

Notizen

Addition von Carbonsäuren an (1S)-5,5-Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en

Wolfgang Kirmse* und Sigrid Brandt

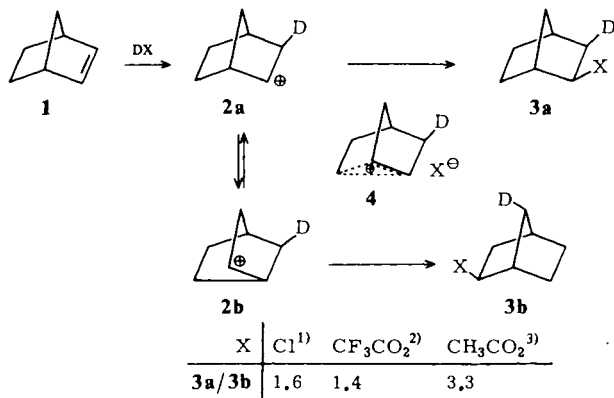
Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 13. September 1983

Addition of Carboxylic Acids to (1S)-5,5-Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene

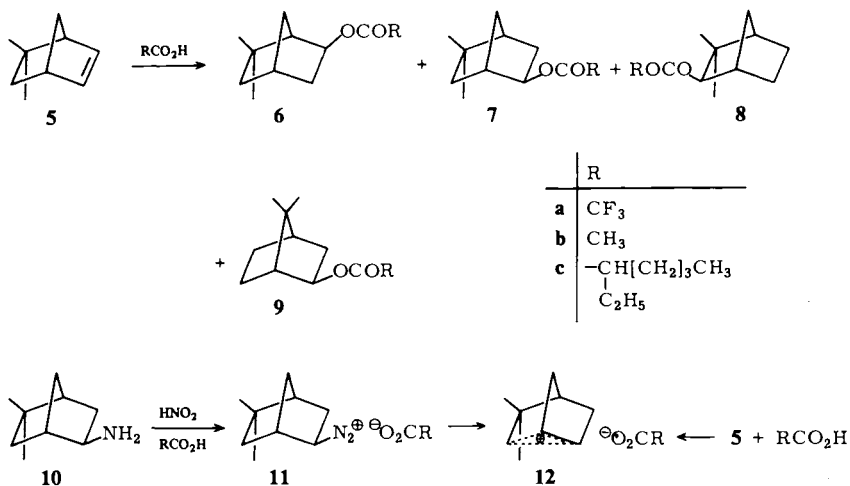
Protonation of the title compound **5** induced Wagner-Meerwein rearrangement and 6,2(6,1)-hydride shifts, depending on the polarity of the acid (trifluoroacetic, acetic, and 2-ethylhexanoic acid). The optical purity of 5,5-dimethyl-2-norbornyl esters (**7**) exceeded that of 7,7-dimethyl-2-norbornyl esters (**9**). The results are interpreted in terms of asymmetric ion pairs which are tighter than those involved in deamination reactions.

Bei der Umsetzung von Norbornen (**1**) mit deuterierten Säuren konnten 2-Norbornylkationen (**2**) in „unsymmetrischer Form“ abgefangen werden; d. h. man beobachtete eine ungleiche Verteilung des Deuteriums auf die 3- und 7-Position der Produkte **3**¹⁻³). Zu analogen Ergebnissen führten Additionen von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Phenol an [2,3-D₂]Norbornen⁴). H. C. Brown sah in diesen Befunden einen Beweis für offene („klassische“) Norbornylkationen, deren Wagner-Meerwein-Umlagerung mit dem Angriff des Nucleophils konkurriert⁵). Als Alternativen wurden konkurrierende molekulare Additionsmechanismen diskutiert oder die Bildung von Ionenpaaren, in denen das Norbornylkation verbrückt, aber das Gegenion unsymmetrisch orientiert ist (**4**)⁶).



Wir berichten über die Addition von Carbonsäuren an (1S)-5,5-Dimethyl-2-norbornen (**5**)^{7,8}), die zu den Estern **6–9** führte. Das Ausmaß der Wagner-Meerwein-Umlagerung läßt sich aus der

optischen Reinheit von **6** bzw. **7** ablesen, während 6,2(6,1)-H-Verschiebung zu den Strukturisomeren **8** und **9** führt. Der Vergleich beider Prozesse sollte einen Beitrag zur Klärung der oben geschilderten Probleme liefern. Nach Verseifung der Ester konnte die optische Reinheit der Alkohole aus **7** und **9** durch Gaschromatographie auf optisch aktivem Polypropylenglycol⁹⁾ bestimmt werden; die Enantiomeren aus **6** und **8** wurden nicht ausreichend getrennt.



Tab. Verteilung (%) und optische Reinheit (o. R.) der Reaktionsprodukte **6–9**

Säure	6 %	7 %	7 (o. R.) ^{a)}	8 %	9 %	9 (o. R.)
CF ₃ CO ₂ H	49.4	45.8	(16 ± 2) ^{b)}	1.0	3.8	(2 ± 0.5)
CH ₃ CO ₂ H	40.3	47.6	(61 ± 1)	0.2	1.9	(5 ± 0.5)
C ₇ H ₁₅ CO ₂ H	42.5	57.4	(97)	–	0.1	

a) Korrigiert auf 100% o. R. von **5** (tatsächliche o. R. 84%). – b) Fehlergrenzen = dreifache Standardabweichung des Mittelwerts aus ca. 10 Messungen (statistische Sicherheit 99.7%).

Wie unsere Ergebnisse (Tab.) zeigen, übt die *gem.*-Dimethylgruppierung bei der Addition von Carbonsäuren an **5** nur einen geringen Orientierungseffekt aus. Die aus Solvolysedaten abgeleitete geringere Stabilität des 6,6-Dimethyl-2-norbornylkations¹⁰⁾ macht sich kaum bemerkbar. Alle Umlagerungen werden durch abnehmende Polarität der Carbonsäure zurückgedrängt. Die optische Reinheit von **7** reicht von weitgehender Racemisierung in Trifluoressigsäure bis zu praktisch vollständiger Konfigurationserhaltung in 2-Ethylhexansäure. Während sich beim Übergang von Trifluoressigsäure zu Essigsäure auch die Nucleophilie des Carboxylats ändert, unterscheiden sich Essigsäure ($E_T(30) = 51.8$) und 2-Ethylhexansäure ($E_T(30) = 42.3$ ¹¹⁾) nur durch ihre Polarität. Für das H-Verschiebungsprodukt **9** fanden wir erheblich geringere optische Reinheiten als für **7**. Wie in Lit.⁸⁾ ausführlicher begründet, ist dieses Resultat mit einer Äquilibrierung offener Carbokationen (analog **2a** ⇌ **2b**) unvereinbar, da diese zu ähnlichem Enantiomeren-Überschuß bei **7** und **9** führen müßte. Die Annahme unsymmetrischer Ionenpaare (**12**) vermag dagegen alle Beobachtungen zu erklären. Bei der Desaminierung des Amins **10** in 2-Ethylhexansäure hatten wir

46% Konfigurationserhaltung von **7c** und 4% H-Verschiebungsprodukte (**8c** + **9c**) gefunden⁸⁾. Der Vergleich macht deutlich, daß die Addition von Carbonsäuren an **5** wesentlich kompaktere Ionenpaare liefert als die Desaminierung von **10**. Dies ist plausibel, da bei der Entstehung von **12** aus dem Diazonium-Carboxylat-Ionenpaar **11** Carbokation und Gegenion zunächst durch Stickstoff getrennt sind¹²⁾.

Experimenteller Teil

Addition von Trifluoressigsäure an 5: Zu 0.4 ml Trifluoressigsäure und 0.05 ml Trifluoressigsäureanhydrid gab man bei 0 °C unter kräftigem Rühren 20 mg (0.16 mmol) (1S)-5,5-Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en (**5**), optische Reinheit 84%^{7,8)}. Nach 5 min versetzte man mit 2 ml 5proz. Sodalösung und gab bis zum Ende der CO₂-Entwicklung festes Natriumhydrogencarbonat zu. Man schüttelte mehrfach mit Ether aus, trocknete die vereinigten Etherlösungen über Magnesiumsulfat und reduzierte mit Lithiumalanat. Nach üblicher Aufarbeitung wurde destillativ eingengt. Produktverteilung und optische Reinheit bestimmte man gaschromatographisch nach den Angaben in Lit.⁸⁾.

Addition von Essigsäure an 5: 50 mg (0.41 mmol) **5** in 1 ml Eisessig wurden unter Argon in einer Glasampulle eingeschmolzen und 7 d auf 100 °C erhitzt. Man verteilte zwischen Pentan und NaHCO₃-Lösung, engte die Pentan-Auszüge ein und hydrolysierte die Ester **6b** – **9b** durch Erhitzen (60 h) mit Kaliumhydroxid (0.70 g) in Methanol (5 ml). Nach Zugabe von Wasser, Ausschüteln mit Ether, Trocknen und Einengen der Etherphase analysierte man gaschromatographisch wie in Lit.⁸⁾ beschrieben.

Addition von 2-Ethylhexansäure an 5: Man folgte den Angaben für Essigsäure, erhitze jedoch 7 d auf 120 °C.

- 1) H. C. Brown und K.-T. Liu, J. Am. Chem. Soc. **97**, 600 (1975).
- 2) H. C. Brown und K.-T. Liu, J. Am. Chem. Soc. **97**, 2469 (1975).
- 3) H. C. Brown und J. H. Kawakami, J. Am. Chem. Soc. **97**, 5521 (1975).
- 4) J. K. Stille und R. D. Hughes, J. Org. Chem. **36**, 340 (1971).
- 5) H. C. Brown, The Nonclassical Ion Problem (with comments by P. v. R. Schleyer), S. 225–232, Plenum, New York 1977.
- 6) P. v. R. Schleyer, in Lit.⁵⁾, S. 233–234.
- 7) J. A. Berson, J. S. Walia, A. Remanick, S. Suzuki, P. Reynolds-Warnhoff und D. Willner, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3986 (1961).
- 8) W. Kirmse und S. Brandt, Chem. Ber. **117**, 2510 (1984), vorstehend.
- 9) W. Kirmse und R. Siegfried, J. Am. Chem. Soc. **105**, 950 (1983).
- 10) P. v. R. Schleyer, M. M. Donaldson und W. E. Watts, J. Am. Chem. Soc. **87**, 375 (1965).
- 11) Y. Marcus, E. Pross und J. Hormadaly, J. Phys. Chem. **84**, 2708 (1980).
- 12) Zusammenfassende Diskussion der Ionenpaar-Bildung aus Diazonium-Ionen: ^{12a)} E. H. White und D. J. Woodcock, in The Chemistry of the Amino Group (Hrsg. S. Patai), S. 440, Wiley, New York 1968. – ^{12b)} W. Kirmse, Angew. Chem. **88**, 273 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 251 (1976). – ^{12c)} W. Kirmse, Top. Curr. Chem. **80**, 161 (1979).