

WAGNER-MEERWEINSCHES UND NAMETKINSCHES UMLAGERUNG

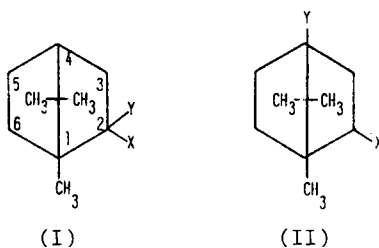
DES 2-PHENYLBORNEOLS

Dietrich Bernstein

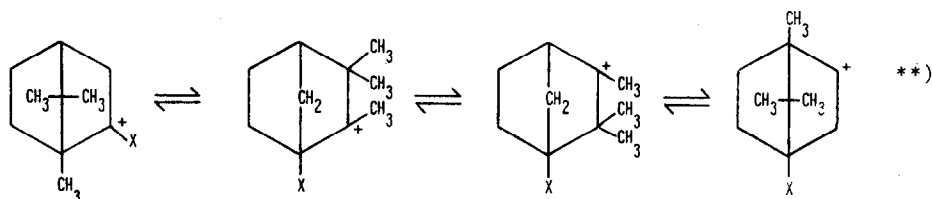
Institut für Organische Chemie der
Technischen Hochschule Aachen*)

(Received 5 April 1967)

Umsetzungen am Kohlenstoffatom 2 des Camphansystems führen oft zu Wagner-Meerweinschen Umlagerungen. Befindet sich an dieser Stelle bereits ein Substituent neben der reagierenden Gruppe, oder werden bei der Umsetzung in Stellung 2 gleichzeitig 2 Substituenten eingeführt, so kann noch ein weiterer Umlagerungstypus auftreten, der zu 4-substituierten Camphanderivaten führt.



Die Reaktion wird durch ein Gleichgewicht von Wagner-Meerweinschen und Nametkinschen Umlagerungen erklärt,



da auch aus den entsprechenden Camphenen durch die Bertram-Walbaumsche Reaktion 4-substituierte Camphane entstehen (1). Umlagerungen, die direkt von (I) nach (II)

*) Neue Anschrift: J.R.Geigy AG, Basel.

**) Für die Ionen wird die klassische Schreibweise verwendet, wobei offenbleiben soll, ob klassische oder nichtklassische Ionen vorliegen.

ablaufen, sind beim 2,2-Dichlorcamphan (2) und beim 2-Aethinylborneol (3) bekannt. 4-Phenyl-, 4-Alkyl- und 4-Carboxylderivate von (II) werden dagegen nach Bertram-Walbaum aus den entsprechenden Camphenen erhalten (1).

Bei der Untersuchung des Reaktionsgemisches aus 2-Phenylborneol und PCl_5 in Benzol zeigte sich, dass unter anderem auch 4-Phenylisobornylchlorid vorliegt. Die Produkte enthalten nach der Umsetzung in der entstandenen Lösung keine Doppelbindungen. Wird das Lösungsmittel abdestilliert oder abgedunstet, so spalten sich grosse Mengen Chlorwasserstoff ab. Es entsteht ein Gemisch, aus dem durch Destillation 1-Phenylcamphen ($Kp_{3,5}$ 110 - 115° C) in etwa 75%iger Ausbeute isoliert werden kann. Diese Substanz ist sicherlich aus einem im Gleichgewicht mit 2-Phenylisobornylchlorid stehenden 1-Phenylcamphenhydrochlorid durch Chlorwasserstoffabspaltung entstanden. Ausserdem erhält man etwa 15% eines flüssigen Chlorderivates ($Kp_{3,5}$ 115 - 140° C), das mit einer ungesättigten Substanz verunreinigt ist und das auch durch wiederholte Destillation nicht rein erhalten werden kann. Der Grund für die Schwierigkeiten bei der Isolierung liegt in der leichten Abspaltbarkeit des Chlors als Chlorwasserstoff.

Die Aufklärung der Struktur gelang durch Reduktion der unreinen Substanz in Alkohol mit Natrium zu dem vom Nametkin et al (1a) hergestellten 4-Phenylcamphan (n_D^{23} 1,5383). Das Chlorderivat ist demnach 4-Phenylisobornylchlorid, wie aus analogen Umlagerungen geschlossen werden kann (2,3). Das heisst, im Reaktionsgemisch aus PCl_5 und 2-Phenylborneol liegt das oben erwähnte Gleichgewicht vor.

Wird für dieselbe Reaktion anstelle von Benzol Diäthyläther als Lösungsmittel verwendet, so erhält man nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches 85% 1-Phenylcamphen. Daneben fallen noch etwa 5% einer höher siedenden Fraktion an, die wegen ihrer geringen Menge nicht untersucht worden ist. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um 4-Phenylisobornylchlorid.

Es ist auffallend, dass bei einer Reihe Reaktionen, die über die Ionen des oben erwähnten Gleichgewichtes laufen, neben der Wagner-Meerweinschen Umlagerung gleichzeitig die Nametkinsche Methylverschiebung beobachtet wird, während bei anderen über die gleichen Ionen verlaufenden Reaktionen nur Wagner-Meerweinsche Umlagerungen auftreten (2,3). Es soll nun hier vorgeschlagen werden, diesen unterschiedlichen Ablauf der Reaktionen auf eine im Vergleich zur Nametkinschen Umla-

gerung grössere Geschwindigkeit der Wagner-Meerweinschen Umlagerung und eine unterschiedliche Lebensdauer der als Zwischenprodukte auftretenden Ionen zurückzuführen. Mit dieser Auffassung stimmt die Beobachtung überein, dass Nametkinsche Umlagerungen nur bei Umsetzungen gefunden werden, die über Zwischenprodukte mit relativ langlebigen durch Komplexbildung oder gute Solvatisierung stabilisierte Ionen laufen, während ähnliche Reaktionen ohne Komplexbildung oder ohne gut solvatisierende Lösungsmittel nur zur Wagner-Meerweinschen Umlagerung führen (1,2, 3,4).

Auch bei der Umsetzung des 2-Phenylborneols mit PCl_5 bildet sich ein durch Komplexbildung stabilisiertes Ionenpaar als Zwischenprodukt, das über eine Sni-Reaktion zu den erwähnten Chlorderivaten weiterreagiert. Der Befund, dass die Nametkinsche Umlagerung bei dieser Reaktion im Lösungsmittel Benzol stärker hervortritt als in Aether, stimmt mit der Beobachtung von Cram überein, dass Sni-Reaktionen in Aether schneller ablaufen als in Kohlenwasserstoffen (5). Das heisst, in Aether wird die Lebensdauer der komplexen Ionen herabgesetzt, und entsprechend läuft die Nametkinsche Umlagerung im geringeren Umfang ab.

Literatur

- 1a) S.Nametkin, A.Kitschkin und D.Kurssanoff, J.prakt.Chem. [2] 124, 144 (1930)
- 1b) S.Nametkin und L.Brüssoff, Liebigs Ann.Chem. 452, 144 (1927)
J.Houben und E.Pfankuch, Liebigs Ann.Chem. 482, 193 (1931)
M.Bredt-Savelsberg und J.Buchkremer, Ber.dtsch.chem.Ges. 64, 600 (1931);
66, 1921 (1933)
S.Nametkin und I.Schawrigin, Ber.dtsch.chem.Ges. 66, 511 (1933)
- 2) H.Meerwein und R.Wortmann, Liebigs Ann.Chem. 435, 190 (1924)
- 3) M.Kagawa, Chem.pharmac.Bull.[Tokyo] 7, 751 (1959)
- 4) F.Goblet, Dissert.Techn.Hochschule Aachen, (1917)
- 5) D.J.Cram, J.Amer.chem.Soc. 75, 332 (1953)