

Substitutions-Reaktionen am Brückenkopf bicyclischer Verbindungen

Von Dr. U. SCHÖLLKOPF

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Am Brückenkopf bicyclischer Verbindungen vollziehen sich S_E1 -, S_{Ei} - und, soweit bisher untersucht, auch S_E2 -Reaktionen mit einer Geschwindigkeit, die der bei offenkettigen Systemen entspricht. Das gleiche gilt für Radikalsubstitutionen. Bei diesen Reaktionstypen ist demnach der Liganden-Austausch „von der Vorderseite her“ möglich und die Übergangszustände der reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind mit pyramidalen Konfiguration energetisch nicht ungünstig. — Sextett-Umlagerungen, die als S_{Ei} -Substitutionen angesehen werden können, gelingen ebenfalls glatt mit Brückenkopf-C-Atomen als wanderndem Rest. — S_N1 -Substitutionen sind dagegen am Brückenkopf erschwert, und zwar um so stärker, je kleiner der Bicyclus ist. Das dürfte vor allem darauf zurückzuführen sein, daß der Übergangszustand einer S_N1 -Reaktion, der strukturell schon sehr einem Carbonium-Ion ähnelt, mit pyramidalen Struktur energetisch ungünstig ist. S_N2 -Substitutionen sind am Brückenkopf generell unmöglich; offenbar bedingen sie den „Rückseitenangriff“ des Nucleophils und Waldensche Umkehr am Reaktionszentrum. — Die S_N2 -Substitution gelingt aber, wenn am Brückenkopf Silicium statt Kohlenstoff steht.

I. Einleitung

II. Allgemeines

III. Die einzelnen Reaktionen am Brückenkopf

A. Zweistufige Austausch-Reaktionen am Brückenkopf

1. S_N1 -Reaktionen (Carbonium-Ionen am Brückenkopf)

- Solvolyse gesättigter Halogenide
- Solvolyse ungesättigter Halogenide
- Ersatz eines Hydroxyls durch Halogen
 - Die Chlorsulfit-Reaktion
 - Umsatz eines Alkohols mit Phosphorhalogeniden
- Nitrose Desaminierung der Amine
- Hydrid-Halogen-Austausch mit $AlCl_3$
- Friedel-Crafts-Reaktionen mit Halogeniden
- Ritter-Reaktion
- Reaktion von Koch
- v. Braun-Reaktion

2. S_E1 -Reaktionen (Carbanionen am Brückenkopf)

3. S_R1 -Reaktionen (Radikale am Brückenkopf)

- Zersetzung der Acyl-peroxyde
- Decarboxylierung eines Aldehyds

c) Nitrierung mit Salpetersäure

d) Direkte Bromierung

e) Chlorierung mit Sulfurylchlorid

f) Allyl-Bromierung mit N-Brom-succinimid

g) Silbersalz-Abbau einer Carbonsäure

h) Kolbe-Elektrolyse einer Carbonsäure

i) Lithium-organische Verbindungen und Metallechloride

k) Radikalische Reaktionen mit quecksilber-organischen Verbindungen

l) Katalytische Reduktion der Halogenide

B. Einstufige Austausch-Reaktionen am Brückenkopf

1. S_N2 -Reaktionen

2. S_{Ei} - und S_E2 -Reaktionen

a) Sextett-Umlagerungen

α) Baeyer-Villiger-Umlagerung

β) Säure-amid-Abbau nach Hofmann

γ) Säure-azid-Abbau nach Curtius

δ) Abbau der Carbonsäuren nach K. F. Schmidt

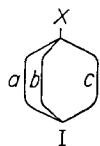
ε) Wolff-Umlagerung

b) Reaktionen mit quecksilber-organischen Verbindungen

C. Heteroatome am Brückenkopf

I. Einleitung

Am Brückenkopf substituierte Bicyclen¹⁾ des Typus I (X ist ein austauschbarer Ligand; a, b und c sind Kohlenstoff-Brücken unterschiedlicher Gliederzahl) sind vorzüglich zum Studium theoretischer und mechanistischer Fragen geeignet²⁾. Die klar definierte sterische Position des Brückenkopfatoms ermöglicht nämlich, aus der Geschwindigkeit einer Austauschreaktion



¹⁾ Die Benennung bicyclischer Verbindungen stammt von A. v. Baeyer (Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 3771 [1900]). Danach kombiniert man den Ausdruck „Bicyclo“ mit dem Grundnamen des Paraffins gleicher Kohlenstoffzahl wie das Gerüst des Bicyclus (z. B. Bicyclo-octan usw.). Zwischen die beiden Bezeichnungen setzt man in eckiger Klammer die Zahl der C-Atome der drei Ring-

brücken. Das Norbornan, , ist also Bicyclo-[1.2.2]-heptan.

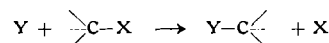
²⁾ Siehe auch E. D. Applequist u. J. D. Roberts, Chem. Reviews 54, 1065 [1954].

am Brückenkopf einen Schluß zu ziehen auf die Art ihres Übergangszustandes und auf ihre sterischen Erfordernisse.

Die Bedeutung solcher Versuche für die theoretische organische Chemie hat als erster P. D. Bartlett erkannt, von dem zahlreiche glänzende Arbeiten über den Substituenten-Austausch bei bicyclischen Verbindungen stammen. Wichtige Beiträge leisteten ferner W. v. E. Doering, S. Winstein, J. D. Roberts sowie neuerdings C. A. Grob, H. Stetter und G. Wittig.

II. Allgemeines

Am Brückenkopf sind alle Umsetzungen ausgeschlossen, die gemäß dem Schema



ablaufen und einen „Rückseitenangriff“ des substituierenden Agens und Waldensche Umkehr am Kohlenstoff bedingen. Die Ringglieder schirmen das Brückenkopf-

atom auf seiner Rückseite völlig ab und verhindern die Annäherung von Y. Aus Spannungsgründen ist überdies eine Konfigurationsumkehr am zentralen C-Atom gänzlich unmöglich.

Der starre Käfig des Bicyclus läßt nur solche Austausch-Reaktionen zu, bei denen sich der Substituenten-Wechsel „von der Vorderseite“ her vollziehen kann:



Somit erlauben Brückenkopf-Versuche zunächst einmal, für einen bestimmten Reaktionstyp relativ einfach zu entscheiden, ob er Waldensche Umkehr erfordert oder ob er auch bei Erhalt der Konfiguration abzulaufen vermag.

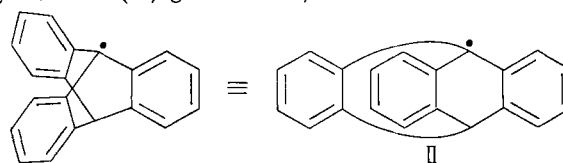
Gelingt eine Reaktion am Brückenkopf, d. h. ist sie prinzipiell mit „Retention“ möglich, so bietet ihre relative Reaktionsgeschwindigkeit — bezogen auf analoge offenkettige Verbindungen als Vergleichssysteme — einen wichtigen Anhaltspunkt dafür, ob ihr Übergangszustand mit pyramidalen Struktur (der drei nicht am Prozeß beteiligten Valenzen) energetisch günstig ist oder ob er eine trigonal-ebene Konfiguration verlangt. Im ersten Fall wird sie am Brückenkopf (etwa) gleich schnell ablaufen wie am C-Atom einer offenkettigen Verbindung, weil sich ein pyramidaler Übergangszustand spannungsfrei in den Bicyclus einfügt; im zweiten aber — also wenn der aktivierte Komplex mit trigonal-ebenen bastardisiertem Kohlenstoff am stabilsten ist — wird sie am Brückenkopf erschwert sein, und zwar aus folgendem Grund: Jede Einbnung der Konfiguration an der Ring-Verzweigung führt wegen der damit verbundenen Kompression von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Valenzwinkeln zu einer gewissen Ringspannung. Daher wird sich jetzt am Brückenkopf kein ebener, sondern ein flach-pyramidaler Übergangszustand einstellen, bei dem sich die beiden gegensätzlichen Einflüsse — der Energie-Aufwand zur Überwindung der Ringspannung und der Energie-Gewinn infolge günstiger werdender Hybridisierung mit zunehmender Einbnung — die Waage halten. Ein solcher Zustand besitzt aber auf jeden Fall eine höhere potentielle Energie als der „transition state“ einer entsprechenden Umsetzung im offenkettigen System, wo sich die ebene Anordnung spannungsfrei einstellen kann. Dadurch erhöht sich bei der Brückenkopf-Verbindung die Aktivierungsenergie. Kennzeichnend für solche Reaktionstypen mit bevorzugt ebenem Übergangszustand wird weiterhin sein, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten mit zunehmender Ringweite ansteigen, weil die durch ein trigonales Ringglied bedingte Spannung mit wachsender Größe, d. h. zunehmender Flexibilität der Bicyclen abnimmt.

Ein derartiges Verhalten — verminderte Reaktivität am Brückenkopf gegenüber offenkettigen Verbindungen und wachsende Reaktionsfreudigkeit innerhalb einer Serie größer werdender Bicyclen — zeigen beispielsweise alle Umsetzungen, die einem Carbonium-Mechanismus gehorchen, d. h. mit der Bildung eines Kohlenstoff-Kations im reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Schritt beginnen (S_N1 -Substitutionen). Aus dieser Abstufung in der Reaktivität, besonders aber aus dem Ansteigen der Ionisationstendenz mit wachsender Ringweite, folgt, wie erwähnt, zunächst einmal, daß für den Übergangszustand der Bildung eines C-Kations eine pyramidale Konfiguration energetisch ungünstig ist. Da aber nach einem von G. S. Hammond³⁾ formulierten Prinzip bei den meist endothermen Ionisationsprozessen der aktivierte Komplex dem Produkt strukturell sehr ähnlich ist, so legt die obige Reaktivitätsfolge weiterhin nahe, daß auch für das Reaktionspro-

dukt — also für ein Carbonium-Ion — eine pyramidale Struktur energetisch ungünstiger ist als eine trigonal-ebene.

Während die Erzeugung eines Kations am Brückenkopf deutlich erschwert ist, bilden sich dort Carbanionen und Radikale etwa gleich schnell wie bei offenkettigen Verbindungen. Daraus ist sinngemäß zu folgern, daß für ein Kohlenstoff-Anion oder -Radikal eine pyramidale Konfiguration energetisch nicht ungünstig ist. Kinetische Studien über den Substituenten-Austausch am Brückenkopf geben somit auch einen wichtigen Anhaltspunkt für den Zusammenhang zwischen Konfiguration und Stabilität bei organischen Ionen und Radikalen.

Bei Brückenkopf-Ionen und -Radikalen bestimmt der starre Bau des Bicyclus aber nicht nur die Raumverteilung der drei betätigten Valenzen. Er bedingt auch, daß die vierte (freie) Valenz stets in Richtung der Molekellängsachse weist, und zwar unabhängig davon, ob diese unbesetzte Valenz einem sp^2 -, sp^3 - oder auf sonst eine Weise bastardisierten Kohlenstoffatom angehört. Führt man in α,β -Stellung Doppelbindungen ein oder anneliert dort Benzolkkerne — wie das P. D. Bartlett⁴⁾ etwa beim Triptycyl-Radikal (II) getan hat —, so erhält man Ionen bzw.



Radikale, bei denen eine Mesomerie zwischen den ungesättigten Strukturelementen und dem dreibindigen Zentral-Atom verboten ist, weil die betreffenden molekularen und atomaren Elektronenbahnen senkrecht aufeinander stehen⁵⁾. Vielmehr können die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome dieser ungesättigten Teilstücke hier nur durch ihren induktiven Effekt wirken.

Vergleicht man daher solche α,β -ungesättigten Brückenkopf-Ionen oder -Radikale mit strukturanalogen offenkettigen, d. h. mesomeriefähigen Teilchen — also etwa das Triptycyl-Radikal mit dem Trityl-Radikal —, so läßt sich der Einfluß von mesomerem und induktivem Effekt auf die Bildungsfreudigkeit und das reaktive Verhalten organischer Ionen oder Radikale abschätzen.

III. Die Reaktionen am Brückenkopf

Abgesehen von älteren, präparativen Arbeiten dienten Brückenkopf-Versuche ausschließlich der Aufklärung von Reaktionsmechanismen. Es ist deshalb naheliegend, die Substitutionstypen nach mechanistischen Gesichtspunkten zu gliedern. Eine solche Klassifikation dürfte um so eher erlaubt sein, als man bei den meisten Reaktionen weiß, ob sie unter bestimmten Bedingungen einstufig oder zweistufig verlaufen und ob sie einem Ionen- oder Radikal-Mechanismus folgen.

A. Zweistufige Austausch-Reaktionen am Brückenkopf

1. S_N1 -Reaktionen (Carbonium-Ionen am Brückenkopf)

a) Solvolyse gesättigter Halogenide

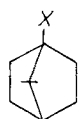
P. D. Bartlett und L. H. Knox⁶⁾ erhitzten 1-Chlor-apocamphan (III) 48 h mit wäßrig-äthanolischer Silbernitrat-Lösung — also unter idealen S_N1 -Bedingungen —, ohne eine Trübung durch ausgeschiedenes Silberchlorid entdecken zu können. Unter Berücksichtigung des Löslichkeitsproduk-

⁴⁾ P. D. Bartlett u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 76, 1088 [1954].

⁵⁾ Siehe H. A. Staab: Einführung in die theoret. org. Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959, S. 578f.

⁶⁾ P. D. Bartlett u. L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. 61, 3184 [1939].

³⁾ J. Amer. chem. Soc. 77, 334 [1955].

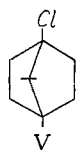


III X = Cl
 XXXV X = NH₂
 XXVI X = OH
 XC X = COOH
 CVI X = Br

tes für AgCl errechneten sie, daß die Solvolysen-Konstante von III kleiner als $1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ sein muß. Um zu entscheiden, ob diese Reaktionsträgheit auf eine sterische Behinderung der Rückseiten-Solvatation des entstehenden Ions zurückzuführen ist oder auf die erschwerte Einstellung der Koplanarität am Brückenkopf, solvolysierten sie zum Vergleich IV, eine Verbindung mit ähnlicher sterischer Behinderung der rückseitigen Solvatation des Übergangszustandes, und fanden $k_1 = 4,2 \cdot 10^{-1} \text{ h}^{-1}$. Sie schlossen daraus^{6,7)}, daß für die Reaktionsträgheit von III die erschwerte Bildung eines trigonal-eben bastardierte Carbonium-Ions verantwortlich sein müsse.

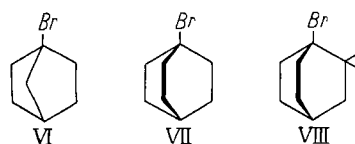
In einem ebenen Apocamphyl-1-carbonium-Ion wären drei C—C-Valenzwinkel um jeweils $19^\circ 28'$ von $109^\circ 28'$ auf 90° deformiert. Das erforderte einen Energieaufwand von rund 22,5 kcal, d. h. drei-viertel der Spannungsenergie des Cyclobutans, bei dem vier Valenzwinkel um $19^\circ 28'$ verbogen sind. Eine Differenz in den Aktivierungsenergien von 22,5 kcal/Mol entspricht bei 350°K einem Faktor 10^{14} in den relativen Reaktionsgeschwindigkeiten.

Später zeigte W. v. E. Doering⁸⁾, daß beim analogen 4-Chlorcamphan (V) selbst unter drastischen Bedingungen keine Ionisation möglich ist. Zwar liefert V bei 205°C mit wäßrigem Silbernitrat 59% des erwarteten Silberchlorids, daneben aber nur undefinierte Produkte, deren Auftreten auf eine Ringsprengung während der Ionisation hinweist.



W. v. E. Doering und Mitarbeiter⁹⁾ ermittelten ferner Solvolysen-Geschwindigkeiten für das 1-Brom-bicyclo-[1.2.2]-heptan (VI), das 1-Brom-bicyclo-[2.2.2]-octan (VII) sowie für das 1-Brom-2.2-dimethyl-bicyclo-[2.2.2]-octan (VIII) und verglichen die RG-Konstanten (RG = Reaktionsgeschwindigkeit) mit der des tert. Butylbromids.

Das Ergebnis zeigt Tabelle 1.

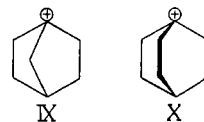


Verbindung	Medium	Reaktionsgeschwindigkeit (k_1)
tert. Butyl-bromid	80-proz. wäßr. Äthanol	$0,82 \text{ sec}^{-1} *$
VII	70-proz. wäßr. Dioxan 100°C	$0,68 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$
VIII	70-proz. wäßr. Dioxan 100°C	$0,14 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$
VI	wäßr. AgNO ₃ -Lsg. 150°C ; 48 h	teilweise Verseifung

*) Nach K. A. Cooper u. E. D. Hughes, J. chem. Soc. [London] 1937, 1183, berechnet.

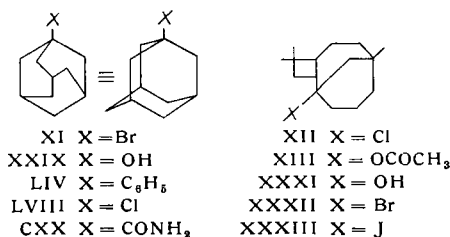
Tabelle 1. Solvolysengeschwindigkeiten

Nach Tabelle 1 ist das tert. Butylbromid das reaktionsfreudigste dieser tertiären Bromide. Die beiden Brombicyclo-octane solvolysieren um ca. 6 Zehnerpotenzen langsamer. Am reaktionsträgsten ist aber das Brom-bicycloheptan VI, bei dem die Verseifung noch der Unterstützung durch die elektrophilen Ag⁺-Ionen bedarf. In Übereinstimmung mit P. D. Bartlett^{6,7)} nehmen die Autoren an, die erschwerte Einstellung einer koplanaren Konfiguration am Brückenkopf von VI verursache dessen außerordentliche Reaktionsträgheit. Bei dem wesentlich schneller solvolysierenden VII ist die beiderseitige Solvatation des entstehenden Kations so wenig möglich wie bei VI, und hinsichtlich der Stabilisierung durch C—H-Hyperkonjugation sollten sich die beiden Ionen IX und X auch nicht wesentlich unterscheiden. Diese beiden Faktoren, welche sicherlich zu der viel schnelleren Verseifung des tert. Butylbromids entscheidend beitragen, können also für den Reaktivitätsunterschied von VII und VI nicht verantwortlich sein.



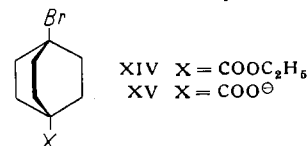
Die Reaktionsgeschwindigkeiten des tert. Butylbromids (sowie des -chlorids) und des 1-Brom-bicyclo-octans unterscheiden sich ihrem Betrage nach zwar um Zehnerpotenzen, sie ändern sich aber beim Übergang von einem Solvens zum andern etwa im gleichen Verhältnis. Diese Parallelität ist insofern bedeutsam, als sie darauf hinweist, daß bei der S_N1-Solvolysen der tert. Butylhalogenide das Solvens den Austritt des Halogenid-Ions nicht nucleophil „von der Rückseite her“ unterstützt, wie das C. G. Swain vermutet. Denn dann müßte sich beim Übergang von einem Solvens schwacher Nucleophilie zu einem Solvens besserer Nucleophilie die RG-Konstante der tert. Butylhalogenide stärker ändern als die des 1-Brom-bicyclo-octans, was aber nicht der Fall ist^{1a)}.

Berücksichtigt man das Ansteigen der Solvolysen-Geschwindigkeit mit zunehmender Ringweite, so wird verständlich, weshalb nach H. Stetter, M. Schwarz und H. H. Hirschhorn¹⁰⁾ das 1-Brom-adamantan (XI) in heißem, wäßrigem Tetrahydrofuran in Gegenwart von Ag⁺-Ionen schon innerhalb einer Stunde verseift wird.



Das noch flexiblere β-Caryophyllen-chlorid (XII), ein Derivat des Bicyclo-[1.3.4]-decans, erleidet sogar schon in Eisessig — einem relativ schlecht ionisierenden Solvens¹¹⁾ — in Gegenwart von Natrium-acetat Acetolyse, die zum Acetat XIII führt¹²⁾. Dabei kann es sich nicht um eine S_N2-Substitution handeln, denn XII ist unter typischen S_N2-Bedingungen gänzlich inert (vgl. S_N2-Reaktionen).

Wie groß der Einfluß eines positiven induktiven Effekts auf die Ionisationstendenz einer >C—Hal-Bindung ist, geht aus einer Beobachtung J. D. Roberts und Mitarbb.¹³⁾ hervor. Danach verhält sich der bicyclische Brom-carbon-



^{9a)} W. v. E. Döring, unveröffentl.; vgl. A. Streitwieser, Chem. Reviews 56, 638, 642 [1956].

¹⁰⁾ Chem. Ber. 92, 1629 [1959].

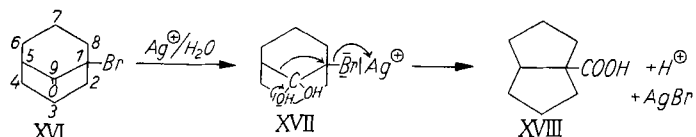
¹¹⁾ In der Skala von Winstein u. Grunwald hat 50-proz. wäßriges Dioxan eine „Ionisationskraft“ $Y = 1,292$, Eisessig + 0,025 m, Acetat aber $Y = -1,633$. J. Amer. chem. Soc. 70, 846 [1948]; S. Winstein, E. Grunwald u. H. W. Jones, ebenda 73, 2700 [1951]; A. Streitwieser, Chem. Reviews 56, 617 [1956].

¹²⁾ G. Henderson, J. Robertson u. C. Kerr, J. chem. Soc. [London] 1926, 62.

¹³⁾ J. D. Roberts, W. T. Moreland u. W. Frazer, J. Amer. chem. Soc. 75, 637 [1953].

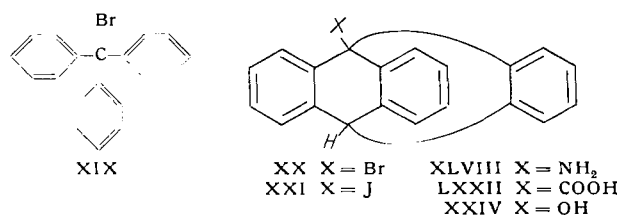
säureester XIV gegen Silberoxyd in einem Wasser-Aceton-Gemisch weitgehend indifferent, während das Carboxylat-Ion XV durch Kochen mit 1-proz. Natronlauge verseifbar ist.

Erwähnt sei auch das Verhalten des von A. C. Cope und E. C. Graham¹⁴⁾ untersuchten 1-Brom-bicyclo-[1.3.3]-nonan-9-ons (XVI) gegenüber einer wäßrig-alkoholischen AgNO₃-Lösung. Die ionisierende Wirkung des Ag⁺-Ions wird hier gemäß XVII durch den Nachbargruppeneffekt der sterisch günstig stehenden C(5)-C(9)-Bindung unterstützt, und unter Ringverengung bildet sich die Bicyclo-[0.3.3]-octan-1-carbonsäure (XVIII).



b) Solvolyse ungesättigter Halogenide

Beim Übergang von gesättigten aliphatischen Halogeniden zu Benzyl- und Allyl-Verbindungen pflegt sich die (S_N1)-Solvolysengeschwindigkeit wegen der jetzt möglichen Resonanzstabilisierung des entstehenden Kations gewaltig zu erhöhen. Wie groß beispielsweise der Einfluß eines Phenyl-Ringes auf die Reaktivität ist, geht daraus hervor, daß Triphenyl-methyl-chlorid in wasserhaltigem Aceton 130000-mal rascher verseift wird als Benzhydrylchlorid¹⁵⁾. Man darf das Triphenyl-methyl-bromid (XIX) wohl als eines der solvolysereuesten Bromide der organischen Chemie bezeichnen.



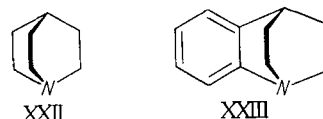
Auffallend ist demgegenüber die extreme Reaktionsträgheit des von P. D. Bartlett und E. S. Lewis¹⁶⁾ untersuchten 1-Bromtritycens (XX)¹⁷⁾, bei dem das Br-tragende C-Atom gleichfalls mit drei Phenyl-Kernen verknüpft ist. XX kann man fünf Tage mit alkoholischer KOH kochen, ohne daß sich hinterher Bromid-Ionen nachweisen lassen. Im Gegensatz zum Trityl-bromid liefert Triptycyl-bromid in flüssigem SO₂ eine farblose Lösung ohne erhöhte Leitfähigkeit.

Selbst das 1-Jod-tritycyl (XXI) gibt nach P. D. Bartlett und F. Green¹⁸⁾ bei 48-stündigem Kochen mit einer wäßrig-äthanolischen Lösung von Silbernitrat keine nachweisbaren Mengen Silberjodid. Seine Solvolysese konstante muß daher kleiner als 3 · 10⁻¹⁷ sec⁻¹ sein. Setzt man den von W. v. E. Doering⁹⁾ für die Solvolyse des tert. Butylbromids angegebenen Wert gleich 1 und vergleicht damit die spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten des 1-Brom-bicyclo-[2.2.2]-octans (VII) und des 1-Jod-tritycyls so ergibt sich das folgende Verhältnis:

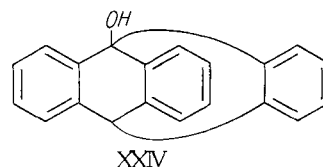
$$\text{tert. Butylbromid : VII : XXI} = 1 : 10^{-6} : 10^{-16}$$

Durch die drei Phenyle wird demnach das Halogen im Triptycyl-jodid nicht gelockert — gegenüber dem Brom-Atom im Brom-bicyclo-octan — sondern sehr viel fester ge-

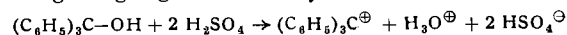
bunden. (Beim Triptycyl-bromid wäre der Unterschied zum 1-Brom-bicyclo-octan noch größer.) Außer der fehlenden Mesomerie im Kation infolge behinderter Parallelität der Elektronenbahnen und außer der hier besonders erschwerten Einstellung einer ebenen Valenzanordnung am Brückenkopf machen P. D. Bartlett und F. H. Green¹⁸⁾ für die extreme Reaktionsträgheit von XXI den negativen induktiven Effekt der drei Phenyl-Kerne verantwortlich. Ein Benzol-Ring dürfte infolge seines elektronenanziehenden induktiven Effektes die RG-Konstante um ca. drei Zehnerpotenzen heruntersetzen. Dieser Wert läßt sich auf Grund einer Arbeit B. M. Wepsters¹⁹⁾ abschätzen¹⁸⁾, wonach sich beim Übergang vom Chinulidin (XXII) zum 1.2-Benzo-chinulidin (XXIII), bei dem der Phenyl-Kern ebenfalls nur induktiv wirken kann²⁰⁾, die Basizitätskonstante um rund drei Zehnerpotenzen erniedrigt.



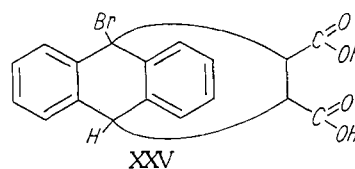
Angehts des äußerst hohen Energieniveaus des Triptycyl-1-carbonium-Ions überrascht es nicht, daß 1-Hydroxy-tritycyl (XXIV) in konzentrierter Schwefelsäure nicht



dissoziiert ist¹⁸⁾, im Gegensatz zum formal verwandten Triphenyl-methyl-carbinol, das sich in Schwefelsäure unter Bildung des gelbgefärbten Trityl-Kations löst:

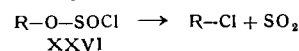


Das Brückenkopf-Bromid XXV, eine wasserlösliche Verbindung, kann 18 h mit verd. Natronlauge gekocht werden, ohne daß sich in der Lösung Bromid-Ionen nachweisen lassen²¹⁾.

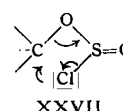


c) Ersatz eines Hydroxyls durch Halogen

α) Die Chlorsulfit-Reaktion: Diese Reaktion, die in der Einwirkung von Thionylchlorid auf einen Alkohol besteht, und deren entscheidender Schritt in der Zersetzung des primär entstehenden Chlorsulfits XXVI liegt, galt lange als ein Schulbeispiel für die sog. S_Ni-Reaktionen.



Weil sie unter bestimmten Bedingungen mit Retention verläuft, nahmen E. D. Hughes und C. K. Ingold²²⁾ ursprünglich an, der Substituenten-Austausch vollziehe sich dabei gleichzeitig gemäß XXVII von der Vorderseite. Neuere



¹⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 4702 [1951].

¹⁵⁾ A. Streitwieser, Chem. Reviews 56, 649 [1956].

¹⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 72, 1005 [1950].

¹⁷⁾ P. D. Bartlett, S. G. Cohen, I. B. Dottmann, N. Kornblum, J. Landry u. E. S. Lewis, ebenda 72, 1003 [1950].

¹⁸⁾ Ebenda 76, 1088 [1954].

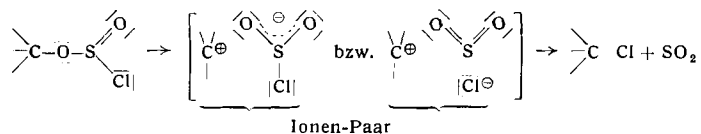
¹⁹⁾ Rec. Trav. Chim. Pay-Bas 71, 115 [1952].

²⁰⁾ Siehe auch⁵⁾ S. 635f.

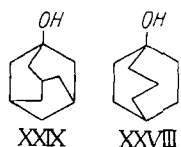
²¹⁾ P. D. Bartlett u. S. G. Cohen, J. Amer. chem. Soc. 62, 1183 [1940].

²²⁾ W. A. Cowdrey, E. D. Hughes, C. K. Ingold, S. Mastermann u. A. D. Scott, J. chem. Soc. [London] 1937, 1252.

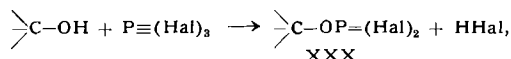
stereochemische Untersuchungen E. S. Lewis²³ und C. E. Boozers^{23, 24}) sowie D. J. Cram²⁵) haben aber wahrscheinlich gemacht, daß der Chlorsulfit-Zerfall — zumindest soweit er ein Chlorid mit erhaltener Konfiguration liefert — einem Carbonium-Mechanismus folgt, d. h. mit der Ionisation der C—O-Bindung beginnt:



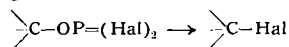
Mit dieser Ansicht stimmt auch das Verhalten der Brückenkopf-Alkohole gegenüber Thionylchlorid überein. Während nach P. D. Bartlett und L. H. Knox⁶) 1-Hydroxy-apocamphan (XXVI) mit SOCl₂ nur noch ein Chlorsulfit liefert, das dann stabil ist, läßt sich nach C. A. Grob und Mitarbb.²⁶) das flexiblere 1-Hydroxy-bicyclo-[2.2.3]-nonan (XXVII), bei dem sich ein Kohlenstoffkation an der Ringverzweigung leichter ausbildet, mit Thionylchlorid glatt chlorieren. Die Reaktion gelingt ebenfalls beim 1-Hydroxy-adamantan (XXIX)²⁰).



β) Umsatz eines Alkohols mit Phosphorhalogeniden. Die Halogenierung eines Carbinols mit einem Phosphorhalogenid ist mechanistisch gesehen sicherlich mit der erwähnten Chlorsulfit-Reaktion verwandt²⁵). Wie diese dürfte sie mit der Bildung eines Esters XXX beginnen,

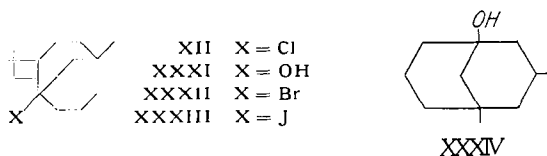


dessen >C—O-Bindung dann durch >C—Hal ersetzt wird. Die Umwandlung



vollzieht sich im offenkettigen System bevorzugt nach S_N2²⁷); sie kann aber auch nach S_N1 ablaufen und gelingt daher am Brückenkopf, wenigstens bei größeren Bicyclen.

Bereits O. Wallach und W. Walker²⁸) wandelten den von ihnen 1892 entdeckten aber erst 1952 von D. H. Barton²⁹) strukturell aufgeklärten β-Caryophyllen-alkohol XXXI mit PCl₅, PBr₃ und PJ₃ in die Halogenide XII, XXXII und



²³) E. S. Lewis u. C. E. Boozers, J. Amer. chem. Soc. 74, 308 [1952].

²⁴) C. E. Boozers u. E. S. Lewis, ebenda 75, 3182 [1953].

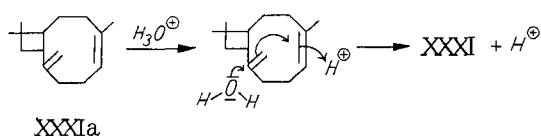
²⁵) Ebenda 75, 332 [1953].

²⁶) C. A. Grob, M. Ohta, E. Renck u. A. Weis, Helv. chim. Acta 41, 1191 [1958].

²⁷) C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca und New York 1953, S. 392f.

²⁸) Liebigs Ann. Chem. 271, 288 [1892].

²⁹) D. H. Barton, T. Bruun u. D. A. Lindsey, J. chem. Soc. [London] 1952, 2210. XXXI entsteht aus dem bicyclischen Sesquiterpen Caryophyllen (XXXIIa) durch säurekatalysierte transannuläre Cyclisierung gemäß:



XXXIII um. P. Rabe und K. Appuhn³⁰) benutzten PCl₅, um den Bicyclo-[1.3.3]-nonyl-alkohol (XXXIV) zu chlorieren.

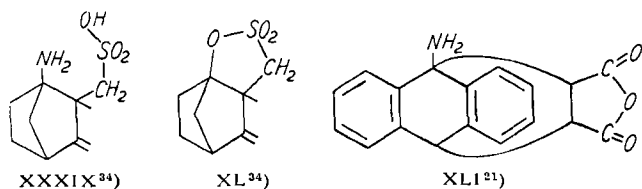
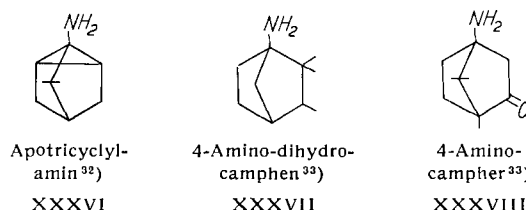
1-Hydroxy-apocamphan (XXVI) ist dagegen mit diesem Reagens nicht chlorierbar, so wenig wie mit Thionylchlorid. Das steht in Übereinstimmung mit dem postulierten S_N1-Charakter der PCl₅-Reaktion am Brückenkopf.

d) Nitrose Desaminierung der Amine

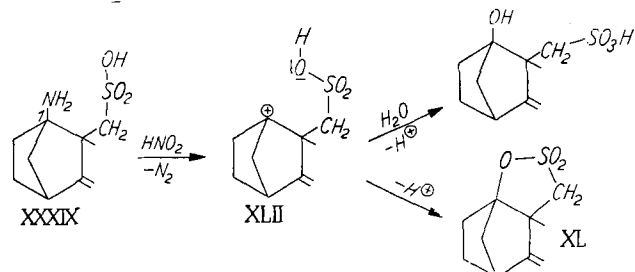
Die Desaminierung aliphatischer Amine mit salpetriger Säure nimmt unter den zu Carbonium-Ionen führenden Umsetzungen eine Sonderstellung ein. Ihr entscheidender Schritt, die N₂-Abspaltung aus dem >C—N≡N⁺-Ion zum >C⁺-Ion, vollzieht sich nämlich außerordentlich leicht und stets unmeßbar rasch³¹). Tatsächlich ist die Zersetzung der Brückenkopf-Diazonium-Salze in Gegenwart nucleophiler Agentien die einzige nucleophile Substitution, die selbst am Brückenkopf kleinster Bicyclen spielend leicht gelingt.

P. D. Bartlett und L. H. Knox⁶), die vergeblich versuchten, 1-Chlor-apocamphan (III) zu verseifen, diazotierten 1-Amino-apocamphan (XXXV) mit salpetriger Säure und erhielten so das gewünschte 1-Hydroxy-apocamphan (XXVI).

Die Terpen-Chemiker benutzten die „nitrose“ Desaminierung ausgiebig zur Darstellung von Brückenkopf-Alkoholen. U. a. wurden die folgenden Amine umgesetzt:



Beachtenswert ist die Bildung des Sultons XL bei der Desaminierung von XXXIX. Das primär entstehende Kation XLII reagiert offenbar nicht nur mit einer Wassermolekel, sondern auch mit dem sterisch günstig stehenden Sauerstoff des Sulfonsäure-Hydroxyls.



M. Wilhelm und D. Y. Curtin³⁵) hofften, ausgehend vom 1-Amino-(9.10)-äthano-(9.10)-dihydro-anthracen (XLIII)

³⁰) Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 982 [1943].

³¹) R. Huisgen (Liebigs Ann. Chem. 601, 1 [1956]) sieht in diesem Vorgang den einzigen exothermen Ionisationsprozeß der organischen Chemie.

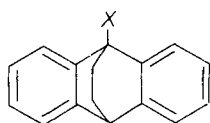
³²) P. Lipp u. C. Padberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 1316 [1921].

³³) J. Houben u. E. Pfannkuch, Liebigs Ann. Chem. 489, 193 [1931].

³⁴) Y. Ashahina u. K. Yamaguti, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 318 [1938].

³⁵) Helv. chim. Acta 40, 2129 [1957].

ein aliphatisches Diazonium-Ion zu erhalten, bei dem es wegen der geringen Bildungstendenz des zugehörigen Carbonium-Ions möglich sein sollte, die Stickstoff-Abspaltung messend zu verfolgen.

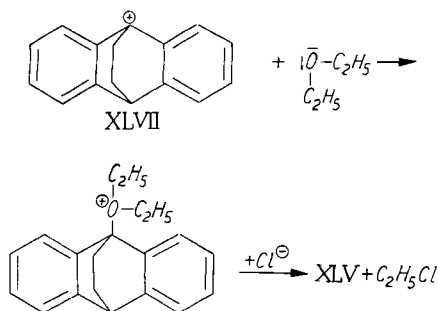


XLIII X = NH₂
 XLIV X = Br
 XLV X = O-C₂H₅
 XLVI X = Cl

Doch ist auch hier (selbst bei -70 °C) bei der Umsetzung mit NOCl in Äther die Diazotierung, d. h. die Bildung des Diazonium-Ions, der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang, an den sich eine rasche Stickstoff-Abspaltung anschließt. Für den Zerfall des Diazonium-Kations schätzen die Autoren eine RG-Konstante $k_1 > 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$.

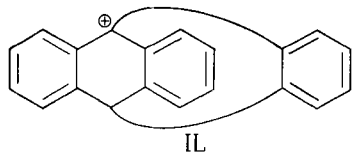
Für das entsprechende Bromid XLIV würde sich unter Benutzung des für das 1-Brom-bicyclo-octan (VII) ermittelten Wertes⁹⁾ und unter Berücksichtigung der RG-hemmenden Wirkung zweier Phenyle eine Solvolys-Konstante (in wäbr. Dioxan) von größenordnungsmäßig $10^{-25} \text{ sec}^{-1}$ ergeben. Die spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Ionisationsprozesse verhalten sich also wie rund 1:10²³.

Die Nitrosierung von XLIII mit NOCl in Äther liefert außer dem Chlorid XLVI als dem normalen Reaktionsprodukt noch die 1-Äthoxy-Verbindung XLV. Das Auftreten dieser Substanz, die durch Reaktion des intermediären Carbonium-Ions XLVII mit einer Äther-Molekel entstanden sein dürfte:



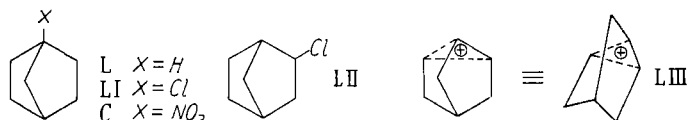
spricht gegen den S_Ni-Charakter des Alkyl-diazonium-chlorid-Zerfalls.

Selbst das aus Triptycyl-amin (XLVIII) erhältliche Diazonium-Salz verliert leicht Stickstoff, wobei das hochreaktive, äußerst instabile Triptycyl-1-carbonium-Ion IL³⁶⁾ entsteht.



e) Hydrid-Halogenid-Austausch mit AlCl₃

L. Schmerling³⁷⁾ setzte Bicyclo-[1.2.2]-heptan (L) mit



Aluminiumchlorid und tert. Butylchlorid nach der Methode von P. D. Bartlett^{37a)} um. Er erhielt aber nicht 1-Chlor-bicyclo-[1.2.2]-heptan (LI), sondern Norbornylchlorid (LII). Wie D. E. Applequist und J. D. Roberts³⁸⁾ betonen, spricht das aber nicht notwendig für eine extreme

³⁶⁾ P. D. Bartlett, zitiert nach³¹⁾, Anmerkung ²⁵⁾.

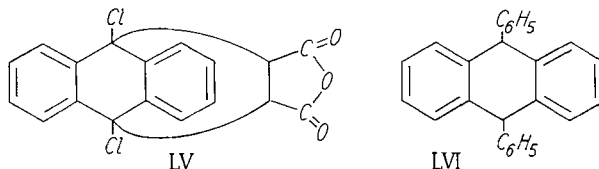
³⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. 68, 195 [1946].

^{37a)} P. D. Bartlett, F. Condon u. A. Schneider, ebenda 66, 1531 [1944].

Desaktivierung der 1-Stellung; denn die Bildung des verbrückten Norbornylium-Ions LIII, aus dem dann LII hervorgeht, ist in diesem System als Konkurrenzreaktion außerordentlich begünstigt.

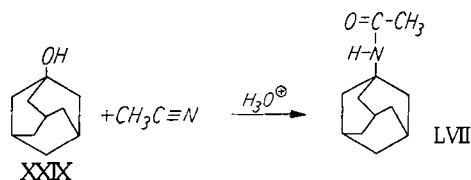
f) Friedel-Crafts-Reaktionen mit Halogeniden

Mit Sicherheit ist hier nur die Kondensation des 1-Brom-adamantans (XI) mit Benzol zum 1-Phenyl-adamantan (LIV)¹⁰⁾ bekannt. Zwar beschreibt E. Clar³⁵⁾, daß er aus LV, dem Additionsprodukt von Dichlor-anthracen und Maleinsäure-anhydrid, über eine Friedel-Crafts-Reaktion mit Benzol und AlCl₃ und anschließender Ringaufspaltung LVI erhalten hat. Vermutlich fand aber die Eliminierung der Ringbrücke unter dem Einfluß des AlCl₃ schon vor der Friedel-Crafts-Kondensation statt.



g) Ritter-Reaktion

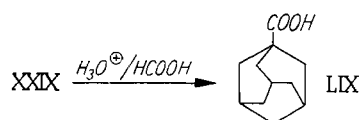
Nach H. Stetter und Mitarbb.¹⁰⁾ ist das 1-Hydroxy-adamantan (XXIX) der Ritter-Reaktion³⁹⁾ zugänglich:



Überraschenderweise führt die Verseifung des Säure-amids LVI mit Salzsäure nicht zum gewünschten Amin, sondern zum 1-Chlor-adamantan (LVIII).

h) Reaktion von Koch

Mit Hilfe der Kochschen Carbonsäure-Synthese⁴⁰⁾ konnten 1-Hydroxy- und 1-Brom-adamantan (XXIX bzw. XI) in 96-proz. Ausbeute in die Adamantan-1-carbonsäure LIX übergeführt werden, z. B.



Die Reaktion verläuft zweifellos über ein Adamantyl-1-carbonium-Ion.

i) v. Braun-Reaktion

Der Abbau von N-Acyl-Derivaten primärer und sekundärer Amine mit PBr₅ bzw. PCl₅⁴¹⁾, bei dem im Endeffekt eine >C-N<-Bindung in >C-Hal umgewandelt wird, liefert im offenkettigen System normalerweise ein Halogenid mit umgekehrter Konfiguration⁴²⁾. Ist aber die Rückseite des betroffenen Kohlenstoffatoms abgeschildert, so vermag die v. Braun-Reaktion offensichtlich auch unter Retention, d. h. nach S_Ni zu verlaufen. Beispielsweise erhielten V. Prelog und R. Seiwert⁴³⁾ aus dem Dibenzoyl-Derivat

³⁸⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2194 [1931].

³⁹⁾ Houben-Weyl: Methoden der organ. Chemie, Bd. 8, Verlag G. Thieme, Stuttgart 1952, S. 664.

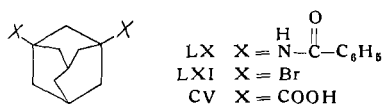
⁴⁰⁾ H. Koch u. W. Haaf, Liebigs Ann. Chem. 618, 251 [1958].

⁴¹⁾ J. v. Braun, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 3210 [1904].

⁴²⁾ N. J. Leonard u. E. W. Nommensen, J. Amer. chem. Soc. 71, 2808 [1949].

⁴³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1769 [1941].

LX des 1,3-Diamino-adamantans mit Phosphor-pentabromid das 1,3-Dibrom-adamantan (LXI) (51% Ausbeute).



Dagegen isolierten *P. D. Bartlett* und *L. H. Knox*⁶⁾, die das Benzoyl-Derivat des 1-Amino-apocamphans (XXXV) einer *v. Braun*-Reaktion unterwarfen, nur nicht-umgesetztes Ausgangsmaterial neben harzigen Produkten, was sich wiederum durch erschwerte Bildung des Apocamphyl-1-carbonium-Ions deuten läßt.

2. SE1 -Reaktionen (Carbanionen am Brückenkopf)

Abgesehen von den Sextett-Umlagerungen, bei denen das wandernde C-Atom gleichfalls eine elektrophile Substitution erleidet (s. dort), sind elektrophile Substitutionen am gesättigten Kohlenstoffatom relativ selten⁴⁴⁾. In erster Linie trifft man sie bei den Reaktionen der metallorganischen Verbindungen, weil die C-Metall-Bindung stets im Sinne $\text{C}^{\delta-} \rightarrow \text{Me}^{\delta+}$ polarisiert ist, so daß das Metall-Kation relativ leicht durch ein angreifendes Elektrophil verdrängt werden kann.

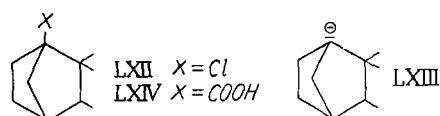
Als zweistufige, über C-Anionen ablaufende elektrophile Substitutionen (SE1) seien hier nur die Umsetzungen der Brückenkopf-Alkalimetall-Verbindungen erwähnt, in denen das Carbanion weitgehend als solches vorliegen dürfte.

Nach den bisherigen Erfahrungen ist die Bildung eines Kohlenstoff-Anions am Brückenkopf nicht wesentlich behindert, auch nicht an kleinem Bicyclus. Von Ausnahmen abgesehen, gelingt sie meist glatt durch Umsatz der Brückenkopf-Halogenide mit Alkali-Metallen oder mit lithium-organischen Reagentien (Halogen-Metall-Austauschreaktion).

Bei einem Carbanion ist wohl das einsame Elektronenpaar am günstigsten in einem $2s$ -Orbital des Kohlenstoffs untergebracht (mit einer gewissen p -Mitbastardisierung wie beim NH_3 ⁴⁶⁾). Für die drei bindenden Valenzen werden dann im wesentlichen die drei pyramidal angeordneten p -Zustände benutzt, so daß sich ein C-Anion recht günstig am Brückenkopf einfügt.

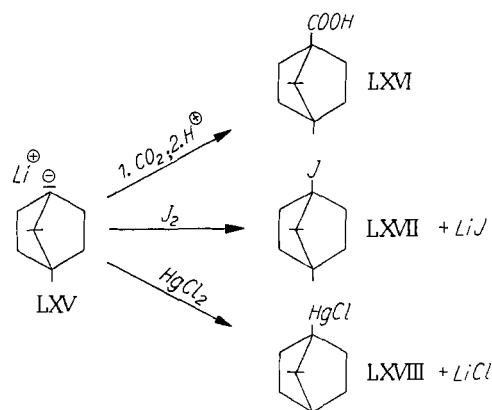
G. Wittig und *E. Benz*⁴⁵⁾ ließen Butyl-lithium auf Triptycen einwirken, um so das Triptycyl-1-carbanion zu erhalten. Die anschließende Carboxylierung lieferte aber nicht die bekannte Triptycen-1-carbonsäure, sondern zwei dazu isomere Säuren mit ringständigem Carboxyl. Aus diesem Befund geht jedoch nicht hervor, daß es generell unmöglich ist, ein Brückenkopf-Anion durch C-H-Metallierung zu erzeugen; denn beim Triptycen sind die an sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen sitzenden Ringwasserstoffe naturgemäß saurer als das Brückenkopf-H-Atom.

W. v. E. Doering und *E. H. Schoenwaldt*⁸⁾ stellten aus 4-Chlordihydro-camphan (LXII) mittels Na/K-Legierung die metall-organische Verbindung LXIII dar, die beim Carboxylieren LXIV ergibt.

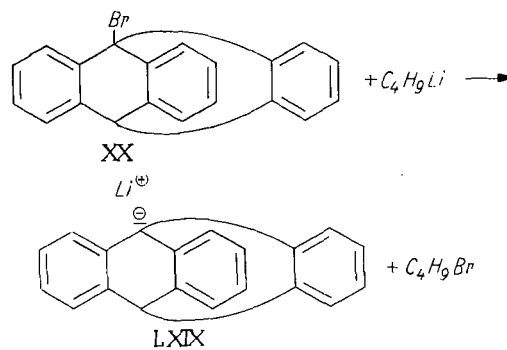


S. Winstein und *T. G. Traylor*⁴⁷⁾ setzten 4-Chlorcamphan (V) in Cyclohexan — also in einem für Metallierungsreaktionen nicht übermäßig günstigen Solvens — mit

Lithium um und erhielten 4-Lithium-camphan (LXV), mit dem ihnen u. a. folgende Reaktionen gelangen:

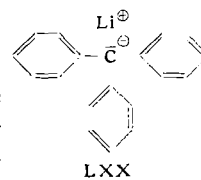


1-Brom-triptycen (XX), das offenbar mit Natrium nicht zur gewünschten metallorganischen Verbindung reagiert¹⁶⁾, läßt sich nach *G. Wittig* und *U. Schöllkopf*⁴⁸⁾ in einer Halogen-Metall-Austauschreaktion mit Butyl-lithium glatt in 1-Lithium-triptycen (LXIX) verwandeln.

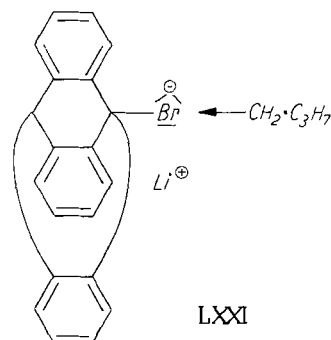


Gegen Phenyl-lithium verhält sich XX allerdings indifferent⁴⁹⁾.

1-Lithium-triptycen (LXIX) ist zum Unterschied von dem roten Triphenyl-methyl-lithium (LXX) farblos, was auf die eingangs erwähnte Mesomerie-behinderung infolge fehlender Parallelität der Elektronenbahnen hinweist. Die drei Phenyle stabilisieren aber die negative Ladung offensichtlich induktiv; denn im Gegensatz zu anderen nicht resonanzstabilisierten tertiären Carbanionen — etwa tert. Butyl-lithium — ist 1-Lithium-triptycen chemisch relativ träge und greift Diäthyl-äther nicht an.



Für die Halogen-Metall-Austauschreaktion beim 1-Brom-triptycen, die räumlich auf den Brom-Liganden beschränkt sein muß, postuliert *G. Wittig*⁴⁸⁾ ein Zwischenprodukt LXXI mit einem Brom-Dezett.



⁴⁴⁾ S. a. *H. B. Charman*, *E. D. Hughes* u. *C. K. Ingold*, *J. chem. Soc. [London]* 1959, 2523.

⁴⁵⁾ Unveröffentl.

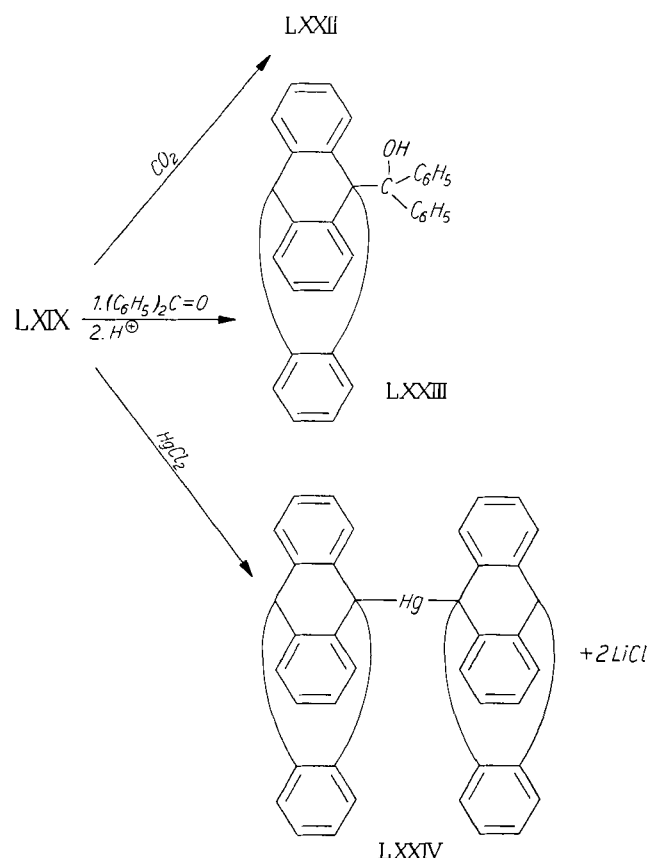
⁴⁶⁾ Siehe⁸⁾, S. 71.

⁴⁷⁾ *J. Amer. chem. Soc.* 78, 2597 [1956].

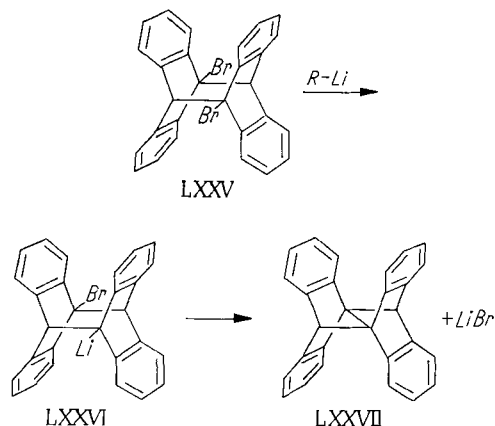
⁴⁸⁾ *Tetrahedron* 3, 91 [1958].

⁴⁹⁾ *G. Wittig* u. *W. Tochtermann*, unveröffentl.

Wie mit LXXV, so gelingt auch mit LXIX der zweite Schritt der elektrophilen Substitution — die Umsetzung des Anions mit einem elektrophilen Reaktionspartner — glatt und sauber. Beispielsweise erhält man mit CO_2 die Triptycen-1-carbonsäure LXXII⁴⁸⁾, mit Benzophenon das tert. Carbinol (LXXIII)⁴⁹⁾ und mit HgCl_2 schließlich Di-triptycyl-quecksilber (LXXIV); $\text{Fp} = 485^\circ\text{C}^{49)}$.

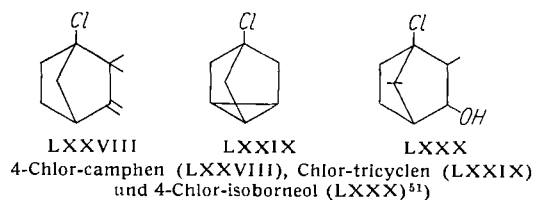


Gleichfalls durch einen Halogen-Metall-Austausch mit Phenyl- bzw. Butyl-lithium erhielten *E. D. Applequist* und Mitarbb.⁵⁰⁾ aus LXXV, dem Photodimeren des 9-Bromanthracens, das lithium-organische Derivat LXXVI. LXXVI ist aber nicht beständig, sondern geht eine interessante transannuläre Reaktion zu LXXVII ein.

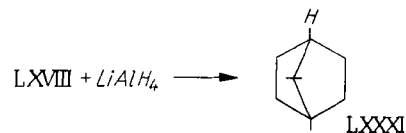


Als zweistufige elektrophile Substitution kann auch die Reduktion eines Halogenids mit Natrium in Alkohol aufgefaßt werden. Sie gelingt am Brückenkopf mit Leichtigkeit, etwa beim

⁵⁰⁾ *E. D. Applequist, R. L. Little, E. C. Friedrich u. R. E. Wall, J. Amer. chem. Soc. 81, 452 [1959].*

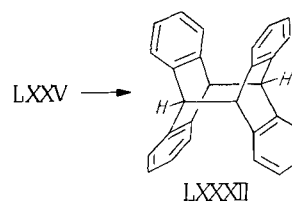


S. Winstein sieht auch in der Reduktion des 4-Camphyl-quecksilberchlorids LXXVIII mit Lithium-aluminiumhydrid zum Camphan (LXXXI)⁴⁷⁾

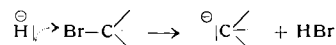


eine elektrophile Substitution und nimmt an, sie vollziehe sich über ein Carbanion als Zwischenprodukt.

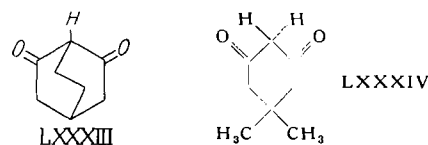
Beachtenswert ist ferner die von *E. D. Applequist* und Mitarbb.⁵⁰⁾ gefundene Reduktion des Dibromids LXXV mit LiAlH_4 in Tetrahydrofuran zum Dianthracen (LXXXII).



Möglicherweise ist diese Umsetzung dem Halogen-Metall-Austausch verwandt (H^\ominus statt R_1^\ominus) und beginnt mit einem nucleophilen Angriff des Hydrid-Anions auf das Bromatom:

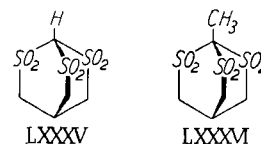


An dieser Stelle sei noch auf die Eigenschaften des Bicyclo-[2.2.2]-octan-dions-(2.6)⁵²⁾ (LXXXIII) hingewiesen. Obwohl formal dem Dimedon (LXXXIV) nahestehend, das in Wasser zu 95% enolisiert ist⁵³⁾, reagiert



LXXXIII nicht mit Fe(III) -chlorid und bildet auch kein Kupfer-Chelat. Seine Löslichkeit ist in Alkali nicht größer als in Wasser. Das weist darauf hin, daß für die C-H-Acidität einer neben einem Carbonyl stehenden C-H-Gruppe die Möglichkeit zur Bildung eines Enolat-Anions Voraussetzung ist. Eine enolische Doppelbindung in LXXXIII würde aber der *Bredtschen* Regel widersprechen.

Das von *W. v. E. Doering* und *L. K. Levy*⁵⁴⁾ untersuchte bicyclische Sulfon LXXXV hat dagegen am Brückenkopf ein stark saures Wasserstoffatom; denn zum Unterschied von LXXXVI löst es sich in wäßriger Bicarbonat-Lösung.



⁵¹⁾ *I. Houben u. E. Pfannkuch, Liebigs Ann. Chem. 501, 219 [1933].*

⁵²⁾ *P. D. Bartlett u. C. F. Woods, J. Amer. chem. Soc. 62, 2933 [1940].*

⁵³⁾ *G. Schwarzenbach u. E. Felder, Helv. chim. Acta 27, 1059 [1944].*

⁵⁴⁾ *J. Amer. chem. Soc. 77, 509 [1955].*

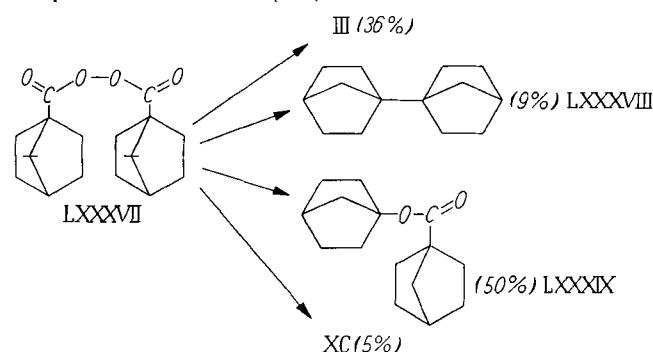
Es muß aber dahingestellt bleiben, ob diese Acidifizierung durch den induktiven Effekt der drei SO_2 -Gruppen bedingt ist, oder ob hier eine von den Raumrichtungen der atomaren Elektronenbahnen weitgehend unabhängige Resonanz zwischen dem Dublett am Brückenkopf und den d-Zuständen der Schwefelatome wirksam ist.

3. $\text{S}_\text{R}1$ -Reaktionen (Radikale am Brückenkopf)

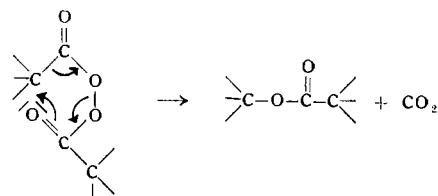
Die heute präparativ benutzten radikalischen Substitutionen am gesättigten Kohlenstoff verlaufen praktisch alle zweistufig. Zunächst wird ein Kohlenstoff-Radikal erzeugt, das sich dann durch Vereinigung mit einem anderen Radikal absättigt.

a) Zersetzung der Acyl-peroxyde

M. S. Kharash, F. Engelmann und W. H. Urry⁵⁵⁾ haben als erste gezeigt, daß für ein Kohlenwasserstoff-Radikal eine pyramidale Konfiguration energetisch erlaubt ist. Die Thermolyse des Apocamphoyl-peroxyds (LXXXVII) in Tetrachlorkohlenstoff liefert nämlich die für einen radikalischen Zerfall typischen Produkte, 1-Chlor-apocamphan (III) und Di-apocamphyl (LXXXVIII). Daneben entstehen Apocamphyl-apocamphoat (LXXXIX) sowie Apocamphan-1-carbonsäure (XC).

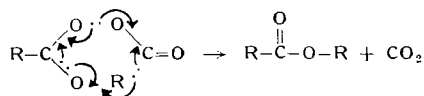


Der Mechanismus der Ester-Bildung, eine beim Acyl-peroxyd-Zerfall regelmäßig auftretende Nebenreaktion, ist noch unklar. Ein cyclischer ionischer Mechanismus gemäß



dürfte kaum vorliegen. Ein solcher müßte eine synchron verlaufende nucleophile Substitution „von vorne“ umfassen, einen Vorgang, der unmöglich zu sein scheint, wie andere Brückenkopf-Versuche zeigen (vgl. unter $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktionen).

P. D. Bartlett und J. Leffler⁵⁶⁾ postulieren einen cyclischen radikalischen Mechanismus, welcher der Stereochemie der Ester-Bildung — weitgehende Retention im alkoholischen Teil^{57, 58)} —



sowie Isotopenversuchen⁵⁹⁾ Rechnung trägt. Sehr plausibel erscheint auch eine Deutung F. H. Greens⁵⁸⁾, wonach der Ester durch Vereinigung eines Radikals R^\bullet mit RCOO^\bullet innerhalb des Lösungsmittelkäfigs XCI entsteht (cage effect).

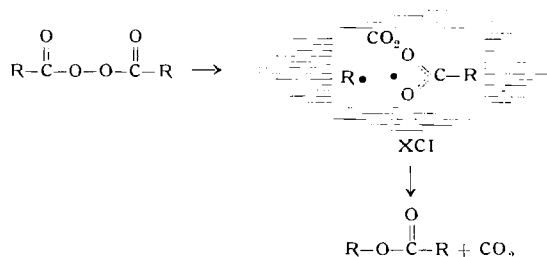
⁵⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 65, 2428 [1943].

⁵⁶⁾ Ebenda 72, 3030 [1950].

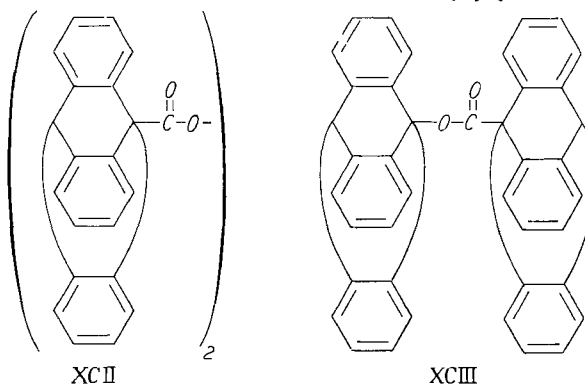
⁵⁷⁾ M. Kharash, J. Kuderna u. W. Nudenberg, J. org. Chemistry 19, 1283 [1954]; D. F. Detar u. C. Weiss, J. Amer. chem. Soc. 79, 3045 [1957].

⁵⁸⁾ F. H. Green, ebenda 77, 4869 [1955].

⁵⁹⁾ H. H. Lau u. H. Hart, ebenda 81, 4897 [1959], Anmerkung 29).



Neuerdings studierten P. D. Bartlett und F. H. Green¹⁸⁾ auch den Zerfall des Di-triptyoyl-peroxyds (XCII) (in Benzol). Neben Triptycen als Hauptprodukt (45%) entstehen dabei Triptycen-1-carbonsäure (LXXII), Triptycyl-triptyoat (XCIII) sowie ein Kohlenwasserstoff vom Fp 520–525 °C, bei dem es sich evtl. um Di-triptycyl handelt.



Erhitzt man XCII in Gegenwart von Jod, so erhält man 1-Jod-triptycen (XXI)¹⁸⁾.

Aufschlußreich ist ein Vergleich der Zerfallsgeschwindigkeiten der in Tabelle 2 enthaltenen Acyl-peroxyde¹⁸⁾.

Verbindung	Bedingungen	Reaktionsgeschwindigkeit (k_1)
Di-apocamphoyl-	80 °C/Benzol	$23 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$
Di-triptyoyl-	80 °C/Benzol	$14,2 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$
Di-acetyl-	80 °C/Toluol	$7,3 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$

Tabelle 2. Zerfallsgeschwindigkeiten von Acylperoxyden

Setzt man voraus, daß die betreffenden Radikale jeweils im RG-bestimmenden Schritt der Peroxyd-Thermolyse entstehen, so ist nach Tabelle 2 die Bildungsfreudigkeit — und damit wohl auch die Stabilität — eines tertiären Radikals am Brückenkopf rund zwei- bis dreimal so groß wie die eines Methyl-Radikals. Demnach ist die Erzeugung eines Apocamphyl- oder Triptycyl-Radikals zwar nicht wesentlich erschwert, aber doch nicht ganz so begünstigt wie die eines offenkettigen tertiären Radikals.

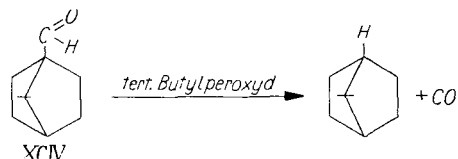
Die gegenüber einem gewöhnlichen tertiären Radikal gesteigerte Reaktionsbereitschaft eines Brückenkopf-Radikals verrät sich auch in der Bildung des 1-Chlor-apocamphans (III) bei der erwähnten Zersetzung des Di-apocamphoyl-peroxyds in Tetrachlorkohlenstoff. Ein offenkettiges tertiäres Radikal — etwa das tert. Butyl-Radikal — ist wesentlich reaktionsträger und nicht mehr imstande, aus CCl_4 in nennenswertem Maße ein Chlor-Atom herauszulösen.

Ob dieser Unterschied eines offenkettigen gegenüber einem bicyclischen tertiären Radikal darauf zurückzuführen ist, daß sich in einem Falle die ebene Konfiguration einstellen kann und im anderen nicht, muß dahingestellt bleiben. Für die größere Stabilität offenkettiger tertiärer Radikale könnten auch andere Einflüsse verantwortlich sein.

Auffallend in Tabelle 2 ist ferner die Zerfallsgeschwindigkeit des Di-triptyoyl-peroxyds; ihr „normaler“ k -Wert, der unter dem für Di-phenylacetyl-peroxyd⁶⁰⁾ liegt, weist darauf hin, daß die drei Phenyle das Triptycyl-Radikal nicht durch Mesomerie stabilisieren. Ursache dafür ist wiederum die sterische Konjugationshinderung.

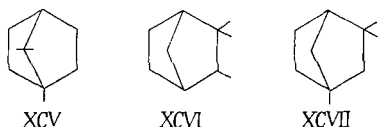
b) Decarbonylierung eines Aldehyds

Die durch tert. Butyl-peroxyd katalysierte C=O-Abspaltung aus Aldehyden, deren Radikal-Natur durch *S. Winstein* und *F. H. Seubold*⁶⁰⁾ nachgewiesen wurde, gelingt nach *W. v. E. Doering* und Mitarbb.⁶¹⁾ auch beim Apocamphyl-aldehyd (XCIV).

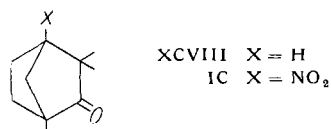


c) Nitrierung mit Salpetersäure

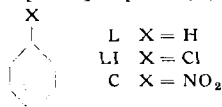
Nach der Einwirkung von verd. Salpetersäure bei 140 °C nach *Konowalow*⁶²⁾ auf Camphan (XCV)⁶³⁾, Isocamphan (XCVI)⁶³⁾ und Fenchan (XCVII)⁶⁴⁾ isolierte *S. Nametkin* nur sekundäre Nitro-Derivate.



Dagegen beschreibt *M. Konowalow*⁶⁵⁾, daß er bei der Umsetzung von Fenchon (XCVIII) mit wäßriger Salpetersäure neben einer sekundären Nitro-Verbindung auch das Brückenkopf-Derivat IC erhalten hat.



Unterwirft man das Bicyclo-[1.2.2]-heptan (L) einer Gasphasen-Nitrierung nach *Hass*, so entsteht praktisch nur 1-Nitro-bicyclo-[1.2.2]-heptan (C)⁶⁶⁾.



d) Direkte Bromierung

Nach Untersuchungen von *H. Stetter* und Mitarbb.¹⁰⁾ liefert die direkte Bromierung des Adamantans mit Brom das 1-Brom-adamantan (XI). Die Bildung eines tertiären Radikals am Brückenkopf ist hier also begünstigt gegenüber der Erzeugung eines sekundären Radikals in der 2-Stellung. Damit ähnelt das Adamantan schon stark einer offenkettigen Verbindung, was dafür spricht, daß die Stabilität eines Kohlenwasserstoff-Radikals nicht wesentlich von seiner Konfiguration abhängt.

e) Chlorierung mit Sulfurylchlorid

Ein Versuch, Norbornan (L) mit Sulfurylchlorid in Gegenwart von Benzoyl-peroxyd radikalisch zu chlorieren, führte zum Norbornylchlorid (LII)⁶⁷⁾ statt zum 1-Chlor-Derivat (LI).

⁶⁰⁾ Ebenda 69, 2916 [1947]; *F. H. Seubold*, ebenda 75, 2532 [1953].

⁶¹⁾ *W. v. E. Doering* u. Mitarbb., ebenda 74, 3000 [1952].

⁶²⁾ *M. Konowalow*, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 878 [1893].

⁶³⁾ *S. Nametkin*, Chem. Zbl. 1916, I, 885.

⁶⁴⁾ *S. Nametkin*, Chem. Zbl. 1916, II, 253.

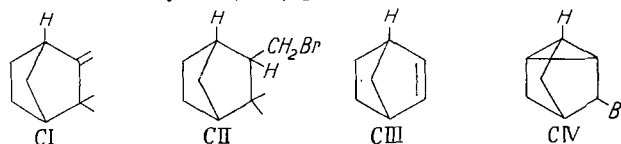
⁶⁵⁾ *M. Konowalow*, Chem. Zbl. 1904, I, 282.

⁶⁶⁾ *R. T. Blickenstaff* u. *H. B. Hass*, J. Amer. chem. Soc. 68, 1431 [1946].

⁶⁷⁾ *J. D. Roberts*, *L. Urbanek* u. *R. Armstrong*, ebenda 71, 3049 [1949].

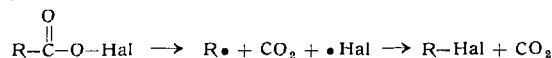
f) Allyl-Bromierung mit N-Brom-succinimid

Bei der Allyl-Bromierung mit N-Brom-succinimid nach *A. Wohl* und *K. Ziegler* tritt während der Reaktion ein mesomerie-stabilisiertes Allyl-Radikal auf⁶⁸⁾, das dann mit einem Bromatom aus dem N-Brom-succinimid zum Allyl-bromid weiter reagiert. Beim Camphen (CI), dessen einziges allyl-ständiges Wasserstoff-Atom das Brückenkopf-H ist, mißlingt die Allyl-Bromierung⁶⁹⁾, weil die Doppelbindungs-Elektronen ein Brückenkopf-Radikal nicht stabilisieren können. Statt dessen addiert sich ein Brom-Radikal an die Doppelbindung zum 8-Brom-camphan (CII). Ähnlich verhält sich auch Norbornen (CIII)⁷⁰⁾, das mit N-Brom-succinimid nicht 1-Brom-norbornylen, sondern 3-Brom-nortricyclen (CIV) gibt.



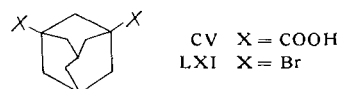
g) Silbersalz-Abbau

Für den präparativ wichtigen Abbau der Silbersalze von Carbonsäuren mit Halogenen wird heute allgemein ein radikalischer Chemismus angenommen⁷¹⁾. Zunächst bildet sich ein Acyl-hypohalogenid, das rasch zu CO₂ und einem Alkyl-halogenid zerfällt:



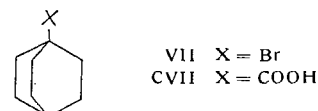
Die *Hunsdieker*-Reaktion gelingt am Brückenkopf und liefert zum Teil vorzügliche Ausbeuten.

V. Prelog und *R. Seiwert*⁷²⁾ behandelten das Silbersalz der Adamantan-1.3-dicarbonsäure (CV) mit Brom und erhielten so 1.3-Dibrom-adamantan (LXI).



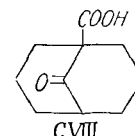
P. Wilder und *A. Winston*⁷³⁾, die das Silbersalz der Apocamphan-1-carbonsäure (XC) einem *Hunsdieker*-Abbau in Pentan unterwarfen, isolierten 1-Brom-apocamphan (CVI) in 51 % Ausbeute. Arbeitet man in CCl₄ statt in Pentan, so bildet sich neben der Brom-Verbindung noch 1-Chlor-apocamphan (III). Dieses Nebenprodukt spricht stark für ein intermediäres Apocamphyl-Radikal und steht in Übereinstimmung mit dem angenommenen radikalischen Ablauf des Silbersalz-Abbaus.

Ausgehend von dem Silbersalz der Bicyclo-[2.2.2]-octan-1-carbonsäure (CVII) stellten *C. A. Grob* und Mitarb.²⁶⁾



das 1-Brom-bicyclo-octan (VII) dar (Ausbeute 87 %). Auch sie erhielten beim Arbeiten in CCl₄ die entspr. Chlor-Verbindung als Nebenprodukt.

Abschließend sei die Darstellung des 1-Brom-bicyclo-[1.3.3]-nonan-9-ons (XVI) über das Silbersalz der Bicyclononan-9-on-1-carbonsäure (CVIII) erwähnt⁷³⁾; Ausbeute 74 %.



⁶⁸⁾ *L. Horner* u. *E. H. Winkelmann*, Angew. Chem. 71, 349 [1959]; *H. J. Dauben* u. *L. L. McCoy*, J. Amer. chem. Soc. 81, 4863 [1959].

⁶⁹⁾ *J. D. Roberts* u. *E. R. Trumbull*, ebenda 71, 1630 [1949].

⁷⁰⁾ *J. D. Roberts*, *E. R. Trumbull*, *W. Benett* u. *R. Armstrong*, ebenda 72, 3115 [1950].

⁷¹⁾ *R. G. Johnson* u. *R. K. Ingham*, Chem. Reviews 56, 219 [1956].

⁷²⁾ *J. Amer. chem. Soc.* 75, 5370 [1953].

⁷³⁾ *A. C. Cope* u. *M. E. Snyderholm*, ebenda 72, 5228 [1950].

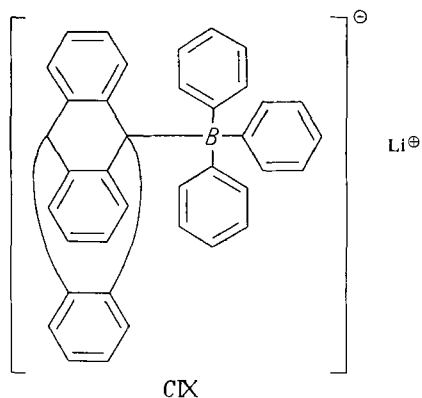
h) Kolbe-Elektrolyse einer Carbonsäure

H. Y. Dauben und M. A. Muhs⁷⁴⁾ elektrolysierten Apocamphan-1-carbonsäure (XC) in Methanol und isolierten als Folgeprodukte der an der Anode entstandenen Apocamphyl-Radikale 1-Methoxy-apocamphan (32%), Diapocamphyl (33%) und Apocamphyl-apocamphoat (10%).

i) Lithium-organische Verbindungen und Metallchloride

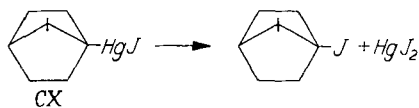
Bekanntlich führt die Einwirkung von Halogeniden der Metalle der 8. Nebengruppe auf bestimmte metallorganische Verbindungen zu Kohlenwasserstoff-Radikalen⁷⁵⁾, die dann — je nach Reaktivität und Lebensdauer — dimerisieren, disproportionieren oder mit dem Lösungsmittel reagieren.

G. Wittig und W. Tochtermann⁴⁹⁾ versuchten, aus 1-Lithium-triptycen (LXX) durch Umsatz mit CoCl_2 bzw. NiCl_2 (in Benzol/Äther) zum Di-triptycyl zu kommen. Sie erhielten aber nur Triptycen. Offenbar ist das bei diesen Umsetzungen intermediär auftretende Triptycyl-Radikal (II) sehr energiereich — zum Unterschied vom formal verwandten Triptyl-Radikal — und greift daher sofort das Lösungsmittel an. Sterische Gründe können für die geringe Bildungstendenz des Di-triptycyls kaum verantwortlich sein, denn Triptycyl-lithium bildet mit Triphenylbor, einer sperrigen Verbindung, den auffallend beständigen Komplex CIX⁴⁹⁾.



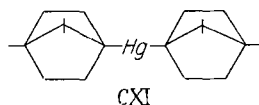
k) Radikalische Reaktionen mit quecksilber-organischen Verbindungen

Nach S. Winstein und T. G. Traylor⁴⁷⁾ ist die Umsetzung des Camphyl-4-quecksilberjodids (CX) mit Jod in Dioxan



eine Radikal-Reaktion, denn sie wird durch Licht katalysiert und durch Sauerstoff inhibiert. Man ermittelte ihre Geschwindigkeit zu $k = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Für die analoge Reaktion des n-Butyl-quecksilberjodids fanden sie $k = 2 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Gleichfalls radikalisch dürfte die Reduktion des Camphyl-4-quecksilberchlorids (LXVIII) mit Natrium-stannit verlaufen, die zu Di-camphyl-quecksilber (CXI) führt⁴⁷⁾.



⁷⁴⁾ Zitiert nach²⁾ Anmerkung 10 a).

⁷⁵⁾ M. S. Kharasch u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 63, 2316 [1941]; 65, 498 [1943].

l) Katalytische Reduktion der Halogenide

Die katalytische Reduktion eines Brückenkopf-Halogenids scheint glatt zu gelingen. U. a. wurden so reduziert: 4-Chlor-camphan (V)⁴⁷⁾; 1,3-Dibrom-adamantan (LXI)⁴³⁾; 1-Brom-bicyclo-octan (VII)²⁶⁾ und 1-Chlor-dimethyl-bicyclo-[1.3.3]-nonan (XXXIV)³⁰⁾.

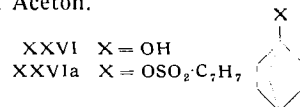
B. Einstufige Austauschreaktionen am Brückenkopf

1. $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen

Soweit bisher untersucht, sind sämtliche Brückenkopf-Halogenide oder Tosylate unter typischen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Bedingungen — unpolarer Lösungsmittel, energisches Nucleophil und Abwesenheit elektrophiler Katalysatoren, die einen „Zug“ am Halogen ausüben könnten — vollständig inert. Die bimolekulare nucleophile Substitution erfordert offenbar den „Rückseitenangriff“ des Nucleophils und Waldensche Umkehr am Kohlenstoff, zwei Bedingungen, die am Brückenkopf nicht erfüllt sein können. Ein gleichzeitiger Substituenten-Austausch „von der Vorderseite“ mit einem Übergangszustand gemäß CXII oder CXIII scheint energetisch ungünstig zu sein.

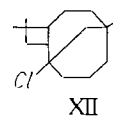


Nach P. D. Bartlett und L. H. Knox⁶⁾ reagiert das Tosylat XXVIa des 1-Hydroxy-apocamphans (XXVI) — das einzige bislang bekannte tertiäre Tosylat — nicht mit Jodid-Ionen in Aceton.

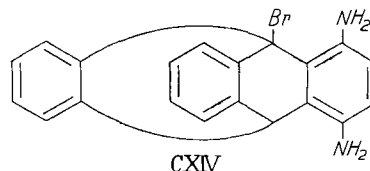


4-Chlor-camphan (V) kann man zwei Tage mit Natrium-äthanolat in Äthanol auf 205 °C erwärmen⁶⁾, ohne daß es substituiert wird. Die Äthanolyse des um eine CH_2 -Gruppe größeren 1-Brom-bicyclo-[2.2.2]-octans (VII) gelingt zwar, sie verläuft aber nicht nach einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus, sondern nach $\text{S}_{\text{N}}1$; denn ihre Geschwindigkeit gehorcht dem Zeitgesetz der ersten Ordnung und ist unabhängig von der Konzentration der Äthanolat-Ionen⁹⁾.

Das β -Caryophyllen-chlorid (XII), dessen Acetolyse nach $\text{S}_{\text{N}}1$ keine besonderen Schwierigkeiten bereitet, reagiert trotz seines relativ großen Bicyclus nicht mit Natrium-äthanolat in Äthanol (bei 100 °C¹²⁾). Es ist dies ein Beweis dafür, daß nicht nur „transition state“ CXII, sondern auch „transition state“ CXIII energetisch ungünstig ist.



Weiterhin verhält sich 1-Brom-(2,5)-diamino-triptycen (CXIV), ein Zwischenprodukt der Bartlettschen Brom-triptycen-Synthese, gegenüber den stark nucleophilen SH^\ominus -Anionen (in Äthanol) gänzlich indifferent¹⁷⁾.



2. S_{Ei} - und $\text{S}_{\text{E}2}$ -Reaktionen

a) Sextett-Umlagerungen

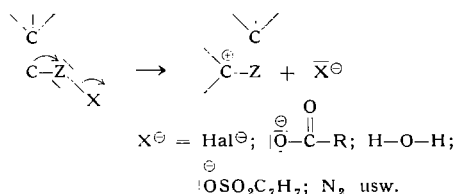
Bei diesen Umlagerungen wandert ein Kohlenstoffatom mitsamt seinem bindenden Dublett von seiner Haftstelle zu einem benachbarten C-, N- oder O-Atom mit Elektrophilen-Sextett. Wie das Schema zeigt, erleidet das wandernde C-Atom dabei eine elektrophile Substitution durch einen

ins Molekül eingebauten (elektrophilen) Reaktionspartner, so daß man den Prozeß als S_E -Substitution auffassen kann.

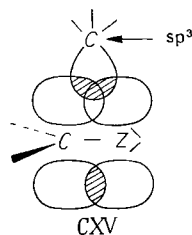


Nach einem Vorschlag von R. Huisgen (Liebigs Ann. Chem. 604, 191 [1957]) bezeichnet man diesen Reaktionstyp als „Sextett-Umlagerungen“.

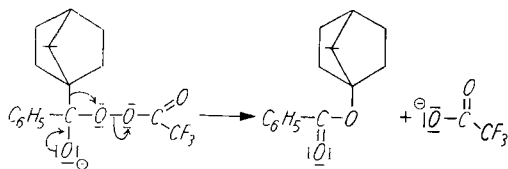
Allerdings tritt in vielen Fällen das Sextett an Z nicht frei auf, sondern die Ionisation erfolgt gleichzeitig mit der Wanderung:



Sextett-Umlagerungen mit einem Brückenkopf-C-Atom als wanderndem Rest scheinen glatt zu gelingen. Offenbar ist für solche 1.2-Verschiebungen ein Übergangszustand CXV mit tetraedrischem Kohlenstoff günstig.

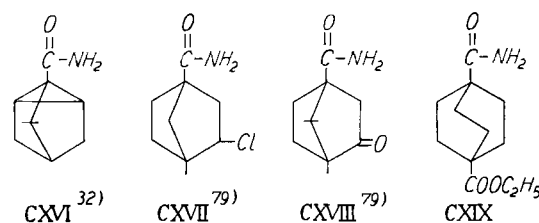


α) *Baeyer-Villiger-Umlagerung*. Nach Untersuchungen M. F. Hawthorns und Mitarbb.⁷⁶⁾ wandert 1-Apocamphyl bei der mit Trifluor-peressigsäure – dem Reagens von Emmons⁷⁷⁾ – ausgelösten *Baeyer-Villiger-Umlagerung* ($Z = -\text{O}^+$) gleich schnell wie tert. Butyl.



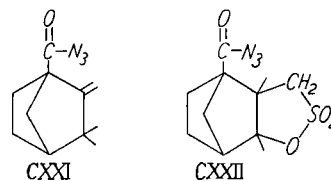
Das ist insofern bemerkenswert, als man bisher annahm, das wandernde C-Atom besitze im Übergangszustand einen gewissen Carbonium-Charakter und verschiebe sich um so schneller, je leichter sich an ihm eine positive Ladung ausbilde⁷⁸⁾. Gegen diese Ansicht spricht aber der obige Befund – zumindest sofern man an der Auffassung festhält, daß für ein Carbonium-Ion eine pyramidale Struktur energetisch sehr viel ungünstiger ist als eine ebene. Offenbar sind es sterische Faktoren, welche einen tertiären aliphatischen Rest in der *Baeyer-Villiger-Umlagerung* rascher wandern lassen als einen sekundären oder primären.

β) *Säure-amid-Abbau nach Hofmann*. Mit Hilfe dieser Umlagerung ($Z = -\text{N}_2$), die primär zu Isocyanaten führt, pflegten die Terpen-Chemiker ihre Brückenkopf-Amine zu bereiten. Beispielsweise wurden die folgenden Amide umgesetzt



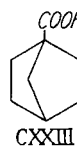
sowie neuerdings CXIX¹³⁾ und das Säure-amid CXX der Adamantan-1-carbonsäure⁸⁰⁾.

γ) *Säure-Azid-Abbau nach Curtius*. Die nachstehenden Säure-azide wurden mit Erfolg einem *Curtius-Abbau* ($Z = -\text{N}_2$) zu Isocyanaten unterworfen. Camphen-1-carbonsäure-azid (CXXI)⁸¹⁾, CXXII⁸¹⁾ sowie das Azid der Triptycyl-1-carbonsäure (LXXII) (100% Ausbeute)¹⁹⁾.

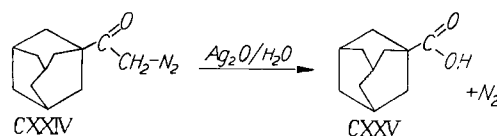


Die letztere Umwandlung ist besonders aufschlußreich; sie legt nämlich nahe, daß der Übergangszustand der *Curtius-Umlagerung* weder eine koplanare Konfiguration noch eine positive Ladung am wandernden Kohlenstoff verlangt.

δ) *Abbau der Carbonsäuren nach K. F. Schmidt*. Diese Umlagerung, die dem *Curtius-Abbau* nahesteht, diente W. v. E. Doering und Mitarbb.^{82, 83)}, um Camphan-4-carbonsäure (LXVI)⁸²⁾ und Bicyclo-[1.2.2]-heptan-1-carbonsäure (CXXIII)⁸³⁾ in die Amine zu verwandeln.



ϵ) *Wolff-Umlagerung*. H. Stetter und Mitarbb.¹⁰⁾ erhielten durch *Arndt-Eistert-Synthese*, deren entscheidender Schritt in einer *Wolff-Umlagerung* ($Z = -\text{Cl}$) liegt, ausgehend von der 1-Adamantan-carbonsäure (LIX) über das Diazoketon CXXIV die Adamantyl-1-essigsäure (CXXV).



b) Reaktionen mit quecksilber-organischen Verbindungen

Am Brückenkopf des Camphans (LXXXI) führten S. Winstein und T. G. Traylor⁴⁷⁾ folgende elektrophile Substitutionen durch: a) Umsetzung des 4-Camphyl-quecksilber-jodids (CXXVI) mit J_3^- -Ionen; b) Reaktion des Di-4-camphyl-quecksilbers (CXI) mit HgCl_2 und c) Acetolyse des Di-4-camphyl-quecksilbers (CXI).

Wegen der komplexbildenden Fähigkeit des Quecksilber-Atoms fassen sie diese Austauschreaktionen als S_E -Prozesse auf und postulieren die Übergangszustände CXXVII, CXXVIII und CXXIX. Aus Tabelle 3, in der die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der entspr. Reaktionen der Neophyl-, 4-Camphyl- und n-Butyl-quecksilber-Verbindungen zusammengestellt sind, geht hervor, daß die S_E -Reaktion am Brückenkopf nicht wesentlich erschwert ist gegenüber einer offenkettigen Verbindung.

⁷⁶⁾ M. F. Hawthorn, W. D. Emmons u. G. B. Lucas, J. Amer. chem. Soc. 80, 6393 [1958].

⁷⁷⁾ W. Emmons u. G. Lucas, ebenda 77, 2287 [1955].

⁷⁸⁾ Siehe die Diskussion bei J. Berson u. S. Suzuki, ebenda 81, 4088 [1959]. Vgl. ferner⁷⁶⁾.

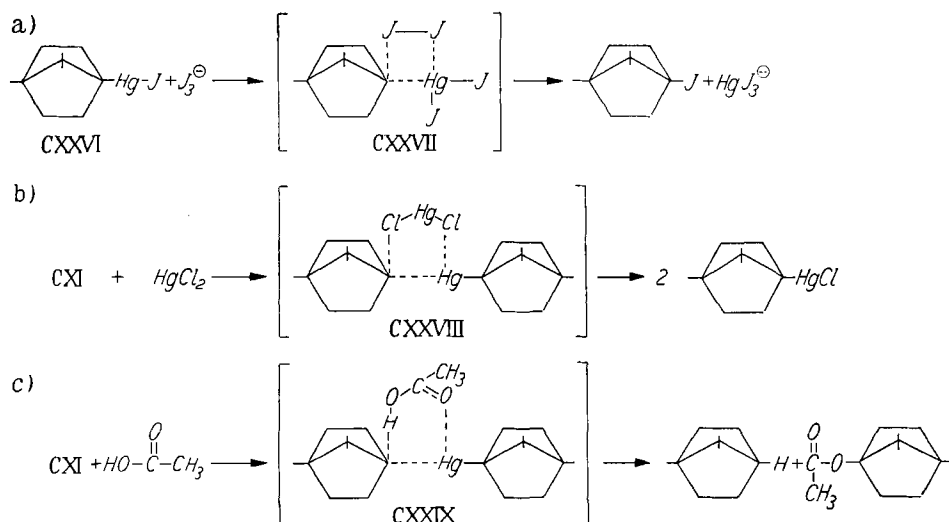
⁷⁹⁾ J. Houben u. E. Pfannkuch, Liebigs Ann. Chem. 489, 193 [1931].

⁸⁰⁾ H. Stetter u. Mitarbb., Angew. Chem. 71, 429 [1959].

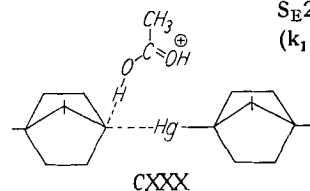
⁸¹⁾ Y. Ashahina u. K. Yamaguti, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1540 [1939].

⁸²⁾ M. Levitz, Dissertation 1951, Columbia University.

⁸³⁾ W. P. Whelan, Dissertation 1952, Columbia University.



Setzt man bei der Acetolyse (c) Perchlorsäure zu, dann steigt die Reaktionsgeschwindigkeit stark an; außerdem folgt die in reinem Eisessig monomolekulare Umsetzung jetzt dem Zeitgesetz der zweiten Ordnung, ihre Reaktionsgeschwindigkeit ist also auch von der Konzentration der zugesetzten Protonen abhängig. S. Winstein schließt daraus, daß in diesem Falle die S_E -Reaktion durch eine S_E2 -Substitution überspielt wird ($k_1:k_2 = 1:3 \cdot 10^3$), deren Übergangszustand er gemäß CXXX formuliert. Wie Tabelle 3 zeigt, verläuft auch diese Umsetzung am Brückenkopf bereitwillig, woraus S. Winstein ableitet, daß für den glatten Ablauf einer bimolekularen elektrophilen Substitution (S_E2) eine Konfigurationsumkehr nicht notwendig ist.



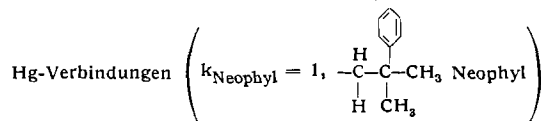
Daß die bimolekulare elektrophile Substitution am aliphatischen C-Atom mit Retention ablaufen kann, entspricht der Erwartung. Der Angriff des Elektrophils Y^\oplus wird sich auf die Elektronenwolke zwischen dem Kohlenstoffatom und der austretenden Gruppe X^\oplus richten.

$$\text{>C-X} + Y^\oplus \rightarrow \text{>C}^\ddagger \text{X}^\oplus \rightarrow \text{>C-Y} + X^\oplus$$

Reaktion	R =		
	n-Butyl	4-Camphyl	Neophyl
$\text{RHgI} + \text{I}_3^-$	66	3,1	1
$\text{R}_2\text{Hg} + \text{AcOH}$	65	14	1
$\text{R}_2\text{Hg} + \text{AcOH} + \text{HClO}_4$		5	1

Tabelle 3

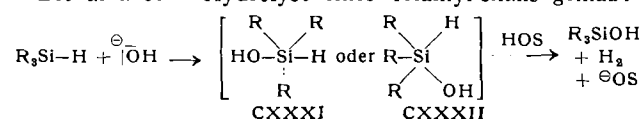
Relative Reaktionsgeschwindigkeiten elektrophiler Reaktionen mit



C. Heteroatome am Brückenkopf

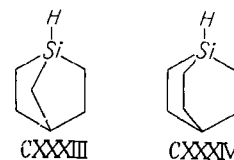
Die eingangs erwähnten Einschränkungen hinsichtlich der am Brückenkopf erlaubten Substitutionsmechanismen gelten naturgemäß auch für ein Heteroatom. Ersetzt man daher am Brückenkopf den Kohlenstoff durch ein anderes Atom, so erhält man Verbindungen, die sich zum Studium der Stereochemie bestimmter Austauschreaktionen am Heteroatom eignen.

Die alkalische Hydrolyse eines Trialkyl-silans gemäß:

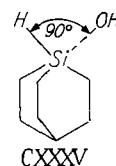


ist erster Ordnung in bezug auf Silan und die Konzentration der Hydroxyl-Ionen. Nach kinetischen Messungen an einfachen und deuterierten Silanen^{84, 85}) besteht ihr RG-bestimmender Schritt in der Bildung eines pentavalenten Zwischenproduktes, das unter Mitwirkung des Solvens, HOS, rasch zu den Endprodukten weiterreagiert. Für dieses Primär-Addukt sind die Strukturen CXXXI und CXXXII denkbar, welche durch „Rückseitenangriff“ bzw. „Vorderseitenangriff“ des Hydroxyl-Ions zustande kommen.

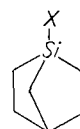
Wie L. H. Sommer und Mitarbb.^{85, 86}) zeigen konnten, ist beim Silicium der Angriff von vorne möglich. Die



beiden Brückenkopf-Verbindungen 1-Sila-bicyclo-heptan (CXXXIII) und 1-Sila-bicyclo-octan (CXXXIV) hydrolysieren in alkalischer Lösung bereitwillig, sogar mit einer gegenüber dem Triäthyl-silan erhöhten Geschwindigkeit. Dieser Unterschied im Verhalten eines Brückenkopf-C-Atoms und eines Brückenkopf-Si-Atoms läßt sich durch Teilnahme der d-Zustände des Siliciums deuten, welche einen bipyramidalen Übergangszustand vom Typ CXXXV mit fünf sp^3d -Bindungen gestatten.

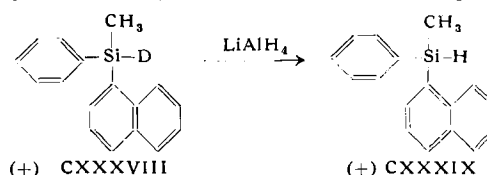


Einem ähnlichen Chemismus dürfte die Umsetzung des 1-Sila-1-chlor-bicyclo-heptans (CXXXVI) mit Hydroxyl-Ionen zu CXXXVII folgen⁸⁷).



CXXXVI X = Cl
CXXXVII X = OH

Offenbar ist bei der nucleophilen Substitution am Si-Atom der Vorderseitenangriff des Nucleophils begünstigt. Beispielsweise liefert die Umsetzung des (+)-Phenyl-naphthyl-methyl-deuterosilans (CXXXVIII) mit Lithium-aluminium-hydrid das (+)-Phenyl-naphthyl-methyl-silan (CXXXIX) mit erhaltener Konfiguration⁸⁸).



Prof. Dr. Dr. h. c. G. Wittig danke ich für wertvolle Hinweise beim Abfassen des Manuskripts sowie für die Überlassung unveröffentlichten Materials.

Eingegangen am 30. November 1959 [A 14]

⁸⁴) L. Kaplan u. K. E. Wilzbach, J. Amer. chem. Soc. 77, 1297 [1955].

⁸⁵) L. H. Sommer u. Mitarb., 135. Meeting der Amer. Chem. Soc. April 1959, Abstr. Nr. 62/63.

⁸⁶) L. H. Sommer, O. F. Benett, P. G. Campbell u. D. R. Weyenberg, J. Amer. chem. Soc. 79, 3296 [1957].

⁸⁷) L. H. Sommer u. O. F. Benett, ebenda 79, 1008 [1957].

⁸⁸) L. H. Sommer u. C. L. Frye, ebenda 81, 1013 [1959].