

UMSETZUNG VON DIAZONORCAMPHER MIT SÄUREN

M. Hanack und J. Dolde

Chemisches Institut
der Universität Tübingen

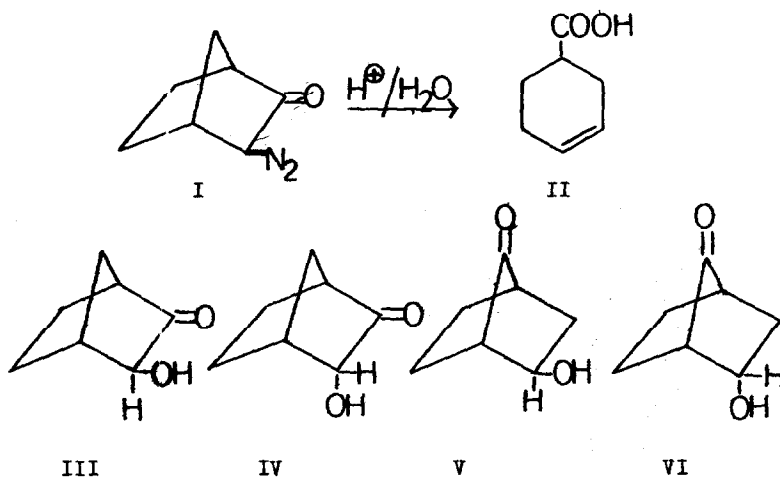
(Received 24 November 1965)

Die Umsetzung von Diazonorcampfer (I) mit verdünnten Säuren verläuft zum Teil anormal unter Aufspaltung des Bicycloheptangerüsts und Bildung von Δ^3 -Cyclohexencarbonsäure (II).

Diazonorcampfer (I) wurde in Äther gelöst und mit 50%iger Essigsäure zur Reaktion gebracht. Nach etwa 4 Stdn. war die Stickstoffentwicklung beendet. Aus der ätherischen Phase wurde durch Ausschütteln mit Natriumbicarbonat Δ^3 -Cyclohexencarbonsäure (II) (Ausbeute 30%) isoliert. Diese ließ sich glatt zur Cyclohexancarbonsäure hydrieren, nach Reduktion mit LiAlH_4 wurde gaschromatographisch einheitliches Cyclohexylcarbinol erhalten. Die Reduktion der ungesättigten Säure mit LiAlH_4 führte zu einheitlichem Δ^3 -Cyclohexenylcarbinol.

In der Ätherphase verblieben neben geringen Mengen Nortricyclanon die Ketole III und IV sowie die durch Gerüstumlagerung gebildeten Ketole V und VI (zusammen 70%), die fol-

gendermaßen identifiziert wurden:

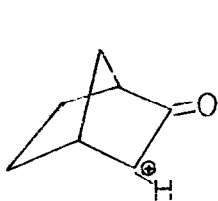


Eine direkte gaschromatographische Trennung war wegen der Zersetzlichkeit von Keton V und VI nicht möglich.¹⁾ Das Keton-gemisch wurde deshalb mit Acetylchlorid in Pyridin acetyliert und die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes gaschromatographisch ermittelt. Neben 9,3% Nortricyclanon wurde 5% 2-exo-Hydroxybicyclo[2.2.1]heptan-3-on (III) (Keton III wird unter den angegebenen Bedingungen nicht acetyliert) und 46% der Acetate von 2-endo-Hydroxybicyclo[2.2.1]heptan-3-on (IV), 13% von 2-exo-Hydroxybicyclo[2.2.1]heptan-7-on (V) und 26,4% von 2-endo-Hydroxy[2.2.1]heptan-7-on (VI) gefunden. Zur Konfigurationszuordnung der Ketole III bis VI wurde wie folgt verfahren: Mit Hilfe der präparativen Dünnschichtchromatographie gelang die Trennung der 3-Keto-2-ole III und IV von den 7-Keto-2-olen V und VI. Zur Ermittlung der Lage der

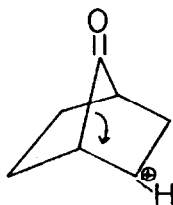
C=O-Gruppe wurde das Gemisch III und IV ($\nu_{\text{C=O}}$ 1750 cm^{-1} , Schmp.: 3,5-Dinitrobenzoat 157-158 $^{\circ}$) in sein Tosylat überführt und dieses mit LiAlH_4 reduziert. Dabei entstand neben Nortricyclanol ein Gemisch von endo- (73%) und exo-Norborneol (6%). Zur Bestimmung der Lage der OH-Gruppe wurde das Gemisch von III und IV mit Äthandithiol und Bortrifluorid-ätherat¹⁾ in das Thiokeetal überführt und dieses mit Raney-Nickel reduziert. Erhalten wurden 98% endo- und 2% exo-Norborneol. Die Reduktion des Ketolgemisches III und IV mit LiAlH_4 ergab praktisch reines endo-cis-2,3-Dihydroxynorbornan²⁾, die Acetylierung des Gemisches führte zu 97% endo-Acetat und 3% nicht acetyliertem Ketol III. Auch das n.m.r.-Spektrum bewies die überwiegende Bildung von IV.

Auf die gleiche Weise wurde das Gemisch der Ketole V und VI ($\nu_{\text{C=O}}$ 1780 cm^{-1} 1)³⁾, Schmp.: 3,5-Dinitrobenzoat 107-112 $^{\circ}$) untersucht. Bei der Reduktion der Tosylate mit LiAlH_4 wurde 7-Norborneol gefunden; auch das n.m.r.-Spektrum sprach für die 7-Stellung der Ketogruppe. Bei der Reduktion der Thioketale des Gemisches von V und VI mit Raney-Nickel erhielt man 73% endo- und 27% exo-Norborneol. Nach der Acetylierung wurde ein Gemisch von 12% exo- (V) und 88% endo-Acetat (VI) erhalten¹⁾.

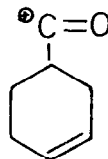
Das aus dem Diazonorcampher mit Säuren zunächst entstehende Carbeniumion⁴⁾ VII lagert sich zum Teil in das Carbeniumion VIII um. Durch Bindungsöffnung⁵⁾ in die durch den Pfeil angegebene Richtung entsteht über das Acylcarbeniumion IX die Δ^3 -Cyclohexencarbonsäure II.



VII



VIII



IX

Aus dem Gemisch der Ketole V und VI wurde das entsprechende Tosylat dargestellt und dieses in 80%iger Ameisensäure sowie in 90%iger Essigsäure solvolysiert. Ohne die dabei entstehenden Ketole zu analysieren⁶⁾, konnte bei beiden Solvolysereaktionen Δ^3 -Cyclohexencarbonsäure nachgewiesen werden. Bei der Solvolyse des Tosylates von IV wurde keine Δ^3 -Cyclohexencarbonsäure gefunden.

Der bei der Umsetzung von Diazonorcampher I mit wäßriger Essigsäure entstehende hohe Anteil an endo-Ketolen IV und VI läßt vermuten, daß die Bildung der Reaktionsprodukte aus den klassischen Kationen VII und VIII heraus erfolgt, wie es auch Gassman und Marshall⁶⁾ bei der Solvolysereaktion der Tosylate der Ketole V und VI in abs. Essigsäure wahrscheinlich machen konnten.

Die Umsetzung von Diazonorcampher I in Äther wurde zusätzlich mit 10%iger Ameisensäure und 17%iger Perchlorsäure durchgeführt. In beiden Fällen entsteht neben den Ketolen zu ~50% Δ^3 -Cyclohexencarbonsäure.

Bei der Reaktion von Diazonorcampher in Äther mit HCl-Gas wird ebenfalls Δ^3 -Cyclohexencarbonsäure gebildet. Nach deren Abtrennung wurde neben 30% Nortricyclanon 5% 3-exo-Chlor-bicyclo[2.2.1]heptanon-2⁷⁾⁸⁾, 34% 3-endo-Chlor-bicyclo[2.2.1]heptanon-2³⁾, 8% 5-exo-Chlor-bicyclo[2.2.1]heptanon-2 (entstanden aus Nortricyclanon⁹⁾) sowie 22% 2-endo-Chlor-bicyclo[2.2.1]heptanon-7 isoliert.¹⁰⁾

Auch bei der Umsetzung von Diazonorcampher mit Fluorwasserstoff in Methylenchlorid konnte Δ^3 -Cyclohexencarbonsäure nachgewiesen werden. Daneben entsteht 9% Nortricyclanon sowie 30% 3-Fluor-bicyclo[2.2.1]heptanon-2 und 53% 2-Fluor-bicyclo[2.2.1]heptanon-7. Bei beiden Fluorverbindungen befindet sich das Fluor vermutlich in der endo-Lage.

LITERATUR

- 1) vgl. auch C.H. DePuy und P.R. Story, J.Amer.chem.Soc. 82, 627 (1960).
- 2) H. Krieger, Suomen Kem. B=31, 340(1958).
Herrn Prof. Dr. H. Krieger, Chemisches Institut der Universität Oulu (Finnland), sei auch an dieser Stelle für die Überlassung eines Vergleichspräparates herzlich gedankt.
- 3) vgl. H. Krieger, Ann.Acad.Sci.fennicae, Ser.A 109, 7 (1961).
- 4) H. Dahn und H. Gold, Helv.Chim.Acta 46, 983 (1963).
- 5) vgl. auch J.K. Crandall, J.Org.Chemistry 29, 2830 (1964).
- 6) P.G. Gassman und J.L. Marshall, J.Amer.chem.Soc. 87, 4648 (1965); Tetrahedron Letters 1965, 4073.
- 7) J.B. Miller, J.Org.Chemistry 26, 4905 (1961).
- 8) E. Tobler, D.E. Battin und D.J. Foster, ibid. 29, 2834 (1961).
- 9) vgl. H. Krieger, Suomen Kem. B=34, 24 (1961).
- 10) Die endo-Lage des Chlors ist noch nicht sicher bewiesen. Über die Lösungsmiteleinflüsse bei der Umsetzung von Diazonorcampfer mit HCl sowie über die Konfigurationsbe-
weise der Chlorbicyclo[2.2.1]heptanone wird an anderer Stelle berichtet werden.