semiempirischen MINDO/3 Methode, Simulation des Lösungsmiteleinflusses durch fünf HCl Moleküle in bestimmter geometrischer Anordnung, die Verwendung eines wasserstoffverbrückten Ions—erscheint das Ergebnis in Hinblick auf die Anwendung der Ionen 1 und 2 problematisch. Angesichts der Tatsache, dass die berechnete Energie des verbrückten und des unverbrückten sekundären 2-Norbornyl-Kations in der Gasphase sich nicht wesentlich unterscheidet, ist es möglich, dass die relative Energiedifferenz beider Spezies in Lösung von der Art des Lösungsmittels abhängt. Es ist daher prinzipiell möglich, dass sich das solvolytisch erzeugte und das in supersaurem Lösungsmittel gebildete stabile Ion unterscheiden.

Von der sehr grossen Zahl von experimentellen Bemühungen zum 2-Norbornyl-Kation-Problem erscheint das ESCA-Spektrum—eine extrem "kurzlebige" spektroskopische Methode—am ehesten geeignet, die Frage zu lösen. Das Spektrum wurde durch die verbrückte Struktur 1 erklärt;³ dieser Interpretation ist in der Folgezeit allerdings widersprochen worden.^{5,40} Neuere quantenmechanische Berechnungen der "core hole states" mit *ab initio* (4-31G Basis) stehen ausschliesslich mit der verbrückten Struktur in Übereinstimmung.⁴¹ Die Bestimmung der thermodynamischen Stabilität des sekundären 2-Norbornyl-Kations in der Gasphase durch die Messung verschiedener Gleichgewichtsreaktionen weist auf eine zusätzliche Stabilisierung des Ions hin.^{42,43}

Bemerkungen zu verwendeten Berechnungsmethoden

Da die untersuchten Spezies relativ gross sind, sind die Rechenzeiten für quantenmechanische *ab initio* Verfahren sehr umfangreich. Wir sind daher so vorgegangen, dass wir die Teilchen 1 bis 5 und 7 bis 18 mit MINDO/3 bei vollständiger Geometrieoptimierung (Fletcher-Powell Methode⁴⁴) berechnet haben. Hierbei wurden—mit einer Ausnahme—die gleichen relativen Energiewerte wie bei Dewar angegeben⁹ erhalten (siehe Tabelle 1). Mit der dabei erhaltenen Geometrie wurden *ab initio* Berechnungen in folgender Weise durchgeführt. Es wurde nach dem Hartree-Fock Verfahren die Slaterdeterminante berechnet (Korrelationswechselwirkung nicht berücksichtigt). Die Molekülorbitale wurden durch iterative Bestimmung eines selbstkonsistenten Felds als Lösung der Roothaangleichungen⁴⁵ erhalten (Standard LCAO-SCF-MO-Theorie). Es wurde das GAUSSIAN70 Programm⁴⁶ mit dem STO-3G Basissatz verwendet. STO-3G ist ein minimaler Basissatz, mit dem Orbitale vom Slater-Typ durch jeweils drei Gaussfunktionen angenähert werden. Aus zahlreichen Veröffentlichungen ist die Leistungs-

fähigkeit dieser Methode zur Berechnung der Stabilität von Carbo-Kationen dokumentiert.⁴⁷

Die besonders interessierenden 2-Norbornyl-Kationen 1 und 2, die niedrigeren Homologen 12 und 13, die wasserstoffverbrückten Kationen 3, 4 und 5 sowie das 7-Norbornyl-Kation 8 wurden weiter mit *ab initio* optimiert (einfache 3-Punkt Optimierungsmethode, falls nicht anders angegeben). Die nachfolgend angeführten Parameter wurden dabei solange variiert (Bindungslängen in Schritten von 0.03 Å, Bindungswinkel in Schritten von 3°), bis die Änderung von Bindungslängen nicht mehr als 0.005 Å und die von Bindungswinkeln nicht mehr als 0.5° betrug.

Die Verbindungen 12 und 13 wurden mit Hilfe der Fletcher-Powell Methode⁴⁴ auch mit *ab initio* völlig geometrioptimiert.

2-Norbornyl-Kation 1 (verbrückt). Es wurden alle Bindungslängen und Winkel optimiert, die das Kohlenstoffgerüst festlegen (C_2 -Symmetrie). Von den C-H Bindungslängen und Winkeln wurden diejenigen in die Optimierung einbezogen, die Wasserstoffatome in der Nähe des positiven Ladungszentrums festlegen (H an C_1 , C_6 und C_2) sowie das Wasserstoffatom am Brückenkopf C_4 . Für die Wasserstoffatome an C_3 , C_5 und C_7 wurden die aus der MINDO/3 Geometrieoptimierung erhaltenen Werte für Bindungswinkel übernommen. Die Bindungslängen wurden um 0.02 Å verringert, da MINDO/3 generell zu lange C-H Bindungslängen ergibt.

2-Norbornyl-Kation 2 (klassisch). Alle Bindungslängen und Winkel, die das Kohlenstoffgerüst festlegen, wurden optimiert (C_1 -Symmetrie). Von den C-H Bindungslängen und Winkeln wurden nur die Parameter optimiert, die das Wasserstoffatom an C_2 (dem positiven Ladungszentrum) bestimmen. Bei allen anderen C-H Bindungslängen wurden die MINDO/3 Werte um 0.02 Å verringert, während die Bindungswinkel der MINDO/3 Geometrieoptimierung übernommen wurden.

$C_6H_9^+$ 12 (klassisch) und $C_6H_9^+$ 13 (verbrückt). Es wurden sämtlich Bindungslängen und Winkel in die Optimierung einbezogen (C_s -Symmetrie).

2,6-wasserstoffverbrücktes Kation 3. In die Optimierung wurden diejenigen Bindungslängen und Winkel einbezogen, die

1. die Kohlenstoffatome C_2 und C_6 unmittelbar festlegen ($C_1C_2 = C_1C_6$; $C_7C_1C_2 = C_7C_1C_6$; $XC_7C_1C_2$; $XC_7C_1C_6$; X = fiktiver Punkt gebunden an C_7 . Er dient als Bezugspunkt für die Festlegung der Diederwinkel von C_2 und C_6 .

2. die an C_2 und C_6 gebundenen Wasserstoffatome fixieren.

3. die Position des verbrückten Wasserstoffatoms bestimmen. CH Bindungslängen wurden gegenüber den mit MINDO/3 erhaltenen Werten um 0.02 Å verringert. Alle anderen Parameter wurden direkt von der MINDO/3 optimierten Geometrie übernommen (C_s -Symmetrie).

2,3-wasserstoffverbrückte Kationen 4 und 5. Die Position der Kohlenstoffatome C_2 und C_3 bezüglich der C-Atome des (MINDO/3 optimierten) Kohlenstoffgerüsts der Kationen 4 und 5 wurden über einen fiktiven Punkt X in der Mitte der Bindung C_2C_3 festgelegt. Optimiert wurden die Parameter dieses fiktiven Punktes, sowie die Bindungslänge C_2C_3 , C-H Bindungslängen und Winkel wurden bei den an C_2 und C_3 gebundenen Wasserstoffatomen sowie dem verbrückten Wasserstoffatom in die Opti-

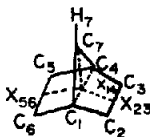


Fig. 11.

Bindungslängen:

C_7X_{14} $X_{14}X_{23}$
 $X_{14}X_{36}$ $X_{14}C_1 = X_{14}C_4$
 C_7H_7 $X_{23}C_2 = X_{23}C_3$
 $X_{56}C_6 = X_{56}C_5$

Bindungswinkel:

$C_7X_{14}X_{23}$; $C_7X_{14}X_{36}$; $X_{14}C_1H_7$

mierung einbezogen. Die verbleibenden C-H Bindungslängen wurden gegenüber MINDO/3 um 0.02 Å verringert. Alle anderen Parameter wurden von der MINDO/3 optimierten Geometrie übernommen (C_s -Symmetrie).

7-Norbornyl-Kation 8 bzw. 7. In der symmetrischen planaren Form (C_{2v} -Symmetrie) wurden alle Parameter in die Optimierung einbezogen. Danach wurde unter Verwendung der Fletcher-Powell Methode⁴⁴ geprüft, ob eine nicht planare Form des 7-Norbornyl-Kations stabiler ist (C_s -Symmetrie beibehalten). Dabei wurden folgende Parameter unabhängig voneinander variiert (siehe Fig. 11):

Danksagungen—Wir sind Herrn Prof. P. v. R. Schleyer, Universität Erlangen, für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die zahlreichen Diskussionsbemerkungen zu grossem Dank verpflichtet. Herrn Dr. U. Wagner von der Universität München danken wir für die Bereitstellung seines Fletcher-Powell Minimierungsprogramms für *ab initio* Berechnungen. Dem Leibniz-Rechenzentrum sei für die Überlassung der Rechenzeit gedankt.

LITERATUR

- ^{1a}VII. Mitteilung der Reihe "Über σ -bindungsverbrückte Carbonium-Ionen", VI. Mitteilung, D. Lenoir, W. Röhl und J. Ipaktschi, *Tetrahedron Letters* 3076 (1976). ^bAuszug aus der geplanten G. Wenke, Dissertation Techn. Universität München (1978).
- ^{2a}S. Winstein und D. Trifan, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 2953 (1949); *Ibid.* 74, 1174, 1154 (1952); ^bsiehe hierzu die Übersicht, G. D. Sargent, In *Carbonium-Ions* (herausgeg. von G. A. Olah und P. v. R. Schleyer), Bd. 3, S. 1099. Interscience, New York (1972).
- ³G. A. Olah, *Accounts Chem. Res.* 9, 41 (1976) und dort zitierte Literatur.
- ⁴H. C. Brown (with Comments by P. v. R. Schleyer), *The Non-classical Ion Problem*. Plenum Press, New York (1977).
- ⁵H. C. Brown, *Accounts Chem. Res.* 6, 377 (1973); H. C. Brown, *Tetrahedron* 32, 179 (1976).
- ⁶D. Lenoir, *Chem. Ber.* 108, 2055 (1975).
- ⁷G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 89 (1969).
- ⁸M. S. Dewar und P. K. Bischof, *Ibid.* 97, 2278 (1975).
- ⁹M. S. Dewar und R. C. Haddon, A. Komornicki und H. Rzepa, *Ibid.* 99, 377 (1977).
- ^{10a}G. A. Olah, G. Liang und S. P. Jindal, *Ibid.* 98, 2508 (1976); ^bH. C. Brown, M. Ravindranathan und C. G. Rao, *Ibid.* 99, 2359 (1977) und hier zitierte Literatur.
- ¹¹M. Saunders, P. v. R. Schleyer und G. A. Olah, *Ibid.* 86, 5680 (1964).
- ¹²R. C. Bingham und P. v. R. Schleyer, *Ibid.* 93, 3189 (1971); ^bFolgende Solvolysekonstanten wurden für die Brosylate (Eisessig, 25°C) benutzt: 2-*exo*-Norbornyl, 8.9×10^{-5} ; 1-Norbornyl, 2.7×10^{-14} ; 7-Norbornyl, 7.0×10^{-14} .
- ¹³E. M. Arnett und J. W. Larsen, In *Carbonium-Ions* Herausg. P. v. R. Schleyer und G. A. Olah, Bd. 1, S. 441. Wiley-Interscience (1968).
- ¹⁴C. Whitemann, unveröffentlichte Ergebnisse. Wir danken Herrn Prof. Schleyer für wichtige Hinweise zu diesem Problem.
- ^{15a}E. M. Engler, J. D. Andose und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 8005 (1973); ^bN. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller und D. H. Wertz, *Ibid.* 93, 1637 (1971).
- ¹⁶R. C. Bingham, M. S. Dewar und D. H. Lo, *Ibid.* 97, 1294 (1975).
- ¹⁷M. S. Dewar und W. W. Schoeller, *Tetrahedron*, 4401 (1971).
- ¹⁸P. G. Gassmann und J. M. Hornback, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 2487 (1967); I. B. Miles, *Ibid.* 90, 1265 (1968).
- ^{19a}Die Geometrie dieser Spezies weist folgende Besonderheiten auf: Nur eine C-C Bindungslänge (C_1C_4) wird stark verlängert (1.667 Å; zum Vergleich: C_4C_5 1.547 Å, C_5C_6 1.551 Å). Ansonsten ähnelt die Geometrie der des Kations 7; H_7 ist 6.9° aus der $C_1C_4C_7$ -Ebene geneigt. Zur genauen Geometrie siehe Lit. Zit.¹⁶. ^bEine *ab initio* Berechnung dieser Spezies (MINDO/3 Geometrie) ergibt -268.00376 a.u. das heisst eine um 3.1 kcal/Mol höhere Energie als 7 (C_s -Symmetrie).
- ²⁰E. D. Jemmis, V. Buss, P. v. R. Schleyer und L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 6483 (1976).

- ²¹J. E. Williams, R. Sustman, L. C. Allen und P. v. R. Schleyer, *Ibid.* **91**, 1037 (1973).
- ²²R. Hoffmann, P. D. Mollère und E. Heilbronner, *Ibid.* **95**, 4860 (1973).
- ²³D. W. Goetz und L. C. Allen, 23. *Int. Congr. Pure Appl. Chem.*, Bd. 1, S. 51. Boston, U.S.A. (1971).
- ²⁴D. W. Goetz, H. B. Schlegel und L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8118 (1977).
- ²⁵P. C. Hariharan, L. Radom, J. A. Pople und P. v. R. Schleyer, *Ibid.* **96**, 599 (1974).
- ^{26a}P. v. R. Schleyer, M. M. Donaldson und W. E. Watts, *Ibid.* **87**, 375 (1965); ^bP. v. R. Schleyer, Privatmitteilung.
- ²⁷G. A. Olah, A. M. White, I. R. De Member, A. Commeyras und C. Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4627 (1970); ^bG. A. Olah und A. M. White, *Ibid.* **91**, 3954 (1969).
- ²⁸Siehe Lit. Zit. 47, S. 2335; D. Heidrich, M. Grimmer und H. J. Köhler, *Tetrahedron* **32**, 1193 (1976).
- ^{29a}P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3901 (1967); ^bC. F. Wilcox Jr., L. M. Loew, R. G. Jesaitis, S. Belin und J. N. C. Hsu, *Ibid.* **96**, 4061 (1974).
- ³⁰P. v. R. Schleyer, persönliche Mitteilung.
- ³¹Für das klassische 1-Methylnorbornylkation wurde mit MINDO/3 eine Bildungsenthalpie von 214.4 kcal/Mol berechnet, *ab initio* -306.62383 a.u.; 6-*exo*-Methyl-2-norbornylkation (unverbrückt) 211.5 kcal/Mol (MINDO/3) -306.61093 a.u. (*ab initio*); 6-*exo*-Methyl-2-norbornyl-kation (verbrückt) 221.3 kcal/Mol (MINDO/3), -306.60446 a.u. (*ab initio*).^{1b}
- ³²H. L. Goering und C. B. Schewene, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3516 (1965).
- ³³Das mit den Kraftfeld-Koordinaten ermittelte planare 2-Norbornylkation ist um 28.4 kcal/Mol stabiler als das pyramidale *exo*-Kation **19a**.^{1b}
- ^{34a}Mit Kraftfeld-optimierter Geometrie ergeben sich mit *ab initio* (STO-3G Basis) folgende Energien: 2-*exo*-Methylnorbornan: -307.46687 a.u., 2-*endo*-Methylnorbornan: -307.46514 a.u.; ^bPyramidales 5.6-*exo*-Dimethyl-2-*endo*-norbornylkation: -345.14856 a.u.; 5.6-*exo*-Dimethyl-2-*endo*-norbornyl-kation: -345.13893 a.u. (STO-3G).
- ³⁵K. Takeuchi, T. Oshika und Y. Koga, *Bull. Chim. Soc. Jap.* **38**, 1318 (1965).
- ³⁶S. Inagi und K. Fukui, *Chem. Letters*, 509 (1974); S. Inagi, H. Fujimoto und K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4054 (1976).
- ³⁷W. L. Jorgensen und J. E. Munroe, *Ibid.*, **100**, 1511 (1978).
- ³⁸Siehe hierzu T. B. McMahon und P. Kerbarle, *Ibid.* **99**, 2222 (1977).
- ³⁹W. L. Jorgensen und J. E. Munroe, *Tetrahedron Letters* **581** (1977).
- ⁴⁰G. Kramer, *Adv. Phys. Org. Chem.* **11**, 177 (1975).
- ⁴¹D. T. Clark, B. J. Cromarty und J. Colling, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8120 (1977).
- ^{42a}J. J. Solomon und F. H. Field, *Ibid.* **98**, 1567 (1976); ^bR. H. Staley, R. D. Wieting und J. L. Beauchamp, *Ibid.* **99**, 5964 (1977).
- ⁴³Für das Gleichgewicht Isopropyl-Kation + Norbornan \rightleftharpoons Propan + 2-Norbornyl-Kation wird ein Wert von -16 kcal/Mol⁴² bzw. -18 kcal/Mol^{42b} gefunden. Berechnet wird: MINDO/3; -3.7 kcal/Mol, *ab initio* (STO-3G, MINDO/3-Geometrie): -12.5 kcal/Mol. Für das Gleichgewicht *tert.*-Butyl-Kation + 2-Methylnorbornan \rightleftharpoons *tert.*-Butan + 2-Methylnorbornyl-Kation wird ein Wert -7 kcal/Mol^{42b} gefunden. Berechnet wird: MINDO/3 -7.4 kcal/Mol, *ab initio* (STO-3G, MINDO/3-Geometrie): -13.1 kcal/Mol.
- ⁴⁴R. Fletcher und M. J. D. Powell, *Comp. J.* **6**, 163 (1963). Wir danken Herrn Dr. U. Wagner für die Bereitstellung seines Optimierungsprogrammes.
- ⁴⁵C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- ^{46a}W. J. Hehre, R. F. Stewart und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969); R. Ditchfield, W. J. Hehre und J. A. Pople, *Ibid.* **54**, 724 (1971); ^bW. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton und J. A. Pople, *Quantum Chemistry Program Exchange*, University of Indiana, Bloomington, Ind. No. 236; ^cZur Mullikenschen Populationsanalyse siehe: *J. Chem. Phys.* **23**, 1823 (1955).
- ⁴⁷L. Radom, D. Poppinger und R. C. Haddon, *Molecular Orbital Theory of Carbocations*. In *Carbonium-Ions* Herausg. P. v. R. Schleyer und G. A. Olah. Bd. 5, S. 2303 ff. Wiley-Interscience, New York (1976).