

Das Norbornyl-Kation: Prototyp eines 1,3-verbrückten Carbokations

Von Cyril A. Grob*

Die viel diskutierte Frage, ob 2-Norbornyl-Kationen intramolekular verbrückt oder unverbrückt, d. h. „nicht-klassisch“ oder „klassisch“ sind, kann in dieser Form nicht mehr gestellt werden; es bestehen vielmehr fließende Übergänge zwischen diesen Grenzfällen, wie die Untersuchung der Solvolyse 6-substituierter 2-Norbornyl-sulfonate gezeigt hat. Norbornyl- und andere bicyclische Carbokationen, bei denen der Angriff nucleophiler Lösungsmittel gehindert ist, können durch Verbrückung zwischen dem kationischen Zentrum und einem gesättigten Kohlenstoffatom in β -Stellung stabilisiert werden. Das Ausmaß hängt von der (damit verbundenen) Verbrückungsspannung ab.

1. Einleitung

Die Beantwortung der Frage nach der Struktur des 2-Norbornyl-Kations hat in den letzten dreißig Jahren zahlreiche Chemiker beschäftigt, ohne allerdings zu einem Konsens zu führen^[*]. Es scheint vielmehr eine Patt-Situation eingetreten zu sein, denn statt nach neuen Lösungen zu suchen, werden immer wieder die gleichen Meinungen vertreten. Dies ist um so bedauerlicher, als es nicht nur um einen Sonderfall, sondern um die Struktur von Carbokationen im allgemeinen, also um wichtige Zwischenstufen organischer und bioorganischer Prozesse geht.

Im folgenden werden die Ergebnisse von Experimenten beschrieben, welche die bisher diskutierten Hypothesen zum Teil bestätigen, zugleich aber neue Perspektiven eröffnen. Zum besseren Verständnis des Problems werden die wichtigsten Standpunkte zunächst zusammengefaßt.

[*] Prof. Dr. C. A. Grob
Institut für Organische Chemie der Universität
St.-Johanns-Ring 19, CH-4056 Basel (Schweiz)

[**] Vgl. die ausführliche Monographie von H. C. Brown und P. von R. Schleyer [1] sowie die Übersichten von G. D. Sargent [2a], G. A. Olah [2b] und W. Kirmse [2c].

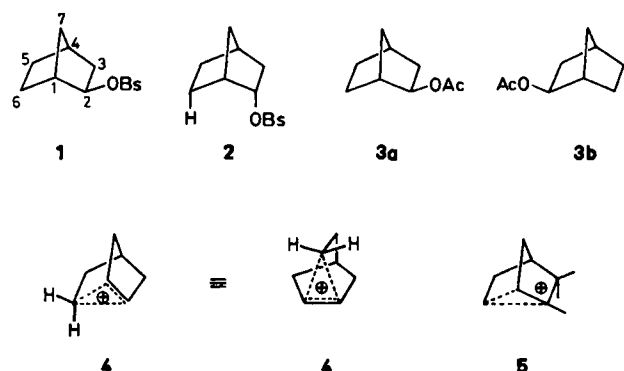
2. Das Problem

Vor 30 Jahren berichteten Winstein und Trifan^[3] erstmals ausführlich über die überraschenden Resultate ihrer Untersuchung der Reaktion von optisch aktivem 2-*exo*- und 2-*endo*-Norbornyl-*p*-brombenzolsulfonat, d. h. der „Brosylate“ 1 bzw. 2 in Essigsäure. Bei diesen „Acetolysen“ reagierte das *exo*-Brosylat 1 über 350mal rascher als das *endo*-Brosylat 2. Da aus beiden Epimeren nahezu ausschließlich das 2-*exo*-Acetat 3 entstand, hatte offensichtlich das *exo*-Brosylat 1 unter Retention, das *endo*-Brosylat 2 unter Inversion der Konfiguration an C2 reagiert. Während aber das Acetat aus 1 vollständig racemisiert war, somit aus gleichen Teilen der Enantiomere 3a und 3b bestand, wies das Acetat aus 2 noch eine deutliche optische Aktivität auf.

Winstein schrieb die höhere Reaktionsgeschwindigkeit des *exo*-Brosylats 1 und die alleinige Bildung des racemischen *exo*-Acetats 3 derselben Ursache zu, nämlich der anchimeren Unterstützung der Ionisation durch die Bindung C1—C6^[4] unter Bildung des symmetrisch verbrückten Kat-

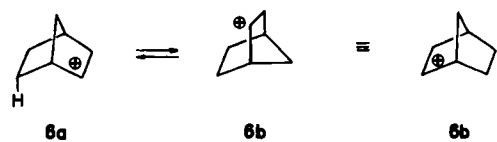
[*] Der Begriff „Anchimerie“ beschreibt normalerweise die Beteiligung eines benachbarten nucleophilen Substituenten, wie R₂N, HO, COO⁻, RS oder einer π -Bindung am Ionisationsschritt. In diesem Fall wird der Begriff auf die Beteiligung einer CC-Einfachbindung, also auf eine σ -Beteiligung ausgedehnt.

ions 4. Wegen der Partialbindungen (gestrichelt) zwischen C6 und C1 sowie C6 und C2 sollte Essigsäure oder ein anderes nucleophiles Lösungsmittel nur auf der „freieren“ *exo*-Seite des Kations 4 angreifen können. Weil zudem C1,



C2 und C6 durch nur zwei Elektronen zusammengehalten werden (Dreizentren-Zweielektronen-Bindung), C6 somit die ungewöhnliche Koordinationszahl fünf aufweist, wurden solche Kationen nach einem Vorschlag von Roberts^[4] als „nicht-klassisch“ bezeichnet. Im Gegensatz zu diesen können „klassische“ Carbenium-Ionen wie 6 mit gewöhnlichen Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen dargestellt werden. Winsteins Formulierung des Kations 4 war nicht neu, da Wilson et al.^[5] schon zehn Jahre früher eine ähnliche „nicht-klassische“ Struktur 5 für die Zwischenstufe der Camphenhydrochlorid-Isobornylchlorid-Umlagerung vorgeschlagen hatten.

Im 2-*endo*-Brosylat 2 wird die stereoelektronische Voraussetzung für eine wirksame Beteiligung der Bindung C1—C6 nicht erfüllt, weil sie nicht antiperiplanar zur Bindung C2—OBs angeordnet ist. Nach Winstein reagiert 2 daher mit normaler Geschwindigkeit zum „klassischen“ Carbenium-Ion 6a. Da aber ebenfalls weitgehend racemisches *exo*-Acetat 3 gebildet wird, nahm er an, daß sich 6a nachträglich in das verbrückte Kation 4 umwandelt.

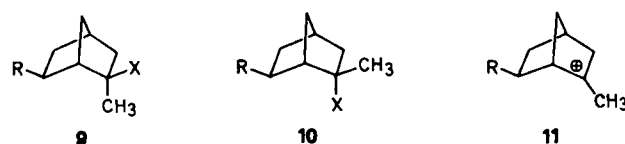


Seither haben Brown und andere^[1] gezeigt, daß viele Reagentien bevorzugt die *exo*-Seite des Norbornangerüsts angreifen, so daß die Postulierung eines verbrückten Kations 4 zur Erklärung der Bildung des *exo*-Acetats 3 aus 1 und 2 nicht mehr so zwingend erscheint. Stellt sich über eine „entartete“^[*] Wagner-Meerwein-Umlagerung ein Gleichgewicht zwischen dem verbrückten Kation 6a und seinem Enantiomer 6b ein, bevor 6a durch das Lösungsmittel abgefangen wird, so muß ebenfalls racemisches Produkt entstehen. Die ca. 350fach geringere Reaktionsgeschwindigkeit des *endo*-Brosylats 2 führte Brown auf die

Behinderung der Abspaltung der OBs-Gruppe durch das *endo*-Wasserstoffatom an C6 in der U-förmigen Teilstruktur von 2 zurück. Im übrigen nahm er an, daß die Carbenium-Ionen 6a und 6b durch induktive und hyperkonjugative Einflüsse, welche keine wesentliche Änderung der Molekülgeometrie bedingen, stabilisiert werden^[1]. Seither beherrscht die Frage „klassisch oder nicht-klassisch“ die Auseinandersetzung über die Natur des 2-Norbornyl-Kations.



Den großen Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten der *exo*- und *endo*-Brosylate 1 bzw. 2 erklärten später Jensen et al.^[6a] und Traylor et al.^[6b] damit, daß Hyperkonjugation der zur Bindung C2—OBs antiperiplanaren Bindung C1—C6 nur im Übergangszustand 7 des *exo*-Brosylats 1 möglich ist. Dadurch sollte ein Teil der positiven Ladung ohne zusätzliche Spannung auf C6 übertragen werden können. Da aber das aus 1 entstehende Kation 8 dieselbe Geometrie hat wie das unverbrückte Kation 6, muß die Bildung von racemischem Acetat 3 ebenfalls durch eine rasche und reversible Umlagerung erklärt werden. Das *endo*-Brosylat 2 hingegen sollte wesentlich langsamer reagieren, weil die Bindungen C1—C7 und der C2—OBs nur angenähert antiperiplanar sind, was die Delokalisierung der positiven Ladung erschwert.



Für und gegen diese Hypothesen sind viele Argumente vorgebracht worden^[1]; bisher scheint indessen Einigkeit zu bestehen, daß tertiäre 2-Norbornyl-Derivate wie 9 und 10 (R=H, X=*p*-Nitrobenzoyloxy) über „klassische“ Carbenium-Ionen 11 reagieren und daß die ebenfalls hohen Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeiten der *exo*- und *endo*-Derivate durch sterische Behinderung der Abspaltung des 2-*endo*-Nucleofugs X verursacht werden^[1]. Aber auch hier sind Zweifel angebracht, wie noch gezeigt werden wird (Abschnitt 4). Die Frage lautet daher nach wie vor: Worauf sind die hohen Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeiten der *exo*- und *endo*-Derivate zurückzuführen, und wie sind die Zwischenstufen zu formulieren, d. h. entsprechen die unsymmetrischen Kationen 6a und 6b Energieminima auf der Energiehyperfläche und das symmetrisch verbrückte Kation 4 dem Übergangszustand der Umlagerung, oder entspricht 4 einem einzigen, tiefer liegenden Minimum (vgl. die ausgezogenen Kurven in Fig. 1), wie die Anhänger „nicht-klassischer“ Carbokationen annehmen?

Zwischen diesen Extremen sind kontinuierliche Übergänge zu teilweise verbrückten, d. h. unsymmetrischen Kationen denkbar, die kürzlich auch von Olah und Schleyer et al.^[7] vorgeschlagen wurde.

Die Höhe der Barriere sollte durch Substituenten beeinflusst werden, doch sind bisher nur 1-substituierte^[8] und

[*] Vgl. die Monographie [1].

[**] Bei einer „entarteten“ Umlagerung entsteht die gleiche Struktur; Umlagerungen dieses Typs sind nur schwer nachzuweisen.

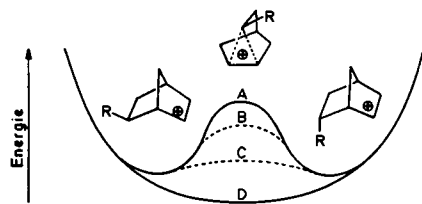
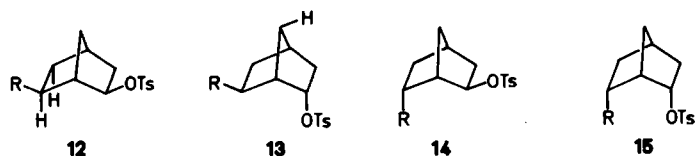


Fig. 1. Solvolyse 6-substituierter 2-Norbornyl-sulfonate. Ausschnitt aus der Auftragung der potentiellen Energie gegen die Reaktionskoordinate. Ausgezogene Kurven, A: Kurve mit zwei Energieminima, die „klassischen“ Norbornyl-Kationen 6 entsprechen; D: Energieminimum des hypothetischen „nicht-klassischen“ Kations 4. Gestrichelte Kurven B und C: Infolge intramolekularer 1,3-Verbrückung erniedrigte Energiebarrieren zwischen den beiden Energieminima, die den klassischen Norbornyl-Kationen 6 entsprechen.

einzelne 5-substituierte 2-Norbornan-Derivate studiert worden^[9].



Die Untersuchung des Einflusses von Substituenten an C6 auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Produkte von 2-Norbornyl-*p*-toluolsulfonaten (Tosylaten) erschien uns ergiebiger. In Frage kamen alle stereoisomeren Varianten 12, 13, 14 und 15 sowie die tertiären 2,4-Dinitrophenylether 9 und 10 ($X = 2,4-(NO_2)_2C_6H_3O$)^[1]. Es sollte geklärt werden, ob die Substituenten polare, sterische oder stereoelektronische Effekte – eventuell auch eine Kombination derselben – ausüben.

3. Besonderheiten von Norbornan-Derivaten

Zum Verständnis der Reaktivität von 2-Norbornyl-sulfonaten ist es erforderlich, die besonderen Merkmale des Ringerüsts zu kennen. Dieses ist wegen der erzwungenen Bootkonformation des Sechsrings und des auf 94° verkleinerten Winkels C1—C7—C4^[12] gespannt (Spannungsenergie ca. 17 kcal/mol^[13]). Ferner sind Angriffe an C2, die von der Rückseite erfolgen, sowohl von der *endo*- als auch von der *exo*-Seite durch die Wasserstoffatome *endo*-5H und *endo*-6H bzw. durch *syn*-7H sterisch gehindert (vgl. 12 bzw. 13, R=H). Daher reagieren diese Verbindungen selbst mit starken Nucleophilen wie KOH oder C_6H_5SNa ^[14] und erst recht mit den schwächer nucleophilen Lösungsmitteln^[15] nicht nach dem bimolekularen Substitutionsmechanismus (S_N2) bzw. einem k_c -Prozeß^[16], sondern nach dem unimolekularen Mechanismus (S_N1) bzw. einem k_c -Prozeß.

Da die positive Ladung des intermediär gebildeten Kations nicht direkt auf das Lösungsmittel übertragen werden kann, muß sie innerhalb des Moleküls durch Induktion,

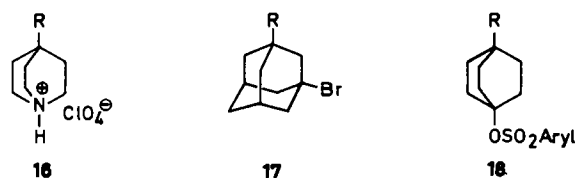
Hyperkonjugation oder Fragmentierung delokalisiert werden^[1]. Eine weitere Folge sind die bei sekundären Norbornan-Derivaten häufigen entarteten Umlagerungen und Hydridverschiebungen^[17].

4. Polare oder sterische Substituenteneffekte bei sekundären Tosylaten

Bei unseren Untersuchungen von Substituenteneinflüssen auf Solvolysereaktionen gesättigter Verbindungen hat sich der induktive (I-)Effekt als dominant erwiesen^[18]. Als Maß für die Stärke des I-Effektes dienten die Unterschiede der pK_a -Werte von Chinuclidinium-perchlorat 16 (R=H) und von dessen 4-substituierten Derivaten, in denen nur induktive oder elektrostatische Effekte wirksam sind. Mit der Gleichung

$$pK_a^I - pK_a^H = \rho \cdot \sigma_I^I \quad (**)$$

wurden induktive Substituentenkonstanten σ_I^I abgeleitet, wobei die Reaktionskonstante ρ gleich eins gesetzt wurde^[19].



Nach der Hammett-Taft-Beziehung

$$\lg(k/k_0) = \rho \cdot \sigma_I^I$$

müssen die logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten $\lg k$ einer Serie von verschieden substituierten Verbindungen linear mit den entsprechenden σ_I^I -Werten korrelieren, falls die Reaktionsgeschwindigkeit – wie die pK_a -Werte der entsprechenden Chinuclidin-Derivate 16 – nur vom I-Effekt des Substituenten beeinflusst wird. Zudem gibt die Reaktionskonstante ρ das Ausmaß der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Substituenten wieder. Beispielsweise korrelieren die $\lg k$ -Werte der ungespannten 1-substituierten 3-Bromadamantane 17^[18b] und der 4-substituierten Bicyclo[2.2.2]octyl-sulfonate 18^[18d] sehr gut mit den σ_I^I -Werten, falls R ein neutraler oder –I-Substituent (H, Alkyl, Halogen, $COOCH_3$ oder NO_2) ist. Diese Substituenten beeinflussen somit die Ionisation über ihren I-Effekt.

Dies trifft auch für die Norbornyl-tosylate 12 und 13 zu, wie Figur 2 zeigt. Während aber die Reaktionskonstante ρ für die *endo*-Tosylate 13 – 0.86 beträgt, ist sie für die *exo*-Tosylate 12 mit –2.0 mehr als doppelt so groß. Der I-Effekt wird somit in der W-Konformation wie in 12 wesentlich stärker übertragen als in der Sichel-Konformation wie

[*] Die wichtigsten Ergebnisse sind in Kurzmitteilungen beschrieben worden [10]; zur Herstellung einiger der Modellverbindungen vgl. [11].

[**] Mit k_c und k_n werden solche Prozesse bezeichnet, bei denen sich das Lösungsmittel nucleophil bzw. nicht nucleophil (mit fließenden Übergängen) beteiligt [16].

[*] Wie kürzlich bemerkt [14], sind k_c -Prozesse bei bi- und tricyclischen Verbindungen zu erwarten, in denen die nucleofuge Gruppe einem oder zwei Brückenkopfatom benachbart ist.

[**] Das Symbol σ_I^I weist darauf hin, daß Chinuclidin-Derivate (quinuclidenes) als Modelle dienen.

in 13^[1]. Zudem zeigt die gute Korrelation der $\lg k$ -Werte der Solvolysen von 12 und 13 mit den induktiven Substituentenkonstanten σ_I , daß in diesen Fällen die Postulierung eines zusätzlichen Effektes wie CC-Hyperkonjugation (vgl. Abschnitt 2) unnötig ist. Der Einfluß des I-Effektes hängt indessen nicht allein von der Konformation der übertragenden Kette ab, da die Bromadamantan-Derivate 17, die die gleiche W-Konformation haben wie die Norbornyl-tosylate 12, eine Reaktionskonstante ρ von nur -1.14 aufweisen. Wie in Abschnitt 6 gezeigt wird, spielt auch die Polarisierbarkeit der Kette eine Rolle.

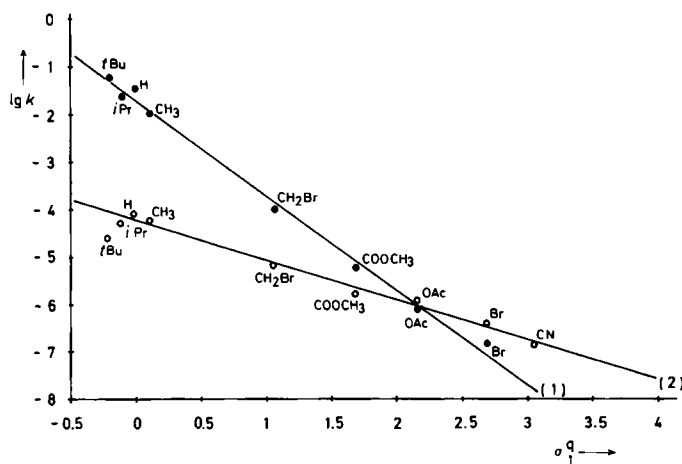


Fig. 2. Beziehung zwischen $\lg k$ der Solvolyse 6-*exo*-substituierter 2-*exo*- (Kurve 1) und 2-*endo*-Norbornyl-tosylate (Kurve 2) 12 bzw. 13 einerseits und den induktiven Substituentenkonstanten σ_I andererseits (80proz. Ethanol, 70°C).

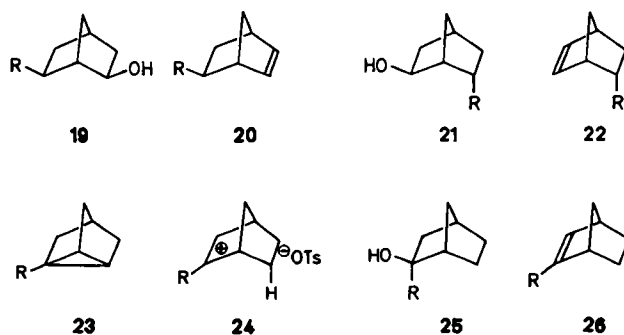
Die unterschiedliche Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit von 12 und 13 durch 6-*exo*-Substituenten hat zur Folge, daß das Verhältnis k_{12}/k_{13} der epimeren Tosylate von 2388 für $R = t$ -Butyl auf 0.37 für $R = \text{Br}$ reduziert wird (Tabelle 1). Da aber die 6-*exo*-Substituenten die räumliche Umgebung der 2-*endo*-OTs-Gruppe in 13 nicht wesentlich verändern, kann die von Brown postulierte sterische Hinderung der Ionisation nicht die Ursache des hohen Verhältnisses k_{12}/k_{13} der unsubstituierten Tosylate 12 und 13 ($R = \text{H}$) sein.

Dies wird durch den Vergleich der Tosylate 14 und 15 ($R = \text{H}$) mit den 6-*endo*-Alkyl-Derivaten ($R = \text{Methyl}$ oder t -Butyl) bestätigt. So setzt die Methylgruppe in 14 ($R = \text{CH}_3$) die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 6.4 herab, vermutlich durch Hinderung der Solvation. Im *endo*-Tosylat 15 ($R = \text{CH}_3$) verringert die Methylgruppe die Reaktionsgeschwindigkeit nahezu um den gleichen Betrag (um den Faktor 7), obwohl aufgrund der Hypothese Browns eine sehr starke Hinderung der Ionisation zu erwarten wäre. Ähnliches gilt für die sehr voluminöse *tert*-Butylgruppe: die Reaktionsgeschwindigkeit der Tosylate 14 und 15 ($R = t\text{-Bu}$) ist gegenüber der der unsubstituierten Tosylate nur um 1.1 bzw. 4 herabgesetzt. Hohe $k_{2\text{-exo}}/k_{2\text{-endo}}$ -Verhältnisse müssen daher eine andere Ursache haben. Zunächst sollen aber die Produkte der Hydrolyse der Tosylate 12 und 13 in 70proz. wäbrigem Dioxan erwähnt werden.

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten der Solvolyse einiger 6-*exo*-substituierter 2-*exo*- und 2-*endo*-Norbornyl-*p*-toluolsulfonate 12 bzw. 13 in 80proz. (Vol.-%) Ethanol bei 70.0°C und k_{12}/k_{13} [10b].

R	$k_{12} [\text{s}^{-1}]$	$k_{13} [\text{s}^{-1}]$	k_{12}/k_{13}
(CH_3) ₃ C	$6.09 \cdot 10^{-2}$	$2.55 \cdot 10^{-5}$	2388
COO^\ominus	$7.04 \cdot 10^{-2}$	$1.16 \cdot 10^{-4}$	607
(CH_3) ₂ CH	$2.46 \cdot 10^{-2}$	$5.30 \cdot 10^{-5}$	464
H	$3.58 \cdot 10^{-2}$	$8.42 \cdot 10^{-5}$	425
CH_2NH_2	$8.84 \cdot 10^{-3}$	$3.75 \cdot 10^{-5}$	236
CH_3	$1.09 \cdot 10^{-2}$	$6.02 \cdot 10^{-5}$	181
CH_2OH	$5.97 \cdot 10^{-3}$	$4.39 \cdot 10^{-5}$	136
CH_2Br	$1.06 \cdot 10^{-4}$	$6.75 \cdot 10^{-6}$	16
CONH_2	$7.56 \cdot 10^{-5}$	$7.12 \cdot 10^{-6}$	11
OH	$6.05 \cdot 10^{-4}$	$1.00 \cdot 10^{-4}$	6.0
COOCH_3	$6.33 \cdot 10^{-6}$	$1.73 \cdot 10^{-6}$	3.7
CN	$1.23 \cdot 10^{-7}$	$1.40 \cdot 10^{-7}$	0.88
OCOCH_3	$8.14 \cdot 10^{-7}$	$1.21 \cdot 10^{-6}$	0.67
F	$7.21 \cdot 10^{-7}$	$1.53 \cdot 10^{-6}$	0.47
Br	$1.51 \cdot 10^{-7}$	$4.06 \cdot 10^{-7}$	0.37

Im allgemeinen führen die an C2 epimeren Tosylate zu den gleichen Produkten, allerdings meist in einem anderen Verhältnis^[20], wie es für Solvolysen, die über stereoisomere Ionenpaare verlaufen, üblich ist^[1]. Zu den Produkten gehören die nicht umgelagerten *exo*-Alkohole und Olefine 19 bzw. 20, sowie geringere Anteile der umgelagerten Isomere 21 und 22 und die Nortricyclen-Derivate 23. Bei der Solvolyse des unsubstituierten 2-*exo*-Tosylats 12 ($R = \text{H}$) finden in erheblichem Ausmaß C6→C2- sowie C3→C2-Hydridverschiebungen statt, die allerdings nur durch Isotopenmarkierung nachzuweisen sind^[17]. Bei den Tosylaten 12 ($R = \text{CH}_3$, i -C₃H₇ und t -C₄H₉) macht sich die C6→C2-Hydridverschiebung, die zum stabileren tertiären Carbenium-Ion 24 führt, durch die Bildung von 50-80% der tertiären Alkohole 25 und der Olefine 26 bemerkbar.

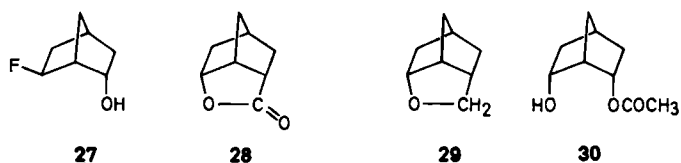


Wie in Abschnitt 2 erwähnt, war bisher unbestritten, daß 2-Norbornyl-Kationen, ob klassisch 6 oder nicht-klassisch 4, mit Nucleophilen ausschließlich von der *exo*-Seite reagieren^[1]. Es war daher überraschend, daß sich mehrere der Tosylate 12 und 13 unter 2-*endo*-Substitution umsetzen. So liefert das 6-*exo*-Fluorid 12 ($R = \text{F}$) neben Olefinen 57% des *endo*-Alkohols 27 und nur 9% des *exo*-Alkohols 19 ($R = \text{F}$). Ferner ergeben die *exo*- und *endo*-Tosylate 12 bzw. 13 mit den nucleophilen Substituenten COO^\ominus , COOH , COOCH_3 , CONH_2 , CH_2OH und OCOCH_3 an C6 zum Teil beträchtliche Anteile *endo*-cyclisierter Produkte wie das Lacton 28, den Ether 29 und das *endo*-Diolmonoacetat 30^[20]. Dieser Befund kann mit den in Abschnitt 2 er-

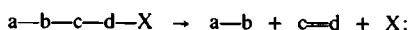
[*] Substituenten an C1 [8] und, wie kürzlich berichtet wurde [9], auch an C5, beeinflussen die Reaktivität von 2-*exo*-Norbornyl-sulfonaten ebenfalls stärker als jene der *endo*-Epimere.

[*] Vgl. [21] und die dort zitierten Arbeiten.

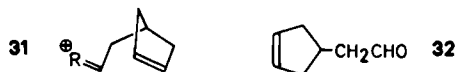
wählten Hypothesen nicht überzeugend erklärt werden, zumal die betreffenden Tosylate k_{12}/k_{13} -Verhältnisse zwischen 607 (COO^\ominus) und 0.47 (F) aufweisen (Tabelle 1).



Ebenfalls bemerkenswert ist das reaktive Verhalten der Tosylate **12** und **13**, in denen R eine elektrofuge Gruppe wie CH_2NH_2 , CH_2OH , CONH_2 und COO^\ominus ist. Diese Gruppen werden bei der heterolytischen Fragmentierung vom Typ



als elektrofuge Fragmente $\text{CH}_2=\text{N}^\oplus\text{H}_2$, $\text{CH}_2=\text{O}$, $\text{HN}=\text{C}=\text{O}$ bzw. CO_2 abgespalten^[22]; sie sind somit σ -Elektronen-Donoren. Im Falle der *exo*-Tosylate **12** beschleunigen diese Substituenten die Reaktion um den Faktor 4 (CH_2NH_2) bis 100 (COO^\ominus); diese Beschleunigung, die auf die induktive Regressionsgerade in Figur 2 bezogen^(*) ist, kommt bei den *exo*-Verbindungen **12** stärker zur Geltung als bei den *endo*-Verbindungen **13**^[10b]. Die Ursache des großen Effektes elektrofuger Gruppen, der ebenfalls bei den 3-Bromadamantan-Derivaten **17**^[18b] auftritt, ist nicht völlig geklärt, scheint aber mit der erhöhten Polarisierbarkeit von Molekülen bei k_c -Prozessen in Verbindung zu stehen. Auffällig ist, daß die Natrium-Salze **12** und **13** ($\text{R}=\text{COONa}$) außer den erwarteten Produkten **19** und **25** ($\text{R}=\text{COOH}$) beträchtliche Anteile Nortricyclen **23** ($\text{R}=\text{H}$) und der Säure **23** ($\text{R}=\text{COOH}$) durch Abspaltung von CO_2 (Homofragmentierung) bzw. des 6-*endo*-Protons (1,3-Eliminierung) ergeben.



Ebenfalls stark beschleunigt – um Faktoren von 40 bis 1200 – reagieren *exo*-Tosylate **12**, in denen R ein n -Elektronen-Donor wie CH_3S , CH_3O , HO oder $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ist^[20]. Diese Verbindungen reagieren unter konzentrierter Fragmentierung^[22] zu Salzen mit den Kationen **31**, die sofort zum 3-Cyclopentenyl-acetaldehyd **32** hydrolysiert werden.

5. Tertiäre 2-Norbornyl-Derivate

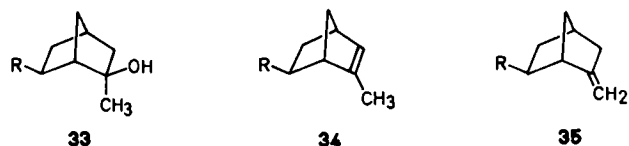
Es war bisher unbestritten (Abschnitt 2), daß tertiäre 2-Norbornyl-Derivate **9** und **10** ($\text{R}=\text{H}$) über „klassische“ Carbenium-Ionen **11** reagieren^[**], die wegen ihrer größeren

[*] Diese Punkte sind in Fig. 2 der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.

[**] Eine Ausnahme ist das tertiäre 2-Methyl-2-norbornyl-Kation **11** ($\text{R}=\text{H}$), für welches Paasivirta [30] eine „semiklassische“ Struktur analog **40** postulierte, um die ausschließliche *exo*-Anlagerung von Ameisensäure zu erklären.

Stabilität keiner intramolekularen Verbrückung bedürfen, und es wurde angenommen, die großen k_{exo}/k_{10} -Verhältnisse (Tabelle 2) seien auf die erschwerte Ionisation der *endo*-Isomere **10** zurückzuführen^[1].

Die Untersuchung der 6-substituierten 2,4-Dinitrophenylether **9** und **10** ($\text{X}=2,4-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$) läßt aber auch hier Zweifel aufkommen^[10c]. Zwar ist die Entstehung der Hydrolyseprodukte, der *exo*-Alkohole **33** und der Olefine **34** und **35** plausibel mit dem intermediären Auftreten der



betreffenden Kationen **11** zu erklären, doch korrelieren die $\lg k$ -Werte der *exo*- und *endo*-Ether **9** bzw. **10** ebenfalls linear mit den induktiven Substituentenkonstanten σ_I^+ (Fig. 3). Die Ionisation wird somit ebenfalls vom I-Effekt von R beeinflusst – und zwar wiederum in der Reihe der *exo*-Verbindungen **9** stärker als in der Reihe der *endo*-Verbindungen **10**. Dies äußert sich in den entsprechenden Reaktionskonstanten ρ von -1.30 bzw. -0.75 , welche – wie erwartet – kleiner sind als jene der sekundären Tosylate **12** und **13**.

Tabelle 2. Verhältnisse k_{exo}/k_{10} der Solvolyse der 2-*exo*- und 2-*endo*-Dinitrophenylether **9** bzw. **10** ($\text{X}=2,4-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$) in 80proz. Ethanol (Vol.-%) bei 100°C [10c].

R	k_{exo}/k_{10}
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	491
COO^\ominus	439
CH_3	272
CH_2OH	257
H	171
CH_2Br	105
COOCH_3	52
CH_3COO	14

Die unterschiedlich starke Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit von **9** und **10** durch die 6-*exo*-Substituenten führt wiederum zu abnehmenden k_{exo}/k_{10} -Werten, die

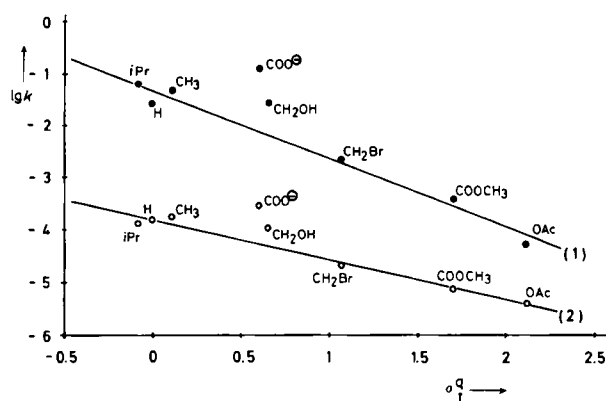


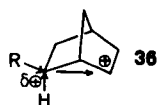
Fig. 3. Beziehung zwischen $\lg k$ der Solvolyse der 2-*exo*- (Kurve 1) und 2-*endo*-2,4-Dinitrophenylether (Kurve 2) von 6-*exo*-substituiertem 2-Methylnorborneol **9** bzw. **10** einerseits und σ_I^+ andererseits (80proz. Ethanol, 100°C). Die Punkte für COO^\ominus und CH_2OH sind von der Regression ausgeschlossen.

sich mit zunehmendem $-I$ -Effekt von R dem Wert 1 nähern (Tabelle 2). Also kann auch hier nicht die sterische Hinderung der Ionisation der *endo*-2,4-Dinitrophenylether **10** die Ursache hoher k_4/k_{10} -Verhältnisse sein. Bemerkenswert ist noch, daß die elektrofugen Gruppen COO^\ominus und CH_2OH wiederum einen übermäßig starken polaren Effekt ausüben, wie die Abweichungen der betreffenden Punkte von der induktiven Regressionsgeraden in Figur 3 zeigen.

6. Induktive Effekte und intramolekulare 1,3-Verbrückung

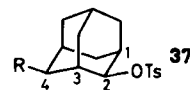
Das zum Verständnis des Norbornyl-Kation-Problems so wichtige Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der *exo*- und *endo*-Verbindungen hängt direkt vom I -Effekt des Substituenten an C6 ab. Zudem macht sich der induktive Effekt bei den sekundären sowie bei den *exo*-Derivaten jeweils bedeutend stärker bemerkbar als bei den tertiären bzw. den *endo*-Derivaten. Von besonderer Bedeutung ist aber die lineare Korrelation der $\lg k$ -Werte der *exo*- und *endo*-Tosylate **12** bzw. **13** sowie der tertiären Ether **9** bzw. **10**, aber auch der sekundären und tertiären Verbindungen untereinander^[10c]. Diese Tatsache ist ein Hinweis darauf, daß sich die Übergangszustände dieser Reaktionen eher quantitativ als qualitativ unterscheiden. Im Hinblick auf die in Abschnitt 2 erwähnte Hypothese Winsteins (Existenz verbrückter „nicht-klassischer“ Carbokationen) erhebt sich somit die Frage, ob zwischen induktivem Effekt und Verbrückung, zwei sonst getrennt betrachteten Phänomenen, ein Zusammenhang besteht.

Die Valenzstrichschreibweise wie in **12** oder **13** gibt oft ein ungenaues und irreführendes Bild der wirklichen Elektronendichteverteilung in einem Molekül. Im Norbornan sind die Elektronen der Bindungen C6—C1—C2 nicht nur entlang der Valenzstriche angeordnet, sie befinden sich vielmehr auch im Raum zwischen C6 und C2, wie Kalottenmodelle, welche die Kovalenzradien berücksichtigen, zeigen. Bildet sich ein kationisches Zentrum an C2, so verschiebt sich die Elektronenwolke um C6 im Sinne der Pfeile in **36**, sofern die Substituenten Elektronen-Donoren



sind. Damit kommt es zu einer bindenden Wechselwirkung zwischen C6 und C2, d. h. zu einer 1,3-Verbrückung gemäß **40** (Schema 1), deren Ausmaß mit den relativen Elektronegativitäten von R und dem kationischen Zentrum C2 variiert. Die Verbrückung wird in einem freien Carbenium-Ion stärker sein als in einem Kontakt-Ionenpaar wie **40**, weil das Anion das Kation stabilisiert. Starke Verbrückung dürfte besonders in freien Kationen in nicht-nucleophilen Lösungsmitteln auftreten, wie die Arbeiten von Olah^[2b] gezeigt haben. Daneben sollte sie auch bei k_c -Prozessen von Bedeutung sein, bei denen statt des Lösungsmittels ein benachbartes Kohlenstoffatom, das dadurch die Koordinationszahl fünf erreicht, die Rolle des Nucleophils übernimmt; dabei wird das kationische Zentrum C2 vierfach koordiniert (vgl. **40**).

Einen Hinweis darauf, daß zwischen dem I -Effekt des Donors und der Verbrückung ein Zusammenhang besteht, liefert die *endo*-Substitution bei den Tosylaten **12**, die in der Reihenfolge CH_2OH (0%), COOCH_3 (28%), CH_3COO (41%) und F (57%), also mit dem $-I$ -Effekt von R^[19] zunimmt^[1]. Elektronenziehende ($-I$)-Substituenten erschweren die Verbrückung und erleichtern damit den *endo*-Angriff im Ionenpaar **38** (Schema 1).



Einen weiteren Hinweis auf den Zusammenhang zwischen I -Effekt und Verbrückung liefert ein Vergleich der Tosylate **12** mit den 4-substituierten 2-Adamantyl-sulfonaten **37**, deren R—C—C—C—OTs-Kette jeweils W-konfiguriert ist; die Sulfonate **37** reagieren ebenfalls in einem k_c -ähnlichen Prozeß^[23]. Im Gegensatz zum bereits gespannten **12** führt erst die Verbrückung von C2 und C4 in **37** zu einer starken Spannung. Dies dürfte mit ein Grund dafür sein, daß **37** (R = H) fast 7000mal langsamer reagiert als **12** (R = H) (Tabelle 4) und nicht wie **12** zu Umlagerungen neigt^[24]. Wichtiger aber ist der Befund, daß die Solvolyse der Sulfonate **37** in 80proz. Ethanol eine viel kleinere Reaktionskonstante ρ (-0.82) aufweist als **12** (-2.0). Je geringer das Ausmaß der Verbrückung und die Neigung zu Umlagerungen, desto weniger spricht die Reaktionsgeschwindigkeit auf den I -Effekt des Substituenten an. Zwischen dem I -Effekt und der Verbrückung scheint somit ein Zusammenhang zu bestehen.

7. Epimere oder enantiomere Norbornyl-Kationen

Die Reaktionsgeschwindigkeit der 6-*endo*-substituierten 2-*exo*-Tosylate **14** ist fast ebenso stark vom I -Effekt von R abhängig wie jene der Epimere **12**; dies zeigt sich am etwas geringeren ρ -Wert von -1.76 und an den nur wenig von eins abweichenden k_{12}/k_{14} -Verhältnissen (Tabelle 3).

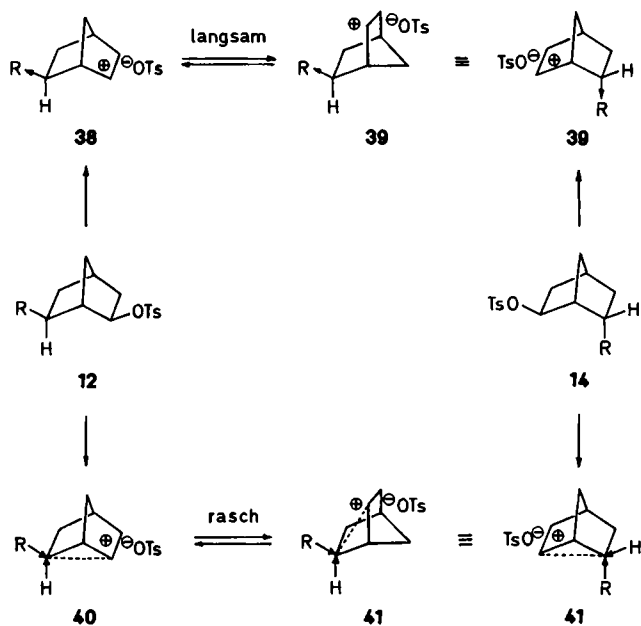
Tabelle 3. Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit der Solvolysen von 6-*exo*- und 6-*endo*-substituierten 2-*exo*-Norbornyl-*p*-toluolsulfonaten **12** bzw. **14** in 80proz. Ethanol (Vol.-%) bei 70°C [10d].

R	k_{12}/k_{14}
H	1
CH_3	1.95
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	5.7
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	1.8
CH_2Br	0.39
F	1.54
Br	0.77
CN	2.84

Die Orientierung der Substituenten an C6 hat somit geringen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der 2-*exo*-Tosylate **12** und **14**. Während aber die Hydrolyse der C6-epimeren Tosylate **12** und **14** zu *identischen Produktgemischen* führt, wenn R = H und Alkyl, liefert sie *verschiedene*

[*] Streng genommen ist der *endo*-Angriff von Wasser an C2 nicht direkt mit der *endo*-Cyclisierung über die nucleophilen Substituenten vergleichbar, da die *endo*-Cyclisierung als intramolekularer Prozeß bevorzugt ist.

Produktgemische, wenn $R = \text{CH}_2\text{Br}$, F, Br und CN. Damit ist erwiesen, daß sich die Produkte im ersten Fall von den gleichen, im zweiten Fall aber von verschiedenen Zwischenstufen ableiten. Hier kann es sich nur um die C6-epimeren Ionenpaare **38** und **39**^[1] handeln, die mit Wasser reagieren, bevor sich ein Gleichgewicht einstellt (Schema 1). Somit hindern –I-Substituenten nicht nur die Verbrückung, sondern auch die Wagner-Meerwein-Umlagerung. Auf diese Norbornyl-Kationen paßt somit die Bezeichnung „klassisch“.



Schema 1.

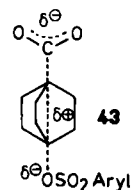
Es wäre aber denkbar, daß die Ionisation der epimeren 6-alkylierten 2-*exo*-Tosylate **12** und **14**, die identische Produktgemische liefert, direkt zu den symmetrisch verbrückten „nicht-klassischen“ Kationen **42a** bzw. **42b** führt, denn diese sind Enantiomere. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß unsymmetrische Kationen wie das 6-*tert*-Butyl-Derivat symmetrisch verbrückt sind. Dies wäre eher beim unsubstituierten 2-Norbornyl-Kation **42** ($R = \text{H}$) möglich. Dagegen spricht aber, daß das k_{12}/k_{13} -Verhältnis 425 beträgt, beim 6-*tert*-Butyl-Derivat aber 2388 (Tabelle 1). Wären symmetrische Kationen besonders stabil, sollte dieses Verhältnis bei den unsubstituierten Tosylaten **12** und **13** größer sein. Dagegen spricht ferner die gute Korrelation ihrer $\lg k$ -Werte mit jenen der 6-*exo*-substituierten Tosylate **12** und **13** (Fig. 2) und die im Vergleich zum Norbornan^[25] mehr als doppelt so große Spannungsenergie des Nortricyclens **23** ($R = \text{H}$). Ein beträchtlicher Teil dieser zusätzlichen Spannung bliebe im Kation **42** erhalten, auch wenn die gestrichelten Partialbindungen länger sind als im Nortricyclen. Es besteht daher kein Anlaß, für das unsubstituierte Norbornyl-Kation eine besondere Struktur anzunehmen.



[*] Es ist jeweils nur ein Enantiomer gezeichnet.

Eine Alternative zur symmetrischen Verbrückung **42** ist die unsymmetrische C2—C6-Verbrückung **40** und **41** mit fließenden Übergängen zu den nicht-verbrückten Strukturen **38** und **39**. Zur Beschreibung der Norbornyl-Kationen werden **40** oder die unverbindlichere Pfeil-Schreibweise **36** der „nicht-klassischen“ Formel **42** Winsteins^[3] vorgezogen, weil sie besser zum Ausdruck bringen, daß die Bindung C2—C6 länger und schwächer ist als die Bindung C1—C6, und daß Elektronen-Donoren an C6 die 1,3-Verbrückung erhöhen. Diese Substituenten übernehmen einen beträchtlichen Teil der positiven Ladung im Übergangszustand der Ionisation, was sich in der enormen Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit um 10^5 bis 10^6 äußert, wenn in **12** ein Halogenatom durch den *t*-Butylrest ersetzt wird (Tabelle 1). Es versteht sich, daß die positive Ladung auch auf andere benachbarte Atome delokalisiert wird. Es wird aber, wie Brown et al. gezeigt haben^[26], sehr viel weniger Ladung auf C1 übertragen als es Formel **42** zum Ausdruck bringt.

Die Beteiligung von C-Atomen an der Ladungsdelokalisierung sollte nicht auf 1,3-Verbrückung wie in **40** beschränkt sein, solange sie auf der Rückseite des kationischen Zentrums in einem k_c -Prozeß erfolgt. Beispielsweise könnte die achtfach beschleunigte Ionisation des 4-substituierten Bicyclo[2.2.2]octyl-sulfonates **18** ($R = \text{COONa}$) auf eine schwache 1,4-Verbrückung, wie in **43** angedeutet, zurückgeführt werden^[18d)].



Deutlicher tritt die 1,3-Verbrückung bei der Solvolyse des Salzes der 2-*exo*-Tosyloxycarbonsäure **12** ($R = \text{COONa}$) in Erscheinung: Die Verbindung reagiert ca. 100mal rascher als aufgrund des σ_f -Wertes der COO^- -Gruppe zu erwarten wäre. Zudem beträgt das k_{12}/k_{13} -Verhältnis 607 (Tabelle 1), was eine starke Unterstützung der Ionisation durch den elektrofugen Substituenten an C6 anzeigt. Wie nach Formel **40** ($R = \text{COONa}$) zu erwarten ist, entstehen mehr als 20% der Nortricyclene **23** ($R = \text{H}$ und COOH) durch Abspaltung von CO_2 bzw. eines Protons. Beim 2-*exo*-Norbornyl-tosylat **12** ($R = \text{H}$) beträgt die Ausbeute an Nortricyclen sogar 40%, wenn der Reaktionslösung KOH zugesetzt wird^[14], und das 6-*endo*-Nitril **14** ($R = \text{CN}$) liefert ohne Base sogar 80% Nortricyclencarbonitril **23** ($R = \text{CN}$). Die angenähert gleiche Reaktionsgeschwindigkeit von 6-*exo*- und 6-*endo*-substituierten 2-*exo*-Norbornyl-tosylaten **12** bzw. **14** (Tabelle 3) zeigt aber, daß die Orientierung der C6—H-Bindung keinen besonderen Einfluß auf die Ionisationsgeschwindigkeit hat.

Infolge der 1,3-Verbrückung wird die Energiebarriere der Umwandlung der Kationen **40**⇌**41** so weit gesenkt (Fig. 1), daß die Äquilibrierung rascher ist als die Folgereaktionen mit dem Lösungsmittel. Beträgt die Barriere noch

[*] In [18d] wird allerdings eine weniger plausible Erklärung zur Diskussion gestellt.

ca. 2.5 kcal/mol, so gleicht die Umwandlung der Kationen einer Gerüstschwingung der Frequenz von ca. 1000 cm^{-1} [*]. Solche epimeren Kationen müßten sich daher wie Enantiomere verhalten.







8. Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von *exo*- und *endo*-Verbindungen sowie intramolekulare 1,3-Verbrückung bei Bicyclen

Die Resultate haben gezeigt, daß Donorsubstituenten (+I-Effekt) an C6 zu einer 1,3-Verbrückung führen. Sie erklären aber nicht, weshalb die unsubstituierten Tosylate **12** und **13** ($R = H$) ein relativ hohes k_{12}/k_{13} -Verhältnis (425, Tabelle 1) aufweisen, zumal beide eine Methylengruppe in γ -Stellung zum Nucleofug enthalten. Daß es sich nicht um einen sterischen Effekt handeln kann, ist in Abschnitt 4 begründet worden. Es stellte sich somit die Frage, ob die unterschiedliche Reaktivität der epimeren Tosylate auf einen stereoelektronischen Effekt zurückzuführen ist.

Winstein nahm an, die antiperiplanare Anordnung der Bindungen C1—C6 und C2—OBs im *exo*-Brosylat **1** unterstütze die Ionisation viel wirksamer als die *gauche*-Anordnung im *endo*-Brosylat **2**[3]. Eine Beteiligung der Bindung C1—C7 bei der Ionisation von **2** zog er allerdings nicht in Betracht, vermutlich weil diese um ca. 30° von der Ebene C1—C2—OBs abweicht. Es mußte daher mit weiteren bicyclischen Tosylaten untersucht werden, ob diese Abweichung, d. h. ein stereoelektronischer Faktor, zur Erklärung des Verhältnisses $k_{12}/k_{13} = 425$ ausreicht.

Wie Modelle zeigen, weicht im Bicyclo[3.2.1]oct-8-yl-tosylat **44** (Tabelle 4) weder die *exo*- noch die *endo*-

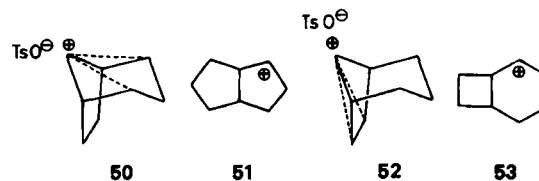
Tabelle 4. Spannungsenergien einiger bicyclischer *p*-Toluolsulfonate sowie die k_{rel} -Werte und k_{exo}/k_{endo} -Verhältnisse ihrer Solvolysen in 80proz. Ethanol (Vol.-%) bei 40°C (**44** bei 130°C).

Verbindung		k_{rel}	$\frac{k_{exo}}{k_{endo}}$	Spannungsenergie [13] [kcal/mol]
 44	<i>exo</i> <i>endo</i>	5.1 $4 \cdot 10^{-1}$	1275	12.1
 45	<i>exo</i> <i>endo</i>	6790 12.4	548	17
 46	<i>exo</i> <i>endo</i>	400 31	13	12.1
 47	<i>exo</i> <i>endo</i>	523 361	1.45	15
 48		1046	1	13
 49		1		7

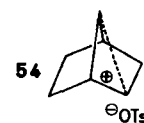
[*] Nach M. Saunders beträgt die Energiebarriere nach dem Deuterium-Isotopeneffekt auf das ^{13}C -NMR-Spektrum des Norbornyl-Kations unter stabilen Bedingungen weniger als 3 kcal/mol (persönliche Mitteilung), was als Hinweis für eine statische, symmetrische Struktur betrachtet wird [27].

C8—OTs-Bindung^[†] deutlich von der Koplanarität mit den Bindungen C1—C2 und C4—C5 bzw. C1—C7 und C5—C6 ab. Obwohl die epimeren Tosylate stereoelektronisch also gleichwertig sind, beträgt das k_{exo}/k_{endo} -Verhältnis bei 130°C 1125^[**], pro antiperiplanare CC-Bindung also 562. Bei den epimeren 2-Norbornyl-tosylaten **45** beträgt das Verhältnis bei 40°C 550. Der stereoelektronische Effekt allein erklärt somit das hohe k_{exo}/k_{endo} -Verhältnis nicht.

Der zusätzliche Faktor könnte aber die unterschiedliche Winkelspannung sein, welche die 1,3-Verbrückung bei der Ionisation der epimeren Tosylate **44** und **45** hervorruft. So entsteht im Falle des *exo*-Tosylates **44** das Kation **50**, im Falle des *endo*-Tosylates **44** das wesentlich gespanntere Kation **52**. Die Umlagerung der Kationen **50** und **52** würde **51** bzw. **53** ergeben. Aus dem *exo*-Tosylat **44** entstehen tatsächlich neben 14% des nicht umgelagerten *exo*-Alkohols **44** 86% Folgeprodukte des umgelagerten Bicyclo[3.3.0]oct-2-yl-Kations **51**, und zwar Alkohole und Olefine. Aus dem *endo*-Tosylat **44** hingegen entstehen keine Folgeprodukte des umgelagerten, viel gespannteren Bicyclo[4.2.0]oct-2-yl-Kations **53**, wohl aber solche der Kationen **50** (38%) und **51** (62%).



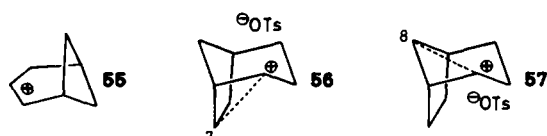
Unterschiedliche Spannungsenergien bringt auch die Verbrückung bei der Ionisation von 2-*exo*- und 2-*endo*-Norbornyl-tosylat **45** mit sich. Im *exo*-Ionenpaar **40** ($R = H$, Schema 1) ruft die Verbrückung zwischen C2 und C6 wenig und die Umlagerung zu **41** keine zusätzliche Spannung hervor, während die Verbrückung zwischen C2 und C7 im *endo*-Ionenpaar **54** und besonders die Umlagerung zum Bicyclo[3.1.1]hept-2-yl-Kation **55** wegen der Bildung eines Vierringes mit einer starken Zunahme der Winkelspannung verbunden wäre. Bezeichnenderweise treten wiederum keine Folgeprodukte dieses Kations auf.



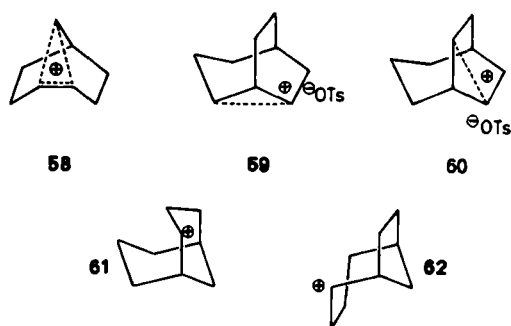
Nach dieser Auffassung müßten epimere, stereoelektronisch gleichwertige Verbindungen, bei deren Verbrückung ähnliche Spannungen auftreten, mit ähnlicher Geschwindigkeit reagieren. Dies trifft für die 2-*exo*- und 2-*endo*-Bicyclo[3.2.1]octyl-tosylate **46** zu; das Verhältnis k_{exo}/k_{endo} beträgt noch 13 (Tabelle 4). So führt die Verbrückung zwischen C2 und C7 im *exo*-Tosylat zum Kation **56** mit intaktem Fünf- und Sechsring, die Verbrückung zwischen C2 und C8 im *endo*-Tosylat zum Kation **57**, in dem aus dem Sechsring ein etwas gespannterer Fünfring geworden ist.

[†] In den Formeln **44**–**47** (Tabelle 4) mit *exo* bzw. *endo* bezeichnet.

[**] Nach Foote und Woodward [28] beträgt das k_{exo}/k_{endo} -Verhältnis der Acetolyse der Tosylate **44** bei 100°C 1500.



57 ist von besonderer Bedeutung, weil bei symmetrischer Verbrückung das insgesamt symmetrische Kation 58 entstünde. Als „nicht-klassisches“ Carbokation müßte es besonders stabil sein und deshalb rascher gebildet werden. Statt dessen reagiert das *endo*-Tosylat 46 13mal langsamer als das *exo*-Epimer, das kein symmetrisches Kation bilden kann. Im Laufe der Hydrolyse lagert sich das *exo*-Tosylat 46 teilweise zum Bicyclo[2.2.2]oct-2-yl-tosylat 48 um; als Reaktionsprodukte entstehen Bicyclo[2.2.2]octan-2-ol sowie der *exo*-Alkohol 46, der unter Retention gebildet wird. Das *endo*-Tosylat 46 hingegen liefert 92% des *endo*-Alkohols 46 (unter Retention) neben 8% des *exo*-Alkohols (unter Inversion)^[*].



Die epimeren 6-*exo*- und 6-*endo*-Bicyclo[3.2.2]nonyl-tosylate 47 (Tabelle 4) sind wiederum stereoelektronisch gleichwertig. Modelle lassen auch keinen deutlichen Spannungsunterschied in den verbrückten Kationen 59 und 60 erkennen. Es überrascht daher nicht, daß das Verhältnis k_{exo}/k_{endo} nur 1.45 beträgt, wobei wiederum die größere Brücke die Ionisation stärker unterstützt. Beide Tosylate liefern zudem nur Alkohole und Olefine, die Folgeprodukte der umgelagerten Kationen 61 und 62. Die beiden möglichen stereoisomeren Formen des Bicyclo[2.2.2]oct-2-yl-tosylats 48 sind enantiomer, chemisch daher nicht unterscheidbar.

In Tabelle 4 sind auch die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten (k_{rel}) und die berechneten Spannungsenergien^[13] der untersuchten bicyclischen Tosylate aufgeführt. Die k_{rel} -Werte sind auf 2-Adamantyltosylat 49 bezogen, das am wenigsten zu Verbrückung und Umlagerung neigt. Es ist auffällig, daß zwischen dem Verhältnis k_{exo}/k_{endo} einerseits und k_{rel} sowie den Spannungsenergien andererseits kein Zusammenhang besteht, was besonders beim Vergleich der Tosylate 44 und 45 ersichtlich ist. Die gespanntesten *exo*-Tosylate, *exo*-45, *exo*-47 und 48, bei denen am ehesten Verbrückung auftreten sollte, reagieren am schnellsten. Indessen lehrt gerade die besonders geringe Reaktionsgeschwindigkeit der Tosylate 44, daß weitere Faktoren die Reaktivität bicyclischer Verbindungen beeinflussen. Erwähnt seien hier nur die Hyperkonjugation von

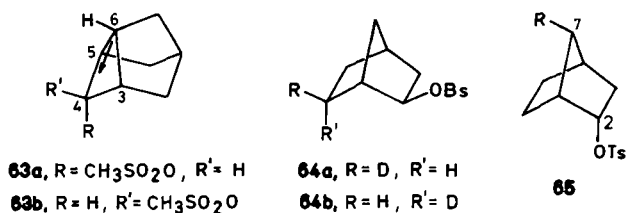
β -CH-Bindungen, die in den Bicyclo[3.2.1]oct-8-yl-Kationen 50 und 52 aus stereoelektronischen Gründen behindert ist, und die erschwerte Aufweitung des Winkels C1C8C5.

9. Rückblick und Vorausschau

Nachdem viele Jahre diskutiert wurde, ob solvolytisch erzeugte 2-Norbornyl-Kationen verbrückt oder unverbrückt, d. h. klassisch oder nicht-klassisch sind, ist klar geworden, daß die Frage bereits falsch gestellt ist, da – wie in den Abschnitten 3–8 gezeigt wurde – zwischen diesen Grenzfällen fließende Übergänge bestehen. Im Fall des unsubstituierten, optisch aktiven 2-*exo*-Norbornyl-toluolsulfonats 12 ($R = H$) spricht die Bildung von racemischem 2-*exo*-Norbornanol und das hohe k_{exo}/k_{endo} -Verhältnis (425) für ein verbrücktes Norbornyl-Kation als Zwischenstufe. Dieses braucht aber nicht als statisches, symmetrisch verbrücktes Kation 42 ($R = H$) formuliert zu werden, denn Retention und ein hohes k_{exo}/k_{endo} -Verhältnis treten auch in Fällen auf, in denen symmetrische Verbrückung aus strukturellen Gründen ausgeschlossen werden kann. Daher sind extrem rasch äquilibrierende 1,3-verbrückte Kationen wie 40 und 41 Winssteins Norbornyl-Kation 42 vorzuziehen. Es können aber elektronenziehende Substituenten an C6 die Verbrückungstendenz und die Geschwindigkeit der Umlagerung so weit reduzieren, daß das k_{exo}/k_{endo} -Verhältnis unter eins sinkt (Tabelle 1) und 2-*endo*-Substitutionsprodukte gebildet werden.

Die 1,3-Verbrückung, wie sie hier postuliert wird, ist eine Folge der behinderten nucleophilen Solvation in bicyclischen Kationen; sie tritt im gespannten und daher leicht polarisierbaren 2-Norbornyl-Kation besonders deutlich in Erscheinung. Unterscheiden sich die Spannungsenergien, die bei der mit der Ionisation epimerer bicyclischer Sulfonate verbundenen Verbrückung auftreten, sehr – wie beim 2-*exo*- und 2-*endo*-Norbornyl-tosylat –, so sind auch die Reaktionsgeschwindigkeiten sehr unterschiedlich, was zu hohen k_{exo}/k_{endo} -Verhältnissen führt.

Einen extrem großen Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten von mehr als 500 000 weisen die epimeren Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]oct-4-yl-methansulfonate 63a und 63b auf^[11]. Die größere Reaktivität von 63a wurde mit der



viel stärkeren Verbrückung zwischen C4 und C6 gedeutet; denn nur in diesem Epimer befindet sich C6 ungefähr auf der Verlängerung der Bindung CH_3SO_2O-C4 . Infolge der Knickung des gespannten Cyclobutanringes verkürzt sich der Abstand C4–C6, was zu einer stark bindenden 1,3-Wechselwirkung im entstehenden Kation führen sollte^[*].

[*] Die Acetolyse der Tosylate 46 ist vor längerer Zeit von Goering et al. [29] untersucht worden.

[*] Das Kation aus 63a und 63b erfährt anschließend eine Cyclobutyl-Cyclopropylcarbinyl-Homoallyl-Umlagerung, vgl. [31].

Bauld hat eine quantenmechanische Deutung der Stabilisierung von Cyclobutyl- und 2-Norbornyl-Kationen vorgeschlagen, welche der hier postulierten 1,3-Verbrückung recht nahe kommt^[32].

Erwähnt sei noch, daß die (für γ -ständige Deuteriumatome) ungewöhnlich großen kinetischen Isotopeneffekte, welche bei der Solvolyse der 6-deutierten 2-*exo*-Norbornyl-brosylate **64a** und **64b** auftreten, ebenfalls für eine starke Wechselwirkung zwischen C2 und C6 im Übergangszustand sprechen^[33].

Der Umstand, daß unterschiedliche Verbrückungsspannungen die verschiedene Reaktivität der erwähnten epimeren Sulfonate qualitativ erklären, regt zur Untersuchung weiterer Epimerenpaare an. So ist wahrscheinlich die 1,3-Verbrückung in 7-*anti*-substituierten 2-*endo*-Norbornyl-tosylaten **65** wegen der Bildung eines Vierringes ungünstig. Daher ist eine wesentlich weniger negative Reaktionskonstante als im Falle der leicht verbrückbaren Tosylate **12** ($\rho = -2.0$) zu erwarten.

Im Hinblick auf den postulierten Zusammenhang zwischen induktiver Ladungsverschiebung und Verbrückung wäre die Untersuchung von Substituenteneffekten in weiteren bicyclischen Systemen wünschenswert. Es gilt, die Stärke dieser Effekte (anhand der ρ -Werte) in Abhängigkeit von der Ladung am Reaktionszentrum, der Entfernung und der Orientierung des verbrückten Atoms sowie der Konformation der verbindenden Kohlenstoffkette zu ermitteln. Letztlich geht es somit um eine Beschreibung der Übertragung polarer Effekte in gesättigten Molekülen auf molekularer Ebene.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Firma Ciba-Geigy AG, Basel, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Eingegangen am 30. April,
in erweiterter Fassung am 30. Oktober 1981 [A 396]

- [1] H. C. Brown: The Nonclassical Ion Problem, with comments by P. von R. Schleyer, Plenum Press, New York 1977.
- [2] a) G. D. Sargent in G. A. Olah: Carbenium Ions, Vol. III, Wiley Interscience, New York 1972, S. 1099; b) G. A. Olah, *Acc. Chem. Res.* 9 (1976) 41; c) W. Kirmse, *Top. Curr. Chem.* 80 (1979) 125.
- [3] S. Winstein, D. S. Trifan, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 2953; *ibid.* 74 (1952) 1147, 1154; S. Winstein, E. Clippinger, R. Howe, E. Vogelfanger, *ibid.* 87 (1965) 376; S. Winstein, *ibid.* 87 (1965) 381.
- [4] J. D. Roberts, R. H. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 3542.
- [5] T. P. Nevell, E. de Salas, C. L. Wilson, *J. Chem. Soc.* 1939, 1188.
- [6] a) F. R. Jensen, B. E. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5688; b) T. G. Traylor, W. Hanstein, H. J. Berwin, N. A. Clinton, R. S. Brown, *ibid.* 93 (1971) 5715.

- [7] G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, D. J. Donovan, I. Yavari, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7085; P. von R. Schleyer, D. Lenoir, P. Misson, G. Liang, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, *ibid.* 102 (1980) 683; G. A. Olah, *Chem. Scr.* 18 (1981) 97.
- [8] D. Lenoir, *Chem. Ber.* 108 (1975) 2055.
- [9] D. Lenoir, W. Röhl, E. Weiss, G. Wenke, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1991; Y. Apeloig, D. Arad, D. Lenoir, P. von R. Schleyer, *ibid.* 1981, 879.
- [10] a) W. Fischer, C. A. Grob, G. von Sprecher, *Tetrahedron Lett.* 1979, 473; b) W. Fischer, C. A. Grob, G. von Sprecher, A. Waldner, *ibid.* 1979, 1901, 1905; c) C. A. Grob, A. Waldner, *ibid.* 1980, 4429, 4433; d) C. A. Grob, B. Günther, R. Hanreich, A. Waldner, *ibid.* 1981, 835; C. A. Grob, B. Günther, R. Hanreich, *ibid.* 1981, 1211; e) C. A. Grob, R. Hanreich, A. Waldner, *ibid.* 1981, 3231; f) C. A. Grob, A. Waldner, *ibid.* 1981, 3235.
- [11] W. Fischer, C. A. Grob, G. von Sprecher, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 806; W. Fischer, C. A. Grob, G. von Sprecher, A. Waldner, *ibid.* 63 (1980) 816.
- [12] M. G. Newton, N. S. Pantaleo, S. Kirbawy, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2176.
- [13] E. M. Engler, J. D. Androse, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8005.
- [14] C. A. Grob, E. Lutz, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 153.
- [15] a) J. M. Harris, D. L. Mount, D. J. Raber, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3139; b) D. J. Raber, W. C. Neal, M. D. Dukes, J. M. Harris, D. L. Mount, *ibid.* 100 (1978) 8137; H. C. Brown, M. Ravindranathan, F. J. Chloupek, I. Rothberg, *ibid.* 100 (1978) 3143.
- [16] S. Winstein, E. Alfred, R. Heck, R. Glick, *Tetrahedron* 3 (1958) 1; F. L. Schadt, T. W. Bentley, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7667.
- [17] J. D. Roberts, C. C. Lee, W. H. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 4501.
- [18] a) C. A. Grob, *Angew. Chem.* 88 (1976) 621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 569; b) W. Fischer, C. A. Grob, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1588; c) C. A. Grob, A. Waldner, *ibid.* 62 (1979) 1736; d) C. A. Grob, R. Rich, *ibid.* 62 (1979) 2793; e) C. A. Grob, A. Waldner, *ibid.* 63 (1980) 2152.
- [19] C. A. Grob, M. G. Schlageter, B. Schaub, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 57.
- [20] a) W. Fischer, C. A. Grob, R. Hanreich, G. von Sprecher, A. Waldner, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2298; b) C. A. Grob, B. Günther, R. Hanreich, *ibid.* 64 (1981) 2312.
- [21] K. B. Becker, A. F. Boschung, M. Geisel, C. A. Grob, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 2747.
- [22] C. A. Grob, P. W. Schiess, *Angew. Chem.* 79 (1967) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 1; C. A. Grob, *ibid.* 81 (1969) 543 bzw. 8 (1969) 535.
- [23] J. R. Pritt, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1975, 1458; T. W. Bentley, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7658; T. W. Bentley, C. T. Bowen, D. H. Morten, P. von R. Schleyer, *ibid.* 103 (1981) 5466.
- [24] M. L. Sinnott, H. J. Storesund, M. C. Whiting, *Chem. Commun.* 1969, 1000; D. Lenoir, R. E. Hall, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2138.
- [25] R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. von E. Doering, J. F. Coburn, M. Pomerantz, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 4315.
- [26] H. C. Brown, M. Ravindranathan, C. Gundu Rao, F. J. Chloupek, Min-Hon Rei, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 3667.
- [27] M. Saunders, M. R. Kates, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6867.
- [28] C. S. Foote, R. B. Woodward, *Tetrahedron* 20 (1961) 1992.
- [29] H. L. Goering, M. F. Sloan, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1391, 1377, 1992; H. L. Goering, G. N. Fickes, *ibid.* 90 (1968) 2848, 2856, 2862.
- [30] J. Paasivirta, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 686 (1965) 1.
- [31] M. Geisel, C. A. Grob, R. P. Traber, W. Tschudi, *Helv. Chim. Acta* 58 (1976) 2808.
- [32] N. L. Bauld, J. Cessac, R. L. Holloway, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8140.
- [33] N. H. Werstiuk, G. Timmins, F. P. Cappelli, *Can. J. Chem.* 58 (1980) 1738.