

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben von der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

80. JAHRGANG

NR. 19 · SEITE 765–808

7. OKTOBER 1968

Erinnerungseffekte und Stereochemie bei Carboniumionen-Reaktionen^(**)

von J. A. Berson^[*]

Bei vielen Carboniumionen-Umlagerungen, die in Lösung über mehrere aufeinanderfolgende Zwischenstufen verlaufen, bestimmt die stereochemische Konfiguration am Ausgangspunkt der Heterolyse zwei Reaktionsschritte später die Spezifität der Wanderung. Diese Erinnerungseffekte (memory effects) können kleinen, bislang unbeobachtbaren Minima in der Energieoberfläche zugeschrieben werden. Durch Markierungsmethoden aller Art wird gezeigt, daß Erinnerungseffekte allgemein bei der Bildung bicyclischer Carboniumionen durch Ringerweiterung auftreten. Die Zwischenstufen bei diesen Reaktionen verhalten sich unsymmetrisch, obwohl sie im Gleichgewichtszustand notwendigerweise symmetrisch oder quasi-symmetrisch sind. Der Erinnerungseffekt benutzt die Geschwindigkeit einer intramolekularen Carboniumionen-Umlagerung als Bezuggröße, mit der die Geschwindigkeit der Symmetrieeinstellung verglichen wird. Auf diese Weise dient das System zum Nachweis von Subspezies.

1. Einleitung

Ein großer Teil unseres Wissens über Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie leitet sich geschichtlich aus der Suche nach Lösungen für interessante stereochemische Probleme ab. Beim Studium der Phänomene, die wir „Erinnerungseffekte“ (memory effects) nennen, ist derzeit das Experiment weiter fortgeschritten als die Theorie; neue theoretische Erkenntnisse dürfen daher erwartet werden.

Die Stereochemie bestimmt den Reaktionsverlauf nicht nur, wenn Bindungsbildung und -auflösung auf ein Kohlenstoffatom beschränkt sind – z. B. bei den Inversionen, die die nucleophile Substitution begleiten^[1] – sondern auch – wie etwa beim Nachbargruppeneffekt^[2] – wenn in dem Vorgang ein Zentrum eine Rolle spielt, das sich direkt neben dem Kohlenstoffatom befindet, an dem die Bindung gebrochen wird.

Bei Mehrfachumlagerungen an Carboniumionen kann eine derartige Kontrolle sogar über Reaktionszentren ausgeübt werden, die noch weiter auseinanderliegen. Wir bezeichnen diese Erscheinungen als Erinnerungseffekte. Sie treten auf, wenn 1. im Ausgangsmaterial eine Bindung zu einem Zentrum beschreibbarer Konfiguration gebrochen wird, so daß eine Folge von Umlagerungen eintritt; 2. die Konfiguration dieses Zentrums bestimmt, welche der wanderungsfähigen Gruppen sich tatsächlich bei jeder Stufe des Vielstufenprozesses bewegt. Oberflächlich gesehen beruht somit die Spezifität der Umlagerung auf dem „Gedächtnis“, und zwar in dem Sinn, daß eine Anzahl von Vorschriften – oder, um den biologischen Vergleich fortzusetzen, das „Engramm“ – in der ursprünglichen Konfiguration festgelegt ist und den Reaktionsverlauf noch dann bestimmt, wenn eine der Bindungen am Ausgangspunkt der Reaktion nicht mehr existiert.

Vom beschreibenden Standpunkt eröffnet das Studium dieser Effekte ein weites Gebiet neuer Umlagerungen und stereochemischer Erscheinungen. Aber wir sind letztlich am Reaktionsmechanismus interessiert, d. h. an der genauen Struktur der Energie – Reaktionskoordinaten-Oberfläche. Erinnerungseffekte dienen als „Sonden“ zum Nachweis kleiner Potentialminima, die von anderen Methoden nicht erfaßt werden. Mit den Strukturen der Subspezies, die diese Energieminima besetzen, und der genauen Art, in der das ursprüng-

[*] Prof. Dr. J. A. Berson
Department of Chemistry, University of Wisconsin
Madison, Wisconsin (USA)

[**] Einem Teil dieser Arbeit liegt ein Vortrag auf der 2. EU-CHEM-Konferenz über Stereochemie zugrunde (Bürgenstock, Schweiz, Mai 1966).

[1] Historische und kritische Übersichten siehe a) C. K. Ingold: *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca 1953; b) A. Streitwieser jr.: *Solvolytic Displacement Reactions*. McGraw-Hill, New York 1962.

[2] Übersicht siehe S. Winstein, *Bull. Soc. chim. France* (5) 18, 55 C (1951).

liche stereochemische „Engramm“ verwertet wird, hat man sich bisher fast nur phänomenologisch auseinandergesetzt. Vor der Untersuchung dieser Fragen sollen die Grundlagen der für Dreizentrenreaktionen und Nachbargruppeneffekte typischen stereochemischen Erscheinungen diskutiert werden. Nach der Beschreibung einiger Experimente, bei denen Erinnerungseffekte auftreten, wird über ihren möglichen Ursprung gesprochen.

2. Theoretische Grundlagen der stereochemischen Kontrolle in Dreizentren- und Nachbargruppeneaktionen

Die bimolekulare nucleophile Substitution (S_N2) verläuft unter Waldenscher Umkehrung^[3], auch dann noch, wenn ihr starke elektrostatische Kräfte entgegenwirken, z. B. bei der Zersetzung von Oniumsalzen, bei der ein anionisches nucleophiles Reagens kationisches Ausgangsmaterial angreift^[4]. In scharfem Gegensatz dazu^[5,6] verlaufen elektrophile Substitutionen, darunter solche, die allgemein als bimolekular angesehen werden (S_E2)^[7], häufig unter Erhaltung der Konfiguration. Dieser außergewöhnliche Sachverhalt scheint mit der Zahl der Elektronen der reagierenden Bindungen zusammenzuhängen. Man ist daher versucht, nach einer gemeinsamen quantenmechanischen Ursache beider Erscheinungen zu suchen. Eine Beschreibung des Übergangszustands nach der MO-Methode^[8] liefert ein einfaches theoretisches Bild^[9,10].

Stark vereinfacht kann man die Substitutionsreaktion als Dreiorbitalproblem auffassen; die reagierenden Zentren bilden eine Anordnung, in der das Zentralatom (B) und die beiden mit ihm verbundenen Gruppen – die substituierende (A) und die austretende Gruppe (C) – entweder linear angeordnet sind (A–B–C) oder einen spitzen Winkel miteinander bilden. Diese Anordnungen entsprechen Übergangszuständen von Reaktionen, die unter Konfigurationsumkehr bzw. -erhaltung am Atom B ablaufen. Unabhängig davon, welche Orbitale man als Basisfunktionen

[3] Siehe [1a], dort S. 380.

[4] a) S. H. Harvey, P. A. T. Hoye, E. D. Hughes u. Sir C. Ingold, J. chem. Soc. (London) 1960, 800; b) H. R. Snyder u. J. H. Brewster, J. Amer. chem. Soc. 71, 29 (1949); c) J. Read and J. Walker, J. chem. Soc. (London) 1934, 308; d) eine Umkehr kommt auch bei der Onium-Salzbildung vor, siehe S. Siegel u. A. F. Graefe, J. Amer. chem. Soc. 75, 4521 (1953).

[5] F. R. Jensen, L. D. Whipple, D. K. Wedegaertner u. J. A. Landgrebe, J. Amer. chem. Soc. 81, 1262 (1959).

[6] a) S. Winstein u. T. G. Traylor, J. Amer. chem. Soc. 78, 2597 (1956); b) S. Winstein, T. G. Traylor u. C. S. Garner, ibid. 77, 3741 (1955).

[7] a) Sir C. Ingold, Rec. chem. Progress (Kresge-Hooker Sci. Lib.) 25, 145 (1964); Helv. chim. Acta 47, 1191 (1964); b) siehe auch H. B. Charman, E. D. Hughes u. Sir C. Ingold, J. chem. Soc. (London) 1959, 2523, 2530.

[8] Die hier wiedergegebene Überlegung ist eine Erweiterung eines schon in kürzerer Fassung erschienenen Arguments [9, 10].

[9] E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal u. G. A. Morrison: Conformational Analysis. Interscience, New York 1965, S. 483.

[10] Siehe auch J. A. Berson, J. H. Hammons, A. W. McRowe, R. G. Bergman, A. Remanick u. D. Houston, J. Amer. chem. Soc. 89, 2590 (1967).

nen wählt, wird im Idealfall das Resonanzintegral (β) zwischen A und B sowie B und C gleich sein. Für die lineare (Inversion verursachende) Anordnung dieser Zentren kann man annehmen, daß das Integral A–C null ist. Dieses führt zu allylartigen Energieniveaus: einem bindenden, einem nichtbindenden und einem antibindenden Niveau^[1b, 11].

Weshalb diese Anordnung im nucleophilen Fall (S_N2) so günstig ist, zeigt erst der Vergleich mit den Energieniveaus, die sich aus der spitzwinkligen Anordnung ableiten, die einer Substitution von der Vorderseite entspricht. Jetzt erhält man auf jeden Fall ein von null verschiedenes Resonanzintegral ($k\beta$) zwischen A und C. Die Berücksichtigung dieses nicht in der Diagonalen stehenden Elements in der Säkulardeterminante führt zu einer cyclopropenylartigen Anordnung der Energieniveaus: einem bindenden und zwei antibindenden Niveaus. Für jeden Wert von k wird die Energie des bindenden Orbitals im einfachen linearen Fall um einen Betrag Δm_b verringert, die Energie des nichtbindenden Niveaus jedoch um einen größeren Betrag Δm_n gehoben (das Orbital wird antibindend, vgl. Abb. 1). Aus diesem Grund wird das (elektrophile) Zweielektronensystem, in dem nur das bindende Orbital besetzt ist, die Dreiecksanordnung bevorzugen. Im (nucleophilen) Vierelektronenfall wird die durch die A–C-Überlappung in der Dreiecksanordnung erzeugte Stabilisierung des bindenden Energieniveaus überkompensiert, da das antibindende Niveau doppelt besetzt ist. Die lineare (Inversion hervorrufende) Anordnung wird deshalb bei der nucleophilen Substitution bevorzugt^[12]. Obwohl selbstverständlich elektrostatische Faktoren, sterische Wechselwirkungen und Solvatationseffekte, die bei der einfachen LCAO-Methode unberücksichtigt bleiben, in einigen Fällen überwiegen können, werden die grundsätzlichen quantenmechanischen Einflüsse immer wirksam sein.

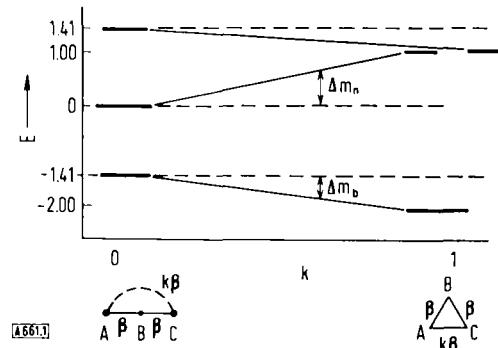


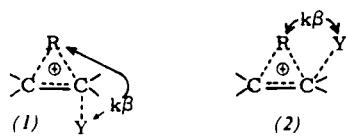
Abb. 1. Energieniveaus (in β -Einheiten) des Dreizentrensystems A–B–C als Funktion des Resonanzintegrals ($k\beta$) zwischen A und C; allgemein gilt $|\Delta m_n| > |\Delta m_b|$.

Den gleichen destabilisierenden Effekt einer Wechselwirkung auf der Vorderseite beobachtet man beim nucleophilen Angriff auf ein nichtklassisches Carboniumion oder auf die überbrückten Zwischenstufen,

[11] H. Jaffe, J. chem. Physics 21, 1618 (1953).

[12] Für eine über freie Radikale verlaufende Dreizentrenreaktion sagt diese Methode eine ziemlich geringe Stereospezifität voraus, da der Energieunterschied zwischen linearen und Dreiecksystemen im Dreielektronenfall klein ist.

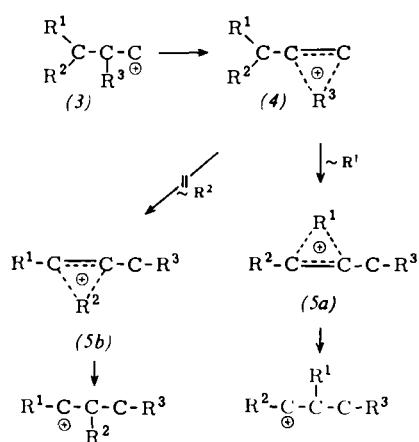
die für die charakteristische Stereochemie der Nachbargruppeneffekte verantwortlich sind. Diese Reaktionen können als Vierelektronen-Vierzentrensysteme behandelt werden^[10], in denen das nucleophile Reagens (Y) das überbrückende Atom (R) von einem Ende der Brücke entweder unter Inversion [wie in (1)] oder unter Retention [wie in (2)] verdrängt.



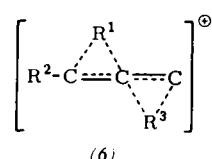
Das Resonanzintegral ($k\beta$) im Fall (2) wird größer sein als im Fall (1) und wie im Dreizentrensystem ist die Destabilisierung durch das niedrigste antibindende Energieniveau größer als die Stabilisierung durch das bindende Niveau.

3. Mehrfachumlagerungen

Formal kann die Rolle von Y beim nucleophilen Angriff auf überbrückte Ionen von irgendeinem „inneren“ Nucleophil – z. B. einem wandernden Wasserstoffatom oder einer Alkylgruppe – übernommen werden. Wie sich durch einfache LCAO-Betrachtungen zeigen lässt^[10], sollte der Angriff von der Rückseite, den „äußeren“ Nucleophilen bevorzugen, auch bei „inneren“ Nucleophilen überwiegen. Für die Mehrfachumlagerung von (3) sagt dieses Modell voraus, daß der Verschiebung von R^3 die Wanderung der weiter entfernten Gruppe (R^1) folgen (oder von ihr begleitet sein) sollte, nicht aber die des näherstehenden Substituenten (R^2). Dies würde gelten gleichgültig ob R^1 und R^3 in

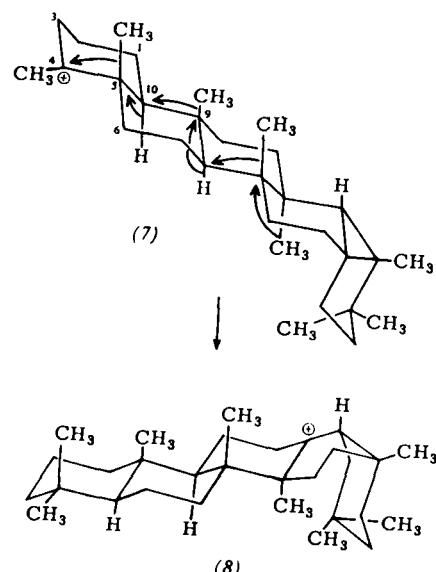


diskreten Schritten [(4) wäre dann eine Zwischenstufe] oder simultan wanderten [über einen Fünfzentrenübergangszustand der Struktur (6)].

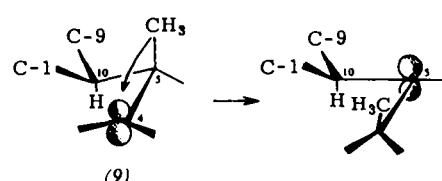


Selbst wenn keine nichtklassischen Bindungen vorhanden sind und daher eine Wanderung auf der Vorderseite nicht ausgeschlossen ist, können andere Faktoren beim zweiten und den folgenden Reaktionsschritten ein starkes Überwiegen des Angriffs von der Rückseite erzwingen. Starke Faktoren dieser Art sind z. B. konformative Effekte. Sie könnten bei den erstaunlichen vielstufigen Umlagerungen am Kohlenstoffgerüst polycyclischer Terpene von Bedeutung sein^[13], bei denen nur die extraanularen Substituenten wandern.

Ein Beispiel findet man im Friedel-Crafts-Kation (7), das sich in ein Kation (8) der β -Amyrin-Serie umlagert. Die Selektivität dieser Reaktion ist kein Beweis für eine „synchrone“ oder „simultane“ Mehrfachumlagerung über den Übergangszustand (6) oder für einen schrittweisen Prozeß über diskrete nichtklassische Zwischenstufen (4), sondern kann auch von einer Anzahl klassischer Ionen herrühren. Während jeder Stufe ist der extraanulare Substituent (H oder CH_3), der sich vicinal zum elektronenarmen Zentrum befindet, durch ein



Orbital gebunden, dessen Achse derjenigen des leeren p-Orbitals nahezu parallel ist. Somit befindet sich das Orbital in einer für eine Wechselwirkung ausgezeichneten Position, während das entsprechende Orbital, das ein Kohlenstoffatom des Rings bindet, von dieser günstigen Orientierung weit entfernt ist. Diese Verhältnisse sind in (9) dargestellt, einem Ausschnitt aus dem Kohlenstoffgerüst von (7). Die Wanderung der Methylgruppe von C-5 nach C-4 lässt das Wasserstoffatom an C-10 in einer für eine weitere Umlagerung günstigeren Anordnung zurück als C-1 und C-9. Deshalb erwartet

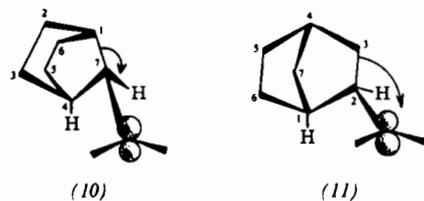


man, daß die extraanularen Substituenten sich bevorzugt umlagern, gleichgültig ob die Zwischenstufen klassisch oder nichtklassisch sind; die beobachteten Erinnerungseffekte sind mit

[13] Übersicht siehe u. a. J. F. King u. P. de Mayo in P. de Mayo: Molecular Rearrangements. Interscience, New York 1963, Teil II, Kap. 13.

den üblichen Theorien zu erklären. Die wirklich neuen Aspekte der Erinnerungseffekte werden erst bei Umlagerungen an Systemen sichtbar, denen die gewöhnlich vorhandenen stereoelektronischen und konformativen Möglichkeiten fehlen.

4. Erzwungene Umlagerungen von Substituenten in ungünstiger Position

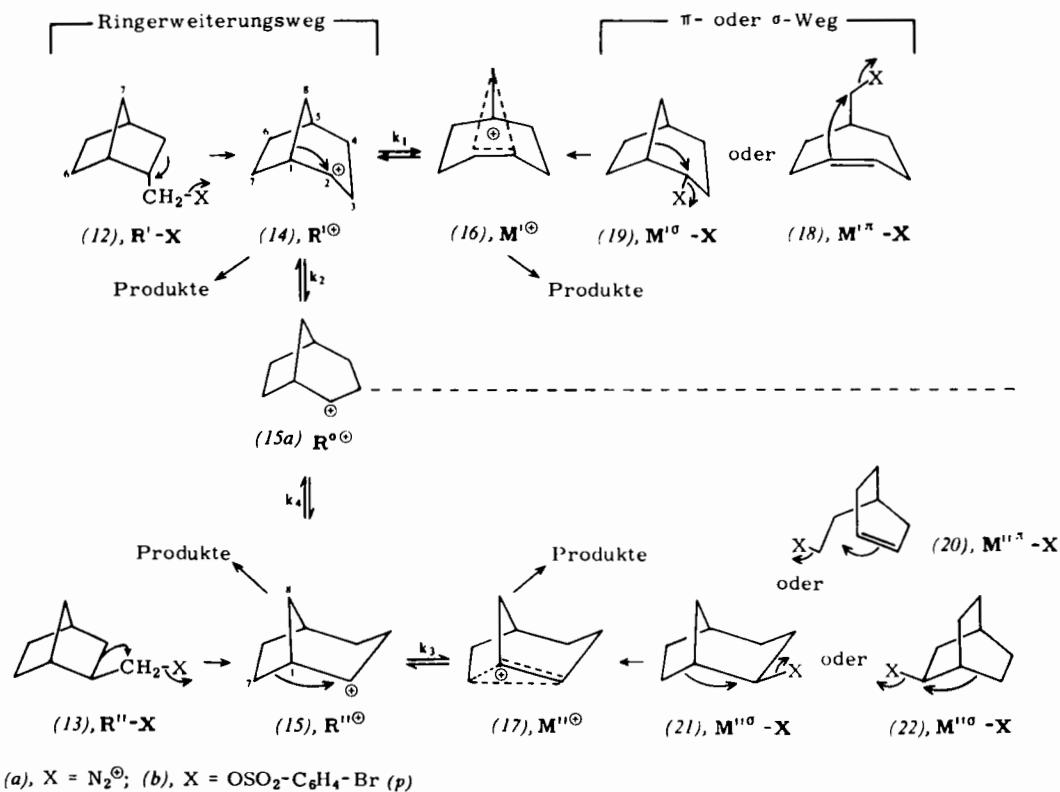


In einem bicyclischen System, z.B. (10) bzw. (11), das das Fragment (9) enthält, wird die Umlagerung der Wasserstoffatome am Brückenkopf (an C-4 bzw. C-10) verhindert, da das Kohlenstoffatom des Brückenkopfs keine trigonale Konfiguration einnehmen kann. (Diese Wasserstoffatome entsprechen stereoelektronisch dem günstigsten Substituenten in (9), nämlich dem Wasserstoffatom an C-10.) Deshalb wird im zweiten Schritt der Mehrfachumlagerung ein

Rückseite eines mesomeren, überbrückten Ions angreifen, was erforderlich ist, wenn bei der Ringerweiterung eine nichtklassische Zwischenstufe entsteht. Systeme dieser Art werfen deshalb ein neues Problem auf: bleibt das „Erinnerungsvermögen“ trotz der Abschwächung der normalerweise dominierenden stereoelektronischen Faktoren bestehen? Die folgenden Beispiele zeigen, daß das der Fall ist.

5. Ringerweiterungen von 2-Norbornylmethyl-Derivaten

Die in Struktur (11) angedeuteten geometrischen Einschränkungen sind in den 2-*endo*- und 2-*exo*-Norbornylmethyl-Derivaten (12) und (13) verwirklicht. Arbeiten von Alder und Mitarbeitern^[14] zeigen, daß die Ringerweiterung des *endo*- und *exo*-Amins durch Desaminierung zu verschiedenen Produktgemischen führt. Spätere Arbeiten über Desaminierungen und Solvolyse von Arensulfonaten enthüllten weitere mechanistische Einzelheiten und führten zu der im Schema 1 wiedergegebenen Formulierung^[15, 16]. Die von (12) und (13) abgeleiteten Systeme sind kein Einzelfall. Schema 2 faßt die gemeinsamen Kennzei-



Schema 1. Beispiel eines Erinnerungseffektes.

Ringkohlenstoffatom zur Wanderung gezwungen. Keines dieser Atome befindet sich in einer guten Position zur Wechselwirkung mit dem unbesetzten p-Orbital, wie sie nötig ist, wenn die erste, ringerweiternde Umlagerung zu einem klassischen Kation führt. Ein Ringkohlenstoffatom kann auch nicht leicht die

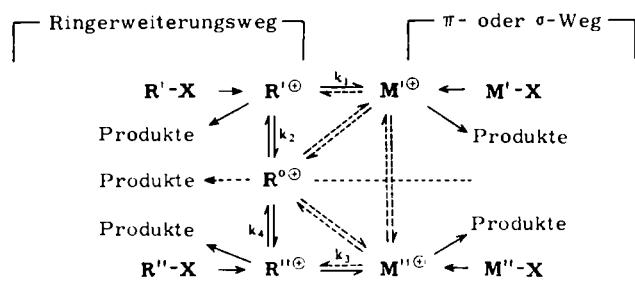
[14] a) K. Alder u. E. Windemuth, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2404 (1938); b) K. Alder, H. Krieger u. H. Weiss, Chem. Ber. 88, 144 (1955); c) K. Alder u. R. Reubke, ibid. 91, 1525 (1958).

[15] J. A. Berson u. P. Reynolds-Warnhoff, J. Amer. chem. Soc. 84, 682 (1962); 86, 595 (1964).

[16] J. A. Berson u. D. Willner, J. Amer. chem. Soc. 84, 575 (1962); 86, 609 (1964).

chen der Erinnerungseffekte in symbolischer Form zusammen. Die gestrichelten Pfeile repräsentieren Reaktionen, die nur bei einigen der untersuchten Systeme beobachtet werden. Um Vergleiche zu erleichtern, sind die Verbindungen im Schema 1 außer mit Zahlen mit fettgedruckten Buchstaben gekennzeichnet, die auch im Schema 2 verwendet werden.

Die erste kationische Zwischenstufe (14) der *endo*-Ringerweiterung hat einen Cyclohexanring in Sessel-form, während das durch die *exo*-Ringerweiterung entstandene Kation (15) in der Wannenform vorliegt. Bei einer schnellen Umwandlung von (14) in (15) könnte es zur Überkreuzung zwischen den beiden Systemen kommen, und die Reaktionsprodukte aus *endo*- oder *exo*-Ausgangsmaterial [(12) bzw. (13)] wären völlig oder nahezu identisch.



Schema 2. Allgemeines Schema für Erinnerungseffekte.

Tatsächlich ist die Überkreuzung jedoch nicht sehr ausgeprägt, und die konformationsisomeren Kationen (14) und (15) werden sowohl durch „äußere“ Nucleophile als auch durch weitere intramolekulare Umlagerungen [(14) \rightarrow (16) bzw. (15) \rightarrow (17)] abgefangen.

Der spezifische Charakter der zweiten Umlagerungsschritte ist ein Erinnerungseffekt. Obwohl die stereo-elektronischen Anordnungen der wanderungsfähigen Bindungen (C-1)–(C-8) und (C-1)–(C-7) weder in (14) noch in (15) besonders günstig sind, zeigen Überlegungen am Modell, daß die (C-1)–(C-8)-Bindung in (14) und die (C-1)–(C-7)-Bindung in (15) für weitere Umlagerungen bevorzugt sein sollten^[15, 16]. Dies wurde auch experimentell nachgewiesen.

Auf zwei Wegen kann man Zugang zu den Reaktionsschemata 1 und 2 finden: Von der rechten Seite ausgehend erhält man kationische Zwischenstufen durch Wechselwirkung des elektronenarmen Zentrums mit einem benachbarten π - oder σ -System. Hier kann ein Erinnerungseffekt nicht in Erscheinung treten, da nur ein Umlagerungsschritt bzw. die Delokalisierung einer Bindung eine Rolle spielt; dieser Zugang erlaubt jedoch die Bildung der Kationen M'^{\oplus} und M''^{\oplus} auf „konventionelle“ Weise. Auf dem Ringerweiterungsweg entstehen sie durch einen *zweistufigen* Prozeß. Das Verhalten der über den π - oder σ -Weg gebildeten Kationen dient als Vergleich für die Ionen, die durch Ringerweiterung entstehen. Beispielsweise wird (16) im Schema 1 aus 4-Cycloheptenylmethyl- oder 2-*endo*-Bicyclo[3.2.1]octyl-Vorstufen gebildet [(18)^[17] bzw.

[17] G. Le Ny, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 251, 1526 (1960).

(19)^[18]], und (17) entsteht aus 4-Cyclohexenyläthyl-, 2-*exo*-Bicyclo[3.2.1]octyl- oder 2-Bicyclo[2.2.2]octyl-Derivaten [(20)^[20], (21)^[18] bzw. (22)^[18, 19]].

Von der linken Seite im Schema 1 und 2 kommt man auf dem Ringerweiterungsweg zu den kationischen Zwischenstufen. Im Schema 1 sind die zuerst entstandenen ringerweiterten Kationen (15) und (14) der Einfachheit halber als Konformere in Wannen- bzw. Sesselform dargestellt, die sich über einen Übergangszustand $R^0^{\oplus} = (15a)$ ineinander umwandeln. In anderen Fällen ist R^0^{\oplus} jedoch eine quasi-symmetrische oder symmetrische Zwischenstufe, aus der Reaktionsprodukte direkt entstehen können. Dieser Weg ist im Schema 2 eingezeichnet. In diesem verallgemeinerten Schema laufen die Umlagerungen von R'^{\oplus} in M'^{\oplus} und von R''^{\oplus} in M''^{\oplus} über zweite Umlagerungsschritte oder über Delokalisierungen ab; diese Vorgänge konkurrieren mit der Überkreuzung (gegenseitige Umwandlung von R'^{\oplus} und R''^{\oplus}).

Die Konkurrenz zwischen intramolekularer Abspaltungreaktion und Überkreuzung, die durch das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten $R'^{\oplus} \rightarrow M'^{\oplus}$ (k_1) und $R''^{\oplus} \rightarrow R^0^{\oplus}$ (k_2) bestimmt wird, ist ein quantitatives Maß für die Größe des Erinnerungseffekts, d. h. für die Wirksamkeit, mit der das System die „Befehle“ befolgt, die in der spezifischen Stereochemie von $R'-X$ festgelegt sind. Im Idealfall, wenn eine Überkreuzung nur auf der Stufe der zuerst entstandenen ringerweiterten Kationen R'^{\oplus} und R''^{\oplus} auftritt, kann man das gewünschte Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten aus der Produktverteilung ableiten. In derartigen Systemen bleiben die Kationen, die zwei aufeinanderfolgende Umlagerungen durchlaufen haben, auf ihrer Seite der gestrichelten Linie, d. h. die gegenseitige Umlagerung $M'^{\oplus} \rightleftharpoons M''^{\oplus}$ kann vernachlässigt werden. Die Selektivität, die durch das Verhältnis k_1/k_2 verkörpert wird, bleibt somit völlig in den Reaktionsprodukten erhalten.

Die Bedingungen für diese ideale Situation sind, daß die Umlagerung $R'^{\oplus} \rightarrow M'^{\oplus}$ praktisch irreversibel ist. Außerdem müssen sowohl die direkte als auch die indirekte gegenseitige Umlagerung von M'^{\oplus} und M''^{\oplus} sehr viel langsamer sein als das Absangen der Kationen durch Produktbildung. Obwohl einige Systeme diese idealen Anforderungen erfüllen, bilden sich in vielen anderen doppelt umgelagerte Kationen, (M'^{\oplus} und M''^{\oplus}), die bis zu einem gewissen Grad die Trennungslinie überschreiten. In diesen Fällen geben die Produktverhältnisse ein zu niedriges Maß für den Erinnerungseffekt. Korrekturen sind durch unabhängige Experimente über die Eigenschaften von M'^{\oplus} und M''^{\oplus} möglich. Dazu erzeugt man diese Kationen über den π - oder σ -Weg (Zugang von der rechten Seite im Schema 2).

Das charakteristische stereochemische Kennzeichen des Erinnerungseffekts ist im Symbolismus des Schemas 2 nicht enthalten und muß gesondert erklärt werden. In allen Fällen wandert im zweiten Umlage-

[18] a) H. L. Goering u. M. F. Sloan, J. Amer. chem. Soc. 85, 1397 (1963); b) H. L. Goering u. G. Fickes, unveröffentlicht; G. Fickes, Dissertation, University of Wisconsin, 1964.

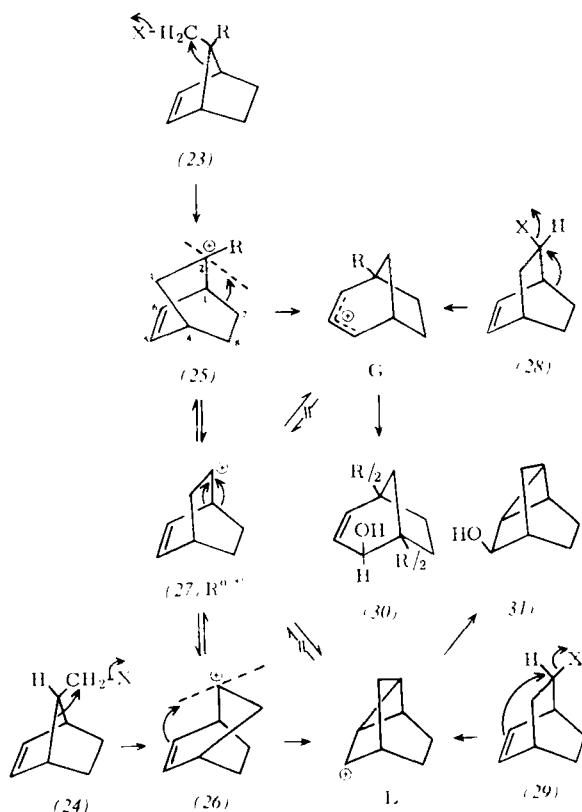
[19] a) A. A. Youssef, M. E. Baum u. H. M. Walborsky, J. Amer. chem. Soc. 81, 4709 (1959); b) ibid. 83, 988 (1961); c) H. M. Walborsky, J. Webb u. C. G. Pitt, J. org. Chemistry 28, 3214 (1963).

[20] S. Winstein u. P. Carter, J. Amer. chem. Soc. 83, 4485 (1961).

nungsschritt bevorzugt die Gruppe, die ursprünglich von der austretenden Gruppe der Ausgangsverbindung weiter entfernt war; z. B. wandert im *endo*-Norbornylmethyl-System (12) eher C-7 als C-6.

6. Fortdauer des Erinnerungseffekts in Systemen niedriger konformativer Stabilität

Würde der Erinnerungseffekt lediglich durch eine Konformationsbarriere verursacht, die die rasche Umwandlung der isomeren Kationen R'^\ominus und R''^\ominus (Schema 1) verhinderte, dann sollte der Effekt stark vermindert sein oder sogar fehlen, wenn die „Konformationen“ eines Moleküls wegen seiner Starrheit nur



sehr flachen Energieminima entsprechen. Die Kationen (25) und (26), die durch Ringerweiterung der *syn*- und *anti*-Norbornenylmethyl-Derivate (23) und (24) [21, 22] entstehen, sind hier nur deshalb in „verdrillter“ Form (twisted representation) gezeichnet, um sie vom quasi-symmetrischen Kation (27) (R^0^\ominus) zu unterscheiden.

Es liegen nur sehr wenige physikalische Daten über die Konformationen von Bicyclo[2.2.2]octenen vor. Molekülmodelle sind gegenüber Verdrillung recht beständig, und es ist daher unwahrscheinlich, daß eine große Energieschwellen die beiden Kationen voneinander

[21] J. A. Berson u. J. J. Gajewski, J. Amer. chem. Soc. 86, 5020 (1964).

[22] Siehe auch R. K. Bly u. R. S. Bly, J. org. Chemistry 31, 1577 (1966).

oder vom quasi-symmetrischen Kation (27) trennt. Trotzdem bleibt das „Erinnerungsvermögen“ erhalten.

Die Reaktionsprodukte in diesem System leiten sich von den Kationen G ($R = H$) und L ab. Unter den Reaktionsbedingungen wandeln sie sich nicht wesentlich ineinander um; sie sind somit ein ideales Paar für die Bewahrung des (25) und (26) eigenen Erinnerungsvermögens. Die Kationen G und L sind schon früher bei Solvolyseexperimenten beobachtet worden; G entsteht aus *endo*- und L aus *exo*-Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-yl-Derivaten [28] [23] bzw. (29) [24]. Wird das Kation G aus optisch aktivem (28) gebildet, dann erhält man hauptsächlich das völlig racemische Bicyclo[3.2.1]-oct-3-en-2-ol (30), und zwar durch gleich schnellen Angriff beider Positionen des symmetrischen Allylkations G [23]. Daß das produktbildende Kation der Ringerweiterung, die von (23) ausgeht, ebenfalls das Kation G ist, zeigt die Desaminierung von *syn*-[7-D]-7-Norbornenylmethylamin (23), $R = D$, $X = NH_2$, bei der man ein von G ($R = D$) abgeleitetes Produkt erhält, in dem sich genau die Hälfte des Deuteriums an jedem Brückenkopfatom befindet [30], $R = D$ [25]. Auch aus (24) über L bilden sich im wesentlichen die gleichen Produkte [21, 25] wie aus (29) [24]. Hauptprodukt ist der tricyclische Alkohol (31).

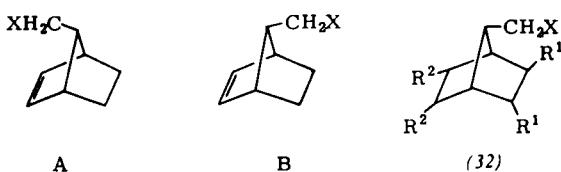
Tabelle 1 zeigt, daß in allen Fällen das Verhältnis (G/L) der von den beiden Kationen abgeleiteten Produkte größer für das *syn*- als für das *anti*-Ausgangsmaterial [(23) bzw. (24)] ist. Das Verhältnis G/L erstreckt sich über einen Bereich von ungefähr 200 (von 5:1 in der *syn*- bis 1:40 in der *anti*-Serie). Formal sind die Ergebnisse mit denen an (12) und (13) zu vergleichen. Dort konnte man sich ringerweiterte Kationen (14) bzw. (15) in Sessel- bzw. Wannenform vorstellen. Die Spezifität der anschließenden Umlagerungen wäre plausibel, wenn (25) und (26) im gezeigten Sinn „verdrillt“ wären, da die Achse des p-Orbitals (gestrichelte Linie) an C-2 dann in Richtung der (C-1)-(C-7)- σ -Bindung im Kation (25) und in Richtung der π -Bindung im Kation (26) zeigen würde. Welches Kation [(25) oder (26)] im zweiten Umlagerungsschritt selektiver reagiert, kann man schwer feststellen, da das quasi-symmetrische Kation (27) über eine eigene, wenn auch unbekannte Selektivität für die weitere Delokalisierung zu G oder L verfügt. Die beobachtete Produktverteilung z. B. beim *syn*-Ausgangsmaterial (23) entsteht also nicht nur durch die Konkurrenzreaktionen, die den Erinnerungseffekt bestimmen [die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von (25) \rightarrow G und (25) \rightarrow (27)], sondern auch durch das „natürliche“ Verhältnis, das die Verteilung des quasi-symmetrischen Kations bestimmt [die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von (27) \rightarrow G und (27) \rightarrow L].

[23] H. L. Goering u. M. F. Sloan, J. Amer. chem. Soc. 83, 1992 (1961); H. L. Goering, R. W. Greiner u. M. F. Sloan, ibid. 83, 1391 (1961); H. L. Goering u. D. L. Towns, ibid. 85, 2295 (1963).

[24] a) N. A. Le Bel u. J. E. Huber, J. Amer. chem. Soc. 85, 3193 (1963); b) siehe R. R. Fraser u. S. O'Farrell, Tetrahedron Letters 1962, 1143.

[25] J. J. Gajewski, Dissertation, University of Wisconsin, 1965.

Tabelle 1. Selektivitäten einiger Erinnerungseffekte [o].

A. Aus *syn*-7-Norbornenyl-Derivaten gebildete Kationen

X	T. (°C)	Lösungs-mittel	Zusätze (mol/l)	G/L [b, d]	Über-schüß G (%) [c, d]
ONs[p]	125	HOAc	NaOAc, 0,068	3,7	58
ONs[p]	125	HOAc	NaOAc, 0,068 + LiClO ₄ , 0,100	4,6	64
Br	125	HOAc	AgClO ₄ , 0,123 + Harnstoff, 0,14	4,5	64
ONs[p]	100	H ₂ O/ Dioxan [a]	NaOAc, 0,055	3,7	57
ONs[p]	100	H ₂ O/ Dioxan [a]	NaOAc, 0,055 + LiClO ₄ , 0,100	2,8	47
Br	100	HOAc	AgClO ₄ , 0,123 + Harnstoff, 0,14	3,1	51
Br	75	HOAc	AgClO ₄ , 0,123 + Harnstoff, 0,14	2,0	33
NH ₂	25	HOAc	NaNO ₂ , Überschüß	2,7	46

B. Aus *anti*-7-Norbornenyl-Derivaten gebildete Kationen

X	T. (°C)	Lösungs-mittel	Zusätze (mol/l)	L/G [d, e]	Über-schüß L (%) [d, f]
ONs[p]	125	HOAc	NaOAc, 0,068	3,6[g]	57
ONs[p]	125	HOAc	NaOAc, 0,069 + LiClO ₄ , 0,100	4,5[g]	64
ONs[p]	125	HOAc	NaOAc, 0,068 + LiClO ₄ , 0,250	3,5[g]	56
Br	125	HOAc	AgClO ₄ , 0,122 + Harnstoff, 0,14	14	82
Br	75	HOAc	AgClO ₄ , 0,122 + Harnstoff, 0,14	42	96
NH ₂	25	HOAc	NaNO ₂ , Überschüß	45	96

C. Aus 7-Norbornylmethyl-Derivaten (32) gebildete Kationen

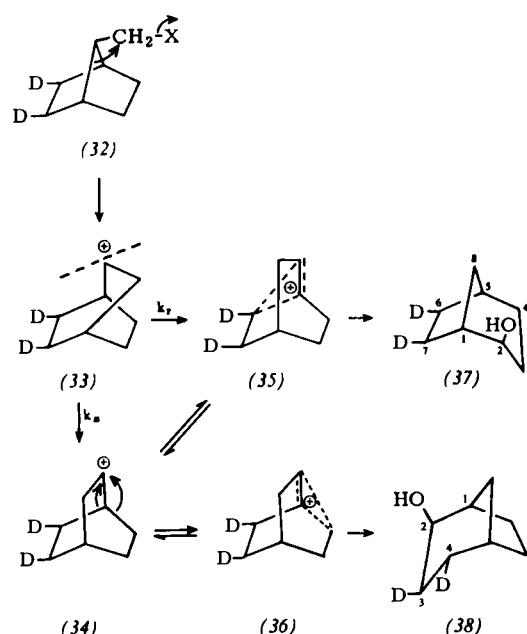
X	R ¹	R ²	T. (°C)	Lösungs-mittel	Zusätze (mol/l)	Selektivität (R ² /R ¹) [h]
OBs[q]	D	H	120	HOAc	NaOAc, 0,06	1,4, 1,4 [j, i]
OBs[q]	H	R	120	HOAc	NaOAc, 0,06	1,6 [j]
OBs[q]	H	D	120	HOAc/ PVA [k]	keine	2,0 [j]
OBs[q]	H	D	100	HCO ₂ H/ Py [l]	keine	2,5 [j]
NH ₂	D	H	25	HOAc/ H ₂ O [m]	NaNO ₂ , Überschüß	6,6 [j]
NH ₂	H	D	25	HOAc/ H ₂ O [m]	NaNO ₂ , Überschüß	5,7 [j]
NH ₂	D	H	25	HOAc	NaNO ₂ , Überschüß	1,6, 1,9 [n, j]

[a] 40 % Wasser, 60 % Dioxan (v/v); [b] Verhältnis der Produkte der G-Serie zu denen der L-Serie; [c] 100 (G-L)/(G+L); [d] Abweichungskorrektur sind berücksichtigt (siehe Text); [e] Verhältnis der Produkte der L-Serie zu denen der G-Serie; [f] 100 (L-G)/(L+G); [g] dieser Wert kann wegen der schwierigen Analyse eines L-Nebenprodukts bis zu 0,5 Einheiten zu niedrig sein; [h] Produktverhältnis abgeleitet aus der Wanderung der R²- und R¹-markierten Brücken; [i] doppelte Messungen; [j] ohne Abweichungskorrektur; der Wert ist daher ein Minimum der wahren Selektivität; [k] PVA = Polyvinylacetat, in ausreichender Konzentration zur 15-fachen Erhöhung der Viskosität; [l] 90 % Ameisensäure, 10 % Pyridin (v/v); [m] 94 % Wasser, 6 % Essigsäure (v/v); [n] doppelte Analysen für Deuterium (durch Verbrennung und Methode des fallenden Tropfens); [o] die Zahlenwerte der Teile A und B bzw. C der Tabelle stammen aus [21, 25] und von D. Donald (unveröffentlicht) bzw. aus [26] und von W. D. Libbey (unveröffentlicht); [p] Ns = p-NO₂-C₆H₄SO₂; [q] Bs = p-Br-C₆H₄SO₂.

7. Überkreuzung über ein völlig symmetrisches Kation. Ringerweiterungen von 7-Norbornylmethyl-Derivaten

Die beiden Äthylenbrücken eines 2-Bicyclo[2.2.2]octyl-Kations können voneinander durch Isotopenmarkierung unterschieden werden, die es gestattet, Erinnerungseffekte im 7-Norbornylmethyl-System (32) zu studieren. Im unsymmetrischen Kation, hier zur Erklärung als „verdrilltes“ Ion (33) gezeichnet, bleibt der Unterschied zwischen markierter und nichtmarkierter Brücke erhalten, wenn eine der Brücken nicht wesentlich langsamer wandert als sich das Molekül in das symmetrische Kation (34) umlagert.

Das „natürliche“ Verteilungsverhältnis des Kations (34) ist eins, da die folgenden Reaktionen (34) → (35) und (34) → (36) gleich schnell ablaufen müssen (von einem kleinen sekundären Isotopeneffekt abgesehen). Unter Berücksichtigung der Abweichung, die dadurch entsteht, daß sich die kationischen Vorstufen (35) und (36) [16, 18, 19] teilweise ineinander umwandeln, ist somit der Überschuß des 6,7-markierten 2-Bicyclo[3.2.1]octyl-Produkts (37) über das 3,4-markierte



Produkt (38) ein Maß für die bevorzugte Wanderung der Brücke, die im Ausgangsmaterial *anti* zur austretenden Gruppe stand, und infolgedessen auch direkt für den Erinnerungseffekt.

Umlagerungen der *anti*-markierten Verbindung (32) (X = NH₂ oder Arensulfonat) und der entsprechenden *syn*-markierten Derivate^[26] (Tabelle 1) zeigen, daß das Erinnerungsvermögen erhalten bleibt^[27a].

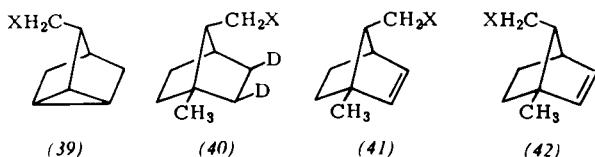
[26] a) J. A. Berson u. M. S. Poonian, J. Amer. chem. Soc. 88, 170 (1966); b) M. S. Poonian, Dissertation, University of Wisconsin, 1966.

[27a] Dies ist keine Folge eines sekundären Isotopeneffekts, da für eine *syn*- bzw. *anti*-C₂D₂H₂-Brücke und eine *syn*- bzw. *anti*-C₂H₄-Brücke praktisch gleiche Wanderungsfähigkeit beobachtet wurde [26].

Zum Beispiel führt für die Acetolyse des *p*-Brombenzolsulfonats (Brosylats) (32), das experimentelle Verhältnis von (37)/(38) = 1,4 – nach einer Korrektur für die Abweichung – zu einem Konkurrenzverhältnis k_s/k_r von 2. Das bedeutet, daß ungefähr ein Drittel der „verdrillten“ Kationen (33) durch Umlagerung abgefangen wird, während der Rest den symmetrischen Zustand erreicht [27b].

8. Die Natur der „verdrillten“ Kationen

Bis jetzt haben wir uns auf eine rein phänomenologische Beschreibung der für die Erinnerungseffekte verantwortlichen Ionen beschränkt. Aus den Ergebnissen weiterer Experimente mit den schon erwähnten Verbindungen [28, 29] sowie den Ergebnissen der Ringerweiterungen der Nortricyclymethyl- [30], [2,3-D₂]-1-Methyl-*syn*-7-norbornylmethyl- [31] und 1-Methyl-2-norbornenyl-*syn*- und *anti*-7-methyl-Systeme [32] [(39), (40), (41) bzw. (42)] schließen wir, daß die Mehrfachumlagerungen am einfachsten als schrittweise und



nicht als synchrone Vorgänge formuliert werden. Die „verdrillten“ Kationen sind daher wirkliche, metastabile Zwischenstufen, welche Minima in der Energieoberfläche der Reaktion besetzen. Diese Schlußfolgerung ergibt sich aus Versuchen über extramolekulare Absangreaktionen und über den Einfluß der Methylsubstitution auf den Erinnerungseffekt.

8.1. Afsangen der einmal umgelagerten „verdrillten“ Ionen durch äußere Nucleophile

Im Schema 2 ist ein Reaktionsweg eingezeichnet, auf dem Produkte durch nucleophile Reaktion des durch Ringerweiterung gebildeten, einmal umlagerten Kations (z. B. $R^{\prime+}$) entstehen können. Den Beweis für das Ablauen dieser Reaktion mit einer Geschwindigkeit, die mit der des zweiten Umlagerungsschritts (intramolekulares Auffangen) konkurriert, liefert die Chemie des in Sesselform vorliegenden 2-Bicyclo[3.2.1]octyl-Kations (14). Ein beträchtlicher Teil dieser Ionen entgeht zwar dem Auffangen durch äußere Nucleophile und lagert sich in das symmetrische nichtklassische

[27b] Die 33% Wirksamkeit, mit der das Erinnerungsvermögen bestehen bleibt, erhält man unter der Voraussetzung, daß die Umlagerung (33) \rightarrow (35) völlig stereospezifisch verläuft. In dem Maße, in dem (33) direkt im entgegengesetzten stereochemischen Sinn abgefangen wird [Reaktion (33) \rightarrow (36)], liefert die Berechnung zu hohe Werte für den zur Symmetrie führenden Reaktionsweg (33) \rightarrow (34).

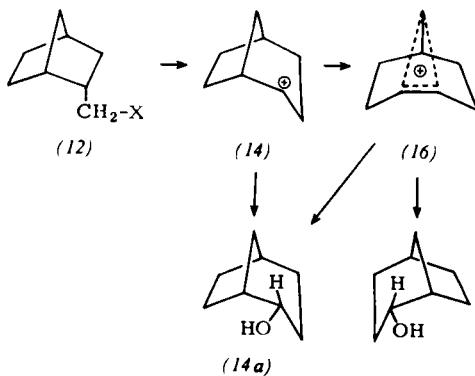
[28] *W. L. Libbey*, unveröffentlicht.

[29] *D. Donald*, unveröffentlicht.

[30] a) *J. A. Berson, R. G. Bergman, G. M. Clarke u. D. Wege, J. Amer. chem. Soc.* 90, 3236 (1968); b) *J. A. Berson, G. M. Clarke, D. Wege u. R. G. Bergman, ibid.* 90, 3238 (1968); c) *J. A. Berson, D. Wege, G. M. Clarke u. R. G. Bergman, ibid.* 90, 3240 (1968).

[31] J. Foley, unveröffentlicht.

[32] *J. M. McKenna*, unveröffentlicht.



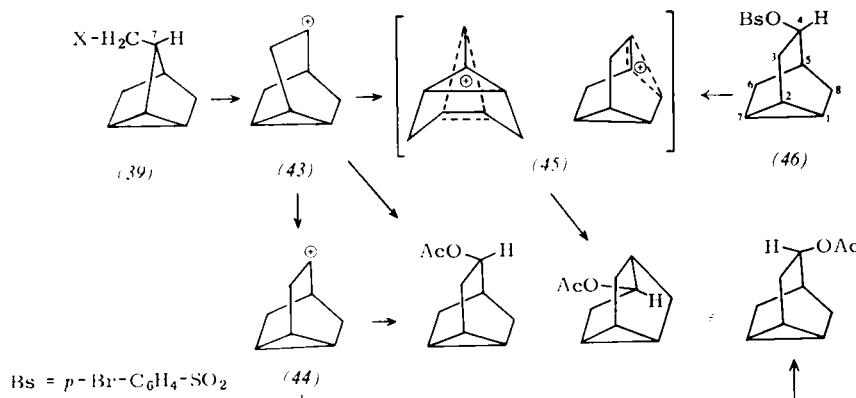
Ion (16) um, doch werden einige Kationen vor der Delokalisierung der Bindung abgefangen. Die Ringerweiterung der optisch aktiven Verbindung (12) führt deshalb zum nur teilweise - statt völlig - racemisierten *endo*-Bicyclo[3.2.1]octyl-Produkt [z.B. (14a)]^[15]. Offenbar findet die zweite Umlagerung jedoch in einigen Fällen so schnell statt, daß sie die nucleophile Abfangreaktion überholt. In den *syn*- und *anti*-7-Norbornenylmethyl-Systemen beobachtet man beispielsweise keine größere Menge an Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-yl-Produkt, wenn man statt durch die „konventionellen“ Solvolyse der *endo*-^[23] und *exo*-Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-yl-Verbindungen^[24a] (28) bzw. (29) in das System durch Ringerweiterung zu den „verdrillten“ kationischen Zwischenstufen (25) und (26) gelangt.

Im analogen gesättigten System, dem 7-Norbornyl-methyl-Derivat (32), enthält [26, 28] die Mischung der durch Ringerweiterung entstehenden 2-Bicyclo[2.2.2]- und 2-Bicyclo[3.2.1]octyl-Produkte nur wenig mehr 2-Bicyclo[2.2.2]octyl-Derivat als sich auch bei der Solvolyse über die konventionellen π - oder σ -Wege bildet [18-20].

Auch bei der Ringerweiterung der optisch aktiven Nortricyclmethil-Derivate (39) [30, 33] lässt sich die nach dem ersten Umlagerungsschritt entstehende Zwischenstufe (43) teilweise durch äußere Nucleophile abfangen.

Die Wanderung einer der beiden ungleichartigen Ringbindungen von C-7 zur Methylengruppe der Seitenkette erzeugt ein „verdrilltes“ Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octyl-Kation (43), das die optische Aktivität entweder durch Umwandlung in das symmetrische Ion (44) oder durch Delokalisierung einer Bindung verlieren kann, wodurch aus (43) das optisch inaktive nichtklassische Ion (45) (Zwischenstufe oder Übergangszustand für den zweiten Umlagerungsschritt) entsteht. Dieser zweite Schritt erfolgt leicht, wenn die Kationen durch konventionelle Solvolysen der Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octyl-Derivate (46) erzeugt werden: ausgehend von der [4D]-Verbindung (46) verteilt sich das Deuterium gleichmäßig auf die Atome C-4 und C-5 des Produkts^[30b,33b]. Das Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octyl-Produkt aus optisch aktivem Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octyl-Ausgangsmaterial (46) ist praktisch

[33] Frühere Arbeiten über dieses und verwandte Systeme sind mit den racemischen Verbindungen durchgeführt worden:
 a) *K. B. Wiberg u. G. Wenzinger, J. org. Chemistry* 30, 2278 (1965); b) *R. R. Sauers, J. A. Beisler u. H. Feilich, ibid.* 32, 569 (1967); c) *A. K. Colter u. R. C. Musso, ibid.* 30, 2462 (1965).



völlig racemisiert^[30b], während das durch Ringerweiterung erhaltene Produkt 24% seiner optischen Reinheit während der Acetolyse der Arensulfonate oder der Desaminierung behält. Aus den absoluten Konfigurationen des Nortricyclymethyl-Ausgangsmaterials^[30a] und des Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octyl-Produkts folgt^[30b], daß das verdrillte Kation (43) auf der gleichen Seite nucleophil abgefangen wird, auf der X (OSO₂—C₆H₄—Br/*p*) oder N₂⁺) aus (39) austritt.

8.2. „Verdrillte“ Kationen als wirkliche metastabile Zwischenstufen

Schema 2 zeigt das durch Ringerweiterung entstandene „verdrillte“ Kation R'·⁺ als Verzweigungsstelle im Reaktionsmechanismus: durch einen zweiten Umlagerungsschritt kann es das doppelt umgelagerte Kation M'·⁺ durch einen getrennten Vorgang das symmetrische (oder quasi-symmetrische) Ion R^{0·} werden. Entspricht R'·⁺ einem Energieminimum, dann lagert sich R'—X in M'·⁺ in zwei diskreten Schritten um, von denen der zweite mit der Symmetrieeinstellung zu R^{0·} konkurriert. Wird der zweite Schritt eingeleitet, bevor der erste beendet ist, dann ist der Übergang von R'—X in M'·⁺ eine synchrone Doppelumlagerung, die nur über einen einzigen Übergangszustand verläuft und mit den Prozessen R'—X→R^{0·} und/oder R'—X→M''·⁺ in Konkurrenz steht. Wie neuere Untersuchungen über das Verhalten unsymmetrisch substituierter Verbindungen zeigen, wird die erste der beiden Möglichkeiten stark bevorzugt.

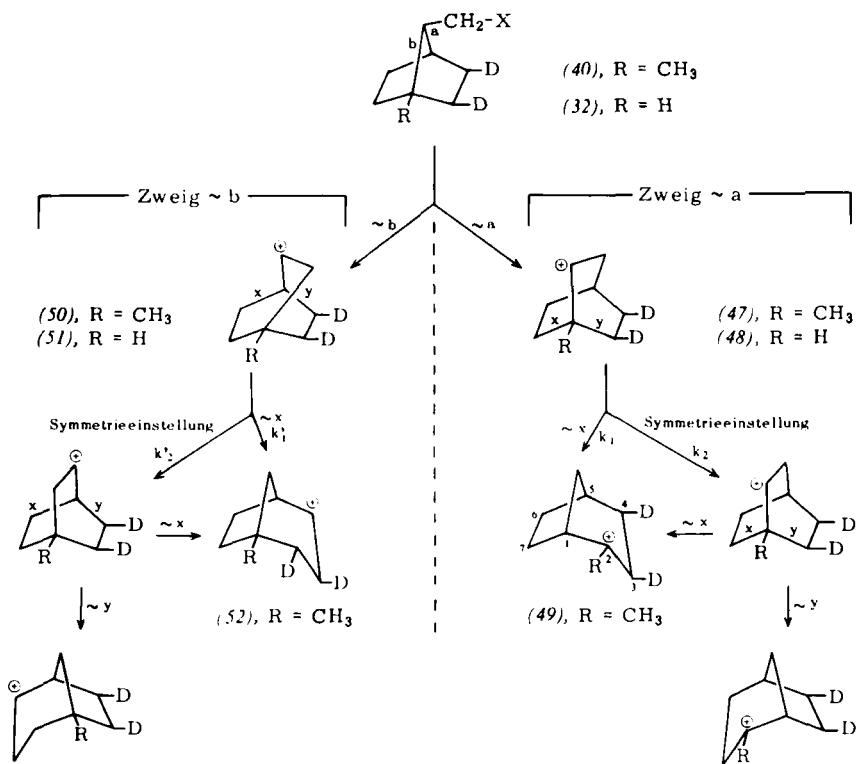
Es kann die Frage gestellt werden, ob die Energieoberfläche ein kleines Energieminimum jenseits des Übergangszustands für die Ringerweiterung haben kann, das jedoch über Energiezustände umgängen wird, die mehr als die zur Überschreitung der zweiten kleinen Energieschwelle erforderliche überschüssige Schwingungsenergie besitzen. R'·⁺ könnte dann als angeregter Schwingungszustand des symmetrischen Kations R^{0·} betrachtet werden. Derartige angeregte Gebilde brauchen aber nur selten – wenn überhaupt – bei Vorgängen in Lösung berücksichtigt zu werden. Zusammenstöße mit Lösungsmittelmolekülen werden das angeregte Kation R'·⁺ durch Energieübertragung mit einer Geschwindigkeit deaktivieren, die in der Größenordnung einer Molekülschwingung liegt. Eine mit Desaktivierung durch Stoß konkurrierende Reaktion von R'·⁺, z. B. der zweite Umlagerungsschritt R'·⁺→M'·⁺, müßte deshalb eine Aktivierungsenergie von nicht mehr als RT haben (< 1 kcal/mol selbst bei 100 °C). Die kleine zweite Energieschwelle würde dann kein Hindernis mehr bedeuten und die Reaktion hätte praktisch nur einen Übergangszustand.

9. Unsymmetrisch substituierte Systeme. Änderung des Konkurrenzverhältnisses

Bei der Ringerweiterung des *syn*-[2,3-D₂]-1-Methyl-7-norbornylmethyle-Derivats (40) bewirkt der unsymmetrisch plazierte Substituent am Brückenkopf eine Ungleichartigkeit der Bindungen a und b, die im ersten Umlagerungsschritt zur Verfügung stehen. Die Wanderung von a oder b führt zu den „verdrillten“ Kationen (47) bzw. (50). Die Verteilung des Ausgangsmaterials auf die beiden Reaktionswege ist in diesem Zusammenhang unwesentlich, solange nur ein Teil der Reaktion über beide Wege verläuft. Die mechanistisch bedeutsame Verzweigungsstelle tritt in der nächsten Stufe der Umlagerung auf. Angenommen, die „verdrillten“ Kationen sind wirkliche Zwischenstufen und ihr stereochemisches Verhalten wird durch Schema 2 wiedergegeben, dann werden intramolekulare Abfangreaktionen durch eine zweite Umlagerung (k₁ und k'₁) und die Symmetrieeinstellung durch einen anderen Vorgang (k₂ und k'₂) miteinander konkurrieren.

Obwohl über die Natur des zur Symmetrie führenden Schritts noch diskutiert wird, ist es plausibel anzunehmen, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten k₂ und k'₂ nicht durch Methylsubstitution beeinflußt werden, gleichgültig, ob bei diesem Schritt eine konformative Änderung oder irgendein extramolekularer Prozeß (siehe Abschnitt 11.) eine Rolle spielt. Andererseits sollten die Geschwindigkeiten der zweiten Umlagerung (k₁ und k'₁) sehr stark beeinflußt werden.

Im zweiten Schritt (~ x) des Reaktionsweges, der durch die Umlagerung ~ b eingeleitet wird, entsteht aus einem sekundären Kation (50) ein umgelagertes sekundäres Kation (52). Der Methylsubstituent ist weit entfernt und sollte nur eine schwache Wirkung ausüben. Daher sollte der Schritt ~ x mit einer Geschwindigkeit k'₁ verlaufen, die sich nicht sehr von der des „verdrillten“ Kations ohne Methylsubstituenten (51) unterscheidet. Im zweiten Umlagerungsschritt (~ x) des Zweiges ~ a wandelt sich das „verdrillte“ sekundäre Kation (47) in das tertiäre Kation (49) um. Die Methylgruppe ist am Ort der entstehenden positiven Ladung gebunden und stellt somit eine große kinetische Triebkraft dar. Man würde deshalb vorhersagen, daß k₁/k₂ für (47) größer sein sollte als k'₁/k'₂ für (50); d. h. die Selektivität für die stereospezifische Wanderung von x bei der Ringerweiterung



von (40) (Zweig \sim b) sollte ungefähr der für (32) gleichen, während diese Selektivität im Zweig \sim a wesentlich höher sein sollte.

Diese Vorhersagen werden durch die Acetolyse von [2,3-D₂]-*syn*-1-Methyl-7-norbornylmethyl-*p*-nitrobenzolsulfonat (40), X = OSO₂-C₆H₄-NO₂(*p*), bestätigt. Die Gesamtmengen der über Zweig \sim a und Zweig \sim b entstandenen Produkte sind ungefähr

Energieoberfläche verfügt, wie sie in Abbildung 2 dargestellt ist, in der die beiden Umlagerungsschritte zu einem Schritt vereinigt worden sind. Im Zweig \sim a, der zum tertiären doppelt umgelagerten Kation (49) oder seinem [6,7-D₂]-Isomeren führt, würden die Ausgangsverbindungen entweder den Übergangszustand ax oder den Übergangszustand ay durchlaufen. Im Zweig \sim b, der zum sekundären, doppelt umgelagerten Kation (52) oder seinem [6,7-D₂]-Isomeren führt, würden die Ausgangsverbindungen die Übergangszustände bx oder by passieren. Die Selektivitäten in jedem Zweig

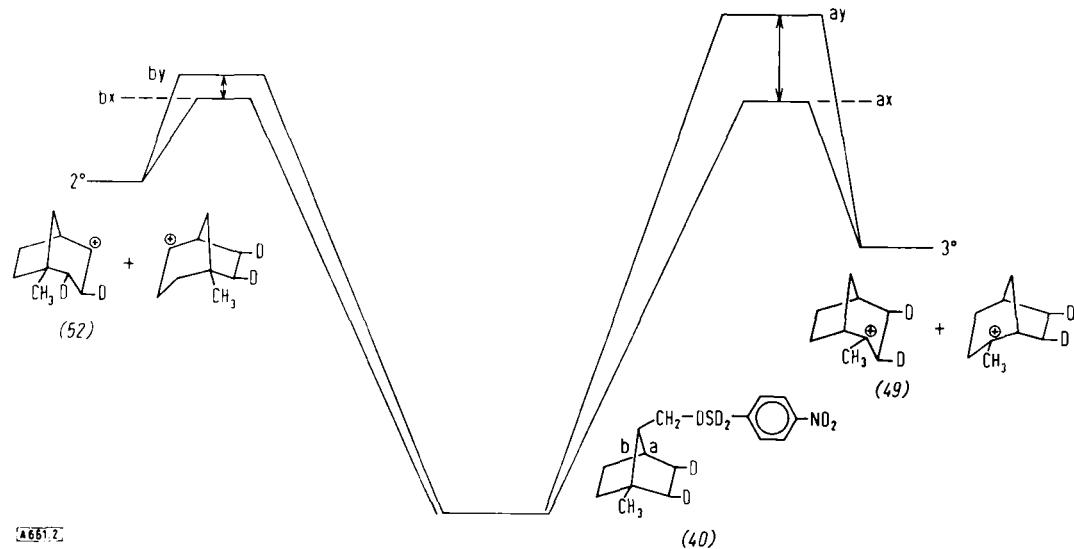


Abb. 2. Energieoberfläche für die Acetolyse von [2,3-D₂]-*syn*-1-Methyl-7-norbornylmethyl-*p*-nitrobenzolsulfonat (40) nach einem synchronen Doppelumlagerungsmechanismus.

gleich; während aber der vom Zweig \sim b abgeleitete Teil die gleiche Selektivität (k'_1/k'_2) wie die unsubstituierte Verbindung (32) zeigt [26, 34], ist die Selektivität (k_1/k_2) des von Zweig \sim a abgeleiteten Teils erheblich höher. Diese Ergebnisse sind schwer mit einem synchronen Doppelumlagerungsmechanismus zu vereinbaren, der über eine

[34] a) J. Foley, unveröffentlicht; b) ähnliche Untersuchungen werden zur Zeit an den ungesättigten 1-Methyl-*syn*- und 1-Methyl-*anti*-7-norbornenyl-Derivaten durchgeführt (J. M. McKenna,

würden durch die Unterschiede $F_{ay}-F_{ax}$ und $F_{by}-F_{bx}$ bestimmt. Um die beschriebenen experimentellen Ergebnisse zu erklären, müste man annehmen, daß der Unterschied zwischen den konkurrierenden Übergangszuständen im Zweig \sim a wesentlich größer ist als im Zweig \sim b ($F_{ay}-F_{ax} > F_{by}-F_{bx}$). Die Schwierigkeit mit dieser Erklärung besteht

unveröffentlicht); c) die Selektivität bei der zweiten Stufe der Ringerweiterung eines 1-Methyl-2-*endo*-norbornylmethyl-Derivats ist wesentlich höher als bei der unsubstituierten Verbindung (H. Junge, unveröffentlicht).

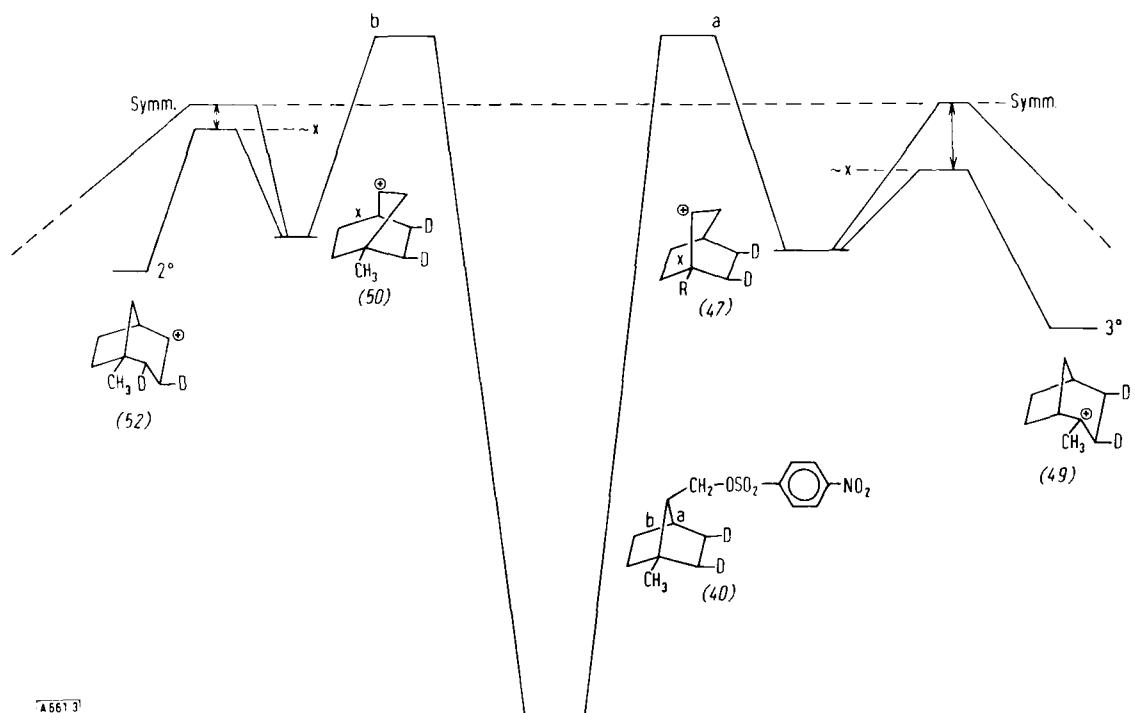


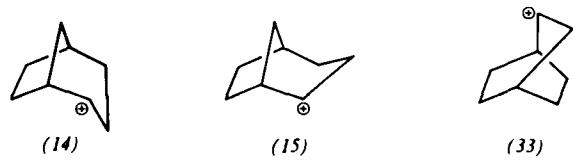
Abb. 3. Energieoberfläche für die Acetolyse von [2,3-D₂]-syn-1-Methyl-7-norbornylmethyl-p-nitrobenzolsulfonat (40) nach einem schrittweisen Mechanismus. Symm. = Symmetrieeinstellung.

darin, daß nicht einzusehen ist, warum einer der vier Übergangszustände soviel energiereicher sein sollte als die anderen. Andererseits ergibt sich aus einem schrittweisen Mechanismus (Abb. 3) eine sehr natürliche Erklärung für das beobachtete Verhalten. Nachdem die erste Energieschwelle a oder b im Ringerweiterungsschritt durchlaufen worden ist, entstehen einmal umgelagerte sekundäre Kationen [(47) bzw. (50)] als Zwischenstufen nahezu gleicher Energie. Die relativen Höhen der Energiebarrieren a und b können nicht leicht vorausgesagt werden; es wäre aber nicht überraschend, wenn sie nahezu gleich wären und wenn infolgedessen das Ausgangsmaterial ungefähr gleichmäßig zwischen den Zweigen $\sim a$ und $\sim b$ verteilt würde (was experimentell beobachtet wird). Die Hauptrolle spielt jedoch der zweite Schritt. Hier ist bei der weiteren Verteilung des einmal umgelagerten „verdrillten“ Kations die vorzugsweise Umlagerung $\sim x$ gegenüber der Symmetrieeinstellung spezifisch für den Zweig $\sim a$ zu erwarten. Die „verdrillten“ Kationen R $^{+}$ werden daher am einfachsten als wirkliche Zwischenstufen formuliert. Sie sind unsymmetrisch und können intramolekular und intermolekular abgefangen werden, bevor sich die Symmetrie einstellt. Das wichtigste noch verbleibende Problem betrifft den Ursprung der Asymmetrie der Zwischenstufen.

10. Mögliche intramolekulare Ursachen der Erinnerungseffekte

In den ersten Beispielen für den Erinnerungseffekt [Ringerweiterung der 2-Norbornylmethyl-Derivate (12) und (13)] wurde für die zuerst entstehenden Kationen (14) und (15) angenommen, daß sie Konformationsisomere von der Art der Sessel- und Wannenform des Cyclohexans sind. Obwohl es leicht ist, sich

eine Energiebarriere für die Umwandlung dieser Kationen ineinander vorzustellen, und eine Energiebarriere sehr wohl dazu beitragen kann, die 2-*endo*- und 2-*exo*-Norbornylmethyl-Systeme mechanistisch voneinander zu isolieren, ist eine Konformationsisomerie vom Cyclohexantyp keine Bedingung für das Auftreten des Erinnerungseffekts. Molekülmodelle des 2-Bicyclo[2.2.2]octyl-Kations zeigen, daß jede Barriere zwischen



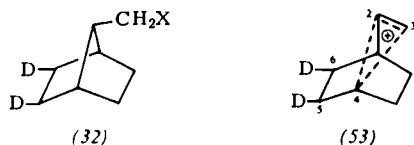
der „verdrillten“ Struktur (33) und ihrer Enantiomeren Form sehr klein sein muß. Obwohl man vielleicht nicht überrascht wäre, wenn Bicyclo[2.2.2]octan in leicht „verdrillter“ Konformation existierte – so daß die vicinalen H–H-Wechselwirkungen der symmetrischen ekliptischen Form verringert würden^[35] – würde man keine große Abweichung von der ekliptischen Form erwarten^[36f, 36g]. Die Ergebnisse von Röntgenstrukturanalyse und Ramanspektroskopie des Grundkohlenwasserstoffs und einiger Derivate sind mit der ekliptischen oder nahezu ekliptischen Struktur vereinbar^[36a–36g]. Es ist wahrscheinlich, daß jede Konformationsbarriere, die „verdrillte“ und eklipti-

[35] a) R. B. Turner, W. R. Meador u. R. E. Winkler, J. Amer. chem. Soc. 79, 4116 (1957); b) da diese Abstoßung in der (C-2) – (C-3)-Brücke des symmetrischen 2-Bicyclo[2.2.2]octyl-Kations fehlt, ist nicht gesagt, daß der Kohlenwasserstoff überhaupt ein gutes Modell ist.

[36] a) A. H. Nethercot jr. u. A. Javan, J. chem. Physics 21, 363 (1953); b) J. J. McFarlane u. I. G. Ross, J. chem. Soc. (London) 1960, 4169; c) T. Wada, E. Kishida, Y. Tomia, H. Suga, S. Seki u. I. Nitta, Bull. chem. Soc. Japan 33, 1317 (1960); d) G. S. Weiss, A. S. Parkes, E. R. Nixon u. R. E. Hughes, J. chem. Physics 41, 3759 (1964); e) M. P. Marzocchi, G. Sbrana u. G. Zerbi,

tische oder enantiomere „verdrillte“ Formen voneinander trennt, klein ist. Durch Einführung einer Doppelbindung in das Bicyclo[2.2.2]octyl-Gerüst entsteht die noch starrere Struktur des Bicyclo[2.2.2]octenyl-Kations. Wenn man dann trotzdem auf einer konformativen Erklärung des beobachteten Verhaltens beharrt, sind Erinnerungseffekte eine sehr empfindliche Nachweismöglichkeit für kleine Konformationsminima.

Eine andere intramolekulare Ursache der Asymmetrie könnte nichtklassische Bindung sein. So kann bei der Ringerweiterung der 7-Norbornylmethyl-Derivate (32) dem „verdrillten“ Kation die nichtklassische Struktur (53) zugeschrieben werden, in der die partielle Bindung von C-4 mit C-2 und C-3 die beiden Seiten des Kohlenstoffatoms C-2 ungleichartig macht. Diese Erklärung ist jedoch unbefriedigend, da sich die mesomere Brücke unter Inversion öffnen sollte, aber weder



C-6 noch C-7 in einer dafür günstigen Position angeordnet sind. Die Ursache für die beobachtete Spezifität C-6 > C-7 im zweiten Umlagerungsschritt ist daher nicht sofort zu erkennen. Eine mögliche Erklärung ergibt sich jedoch anhand eines Modells, welches zeigt, daß die Achse der (C-1)-(C-7)-Bindung nahezu in der Knotenebene des (C-2)-(C-3)- π -Systems liegt. Die (C-1)-(C-7)- σ -Elektronen können deshalb nicht mit dem π -System in Wechselwirkung treten. Die Achse der (C-1)-(C-6)-Bindung nimmt dagegen einen Winkel von etwa 60° zur π -Knotenebene ein. Die (C-1) bis (C-6)- σ -Elektronen können sich nicht von der bevorzugten Rückseite des Systems nähern; wenn aber die Bindung trotzdem wandert, dann ist die Bindungswechselwirkung der (C-1)-(C-6)- σ -Elektronen mit der Vorderseite des π -Systems die einzige mögliche. Wenn diese Interpretation richtig ist, dann ist der Erinnerungseffekt ein wesentlich empfindlicherer Test für die Existenz nichtklassischer Zwischenstufen als alle bislang benutzten Techniken.

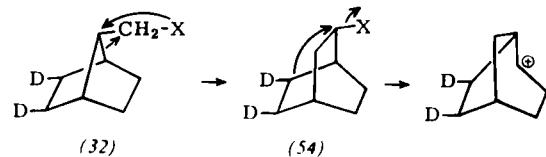
11. Mögliche extramolekulare Ursachen der Erinnerungseffekte

Da die Zwischenstufen bei den beschriebenen Umlagerungen in Lösung erzeugt werden, könnte eine zeitweilige asymmetrische Anordnung der extramolekularen Umgebung lange genug bestehen, um selbst in einem eigentlich symmetrischen Kation ein asym-

J. Amer. chem. Soc. 87, 1429 (1965); f) A. F. Cameron, G. Ferguson u. D. G. Morris, Chem. Commun. 1968, 316 haben durch Röntgenstrukturanalyse von Bicyclo[2.2.2]octyl-1-methyl-p-brombenzolsulfonat einen Diederwinkel von 3° zwischen den Bindungen (C-1)-(C-2) und (C-3)-(C-4) gefunden; die Röntgenstrukturanalyse von Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbonsäure ergab nach O. Ermer und J. D. Dunitz, Chem. Commun. 1968, 567 einen Diederwinkel von 0°.

metrisches Verhalten zu induzieren. Es sind mehrere Ursachen derartiger Effekte denkbar; die augenfälligste ist die Ionenpaar-Rückkehr.

Bei der Solvolyse von 7-Norbornylmethyl-arensulfonaten würde beispielsweise eine stereospezifische Ionenpaar-Rückkehr von (32), X = OSO₂-C₆H₄Br(*p*), zu [5,6-D₂]-Bicyclo[2.2.2]octyl-2-*exo*-brosylat (54), gefolgt von anchimer unterstützter Solvolyse von (54), qualitativ das Bild eines Erinnerungseffekts erzeugen, d.h. die bevorzugte Wanderung der *anti*-Brücke im zweiten Umlagerungsschritt.



Eine genauere Betrachtung zeigt jedoch, daß dieser Vorgang nicht für den gesamten Erinnerungseffekt verantwortlich sein kann, da dieser nicht nur bei der Solvolyse, sondern auch mit gleicher oder größerer Selektivität bei der Desaminierung z. B. von (32), X = N₃⁺, auftritt. In der Rückreaktion der Desaminierung würde molekularer Stickstoff eine Rolle spielen, der, falls er das einmal umgelagerte Kation überhaupt abfängt, dieses mit einer geringeren Wirksamkeit als *p*-Brombenzolsulfonat tun sollte.

Weiterhin kann selbst während der Solvolyse nicht die gesamte Umlagerung über das durch Ionenpaar-Rückkehr gebildete Produkt (54) verlaufen, da sich unabhängig dargestelltes (54) mit wesentlich größerer Selektivität umlagerst als (32) [26b]. Es muß daher auf dem Reaktionsweg zwischen (32) und (54) einen Mechanismus für die Symmetrieeinstellung geben, der in der Ionenpaar-Formulierung am einfachsten einer Trennung der Ionen in unabhängig solvatisierte Spezies zugeschrieben werden könnte. Diese Trennung sollte stark vom Lösungsmittel beeinflußt werden, wie das bei anderen Reaktionen beobachtet worden ist, bei denen Ionenpaare und solvatisierte Ionen auftreten. Beispielsweise wird die Ionenpaar-Rückkehr, die während der Solvolyse von 3-*p*-Anisyl-2-butyl-Derivaten in Essigsäure deutlich ausgeprägt ist, in dem die Ionen besser solvatisierenden Lösungsmittel Ameisensäure [37] fast völlig unterbunden. Würden die an (32) beobachteten Erinnerungseffekte durch Ionenpaar-Rückkehr verursacht, sollten sie durch einen ähnlichen Wechsel des Lösungsmittels stark verringert werden; sie verhalten sich aber anders. Besonders eindrucksvoll benehmen sich die *syn*-7-Norbornenylmethyl-Derivate (23) (Tabelle 1). Obwohl hier ein kleiner Temperatureffekt vorzuliegen scheint, bleibt die Selektivität über einen großen Bereich von Lösungsmitteln, austretenden Gruppen und elektrophilen Katalysatoren nahezu unverändert [21, 25, 38].

Diese Ergebnisse sprechen auch gegen eine Variante der Ionenpaar-Rückkehr-Hypothese, in der das Gegenion, statt das Kation durch Bildung einer kovalenten Bindung abzufangen, lediglich in der Nähe des Kations – jedoch hauptsächlich auf einer Seite – verbleibt.

Von einem rein elektrostatischen Standpunkt ausgehend kann man eine allgemeinere Hypothese über die Ursache der Erinnerungseffekte entwickeln. Die positive Ladung eines Carboniumions steht in Wechselwirkung mit allen anderen Ionenladungen der Lösung, so daß sich eine Gleichgewichtsverteilung der umgebenden Ionen einstellt. Für einen aus zwei einwertigen Ionen bestehenden Elektrolyten beträgt in wässriger Lösung bei 25 °C und einer Konzentration

[37] S. Winstein u. G. C. Robinson, J. Amer. chem. Soc. 80, 169 (1958).

[38] D. Donald, unveröffentlicht.

von 0,05 mol/l der mittlere Radius dieser Ionenhülle um ein gegebenes Ion ungefähr 13 Å [39].

Eine Wagner-Meerwein-Umlagerung des Carboniumions würde die Zentralladung um ungefähr 1,5 Å verschieben. Wenn diese Umlagerung schnell verläuft relativ zur Geschwindigkeit, mit der sich die Ionenhülle der neuen Lage der positiven Ladung anpaßt, dann herrscht während einer endlichen Zeitspanne ein Nichtgleichgewichtszustand vor. Selbst ein durch Umlagerung entstandenes symmetrisches Ion (z. B. das 2-Bicyclo[2.2.2]octyl-Kation) würde zeitweilig von einer asymmetrischen Ionenhülle umgeben sein und könnte sich im Prinzip asymmetrisch verhalten.

Wie schnell muß der charakteristische zweite Umlagerungsschritt verlaufen, damit er mit der Relaxation der Ionenhülle zur normalen, symmetrischen Anordnung konkurrieren kann? Die Relaxationszeit τ eines Modellektrolyten, Tetraäthylammonium-acetat, läßt sich für wäßrige Lösungen zu ungefähr $(10^{-10}/c)$ sec berechnen [39], wobei c die Konzentration der Ionen (in mol/l) ist. Für eine Konzentration von 0,05 mol/l beträgt $\tau \approx 2 \cdot 10^{-9}$ sec.

Der zweite Umlagerungsschritt müßte daher außerordentlich schnell sein, d. h. mit einer Geschwindigkeit verlaufen, die nur einige tausendmal geringer ist als die einer Molekülschwingung. Da über die absoluten Geschwindigkeiten solcher Umlagerungen wenig bekannt ist, gibt es a priori keinen strengen Maßstab, mit dem man den Wert der Hypothese überprüfen könnte. Glücklicherweise kann man das Problem jedoch experimentell untersuchen, da die Relaxationszeit und daher der Erinnerungseffekt mit steigender Gesamtionenkonzentration abnehmen sollte. Die experimentellen Ergebnisse [38] für die Solvolyse der 7-Norbornenylmethyl-Derivate zeigen, daß die Selektivitäten unverändert bleiben, wenn die Ionenkonzentration um das dreifache erhöht wird. Daher entsteht der Erinnerungseffekt in diesem System – und infolgedessen auch in den anderen Verbindungen – nicht durch eine asymmetrische Ionenhülle. Obwohl diese zeitweilig um das neugebildete Kation bestehen kann, bricht sie entweder wesentlich schneller zusammen als die zweite Umlagerung ablaufen kann oder ihr Beitrag zum asymmetrischen Verhalten ist vernachlässigbar klein.

Ein oberflächlich recht ähnliches, aber leichter zu verteidigendes Argument erhält man, wenn man die Details der Solvatationshülle des neu entstandenen Kations betrachtet. Über die Relaxationsgeschwindigkeiten von Lösungsmittelstrukturen ist wenig bekannt, aber es ist wahrscheinlich, daß bei der Neuordnung in hydroxygruppenhaltigen Lösungsmitteln die Wiederaufpassung von durch Wasserstoffbrücken zusammengehaltenen Aggregaten oder Vernetzungen in unmittelbarer Nähe des Kations eine Rolle spielen muß. Diese Vorgänge sollten von der makroskopischen Viskosität nicht sehr stark beeinflußt werden, da eine Diffusion über größere Entfernung keinen wesentlichen Beitrag dazu liefert. Die Versuchsergebnisse sind mit dieser

[39] H. S. Harned u. B. B. Owen: *Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*. Reinhold Publishing Company, Inc., New York.

Vorstellung zumindest konsistent. Der Erinnerungseffekt (die Selektivität) für die Solvolyse von 7-Norbornenylmethyl-arensulfonaten wird kaum durch die 15-fache Änderung der makroskopischen Viskosität beeinflußt, die auftritt, wenn statt Essigsäure eine Mischung von Essigsäure und Polyvinylacetat als Lösungsmittel verwendet wird [26b].

Eine Abschätzung einer plausiblen oberen Grenze für die Geschwindigkeit der Neuordnung des Lösungsmittels erlauben Untersuchungen über die Dissoziation von ϵ -Aminocaprolactam-Dimeren, die mit einer Geschwindigkeit zwischen 10^9 und 10^{10} sec $^{-1}$ in verschiedenen Lösungsmitteln verläuft [40, 41]. Da die Neuordnung der Lösungsmittelcluster im Fall der Erinnerungseffekte einige solcher elementaren Reaktionsschritte erfordert würde, sollte die Geschwindigkeit beträchtlich unter dieser Grenze liegen.

12. Schlußbetrachtung

Obwohl es plausibel ist, einige der Erinnerungseffekte durch das Auftreten konformationsisomerer Kationen zu erklären, verbleiben zahlreiche Fälle, bei denen die Energieschwellen zwischen „verdrillten“ und symmetrischen Formen so niedrig sind, daß nichtklassische und extramolekulare Ursachen der beobachteten Effekte berücksichtigt werden müssen.

Die Systeme, in denen Erinnerungseffekte beobachtet werden, eignen sich außerordentlich gut zum Nachweis der Existenz von Subspezies. Die Beschreibung der Natur dieser Zwischenstufen ist ein Hauptproblem der Carboniumionen-Chemie. Wir hoffen, daß die hier wiedergegebenen Beobachtungen zum vertieften Studium der mikroskopischen Struktur von Lösungen anregen werden und daß es dadurch möglich wird, die extramolekularen Erinnerungseffekte zu verstehen.

Die physikalischen Phänomene, auf denen die Erinnerungseffekte beruhen, treten wahrscheinlich immer auf, wenn Carboniumionen in Lösung gebildet werden. Ganz allgemein kann man deshalb folgern, daß eine Beschreibung der „Struktur“ eines Carboniumions in einem solvolytischen Medium unvollständig ist, wenn nicht auch mitgeteilt wird, wie das Ion erzeugt wurde.

Teile dieser Arbeit wurden vom National Institute of Arthritis and Metabolic Diseases (Grant AM 07505), vom Petroleum Research Fund, von der Wisconsin Alumni Research Foundation und der National Science Foundation unterstützt, denen wir danken möchten. Die gesamten experimentellen Ergebnisse und viele der theoretischen Vorstellungen sind von der engagierten und begeisterten Gruppe von Mitarbeitern beigesteuert worden, deren Namen in den Literaturzitaten aufgeführt sind. Die Zusammenarbeit mit diesen Mitarbeitern war sowohl Ansporn als auch Belohnung.

Einigegangen am 11. Dezember 1967 [A 661]
Übersetzt von Dr. H. Hopf, Marburg

[40] K. Bergman, M. Eigen u. L. De Maeyer, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 67, 819 (1963).

[41] M. Eigen, *Discuss. Faraday Soc.* 39, 130 (1965).