

## SIEGFRIED BECKMANN und HANS GEIGER

## Eine neue Ringöffnungsreaktion in der Bicyclo[2.2.1]heptan-Reihe

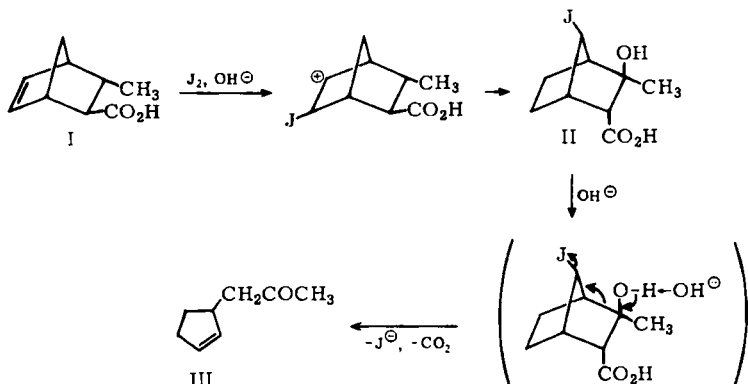
Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Stuttgart-Hohenheim

(Eingegangen am 5. August 1964)

Beim Behandeln von *7anti*-Jod-*3endo*-methyl-bicyclo[2.2.1]heptanol-(*3exo*)-carbonsäure-(*2endo*) (II) mit Natronlauge und Wasserdampf entsteht unter Hydrolyse, Ringöffnung und Decarboxylierung 1-Acetyl-cyclopenten-(2) (III).

Neben der Neigung zu innermolekularen Umlagerungen, bei denen das bicyclische Kohlenstoffgerüst erhalten bleibt, zeichnet sich das Bicyclo[2.2.1]heptan-Gerüst auch durch das oft bemerkenswert leichte Eintreten von Ringöffnungsreaktionen aus, wie z. B. die Übergänge Campheroxim  $\rightarrow$   $\alpha$ -Campholensäurenitril<sup>1)</sup>, 6-Oxo-campher  $\rightarrow$   $\alpha$ -Campholonsäure<sup>2)</sup>, 5-Nitro-norbornen  $\rightarrow$  *cis*- $\Delta^6$ -Cyclopentenol[e]tetrahydro-1.2-oxazinon-(3)<sup>3)</sup> sowie Dehydronorcampher  $\rightarrow$  Cyclopenten-(3)-essigsäure<sup>4)</sup> zeigen.

Eine weitere Ringöffnungsreaktion, bei der aber im Gegensatz zu den oben angeführten Beispielen das Brückenkohlenstoffatom beteiligt ist, fanden wir beim Versuch, aus der durch Addition von Hypojodit an *3endo*-Methyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-carbonsäure-(*2exo*) (I) erhaltenen und früher als *3endo*-Methyl-5-jod-6-hydroxy-bicyclo[2.2.1]heptan-carbonsäure-(*2exo*) beschrieben<sup>5)</sup> *7anti*-Jod-*3endo*-methyl-bicyclo[2.2.1]heptanol-(*3exo*)-carbonsäure-(*2endo*) (II) durch alkalische Hydrolyse die zugehörige Dihydroxysäure darzustellen. Statt dessen erhielten wir in hoher Ausbeute ein monocyclisches Keton, das sich als das bislang unbekannte 1-Acetyl-cyclopenten-(2) (III) erwies.



1) F. TIEMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 2167 [1895]; **29**, 3006 [1896]; G. KOMPPA und S. BECKMANN, ebenda **69**, 2783 [1936].

2) K. MIYAKE, Proc. Imp. Acad. [Tokyo] **11**, 106 [1935], C. 1935 II, 700.

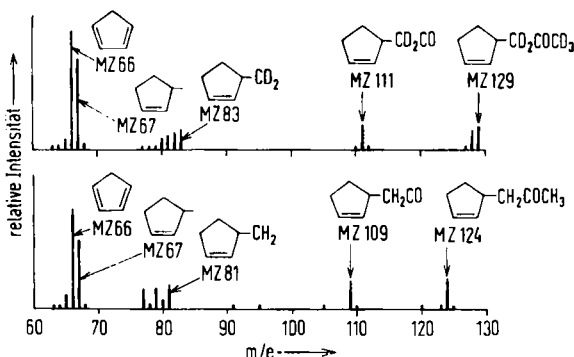
3) W. E. NOLAND, J. H. COOLEY und P. A. McVEIGH, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1209 [1959].

4) S. J. CRISTOL und P. K. FREEMAN, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4427 [1961].

5) S. BECKMANN und R. MEZGER, Chem. Ber. **90**, 1562 [1957].

Dessen Konstitution wurde bewiesen durch Hydrierung zum Acetoncyclopentan, dessen Siedepunkt mit Literaturangaben<sup>6)</sup> ebenso übereinstimmte wie die Schmelzpunkte seines Semicarbazons und 2,4-Dinitro-phenylhydrazons. Ferner wurde das gesättigte Keton mit Hypobromit zu Cyclopentylessigsäure abgebaut und deren Amid<sup>7)</sup> und Anilid durch Misch-Schmelzpunkt und eutektische Temperaturen mit authentischem Material identifiziert. Die Lage der Doppelbindung ergab sich aus folgenden Überlegungen: Die Carbonylbande des IR-Spektrums liegt sowohl im gesättigten als auch im ungesättigten Keton bei 1710/cm, Doppelbindung und Carbonylgruppe stehen also nicht in Konjugation. Ferner läßt die Lage der  $\omega$ -C=C-Bande bei 1610/cm, da die Doppelbindung nicht konjugiert ist und daher im Fünfring liegen muß, den Schluß zu, daß die C-Atome an der Doppelbindung auch nicht substituiert sein dürfen<sup>8)</sup>. Zu demselben Schluß führt auch das Kernresonanzspektrum, das bei 5.75 ppm zwei miteinander koppelnde Olefinprotonen zeigt. Aus der Kopplung ergibt sich, daß die beiden Olefinprotonen nicht äquivalent sind und daher die Doppelbindung auch nicht in 3.4-Stellung liegt. Mithin bleibt für die Doppelbindung nur die 2.3-Stellung übrig.

Nachdem die Konstitution von III aufgeklärt war, zeigte es sich, daß die in l. c.<sup>5)</sup> angenommene Konstitution der Jodhydroxysäure nicht stimmen konnte, denn ausgehend von dieser Säure ließ sich kein Reaktionsmechanismus denken, der in so glatter Weise, wie dies der Fall ist, III liefern würde. Wie haben daher versucht, bei der Darstellung von III das Wasser durch Deuteriumoxyd zu ersetzen und aus der Deuteriumverteilung Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus und damit auf die Konstitution der Jodhydroxysäure zu ziehen.



Massenspektren von deuteriertem und nicht deuteriertem 1-Acetoncyclopenten-(2) (III)

Aus den in der Abbild. dargestellten Massenspektren geht hervor, daß nur die 5 Protonen in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe ausgetauscht worden sind, was in alkalischer Lösung normal ist. Damit ist bewiesen, daß bei der Reaktion im Fünfring

6) G. A. R. KON, J. chem. Soc. [London] **119**, 824 [1921]; MING-CHIEN CHIANG, J. Chin. chem. Soc. **18**, 65 [1951]; C. A. **46**, 4471 [1952].

7) C. D. NENITZESCU, D. A. ISĂCESCU und T. A. VOLRAP, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 2056 [1938].

8) R. C. LORD und R. W. WALKER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2518 [1954].

keine C—H-Bindung neu geknüpft wird. Somit bleibt für die Jodhydroxysäure nur die Konstitution II übrig, da alle übrigen möglichen Strukturen, ausgenommen die einer  $7^{syn}$ -Jodverbindung, die aber wegen der bei ihr zu erwartenden geringen Hydrolysegeschwindigkeit<sup>9)</sup> nicht in Frage kommt, keinen Reaktionsmechanismus denkbar erscheinen lassen, der diese Bedingung erfüllt. Mithin geht die Bildung von II aus I nach dem wohlbekannten Schema der Wagner-Meerwein-Umlagerung mit 2.6-Ver-schiebung vor sich. Aus II entsteht dann bei der alkalischen Hydrolyse über die Zwischenstufe einer sofort zerfallenden  $\alpha$ -Ketosäure das Keton III.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit, Herrn Prof. Dr. W. LÜTTKE, Göttingen, für die Aufnahme und Diskussion der IR- und NMR-Spektren, den Herren Prof. Dr. W. RENTSCHLER und Dipl.-Phys. J. POTTHARST, Hohenheim, für die Aufnahme der Massenspektren sowie dem Herrn BUNDES-MINISTER FÜR WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNG für die Bereitstellung des Massenspektrometers.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*1-Acetyl-cyclopenten-(2) (III)*: Durch eine Lösung von 10 g II, erhalten durch Einwirkung von Jod- und Natriumhydrogencarbonatlösung auf I und als „ $3^{endo}$ -Methyl-5-jod-6-hydroxy-bicyclo[2.2.1]heptan-carbonsäure-( $2^{exo}$ )“ beschrieben<sup>9)</sup>, in 50 ccm 2*n* NaOH wird Wasserdampf geleitet. Nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung, und mit dem Wasserdampf geht ein farbloses Öl über. Nachdem die Reaktion beendet ist, wird das wäbr. Destillat mit 7 g Semicarbazoniumchlorid und 10 g Natriumacetat versetzt, worauf sich alsbald das Semicarbazon abscheidet. Dieses wird nach 24 Stdn. abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Aus dem reinen Semicarbazon wird III mit Lävulinsäure in Freiheit gesetzt, mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert, getrocknet und i. Vak. destilliert. III ist eine wasserklare Flüssigkeit von eigentümlichem, etwas an Amylacetat erinnernden Geruch, die nach einigen Wochen zu verharzen beginnt. Sdp.<sub>12</sub> 58—59°, Sdp.<sub>726</sub> 171—172°. Ausb. 89%.

$C_8H_{12}O$  (124.2) Ber. C 77.35 H 9.76 Gef. C 76.99 H 9.80

*Semicarbazon*: Lanzettförmige Nadeln aus Methanol. Schmp. 156—157°.

$C_9H_{15}N_3O$  (181.2) Ber. C 59.65 H 8.34 N 23.19 Gef. C 59.23 H 7.96 N 23.44

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Kleine, oft verwachsene, orangefarbene Prismen aus Methanol/ Diisopropyläther. Schmp. 86—87°.

$C_{14}H_{16}N_4O_4$  (304.3) Ber. N 18.41 Gef. N 18.44

*Acetylcyclopentan*: 1.8 g III-Semicarbazon in 100 ccm Methanol werden mit 0.5 g 5-proz. Palladium-Tierkohle versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Die für 1 Doppelbindung ber. Menge Wasserstoff wird innerhalb von 30 Min. aufgenommen. Aus dem Semicarbazon wird das freie Keton, wie oben beschrieben, gewonnen. Farblose Flüssigkeit, Sdp.<sub>720</sub> 168°.

$C_8H_{14}O$  (126.2) Ber. C 76.13 H 11.18 Gef. C 75.80 H 11.09

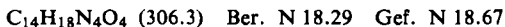
*Semicarbazon*: Derbe, rechteckige Platten aus Methanol, Schmp. 174—176°.

$C_9H_{17}N_3O$  (183.2) Ber. N 22.94 Gef. N 22.48

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Dimorph. Aus Methanol/Diisopropyläther entweder große, durchsichtige, trikline, orangefarbene Tafeln vom Schmp. 76° oder orangefarbene Nadeln

<sup>9)</sup> S. WINSTEIN, *Experientia* [Basel], Suppl. 2, 141 [1955].

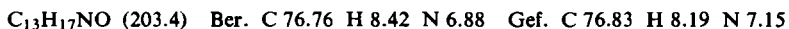
vom Schmp. 84°. Nachdem wir die höher schmelzende Modifikation einmal erhalten hatten konnten wir die tiefer schmelzende nie mehr bekommen.



*Cyclopentylelessigsäure*: Zu einer Mischung von 200 ccm 15-proz. *Natronlauge* und 200 g Eis fügt man unter Rühren erst 15.5 ccm *Brom* und, sobald dieses sich aufgelöst hat, 12.5 g *Acetoncyclopentan*. Nach 12 Std. wird das Bromoform mit Methylenchlorid extrahiert und die wäbr. Schicht nach Zusatz von etwas Natriumhydrogensulfid angesäuert, wobei sich *Cyclopentylelessigsäure* als Öl von üblem, an Valeriansäure erinnerndem Geruch abscheidet. Sie wird in Pentan aufgenommen und i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>12</sub> 122–124°.

*Säurechlorid*: Aus der Säure mit *Thionylchlorid*. Sdp.<sub>12</sub> 65°.

*Anilid*: Nadeln aus Methanol. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Anilid authent. Cyclopentylelessigsäure<sup>10)</sup> 98–99°. Eutektische Temperatur mit Acetanilid 65–66°. Eine zweite, instabile Modifikation vom Schmp. 87° wird beim Abschrecken der Schmelze erhalten.



*Amid<sup>7)</sup>*: Schuppen aus methanolhaltigem Wasser. Schmp. und Misch-Schmp. 148–149°. Eutektische Temperatur mit Benzanilid 121–122°.



*Pentadeutero-1-acetoncyclopenten-(2)*: 2.96 g feinst gepulvertes *II* werden mit 3 ccm *Deuteriumoxyd* 3 Std. intensiv gerührt und dann über Phosphorpentoxyd i. Vak. getrocknet. Danach gibt man eine Lösung von 0.7 g *Natrium* in 12 ccm *Deuteriumoxyd* dazu und erhitzt unter starkem Rühren. Zuerst tritt klare Lösung ein, dann beginnt sich die Lösung bei 70–80° zu trüben. Nach 20 Min. ist die Reaktion beendet. Nach dem Abkühlen wird das Keton abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Zur Aufnahme des Massenspektrums wurde die Substanz ohne weitere Reinigung verwendet, da sich eine solche als unnötig erwies und wegen der Notwendigkeit, ausschließlich deuterierte Reagenzien zu verwenden, überdies sehr aufwendig gewesen wäre.

<sup>10)</sup> M. JACKMAN, A. J. BERGMAN und S. ARCHER, J. Amer. chem. Soc. **70**, 497 [1948].