

Ungewöhnliche Reaktivität gespannter Brückenkopfderivate

Antonio García Martínez* und Amelia García Fraile

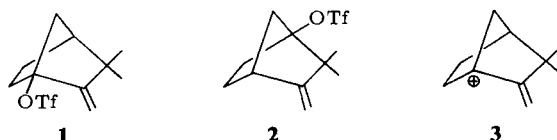
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas,
Universidades Complutense y UNED, Ciudad Universitaria, Madrid-3, Spanien

Eingegangen am 15. März 1983

Unusual Reactivity of Strained Bridgehead Derivatives

The solvolysis of 7,7-dimethyl-1, *exo*-2-bis(trifluoromethylsulfonyloxy)norbornane (**5**) in Et₂O/I₂Mg and 80% MeOH proceeds with formation of substituted 2-norbornyl cations, yielding 1, *exo*-2-diiodo-7,7-dimethylnorbornane (**9**) and camphenilone (**13**), respectively. When the *vic*-diiodide **9** is treated with LiAlH₄/C₆H₆ partial epimerization to 1, *endo*-2-diiodo-7,7-dimethylnorbornane (**12**) is observed without reduction; this result is probably due to steric hindrance of the reactants.

Am Brückenkopf-Kohlenstoffatom des Bicyclo[2.2.1]heptan-Gerüsts gebundene Nucleofuge sind äußerst reaktionsträge¹⁾. Obwohl die Verwendung der Trifluormethylsulfonyloxy-Gruppe die solvolytische Erzeugung gespannter Brückenkopf-Kationen ermöglicht hat²⁾, sind die Reaktionsgeschwindigkeiten jedoch ziemlich klein. Z. B. solvolysiert das Camphenyl-1-triflat (**1**) bzw. Camphenyl-4-triflat (**2**) in 60proz. wäßrigem Ethanol bei 80.3 °C mit $k = 2.5 \pm 0.4 \times 10^{-5}$ bzw. $7.0 \pm 0.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; das bei **1** intermediär auftretende Camphenyl-1-Kation (**3**) entsteht trotzdem unter π -Beteiligung, die ihm 25% anti-*Bredt*-Charakter verleiht³⁾. In keinem Fall wurden umgelagerte Produkte gefunden.



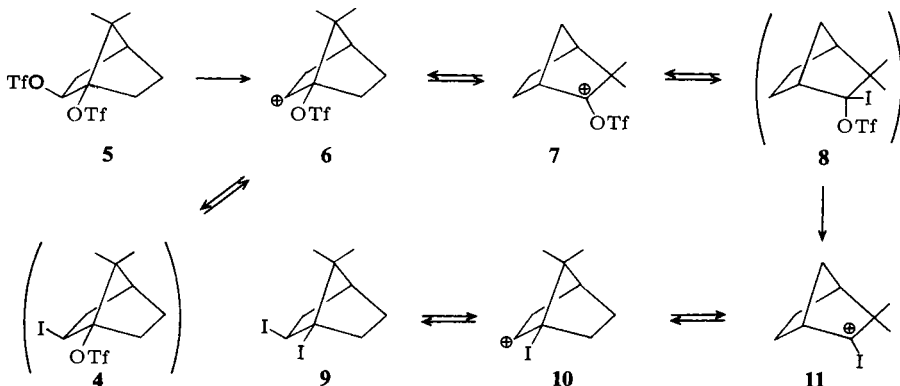
Im folgenden berichten wir über die ungewöhnliche hohe Reaktivität des Brückenkopfderivates 7,7-Dimethyl-1, *exo*-2-bis(trifluormethylsulfonyloxy)norbornan (**5**).

Ergebnisse und Diskussion

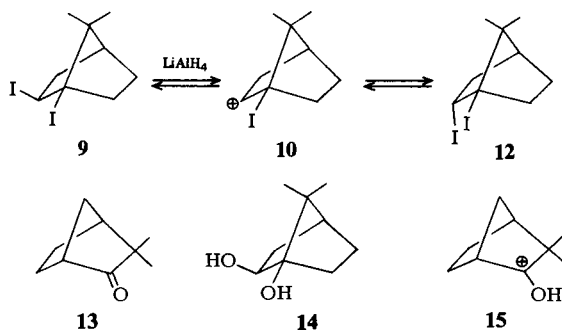
Das *vic*-Bistriflat **5** wurde durch Umsetzung von Camphenilon (**13**) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (Tf₂O) hergestellt (Ausb. 60%)⁴⁾. Die Solvolyse von **5** in einer Lösung von Magnesiumiodid in absol. Ether ergibt 79% 1, *exo*-2-Diidod-7,7-dimethylnorbornan (**9**). Diese Umsetzung ist somit ein einfaches Verfahren zur Darstellung *vic*-Diidide, einer neuen vor kurzem noch unbekannt, theoretisch interessanten Verbindungsklasse⁵⁾.

Die milden Reaktionsbedingungen unter denen die Solvolyse von **5** verläuft schließen die Bildung von Brückenkopf-Kationen als Zwischenstufen aus, wobei wir den folgenden Mechanismus für wahrscheinlich halten. Dabei haben wir die klassische Schreibweise der 2-Norbornyl-Kationen

verwendet, da die an C-1 oder C-2 gebundenen Heteroatome wegen ihres $-I^{(6)}$ - und $+K^{(7)}$ -Effektes die σ -Beteiligung vermindern sollten.



Die Abwesenheit von 1,endo-2-Diiod-7,7-dimethylnorbornan (**12**) zeigt, daß seine Bildung aus **10** sehr langsam verläuft. Die thermodynamisch günstige Epimerisierung von **9** zu **12** gelingt teilweise unter der Einwirkung eines Zug-Reagenzes wie Lithiumalanat⁹⁾ in Benzol, wobei nach 15 h unter Rückfluß eine Mischung aus 34% **9** und 48% **12** entsteht.



Das Fehlen merklicher Anteile von Reduktionsprodukten weist darauf hin, daß das sperrige⁹⁾ Lithiumalanat weder die sterisch behinderten **9** und **12** noch das vermutlich als inneres Ionenpaar vorliegende **10** nucleophil angreifen kann.

Die Solvolyse von **5** in 80proz. wäßr. Methanol (5 min bei Raumtemp.) ergibt ausschließlich **13**. Die Abwesenheit von 1,exo-2-Dihydroxy-7,7-dimethylnorbornan (**14**) ist als eine Folge der großen Stabilität von **15** zu erklären, das sich deshalb im Unterschied zu **11** nicht umlagert. Andererseits kann **15** durch einfache Proton-Eliminierung direkt das Keton **13** ergeben, wobei der durch die *gem*-Dimethylgruppe stark behinderte nucleophile Angriff vermieden wird.

Wir danken Herrn Professor *M. Hanack* (Universität Tübingen) für die zur Verfügung gestellte Trifluormethansulfonsäure.

Experimenteller Teil

1,exo-2-Diiod-7,7-dimethylnorbornan (**9**): Zur Lösung von 2.66 g (9.6 mmol) Magnesiumiodid¹⁰⁾ in 25 ml absol. Ether tropfte man unter Rühren eine Lösung von 0.94 g (2.3 mmol) 7,7-Dimethyl-1,exo-2-bis(trifluormethylsulfonyloxy)norbornan (**5**)⁴⁾ in 25 ml absol. Ether und

rührte 24 h weiter. Danach hydrolysierte man mit 50 ml gesättigter wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung. Die etherische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige noch mit 2mal 20 ml Ether extrahiert; die vereinigten Extrakte wurden mit gesättigter Natriumhydrogensulfatlösung, Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser (je 100 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat destillierte man den Ether ab. Nach der GC-Analyse (10% UCC, Chromosorb P AW/DMCS, 80–100 mesh, 2 m × 1/4", 160°C) besteht der Rückstand (0.69 g, Ausb. 82%) aus 90–95% **9**. Durch HPLC (Waters Kieselgel-C-18-Säule, 10 cm × 0.8 cm, 0.5 ml/min, Acetonitril) wurde reines **9** als farblose, sich allmählich gelblich färbende Flüssigkeit isoliert, die bei Raumtemp. in Lösung stabil ist. – IR (CCl₄): 1390 (m), 1370 (w) (CH₃–C–CH₃) cm⁻¹. – 90-MHz-¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.47 (dd, *J* = 3.1 und 8.8 Hz; 1H, CHI), 2.66–1.43 (m; 7H), 1.34 (s; 3H, CH₃), 1.00 (s; 3H, CH₃). – MS (100 eV): *m/z* = 376 (24%, M⁺), 249 (100, M⁺ – I), 193 (48, 249 – C₄H₈), 122 (37, M⁺ – I₂).

C₉H₁₄I₂ Ber. 375.9183 Gef. 375.9185 (MS)

1,endo-2-Diiod-7,7-dimethylnorbornan (12): Man legt 0.22 g (5.8 mmol) Lithiumalanat in 50 ml absol. Benzol vor und tropft unter Rühren eine Lösung von 0.41 g (1.1 mmol) **9** in 10 ml absol. Benzol zu. Danach rührt man weiter und kocht 15 h unter Rückfluß. Dann kühlt man in Eiswasser und hydrolysiert mit 50 ml gesättigter wäßriger Ammoniumchloridlösung. Die etherische Phase wird abgetrennt, die wäßrige noch mit 2mal 25 ml Ether extrahiert, aus den vereinigten Extrakten wird nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat der Ether abdestilliert. Nach der GC-Analyse (wie bei **9**) besteht der Rückstand (0.30 g, Ausb. 73%) aus 34% **9**, 48% **12** und 18% einer Mischung mehrerer Verbindungen, die nicht näher identifiziert wurden. Längere Reaktionszeiten bewirken die Abnahme der Ausbeute an *vic*-Diiodiden, wobei das Verhältnis **12/9** nicht beträchtlich zunimmt. **9** und **12** wurden durch HPLC (wie bei **9**) abgetrennt.

12: IR (CCl₄): 1390 (m), 1370 (w) (CH₃–C–CH₃) cm⁻¹. – 90-MHz-¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.50 (ddd, *J* = 11.9, 5.3 und 3.1 Hz; 1H, CHI), 2.66–1.43 (m; 7H), 1.20 (s; 3H, CH₃), 1.06 (s; 3H, CH₃). – MS (100 eV): *m/z* = 376 (21%, M⁺), 249 (100, M⁺ – I), 193 (52, 249 – C₄H₈), 122 (38, M⁺ – I₂).

C₉H₁₄I₂ Ber. 375.9183 Gef. 375.9185 (MS)

Solvolyse von 7,7-Dimethyl-1,exo-2-bis(trifluormethylsulfonyloxy)norbornan (5): 0.20 g (0.5 mmol) **5** wurden in 15 ml 80proz. wäßr. Methanol gelöst. Nach 5 min bei Raumtemp. wurde die Lösung mit Natriumchlorid gesättigt und mit Ether extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde die Etherphase durch GC analysiert (10% DEGS, Chromosorb P AW/DMCS, 80–100 mesh, 2 m × 1/4", 120°C), wobei als Reaktionsprodukt nur Camphenilon (**13**) gefunden wurde.

- 1) R. C. Fort in Carbonium Ions (G. Olah und P. v. R. Schleyer), 1. Aufl., Bd. IV, S. 1783, Wiley, New York 1973.
- 2) T. M. Su, W. F. Sliwinski und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5386 (1969).
- 3) A. García Martínez, M. Gómez Marín und L. R. Subramanian, An. Quím. **74**, 972 (1978).
- 4) A. García Martínez, A. García Fraile und J. M. Sánchez García, Chem. Ber. **116**, 815 (1983).
- 5) R. Keese und E. P. Krebs, Angew. Chem. **84**, 540 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 518 (1972).
- 6) W. Kirmse und G. Arend, Chem. Ber. **105**, 2746 (1972); D. Lenoir, ebenda **108**, 2055 (1975).
- 7) T. G. Taylor und C. L. Perrin, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4934 (1966).
- 8) W. Kraus und C. Chassin, Tetrahedron **25**, 3681 (1969).
- 9) H. C. Brown, J. H. Kawakami und K. T. Liu, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2209 (1973); A. García Martínez und R. Pérez-Ossorio, An. R. Soc. Esp. Fis. Quím. **65**, 791 (1969).
- 10) L. F. Fieser und M. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, 1. Aufl., Bd. I, S. 630, Wiley, New York 1967.

[94/83]