

SIEGFRIED BECKMANN und GERHARD EDER

Über innermolekulare Umlagerungen in der Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Reihe, VI¹⁾Umlagerung von 7.7-Dimethyl-, *syn*-7-Methyl- und *exo*-5-Methyl-norborneol-(2 *exo*) durch Ameisensäure

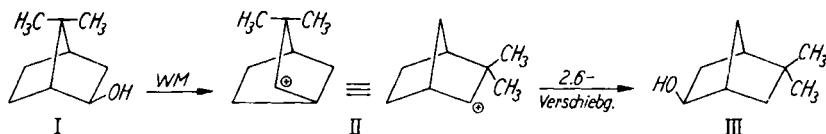
Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Stuttgart-Hohenheim

(Eingegangen am 29. September 1958)

Bei der Veresterung mit Ameisensäure wird 7.7-Dimethyl-norborneol-(2 *exo*) (I) zu 50% zu 5.5-Dimethyl-norborneol-(2 *exo*) (III) umgelagert, während *syn*-7-Methyl-norborneol-(2 *exo*) (IV) zwei Umlagerungsprodukte, *exo*-5-Methyl-norborneol-(2 *exo*) (VIII) und 1-Methyl-norborneol-(2 *exo*) (VII), liefert. Letzteres entsteht durch eine Umlagerungsreaktion, an der eine in der Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Reihe bisher nicht beobachtete 2.3-Verschiebung beteiligt ist, die hier mit einer 2.6-Verschiebung in Konkurrenz tritt. Eine 2.3-Verschiebung ist auch an der Umlagerung des 5-Methyl-norborneols zu 1-Methyl-norborneol beteiligt.

7.7-Dimethyl-norborneol-(2 *exo*) (Iso-apoborneol) (I) gibt mit Ameisensäure bei 95° etwa gleiche Mengen an Formiaten des Ausgangsprodukts und des 5.5-Dimethyl-norborneols-(2 *exo*) (β -Isfenchocamphorol) (III). Ein ganz ähnliches Ergebnis erhielt S. WINSTEIN²⁾ bei der Acetolyse des Brombenzolsulfonats von I.

Beim Übergang I \rightarrow III handelt es sich um eine Wagner-Meerwein-Umlagerung (WM) mit anschließender 2.6-Verschiebung, die nach WINSTEIN nacheinander über nichtklassische Carboniumionen als Zwischenstufen verlaufen. Zur Verdeutlichung des Reaktionsablaufs sei hier nur das klassische Carboniumion II des Camphenilols als Zwischenstufe angeführt.



Unterwirft man das *syn*-7-Methyl-norborneol-(2 *exo*) (IV), dessen Konfiguration kürzlich sichergestellt worden ist³⁾, bzw. dessen saures Phthalat derselben Behandlung mit Ameisensäure, dann erhält man die Formiate zweier Alkohole, die beide unter Umlagerung entstanden sind, und zwar ca. 60% 1-Methyl-norborneol-(2 *exo*) (VII) und ca. 40% *exo*-5-Methyl-norborneol-(2 *exo*) (VIII). Die Entstehung von VII kann nur durch eine Umlagerungsfolge erklärt werden, in die eine 2.3-Verschiebung (V \rightarrow VI) eingeht.

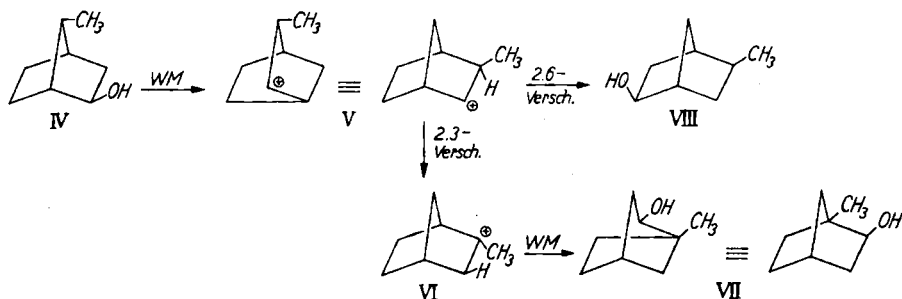
¹⁾ V. Mittail.: S. BECKMANN und R. SCHABER, Chem. Ber. 88, 1703 [1955].

²⁾ XIV. Internat. Kongress f. reine und angew. Chemie, Zürich; Experientia [Basel] Suppl. 2, 146 [1955].

³⁾ S. BECKMANN und R. MEZGER, Chem. Ber. 90, 1564 [1957].

Bei der 2.3-Verschiebung, die schon mehrfach diskutiert⁴⁾, aber — zumindest unter so milden Bedingungen — noch nicht beobachtet worden ist, handelt es sich im Endeffekt um den Platzwechsel eines H-Atoms mit einer nucleophilen Gruppe an einem benachbarten C-Atom, ganz analog der 2.6-Verschiebung, bei der sich derselbe Vorgang an den in 1.3-Stellung zueinander befindlichen, aber räumlich stark genäherten C-Atomen 2 und 6 des Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Rings abspielt. Bei II ist eine 2.3-Verschiebung wegen der geminalen Dimethylgruppierung nicht möglich, dagegen kann dort — allerdings unter wesentlich schärferen Reaktionsbedingungen — eine Nametkinsche Umlagerung eintreten, ein Platzwechsel von Alkyl und nucleophiler Gruppe an C-2 und C-3 mit anschließender Stabilisierung des Kations zum Kohlenwasserstoff Santen⁵⁾.

Der Übergang IV → VII läßt sich mit den klassischen Carboniumionen V und VI als Zwischenstufen formulieren.



Es tritt zunächst eine Wagner-Meerwein-Umlagerung ein, darauf eine 2.3-Verschiebung zu VI, und schließlich führt eine zweite Wagner-Meerwein-Umlagerung zum stabilen Endprodukt VII. Der dem Kation V zugehörige Alkohol ist *exo*-3-Methyl-norborneol-(2 *exo*). Es kann angenommen werden, daß die mit der 2.3-Verschiebung verbundene H-Wanderung von C-3 nach C-2, der wahrscheinlich eine partielle Elektronenverschiebung vorausgeht, durch einen Elektronendruck seitens der benachbarten Methylgruppe begünstigt wird. Über Nachbargruppeneffekte ähnlicher Art liegen Beobachtungen von S. WINSTEIN und Mitarbb.⁶⁾ vor. VI ist das Kation eines tertiären 2-Methyl-norborneols⁷⁾, dessen beide Diastereomere sich in Gegenwart von Säuren leicht und fast quantitativ zu VII umlagern und daher unter den Reaktionsprodukten nicht zu erwarten sind.

Der zweite, neben VII in geringerer Menge entstandene Alkohol erwies sich als identisch mit einem Alkohol, der aus 2-Methyl-norbornen-(5) (IX) durch Hydratisierung erhalten wurde, bei dem die Konfiguration und zum Teil auch die Stellung der Substituenten noch offen war und der als 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(5 oder 6)

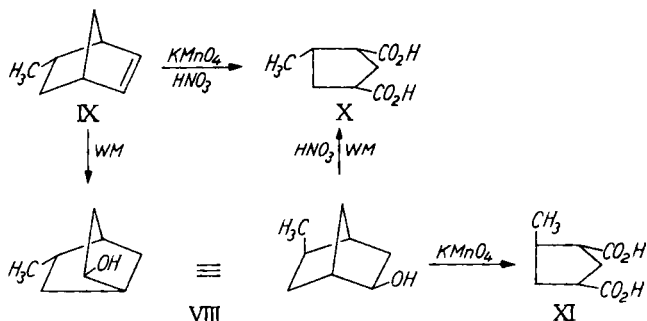
⁴⁾ S. WINSTEIN und D. TRIFAN, J. Amer. chem. Soc. 74, 1157 [1952]; J. D. ROBERTS, C. C. LEE und W. H. SAUNDERS, J. Amer. chem. Soc. 76, 4505 [1954], Fußnote 22.

⁵⁾ S. V. HINTIKKA und G. KOMPPA, Liebigs Ann. Chem. 387, 293 [1912]; G. KOMPPA und G. A. NYMAN, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 334 [1936].

⁶⁾ s. z. B. J. Amer. chem. Soc. 74, 1127 [1952].

⁷⁾ S. BECKMANN, R. SCHABER und R. BAMBERGER, Chem. Ber. 87, 997 [1954].

bezeichnet wurde⁸⁾. In Analogie zum Umlagerungsmechanismus bei I ist anzunehmen, daß auch bei IV eine Wagner-Meerwein-Umlagerung zu V mit anschließender 2,6-Verschiebung zu VIII eintritt und daß das zweite Reaktionsprodukt demnach 5-Methyl-norborneol-(2) ist.



Was die Konfiguration von VIII betrifft, so kann davon ausgegangen werden, daß die Methylgruppe in IX in *endo*-Stellung steht⁸⁾. Durch Oxydation mit konz. Salpetersäure ist aus VIII und IX⁸⁾ und durch Permanganatoxydation aus IX dieselbe *cis*-4-Methyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3 *cis, cis*) (X) vom Schmp. 94° erhalten worden. Dagegen liefert VIII mit Permanganat eine andere Säure (Schmp. 82°) mit gleicher Kohlenstoffzahl. Da es sich nur um eine Methyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) handeln kann, deren sämtliche übrigen Isomeren bekannt sind⁹⁾, liegt hier die *trans*-4-Methyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3 *cis, cis*) (XI) vor. Der oxydative Abbau mit alkalischer Permanganatlösung verläuft nach allen bisherigen Erfahrungen ohne Umlagerung, dagegen tritt mit Salpetersäure bei *exo*-Alkoholen intermediär Veresterung und dadurch Umlagerungsmöglichkeit ein, während die *endo*-Alkohole ohne Umlagerung oxydiert werden¹⁰⁾. Bei der Oxydation von IX mit Salpetersäure ist keine Umlagerung zu erwarten, da hier das Oxydationsmittel direkt an der Doppelbindung angreifen kann. Aus alledem folgt, daß bei der Bildung von VIII aus IX Wagner-Meerwein-Umlagerung eingetreten ist, die in diesem Fall nur eine Konfigurationsänderung zur Folge hat. VIII wäre demnach *exo*-5-Methyl-norborneol-(2 *exo*). Für die *exo*-Stellung der Hydroxygruppe spricht ferner die Beobachtung, daß sich VIII beim Erwärmen mit Ameisensäure zu etwa 90% umlagert. Es ist bekannt¹¹⁾, und auch in dieser Arbeit werden dafür einige Beispiele gebracht, daß sekundäre *exo*-Norborneole sich in Gegenwart von Säuren leicht umlagern, während die *endo*-Alkohole praktisch ohne Umlagerung verestert werden.

Die Umlagerung von VIII führt, offensichtlich über die Carboniumionen V und VI bzw. deren nichtklassische Analoga, zu VII. Die Annahme einer 2,3-Verschiebung

⁸⁾ S. BECKMANN und R. SCHABER, Chem. Ber. **88**, 1703 [1955].

⁹⁾ N. J. TOIVONEN, Suomen Kemistilehti B **8**, 46 [1935]; G. KOMPPA und S. BECKMANN, Liebigs Ann. Chem. **523**, 72 [1936].

¹⁰⁾ H. TOIVONEN, Suomen Kemistilehti B **25**, 69 [1952]; ebenda B **26**, 75 [1953]; Ann. Acad. Sci. fennicae, Ser. A II **72**, 1 [1956].

¹¹⁾ N. J. TOIVONEN, Suomen Kemistilehti B **24**, 65 [1951].

auf der methylofreien Seite von VIII würde im Widerspruch stehen zu Untersuchungsergebnissen an ^{14}C -markiertem Norborneol, die für letzteres die Möglichkeit einer 2.3-Verschiebung weitgehend ausschließen¹²⁾.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umlagerung von Iso-apoborneol (I): 1 g *Iso-apoborneol*¹³⁾ wurde mit 25 ccm Ameisensäure 6 Stdn. auf 95° erwärmt. Die entstandenen Formiate wurden mit methanol. Kalilauge verseift, die Alkohole durch Erwärmen mit Phthalsäureanhydrid in Pyridinlösung in die sauren Phthalate übergeführt. Letztere wurden durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol/Ligroin getrennt. Es wurden in etwa gleichen Mengen erhalten:

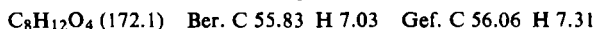
1. Saures Phthalat des Iso-apoborneols, Schmp. und Misch-Schmp. 174–175°.
2. Saures Phthalat des β -Isosfenchocamphorols¹³⁾ (III), Schmp. und Misch-Schmp. 130°.

exo-5-Methyl-norborneol-(2 exo) (VIII) und 1-Methyl-norborneol-(2 exo) (VII) aus syn-7-Methyl-norborneol-(2 exo): 6.7 g Phthalsäuremonoester des *syn-7-Methyl-norborneols-(2 exo)*¹⁴⁾ wurden mit 50 ccm Ameisensäure 3 Stdn. auf 95° erwärmt. Die entstandenen Formiate wurden verseift, das Alkoholgemisch in die sauren Phthalate übergeführt. Zur Trennung durch fraktionierte Verseifung wurden die Phthalate in 177 ccm 0.5 n NaOH gelöst und im Thermostaten 160 Min. bei 30° stehengelassen. Danach wurde der verseifte Anteil sofort ausgeäthert; die wäbr. Phase wurde angesäuert und ebenfalls ausgeäthert. Nachdem der verseifte Anteil in das Phthalat rückverwandelt war, ergaben sich folgende Ausbeuten: leicht verseifbar: 1.5 g (= 41.7%), schwer verseifbar: 2.1 g (58.3%).

Aus dem leicht verseifbaren Anteil wurden nach dem Umkristallisieren aus Benzol/Ligroin Nadeln vom Schmp. 95–96° erhalten, die durch Misch-Schmp. sowie auf Grund des identischen Infrarot-Spektrums¹⁵⁾ mit dem sauren Phthalat des durch Hydratisierung von *endo-5-Methyl-norbornen-(2)* erhaltenen *exo-5-Methyl-norborneols-(2 exo)*⁸⁾ identifiziert wurden.

Der schwer verseifbare Anteil bestand im wesentlichen aus dem sauren Phthalat des *1-Methyl-norborneols-(2 exo)*, Schmp. 115–116°. Das daraus durch Verseifung erhaltene *1-Methyl-norborneol-(2 exo)* schmolz bei 76°, das *Phenylurethan* bei 110°. Alle 3 Verbindungen gaben mit den entsprechenden Vergleichssubstanzen¹⁶⁾ keine Depression.

trans 4-Methyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3 cis, cis) (XI): 0.9 g *exo-5-Methyl-norborneol-(2 exo)* wurden mit einer Lösung von 3.1 g Kaliumpermanganat und 1 g Natriumhydroxyd unter öfterem Umschütteln 24 Stdn. stehengelassen und danach noch 3 Stdn. auf 50° erwärmt. Das überschüss. Permanganat wurde mit Hydrogensulfid reduziert, das Mangandioxyd abzentrifugiert, die Lösung mit Äther gewaschen, angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol und wenig Ligroin wurden zu kugeligen Aggregaten zusammengewachsene Nadeln erhalten. Schmp. 82°.



*cis-4-Methyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3 cis, cis)*⁸⁾ (X): 1 g *endo-5-Methyl-norbornylen-(2)* wurde mit einer Lösung von 3.9 g Kaliumpermanganat und 1 g Natriumhydroxyd in 150 ccm Wasser 4 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Die erhaltene Säure wurde aus Benzol mit etwas Ligroin umkristallisiert. Schmp. 94°. Identifizierung durch Misch-Schmp. und Vergleich des IR-Spektrums¹⁵⁾.

¹²⁾ J. D. ROBERTS, C. C. LEE und W. H. SAUNDERS, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4501 [1954].

¹³⁾ S. BECKMANN und R. BAMBERGER, Liebigs Ann. Chem. **574**, 73 [1951].

¹⁴⁾ G. KOMPPA und S. BECKMANN, Liebigs Ann. Chem. **523**, 68 [1936].

¹⁵⁾ IR-Spektren s. G. EDER, Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart 1957.

¹⁶⁾ S. BECKMANN und R. SCHABER, Liebigs Ann. Chem. **585**, 158 [1953].

1-Methyl-norborneol-(2 exo) (VII) aus exo-5-Methyl-norborneol-(2 exo): 2 g Phthalsäuremonoester des *exo-5-Methyl-norborneols-(2 exo)* wurden mit 50 ccm Ameisensäure 5 Stdn. auf 95° erhitzt. Die Formiate wurden verseift, die Alkohole in die sauren Phthalate übergeführt. Durch Umkristallisieren aus Benzol/Ligroin wurde etwa 1 g *Phthalsäuremonoester des 1-Methyl-norborneols-(2 exo)* erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. 115–116°.

Phenylurethan des 1-Methyl-norborneols-(2 exo): Schmp. und Misch-Schmp. 110°.

Umsetzung von endo-Alkoholen mit Ameisensäure: *Norborneol-(2 endo)*, (*α -Norborneol*)¹⁷⁾, *exo-3-Methyl-norborneol-(2 endo)*¹⁸⁾ und *endo-3-Methyl-norborneol-(2 endo)*¹⁸⁾ wurden jeweils mit einem Überschuß an Ameisensäure 6 Stdn. auf 95° erwärmt. Die Formiate wurden verseift, die Alkohole in die sauren Phthalate übergeführt. Letztere konnten in jedem Fall nach Kristallform, Schmp. und Misch-Schmp. mit den sauren Phthalaten der Ausgangsalkohole identifiziert werden.

Umlagerung der beiden endo-exo-isomeren 2-Methyl-norborneole-(2): Je 10 g *endo-2-Methyl-norborneol-(2 exo)* und *exo-2-Methyl-norborneol-(2 endo)*¹⁷⁾ wurden mit 50 ccm Ameisensäure 6 Stdn. auf 95° erwärmt. Die Formiate wurden verseift, die entstandenen sekundären Alkohole in die sauren Phthalate übergeführt. Aus dem *endo-2-Methyl-norborneol-(2 exo)* wurden 13.7 g, aus dem *exo-2-Methyl-norborneol-(2 endo)* 12.7 g *Phthalsäuremonoester des 1-Methyl-norborneols-(2 exo)* vom Schmp. 115–116° erhalten. Der Misch-Schmp. der beiden Produkte war ohne Depression.

¹⁷⁾ K. ALDER und H. F. RICKERT, Liebigs Ann. Chem. 543, 1 [1940].

¹⁸⁾ S. BECKMANN und R. MEZGER, Chem. Ber. 90, 1559 [1957].

HERMANN STETTER, ROBERT ENGL und HORST RAUHUT

Eine neue Methode zur Darstellung langkettiger Carbonsäuren, XV¹⁾

Nitrosierende Spaltung von monosubstituierten Dihydroresorcinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 10. Oktober 1958)

Für eine Reihe von monoalkylierten Dihydroresorcinen wird die nitrosierende Spaltung zu δ -Keto- ϵ -oximino-carbonsäuren beschrieben. Aus diesen Verbindungen konnten durch Spaltung mittels Hydrogensulfits die bisher noch unbekanntenen δ,ϵ -Diketo-carbonsäuren erhalten werden.

Monoalkylierte β -Dicarbonylverbindungen lassen sich bekanntlich durch Einwirkung von salpetriger Säure oder deren Ester unter Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung in α -Oximinocarbonylverbindungen überführen. Diese nitrosierende Spaltung läßt für die 1-Alkyl-cyclohexandione-(2.6) (monoalkylierte Dihydroresorcine) eine Ringöffnung zu δ -Keto- ϵ -oximino-carbonsäuren erwarten. Eine solche Spaltung

¹⁾ XIV. Mittel.: H. STETTER und U. MILBERS, Chem. Ber. 91, 374 [1958].