

Dietrich Bernstein

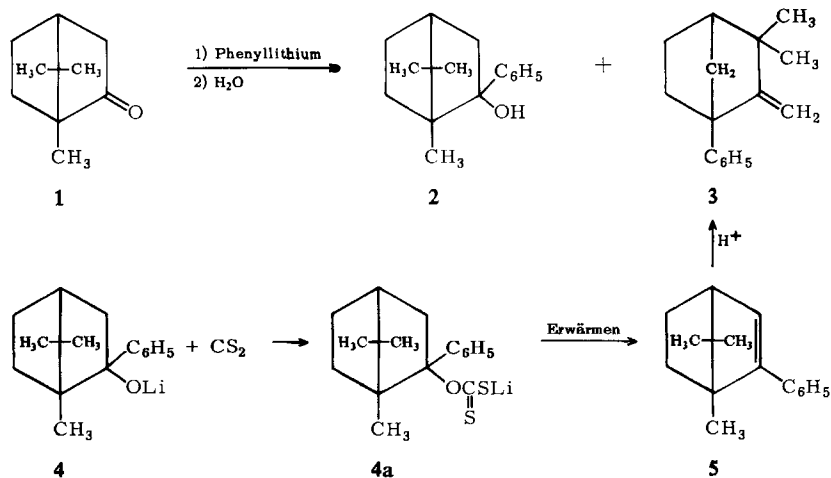
## 2- und 3-Phenyl-bornylen sowie 3-Phenyl-camphan

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen \*)

(Eingegangen am 14. Dezember 1965)

2- und 3-Phenyl-bornylen (**5** und **10**) wurden aus 2-Phenyl-borneol (**2**) bzw. 3-Phenyl-epiborneol (**9**) hergestellt, ihre Struktur bewiesen und ihre Umlagerungsfähigkeit geprüft.

Zur Darstellung des 2-Phenyl-bornylens (**5**) wurde der Weg über 2-Phenyl-borneol (**2**) eingeschlagen, das bei der Umsetzung von Campher (**1**) mit Phenyllithium in 20-proz. Ausbeute neben 10% 1-Phenyl-camphen (**3**) entsteht \*\*). Die Abspaltung von Wasser aus **2** zu 2-Phenyl-bornylen muß unter Bedingungen durchgeführt werden, die eine Umlagerung zu Phenylcamphen ausschließen. Deshalb wurde **2** mit Phenyllithium zum Alkoholat **4** umgesetzt und daraus mit Schwefelkohlenstoff das Lithium-xanthogenat **4a** hergestellt. Dieses Salz bildet bereits beim Erhitzen 2-Phenyl-bornylen (**5**). Eine Darstellung des Esters, wie *Tschugaeff*<sup>1)</sup> zur Darstellung des Bornylens angegeben hat, erübrigt sich daher.



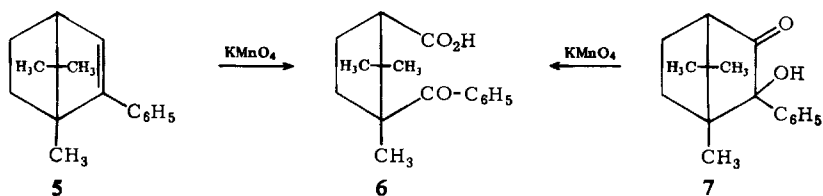
Zum Beweis der Struktur wurde **5** mit Kaliumpermanganat zu 1.2.2-Trimethyl-1-benzoyl-cyclopentan-carbonsäure-(3) (**6**) oxydiert, identisch mit einem Vergleichspräparat, das bei der Oxydation von 2-Hydroxy-2-phenyl-epicampher (**7**) durch Kaliumpermanganat erhalten wird<sup>2)</sup>.

\*) Neue Anschrift: J. R. Geigy AG, Basel.

\*\*\*) Dabei wurde mit *d,l*-Verbindungen gearbeitet.

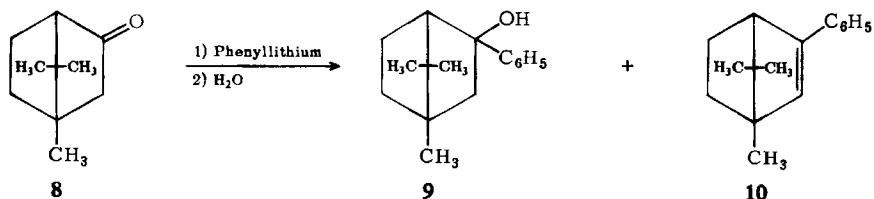
1) *L. Tschugaeff, Ber. dtsh. chem. Ges.* **32**, 3332 (1899).

2) *J. Gripenberg, Suomen Kemistilehti B* **1946**, 46.

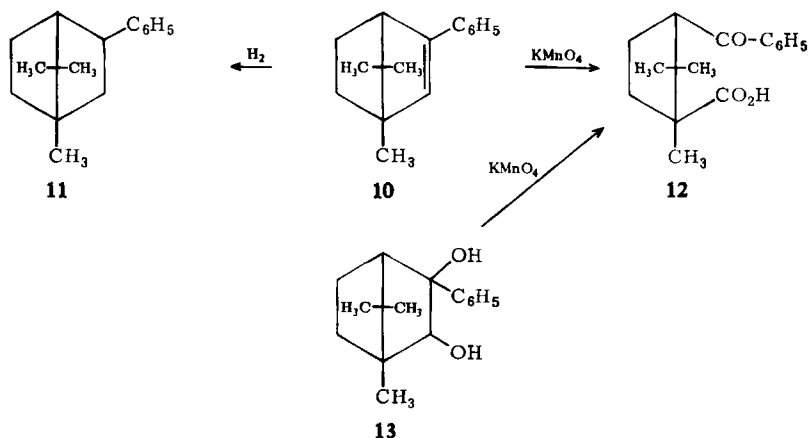


Da 2-Phenyl-bornylen auch als Nebenprodukt bei der Wasserabspaltung aus Phenylborneol in saurem Medium anfallen soll<sup>3)</sup>, wurde dieses angebliche Phenylbornylen hergestellt. Dessen Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert keine Säure, sondern nur neutrale Produkte. Es kann sich demnach bei der Substanz nicht um 2-Phenyl-bornylen handeln.

Zur Synthese des 3-Phenyl-bornylens (10) wurde Epicampher (8) mit Phenyllithium umgesetzt. Bei der Hydrolyse des Reaktionsgemisches entstehen 10% 3-Phenyl-epiborneol (9) und 20% des gesuchten 10.



Die Struktur konnte durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zur 1.2.2-Tri-methyl-3-benzoyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (12) sichergestellt werden. Die Säure ist identisch mit einer durch Oxydation von 3-Hydroxy-3-phenyl-borneol (13) mit Kaliumpermanganat erhaltenen Vergleichssubstanz.



Bei der Hydrierung von 10 in Gegenwart von Raney-Nickel entsteht 3-Phenyl-camphan (11).

<sup>3)</sup> A. C. Heinemann, Dissertat., Techn. Hochschule Aachen 1920, S. 35.

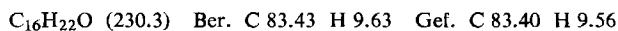
Die Molrefraktion des 3-Phenyl-bornylens beträgt 69.77 gegenüber einer berechneten von 67.62. Die große Exaltation von 2.15 scheint charakteristisch für ein Bicyclo[2.2.1]hepten-System zu sein, dessen Doppelbindung mit einer weiteren Doppelbindung oder einem aromatischen System außerhalb der Ringe konjugiert ist. Bei ungesättigten cyclischen Ketonen, deren Carbonylgruppe mit einer cyclischen Doppelbindung in Konjugation steht, sind ebenfalls Exaltationen festgestellt worden, wenn sie auch nicht die gleiche Größe erreichen<sup>4)</sup>. Die Molrefraktion des 3-Phenyl-camphans (11) beträgt 68.25 (ber. 68.09). Praktisch die gleiche Molrefraktion (68.32) besitzt auch das von *Nametkin*<sup>5)</sup> beschriebene 4-Phenyl-camphan.

2-Phenyl- (5) und 3-Phenyl-bornylen (10) zeigen in ihrer Reaktionsfähigkeit einen charakteristischen Unterschied. Während sich 5 mit starken Säuren in der Kälte zu 1-Phenyl-camphen (3) umlagert, verändert sich 10 unter diesen Bedingungen nicht. Dieses unterschiedliche Verhalten zeigt, wie wesentlich die Umlagerungsfähigkeit der Phenyl-bicyclo[2.2.1]heptene durch die Substitution des Brückenkopfkohlenstoffatoms, das sich in Nachbarschaft des Phenylrestes befindet, beeinflusst wird.

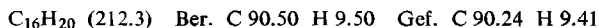
### Beschreibung der Versuche

*Phenyllithium-Lösung* wird nach *Ziegler* und *Colonus*<sup>6)</sup> hergestellt, anschließend unter Stickstoff in ein Vorratsgefäß übergeführt und der Gehalt nach *Bernstein*<sup>7)</sup> bestimmt.

*d.l*-2-Phenyl-borneol (2): 1.5 Mol *Phenyllithium-Lösung* und eine äther. Lösung von 1 Mol *racem. Campher* (1) werden unter Rühren zusammengegeben und nach einer Stde. hydrolysiert. Die äther. Phase wird abgetrennt, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert, bis nur noch wenig organische Substanz übergeht. Der nicht flüchtige Teil wird mit Äther aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. destilliert. Bei 8 Torr gehen zwischen 136 und 150° 21 g (10%) *l*-Phenyl-camphen (3) und bei 142–144°/3.5 Torr 45 g (20%) 2-Phenyl-borneol (2) über. Aus Tetrachlorkohlenstoff Schmp. 59–60.5° (Lit.<sup>8)</sup>; 57.6–58.5°).



2-Phenyl-bornylen (5): Zu 104 mMol *Phenyllithium-Lösung* werden unter Rühren 90 mMol 2-Phenyl-borneol (2) in Äther gegeben. Wenn die Lösung anfängt sich zu trüben, gibt man langsam Schwefelkohlenstoff zu, rührt nach Abklingen der heftigen Reaktion 2 Stdn. bei Raumtemp. und erhitzt anschließend weitere 2 Stdn. zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser ausgeschüttelt und die äther. Phase mit Natriumhydrogencarbonat getrocknet. Die Vakuumdestillation ergibt ein Rohprodukt, das bei 97–101°/3 Torr übergeht und zur weiteren Reinigung einige Stdn. über Natrium zum Sieden erhitzt wird. Dann wird erneut destilliert. Sdp.<sub>3,5</sub> 96–98°, Ausb. 15 g (79%).



1.2.2-Trimethyl-1-benzoyl-cyclopentan-carbonsäure-(3) (6): 2.5 g 5, in Aceton gelöst, werden bei Raumtemp. 2 Tage mit 3.8 g Kaliumpermanganat oxydiert. Dann wird mit Wasser versetzt,

4) W. Hückel, Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie, Band. 2, 6. und 7. Aufl., S. 234–239, Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig KG, Leipzig 1954.

5) S. *Nametkin*, A. *Kitschkin* und D. *Kurssanoff*, J. prakt. Chem. [2] **124**, 156 (1930).

6) K. *Ziegler* und H. *Colonus*, Liebigs Ann. Chem. **479**, 135 (1930).

7) D. *Bernstein*, Z. analyt. Chem. **182**, 321 (1961).

8) N. *Dero*, J. J. *Jaruzelski* und A. *Schriesheim*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3044 (1955).

längere Zeit gerührt, filtriert und nach Ansäuern des Filtrates mit Äther ausgeschüttelt. Aus der äther. Lösung läßt sich nach Entfernen des Lösungsmittels 1 g ölige Säure isolieren, die nach einigen Wochen fest wird. Aus Ligroin Schmp. 104—105° (Lit.<sup>2)</sup>: 104.5—105.5°).

**3-Phenyl-bornylen (10)**: Zu einer äther. Lösung von 50 g **Epicampher (8)** werden unter Rühren 0.5 Mol **Phenyllithium**-Lösung gegeben. Nach einer Stde. wird hydrolysiert, die äther. Phase abgetrennt und nach Abdestillieren des Äthers der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Nachdem die Hauptmenge der flüchtigen Bestandteile übergegangen ist, wird der nichtflüchtige Anteil mit Äther aufgenommen, die Lösung über Natriumhydrogencarbonat getrocknet und destilliert. Bei 110—126°/3 Torr gehen 18.6 g Rohprodukt über. Nach wiederholter Destillation Sdp.<sub>3</sub> 102°. Ausb. 14 g (20%).

$d_4^{19}$  0.9702,  $n_D^{25}$  1.5512,  $MR_D$  ber. 67.62, gef. 69.77.

$C_{16}H_{20}$  (212.3) Ber. C 90.50 H 9.50 Gef. C 90.20 H 9.38

**1.2.2-Trimethyl-3-benzoyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (12)**

a) **3-Phenyl-bornylen (10)** wird analog **5** oxydiert. Nach der Isolierung fällt 1 g feste Säure an, aus Ligroin Schmp. 157—158° (Lit.<sup>2)</sup>: 156°).

$C_{16}H_{20}O_3$  (260.3) Ber. C 73.82 H 7.73 Gef. C 74.27 H 7.70

b) **3-Hydroxy-3-phenyl-borneol (13)** wird ebenfalls analog **5** oxydiert. Aus Ligroin Schmp. 157—158°.

**d,l-3-Hydroxy-3-phenyl-borneol (13)**: Zu 0.2 Mol **Phenyllithium**-Lösung wird eine äther. Lösung von 16.8 g **2-Hydroxy-epicampher** gegeben. Nach kurzem Rühren in der Kälte wird mit Wasser versetzt, ausgeschüttelt und die äther. Phase abgetrennt. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers bleibt **13** zurück. Aus Ligroin Schmp. 157—159°, Ausb. 20 g (81%).

**3-Phenyl-camphan (11)**: 5 g **3-Phenyl-bornylen (10)** werden in Methanol bei 23° in Gegenwart von Raney-Nickel unter Schütteln mit **Wasserstoff** umgesetzt. Nach Beendigung der H<sub>2</sub>-Aufnahme und Abfiltrieren des Katalysators wird destilliert. Nach einem Vorlauf zwischen 70 und 100°/3 Torr werden bei 100—102°/3 Torr 5 g **Phenylcamphan** erhalten. Nach wiederholter Destillation Sdp.<sub>3</sub> 102°,  $d_4^{20.5}$  0.9743,  $n_D^{20.5}$  1.5333,  $MR_D$  ber. 68.09, gef. 68.25.

$C_{16}H_{22}$  (214.3) Ber. C 89.65 H 10.35 Gef. C 89.96 H 10.22

**Prüfung der Umlagerungsfähigkeit von 2-Phenyl- (5) und 3-Phenyl-bornylen (10)**

a) 5 g **5** werden in 50 ccm Diäthyläther gelöst und mit 50 ccm 20-proz. Schwefelsäure 30 Min. bei Raumtemp. kräftig gerührt. Zur Aufarbeitung wird die äther. Phase abgetrennt, mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. destilliert. Bei 120—122°/3.5 Torr gehen etwa 5 g Substanz über, deren IR-Spektrum mit **1-Phenyl-camphan (3)** identisch ist.

b) 5 g **10** werden ebenfalls analog **5** mit 20-proz. Schwefelsäure behandelt. Destillation bei 102—104°/3 Torr ergibt etwa 5 g unverändertes **10**.