

VERHALTEN VON NORBORNADIEN UND SEINEN 7-ALKOXY-DERIVATEN
GEGENÜBER LITHIUMORGANISCHEN AGENZIEN

Georg Wittig und Joachim Otten

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received 21 January 1963)

Nach G. Wittig und E. Hahn ¹ lieferte die Umsetzung von Norbornadien mit äquimolarem ätherischen Butyllithium zu 15 % das Metallierungsprodukt I und außerdem die Additionsverbindungen II und III mit rund 3 % bzw. 30 % Ausbeute:



I



II



III

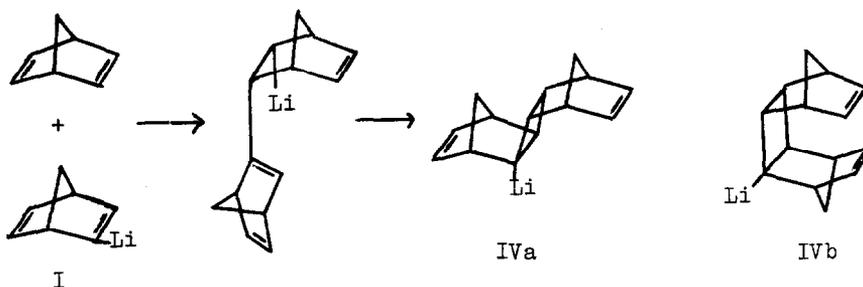
Bei den anschließend mit G. Klumpp ² durchgeführten Untersuchungen ergab die Einwirkung von Phenyllithium auf Norbornadien in Äther unter wechselnden Bedingungen außer den entsprechenden drei Abwandlungsprodukten (hier C₆H₅ statt C₄H₉) das dimere Norbornadien (Sdp.₁₆ 121-124°; Schmp. 33°) vermutlich als Gemisch der zwei stereoisomeren Formen IVa

1) Angew.Chem. 72.781 (1960); A. Streitwieser jr. und R.A.

Caldwell, J.org.Chemistry 27.3360 (1962).

2) Dissertation, Heidelberg, 1962.

und IVb (H statt Li) ³. Die starke Abhängigkeit der Ausbeute von IV von der Konzentration des die Metallierung begünstigenden Lithiumpiperidids⁴ spricht dafür, daß sich IV aus I gemäß dem folgenden Schema gebildet hatte:



Diese Umsetzungen von Norbornadien mit lithiumorganischen Verbindungen in Äther erfolgen verhältnismäßig langsam - bei Raumtemperatur im Laufe von Tagen und bei 70° über 24 Stunden - und werden in Petroläther noch weitergehend verzögert. So lieferte die Einwirkung von i-Propyllithium in Petroläther mit der äquivalenten Menge Norbornadien in 6 Tagen bei der Hydrolyse fast nur 3-i-Propylnorbornadien (III, i-C₃H₇ statt C₄H₉, H statt Li) in 50-proz. Ausbeute neben 34 % Ausgangskohlenwasserstoff und t-Butyllithium nach 2 Tagen 62 % 3-t-Butyl-norbornadien neben Norbornadien.

Dagegen erfolgte die Anlagerung der beiden lithiumorganischen Agenzien an 7-t-Butoxy-norbornadien (V) außerordent-

3) Vgl. C.W. Bird, D.L. Colinese, R.C. Cookson, J. Hudec und R.O. Williams, Tetrahedron Letters 373 (1961).

4) R. Huisgen und J. Sauer, Chem. Ber. 92.192 (1959).

lich rasch. Bei Vereinigung der äquimolaren Komponenten in Petroläther fiel in beiden Fällen bei etwa -20° ein kristalliner Niederschlag aus, der bei der Hydrolyse in die zu erwartenden Abwandlungsprodukte VI (H statt Li) überging. Es ließen sich 87 % 5-i-Propyl-7-t-butoxy-norbornen-2 (Sdp.₁₃ 91° ; n_D^{20} 1.4558) gewinnen, das frei vom isomeren Nortricyclenderivat war, und im anderen Falle 91 % 5-t-Butyl-7-t-butoxy-norbornen-2 (Sdp.₁₃ 106° ; n_D^{20} 1.4616).

Als nun beide Ansätze vor ihrer Hydrolyse 2 Stunden auf 100° erhitzt wurden, erhielt man 66 % 7-i-Propyl-norbornadien (VIII, R' = i-C₃H₇) (Sdp.₆₀ 76° ; n_D^{20} 1.4661) bzw. ca. 60 % 7-t-Butyl-norbornadien (VIII, R' = t-C₄H₉) (Sdp.₂₀ 64° ; n_D^{20} 1.4718). Die Struktur dieser beiden Kohlenwasserstoffe ist durch Kernresonanz-Spektrum⁵ und IR-Spektrum gesichert. Außerdem nahm die Verbindung VIII (R' = i-C₃H₇) in Anwesenheit von Platin rasch 1.98 Mol H₂ auf und bildete 7-i-Propyl-norbornan (Sdp.₇₆₂ 165° ; n_D^{20} 1.4580), das sich in IR-Spektrum und gaschromatographischer Retentionszeit als identisch mit einem aus 7-Brom-norbornan⁶ mit i-Propylbromid und Natrium hergestellten Vergleichspräparat erwies.

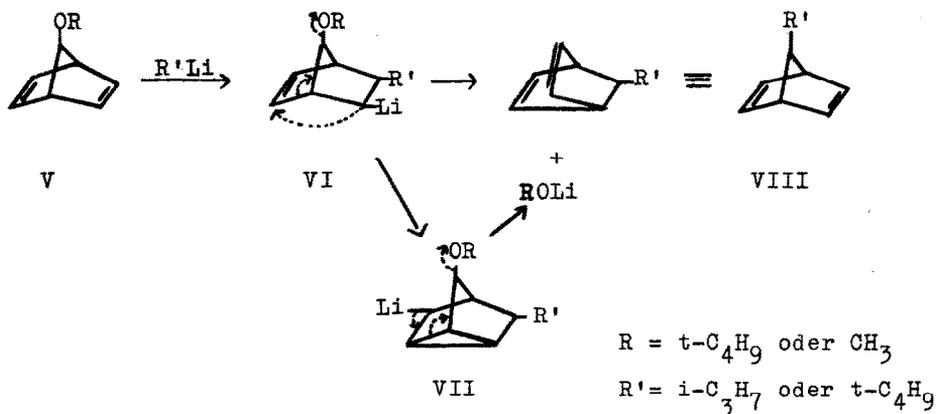
7-Methoxy-norbornadien bildete analog mit i-Propyllithium in Petroläther ein Addukt, das nach der Hydrolyse 94 % 5-i-Propyl-7-methoxy-norbornen-2⁷ und ohne Hydrolyse beim Erhitzen ca. 50 % 7-i-Propyl-norbornadien lieferte.

5) Vgl. Tabelle I.

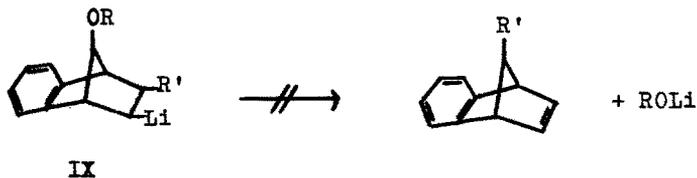
6) H.Kwart und L.Kaplan, J.Amer.chem.Soc. **76**.4072 (1954).

7) Diese Verbindung reagierte nicht mit i-Propyllithium in Petroläther bei Raumtemperatur in 12 Stunden.

Über den vermutlichen Chemismus der Vorgänge informiert die folgende schematische Übersicht:



Das in der Kälte entstehende Addukt VI geht offenbar unter Eliminierung von Lithiumalkoholat in das Norbornadien-Derivat VIII über, wobei noch fraglich ist, wie sich der nucleophile Angriff von $\text{R}'\text{Li}$ sterisch vollzieht. Auch muß noch dahingestellt bleiben, ob die nachfolgende Abspaltungsreaktion über das VII-zugehörige Anion erfolgt. Die Beobachtung von H.Menzel⁸⁾, daß sich zwar 7-t-Butoxy-benzonorbornadien mit *i*-Propyllithium in Petroläther ebenfalls schnell zum Addukt IX vereinigt, das aber beim Erhitzen auf 130° unverändert bleibt,



8) G.Wittig und H.Menzel, unveröffentlicht.

mag besser mit der Unmöglichkeit, eine VII-analoge Zwischenverbindung zu bilden, gedeutet werden.

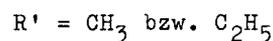
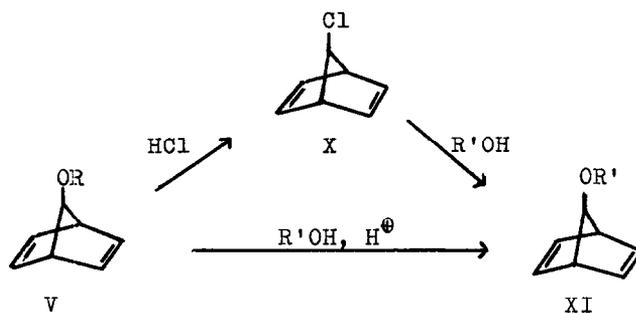
Ausgangsverbindung für die 7-Alkoxy-norbornadiene war das nach P.R.Story⁹ präparierte 7-t-Butoxy-norbornadien (V), das beim Einleiten von HCl in seine feuchtätherische Lösung 68 % 7-Chlor-norbornadien (X) (Sdp.₁₃ 46°; n_D²⁵ 1.5060; Schmp. -14 bis -16°)¹⁰ bildete. Aus X erhielt man bei vierstündigem Kochen in Methanol 68 % 7-Methoxy-norbornadien (XI) (Sdp.₁₃ 44°; n_D²⁰ 1.4792). Der letztere Äther wie auch das entsprechende 7-Äthoxy-derivat (XI) gewann man auch unmittelbar aus V (R = t-C₄H₉) bei Umsetzung mit Methanol bzw. Äthanol unter Zugabe von wenig Perchlorsäure (Ausbeuten 66 % bzw. 82 %). Die Struktur von X und XI ist auch durch das Kernresonanz-Spektrum gesichert (s.Tabelle I).

Der in Hinblick auf die oben beschriebenen nucleophilen Reaktionen bemerkenswerte Befund, daß Norbornadien schon bei -78° mit HCl schnell unter Bildung von 5-Chlor-norbornen-2 und 3-Chlor-nortricyclen reagiert¹¹, während V (R = t-C₄H₉) bei 0° in Petroläther sehr langsam umgesetzt wird, spricht dafür, daß gemäß:

9) P.R.Story, J.Amer.chem.Soc. 82.2085 (1960); J.org. Chemistry 26.287 (1961).

10) S.Winstein und C.Ordroneau, J.Amer.chem.Soc. 82.2084 (1960); P.R.Story und M.Saunders, J.Amer.chem.Soc. 82.6199 (1960).

11) S.Winstein und M.Shatavsky, Chem. & Ind. 1956.56; L.Schmerling, J.P.Luvisi und R.W.Welch, J.Amer.chem.Soc. 78.2819 (1956).



diese Vorgänge über das kürzlich beschriebene 7-Norbornadienyl-kation¹⁰⁾ ablaufen.

Tabelle I

Kernresonanz-Spektren der 7-substituierten Norbornadiene

Substituent	VIII		X	XI	
	i-Propyl	t-Butyl	Chlor	Methoxy	Äthoxy
Olefin-H	3,27	3,14	3,26	3,45	3,44
	3,49	3,60	3,40	3,59	3,59
Brückenkopf-H	6,64	6,58	6,38	} 6,54	} 6,38-6,92
Brücken-H	7,80-8,90	7,58	5,83		
übrige H	} 9,22	9,21		6,88	} 8,93
	} 9,31				

τ -Werte der chemischen Verschiebung bezogen auf Tetramethylsilan als $\tau = 10$. Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel.