

Gas-Chromatogramms (Säule C) aus 71% Keton **10a** sowie aus 29% Lacton **14**, das mit einer authentischen Probe [11] identisch war. Der *exo*-Alkohol **9** ergab dasselbe Resultat.

b) *mit feuchtem Silbercarbonat*: 35 mg (0,28 mmol) *endo*-Alkohol **2** wurden mit 1,7 g des obigen Reagens, welches mit 70 mg Wasser vermischt worden war, versetzt und in 8 ml Benzol während 14 Std. wie oben zur Reaktion gebracht. Die Analyse des Produktes ergab 69% Lacton **14** und 31% Keton **10a** neben 7% Ausgangsmaterial.

Wurden 50 mg (0,4 mmol) Keton **10a** in 12 ml Benzol mit 2,2 g Ag_2CO_3 -Celit, das mit 85 mg Wasser versetzt worden war, während 18 Std. wie oben erhitzt, so resultierte ein Produkt, welches 88% Ausgangsmaterial **10a** nebst 12% Lacton enthält.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Gagneux & C. A. Grob, *Helv.* **42**, 1753 (1959); C. A. Grob & J. Hostynek, *ibid.* **46**, 2209 (1963).
- [2] K. B. Wiberg, B. A. Hess & A. J. Ashe in «Carbonium Ions», herausgegeben von G. A. Olah & P. v. R. Schleyer, Vol. III, S. 1295; Wiley Interscience, New York 1972; M. Hanack & H. J. Schneider, *Angew. Chemie* **79**, 709 (1967); S. Winstein & E. M. Kosower, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4399 (1959); P. v. R. Schleyer & G. W. Van Dine, *ibid.* **88**, 2321 (1966); C. D. Poulter, E. C. Friedrich & S. Winstein, *ibid.* **92**, 4274 (1970); G. A. Olah et al., *ibid.* **94**, 146 (1972).
- [3] R. R. Sauers, J. A. Beisler & H. Feilich, *J. org. Chemistry* **32**, 569 (1967).
- [4] W. R. Moore, W. R. Moser & J. E. La Prade, *J. org. Chemistry* **28**, 2200 (1963).
- [5] C. A. Grob & J. Hostynek, *Helv.* **46**, 1676 (1963).
- [6] G. T. Lumb & G. W. Whitham, *Tetrahedron* **21**, 500 (1965).
- [7] P. Yates & A. G. Fallis, *Tetrahedron Letters* **1968**, 2493.
- [8] C. C. Lee & E. W. C. Wong, *Tetrahedron* **21**, 539 (1965).
- [9] C. J. V. Scanio & D. L. Lichei, *Tetrahedron Letters* **1972**, 1363.
- [10] M. Fétizon & M. Golfier, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **267**, 900 (1968); *Tetrahedron Letters* **1972**, 4445.
- [11] K. Alder & G. Stein, *Liebigs Ann. Chem.* **514**, 197 (1934).
- [12] The Use of Chemical Shift Reagents in NMR., *Perkin Elmer NMR. Quarterly* **1** (1971).
- [13] J. Attenburrow et al., *J. chem. Soc.* **1952**, 1104.
- [14] J. A. Berson, R. G. Bergmann, G. M. Clarke & D. Wege, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 3236, 3238 (1968).

99. Die Cyclopropylcarbinyl-Cyclobutyl-Homoallyl-Umlagerung

II. Teil. Produkte und Geschwindigkeit der Umlagerung von Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octan-3-ol-, *endo*- und *exo*-Tricyclo-[3.2.1.0^{3,6}]octan-4-ol- und *exo*-Bicyclo[3.2.1.]oct-2-en-7-ol-Derivaten

von Manfred Geisel, Cyril A. Grob, Werner Santi und Werner Tschudi

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

(15. II. 73)

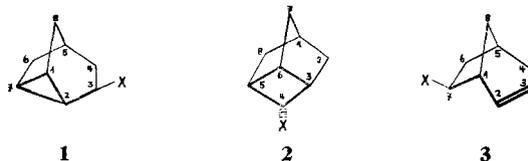
Summary. Solvolyses of the 2,4-dinitrobenzoates of the cyclopropylcarbinol **1a**, the cyclobutanol **2a** and the homoallylic alcohol **3a** in buffered 70% aqueous dioxane lead to the same product mixture consisting of 78% cyclopropylcarbinol **1a** and 22% homoallylic alcohol **3a**. Approximately the same product mixture is obtained when the homoallylic chloride **3b** and the cyclopropylcarbinyl *p*-nitrobenzoate **1c** are solvolyzed. A common cationic intermediate is indicated in these kinetically controlled rearrangement reactions. Under conditions of thermodynamic control only homoallylic products are formed.

The 2,4-dinitrobenzoates **1d** and **2d** react 7.2×10^3 and 7.7 times, respectively, as fast as the homoallylic isomer **3d**. Since the homoallylic chloride **3b** reacts ca. 10^6 times as fast as its saturated

analogue, 7-*exo*-bicyclo[3.2.1]octyl chloride **4**, all three esters react with the enhanced rates which are characteristic of these structural types.

The *endo*-cyclobutyl dinitrobenzoate **2d** reacts more than 60 times as fast as its *exo*-isomer **6d**. The rate difference is ascribed to a stereoelectronically more favorable orientation of the participating σ bonds in the puckered cyclobutane ring in the *endo* isomer **2d**.

In der vorangegangenen Mitteilung¹⁾ wurde die Herstellung der im Titel genannten isomeren Alkohole **1a**, **2a** und **3a** beschrieben. Diese Verbindungen enthalten entweder eine Cyclopropylcarbinyl- (**1a**), eine Cyclobutyl- (**2a**) oder eine Homoallyl-Gruppierung (**3a**)²⁾. Sie wurden als Modelle zum Studium der für diese Strukturtypen charakteristischen Umlagerungen gewählt vgl. [2]. Im vorliegenden II. Teil werden Verlauf und Geschwindigkeit der Umlagerung geeigneter Derivate dieser Alkohole bei der Solvolyse in 70% wässrigem Dioxan mitgeteilt.



X =
a) OH; b) Cl; c) *p*-NO₂C₆H₄COO; d) 2,4-(NO₂)₂C₆H₃COO; e) HCOO

Zum Zwecke des Vergleiches der Reaktivität von Verbindungen der Struktur **1**, **2** und **3** ist es erforderlich, solche Derivate einzusetzen (z. B. Ester, Äther, Halogenide), welche in protischen Lösungsmitteln und in einem geeigneten Temperaturbereich unter Lösung der C–X-Bindung, d. h. über ein Carbokation, reagieren. *p*-Toluolsulfosäureester oder Pikryläther kamen nicht in Betracht, weil sie im Falle des Cyclopropylcarbinols **1a** unbeständig und nicht isolierbar waren. Beim Versuch, die Alkohole **1a**, **2a** und **3a** mit Thionylchlorid in die entsprechenden Chloride **1b**, **2b** und **3b** zu verwandeln, entstand in jedem Fall nur das *exo*-Homoallylchlorid **3b**. Im Falle der Alkohole **1a** und **2a** tritt somit eine Umlagerung ein. Die *exo*-Konfiguration des Chlorides **3b** folgt aus den unten beschriebenen Solvolyserversuchen.

Damit stand fest, dass nur solche Alkoholderivate in Frage kommen, bei deren Herstellung die C–O-Bindung nicht gelöst wird³⁾. Für die folgenden Versuche wurden daher die bereits beschriebenen [1] *p*-Nitrobenzoate **1c** und **3c** sowie die 2,4-Dinitrobenzoate **1d**, **2d** und **3d** eingesetzt.

Resultate. – In saurem wässrigem Medium gehen die Alkohole **1a** und **2a** in den thermodynamisch stabileren Homoallylalkohol **3a** über. Sie lassen sich daher nur dann als primäre Reaktionsprodukte isolieren, wenn die bei der Solvolyse ihrer Ester entstehende Säure neutralisiert wird. Als Reaktionsmedium bewährte sich 70 Vol. % Dioxan unter Zusatz von 1 bis 2 Moläquivalenten Triäthylamin.

So lieferte die Solvolyse des *p*-Nitrobenzoates **1c** des Cyclopropylcarbinols **1a** in diesem Medium bei 60° 67% **1a** sowie 20% des umgelagerten Homoallylalkohols **3a**

1) Vgl. I. Teil [1].

2) In den Formeln durch dicke Striche hervorgehoben.

3) *Sauers et al.* [3] erhielten umgelagertes Acetat sogar bei der milden Acetylierung des Alkohols **1a**.

neben 13% des entsprechenden *p*-Nitrobenzoates **3c**. Letzteres entsteht offensichtlich durch Ionenpaar-Rekombination aus **1c** und ist unter diesen Bedingungen stabil. Erst bei Temperaturen oberhalb 100° reagiert **3c** langsam unter Esterhydrolyse zum Alkohol **3a**.



Im Gegensatz dazu reagiert das *exo*-Homoallylchlorid **3b** bereits bei 40° unter Bildung der Alkohole **1a** und **3a** in 76% bzw. 24% Ausbeute. Die *exo*-Konfiguration des Homoallylchlorides **3b** folgt aus dem Vergleich seiner Reaktionsgeschwindigkeit mit jener des gesättigten Analogens, dem *exo*-6-Chlorbicyclo[3.2.1]octan (**4**), welches bei der Hydrierung von **3b** mit Palladium in Cyclohexan entsteht. Das Homoallylchlorid **3b** reagiert bei 110° 1,88 · 10⁵ mal rascher als das gesättigte Chlorid **4** (vgl. Tab. 1), da die Ionisation durch die Doppelbindung anchimer unterstützt wird, was bei *endo*-ständigem Chlor, wie in **5**, aus sterischen Gründen nicht möglich ist⁴⁾.

Tab. 1. *RG.-Konstanten erster Ordnung der Solvolyse von 3b und 4 in 70 Vol.-proz. Dioxan unter Zusatz von 1 Mol-Äqu. Triäthylamin^{a)}*

	T (°C)	$k \cdot 10^4$ (s ⁻¹)	k_{rel}	E [‡] (kcal/mol)	S [‡] (cal/mol/°C)
3b	20,00	1,82 ± 0,02			
	30,00	5,58 ± 0,07			
	40,00	14,5 ± 0,02			
	110,00	3830 ^{b)}	1,88 · 10 ⁵	18,92	-13,1
4	110,00	0,0204 ± 0,08	1		

a) konduktometrisch bestimmt, vgl. [5].

b) extrapoliert.

Für den Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten und der Produkte erwiesen sich die 2,4-Dinitrobenzoate **1d**, **2d** und **3d** als am geeignetsten, weil sie in 70% Dioxan mit brauchbarer Geschwindigkeit und unter ausschliesslicher Spaltung der C–O-Bindung reagieren. Wie Tab. 2 zeigt, führt die Solvolyse der drei Ester unter gleichen Bedingungen bei 80° zu praktisch gleichen Anteilen des Cyclopropylcarbinols **1a** und des Homoallylalkohols **3a**. Das Cyclobutanolderivat **2a** konnte auch nicht in Spuren nachgewiesen werden. Nach einer Reaktionsdauer von 70 Std. waren **1d** und **2d** vollständig, **3d** zu ca. 89% umgesetzt. Eine längere Reaktionsdauer hatte die langsame Isomerisierung des gebildeten Cyclopropylcarbinols **1a** zum Homoallylalkohol **3a** zur Folge. Es sei noch erwähnt, dass alle drei 2,4-Dinitrobenzoate **1d**, **2d** und **3d** in Ameisensäure in das Formiat des Homoallylalkohols **3e** übergehen.

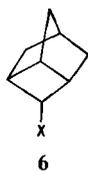
Es wurden ebenfalls die RG.-Konstanten erster Ordnung der Solvolyse der 2,4-Dinitrobenzoate **1d**, **2d** und **3d** in 70 Vol.-proz. Dioxan unter Zusatz von Tri-

⁴⁾ Vgl. die gegenüber 3 β -Cholestanylchlorid beschleunigte Solvolyse von 3 β -Cholesterylchlorid [4].

Tab. 2. Reaktionsprodukte und Ausbeuten der Solvolyse der 2,4-Dinitrobenzoate **1d**, **2d** und **3d** in 70-Vol. % Dioxan ($c = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) unter Zusatz von 1,5 Mol-Äqu. $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bei 80°

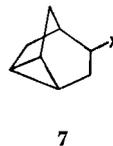
Edukt	Produkt ($\pm 1\%$)	
	1a	3a
1d	77	23
2d	78,2	21,8
3d	79,5	20,5

äthylamin bestimmt. Im Falle der rasch reagierenden Ester **1d** und **2d** konnte die Reaktion konduktometrisch verfolgt werden. Beim reaktionsträgeren Ester **3d** versagte diese Methode, weil das Reaktionsmedium oberhalb 80° eine noch unbekannte Reaktion eingeht, welche die Leitfähigkeit verändert und die Messwerte verfälscht. Die RG.-Konstante dieses Esters wurde daher titrimetrisch gemessen. Die bei mehreren Temperaturen bestimmten RG.-Konstanten sind mit den k_{rel} -Werten und den Aktivierungsparametern in Tab. 4 zusammengefasst.



X =

- a) OH
- c) $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}$
- d) $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COO}$
- f) $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$

Tab. 3. RG.-Konstanten erster Ordnung^{a)} der Solvolyse der 2,4-Dinitrobenzoate **1d**, **2d**, **3d** und **6d** in 70 Vol.-proz. Dioxan unter Zusatz von 1,2 bis 1,5 Mol-Äqu. Triäthylamin

	T (°C)	k(s ⁻¹)	k_{rel}	E [‡]	S [‡]
1d	30,0	$6,04 (\pm 0,13) \cdot 10^{-4}$			
	40,0	$1,68 (\pm 0,02) \cdot 10^{-3}$			
	50,0	$4,61 (\pm 0,11) \cdot 10^{-3}$			
	80,0	$6,25 \cdot 10^{-2 \text{ c)}$	7200	19,77	-10,4
2d	70,0	$2,29 (\pm 0,04) \cdot 10^{-5}$			
	80,0	$6,65 (\pm 0,22) \cdot 10^{-5}$	7,7	25,66	-7,3
	90,0	$1,82 (\pm 0,04) \cdot 10^{-4}$			
3d	70,0	$3,07 (\pm 0,1) \cdot 10^{-6}$			
	80,0 ^{b)}	$8,69 (\pm 0,14) \cdot 10^{-6}$	1	24,33	-15,1
	90,0 ^{b)}	$2,19 (\pm 0,03) \cdot 10^{-5 \text{ a)}$			
6d	90,0	ca. $3 \cdot 10^{-6}$	ca. 0,1		

a) wenn nichts angegeben konduktometrisch bestimmt.

b) titrimetrisch bestimmt.

c) extrapoliert.

d) ohne Base keine Veränderung.

In Tab. 3 ist zudem die RG.-Konstante der Solvolyse von 2,4-Dinitrobenzoat **6d** des *exo*-Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan-4-ols (**6a**) [1] bei 90° angegeben. Diese Verbindung reagiert ca. 60mal langsamer als die *endo*-Form **2d**, wobei nur 14% **1a** und 5% **3a** neben 81% *exo*-Alkohol **6a** entstehen. Bei **6d** dominiert somit die Esterhydrolyse.

Tab. 4. *RG.-Konstanten erster Ordnung der Solvolyse von 1c, 7c und 7f in 70 Vol.-proz. Dioxan unter Zusatz von 1 Mol-Äqu. Triäthylamin*

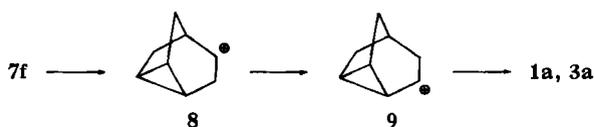
	T (°C)	k(s ⁻¹)	k _{rel}	E [‡]	S [‡]
1c ^{a)}	50,00	1,68 (± 0,03) · 10 ⁻⁴	ca. 10 ⁶	23,67	-4,7
	60,00	5,21 (± 0,09) · 10 ⁻⁴			
	70,00	1,44 (± 0,02) · 10 ⁻³			
	150	1,03 ^{b)}			
7c	150	ca. 1 · 10 ⁻⁶	1		
7f ^{a)}	40,00	3,28 (± 0,04) · 10 ⁻⁴		23,60	-1,2
	50,00	1,04 (± 0,02) · 10 ⁻³			
	60,00	3,20 (± 0,04) · 10 ⁻³			

a) konduktometrisch bestimmt.

b) extrapoliert.

Der Faktor 60, um welchen **6d** langsamer zum Kation ionisiert als **2d**, stellt somit einen Minimalwert dar.

In Tab. 4 werden schliesslich RG.-Konstanten der Solvolyse vom *p*-Nitrobenzoat **1c** des Cyclopropylcarbinols **1a** aufgeführt und mit derjenigen des isomeren und reaktionsträgen *p*-Nitrobenzoates **7c** des Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octan-4-ols (**7a**) [1] verglichen. Wie ersichtlich reagiert **1c** bei 150° ca. 10⁶mal rascher als **7c**, was die enorme Beschleunigung der Ionisation durch die α -ständige Cyclopropylgruppe demonstriert. **7c** reagiert erst unter drastischen Bedingungen und liefert 88% des entsprechenden Alkohols **7a** neben 12% Homoallylalkohol **3a**. Um mildere Reaktionsbedingungen zu erzielen und um die Esterhydrolyse auszuschliessen, wurde das *p*-Toluolsulfonat **7f** des Alkohols **7a** in 70% Dioxan bei 60° umgesetzt. Dabei entstanden 67% des Alkohols **7a** neben 24% Cyclopropylcarbinol **1a** und 9% Homoallylalkohol **3a**. Somit folgt der Ionisation des Tosylates **7f** zum Kation **8** eine Hydridverschiebung zum Kation **9**, dem Vorläufer der Alkohole **1a** und **3a**.

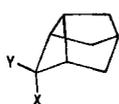


Sauers et al. [3] sowie *Fickes* [6], welche die Acetolyse des Tosylates **7f** untersucht haben, erhielten ungefähr gleiche Teile der Acetate von **7a** und **3a**. Hingegen fanden *Berson et al.* [7] bei der Acetolyse des *p*-Brombenzolsulfonates von **7a** in gepuffertem Eisessig – wie wir – ca. 30% des Acetates des Cyclopropylcarbinols **1a**.

Diskussion. – Unter Reaktionsbedingungen, welche zum thermodynamisch bedingten Gleichgewicht führen, gehen Cyclopropylcarbinyl- (**1**) und Cyclobutyl-Derivate (**2**) in das stabilere Homoallylssystem (**3**) über. So bildet sich bei der Behandlung der Alkohole **1a**, **2a** und **3a** mit wässriger Säure nur der Homoallylalkohol **3a**, mit Thionylchlorid nur das entsprechende Chlorid **3b**. Ferner gehen die 2,4-Dinitrobenzoate **1d**, **2d** und **3d** bei der Solvolyse in Ameisensäure vollständig in das Homoallylformiat **3e** über.

In 70proz. Dioxan und unter Ausschluss von Säure entsteht aus den 2,4-Dinitrobenzoaten **1d**, **2d** und **3d** jeweils das gleiche kinetisch bedingte Produktgemisch bestehend aus dem Cyclopropylcarbinol **1a** und dem Homoallylalkohol **3a** im Verhältnis von ca. 3:1 (Tab. 2). Dies gilt auch für die Solvolyse des Chlorides **3b** und des *p*-Nitrobenzoates **1c**. In letzterem Fall entstehen zudem 13% des unter den Reaktionsbedingungen stabilen *p*-Nitrobenzoates **3c** durch Ionenpaar-Rekombination. Auffällig ist die Abwesenheit des Cyclobutanolis **2a** als Produkt. Diese Versuche zeigen, dass intermediär dasselbe Kation auftritt.

Ferner reagieren die Cyclopropylcarbinyl- und Cyclobutyl-dinitrobenzoate **1d** und **2d** 7200 bzw. 7,7mal rascher als der Homoallylester **3d** (Tab. 3). Da die Homoallylderivate aber bereits um einen Faktor von 10^5 rascher reagieren als die entsprechenden gesättigten Verbindungen, wie der Vergleich der Chloride **3b** und **4** in Tab. 1 zeigt, weisen alle drei Systeme die hohe Reaktivität auf, welche für ihre Struktur charakteristisch ist [2]. Somit wird die Ionisierung der Verbindungen **1** und **2** durch Delokalisation von σ -Bindungselektronen, jene der Verbindung **3** durch Beteiligung von π -Elektronen unterstützt.



2d X = 2,4-(NO₂)₂C₆H₃COO
Y = H

6d X = H
Y = 2,4-(NO₂)₂C₆H₃COO

Interessant ist ferner, dass die *endo*-Form des Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]oct-4-yl-2,4-dinitrobenzoates **2d** über 60mal rascher reagiert als die *exo*-Form **6d**. Dieser Reaktivitätsunterschied dürfte darauf zurückzuführen sein, dass im *endo*-Isomeren **2** die C(3)–C(6) und die C(5)–C(6)-Bindungen im geknickten Viererring die für eine wirksame Beteiligung erforderliche antiplanare Orientierung besitzen⁵⁾.

Die hier mitgeteilten Resultate demonstrieren den bekannten mechanistischen Zusammenhang zwischen Reaktionen von isomeren Cyclopropylcarbinyl-, Cyclobutyl- und Homoallyl-Derivaten [2]. Sie lassen aber keine Schlüsse bezüglich der Zahl und der Natur der im Laufe der Umlagerung auftretenden kationischen Zwischenstufen zu. Diese Frage, welche nur unter Zuhilfenahme optisch aktiver und isotop-markierter Derivate der Alkohole **1a**, **2a** und **3a** gelöst werden kann und Gegenstand einer kurzen Mitteilung ist [9], soll im III. Teil ausführlich behandelt werden.

Experimenteller Teil

Die Smp. wurden auf einem Koflerblock bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze unterhalb $200^\circ \pm 1^\circ$, darüber $\pm 2^\circ$. Die chemischen Verschiebungen in den NMR.-Spektren sind in ppm angegeben und auf Tetramethylsilan bezogen.

exo-7-Chlorbicyclo[3.2.1]oct-2-en (**3b**). Zu einer Lösung von 1,06 g (8,5 mmol) **3a** in 30 ml abs. Äther wurden unter Rühren bei 0° 1,5 g (12,6 mmol) Thionylchlorid in 20 ml abs. Äther getropft. Die Reaktionslösung wurde zuerst 3 Std. bei 0° und dann 36 Std. bei 23° stehen gelassen. Dann wurde ohne zu erwärmen im Vakuum-Rotationsverdampfer (VRV.) eingedampft und der ölige Rückstand in 40 ml Pentan aufgenommen und durch 5 g CaCO₃ filtriert. Eindampfen und Destillation des Rückstandes im Kugelrohr bei $75^\circ/13$ Torr ergaben 1,06 g (87%) öliges Chlorid **3b**; n_D^{25} 1,5119.

⁵⁾ Der Einfluss der Stereochemie auf die Reaktivität von Cyclobutylderivaten ist von K. Wiberg *et al.* untersucht worden, vgl. [8].

IR.-Spektrum (CS_2): 3030 und 695 (*cis* HC=CH), 750, (C–Cl), sowie bei 2960, 2930, 2880, 2830, 1302, 1266, 1228, 1946 und 650 (cm^{-1}). – NMR.-Spektrum (CCl_4): 1,45–2,65 (*m*, 8H); 4,25 (*m*, 1H) CHCl; 5,25–6,05 (*m*, 2H) Vinylprotonen.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Cl}$ (142,63) Ber. C 67,37 H 7,77 Cl 24,86% Gef. C 67,54 H 7,93 Cl 24,62%

Analoge Versuche mit den Alkoholen **1a** und **2a** bei 0° und bei –78° in Äther, Pentan oder ohne Lösungsmittel ergaben ebenfalls nur das Chlorid **3b**, wie mittels IR.-Spektrum nachgewiesen wurde.

exo-7-Chlorbicyclo[3.2.1]octan (**4**). 500 mg des obigen Chlorids **3b** wurden über 25 mg vorhydriertem 10proz. Pd/C in 15 ml Cyclohexan hydriert. Nach Aufnahme von einem Mol H_2 (10 Min.) wurde eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei 73°/11 Torr destilliert. 500 mg (99%) Wachs, Smp. 27–28°. IR.-Spektrum (CS_2): starke Banden bei 2930, 2860 cm^{-1} (Schulter). Mittlere Banden bei 1260, 1238, 925 und 745 cm^{-1} .

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Cl}$ (144,65) Ber. C 66,43 H 9,06 Cl 24,51% Gef. C 66,54 H 9,22 Cl 24,38%

Präparative Solvolysen. – In 70 Vol.-proz. Dioxan. Das Lösungsmittel wurde durch Mischen von 700 ml (723,63 g) abs. Dioxan (gereinigt nach Hess & Frahm [10], d_4^{20} 1,03375) und 300 ml bidest. Wasser (299,47 g, d_4^{20} 0,99823) hergestellt. Ca. ein mmol der zu untersuchenden Substanz wurde in der Regel in $5 \cdot 10^{-2}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ M Lösung in Gegenwart von 1,5 Mol-Äqu. Triäthylamin während mindestens zehn Halbwertszeiten im Thermostaten reagieren gelassen. Dann wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und 3mal mit je 75 ml Äther extrahiert (3 Scheidetrichter). Die Ätherextrakte wurden mit wenig Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und sorgfältig über eine Vigreux-Kolonne eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde entweder direkt durch Gas-Chromatographie an einer Säule aus 10% Carbowax 20 M auf Chromosorb W-AW 45/60 mesh analysiert oder bei 80°/11 Torr sublimiert und die flüchtigen Alkohole **1a** und **3a** abgetrennt.

a) Solvolyse von **1c** bei 60°. Bei der Sublimation des Rückstandes nach obiger Vorschrift blieben 13% des eingesetzten Materials in Form des umgelagerten *p*-Nitrobenzoats **3c** zurück. Aus Petroläther Smp. 114,5–115,5°, der mit authentischem **3c** nicht erniedrigt wurde. Die Gas-Chromatographie des sublimierten Anteils ergab die Alkohole **1a** und **3a** im Verhältnis 3,35:1 ($\pm 2\%$).

b) Solvolyse von **3b** bei 40°. Gas-chromatographische Analyse des Rückstandes ergab 76% **1a** und 24% **3a**.

c) **7f**. Die Reaktion bei 60° ergab 95% eines Gemisches bestehend aus 24% **1a**, 9% **3a** und 67% des entsprechenden Alkohols **7a**.

d) **7c**. Diese Substanz reagierte erst nach 39 Std. bei 150° zu ca. 16% unter Bildung der Alkohole **3a** und **7a** im Verhältnis 1:7,2.

e) **1d**, **2d** und **3d**. Jeweils 80 mg (0,25 mmol) der 2,4-Dinitrobenzoate wurden in 46 ml auf 80° vorgewärmtes 70proz. Dioxan unter Zusatz von 1,5 Mol-Äqu. Triäthylamin gelöst und 70 Std. bei 80° belassen. Nach obiger Aufarbeitung wurde die ätherische Lösung auf wenige ml eingengt und direkt gas-chromatographiert. Das Verhältnis der Alkohole **1a** und **3a** im Mittel von je drei Bestimmungen ist in Tab. 2 angegeben.

In abs. Ameisensäure. a) **1c**. Eine Lösung von 563 mg (2,06 mmol) **1c** in 50 ml wasserfreier Ameisensäure (Fluka) wurde 40 Min. auf 50° erwärmt, dann mit 50 ml Wasser verdünnt und 5mal mit 50 ml Pentan extrahiert. Die Pentanextrakte wurden mit Wasser neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am VRV. eingedampft. Der flüssige Rückstand, 303 mg (97%) von 7-Formyloxybicyclo[3.2.1]oct-2-en (**3e**) war dünnschicht- und gas-chromatographisch einheitlich. Dasselbe Produkt entsteht unter den obigen Bedingungen aus **2d** sowie aus **3d** nach 3 St d. bei 50°.

NMR.-Spektrum (CCl_4): 7,85 (*s*, 1H) HCOO; 5,7–5,9 (*m*, 1H) und 5,35–5,63 (*m*, 1H) Vinylprotonen; 5,04–5,18 (*m*, 1H) H–C(7). – IR.-Spektrum (CCl_4): 972 und 2840 (CHO), 1720 (C=O), 695 und 3035 cm^{-1} (*cis*-Olefin).

Kinetische Messungen. Die Herstellung des verwendeten Lösungsmittels 70 Vol.-proz. Dioxan ist oben unter «Präparative Solvolysen» beschrieben. Die konduktometrischen Messungen wurden mit der früher beschriebenen Apparatur [11] durchgeführt und mindestens 2mal wiederholt. Die eingesetzten Lösungen waren 10^{-3} M und enthielten 1,2 Mol-Äqu. Triäthylamin.

Messungen oberhalb 70° wurden in der Regel mit der Ampullenmethode [12] durchgeführt und die Reaktionen in ca. $2 \cdot 10^{-2} M$ Lösung titrimetrisch verfolgt. Je 5 ml der Reaktionslösung wurden mit 2 ml Äthanol verdünnt und das unverbrauchte Triäthylamin (bei Versuchen ohne Triäthylamin die entstehende Säure) mit 0,1N HCl bzw. 0,1N NaOH potentiometrisch unter Verwendung eines *Metrohm*-Potentiographen E 336 A und einer kombinierten Mikro-Glaselektrode (*Metrohm* 125 UX) titriert. Der mittlere Fehler wurde nach *Gauss* bestimmt (vgl. Tab.).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *M. Geisel, C. A. Grob, W. Santi & W. Tschudi.*, *Helv.* 56, 1046 (1973).
 [2] *K. B. Wiberg, B. A. Hess & A. J. Hesse*, «Carbonium Ions», Vol. III, S. 1295, Herausgeber G. A. Olah & P. v. R. Schleyer, Wiley Interscience, New York 1972, sowie Literaturzitat [2] des I. Teils [1].
 [3] *R. R. Sauers, J. A. Beisler & H. Feilich*, *J. org. Chemistry* 32, 569 (1967).
 [4] *S. Winstein & R. Adams*, *J. Amer. chem. Soc.* 70, 838 (1948).
 [5] *C. A. Grob et al.*, *Helv.* 46, 1190 (1963).
 [6] *G. N. Fickes*, *J. org. Chemistry* 34, 1513 (1969).
 [7] *J. A. Berson, R. G. Bergmann, B. M. Clarke & D. Wege*, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 3236 (1968).
 [8] *K. B. Wiberg*, *Tetrahedron* 24, 1083 (1968); *K. B. Wiberg, R. A. Fenoglio, V. Z. Williams & R. W. Übersax*, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 568 (1970).
 [9] *M. Geisel, C. A. Grob, W. Santi & W. Tschudi*, *Tetrahedron Letters* 1972, 4311.
 [10] *K. Hess & H. Frahm*, *Chem. Ber.* 71, 2627 (1938).
 [11] *C. A. Grob et al.*, *Helv.* 55, 501 (1972).
 [12] *C. A. Grob, F. Ostermayer & W. Raudenbusch*, *Helv.* 45, 1672 (1962).

100. Selektive Reduktion von β -Jonon und Dehydro- β -jonon mit Triphenylzinnhydrid

von **Hans Richard Wolf** und **Markus Peter Zink**

Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(21. II. 73)

Summary. The application of triphenyltinhydride and of triphenyltindeuteride in specific reduction of β -jonone and dehydro- β -jonone has been investigated and the preparation of pure dihydro- β -jonone, dihydro- β -jonone- d_1 , dihydro- β -jonone- d_2 , and dihydro-dehydro- β -jonone described.

Im Verlaufe einer Versuchsreihe, über die an dieser Stelle später berichtet wird, benötigten wir grössere Mengen von *spektroskopisch reinem* Dihydro- β -jonon (4) und des bisher nicht beschriebenen Dihydro-dehydro- β -jonons (6). Bei der Durchsicht und nach teilweiser experimenteller Überprüfung der in der Literatur angeführten Verfahren zur Reduktion konjugierter Dienon- und Trienonsysteme bot sich keine Methode an, die die direkte Darstellung grösserer Mengen des Dihydro- β -jonons (4) in der gewünschten optischen Reinheit gewährleistete.

Den Anstoss, Zinnhydride als Reduktionsmittel zu wählen, gaben die Veröffentlichungen von *Leusink & Noltes* [1], von *Pereyre & Valade* [2] sowie von *Yoshii & Yamasaki* [3]. Beschrieben die beiden ersten Arbeitsgruppen allgemein die Verwendung von Stannanverbindungen zur Reduktion α, β -ungesättigter Ester und Nitrile zu den entsprechenden Dihydroverbindungen, so berichteten die japanischen Autoren