

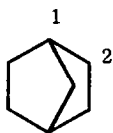
PHOTOOXIMIERUNG BICYCLISCHER, AM BRÜCKENKOPF DEUTERIERTER
KOHLENWASSERSTOFFE

Eugen Müller und Ulrich Trense

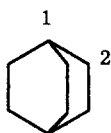
Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received 20 March 1967)

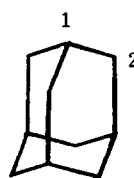
Die Reaktivität der Wasserstoffatome an den Brückenköpfen bicyclischer Kohlenwasserstoffe hängt bei radikalischen Reaktionen stark von der Ringspannung und Konformation des zugrundeliegenden Systems ab ¹ So liefert die Photochlorierung des Norbornans (I) ², des Bicyclo[2.2.2]octans (II) ³ und des Adamantans (III) ⁴ unter vergleichbaren Bedingungen sehr unterschiedliche Mengenverhältnisse an 1- und 2-Chlorderivat:



I



II



III

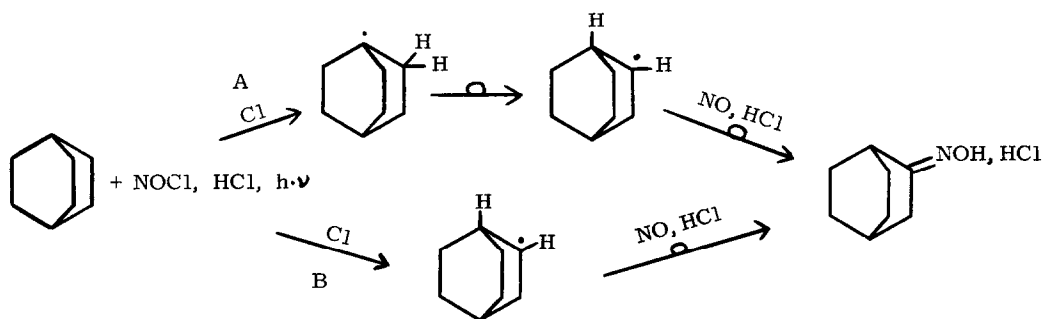
Norbornan:	Nur 2-Norbornylchlorid
Bicyclo[2.2.2]octan:	1- und 2-Bicyclooctylchlorid in ungefähr gleicher Menge
Adamantan:	1- und 2-Adamantylchlorid im Verhältnis 1 : 1,6

Unter Berücksichtigung der Anzahl der sekundären bzw. tertiären Wasserstoffatome ist die relative Reaktivität eines tertiären Wasserstoffatoms im Vergleich zu der eines sekundären unter den angewandten Versuchsbedingungen beim Norbornan gleich Null, bei den beiden anderen Verbindungen verhält sie sich wie 6 : 1 bzw. wie 1,9 : 1.

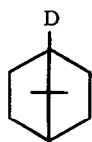
Die Photooximierung der drei genannten Kohlenwasserstoffe ⁵ liefert die 2-Oximinoderivate

in der oben genannten Reihenfolge in 80, 70 bzw. 63% Ausbeute.

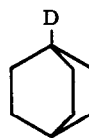
Der Anteil des 2-Substitutionsprodukts ist bei der Photooximierung des Bicyclo[2.2.2]octans also wesentlich größer als bei der Photochlorierung. Es ist grundsätzlich möglich, daß die relativ hohe Oximausbeute bei dieser Verbindung so zustande kommt, daß der Primärangriff der Photooximierung zum Teil am Brückenkopf stattfindet, hierauf jedoch die so entstandenen tertiären Radikale durch eine Wasserstoffverschiebung in sekundäre Radikale umgewandelt werden, die dann zur sekundären Nitrosoverbindung und schließlich zum Oxim weiterreagieren (Weg A):



Der zweite mögliche Weg B berührt dagegen den Brückenkopfwasserstoff nicht und führt zum 2-Oximinoderivat ohne Radikalotropie. Um zwischen diesen beiden Reaktionsabläufen experimentell eine Entscheidung zu treffen, unterwarfen wir am Brückenkopf deuterierte Kohlenwasserstoffe der Photooximierung, und zwar das 7,7-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-1-d (IV) und das Bicyclo[2.2.2]octan-1-d (V).



IV



V

Sollte der als Weg A bezeichnete Reaktionsverlauf zutreffen, so müßte in den erhaltenen Oximen das Deuterium zumindest im Fall der Verbindung V teilweise durch Wasserstoff ersetzt sein. Es läßt sich abschätzen, daß beim Bicyclo[2.2.2]octan-1-d mit einem Deuteriumverlust in der Größenordnung von 15% zu rechnen ist. Bei dieser Übersichtsrechnung wurde das Reaktivitätsverhältnis der Wasserstoffatome eingesetzt, das aus dem Ergebnis

der Photochlorierung von II hervorgeht. Es wurde weiterhin berücksichtigt, daß nur eine der beiden Brückenkopfpositionen deuteriert ist, und schließlich wurde mit einem Deuteriumisotopeneffekt von etwa 2 gerechnet, den man bei der radikalischen Chlorierung deuterierter Kohlenwasserstoffe findet⁶. Bei der Verbindung IV ist dagegen nicht mit einem Deuteriumverlust zu rechnen, da die Photochlorierung des sehr ähnlich gebauten Norbornans (I) nicht zur Substitution am Brückenkopf führt.

Die massenspektrometrische Untersuchung (Meßfehlergrenze etwa $\pm 1\%$) der aus den Oximen hergestellten 2,4-Dinitrophenylhydrazone⁷ ergab, daß beide Verbindungen noch das gesamte Deuterium der eingesetzten Kohlenwasserstoffe enthielten. Demnach sind die erhaltenen Oxime ausschließlich durch Angriff in der 2-Stellung der Kohlenwasserstoffe entstanden. Berücksichtigt man außerdem noch, daß die Ausbeute an Bicyclo[2.2.2]octanon-oxim mit 70% höher ist, als nach dem Ergebnis der Photochlorierung zu erwarten wäre, so muß das Reaktivitätsverhältnis der Wasserstoffatome dieses Kohlenwasserstoffs bei der Photooximierung anders sein als bei der Photochlorierung.

Diesen Befund werten wir als Indiz dafür, daß der Primärschritt der Photooximierung nicht mit dem der Photochlorierung vergleichbar ist. Vielmehr läuft die Photooximierung offenbar nach einem anderen Mechanismus ab, etwa durch den in einer früheren Arbeit⁸ vorgeschlagenen Angriff eines photochemisch angeregten Nitrosylchloridmoleküls auf eine CH_2 -Gruppierung in einer Vierzentrenreaktion. Mit der Sicherung dieses Befundes durch Untersuchung weiterer bicyclischer deuterierter Systeme sowie mit einer Neuuntersuchung der Photooximierung der Dekaline⁹ sind wir beschäftigt.

Die Herstellung der Ausgangsstoffe, die Photooximierung und die Deuteriumbestimmung wurden auf folgende Weise durchgeführt:

Die 1-Carbonsäuren der beiden Kohlenwasserstoffe wurden durch Decarboxylierung mit Bleitetraacetat in Gegenwart von Lithiumchlorid¹⁰ zu den 1-Chlorderivaten umgesetzt. Deren Reduktion mit Natrium und Äthanol-OD führte zu den am Brückenkopf deuterierten Kohlenwasserstoffen. Der Deuteriumgehalt wurde massenspektrometrisch bestimmt. Die Photooximierung und Abtrennung der Oxime wurde ebenso durchgeführt wie bei der entspre-

chenden Reaktion der nichtdeuterierten Verbindungen ⁵, jedoch wurde bei einer Reaktionsdauer von 20 Minuten vollständiger Umsatz der geringen Mengen (0,5 - 1 g) an eingesetztem Kohlenwasserstoff erreicht.

Die Oxime wurden vor der Deuteriumbestimmung in die entsprechenden 2,4-Dinitrophenylhydrazone überführt ⁶, die durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt mit der entsprechenden nichtdeuterierten Verbindung und das Massenspektrum charakterisiert wurden. Als Nebenprodukte der Photooximierung wurden gaschromatographisch und massenspektrometrisch geringe Mengen chlorierter Verbindungen nachgewiesen.

- 1 Zusammenfassung: U. Schöllkopf, Angew. Chem. 72, 147 (1960).
- 2 E. C. Kooyman und G. C. Vegter, Tetrahedron [London] 4, 382 (1958).
- 3 A. F. Bickel, J. Knotnerus, E. C. Kooyman und G. C. Vegter, Tetrahedron [London] 9, 230 (1960).
- 4 G. W. Smith und H. D. Williams, J. org. Chemistry 26, 2207 (1961).
- 5 E. Müller und G. Fiedler, Chem. Ber. 98, 3493 (1965).
- 6 K. B. Wiberg, Chem. Reviews 55, 713 (1955).
- 7 R. L. Shriner, R. C. Fuson, D. Y. Curtin, The Systematic Identification of Organic Compounds, J. Wiley & Sons, Inc., New York, 5. Aufl. 1964, S. 253.
- 8 E. Müller, H. G. Padeken, M. Salamon und G. Fiedler, Chem. Ber. 98, 1893 (1965).
Vgl. hierzu auch: A. Deschamps, Dissertation Universität Paris, 1966.
- 9 E. Müller und U. Heuschkel, Chem. Ber. 92, 71 (1959).
- 10 J. K. Kochi, J. org. Chemistry 30, 3265 (1965).