

SOLVOLYSEN VON CYCLOOCTEN-4-YL-1-METHYL-TOSYLAT UND
ENDO-2-BICYCLO (3.3.1) NONYL-TOSYLAT

W.Kraus, W.Rothenwöhrer, W.Kaiser und M.Hanack
Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received 17 February 1966)

Solvolysereaktionen, die unter Beteiligung einer Doppelbindung zu cyclischen Produkten führen, sind in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und theoretischer Überlegungen gewesen.¹⁾

Wie wir früher zeigen konnten²⁾, entsteht bei der Acetolyse von Cycloocten-4-yl-1-methyl-tosylat I (X=OTs) unter Beteiligung der Doppelbindung und Cyclisierung ausschließlich das Bicyclo(3.3.1)- II und das Bicyclo(4.2.1)nonan-System III.



Inzwischen ist die Acetolyse des Brosylates I (X=OBs) auch von Gope und Mitarbeitern³⁾ sowie von Felkin, Macrosson und Mitarbeitern⁴⁾ beschrieben worden. Dies veranlaßt uns, über unsere seit der 1. Mitteilung²⁾ erhaltenen Ergebnisse kurz zu berichten.

Das Tosylat I (X=OTs) wurde in mehreren Lösungsmitteln unter verschiedenen Bedingungen solvolysiert (s.Tab.1) und die entstandenen Alkohole, gegebenenfalls nach Reduktion mit LiAlH_4 , ohne weitere Reinigung gaschromatographisch an einer Diglycerol-Säule analysiert. In allen Fällen verlief die Cyclisierung quantitativ, nicht umgelagerter Alkohol I (X=OH) wurde nicht gefunden. Die bei der Reaktion zu etwa 10% entstandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe wurden bei der quantitativen Auswertung nicht berücksichtigt.

Die gaschromatographischen Analysen der reduzierten Solvolyseprodukte (s.Tab.1) gaben keinen Hinweis auf das Vorhandensein von Bicyclo(4.2.1)nonanolen-(2) III, da sie nur zwei Komponenten mit den Retentionszeiten von exo-II (OH axial) (Peak 1) und endo-II (OH äquatorial) (Peak 2) anzeigten. Die Bildung des Bicyclo(4.2.1)-nonan-Systems III bei den Solvolysen ließ sich jedoch durch Oxydation der Alkoholgemische zu den Ketonen nachweisen (s.u.). Die auf andere Weise dargestellten isomeren Bicyclo(4.2.1)nonanole III zeigen im Gaschromatogramm die gleichen Retentionszeiten wie die isomeren Bicyclo(3.3.1)nonanole II⁵⁾. Somit lassen sich unter den angewandten Bedingungen II und III gaschromatographisch nicht trennen. Die in Tab.1 aufgeführten Verhältniszahlen geben deshalb nicht die genaue Produktver-

teilung hinsichtlich endo- und exo-II wieder. Bei den Solvolysen in Ameisensäure und Trifluoressigsäure (s. Tab.1) wurde zusätzlich ein bisher noch nicht identifizierter Alkohol (Peak 3) gefunden.

Tabelle 1

Alkohole aus den Solvolysen von I (X=OTs) in verschiedenen Lösungsmitteln, Reaktionszeit 24 Std.

Solvolyse in	Temp.	Peak 1 %	Peak 2 %	Peak 3 %
Aceton/H ₂ O 1:4 (+CaCO ₃)	85°	2.5	97.5	--
Eisessig	60°	1.5	98.5	--
Eisessig/ NaOAc	60°	2.0	98.0	--
Ameisensäure	60°	21.0	51.0	28.0
Ameisensäure/ NaOOCH	60°	2.5	97.5	Spuren
Ameisensäure/ Ca(OOCH) ₂	60°	5.0	89.0	5.0
Trifluoressig- säure	60°	19.0	31.0	50.0
Trifluoressig- säure/NaOCCF ₃	60°	37.5	62.5	Spuren

Die beiden aus den Alkoholgemischen durch Oxydation erhaltenen Ketone wurden mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie (Diglycerol-Säule) getrennt. Das Keton mit kürzerer Retentionszeit erwies sich als Bicyclo(3.3.1)nonanon-(2)⁶⁾, das auch auf dem von Meerwein⁷⁾ angegebenen Wege synthetisiert wurde. Das zweite Keton wurde durch Vergleich mit dem IR-Spektrum eines authentischen Präparates⁸⁾ sicher als Bicyclo(4.2.1)nonanon-(2) identifiziert. Damit ist nachgewiesen, daß bei der Solvolyse des Cycloocten-4-yl-1-methyltosylates I (X=OTs) sowohl Bicyclo(3.3.1)nonyl-(2)- als auch Bicyclo(4.2.1)nonyl-(2)-derivate gebildet werden. Tab.2 zeigt die Zusammensetzung der Ketongemische.

Tabelle 2

Ketone aus den bei den Solvolysen von I (X=OTs) erhaltenen Alkoholen II und III.

Solvolyse in	Solvolyse- temperatur	Bicyclo(3.3.1)- nonanon-2 %	Bicyclo(4.2.1)- nonanon-2 %
Aceton/H ₂ O 1:4 (+CaCO ₃)	85°	67	33
Eisessig	60°	83	17
Eisessig/NaOAc	60°	86	14
Ameisensäure 99-proz.	60°	92	8
Ameisensäure/ NaOOCH	60°	83	17
Ameisensäure/ Ca(OOCH) ₂	60°	76	24
Trifluoressig- säure/NaOOCF ₃	60°	73	27

Die oben mitgeteilten Ergebnisse veranlaßten uns, auch die Solvolyse des endo-II-Tosylats in verschiedenen Lösungsmitteln eingehend zu untersuchen (vgl. auch Lit.4).

Zur Darstellung von reinem endo-Bicyclo(3.3.1)nonanol-(2) war es notwendig, ein isomerenfreies Bicyclo(3.3.1)nonanon-(2) zu gewinnen. Hierzu wurde ein bei der Solvolyse von Cycloocten-4-yl-1-methyltosylat I (X=OTs) mit wäßriger Essigsäure und nachfolgender Reduktion mit LiAlH_4 erhaltenes Alkoholgemisch zum Keton oxydiert und dieses in das Oxim überführt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren des Oxims aus Methanol/Wasser und Spaltung mit Oxalsäure wurde Bicyclo(3.3.1)nonanon-(2) in gaschromatographisch reiner Form erhalten. Die Reduktion dieses Ketons mit LiAlH_4 ergab ein endo-Bicyclo(3.3.1)nonanol-(2), das nur 3% exo-II enthielt. Überraschend war, daß die katalytische Hydrierung des Ketons mit Pt-Mohr in Eisessig + 10% Salzsäure mit der gleichen Stereospezifität verlief (3% exo-II, 97% endo-II).

Die Solvolysen des endo-II-Tosylates in verschiedenen Lösungsmitteln mit nachfolgender Reduktion und Oxydation ergaben die in Tab.3 aufgeführten Produkte.

Tabelle 3

Solvolyse von endo-Bicyclo(3.3.1)nonyl-2-tosylat bei 60°

Solvolyse in	% Alkohole			% Ketone		Zeit (Tage)
	Peak 1	2	3	(3.3.1)	(4.2.1)	
Aceton/H ₂ O 1:4 (+CaCO ₃)	16	84	-	84	16	1
Eisessig/NaOAc	19	77	4	89	11	1
Eisessig/NaOAc	49	41	10	57	43	9
Ameisensäure/ NaOOCH	17	75	8	80	20	1

Hieraus geht hervor, daß die Solvolyse des endo-II-Tosylates im Gegensatz zu den von Goering⁹⁾ beim Bicyclo-(3.2.1)octyl-(2)-tosylat erhaltenen Ergebnissen weder struktur- noch stereospezifisch verläuft (vgl. auch Felkin et al., Lit.4).

Wie Tab.1 zeigt, überwiegt endo-II bei den meisten Solvolysen, während sich exo-II nur in geringer Menge bildet. Die Formolyse (ungepuffert), sowie die Trifluoracetolyse ergeben ein komplizierteres Bild, da hier vermutlich die Reaktion nicht mehr allein kinetisch kontrolliert ist. In Übereinstimmung mit Felkin et al.⁴⁾ erklären wir die Solvolyseergebnisse wie folgt: Das Tosylat I (X=OTs) geht unter Beteiligung der Doppelbindung in das klassische Kation IV über. Im Augenblick des Ringschlusses erfolgt die Solvation, und damit die Substitution bevorzugt von der



IV



V

freieren endo-Seite her. In Lösungsmitteln höherer Ioni-
sierungsstärke und geringerer Nucleophilie kann die Sub-
stitution in erhöhtem Maße auch von der exo-Seite her ein-
treten (s.Tab.1). Wie aus Tab.2 hervorgeht, bildet sich
in allen Fällen zusätzlich das Bicyclo(4.2.1)nonan-System
III. Dieses entsteht auch bei der Solvolyse des reinen
endo-II-Tosylates (s.Tab.3). Das von Cope³⁾ diskutierte
nichtklassische Kation V dürfte jedoch auch hier nur
eine untergeordnete Rolle spielen, da beträchtliche Men-
gen an exo-II entstehen. Dieses kann sich, wie schon Fel-
kin et al.⁴⁾ vorgeschlagen haben, nur aus dem klassischen
Kation IV bilden.

Das Ergebnis der Acetolyse von endo-II-Tosylat (Tab.3,
Laufzeit 9 Tage) stimmt in Bezug auf die Bildung von
exo-II und endo-II qualitativ mit der von Felkin et al.⁴⁾
gefundenen Produktverteilung überein. Allerdings ist in
den Werten für exo-II und endo-II das gesamte III noch
mit enthalten. Dagegen ergab die Acetolyse nach 24 Stdn.
unter sonst gleichen Bedingungen ein anderes Bild (s.
Tab.3). Im Reaktionsgemisch ließ sich nicht umgesetztes
Tosylat nachweisen. Die unterschiedliche Produktzusammen-
setzung bei kurzer und langer Laufzeit könnte unter Um-
ständen darauf zurückzuführen sein, daß unter innerer
Rückkehr zum Teil das III-Tosylat entsteht, welches lang-
samer zum III-Acetat solvolysiert wird.

Über diese Untersuchungen sowie über die Desaminierung von Cycloocten-4-yl-1-methylamin I ($X=NH_2$) wird demnächst an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden.

LITERATUR

- 1) vgl. z.B. R.Breslow in P.de Mayo, "Moleoular Rearrangements", Interscience Publishers, New York, Bd.I, S.233 (1964); P.D. Bartlett, Liebigs Ann.Chem. 653, 45(1962); B. Capon, Quart.Rev. 18, 45(1964); S. Winstein und P. Carter, J.Amer.chem.Soc. 83, 4485(1961); P.D. Bartlett, S. Bank, R.J. Crawford und G.H.Schmid, J.Amer.chem.Soc. 87, 1288(1965); G.LeNy, Compt.rend. 251, 1526(1960).
- 2) M.Hanack und W.Kaiser, Angew.Chem. 76, 572(1964), Internat.Edit. 3, 583(1964).
- 3) A.C.Cope, D.L.Nealy, P.Scheiner und G.Wood, J.Amer.chem.Soc. 87, 3130(1965).
- 4) H.Felkin, G.LeNy und C.Lion, W.D.K.Macrosson, J.Martin und W.Parker, Tetrahedron Letters 1966, 157.
- 5) W.Kraus und W.Rothenwöhrer, unveröffentlichte Versuche.
- 6) J.P.Ferris und N.C.Miller, J.Amer.chem.Soc. 85, 1325 (1963); Herrn Prof.Dr.J.P.Ferris, Florida State University, Tallahassee, Fla., sei auch an dieser Stelle für die Überlassung des IR-Spektrums herzlich gedankt.
- 7) H.Meerwein und W.Schürmann, Liebigs Ann.Chem. 398, 196(1913); H.Meerwein, F.Kiel, G.Klosgen und E.Schoh, J.prakt.Chem. [2] 104, 161(1922).
- 8) M.Hartmann, Z.Chem. 4, 457(1964); Herrn Dr.M.Hartmann, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena, danken wir auch an dieser Stelle für die Überlassung des IR-Spektrums.
- 9) H.L.Goering und M.F.Sloan, J.Amer.chem.Soc. 83, 1397 (1961).