

Zur Natur σ -bindungsverbrückter Carbonium-Ionen, II¹⁾

Die Solvolysen von 1-Alkyl-2-adamantyltosylaten

Dieter Lenoir

Organisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 19. Februar 1973

Die 1-Alkyl-2-adamantanole **6b**, **7b** und **10a** sowie 1-Cyclopropyl-2-adamantanol (**8b**) werden nach dem „Protoadamantan-Verfahren“ hergestellt. Die Solvolysekonstanten ihrer Tosylate, in 80proz. Äthanol untersucht, zeigen einen signifikanten Einfluß von Alkylgruppen (H: Methyl:Äthyl:Isopropyl:*tert*-Butyl = 1:21:63:149:2640). Der Anteil an Umlagerungs- und Eliminierungsprodukt bei der Solvolysen in 60proz. Aceton ist gegenüber der von 2-Adamantyltosylat beträchtlich erhöht. Diese Ergebnisse werden durch den elektronischen Effekt der β -ständigen Alkylgruppen erklärt. Cyclopropyl an C-1 führt zu geringerer Stabilisierung des 2-Adamantyl-Kations **2** (H:Cyclopropyl \approx 1:43), als aufgrund konjugativer Wechselwirkung erwartet. Der Alkyleinfluß in obigem System ist dem bei 1-substituierten 2-*exo*-Norbornyltosylaten ähnlich, wie eine lineare freie Energie-Beziehung der Solvolysekonstanten beider Systeme zeigt. Die Solvolysekonstanten der 1-R-2-Adamantyltosylate können nicht durch eine $\rho\sigma^*$ -Taft-Beziehung korreliert werden.

Nature of σ -Bridged Carbonium Ions, II¹⁾

Solvolysis of 1-Alkyl-2-adamantyl Tosylates

The 1-alkyl-2-adamantanols **6b**, **7b**, and **10a** as well as 1-cyclopropyl-2-adamantanol (**8b**) are prepared by the „protoadamantane route“. The kinetic solvolysis of their tosylates is studied in 80% ethanol. Alkyl groups at C-1 have a strong influence on the solvolysis of 2-adamantyl tosylates, which is expressed in the relative rates (H:methyl:ethyl:isopropyl:*tert*-butyl = 1:21:63:149:2640). In agreement with these results is the finding that the proportion of rearrangement and elimination products in the solvolysis in 60% acetone is significantly higher than it is in the case of 2-adamantyl tosylate. The results are interpreted on the basis of the electronic effect of β -alkyl groups on the bridged 2-adamantyl cation **2**. Cyclopropyl does not show the strong stabilizing influence one might expect from the conjugative effect of this group. The results are compared with those in the series of 1-substituted 2-*exo*-norbornyl tosylates. Since the rates of solvolysis of both systems can be correlated by a linear free energy relationship, the effect of β -substituents seems to be general for σ -bridged ions. The rates of solvolysis of 1-R-2-adamantyl tosylates cannot be correlated by a $\rho\sigma^*$ -Taft treatment.

Die bei Solvolysenprozessen intermediär entstehenden sekundären Carbonium-Ionen werden im allgemeinen mit Unterstützung des Lösungsmittels oder unter Beteiligung einer Nachbargruppe gebildet²⁾. Auf der Suche nach einem sekundären Substrat, das ohne Unterstützung

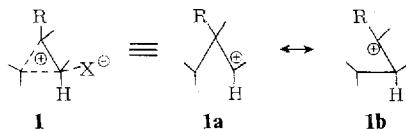
1) I. Mitteil.: D. Lenoir, Chem. Ber. 106, 78 (1973).

2) 2a) A. Streitwieser, Solvolytic Displacement Reactions, McGraw Hill, New York 1962. —

2b) S. Winstein, Chimica Teoretica, S. 239, Conference XIII, Corso Estivo di Chimica, Accademia Nazionale dei Lincei, Roma 1965.

nach einem sogenannten limitierenden Solvolysemechanismus (k_c) reagiert und das dann als Normierung für andere sekundäre Verbindungen dienen kann, wurde das 2-Adamantyl-System vorgeschlagen³⁾. Während in einer Reihe von Untersuchungen gezeigt werden konnte, daß sekundäre Adamantylverbindungen ohne die bei normalen sekundären Substraten übliche Unterstützung des Lösungsmittels reagieren⁴⁾, konnte eine schwache σ -Bindungsbeteiligung bei der Solvolysc dieser Verbindungen nicht völlig ausgeschlossen werden⁵⁾.

Da die meisten Methoden zur Lösung dieser Frage keine eindeutige Antwort lieferten, haben wir uns der Substituententechnik bedient. Eine zu einem Carbonium-Ion β -ständige Nachbargruppe R kann einen signifikanten Einfluß auf die Natur des Ions ausüben und dann als Testgruppe zur Bestimmung des Charakters des Ions dienen. Während β -ständige Nachbargruppen wie Methyl oder Phenyl keinen großen Einfluß auf tertiäre und nach einem k_s -Prozeß gebildete sekundäre Ionen ausüben, zeigten diese Gruppen einen ausgeprägten Effekt auf verbrückte Ionen⁶⁾, denn die das verbrückte Ion **1** beschreibende Grenzstruktur **1b** kann dadurch eine Stabilisierung erfahren.



Ein verbrücktes Ion **1** bildet sich im allgemeinen bei der Solvolys von bestimmten gespannten polycyclischen Systemen, in denen **1** weniger gespannt ist. Da das unverbrückte und eckenprotonierte 1-Propylkation nach den quantenmechanischen Berechnungen etwa den gleichen Energieinhalt aufweist^{7a)}, dürfte die Triebkraft für die Bildung von **1** der oben erwähnte sterische Effekt sein.

Nachdem wir den Einfluß von Methyl⁸⁾ sowie Arylsubstitution¹⁾ auf die Solvolys von 2-Adamantylverbindungen untersucht haben, wird hier der Einfluß von Äthyl, Isopropyl und *tert*-Butyl studiert. Neben diesen induktiv bzw. hyperkonjugativ wirkenden Gruppen kann eine Cyclopropylgruppe in dieser Position prinzipiell einen konjugativen Effekt auf das sekundäre 2-Adamantyl-Kation **2** ausüben.

Die das unsubstituierte 2-Adamantyl-Kation **2** (R = H) beschreibenden Grenzstrukturen **2a, b** besitzen im Gegensatz zum 2-Norbornyl-Kation unterschiedliche Energie (unsymmetrisches Ion). Substituenten R, die die Grenzform **2b** stabilisieren, führen infolge einer stärkeren Verbrückung von **2** zur Energiesenkung.

3) 3a) *J. L. Fry, G. J. Lancelot, L. K. Lam, J. M. Harris, R. C. Bingham, D. J. Raber, R. E. Hall und P. v. R. Schleyer*, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 2538 (1970). — 3b) *J. L. Fry, J. M. Harris, R. C. Bingham und P. v. R. Schleyer*, ebenda **92**, 2540 (1970). — 3c) *P. v. R. Schleyer, J. L. Fry, L. K. Lam und C. J. Lancelot*, ebenda **92**, 2542 (1970).

4) *D. J. Raber, J. M. Harris und R. E. Hall*, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 4821 (1971).

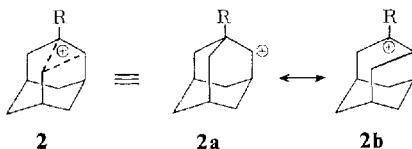
5) *D. Lenoir, R. E. Hall und P. v. R. Schleyer*, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.

6) Siehe hierzu die Zusammenstellung von β -Methyl- und -Aryl-Effekten in: *W. F. Sliwinski, T. M. Su und P. v. R. Schleyer*, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 133 (1971).

7) 7a) *D. Borthell und V. Gold*, Carbonium Ions, An Introduction, S. 222, Academic Press, London und New York 1967. — 7b) Siehe hierzu die Erklärung von *T. G. Traylor, W. Hanstein, H. J. Berwin, N. A. Chiston und R. S. Brown*, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 5715 (1971). —

7c) *L. Radom, J. A. Pople, V. Buss und P. v. R. Schleyer*, ebenda **94**, 311 (1972).

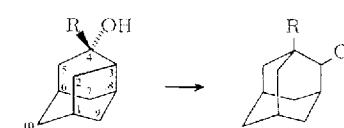
8) *D. Lenoir, D. J. Raber und P. v. R. Schleyer*, J. Amer. Chem. Soc. **95**, im Druck.



Die vorliegenden Ergebnisse der 1-R-Substitution in der Adamantan-Reihe werden mit denen in der 1-R-2-*exo*-Norbornan-Reihe verglichen, um die Wirkung β -ständiger Nachbargruppen auf ein verbrücktes Ion in allgemeiner Form interpretieren zu können.

Synthese

Als brauchbare Synthese für die 1-Alkyl- und 1-Cyclopropyl-2-adamantyl-Verbindungen **6**, **7**, **8** und **10** erweist sich die Umlagerung der 4-R-Tricyclo[4.3.1.0^{3,8}]decanole **3**, **4** und **5** in siedender Ameisensäure („Protoadamantan“-Verfahren⁹⁾). Die tertiären Alkohole **3**, **4** und **5** werden durch Alkylierung von Tricyclo[4.3.1.0^{3,8}]decan-4-on (**9**)¹⁰⁾ mit der entsprechenden Grignard-Verbindung (bei **3**) oder lithium-organischen Verbindung (bei **4** und **5**) dargestellt. Die Formiate **6a**, **7a** und **8a** werden mit LiAlH₄ in die Alkohole übergeführt, welche durch Chromatographie an Kieselgel rein erhalten werden.

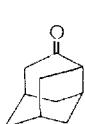


3: R = C₂H₅

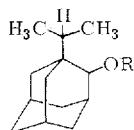
4: R = C(CH₃)₃

5: R = c-C₃H₅

	R	R'
6a	C ₂ H ₅	OCH
b	C ₂ H ₅	H (57%)
c	C ₂ H ₅	Ts
7a	C(CH ₃) ₃	OCH
b	C(CH ₃) ₃	H (29%)
c	C(CH ₃) ₃	Ts
8a	c-C ₃ H ₅	OCH
b	c-C ₃ H ₅	H (39%)
c	c-C ₃ H ₅	Ts



9



10a: R = H

b: R = Ts

Die Ausbeuten der Alkohole **6b**, **7b** und **8b** beziehen sich auf eingesetztes Keton **9** ohne Trennung und Reinigung der tertiären Alkohole **3–5**. Bei der Alkylierung von **9** konkurriert die Reduktion, denn es lassen sich in allen Fällen die epimeren

⁹⁾ ^{9a)} D. Lenoir, R. Glaser, P. Mison und P. v. R. Schleyer, J. Org. Chem. **36**, 1821 (1971). — ^{9b)} B. D. Cuddy, D. Grant und M. A. McKervey, J. Chem. Soc. C **1971**, 3173.

¹⁰⁾ ^{10a)} R. M. Black und G. B. Gill, Chem. Commun. **1970**, 972. — ^{10b)} W. H. W. Lunn, J. Chem. Soc. C **1970**, 2124.

Tricyclo[4.3.1.0^{3,8}]decan-4-ole isolieren. Die Umlagerung der reinen tertiären Alkohole **3**, **4** und **5** zu den Formiaten verläuft nahezu quantitativ, wie sich gaschromatographisch zeigen lässt.

Die tertiären Alkohole **3**–**5** sind nach ihrer chromatographischen Abtrennung stereochemisch einheitlich. Ihre Konfiguration kann mit Hilfe der Eu(dpm)₃-Technik¹¹⁾ aus den ¹H-NMR-Spektren als 4-R-Tricyclo[4.3.1.0^{3,8}]decan-4-*exo*-ole abgeleitet werden¹²⁾.

1-Isopropyl-2-adamantanol (**10a**) lässt sich durch katalytische Hydrierung von 1-Cyclopropyl-2-adamantanol (**8b**) gewinnen und von daneben entstehendem 1-n-Propyl-2-adamantanol durch Chromatographie an Kieselgel abtrennen.

Die zusätzliche Bildung von 1-n-Propyl-2-adamantanol bei der Hydrogenolyse von **8b** ist überraschend, denn diese Reaktion verläuft im Falle von unsubstituiertem 1-Cyclopropyl-adamantan selektiv unter Öffnung der äußeren σ -Bindung des Cyclopropanrings¹³⁾. Möglicherweise wird der Katalysator teilweise an der OH-Gruppe adsorbiert und überträgt von dort den Wasserstoff auf eine der nach innen gerichteten σ -Bindungen des Dreiringes.

Die Alkohole **6b**, **7b**, **8b** und **10a** wurden wie üblich mit Tosylchlorid in Pyridin¹⁴⁾ in die *p*-Toluolsulfonsäureester übergeführt.

Solvolyse

Die Kinetik der Solvolyse der Tosylate **6c**, **7c**, **8c** und **10b** wurde in 80 proz. Äthanol gemessen; dabei wurde die Reaktion bis zum 95 proz. Ablauf bei zwei verschiedenen Temperaturen konduktometrisch verfolgt. Tab. 1 vergleicht die Solvolysekonstanten mit denen von 2-Adamantyl- und 1-Methyl-2-adamantyltosylat bei 75°C.

Tab. 1. Kinetik der Solvolyse von 2-Adamantyltosylaten in 80 proz. Äthanol

Verbindung	Temp. (°C)	$k^a)$ (s ⁻¹)	ΔH^+ (kcal/mol)	ΔS^+ (cal/°mol)	k_{rel} (75°C)
2-Adamantyltosylat ^{b)}	75.0	1.92×10^{-5}	27.0	-2.8	1
1-Methyl-2-adamantyl-tosylat ^{c)}	75.0	4.10×10^{-4}	24.9	-2.9	21.4
1-Äthyl-2-adamantyl-tosylat (6c)	75.05	$(1.23 \pm 0.02) \times 10^{-3}$	24.5	-1.7	63.5
	51.9	$(9.17 \pm 0.05) \times 10^{-5}$			
	75.0 ^{d)}	1.22×10^{-3}			
	25.0 ^{d)}	2.73×10^{-6}			
1-Isopropyl-2-adamantyl-tosylat (10b)	75.05	$(2.86 \pm 0.03) \times 10^{-3}$	23.5	-2.9	149
	52.32	$(2.49 \pm 0.01) \times 10^{-4}$			
	75.0 ^{d)}	2.85×10^{-3}			
	25.0 ^{d)}	8.15×10^{-6}			
1- <i>tert</i> -Butyl-2-adamantyl-tosylat (7c)	48.15	$(3.32 \pm 0.08) \times 10^{-3}$			2640
	24.70	$(2.07 \pm 0.08) \times 10^{-4}$			
	75.0 ^{d)}	5.06×10^{-2}	21.9	-1.9	
	25.0 ^{d)}	2.15×10^{-3}			
1-Cyclopropyl-2-adamantyl-tosylat (8c)	74.95	$(8.32 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	23.0	-7.0	43.5
	51.7	$(7.22 \pm 0.1) \times 10^{-5}$			
	75.0 ^{d)}	8.36×10^{-4}			
	25.0 ^{d)}	2.74×10^{-6}			

a) Mittelwert von 2 Messungen. b) 1. c. ^{3c}. c) 1. c. ^{3b}. d) Berechnet aus Werten bei anderen Temperaturen.

11) Siehe hierzu J. K. M. Sanders und D. H. Williams, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 641 (1971), und die dort zitierte Literatur.

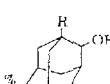
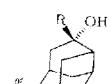
12) Auf diese Weise wurde auch die Konfiguration von anderen 4-R-Tricyclo[4.3.1.0^{3,8}]decanolen abgeleitet; J. Boyd und K. H. Overton, J. C. S. Perkin I **1972**, 2533.

13) C. W. Woodworth, V. Buss und P. v. R. Schleyer, Chem. Commun. **1969**, 196.

14) L. F. Fieser und M. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, S. 1188, Wiley and Sons, Inc., New York 1967.

Die Produktstudien wurden in 60proz. Aceton durchgeführt. Werden die Tosylate ohne Zusatz von Puffer solvolysiert, so lassen sich nur die entsprechenden nicht umgelagerten Alkohole nachweisen; in Gegenwart von 2,6-Lutidin werden dagegen sowohl die nicht-umgelagerten wie die umgelagerten Alkohole mit 4-*exo*-Protoadamantan-Struktur als kinetisch bestimmte Produkte nachgewiesen (siehe Tab. 2).

Tab. 2. Solvolysen von 1-Alkyl-2-adamantyltosylaten in mit 2,6-Lutidin gepuffertem 60proz. Aceton, Zusammensetzung der Produktmischung^{a)}

Verbindung			% Olefine ^{c)}
1-Methyl-2-adamantyltosylat ^{b)} (R = CH ₃)	70	28	2
1-Äthyl-2-adamantyltosylat (6c) (R = C ₂ H ₅)	46	53	—
1-Isopropyl-2-adamantyltosylat (10b) (R = i-C ₃ H ₇)	25	30	45
1- <i>tert</i> -Butyl-2-adamantyltosylat (7c) (R = <i>tert</i> -C ₄ H ₉)	19	26	55
1-Cyclopropyl-2-adamantyltosylat (8c) (R = c-C ₃ H ₅)	44	21	35

a) Gaschromatographisch bestimmt, Genauigkeit $\pm 5\%$ absolut.

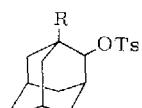
b) I. c. §).

c) Nicht identifiziert.

Diskussion

Aus Tab. 1 und 2 erkennt man, daß sowohl die Solvolysegeschwindigkeit als auch der Anteil an Umlagerungs- bzw. Eliminierungsprodukt im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung erhöht ist.

In Tab. 3 wird der kinetische Effekt verschiedener β -Alkyl- und Arylgruppen R von 1-R-2-Adamantyltosylaten **11** den Ergebnissen zweier offenkettiger Systeme **12** und **13** gegenübergestellt. Die Solvolysen der β -substituierten, tertiären Butylchloride **12** soll als Beispiel für einen nicht-unterstützten Reaktionsweg (k_c -Mechanismus), die der substituierten Isopropylsulfonsäureester **13** als Modell für einen lösungsmittelunterstützten Reaktionsweg (k_s -Mechanismus) dienen.



11



12



13

Tab. 3. Kinetischer Effekt von β -Alkyl- und Arylsubstitution R in den drei Systemen **11**, **12** und **13** (k_R/k_H -Werte)

R	1-R-2-Adamantyl-tosylat 11	R-CH ₂ C(CH ₃) ₂ Cl 12	R-CH ₂ CHOX-CH ₃ 13
H	1	1	1
CH ₃	21.4 ^{a)}	1.65 ^{c)}	1.83 ^{e)} (5.8) ^{g)}
C ₂ H ₅	63.5 ^{a)}	1.58 ^{c)}	1.78 ^{e)} (7.6) ^{g)}
CH(CH ₃) ₂	149 ^{a)}	0.95 ^{c)}	5.83 ^{e)}
C(CH ₃) ₃	2640 ^{a)}	1.21 ^{c)}	3.96 ^{e)}
C ₆ H ₅	7.5 ^{b)}	0.2 ^{d)}	—
C ₆ H ₄ NO ₂ -(<i>p</i>)	0.54 ^{b)}	—	0.075 ^{f)}
C ₆ H ₄ CF ₃ -(<i>m</i>)	0.87 ^{b)}	—	0.13 ^{f)}
C ₆ H ₄ OCH ₃ -(<i>p</i>)	14.1 ^{b)}	0.31 ^{d)}	—
c-C ₃ H ₅	43.3 ^{a)}	—	—

^{a)} Solvolyse in 80 proz. Äthanol bei 75°C; diese Arbeit.^{b)} Solvolyse in 80 proz. Äthanol bei 75°C; l. c.¹⁾.^{c)} Solvolyse in 80 proz. Äthanol bei 25°C; entnommen der Zusammenstellung in l. c.^{2a)}, S. 124.^{d)} Solvolyse in 80 proz. Äthanol bei 25°C; H. C. Brown und C. J. Kim, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 2082 (1968).^{e)} Solvolyse der Brosylate in Eisessig bei 70°C; entnommen der Zusammenstellung in l. c.^{2a)}, S. 122.^{f)} Solvolyse der Tosylate in Eisessig bei 100°C; C. J. Lancelot und P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 4291 (1969).^{g)} Solvolyse der Tosylate in Trifluoressigsäure bei 25°C; l. c.¹⁵⁾.

Die β -Alkylsubstitution in den Systemen **12** und **13** bewirkt relativ geringfügige Änderungen der Solvolysegeschwindigkeit. Der sterische Einfluß der β -Substitution auf Grund- und Übergangszustand ist schwierig abzuschätzen. Der induktive Effekt durch β -Alkylgruppen dürfte gering sein, denn er tritt erst bei der Solvolyse von unverzweigten 2-Alkyltosylaten **13** in Trifluoressigsäure deutlicher hervor¹⁵⁾.

β -Arylgruppen führen in den Systemen **12** und **13** zu einer Verlangsamung der Solvolyse, was auf den negativen induktiven Effekt dieser Gruppe zurückzuführen ist.

Die Unterschiede der $\beta(k_R/k_H)$ -Werte bei der Solvolyse von **11** sind für sterische oder induktive Effekte zu groß; sie müssen dem konjugativen bzw. hyperkonjugativen Effekt der Gruppen R zugeschrieben werden. Im Falle des unsubstituierten Ions **2** (R=H) hat die Grenzstruktur **2a** einen wesentlich geringeren Energieinhalt als die von **2b**; durch die Kompensation von sterischem und elektronischem Effekt können die Gruppen R die Energie der Resonanzstruktur **2b** im substituierten Ion **2** herabsetzen, was zu einer stärkeren Verbrückung und Stabilisierung von **2** führt.

Der große Einfluß des Alkylierungsgrades an C-1 auf die Solvolysegeschwindigkeit von 2-Adamantyltosylat beruht hauptsächlich auf der Zunahme des elektronenabgebenden Charakters in der Reihenfolge Methyl, Äthyl, Isopropyl, *tert*-Butyl. Erst bei der Solvolyse des sehr reaktiven 1-*tert*-Butyl-2-adamantyltosylats macht sich ein zusätzlicher sterischer Effekt bemerkbar, wahrscheinlich von einer vergrößerten Spannung des Grundzustandes herrührend. Die Solvolysekonstanten der Tosylate **6c**, **10b**, **7c** und 1-Methyl-2-adamantyltosylat verhalten sich wie 1:3.1:6.9:123.

¹⁵⁾ P. E. Peterson, R. E. Kelly jr., R. Belloli und K. A. Sipp, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 5169 (1965).

Die erste und zweite zusätzliche γ -Methylgruppe in **6c** und **8c** beschleunigen um den gleichen Faktor von ca. 3; erst die Solvolysegeschwindigkeit von 1-*tert*-Butyl-2-adamantyltosylat (**7c**) weicht mit einer Steigerungsrate von 123 (zu erwarten wäre eine von ca. 10) von diesem Verhalten ab.

Die Solvolyse von 1,3-Dimethyl-2-adamantyltosylat verläuft im Sinne eines additiven Modells (Δn), womit bereits die elektronische Wirkung von β -Methyl abgeleitet wurde¹⁶⁾.

Die elektronische Wirkung von Alkylgruppen R, die mit einer stärkeren Verbrückung des Ions **2** gedeutet wird, führt zu einem größeren Anteil an Umlagerungs- und Eliminierungsprodukten (siehe Tab. 2), denn bei der Solvolyse von 2-Adamantyltosylat in Acetat-gepuffertem Eisessig werden nur 0.4% an 4-Protoadamantyl-4-*exo*-acetat als kinetisch bestimmtes Solvolyseprodukt festgestellt⁵⁾.

Man erkennt, daß sich der Anteil an Umlagerungs- und Eliminierungsprodukt bei zunehmender Alkylsubstitution nicht so drastisch ändert, wie er sich in der Zunahme der Solvolysekonstanten ausdrückt. Bis jetzt ist keine Beziehung zwischen dem Anteil an Umlagerungsprodukt und dem Grad der Verbrückung des intermediären Ions festgestellt worden. Es ist möglich, daß sich die durch eine Alkylgruppe verursachte, zunehmende Verbrückung nur auf den Übergangszustand auswirkt, während sich der Grad der Verbrückung der produktbestimmenden Zwischenstufe nur wenig ändert.

Überraschenderweise hat eine Cyclopropylgruppe an C-1 keine große Wirkung auf die Solvolysegeschwindigkeit. Diese Gruppe könnte das Ion **2** über eine resonanzstabilisierte Cyclopropylcarbinyl-Struktur **2b** (R = Cyclopropyl) stärker stabilisieren. Tatsächlich ist die Solvolysegeschwindigkeit von **8c** gegenüber der von **10b**, das den gleichen Alkylierungsgrad aufweist, um den Faktor 3.5 verlangsamt. Hiermit zeigt sich der dominierende, negative induktive Einfluß dieser Gruppe.

Eine ähnlich geringe Wirkung hat Spirocyclopropyl-Substitution an C-7 auf die Solvolyse von 2-*exo*-Norbornyltosylat¹⁷⁾.

Diese Ergebnisse zeigen, daß Gruppen, die ein Carbonium-Ion durch ihren mesomeren Effekt, d.h. durch Ladungsdelokalisierung, stabilisieren, die Resonanzstruktur **1b** eines verbrückten Ions nicht so wirksam zu beeinflussen vermögen.

Daher kann β -Phenyl-Substitution die Energie einer kationischen Zwischenstufe **1** weniger gut herabsetzen als β -Methyl-Substitution¹⁸⁾, was sich bei der Solvolyse von 1-R-2-*exo*-Norbornyltosylaten¹⁹⁾, 1-R-2-Adamantyltosylaten¹⁾ und verschiedenen Cycloalkenylverbindungen²⁰⁾ zeigen läßt. Auch Alkoxygruppen wirken ausschließlich

¹⁶⁾ D. Lenoir, P. Mison, E. Hyson und P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc., in Vorbereitung.

¹⁷⁾ C. F. Wilcox jr. und R. G. Jesaitis, Tetrahedron Lett. **1967**, 2567.

^{18a)} Siehe hierzu die *Dewarsche Interpretation*: M. S. Dewar und A. P. Marchand, Ann. Rev. Phys. Chem. **16**, 321 (1965). — ^{18b)} C. F. Wilcox jr. und H. D. Banks, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 8231 (1972).

^{19a)} P. v. R. Schleyer und D. C. Kleinfelter, 138th Meeting ACS; New York, Sept. 1960, Abstracts S. 43. — ^{19b)} D. C. Kleinfelter, Dissertation Abstr. **22**, 428 (1961). — ^{19c)} J. A. Berson in Molecular Rearrangements, 1. Bd., S. 182, Herausgeber: P. de Mayo, Interscience, New York, N. Y. 1963. — ^{19d)} P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3901 (1967).

^{20a)} N. C. Deno, H. G. Richey jr., J. S. Lieu, D. N. Lincoln und J. O. Turner, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 4533 (1965). — ^{20b)} R. Breslow, H. Höver und H. W. Chang, ebenda **84**, 3168 (1962).

konjugativ und können daher ein verbrücktes Ion **1** in β -Position nicht wirksam stabilisieren; das folgt aus dem Solvolyseverhalten des 7-Oxa-2-*exo*-norbornylchlorids²¹⁾ und dem des 1-Methoxy-2-*exo*-norbornyltosylats²²⁾.

Bis jetzt sind daher Alkylgruppen die wirksamsten Testgruppen, um die positive Teilladung in einer kationischen Zwischenstufe nachzuweisen.

Die im sekundären Adamantan-System **11** gefundenen Effekte β -ständiger Substituenten sollten sich auch quantitativ verallgemeinern lassen. Eine lineare freie Energie-Beziehung zwischen der Solvolysegeschwindigkeit von sechs 1-R-2-Adamantyltosylaten in 80proz. Äthanol bei 75°C und den entsprechenden 1-R-2-*exo*-Norbornyltosylaten in Eisessig bei 25°C¹⁹⁾ zeigt Abb. 1. Die Korrelation mit einer Steigung von 0.81 bei einem Korrelationskoeffizienten von 0.972 ist verhältnismäßig gut und ist ein Hinweis für die allgemeine Gültigkeit von β -Substituenteneffekten für σ -bindungsverbrückte Ionen.

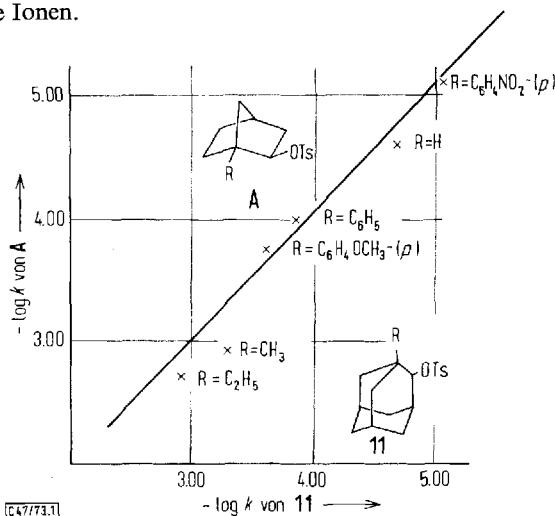


Abb. 1. Freie Energie-Beziehung zwischen den Solvolysegeschwindigkeiten von 1-R-2-*exo*-Norbornyltosylaten und 1-R-2-Adamantyltosylaten

Es ist nicht möglich, die Geschwindigkeitskonstanten der hier untersuchten 1-R-2-Adamantyltosylate im Sinne einer σ^* -Taft-Beziehung zu beschreiben (siehe Abb. 2). Die Taftschen σ^* -Konstanten sind ein Maß für den polaren Anteil eines Substituenten. Mit Hilfe dieser Beziehung konnte die Solvolysegeschwindigkeit von tertiären Alkylhalogeniden²³⁾ und sekundären 2-Alkyltosylaten²⁴⁾ korreliert werden.

Folgerung: Durch β -Substitution lassen sich verbrückte von unverbrückten Carbonium-Ionen unterscheiden. Konjugativ wirkende Gruppen können hierbei ein verbrücktes Ion weniger gut stabilisieren als Alkylgruppen. Die Reihenfolge der Gruppen, die in α -Position eine Ladung zu stabilisieren vermögen, Wasserstoff < Methyl <

²¹⁾ J. C. Martin und P. D. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2533 (1957).

²²⁾ P. v. R. Schleyer, P. J. Stang und D. J. Raber, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 4725 (1970).

^{23a)} A. Streitwieser, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4935 (1956). — ^{23b)} P. v. R. Schleyer und C. W. Woodworth, ebenda **90**, 6528 (1968).

^{24a)} I. c. ^{2a)}, S. 122 und 146. — ^{24b)} C. J. Lancelot, J. J. Harper und P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 4294 (1969). — ^{24c)} J. J. Harper, Thesis, Univ. Princeton 1967.

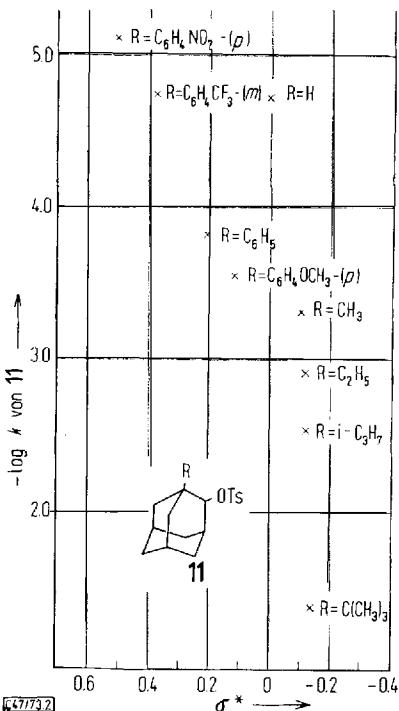


Abb. 2. Versuch einer $\rho\sigma^*$ -Taft-Korrelation für die Solvolysegeschwindigkeit von 1-R-2-Adamantyltosylaten in 80 proz. Äthanol bei 75°C

Phenyl < Cyclopropyl, kehrt sich bei β -Position teilweise um; Wasserstoff < Phenyl < Methyl < Cyclopropyl. Es wird ein verhältnismäßig großer, normaler Alkylgruppen-Effekt beobachtet, der durch die elektronische Wirkung dieser Gruppen verursacht wird. Alkylgruppen können aufgrund ihres elektronenabgebenden, induktiven und hyperkonjugativen Effektes eine positive Ladung bzw. Teilladung auch an einem sp^3 -konfigurierten C-Atom wirksam stabilisieren. Zusätzliche γ -Methyl-Substitution drückt sich in einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um das 3-fache im Sinne eines additiven Modells aus. Die Einführung einer tertiären Butylgruppe führt aufgrund ihrer Größe zu einer zusätzlichen sterischen Beschleunigung.

Durch Substitution lässt sich der Grad der Verbrückung eines Ions steuern, und es besteht ein kontinuierlicher Übergang zwischen einem unverbrückten Ion, dessen Struktur sich weitgehend nur durch eine Resonanzstruktur **1a** oder **1b** und einem verbrückten Ion, dessen Struktur sich durch Beteiligung beider Resonanzstrukturen **1a** und **1b** beschreiben lässt. Das Problem „nicht-klassischer“ Carbonium-Ionen lässt sich daher nicht im Sinne einer Alternative lösen. Die Unterscheidung von dreibindigen „Carbenium-“ und fünffach koordinierten „Carbonium“-Ionen²⁵⁾ stellt daher nur eine semantische Lösung dar, die an der Wirklichkeit solvolytisch erzeugter Carbonium-Ionen vorbeigeht.

²⁵⁾ Siehe hierzu G. A. Olah, Angew. Chem. **85**, 183 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 173 (1973).

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt. Ich danke Herrn Prof. Dr. I. Ugi für seine Unterstützung, Herrn Prof. Dr. R. v. R. Schleyer sei für Diskussionsbemerkungen sehr gedankt, Herrn M. Dorn danke ich für seine fleißige experimentelle Mitarbeit.

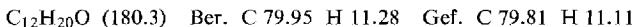
Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden in zugeschmolzenen Kapillaren bestimmt, sie sind nicht korrigiert. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A 60 (CDCl_3 , TMS interner Standard). Massenspektren: Massenspektrometer MS 9 der Firma AEI bei 200°C in der Ionenquelle, 70 eV, in Klammern Angabe der relat. Intensität. Übliche Aufarbeitung heißt: die organische Phase wurde zweimal mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und i. Vak. eingedampft. Zur Chromatographie wurde Kieselgel 60 der Firma Merck benutzt.

I. Synthesen

4-Äthyltricyclo[4.3.1.0^{3,8}]decan-4-exo-ol (3): Aus 0.51 g Magnesium und 2.27 g Äthylbromid in 20 ml absol. Äther wurden 21 mmol Äthylmagnesiumbromid hergestellt. Zu dieser Lösung wurden 2.5 g Tricyclo[4.3.1.0^{3,8}]decan-4-on (9) (16.7 mmol) in 20 ml absol. Äther getropft. Die Mischung wurde 2 h unter Rückfluß gekocht, mit 10 ml gesätt. Ammoniumchloridlösung versetzt und die organische Phase abgetrennt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 2.7 g Rohprodukt. Eine Probe wurde zweimal aus n-Pentan in Trockeneis umkristallisiert, Schmp. 51–53°C.

$^1\text{H-NMR}$: Signale bei $\tau = 9.2, 9.03, 9.00, 8.85$ (5H), breite Signale 7.8–8.8 (15H). — Massenspektrum: $m/e = 180$ ($\text{M}^+, 3\%$), 162 (15), 151 (100), 134 (53), 93 (26), 92 (38), 91 (29), 81 (19), 80 (21), 79 (38), 43 (39).



4-tert-Butyltricyclo[4.3.1.0^{3,8}]decan-4-exo-ol (4): Zu 10 ml einer 2 M Lösung von *tert*-Butyllithium (20 mmol) in n-Pentan wurden bei -70°C im N_2 -Strom 1.5 g 9 (10 mmol) in 20 ml n-Pentan getropft. Es wurde 30 min bei -70°C gerührt, langsam auf 0°C erwärmt und 2 Wochen im Kühlschrank stehengelassen. Überschüss. *tert*-Butyllithium wurde vorsichtig mit Wasser zersetzt und die organische Phase abgetrennt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 1.8 g eines Rohproduktes, das an 50 g Kieselgel chromatographiert wurde. Elution mit Petroläther (40 – 60°C) und steigenden Mengen Essigester (1–10%) lieferte 0.82 g chromatographisch reines 4 (39%) als am wenigsten polare Fraktion. Schmp. 119 bis 121°C (aus n-Pentan).

$^1\text{H-NMR}$: Signalgruppe bei $\tau = 9.0$ (9H, *tert*-Butyl), breite Signale 8.8, 8.4, 7.8 und 7.7 (14 Ring-H und OH). — Massenspektrum: $m/e = 208$ ($\text{M}^+, 2\%$), 190 (5), 175 (6), 151 (100), 133 (9), 107 (9), 91 (14), 81 (10), 79 (9), 67 (9), 57 (9), 43 (16), 41 (14).



Daneben wurden bei weiterer Elution (Petroläther mit 10% Essigester) 0.21 g 9 und 0.51 g einer Mischung der isomeren Tricyclo[4.3.1.0^{3,8}]decan-4-ole isoliert.

4-Cyclopropyltricyclo[4.3.1.0^{3,8}]decan-4-exo-ol (5): Zu 45 mmol Cyclopropyllithium aus 0.175 g Lithium und 5.85 g Cyclopropylbromid in 25 ml absol. Äther wurden 4.25 g 9 (28 mmol) in 25 ml absol. Äther getropft. Die Mischung wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt, mit ca. 20 ml Eiswasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. 4.5 g Rohprodukt bestanden laut DC aus verschiedenen Produkten, die an einer Kieselgelsäule (50 g) getrennt wurden; Elution mit Petroläther (40 – 60°C) und 1–5% Essigester-Zusatz. Als am wenigsten polare Fraktion erhielt man 2.2 g reines 5 (40%), Schmp. 60–61°C (aus n-Pentan).

¹H-NMR: Signale bei $\tau = 9.5 - 9.8$ (5 H von Cyclopropyl), breite Signale 7.9 – 9.0 (15 H). — Massenspektrum: $m/e = 192$ (M^+ ; 100%), 174 (17), 164 (41), 152 (20), 148 (13), 108 (23), 106 (31), 104 (21), 102 (20), 97 (37), 96 (20), 95 (24), 93 (23), 91 (29), 84 (66), 81 (27), 79 (32), 70 (64), 55 (25).

$C_{13}H_{20}O$ (192.3) Ber. C 81.20 H 10.47 Gef. C 81.05 H 10.39

Daneben wurden bei weiterer Elution (Petroläther mit 5% Essigester) 1.1 g **9** und 0.9 g einer Mischung der isomeren Tricyclo[4.3.1.0^{3,8}]decan-4-ole isoliert.

1-Äthyl-2-adamantanol (6b): 1.9 g des rohen **3** wurden in 10 ml wasserfreier Ameisensäure 10 min unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde i. Vak. eingedampft und lieferte 2.0 g rohes 1-Äthyl-2-adamantylformiat (**6a**) als farbloses Öl, das in 50 ml absol. Äther mit 0.4 g Lithiumaluminiumhydrid 2 h unter Rückfluß erhitzt wurde. Überschüss. Hydrid wurde vorsichtig mit Wasser zersetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 2.1 g Rohprodukt, das an 50 g Kieselgel getrennt wurde. Bei der Elution mit Petroläther (40–60°C) mit 5% Essigester erhielt man 1.2 g (57%) reines **6b** als am wenigsten polares Produkt. Schmp. 48–49.5°C (aus n-Pentan).

¹H-NMR: Signale bei $\tau = 8.9 - 9.3$ (5 H, Äthyl), 7.9 – 8.7 (14 Adamantyl-H und OH), 6.4 (2-H). — Massenspektrum: $m/e = 180$ (M^+ , 28%), 162 (100), 151 (81), 133 (46), 91 (65), 79 (48), 43 (30), 41 (28).

$C_{12}H_{20}O$ (180.3) Ber. C 79.95 H 11.18 Gef. C 79.25 H 11.22

Daneben wurden bei weiterer Elution 0.25 g 2-Adamantanol und 0.1 g 1-Adamantanol isoliert.

1-Äthyl-2-adamantyltosylat (6c): 0.4 g **6b** wurden mit 0.6 g *p*-Toluolsulfochlorid in 10 ml absol. Pyridin (3 Tage bei 5°C) in 0.51 g Tosylat übergeführt (81%). Schmp. 96–97°C (aus n-Pentan).

¹H-NMR: Signale bei $\tau = 8.9 - 9.3$ (5 H, Äthyl), 7.9 – 8.7 (14 Adamantyl-H), 7.55 (CH₃), 5.37 (2-H), 2.7 und 2.2 (Aromaten-AB).

$C_{19}H_{26}O_3S$ (334.3) Ber. C 68.27 H 7.84 Gef. C 68.15 H 7.65

1-*tert*-Butyl-2-adamantanol (7b): 0.3 g reines **4** wurden in 5 ml absol. Ameisensäure 10 min unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde i. Vak. eingedampft und lieferte 0.31 g rohes Formiat **7a** als farbloses Öl, das mit 0.3 g Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml absol. Äther 10 h unter Rückfluß erhitzt wurde; nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 0.26 g rohes **7b**. Kristallisation aus n-Pentan lieferte 0.22 g Reinprodukt (29%, bezogen auf **9**), Schmp. 105–106°C (aus n-Pentan).

¹H-NMR: Signale bei $\tau = 9.02$ (9 H, *tert*-Butyl), 7.9 – 8.8 (14 Adamantyl-H und OH), 6.08 (2-H). — Massenspektrum: $m/e = 208$ (M^+ , 10%), 190 (11), 152 (22), 151 (100), 135 (28), 134 (24), 133 (24), 95 (23), 91 (40), 79 (17), 57 (16), 41 (21).

$C_{14}H_{24}O$ (208.3) Ber. C 80.71 H 11.61 Gef. C 80.21 H 11.48

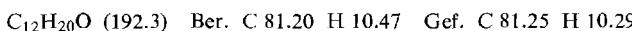
1-*tert*-Butyl-2-adamantyltosylat (7c): 0.1 g **7b** wurden mit 0.3 g *p*-Toluolsulfochlorid in 1 ml absol. Pyridin 1 Woche stehengelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 0.09 g rohes Tosylat. Laut ¹H-NMR enthält das Produkt neben **7c** ca. 30% Alkohol **7b**, der möglicherweise durch Hydrolyse des sehr reaktiven **7c** während der Aufarbeitung entsteht. Dieses Produkt lieferte reproduzierbare Ergebnisse bei der Solvolyse*).

¹H-NMR: Signale bei $\tau = 9.08$ (9 H, *tert*-Butyl), 7.9 – 8.8 (14 Adamantyl-H), 7.55 (CH₃), 5.35 (2-H), 2.7 und 2.2 (Aromaten-AB).

*). Anm. b. d. Korr. (6, 6. 73): Inzwischen wurde eine Probe analytisch reines **7c** erhalten, Schmp. 65–67°. Dieses Produkt lieferte die gleichen Solvolyseergebnisse.

1-Cyclopropyl-2-adamantanol (8b): 1.0 g des rohen **5** wurden in 10 ml wasserfreier Ameisensäure 10 min unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde am Rotator eingedampft und ergab 1.1 g rohes 1-Cyclopropyl-2-adamantylformiat (**8a**) als gelbes Öl, das in 50 ml absol. Äther mit 0.2 g Lithiumaluminiumhydrid 2 h erhitzt wurde. Überschüss. Alanol wurde mit Wasser und Natronlauge zersetzt und die organische Phasen abgetrennt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 0.85 g eines Rohprodukts, das an 30 g Kieselgel chromatographiert wurde. Bei der Elution mit Petroläther (40–60°C) mit 10% Essigesterzusatz erhielt man 0.38 g Reinprodukt (39%), Schmp. 46–47°C (aus n-Pentan).

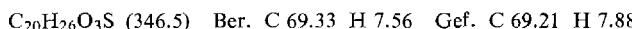
¹H-NMR: Signale bei τ = 9.4–9.8 (5H, Cyclopropyl), 7.7–8.8 (14 Adamantyl-H und OH), 6.38 (2-H). — Massenspektrum: m/e = 192 (M⁺, 14%), 174 (63), 151 (68), 133 (28), 91 (43), 79 (28), 67 (100), 41 (23).



Daneben wurden bei weiterer Elution 0.25 g 2-Adamantanol isoliert.

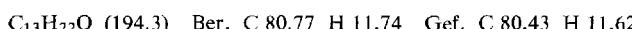
1-Cyclopropyl-2-adamantyltosylat (8c): 0.8 g **8b** wurden in 3 ml absol. Pyridin mit 1.6 g *p*-Toluolsulfochlorid (3 Tage bei 0°C) umgesetzt, Ausb. 0.90 g (63%), Schmp. 58–59°C (aus n-Pentan).

¹H-NMR: Signale bei τ = 9.3–9.8 (5H, Cyclopropyl), 7.7–8.8 (14 Adamantyl-H), 7.55 (CH₃), 5.4 (2-H), 2.7 und 2.2 (Aromaten-AB).



1-Isopropyl-2-adamantanol (10a): 0.5 g **8b** wurden in 25 ml Eisessig in einem Autoklaven in Gegenwart von 0.1 g Platinoxid bei 60°C und 20 at H₂ 15 h hydriert. Es wurde vom Katalysator filtriert und die Lösung eingedampft. Aus Äther erhielt man 0.48 g Rohprodukt, bestehend laut DC aus zwei Reaktionsprodukten. Bei der Chromatographic an 50 g Kieselgel mit Petroläther (40–60°C) und steigenden Konzentrationen (bis 10% Essigester) erhielt man zwei Fraktionen. Die polare Fraktion erhielt 0.32 g reines **10a** (61%), Schmp. 63–64°C (aus n-Pentan).

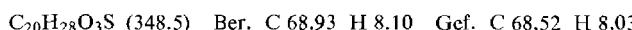
¹H-NMR: 2 d τ = 9.22 und 9.10 (J = 4 Hz, 6H, Isopropyl), breite Signale 8.1–8.8 (14 Adamantyl-H + OH + H von Isopropyl), d 6.23 (2-H). — Massenspektrum: m/e = 194 (M⁺, 17%), 174 (82), 151 (100), 133 (50), 91 (69), 79 (34), 41 (38).



Als weniger polare Fraktion wurden 0.16 g eines Öls erhalten, das laut ¹H-NMR aus einer 1:1-Mischung von 1-Propyl-2-adamantanol (Signal bei τ = 5.98 für 2-H) und **10a** bestand. Wiederholte Chromatographie führte nicht zur Auf trennung dieser Mischung.

1-Isopropyl-2-adamantyltosylat (10b): 0.15 g **10a** wurden in 3 ml absol. Pyridin mit 0.3 g *p*-Toluolsulfochlorid (10 Tage bei 0°C) umgesetzt; Ausb. 0.21 g (78%), Schmp. 66–67°C (aus n-Pentan).

¹H-NMR: 2 d τ = 9.30 und 9.15 (J = 2.5 Hz, 6H, Isopropyl-CH₃), breite Signale 8.0–8.7 (14 Adamantyl-H und tert. H von Isopropyl), 7.52 (CH₃ von Aromat), d 5.05 (J = 4 Hz, 2-H), Aromaten-AB 2.65 und 2.1.



*Umlagerung der Tricyclo[4.3.1.0^{3,8}]decan-4-ole **3–5** in wasserfreier Ameisensäure:* ca. 10 mg des jeweiligen Tricyclanols wurden in 0.2 ml wasserfreier Ameisensäure 10 min erhitzt. Die Mischung wurde direkt auf eine Carbowax 20M-Säule gespritzt und lieferte jeweils einen vom Ausgangsprodukt verschiedenen Peak.

II. Solvolysen

Äthanol p. a. wurde nach *Lunn* und *Bjerrum*²⁶⁾ vom Wasser befreit und an einer verspiegelten Vakuummantelkolonne fraktioniert.

Kinetische Messungen (Tab. 1): Es wurde die Leitfähigkeit von ca. 10^{-3} M Lösungen der Tosylate in einer Meßzelle aus Pyrex-Glas mit blanken Pt-Elektroden gemessen. Temperaturkonstanz der Thermostaten $\pm 0.05^\circ\text{C}$, Ablesung der Temperatur mit 0.1°C -Thermometern, nicht korrigiert. Die Leitfähigkeit wurde nach ca. 6 min Temperaturäquilibrierung mit einer Wayne-Kerr-Meßbrücke Mod. 642 gemessen. Bis zum ca. 95proz. Ablauf der Reaktion wurden 16–20 Punkte aufgenommen und die Geschwindigkeitskonstanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Hilfe von *DeTar's LSKIN* Rechenprogramm²⁷⁾ berechnet. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte von 2–3 Messungen.

Produktstudien (Tab. 2): 30 mg des jeweiligen Tosylats wurden in 2 ml 60proz. Aceton gelöst, welches mit 0.05 g Lutidin gepuffert worden war, und 30 min in einer Ampulle auf 75°C erhitzt. Danach wurde mit 5 ml Wasser versetzt, das Solvolyseprodukt mit Äther extrahiert, nach der üblichen Aufarbeitung in ca. 1 ml Äther gelöst und 10 μl dieser Lösung in den Gaschromatographen eingespritzt. Gaschromatograph: F u. M Mod. 720, Carbowax 20M auf Chromosorb, Temperatur 200°C . Die Peakflächen wurden durch Triangulierung bestimmt. Es wurde jeweils eine Eichung mit einer Mischung definierter Zusammensetzung durchgeführt. Bei den angegebenen Ausbeuten handelt es sich um relative Werte.

²⁶⁾ *H. Lunn und J. Bjerrum*, *Liebigs Ann. Chem.* **64**, 210 (1931).

²⁷⁾ *D. F. DeTar*, *Computer Programs for Chemistry*, Bd. 1, *W. A. Benjamin*, New York 1968.