

Notizen

Sterisch gesteuerte Reaktionswege von substituierten 2-Norbornyl-Kationen

Antonio García Martínez*, Amelia García Fraile und Juan Manuel Sánchez García

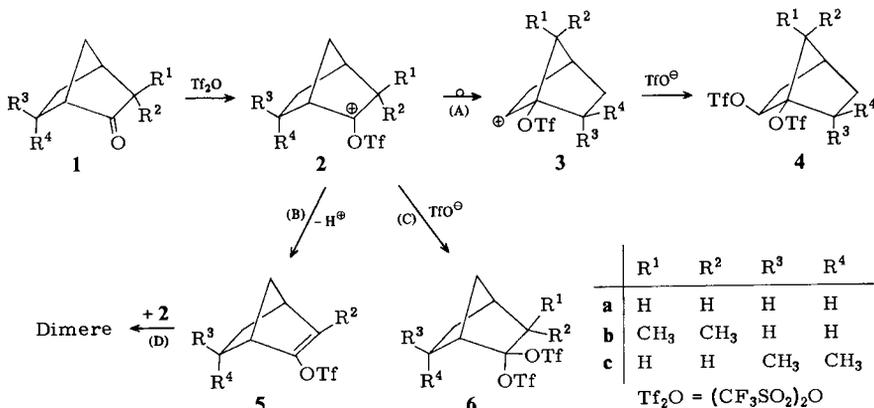
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, Ciudad Universitaria, Madrid-3, Spanien

Eingegangen am 14. Juni 1982

Steric Control in the Reaction of Substituted 2-Norbornyl Cations

The reaction of camphenilone (**1b**) with trifluoromethanesulfonic anhydride (Tf₂O) yields 7,7-dimethyl-1,exo-2-bis(trifluoromethylsulfonyloxy)norbornane (**4b**) (60%). 6,6-Dimethyl-2-norbornanone (**1c**) affords under the same conditions 6,6-dimethyl-2-norbornen-2-yl triflate (**5c**) (70%). The reaction pathways of the intermediate 2-(trifluoromethylsulfonyloxy)-2-norbornyl cations are mostly controlled by steric factors, the inductive effect playing no significant role.

Die Umsetzung von Trifluormethansulfonsäureanhydrid (Tf₂O) mit acyclischen und monocyclischen Ketonen führt mit guten Ausbeuten zu Vinyltriflaten, die Anwendung bei der Lösung von theoretischen¹⁾ und synthetischen²⁾ Fragen gefunden haben. Die Reaktion von bicyclischen gespannten Ketonen verläuft bekanntlich über Trifluormethylsulfonyloxy-Kationen, die verschieden weiter reagieren können³⁾. In Frage kommen bei 2-Norbornanonon (1): (A) Umlagerung zu den Kationen 3, (B) Proton-Eliminierung (bei R¹ = H) unter Bildung von Vinyltriflaten 5, (C) Angriff des Gegenions TfO[⊖] unter Bildung der *gem*-Bistriflate 6 und (D) Reaktion mit 5 zu Dimeren aus einer Aldolkondensation.



Chem. Ber. **116**, 815–818 (1983)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983

0009–2940/83/0202–0815 \$ 02.50/0

Wir werden im folgenden den Einfluß erörtern, den die Einführung von 3,3- bzw. 6,6-Dimethylgruppen im 2-Norbornanon-Gerüst bei der Umsetzung mit Ti_2O ausübt.

Ergebnisse und Diskussion

Camphenilon (**1b**) und 6,6-Dimethyl-2-norbornanon (**1c**) wurden nach der Literatur dargestellt. Die Umsetzung mit Ti_2O wurde unter gleichen Bedingungen wie bei 2-Norbornanon (**1a**) vorgenommen, nämlich in absol. Methylenchlorid und Natriumcarbonat unter Rühren bei Raumtemperatur bis zum Verschwinden der IR-Keton-Banden (ca. 24 h)⁴. Als Produkte wurden 7,7-Dimethyl-1,*exo*-2-bis(trifluormethylsulfonyloxy)norbornan (**4b**) (Ausb. 60%) bzw. 6,6-Dimethyl-2-norbornen-2-yl-triflat (**5c**) (70%) isoliert.

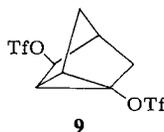
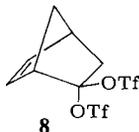
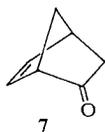
Die Strukturaufklärung der Produkte gelang durch IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und MS-Spektroskopie. Ein Vergleich der chemischen Verschiebung des C-2-Protons ($\delta = 5.18$) von **4b** mit denjenigen von *exo*- und *endo*-2-Norbornyl-brosylat⁵) ($\delta = 4.45$ bzw. 4.83) sowie *exo*- und *endo*-3-(Trifluormethylsulfonyloxy)-2-norbornanon⁶) ($\delta = 4.43$ bzw. 4.89) legt eine *endo*-Konfiguration nahe. Die Kopplungskonstanten dagegen (7.9 und 3.1 Hz) sprechen eher für eine *exo*-Konfiguration⁷). Um die C-2-Konfiguration in **4b** zweifelsfrei zu klären, haben wir das hochaufgelöste 360-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. Tabelle) herangezogen, wobei sich die *exo*-2-Konfiguration aufgrund folgender Tatsachen als richtig erwies: 1. Das Signal von 2-H erscheint als Quartett; es zeigt also keine weitreichende Kopplung (W-Kopplung) mit dem *exo*-6-Proton. 2. Das 3-Proton, welches die kleinste Kopplung (3.1 Hz) mit 2-H aufweist, zeigt eine W-Kopplung (3.7 Hz) mit dem *exo*-5-Proton; es handelt sich also um das *exo*-3-Proton. 3. Wenn man bei der Frequenz der Methylprotonen Signale einstrahlt, beobachtet man keinen NOE-Effekt für das 2-Proton.

Tabelle: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CCl_4) von **4b**

δ (ppm)	J (Hz)	J (Hz)			
<i>endo</i> -2	5.18	<i>endo</i> -2, <i>exo</i> -3	3.1	<i>exo</i> -5, <i>endo</i> -6	9.4
<i>exo</i> -3	2.47	<i>endo</i> -2, <i>endo</i> -3	7.9	<i>endo</i> -5, <i>exo</i> -6	5.0 ^{a)}
<i>endo</i> -3	2.25	<i>exo</i> -3, <i>endo</i> -3	14.7	<i>endo</i> -5, <i>endo</i> -6	9.4
4	1.95	<i>exo</i> -3, 4	4.2 ^{a)}	<i>exo</i> -6, <i>endo</i> -6	12.8
<i>exo</i> -5	2.09	<i>exo</i> -3, <i>exo</i> -5	3.7 ^{a)}		
<i>endo</i> -5	1.44	<i>exo</i> -5, 4	4.2 ^{a)}		
<i>exo</i> -6	2.41	<i>endo</i> -3, 4	0.0		
<i>endo</i> -6	2.00	<i>endo</i> -5, 4	0.0		
<i>syn</i> -CH ₃	1.23	<i>exo</i> -5, <i>endo</i> -5	12.2		
<i>anti</i> -CH ₃	1.16	<i>exo</i> -5, <i>exo</i> -6	12.1 ^{a)}		

^{a)} Mittelwert

Die Reaktion von 2-Norbornanon (**1a**) mit Ti_2O ergibt neben 14% 2,2-Bis(trifluormethylsulfonyloxy)norbornan (**6a**) 55% eines Gemisches von $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$ -Dimeren, die durch Aldolkondensation entstehen⁴). Das *gem*-Bistriflat **6a** ist zwar stabil unter den Reaktionsbedingungen, zerfällt aber beim Gaschromatographieren zu 2-Norbornen-2-yl-triflat (**5a**). Auch die Umsetzung von 5-Norbornen-2-on (**7**) führt zum *gem*-Bistriflat **8** (Ausb. 55%) anstatt zu stabileren



Produkten wie z. B. das Bistriflat **9** mit Nortricyclen-Gerüst⁸⁾. Aus beiden Ergebnissen ist abzuleiten, daß die Umsetzung von 2-Norbornanonon mit Tf_2O kinetisch kontrolliert ist.

Zwar hat sich der induktive Effekt als dominant unter den Substituenteneinflüssen auf Solvolysereaktionen gesättigter Verbindungen erwiesen⁹⁾. Wenn aber die *gem*-Dimethylgruppen von **1b** und **c** den Reaktionsverlauf nur induktiv beeinflusst hätten, wäre zu erwarten, daß beide Ketone den gleichen Reaktionsweg (C) wie bei **1a** einschlagen würden. Da dies nicht der Fall ist, muß ein anderer Effekt mitwirkend sein. Unserer Meinung nach ist der unterschiedliche Reaktionsverlauf auf den sterischen Effekt zurückzuführen. Tatsächlich sollte die sterische Wechselwirkung der *gem*-Dimethylgruppen bei **1b** den Übergangszustand zu **6b** destabilisieren, so daß das umgelagerte *vic*-Bistriflat **4b** entsteht; es handelt sich damit um eine sterisch gesteuerte Wagner-Meerwein-Umlagerung, die der altbekannten von Camphen-hydrochlorid ähnelt. Der kleine +K-Effekt der TfO-Gruppe bewirkt, daß eine solche Umlagerung nur elektronisch begünstigt ist, wenn das Keton einen apicalen elektronenabgebenden Substituenten aufweist^{3,10)}. Die *exo*-2-Konfiguration von **4b** steht in Einklang mit dem stereochemischen Ergebnis kationischer Anlagerungen an 7,7-Dimethyl-2-norbornon¹¹⁾.

Die Aktivierungsenergie der Proton-Eliminierung aus **2a** und **c** wird im Vergleich zu entsprechenden Kationen aus acyclischen und monocyclischen Ketonen dadurch erhöht, daß die Einführung einer 2-Norbornen-Doppelbindung bekanntlich eine Zunahme an Spannungsenergie hervorruft. Die ausschließliche Bildung von **5c** bei der Umsetzung von **1c** ist dann hauptsächlich auf die sterische Wechselwirkung zwischen der *endo*-6-Methyl- und *endo*-2-Trifluormethylsulfonyloxygruppe bei dem zu **6c** führenden Übergangszustand zurückzuführen. Um das Verhältnis der Reaktionswege (C)/(B) von 0.25 bei **1a** bis unter die Nachweisgrenze (ca. 0.01) bei **1b** zu reduzieren, sollte diese Wechselwirkungsenergie mindestens 1.9 kcal/mol betragen. Angesichts dieser verhältnismäßig hohen Energie ist es überraschend, daß die Solvolysegeschwindigkeit von *endo*-6-Methyl-*endo*-2-norbornyl-tosylat nicht sterisch beeinflusst ist⁹⁾.

Noch ein Unterschied zwischen den Umsetzungen von **1a** und **c** besteht in der Aldolkondensation, die bei **1c** ausfällt. Wie Molekülmodelle zeigen, liegt der Grund dafür wahrscheinlich in der ungünstigen sterischen Wechselwirkung zwischen der *endo*-6-Methylgruppe von **2c** und dem *syn*-7-Wasserstoffatom von **5c** bei dem Übergangszustand der Aldolkondensation, wobei man annimmt, daß die *exo*-Seite von **2c** an der *exo*-Seite von **5c** angreift.

Wir danken Herrn Prof. M. Hanack (Universität Tübingen) für die zur Verfügung gestellte Trifluormethansulfonsäure. Wir danken auch Herrn Dr. Rico Sarompas (I. Q. F. Rocasolano, Madrid) für die Aufnahme des 360-MHz-¹H-NMR-Spektrums.

Experimenteller Teil

Camphenilon (1b) wurde aus Camphen nach Monson¹²⁾ dargestellt. Ausb. 100% (Lit.¹²⁾ 100%), Schmp. 36–37 °C (Lit.¹³⁾ 35–36 °C). – IR (CCl_4): 1740 (C=O) cm^{-1} . – ¹H-NMR (CCl_4): δ = 2.4 (m; 1H, CHCO), 2.1–1.1 (m; 7H), 1.09 (s; 3H, CH₃), 0.96 (s; 3H, CH₃). – MS (100 eV): m/z = 138 (33%, M⁺), 123 (5, M⁺ – CH₃).

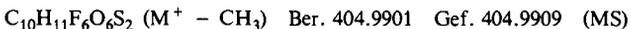
6,6-Dimethyl-2-norbornanon (1c) wurde aus Methacrylsäure und Cyclopentadien nach v. R. Schleyer et al.¹⁴⁾ hergestellt. Gesamtausb. 7%, Sdp. 86–88 °C/20 Torr (Lit.¹⁵⁾ 74–75 °C/12 Torr). Eine kleine Menge (16%) von als Nebenprodukt gebildetem 2,2-Dimethyl-7-norbornanon wurde durch SC über Silicagelsäule (*n*-Hexan/Ether 95:5) entfernt. Die Substanz stimmt laut ¹H-NMR-Spektrum überein mit der in Lit¹⁵⁾ beschriebenen.

Reaktion von 1b und c mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (Tf₂O): Zu einer Lösung von 1.5 g (11 mmol) Keton in 15 ml absol. Methylenchlorid gibt man 1.7 g wasserfreies Natriumcarbo-

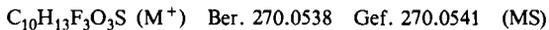
nat und läßt unter starkem Rühren bei Raumtemp. langsam eine Lösung von 5.5 g (22 mmol) Tri-fluormethansulfonsäureanhydrid in 15 ml absol. Methylenchlorid zutropfen. Anschließend rührt man so lange bei Raumtemp. weiter, bis im IR-Spektrum die Carbonyl-Bande verschwunden ist. (ca. 24 h). Dann filtriert man vom Salz ab und wäscht mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 2 × 100 ml Eiswasser. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat zieht man den Ether ab. Reines **4b** (**5c**) wurde durch Extraktion des Rückstandes mit 50 ml *n*-Pentan gewonnen, in dem die polymeren Nebenprodukte unlöslich sind. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben 2.7 g (10 mmol) (60%) **4b** bzw. 3.2 g (12 mmol) (70%) **5c**, die spektroskopisch rein waren.

Beide Produkte sind in Lösung bei Raumtemp. stabil; **4b** zersetzt sich völlig und **5c** teilweise bei der Vakuumdestillation. **5c** ist stabil unter GC- und SC-Bedingungen, nicht aber **4b**.

7,7-Dimethyl-1,exo-2-bis(trifluormethylsulfonyloxy)norbornan (**4b**): IR (CCl₄): 1420, 1210, 1150 (OTf) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): s. Tabelle. – MS (100 eV): *m/z* = 405 (4%, M⁺ – CH₃), 270 (12, M – TfOH), 137 (100, 270 – Tf).



6,6-Dimethyl-2-norbornen-2-yl-trifluormethansulfonat (**5c**): IR (CCl₄): 1620 (C=C), 1420, 1210, 1140 (OTf) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 5.65 (d, *J* = 3.0 Hz; 1H, =CH), 2.80 (m; 1H, 1-H), 2.40 (m; 1H, 4-H), 1.6–1.0 (m; 4H), 1.20 (s; 3H, CH₃), 1.00 (s; 3H, CH₃). – MS (100 eV): *m/z* = 270 (7%, M⁺), 255 (2, M⁺ – CH₃), 214 (48, M⁺ – C₄H₈), 137 (4, M⁺ – TfO), 81 (100, 214 – Tf).



- 1) P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack und L. R. Subramanian, Vinyl Cations, 1. Aufl., Academic Press, San Francisco 1979.
- 2) P. J. Stang, M. Hanack und L. R. Subramanian, Synthesis **1982**, 85.
- 3) H. Bentz, M. Hanack, L. R. Subramanian, R. Pérez Ossorio, A. García Martínez und M. Gómez Marín, Tetrahedron Lett. **1977**, 9; W. Kraus und G. Zartner, Tetrahedron Lett. **1977**, 13.
- 4) A. García Martínez, J. M. Sánchez García und A. Núñez Alvaro, An. Quím. **77C**, 209 (1981).
- 5) E. W. Wong und C. C. Lee, Can. J. Chem. **42**, 1245 (1964).
- 6) X. Creary und A. J. Rollin, J. Org. Chem. **42**, 4226 (1977).
- 7) Wir danken den Herausgebern für einen entsprechenden Hinweis.
- 8) A. García Martínez, I. Espada Ríos und E. Teso Vilar, Synthesis **1979**, 382.
- 9) C. A. Crob, Angew. Chem. **94**, 87 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 87 (1982).
- 10) A. García Martínez, R. Martínez Alvarez, E. Teso Vilar und M. R. Gómez Antón, An. Quím. **77C**, 196 (1981).
- 11) H. C. Brown, J. H. Kawakami und K. T. Liu, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2209 (1973).
- 12) R. A. Monson, Advanced Organic Synthesis, 1. Aufl., S. 6, Academic Press, New York 1966.
- 13) W. Hüchel, W. Doll, S. Eskola und H. Weidner, Liebigs Ann. Chem. **549**, 186 (1941).
- 14) P. v. R. Schleyer, M. M. Donaldson und W. E. Watts, J. Am. Chem. Soc. **87**, 375 (1965).
- 15) P. K. Freeman, T. A. Hardy, J. R. Balyeat und L. D. Wescott, J. Org. Chem. **42**, 3356 (1977).

[185/82]