

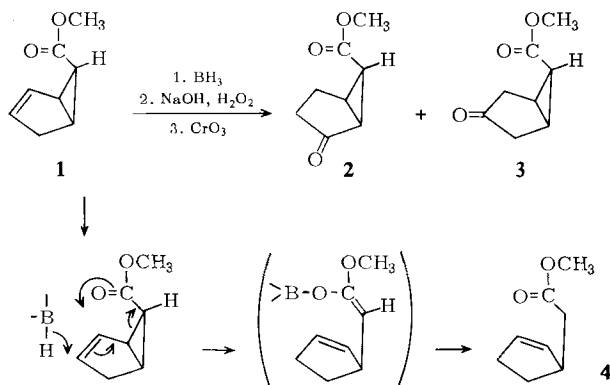
Dietrich Döpp

Notiz zur Hydroborierung von Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-carbonsäure-(6*endo*)-methylester

Aus der Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum und dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg¹⁾

(Eingegangen am 2. September 1968)

Die Hydroborierung^{2,3)} des leicht zugänglichen Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-carbonsäure-(6*endo*)-methylesters⁴⁾ (**1**) und die anschließende oxydative Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lieferten die als Hauptprodukte erwarteten Ketone 6*endo*-Methoxycarbonyl-bicyclo[3.1.0]hexanon-(2) (**2**) und dessen Isomeres **3** nur in je knapp 10% Ausbeute neben beträchtlichen Mengen nicht näher charakterisierter polarer Produkte. Überraschend fällt in 21proz. Ausbeute eine nicht hydratisierte, ungesättigte Verbindung an, die um zwei Wasserstoffatome reicher ist als das Ausgangsmaterial **1**, und die durch Vergleich mit einer authentischen Probe⁵⁾ als Δ^2 -Cyclopentenyllessigsäure-methylester (**4**) identifiziert werden konnte. Der zu **1** isomere Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-carbonsäure-(6*exo*)-methylester⁶⁾ liefert bei der Hydroborierung unter den gleichen Bedingungen nur 4–5% **4**. Dessen bevorzugte Entstehung bei der Umsetzung von **1** mit Diboran kann daher über einen elektrophilen Angriff des



1) Derzeitige Anschrift: 355 Marburg/Lahn, Bahnhofstraße 7.

2) G. Zweifel und H. C. Brown in Organic Reactions Vol. 13, S. 1 ff., John Wiley & Sons, New York und London 1963.

3) Zur Hydroborierung von Doppelbindungen in Gegenwart von Alkoxy-carbonylgruppen s. H. C. Brown und B. C. Subba Rao, J. Amer. chem. Soc. **82**, 681 (1960); H. C. Brown und W. Korytnyk, ebenda **82**, 3866 (1960).

4) J. Meinwald, S. S. Labana und M. S. Chadha, J. Amer. chem. Soc. **85**, 582 (1963).

5) Δ^2 -Cyclopentenyllessigsäure: C. R. Noller und R. Adams, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2444 (1926).

6) Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-carbonsäure-(6*exo*): J. Warkentin, E. Singleton und J. F. Edgar, Canad. J. Chem. **43**, 3456 (1965).

Boranmoleküls an der Ester-Carbonylgruppe, Übertragung eines Hydrid-Ions auf das C-Atom 3 von **1** unter Verschiebung der Doppelbindung und Öffnung des Cyclopropanringes gedeutet werden.

Die isomeren Ketone **2** und **3** konnten voneinander durch Chromatographie an Kieselgel getrennt und IR-spektroskopisch zugeordnet werden. **3** weist in verdünnter Lösung zwei C=O-Valenzschwingungen bei 1751 und 1730/cm auf, die dem nicht konjugierten Fünfringketon und der Estergruppe zuzuordnen sind. **2** zeigt dagegen nur eine verbreiterte Bande bei 1735/cm. Zum Vergleich seien die Ester-carbonyl-absorptionen von **1** (1737/cm), von Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-carbonsäure-(6*exo*)-methylester (1729/cm), Bicyclo[3.1.0]hexancarbonsäure-(6*exo*)-methylester (1728/cm), die C=O-Absorption 6.6-diarylsubstituierter Bicyclo[3.1.0]hexanone-(3) um 1750⁷⁾ und die der entsprechenden 2-Ketone um 1725–1728/cm⁷⁾ sowie die von Bicyclo[3.1.0]hexanon-(2) bei 1728/cm⁸⁾ aufgeführt.

Fräulein D. Becker danke ich für experimentelle Mithilfe.

Beschreibung der Versuche

IR-Spektren: Perkin-Elmer 421; NMR-Spektren: Varian S 60 A, Tetramethylsilan als innerer Standard; Massenspektren: Atlas CH 4.

Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-carbonsäure-(6endo)-methylester (1): 12.50 g *Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-carbonsäure-(6endo)*⁴⁾ veresterte man mit überschüss. *Diazomethan* in Äther und erhielt 11.45 g (83%) vom Sdp.₂₂ 86°, n_D^{20} 1.4767.

C₈H₁₀O₂ (138.2) Ber. C 69.54 H 7.30 Gef. C 69.59 H 7.35

Δ²-Cyclopentenyllessigsäure-methylester (4) aus 1: Einer Lösung von 7.00 g (50.6 mMol) **1** in 10 ccm trockenem Tetrahydrofuran setzte man unter Stickstoff, Rühren und guter Kühlung innerhalb von 20 Min. 37.5 ccm einer 0.66 *m* Lösung von *Boran* in Tetrahydrofuran²⁾ so zu, daß die Temperatur nicht über 5° stieg. Man ließ 10 Min. rühren und versetzte unter Kühlung nacheinander mit wenig Wasser (bis zum Ende der Gasentwicklung), 25 ccm 3 *n* NaOH, 8.5 g 30proz. H₂O₂-Lösung und 100 ccm Äther. Die obere Phase wusch man sogleich mit gesätt. Natriumsulfatlösung neutral und indifferent gegen angesäuerte Kaliumjodidlösung. Die wäbr. Phase gab nach Ansäuern und Ätherextraktion 441 mg eines Carbonsäuregemisches, das mit *Diazomethan* verestert und mit der Hauptmenge vereinigt wurde. Die Lösungsmittel zog man bei Normaldruck über eine Kolonne ab und destillierte den Rückstand i. Vak. Man erhielt 1.52 g (21%) **4**, Sdp.₂₀ 77–78°, n_D^{20} 1.4510. Die IR- und NMR-Spektren von **4** und das IR-Spektrum der daraus durch alkalische Hydrolyse erhaltenen Säure (n_D^{20} 1.4680, Lit.⁵⁾: n_D^{20} 1.4682) stimmen mit denen authent. Proben überein.

Chromatographie des Ketongemisches: Den Destillationsrückstand (4.31 g) oxydierte man mit 3.40 ccm *Jones-Reagenz*⁹⁾ zu 4.15 g Ketongemisch. 3.40 g davon chromatographierte man an Kieselgel (Merck, ≤0.08 mm, Säule 4.4 × 35 cm) mit Äther/Petroläther (1 : 1). Man eluierte innerhalb von 14 Std.¹⁰⁾ 5 Fraktionen: 1) 1650 ccm (125 mg schmieriger Rückstand),

⁷⁾ H. E. Zimmerman, D. S. Crumrine, D. Döpp und P. S. Huyffer, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

⁸⁾ W. G. Dauben und G. H. Berezin, J. Amer. chem. Soc. **89**, 3449 (1967).

⁹⁾ A. Bowers, T. G. Halsall, E. H. R. Jones und A. J. Lemin, J. chem. Soc. [London] **1953**, 2548.

¹⁰⁾ Längere Verweilzeiten auf der Säule vermindern die Ausbeuten an **2** und **3**.

2) 300 ccm (729 mg Öl, 9.3 %, Zone 1), 3) 150 ccm (185 mg Öl, Überlappung von Zonen 1 und 2), 4) 500 ccm (771 mg Öl, 9.9 %, Zone 2), 5) 2000 ccm (geringe Mengen Schmier). Von den fehlenden 1.59 g konnten durch Elution mit Äther und Essigester keine definierten Produkte erhalten werden.

endo-Methoxycarbonyl-bicyclo[3.1.0]hexanon-(2) (2): 3.62 g Öl aus Zone 1 (5 Ansätze) gaben bei der Destillation 3.53 g farbloses Öl vom Sdp_{0.1} 92°, n_D^{20} 1.4846.

IR (CCl₄): C=O 1735, 1730/cm (Schulter), 1730/cm. NMR (CCl₄): s τ 6.34 ppm (3), m 7.8 (7).

C₈H₁₀O₃ (154.2) Ber. C 62.32 H 6.54

2: Gef. C 62.13 H 6.54 Mol.-Gew. 154 (massenspektrometr.)

3: Gef. C 62.54 H 6.68 Mol.-Gew. 154 (massenspektrometr.)

endo-Methoxycarbonyl-bicyclo[3.1.0]hexanon-(3) (3): 5.03 g Rohprodukt aus Zone 2 gaben 4.42 g farbloses Öl vom Sdp_{0.03} 68°, n_D^{20} 1.4855.

IR (CCl₄): C=O 1751, 1734 (Schulter), 1730/cm. NMR (CCl₄): s τ 6.36 ppm (3), m 7.7 (7).

Gaschromatographische Bestimmung der Ausbeuten: Je 2 Proben von 1 und Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-carbonsäure-(6 *exo*)-methylester (aus Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-carbonsäure-(6 *exo*)⁶ mit Diazomethan, Sdp₁₃ 75°, n_D^{20} 1.4767) wurden mit der äquiv. Menge Boran-Lösung umgesetzt. Die olefinischen Produkte wurden bei 13 Torr abdestilliert und mit einem Perkin-Elmer Fraktometer F 6 mit Flammenionisationsdetektor und Stickstoff als Trägergas an einer 50-m-Golay-Säule (1 Gl Apiezonfett L) bei 110° analysiert. Die Destillationsrückstände oxydierte man mit Jones-Reagenz, isolierte die flüchtige Ketonfraktion durch Destillation bei 0.4 Torr und analysierte an einer 50-m-Golay-Säule (1 G 29 Castorwax) bei 170°. Die Ausbeuten (±1 %) wurden durch Vergleich mit Proben bekannter Zusammensetzung ermittelt. Es ergaben (Einwaage und Ausbeuten der jeweils zweiten Probe in Klammern): 591 mg (557 mg) 1 1.2% (8.5%) Ausgangsmaterial und 22.6% (25%) 4, in der Ketonfraktion 12.3% (12%) 3 und 11% (12%) 2 sowie einen intensiven breiten Peak von langsam wanderndem Material; 591 mg (541 mg) Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-carbonsäure-(6 *exo*)-methylester 13% (9.6%) Ausgangsmaterial neben 5.5% (4.2%) 4.

[412/68]