

## Notizen

### Zur Reaktion von Pinenen mit Chlorwasserstoff

Eckehard F. Weigand und Hans-Jörg Schneider \*

Fachrichtung Organische Chemie der Universität des Saarlandes,  
D-6600 Saarbrücken 11

Eingegangen am 5. Februar 1979

---

#### On the Reaction of Hydrogen Chloride with Pinenes

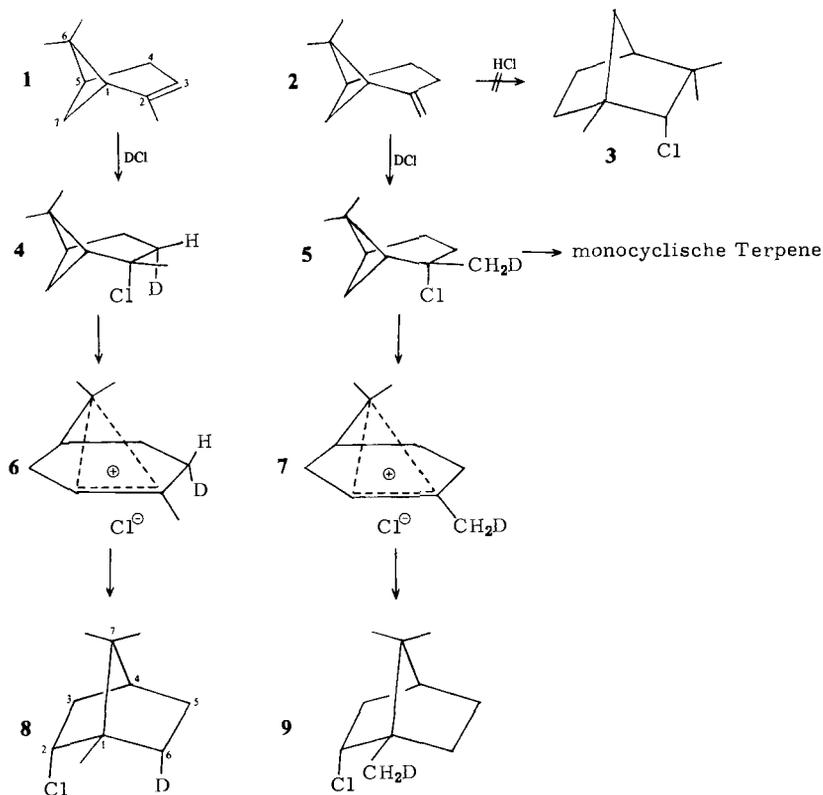
*syn*-Addition of DCl to the less hindered site of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene (**1**, **2**) is demonstrated by a combination of  $^{13}\text{C}$ - and  $^2\text{H}$ -NMR spectroscopy. The resulting tertiary chloride is configurationally pure and isomerizes to bornyl chloride only. The rapidity of the isomerization with the possible conversion of a tertiary to a secondary carbocation is rationalized by strain calculations with a molecular mechanics force field.

---

Die Umsetzung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen (**1** und **2**) mit Chlorwasserstoff und die Umlagerung zu Bornylchlorid ( $\triangleq$  **8**) besitzt technische Bedeutung bei der Camphersynthese<sup>1)</sup> und ist mechanistisch von Interesse u. a. wegen des hier möglichen Übergangs von einem tertiären zu einem sekundären Carbenium-Ion<sup>2)</sup> ( $\triangleq$  **4**  $\rightarrow$  **8**). Der dafür erforderliche Energieaufwand, welcher bis zu 17 kcal/mol betragen kann<sup>3)</sup>, soll durch den Gewinn an Spannungsenergie beim Übergang vom Bicyclo[3.1.1]-in das [-2.2.1]heptan-System kompensiert werden. Wir haben diese Energien zunächst für die entsprechenden Kohlenwasserstoffe ( $\triangleq$  **4** und **8** mit H statt Cl) mit Hilfe eines molekülmechanischen Kraftfeldes<sup>4)</sup> zu 39.83 bzw. 19.37 kcal/mol berechnet; aus den entsprechenden Bildungsenthalpien (-11.42 bzw. -33.65 kcal/mol) ergibt sich ein ähnlicher Energiegewinn von 22.2 kcal/mol. – Für die Chloride  $\triangleq$  **4** und  $\triangleq$  **8** erhalten wir mit -20.1 bzw. -39.7 kcal/mol (Bildungsenthalpien) ebenfalls eine hohe Energiedifferenz, die die ungewöhnliche Umlagerungstendenz von Pinenhydrochlorid<sup>5)</sup> und seine im Vergleich zu tertiären Chloriden der Bicyclo[2.2.1]heptan-Reihe<sup>6)</sup> große Reaktivität erklärt.

Bei der Addition von äquimolaren Mengen HCl an  $\alpha$ - wie  $\beta$ -Pinen (**1** bzw. **2**) in Ether wie in Pentan wird neben etwas Bornylchlorid (<10%) und monocyclischen Terpenen (<15%) ein tertiäres Chlorid ( $\triangleq$  **4**) erhalten, welches im Gegensatz zu früheren Annahmen<sup>7)</sup>  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch als konfiguratив einheitlich nachzuweisen ist<sup>8)</sup>. Da als Folgeprodukt nach Aufwärmen der Lösung anders als bei elektrophilen Additionen an **1**<sup>9)</sup> kein Fenchylchlorid (**3**), sondern unter Wäremeentwicklung Bornylchlorid ( $\triangleq$  **8**) gebildet wird ( $^{13}\text{C}$ -NMR), muß es sich bei **4** um das *trans*-2-Chlorpinan handeln. Die Entstehung des gleichen Chlorids **4** bzw. **5** (mit H statt D) aus  $\alpha$ - wie  $\beta$ -Pinen über eine vorhergehende Isomerisierung von **2** zu **1** läßt sich durch die  $^{13}\text{C}$ - und  $^2\text{H}$ -NMR-spektroskopisch analysierbare Reaktionsfolge von  $\beta$ -Pinen (**2**) über **5** zu dem *Methyl*-Deuteriobornylchlorid **9** ausschließen.

Die Analyse der Isotopenposition für das Deuterium ist zunächst im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum durch die Beobachtung des D-Isotopeneffektes auf die Verschiebung möglich, welche z. B. in den Bornylchloriden in **8** für C-6 -0.29 ppm, für die 1-CH<sub>2</sub>D-Gruppe in **9** ebenfalls -0.29 ppm beträgt<sup>10)</sup>.



Daneben gibt sich das direkt gebundene Deuterium durch die Triplettierung der entsprechenden  $C_{\alpha}$ -Signale zu erkennen; bei **9** kann die Kopplung zu  $J_{CD} = 20.1$  Hz auf 0.2 Hz genau bestimmt werden. Eine weitere Zuordnungsmöglichkeit besteht in dem Isotopeneffekt des Deuteriums im  $C-C_{\alpha}-C_{\beta}$ -Fragment auf  $C_{\beta}$ , welcher z. B. in **8** auf C-1 und C-5  $-0.10$  ppm beträgt. Da kein Isotopeneffekt auf C-4 beobachtet wird, kann die Position des Deuteriums in **8** analysiert werden, obwohl im Bornylchlorid C-5 und C-6 die gleichen Verschiebungen aufweisen<sup>11)</sup>. Die konfigurativer Festlegung des Deuteriums in **8** folgt aus der Verschiebung im  $^2\text{H-NMR}$ -Spektrum, welche mit 2.05 ppm im Bereich des entsprechenden *endo*-Signals im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Borneols liegt (2.03 ppm gegenüber 1.12 ppm für 6-*exo*-H)<sup>12)</sup>.

Die Bildung von 6-*endo*-Deuteriobornylchlorid (**8**) beweist eine *syn*-Addition von DCl an die weniger gehinderte Seite von **1**. *syn*-Additionen von Chlorwasserstoff an Cycloolefine wurden sowohl über rasch reagierende Ionenpaare wie über Addition von undissoziiertem HCl erklärt<sup>13)</sup>. Im Gegensatz zu elektrophilen *cis*-Additionen an Norbornenderivate<sup>14)</sup> unterliegt die Addition an Pinen einer starken Hinderung durch die Brücken-Methylgruppen, was hier für eine Synchron-Addition von undissoziiertem HCl sprechen würde.

Monocyclische Terpene entstehen bei der Umsetzung von HCl mit Pinen aus dem tertiären Hydrochlorid ( $\cong$  **4**, **5**) und nicht aus Bornylchlorid, welches unter den Reaktionsbedingungen stabil ist. Ihr Anteil nimmt zu bei höherer Temperatur und bei Anwendung von überschüssigem Chlorwasserstoff.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie wird für finanzielle Unterstützung gedankt.

## Experimenteller Teil

*Addition von HCl bzw. DCl an 1 und 2:* Es wurden z. B. 18 mmol HCl bzw. DCl (aus  $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{D}_2\text{O}$ ) gasförmig bei  $-75^\circ\text{C}$  während 1–2 h unter Rühren in eine Lösung von 18 mmol **1** bzw. **2** in 1 ml Pentan oder Ether eingeleitet. Nach Zusatz von 1 ml  $\text{CDCl}_3$  wurden bei  $-50^\circ\text{C}$   $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen, welche neben den Signalen für **1** bzw. **2** und **4** bzw. **5**<sup>8)</sup> folgende kleinere Peaks (<15%) zeigten: bei 133.3, 120.3, 27.6, 46.7, 19.8, 30.7, 24.95, 50.57, 29.8 ppm (vermutlich Terpinylchlorid, C-1 bis C-9, C-10 evtl. verdeckt) sowie bei 133.5, 120.8, 30.75, 28.2, 150.0, 108.6 ppm (vermutlich Limonen: C-1, C-2, C-3, C-5, C-8, C-9, übrige Signale im Gemisch nicht identifizierbar); Signale für **3** waren nicht zu beobachten.

## Literatur

- 1) *D. Whittaker* in *Chemistry of Terpenes and Terpenoids*, Herausgeber *A. A. Newman*, S. 54 ff., Academic Press, London und New York 1972.
- 2) *J. A. Berson* in *Molecular Rearrangements*, Herausgeber *P. de Mayo*, Bd. 1, S. 183 ff., Interscience, New York und London 1963.
- 3) *M. H. Abraham*, *J. Chem. Soc.*, Perkin Trans. II **1973**, 1893; *L. Radom*, *J. A. Pople* und *P. v. R. Schleyer*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5935 (1972).
- 4) *N. L. Allinger*, *Adv. Phys. Org. Chem.* **13**, 1 (1976).
- 5) *H. Meerwein* und *K. v. Emster*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **55**, 2500 (1922); *H. Meerwein* und *J. Vorster*, *J. Prakt. Chem.* [2] **147**, 83 (1936).
- 6) *W. Hückel*, *H.-J. Schneider* und *H. Schneider-Bernlöhr*, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1690.
- 7) *W. Hückel* und *E. Gelchsheimer*, *Liebigs Ann. Chem.* **625**, 12 (1959).
- 8) Über  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren und Konformationen der Pinanverbindungen wird in anderem Zusammenhang berichtet (*E. F. Weigand* und *H.-J. Schneider*, *Org. Magn. Res.*, im Druck).
- 9) *H. Indyk* und *D. Whittaker*, *J. Chem. Soc.*, Perkin Trans. II **1974**, 313, und dort zit. Lit.
- 10) Die beobachteten Isotopeneffekte und Kopplungen des Deuteriums in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren stimmen mit Literaturdaten für ähnliche alicyclische Verbindungen überein, s. z. B. *J. B. Stothers*, *C. T. Tan* und *K. C. Teo*, *Can. J. Chem.* **51**, 2893 (1973); *D. Doddrell*, *W. Kitching*, *W. Adcock* und *P. A. Wiseman*, *J. Org. Chem.* **41**, 3036 (1976).
- 11) Vgl. *E. Lippmaa*, *T. Pehk*, *J. Paasivirta*, *N. Belikova* und *A. Platé*, *Org. Magn. Res.* **2**, 581 (1970).
- 12) *J. Briggs*, *F. A. Hart* und *G. P. Moss*, *J. Chem. Soc.*, Chem. Commun. **1970**, 1506.
- 13) *R. C. Fahey*, *Top. Stereochem.* **3**, 254 (1969); *R. C. Fahey* und *C. A. McPherson*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3865 (1969); **93**, 2445 (1971), und dort zit. Lit.
- 14) *H. C. Brown* und *Kwang-Ting Lu*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 600 (1975), und dort zit. Lit.

[39/79]