

Hans-Peter Löffler und Gerhard Schröder

Über die säurekatalysierte Addition von Methanol an Bullvalen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Eingegangen am 29. Januar 1970)

In Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure addiert sich Methanol in 1,4-Stellung an das Vinylcyclopropylsystem des Bullvalens. Bei der säurekatalysierten Addition von deuteriertem Methanol (CH₃OD) wird Deuterium zu genau gleichen Anteilen in die beiden Positionen des C-6 von **2a** eingebaut. Der Mechanismus der elektrophilen Addition von H[⊕]/CH₃OH sowie der von Brom und Chlor an Bullvalen wird diskutiert.

The Acid Catalyzed Addition of Methanol to Bullvalene

In the presence of *p*-toluenesulfonic acid methanol is added to the 1,4 positions of the vinylcyclopropyl system of bullvalene. Deuterium is incorporated into the two positions at C-6 of **2a** during the acid catalyzed addition of deuterated methanol (CH₃OD). The mechanism of the electrophilic addition of H[⊕]/CH₃OH as well as of bromine and chlorine to bullvalene is discussed.

Die elektrophilen Additionen von Brom¹⁾, Chlor²⁾ und Chlorsulfonylisocyanat (CSI)³⁾ an Bullvalen (**1**) sind beschrieben worden. Bei der Bromierung und Chlorierung entstehen in Ausbeuten um 70% *trans*-2,6-Dihalogen-bicyclo[3.3.2]decatriene-(3.7.9) (**9**)⁴⁾. Das Halogen addiert sich stereoselektiv an das Vinylcyclopropylsystem des Bullvalens. Im Fall von CSI konkurrieren 3,4- und 4,6-Cycloadditionen an Bullvalen (die Zahlen beziehen sich auf die Bezifferung des Bullvalens (**1**)).

Wir berichten über die durch *p*-Toluolsulfonsäure katalysierte Addition von Methanol an Bullvalen. Dabei entsteht C₁₀H₁₁·OCH₃, das nach Aussage des Dünnschicht- und Gaschromatogramms einheitlich ist (70% Ausbeute). Bei der Reduktion des Adduktes mit Natrium in flüssigem Ammoniak und katalytischer Nachhydrierung erhält man Bicyclo[3.3.2]decan⁵⁾. Eine Gerüstumlagerung hat somit nicht stattgefunden. Im UV-Spektrum zeigt C₁₀H₁₁·OCH₃ nur Endabsorption ($\epsilon_{230\text{nm}} \approx 600$).

¹⁾ J. F. M. Oth, R. Merényi, J. Nielsen und G. Schröder, Chem. Ber. **98**, 3385 (1965).

²⁾ J. F. M. Oth, R. Merényi, H. Röttle und G. Schröder, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 3941.

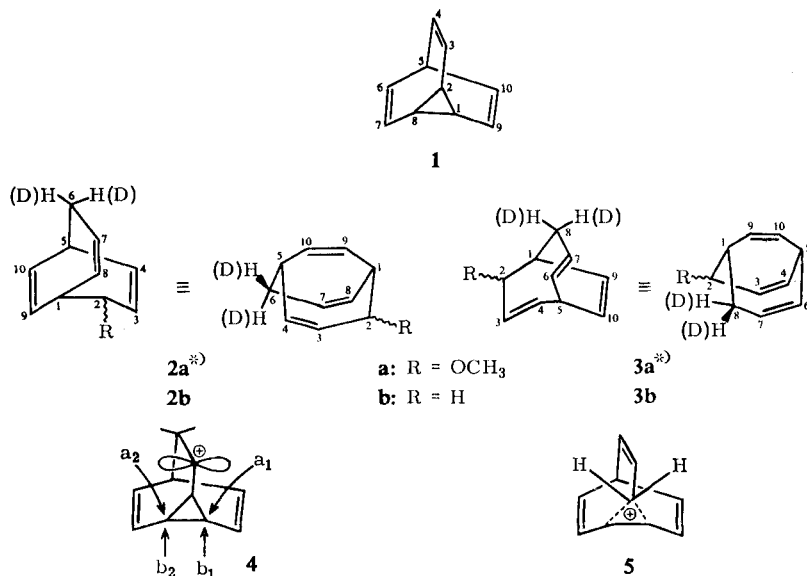
³⁾ L. A. Paquette, S. Kirschner und J. R. Malpass, J. Amer. chem. Soc. **91**, 3970 (1969).

⁴⁾ *trans* bezüglich des Achtringes.

⁵⁾ G. Schröder, Chem. Ber. **97**, 3140 (1964).

Das NMR-Spektrum (in CCl_4 ; 100 MHz) zeigt Absorptionen bei $\tau = 3.95\text{--}4.40$ (4 H, m); 4.54 (2 H, m); 6.45 (1 H, t, $J = 4$ Hz); 6.80 (3 H, s); 7.0 (1 H, m); 7.3 ppm (1 H, m), und zentriert um 7.9 ppm erkennt man deutlich das Quartett (2 H) eines AB-Systems mit $J_{\text{AB}} = 18$ Hz, wobei die einzelnen Signale weiter aufgespalten sind.

Somit stehen für das Additionsprodukt zwei Strukturen **2a** und **3a** zur Wahl (Stellung der Methoxygruppe ist nicht ableitbar; sie steht entweder *endo* oder *exo* in Bezug auf die gegenüberliegende Propenobrücke).



Ein Vergleich des NMR-Spektrums des Adduktes mit denen des Bicyclo[3.3.2]decatriens-(2.6.9) (**2b**)⁵⁾ und Bicyclo[3.3.2]decatriens-(2.7.9) (**3b**)⁶⁾ begünstigt **2a**. Das 10-H von **3b**⁶⁾ und von einem CSI-Addukt des Bullvalens³⁾ (CSI-Addition in 4.6- bzw. 2.8-Position von **1**) absorbiert bei $\tau = 3.7$ bis 3.9 ppm, d.h. bei deutlich tieferem Feld als die anderen olefinischen Protonen. $\text{C}_{10}\text{H}_{11} \cdot \text{OCH}_3$ zeigt kein einem solchen Proton entsprechendes Signal. Also ist es 2-Methoxy-bicyclo[3.3.2]decatrien-(3.7.9) (**2a**). Die säurekatalysierte Addition von CH_3OH an Bullvalen erfolgt somit analog der Halogenaddition in 1.4-Stellung an das Vinylcyclopropylsystem des Bullvalens (**1**) (identisch mit 2.6-Position von **2**).

Bei der Addition von deuteriertem Methanol (CH_3OD) in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure wird nur an C-6 von **2a** ein Einbau von Deuterium beobachtet. Der D-Gehalt ist für die beiden Positionen genau gleich. Die diesen beiden H-Atomen zukommenden NMR-Signale bei $\tau = 7.9$ ppm zeigen gegenüber undeuteriertem **2a** die halbe Intensität. Welche Folgerungen können aus diesem Befund gezogen werden? Das Proton kann primär α) entweder an C-4 bzw. C-6 und C-10 der Doppelbindung oder β) am Dreiring des Bullvalens (**1**) angreifen.

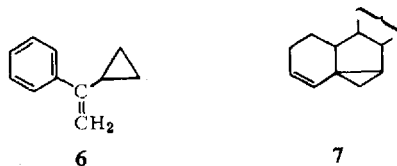
^{*)} Die angegebene Bezifferung gilt nur für die **a**- und nicht für die **b**-Strukturen.

⁶⁾ J. N. Labows, jr., J. Meinwald, H. Röttle und G. Schröder, J. Amer. chem. Soc. **89**, 612 (1967).

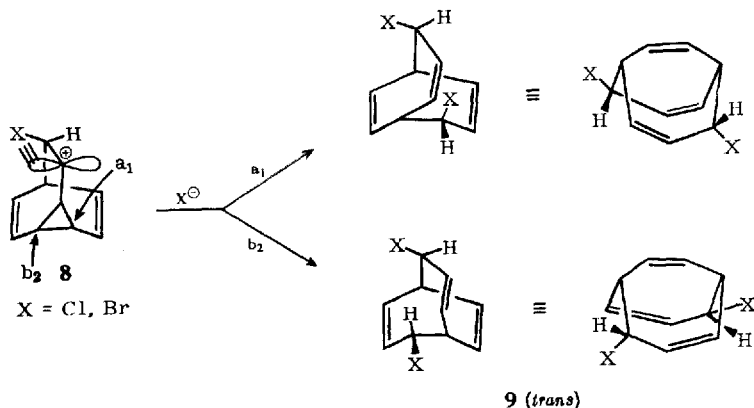
Möglichkeit α). Da die Doppelbindung für den Angriff des Protons symmetrisch im Bullvalen placiert ist, ergeben sich zwei gleichberechtigte Angriffsrichtungen. Wir formulieren für die Weiterreaktion die Entstehung eines Cyclopropylcarbinylkations **4**. Die Existenz von Cyclopropylcarbinylkationen ist durch zahlreiche Beispiele gut belegt⁷⁾. Im Kation **4** steht das leere p-Orbital parallel zur entfernteren Dreiringkante (bisektional), also in einer energetisch begünstigten Konformation⁷⁾. Die Richtungen a_1a_2 und b_1b_2 sind für die nucleophile Addition des Methanols paarweise gleich. Das Nucleophil greift aber nicht aus der a- und b-Richtung an, da nur ein Stereoisomeres gefunden wird. Ob a oder b bevorzugt ist, können wir nicht entscheiden, da die Konfiguration an C-2 in **2a** unbekannt ist.

Möglichkeit β). Das Proton nähert sich der Ecke oder der Kante des Dreirings. Ein an der Ecke protoniertes Cyclopropanderivat wurde kürzlich NMR-spektroskopisch nachgewiesen⁸⁾. An der Ecke protoniertes Cyclopropan im Bullvalen **5** vermag ebenfalls den Einbau von Deuterium an C-6 in **2a** zu erklären.

Möglichkeit α) erscheint uns wesentlich wahrscheinlicher, da die Additionen von Essigsäure an die Vinylcyclopropyllderivate **6**⁹⁾ und **7**¹⁰⁾ nach dem gleichen Schema erfolgen.



In diesem Zusammenhang ist der Mechanismus der stereoselektiven Brom-¹⁾ und Chlor-Addition²⁾ an Bullvalen von Interesse. Wir postulieren nunmehr für diese Halogenaddition den folgenden Reaktionsablauf:



⁷⁾ S. z. B. P. von R. Schleyer und V. Buss, J. Amer. chem. Soc. **91**, 5880 (1969); J. C. Martin und B. R. Ree, ebenda **91**, 5882 (1969); F. A. Carey und H. S. Tremper, ebenda **91**, 2967 (1969); M. Hanack und H.-J. Schneider, Angew. Chem. **79**, 709 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 666 (1967); C. U. Pittman, jr. und G. A. Olah, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2998 (1965).

⁸⁾ G. A. Olah und A. M. White, J. Amer. chem. Soc. **91**, 3956, 6883 (1969).

⁹⁾ S. Sarel und R. Ben-Shoshan, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 1053.

¹⁰⁾ B. Riegel, G. P. Hager und B. L. Zenitz, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2562 (1946).

Der Angriff des Halogenkations führt zu einem Cyclopropylcarbinylkation **8**, das im Gegensatz zu **4** unsymmetrisch ist. Addition von X^{\ominus} in a_1 - oder b_2 -Position gibt das *trans*-Halogenid **9**, in einer offensichtlich kinetisch gesteuerten Reaktion, da — wie Modellbetrachtungen lehren — das *trans*-Halogenid **9** instabiler zu sein scheint als das *cis*-Isomere. Diese letzte Annahme wird dadurch gestützt, daß bei der Behandlung des *trans*-Dibromides **9** mit Kalium-tert.-butylat u. a. *cis*-2,6-Dibrom-bicyclo[3.3.2]deca-trien-(3.7.9)¹⁾ entsteht.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* für großzügige Unterstützung unserer Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Das UV-Spektrum wurde mit dem Beckman DK-2, die NMR-Spektren wurden mit dem Varian A-56/60 A oder Varian HA 100 und mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Für die gaschromatographischen Untersuchungen stand ein Varian Aerograph A-90 P 3 zur Verfügung.

a) *Bullvalen und CH_3OH/H^{\oplus}* : Eine Lösung von 1.00 g *Bullvalen* und 2 g *p-Toluolsulfonsäure* in 50 ccm CH_3OH und 15 ccm Äther läßt man 240 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Das Reaktionsgemisch wird mit überschüssiger wäbr. Na_2CO_3 -Lösung versetzt, mit Pentan mehrmals extrahiert, die Pentanphasen werden mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand an Kieselgel mit Pentan/Äther (9:1) chromatographiert. Man erhält 300 mg nicht umgesetztes *Bullvalen* und 600 mg $C_{10}H_{11} \cdot OCH_3$ (**2a**) (70% Ausb., bezogen auf umgesetztes *Bullvalen*).

$C_{11}H_{14}O$ (162.2) Ber. C 81.44 H 8.70 Gef. C 81.18 H 8.75

b) *Bullvalen und CH_3OD/D^{\oplus}* : Eine Lösung von 330 mg *Bullvalen* und 100 mg *p-Toluolsulfonsäure* in 20 ccm CH_3OD und 5 ccm Äther läßt man 260 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Das Reaktionsgemisch wird wie oben extrahiert und getrocknet. Der Rückstand wird destilliert und das Produkt gaschromatographisch abgetrennt (Carbowax 20 M, 160°).

c) *Reduktion von 2a*: 500 mg **2a** werden in einer Mischung von 150 ccm flüss. NH_3 , 20 ccm Äther und 3 ccm CH_3OH mit 3 g *Na* bei -60 bis -35° 6 Stdn. lang umgesetzt. Nach dem Aufarbeiten wird das erhaltene Rohprodukt katalytisch (Pd/C) in CH_3OH bis zur Sättigung hydriert. Das Hydrierungsprodukt ist zu 90% einheitlich, die Hauptkomponente wird durch präparative Gaschromatographie (Carbowax 20 M, 130°) rein erhalten, Schmp. 178° . Ausb. 220 mg (50%). Die Substanz ist gemäß IR-Spektrum und Schmp. mit *Bicyclo[3.3.2]decan*⁵⁾ identisch.

[60/70]