

Tabelle 10. Entropieterme $T \cdot \overline{S}^E$ in [cal. Mol⁻¹] von M-THF-Mischungen bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch x_{THF}

x_{THF}	$T \cdot \overline{S}^E$						
0,00	0	0,25	-23 ± 3	0,50	-16 ± 3	0,75	+2 ± 3
0,05	-10 ± 3	0,30	-23 ± 3	0,55	-12 ± 3	0,80	+3 ± 3
0,10	-18 ± 3	0,35	-23 ± 3	0,60	-10 ± 3	0,85	+5 ± 3
0,15	-22 ± 3	0,40	-21 ± 3	0,65	-6 ± 3	0,90	+7 ± 3
0,20	-23 ± 3	0,45	-19 ± 3	0,70	-2 ± 3	0,95	+5 ± 3
						1,00	0

Herrn Prof. SIGNER danken wir herzlich für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat. Sie wurde ermöglicht durch einen Forschungskredit der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel.

SUMMARY

The total vapor pressures and the heats of mixing of the systems tetrahydrofurane-diethyl ether, and methanol-tetrahydrofurane were measured at 25°C. The index of refraction was used to determine concentrations for the total pressure measurements. The partial pressures, activity coefficients, excess free energies, and entropy functions were calculated.

Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie
der Universität Bern

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) H. ARM *et al.*, Helv. 48, 1772 (1965); b) H. ARM, Helv. 45, 1551 (1962); c) *idem*, Helv. 45, 1803 (1962).
[2] CH. G. BOISSONNAS, Helv. 22, 541 (1939).

303. Die Solvolyse von *exo*- und *endo*-3-Chlor-bicyclo[3.2.1]octan

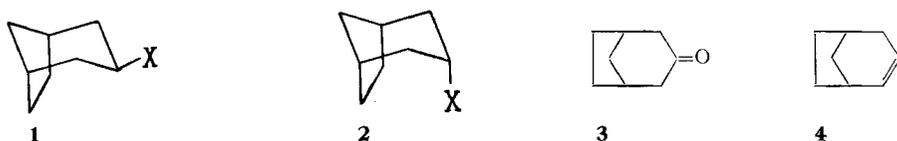
von C. A. Grob und A. Weiss

(29. X. 66)

Für eine Untersuchung, über welche in einem anderen Zusammenhang berichtet worden ist [1], wurden die Reaktionsgeschwindigkeits(RG)-Konstanten der Solvolyse der 3-*exo*- und 3-*endo*-Chlor-bicyclo[3.2.1]octane **1a** und **2a** benötigt. Diese in der Literatur noch nicht beschriebenen Chloride leiten sich von den entsprechenden 3-Hydroxy-Derivaten **1b** und **2b** ab, welche neuerdings durch stereoselektive Reduktion [2] des bekannten Bicyclo[3.2.1]octan-3-ons (**3**) [3] erhältlich sind.

Die Umsetzung der Alkohole **1b** und **2b** mit Thionylchlorid oder mit Chlorwasserstoff unter verschiedenen Bedingungen führte jeweils zu einem Gemisch von mehr als zwei Chloriden nebst dem Olefin **4**. Somit rufen diese Reagenzien eine Umlagerung hervor, wie sie öfters bei sekundären Alkoholen beobachtet wird [4]. Diese Neben-

reaktion liess sich vermeiden, wenn der *exo*-Alkohol **1b** zunächst in das Tosylat **1c** übergeführt und dieses mit Lithiumchlorid in Dimethylformamid umgesetzt wurde. Auf diese Weise entstand ein Gemisch der Chloride **1a** und **2a** sowie ca. 20% des Olefins **4**. Das durch Gas-Chromatographie ermittelte Mengenverhältnis der beiden Chloride hängt von der Reaktionszeit ab, indem das zuerst gebildete *endo*-3-Chlorid



1
2
3
4

a) Cl
X = b) HO
c) *p*-CH₃C₆H₄SO₃

2a durch überschüssiges Lithiumchlorid allmählich in das stabilere *exo*-3-Chlorid **1a** umgewandelt wird. Bei der Behandlung des Chloridgemisches mit Natriumhydroxid in wässrigem Dioxan entstanden wieder die 3-Alkohole **1b** und **2b** nebst dem Olefin **4**.

Da sich die Trennung der Chloride als besonders mühsam erwies, wurden für die kinetischen Messungen in 80-Vol.-proz. wässrigem Äthanol Gemische verwendet. Die RG-Konstanten der einzelnen Chloride konnten aber ohne weiteres exakt bestimmt werden, weil sie sich bei 130° um den Faktor 263 unterscheiden (Tabelle). So wurden in derselben Reaktionslösung zwischen 90° und 110° die RG-Konstanten des rascher reagierenden Isomeren und anschliessend bei 130° jene der langsamer reagierenden Form bestimmt.

RG-Konstanten erster Ordnung der Reaktion von exo- und endo-3-Chlor-bicyclo[3.2.1]octan in 80-Vol.-proz. Äthanol (c = 10⁻³M) mit Triäthylamin (c = 1,5 · 10⁻³M)

	Temp. °C	k(s ⁻¹)	k _{rel}
<i>endo</i> -Form 2a	75,0 ^{a)}	9,33 · 10 ⁻⁶	
	90,5	5,52 · 10 ⁻⁵	
	99,3	1,60 · 10 ⁻⁴	
	110,8	4,85 · 10 ⁻⁴	
	130,5 ^{a)}	3,21 · 10 ⁻³	263
<i>exo</i> -Form 1a	130,5	1,22 · 10 ⁻⁵	1
Cyclohexylchlorid	130,0	3,31 · 10 ^{-5b)}	2,7

a) extrapoliert, E[‡] = 29,6 Kcal/Mol; b) vgl. Lit. [5].

In Analogie zu den 3-Hydroxy-Derivaten, für welche KRAUS [2] und später JEFFORD *et al.* [6] aus NMR.-Daten die Sesselkonformationen **1b** und **2b** abgeleitet haben, sind die 3-Chloride gemäss **1a** und **2a** zu formulieren. Vorerst bleibt aber offen, welche Konfigurationen den kinetisch und gas-chromatographisch unterscheidbaren Chloriden zuzuordnen sind. Diese Frage kann wie folgt beantwortet werden.

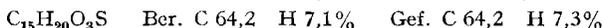
Cyclohexan-Derivate mit axialen nucleofugen Gruppen ionisieren sich unter solvolytischen Bedingungen bekanntlich etwas rascher als die entsprechenden äquatorialen Formen [7]. Diese sterisch bedingte Beschleunigung der Ionisierung des axialen Epimeren wird noch erhöht, wenn in 3-Stellung weitere axiale Substituenten vorhanden sind [8]¹⁾. Da die Äthanobrücke in der Konformation **2** einen axialen Substituenten in 3-Stellung stark behindert, kommt dem rascher reagierenden Chlorid zweifellos die *endo*-Konfiguration **2a** mit axialem 3-Chloratom zu. Dafür spricht auch die Tatsache, dass die RG des langsameren Chlorids ungefähr jener des Cyclohexylchlorids entspricht (Tabelle), dessen Chloratom mehrheitlich äquatorial orientiert ist.

Diese Zuordnungen werden durch die kürzlich beschriebene Untersuchung der Acetolyse der entsprechenden Tosylate **1c** und **2c** durch JEFFORD *et al.* [6] bestätigt. Diese Autoren fanden ein Verhältnis der RG der *endo*- und *exo*-Tosylate **2c** bzw. **1c** von ca. 10 bei 25°, was ebenfalls auf eine sterisch beschleunigte Ionisierung der *endo*-Form zurückgeführt wurde. Auffällig ist aber, dass das Verhältnis der RG der *endo*- und *exo*-Form bei den 3-Chloriden in 80% Äthanol bedeutend grösser ist als bei den 3-Tosylaten in Essigsäure.

Der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, sei für die Unterstützung dieser Arbeit bestens gedankt.

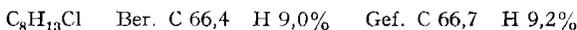
Experimentelles. – Die analytische bzw. präparative Gas-Chromatographie erfolgte an Carbowax 6000 (Trägergas Stickstoff) bzw. Siliconöl (Trägergas Helium).

exo-3-Tosyloxy-bicyclo[3.2.1]octan (**1c**). 0,50 g *exo*-Bicyclo[3.2.1]octan-3-ol (**1b**) [2] in 4 ml abs. Pyridin wurden unter Rühren mit 0,76 g Tosylchlorid versetzt. Nach 24 Std. bei 0° wurde mit Wasser und darauf mit verd. Salzsäure versetzt und gründlich ausgeäthert. Die mit Wasser gewaschenen und über Natriumsulfat getrockneten Ätherlösungen hinterliessen nach dem Eindampfen das Tosylat **1c**. Aus Petroläther 0,89 g (80%), Smp. 79–80° (KOFLER-Block).



Der isomere Alkohol **2b** [2] reagierte unter diesen Bedingungen nicht. Bei höherer Temperatur trat Eliminierung ein.

3-Chlor-bicyclo[3.2.1]octane (**1a**) und (**2a**). 0,84 g *exo*-3-Tosylat **1c**, in 6 ml abs. Dimethylformamid gelöst, wurden mit 2,0 g feinpulverisiertem Lithiumchlorid 24 Std. bei 60° gerührt. Darauf wurde die Suspension mit 7 ml Wasser verdünnt und die Lösung mehrmals mit Pentan extrahiert. Die Pentanlösungen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel über eine Kolonne abdestilliert. Präparative Gas-Chromatographie ergab zwei Chloride (47%) nebst 20% Bicyclo[3.2.1]octen-2 (**4**), welches nach Hydrierung über PtO₂ mit einer authentischen Probe von Bicyclo[3.2.1]octan gas-chromatographisch identifiziert wurde [9]. Die Chloridfraktion wurde bei 60°/12 Torr sublimiert.



Alkalische Hydrolyse der 3-Chlor-bicyclo[3.2.1]octane (**1a**) und (**2a**). 100 mg des Gemisches von *exo*- und *endo*-3-Chlorid wurden mit einer Lösung von 400 mg NaOH in 6 ml 50-Vol.-proz. Dioxan 7 Tage im verschlossenen Gefäss auf 65° erwärmt. Die Lösung wurde mehrmals mit Äther extrahiert, die Ätherlösungen mit Wasser gewaschen, getrocknet und über eine Kolonne cingedampft. Die gas-chromatographische Analyse zeigte die Anwesenheit von 22% 3-*endo*-Alkohol **2b**, 14% 3-*exo*-Alkohol **1b** sowie von 49% unverändertem 3-*exo*-Chlorid **1a**. Der Rest war Olefin **4**, welches sich beim Eindampfen der Ätherlösung zum grossen Teil verflüchtigt.

Kinetische Messungen. Die RG-Konstanten des Chloridgemisches **1a** und **2a** wurden konduktometrisch [10] in 80-Vol.-proz. wässrigem Äthanol [10] in Gegenwart von 1,5 Moläquiv. Triäthylamin gemessen. Nach Bestimmung der RG des 3-*endo*-Chlorids **2a** (vgl. Tabelle) wurde der

¹⁾ Beispielsweise reagiert das axiale *trans*-3,3,5-Trimethyl-cyclohexyltosylat in Essigsäure vierzehnmals so rasch wie das äquatoriale *cis*-Isomere [8].

Thermostat auf 130,5° eingestellt und die RG des 3-*exo*-Chlorids **1a** gemessen. Zu diesem Zweck musste die durch die Reaktion von **2a** hervorgerufene Leitfähigkeit durch einen Widerstand kompensiert werden.

SUMMARY

The rates of solvolysis of *exo* and *endo* 3-chloro bicyclo[3.2.1]octane **1a** and **2a** have been measured in 80 vol.% aqueous ethanol. The axial *endo* chloride reacts 263 times as fast as the equatorial *exo* epimer. This remarkably large rate difference is ascribed to sterically accelerated ionisation of the axial *endo* epimer due to the ethano bridge.

Institut für organische Chemie
Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. T. BOTTINI, C. A. GROB, E. SCHUMACHER & J. ZERGENYI, *Helv.* **49**, 2516 (1966).
- [2] W. R. MOORE, W. R. MOSER & J. E. LA PRADA, *J. org. Chemistry* **28**, 2200 (1963); C. W. JEFFORD, *Proc. chem. Soc.* **1963**, 64.
- [3] W. KRAUS, *Chem. Ber.* **97**, 2719 (1964).
- [4] J. CASON & J. S. CORREIA, *J. org. Chemistry* **26**, 3645 (1961).
- [5] R. D'ARCY, C. A. GROB, T. KAFFENBERGER & V. KRASNOBAJEV, *Helv.* **49**, 185 (1966).
- [6] C. W. JEFFORD, J. GUNSHER & B. WAEGELL, *Tetrahedron Letters* **1965**, 3405.
- [7] S. WINSTEIN & N. J. HOLNESS, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 5562 (1955).
- [8] C. A. GROB, W. SCHWARZ & H. P. FISCHER, *Helv.* **47**, 1385 (1964).
- [9] A. GAGNEUX & C. A. GROB, *Helv.* **42**, 1753 (1959).
- [10] C. A. GROB, H. P. FISCHER, H. LINK & E. RENK, *Helv.* **46**, 1190 (1963).

304. Recherches sur la formation et la transformation des esters LXXI

Sur la préparation des acides ω -(phénylthiocarbamylamino)-alcoylphosphoriques et sur leur scission à divers pH

par Emile Cherbuliez, Br. Baehler, O. Espejo, E. Frankenfeld et J. Rabinowitz

(8 X 66)

La très grande labilité des acides [N-aryl(ou aralcoyl ou alcoyl)thiocarbamylamino]-2-éthylphosphoriques dans l'eau en milieu nettement acide (acide libre ou sel en solution dans HCl 1N)[1], nous a incités à étudier les vitesses de scission d'un représentant de ce type, soit l'acide N-(phénylthiocarbamyl)-amino-2-éthylphosphorique en solution 0,1M en ester, à 100° et à divers pH.

En outre, nous avons voulu examiner l'influence de la longueur de la chaîne carbonée séparant la fonction phénylthiocarbamylamino de la fonction monoester phosphorique sur la vitesse de scission de cette dernière fonction. A cet effet, nous avons préparé les ω -phénylthiocarbamylamino-alcoylphosphates de sodium $C_6H_5NH-CS-NH-(CH_2)_n-OPO_3Na_2$, avec $n = 2$ à 6 (le dérivé avec $n = 2$ étant déjà décrit [2], toujours par réaction entre isothiocyanate de phényle et acide ω -amino-alcoylphosphorique en présence de 2 éq. de NaOH: