

NACHBARGRUPPENWIRKUNG UND UMLAGERUNGEN BEI
2-METHYLENCYCLOHEXYL-CARBINYLVVERBINDUNGEN.

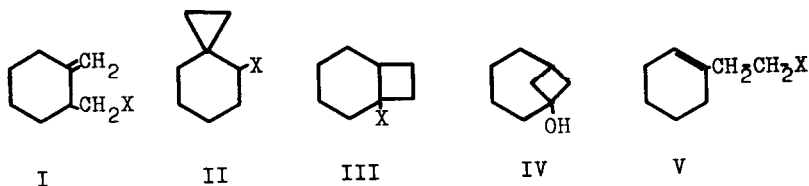
H. Schneider-Bernlöhner, H.-J. Schneider und M. Hanack

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received 23 December 1966)

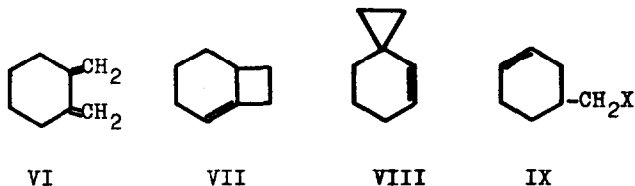
Die bisher untersuchten cyclischen Homoallylverbindungen, deren Umlagerung zu bicyclischen Cyclopropylcarbinyl- und Cyclobutylderivaten führt, enthielten durchweg die Doppelbindung innerhalb des Ringes.¹⁾ Die Solvolyse von 2-Methylencyclohexylcarbinyltosylat (I) (X=OTs) (Schmp. 38-39°) zeigt, daß auch Systeme, die sowohl die Doppelbindung wie das funktionelle C-Atom außerhalb des Ringes tragen, zu weitgehenden Umlagerungen neigen. Dabei kann sich über das intermediär gebildete Cyclobutylkation (entsprechend III) eine Cyclopropylcarbinyl-Verbindung der Spirostruktur II ausbilden. So ergibt die Hydrolyse von I (X=OTs) in Aceton/Wasser (20:80) unter Zusatz von CaCO₃ (85°, 20 Tage) 36% II, 16% III und 20% I (jeweils X=OH) sowie 26% einer bisher unbekanntem Verbindung, deren IR- und NMR-Spektren nur mit der Struktur IV in Übereinstimmung zu bringen sind. Die Entstehung von IV kann durch Umlagerung von I zum Methylencycloheptyl-3-kation und anschließende Homoallylumlagerung erklärt werden.^{x)} Die Produktzusammensetzung hängt von der Hydrolysetemperatur ab.

Bei der Hydrolyse von III (X=p-O₂C-C₆H₄-NO₂) (Schmp. 118,5-119,5°) in Aceton/Wasser (20:80) entstehen 54% II, 43% III und 3% V (jeweils X=OH); unter gleichen Bedingungen liefert II (X=p-O₂C-C₆H₄-NO₂)²⁾ (Schmp. 84,5-85,5°) 73% II, 25% III und 1,5% V (jeweils X=OH).



x) Über diese Umlagerung sind weitere Untersuchungen im Gange.

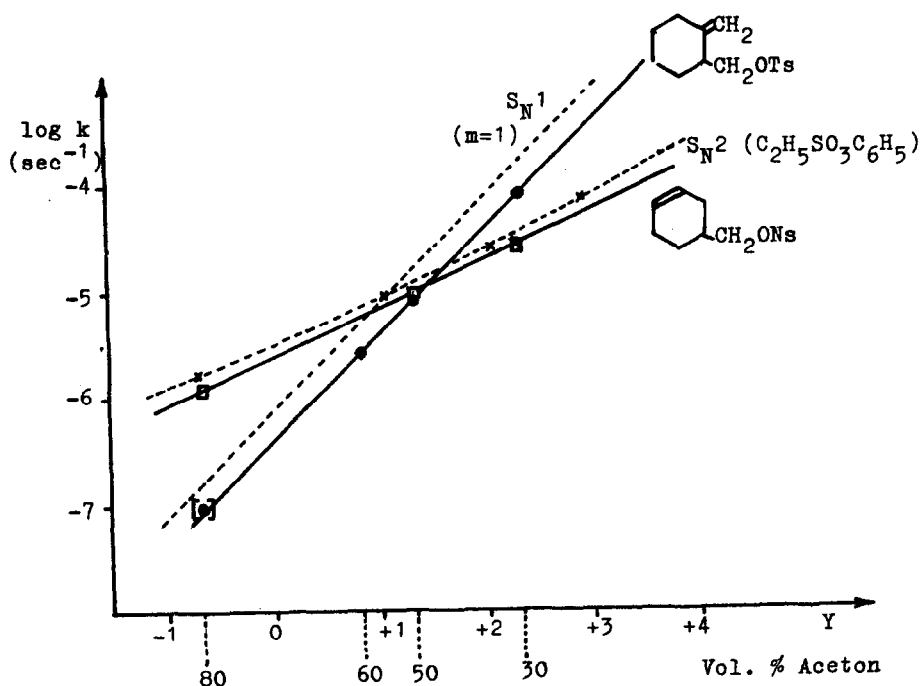
Auch die Pyrolyse des 2-Methylen-cyclohexyl-carbinylacetates (I, X=OAc) verläuft zum Teil über das entsprechende, durch Nachbargruppenwirkung stabilisierte Carboniumion, wie dies bereits für die Pyrolyse von II, III und V (jeweils X=OAc) ausführlich beschrieben wurde.³⁾ Die thermische Spaltung von I (X=OAc), das ausgehend von Hexahydrophthalsäureanhydrid durch Reduktion mit LiAlH_4 in Äther zu 1,2-Dihydroxymethylcyclohexan (Ausbeute 80%) und partielle Pyrolyse⁴⁾ des Diacetates dargestellt wurde, ergab nach der bereits beschriebenen analytischen Methode³⁾ bei 350° 50% VI, 10% VII und 5% VIII, bei 470° 70% VI, 5% VII und 10% VIII (gaschromatographisch nachgewiesen) neben nicht identifizierten Kohlenwasserstoffen.



Die Nachbargruppenwirkung der Doppelbindung in I kommt auch in auffallenden kinetischen Effekten bei der Solvolyse in verschiedenen Lösungsmittelgemischen zum Ausdruck. Als typisches Beispiel für die Abwesenheit einer solchen Nachbargruppenwirkung wurde das strukturell verwandte Cyclohexen-3-yl-carbinylsystem IX zum Vergleich herangezogen, das gegenüber der entsprechenden gesättigten Verbindung keine Solvolysengeschwindigkeitserhöhung und ebenso wenig Isomerisierungstendenz aufweist.⁵⁾

In 80proz. Aceton/Wasser beträgt jedoch das Geschwindigkeitsverhältnis $\frac{k_I}{k_{IX}}$ nur etwa 2^x , in 30 proz. Aceton/Wasser dagegen etwa 100. Es wurde früher schon darauf hingewiesen, daß die Ableitung der Nachbargruppenwirkung aus dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten⁶⁾ deswegen nicht ausreichend ist, weil die Wirkung der Nachbargruppe häufig primär in einer Verschiebung der Reaktionsordnung besteht.⁷⁾ Um dies der experimentellen Prüfung zugänglich zu machen, wurde die Solvolyse von I (X=OTs) und IX (X=ONs= β -Naphthylsulfonat) in Aceton-Wasser-Mischungen von großen Ionisierungsstärke- und geringen Nukleophilieunterschieden kinetisch verfolgt.

 x) umgerechnet auf 60°C (mit $q=25$ kcal/Mol) und auf Tosylate.



Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von I (X=OTs) und IX (X=ONs) in Abhängigkeit von der Ionisierungsstärke Y des Lösungsmittels.

Dabei gehorchen die Meßergebnisse von I (X=OTs) der Winstein-Grunwald-Beziehung $\log k = m \cdot Y + \text{const.}$ ⁸⁾; die Steigung der Geraden bei dem primären Sulfonat I (X=OTs) beträgt genau $m=1$, was sonst nur bei den reinen S_N1 -Reaktionen z.B. von Estern tertiärer Alkohole zu beobachten ist.⁸⁾ Dagegen ist der Kurvenverlauf für das System IX (X=ONs) genau parallel zu der Kurve, die man bei der gleichen Auswertung der nach dem S_N2 -Mechanismus vorsichgehenden Solvolyse von Äthylbenzolsulfonat ($C_2H_5SO_3C_6H_5$)⁹⁾ erhält.

Da die bisherigen Isomerisierungsversuche des zu S_N2 -Reaktionen neigenden Cyclohexen-3-yl-carbinylsystems (IX) nur in dem weniger geeigneten Lösungsmittel Essigsäure ($Y=-1,7$) durchgeführt worden waren⁵⁾, haben wir neue Versuche in Lösungsmitteln unternommen, die die notwendige S_N1 -Reaktion eher ermöglichen. Die Hydrolyse von IX (X=ONs) in Aceton/Wasser (20:80) ergab jedoch wie die Umsetzung von IX (X=Br) mit Ag_2O/H_2O keine bicyclischen Produkte. Auch bei der Solvolyse in der extrem schwach nukleophilen Ameisensäure wurden weder Norborneol noch entsprechende Abspaltungsprodukte beobachtet.

LITERATUR

- 1) Übersicht s. M. Hanack und H.-J. Schneider, Fortschr.chem.Forsch., im Druck.
- 2) M. Hanack und H.-J. Schneider, Liebigs Ann.Chem. 686, 8 (1965).
- 3) M. Hanack, H.-J. Schneider und H. Schneider-Bernlöhr, Tetrahedron (London) im Druck.
- 4) a) W. Bailey und H.R. Golden, J.Amer.chem.Soc. 75, 4780 (1953).
b) G. Ohloff, Liebigs Ann. Chem. 627, 79 (1959).
- 5) a) R.S. Bly, Jr. und L.H. Dryden, Chem. and Ind. (London) 1959, 1287.
b) G. LeNy, C.R. Hebd. Séances Acad. Sci. 251, 1526 (1960).
c) C.F. Wilcox, Jr. und S.S. Chibber, J. org. Chemistry 27, 2332 (1962).
- 6) s. z.B. a) B. Capon, Quart.Rev. 18, 45 (1964).
b) W. Lwowski, Angew. Chem. 70, 483 (1958).
- 7) M. Hanack und H.-J. Schneider, Tetrahedron (London) 20, 1863 (1964).
- 8) s. A. Streitwieser, Jr., Solvolytic Displacement Reactions, S. 43 ff, McGraw Hill, New York 1962.
- 9) E. Tommila und J. Jutila, Acta chem. scand. 6, 844 (1952).