

DAS 7-NORBORNYLKATION

Bernd Funke

Institut für Organ. Chemie der Universität Stuttgart

Saul Winstein¹⁾

Department of Chemistry, University of California,
Los Angeles

(Received in Germany 1 March 1971; received in UK for publication 26 March 1971)

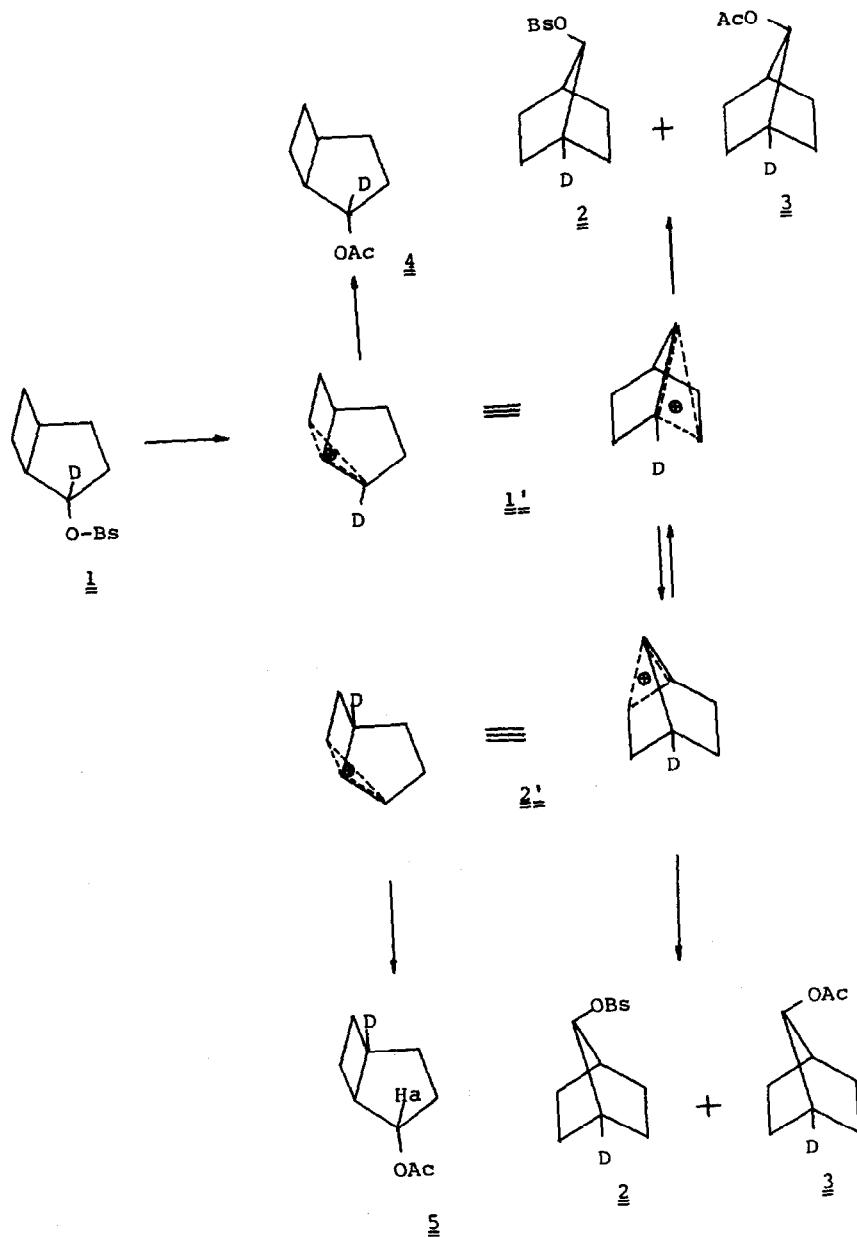
Die Natur des 7-Norbornylkations bei der Solvolyse von 7-Bicyclo[2.2.1]heptyl-tosylat ist in den letzten Jahren mehrfach untersucht worden^{2,3,4,5)}. Die Ansichten über den Mechanismus und somit über die Entstehung der Solvolyseprodukte sind verschieden. Wir berichten hier über den Solvolysemechanismus, welcher sowohl unsere Befunde als auch die in der Literatur erklärt.

Ausgehend von endo-2-Deutero-exo-2-bicyclo[3.2.0]heptyl-p-brombenzolsulfonat 1 benutzen wir die Tatsache der leichten Umlagerungsfähigkeit dieses [3.2.0]-Systems unter solvolytischen Bedingungen in das Bicyclo[2.2.1]heptansystem⁶⁾. 1 wird dargestellt aus dem entsprechenden Keton, wobei die Reduktion mit LiAlD₄ zunächst zu 99% den endo-Alkohol liefert. Inversion mit n-Tetra-butylammoniumacetat in Aceton⁷⁾ führt schließlich zum gewünschten exo-Isomeren.

Die Solvolyse des Brosylats 1 in mit Natriumacetat gepuffertem Eisessig bei 50°C ergibt ein Produktgemisch, welches zu 83% aus dem umgelagerten Brosylat 2 besteht.

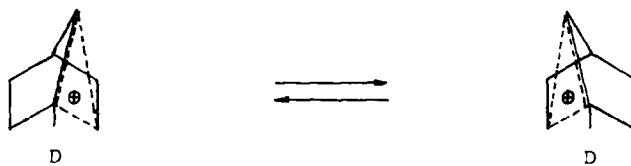
Die restlichen 17% stellen ein Gemisch dar, welches zu ca. 95% aus dem umgelagerten Acetat 3 und zu ca. 5% aus einem weiteren Gemisch zweier Acetate 4 und 5 besteht. Die Abtrennung des festen Brosylats 2 erfolgt mittels Filtration, die Abtrennung des Acetats 3 vom Gemisch 4 + 5 geschieht gaschromatographisch.

1478



Daß das Gemisch 4 + 5 vorliegt, kann NMR-spektroskopisch unter Benutzung eines time averaging computers nachgewiesen werden. Hierbei zeigt das Proton H_a im Acetat 5 das für diese exo-Verbindung charakteristische Dublett bei δ 4.9 ppm. Die entsprechende endo-Verbindung besitzt ein Multiplett für H_a bei etwas höherem Feld. Eine authentische Probe von reinem Acetat 4 ergibt unter gleichen Bedingungen eine mindestens 10mal kleinere Signalhöhe des Dubletts, welche durch den nicht 100%-igen Deuteriumgehalt des Deuterierungsmittels verursacht wird.

Die Deutung der Resultate wird im Schema angegeben. Wichtig ist hierbei die Annahme eines "bridge-flippings" im nichtklassischen Carboniumion 1' von der "Vorderseite" zur "Rückseite" des Moleküls 1' = 2'. Ein "bridge-flipping" im folgenden



Sinne würde neben den Produkten 2 und 3 nur 4 ergeben. Mit anderen Worten: eine Deuteriummarkierung an den Atomen C2 und C3 im 7-Norbornylsystem kann zwischen einem "bridge-flipping" von "Vorderseite zu Vorderseite" bzw. von "Vorderseite zu Rückseite" im Carboniumion keine Auskunft geben.

Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst sei an dieser Stelle für die Gewährung eines Stipendiums gedankt. Zum Teil unterstützt wurde dieses Forschungsvorhaben vom U.S.Army Research Office, Durham.

Literatur

- 1) S.Winstein, gestorben am 23. November 1969
- 2) P.G.Gassmann und J.M.Hornback, J.Amer.Chem.Soc. 89, 2487 (1967)
- 3) F.B.Miles, J.Amer.Chem.Soc. 89, 2488 (1967)
- 4) F.B.Miles, J.Amer.Chem.Soc. 90, 1265 (1968)
- 5) P.G.Gassmann, J.M.Hornback und J.L.Marshall, J.Amer.Chem.Soc. 90, 6238 (1968)
- 6) S.Winstein, Fulvio Gadien, E.T.Stafford und P.E.Klinedinst, Jr., J.Amer. Chem.Soc. 80, 5895 (1958)
- 7) S.Winstein, E.C.Friedrich, R.Baker und Yang-J Lin, Tetrahedron 1966, 621-645