

ESTER DER CHROMSÄURE III, FORMOLYSE VON CHROMSÄUREESTERN

W.Treibs

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Herrn Professor Dr. G.Wittig zum 70.Geburtstag gewidmet

(Received in UK 27 July 1967)

Gesättigte tertiäre Alkohole der Terpen- und Sesquiterpenreihe werden in oxydationsbeständigen Lösungsmitteln (Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff usw.) nach H.Wienhaus (1) mittels wässriger Chromsäure, nach W.Treibs und H. Wienhaus (2,3) durch Chromtrioxyd in beständige, meist schön kristallisierte Chromsäureester übergeführt. Das zweite Verfahren allgemeinerer Gültigkeit gestattet auch die Synthese von weniger beständigen Chromaten der tertiären gesättigten Kettenalkohole, wie tert. Butylalkohol und Triphenylcarbinol.

Erhitzen von Chromsäureestern über ihren Zersetzungspunkt führt zu radikalischen, Umsatz mit ionischen Partnern, z.B. Säuren, zu ionischen Reaktionen. Zunächst sei eine ionische Abwandlung, die Formolyse, behandelt.

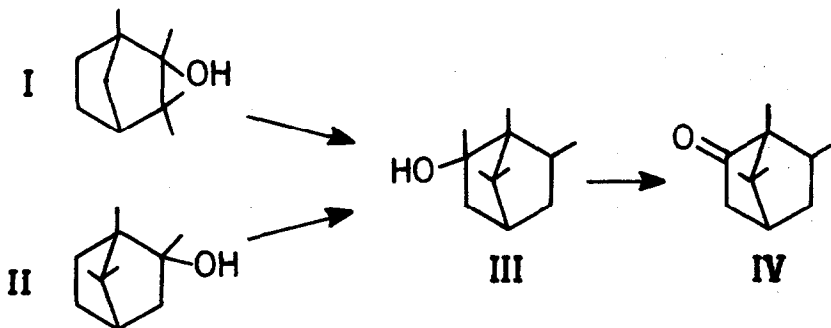
Trägt man in siedende 100-proz. Ameisensäure portionsweise die feingepulverten Chromsäureester des 2-Methylfenchols I (aus Fenchon und Methylmagnesiumjodid dargestellt) oder des 2-Methylborneols II (aus Campher und Methylmagnesiumjodid erhalten) ein, so erfolgt augenblicklich eine äußerst heftige Reaktion unter starker Gasentwicklung. Ameisensäure wird zu CO₂ oxydiert, der Chromsäurerest zu Chrom III-formiat reduziert. Die Terpenreste von I und II werden in beiden Fällen unter Umlagerung in den Ameisensäureester des gleichen Alkohols III übergeführt, wie die Konstanten des Esters (d_{20}^{20} 0.9931; n_D^{20} 1.4710), seine Analyse (C₁₁H₂₀O₂ (184.0) Ber. C 73.42 H 10.27; Gef. C 73.81 H 10.33) und die übereinstimmenden IR-Spektren (mit sehr starken Formiatbanden bei 1730 und 1180 m/μ) beweisen.

Alkoholisch-alkalische Verseifung des Esters führt zum kristallisierten Alkohol $C_{10}H_{20}O$ III (aus Petroläther F 180°) sekundärer Natur, da er durch Chromsäure in Eisessig bei Zimmertemperatur zum Keton $C_{10}H_{18}O$ IV von reinem Camphergeruch (nach Sublimation F 155° ; Semicarbazon vom F 250°) oxydiert wird. Das IR-Spektrum von III (mit OH-Banden bei 3590 und 3450 m/μ) stimmt weitgehend mit dem des Isoborneols, das des Ketons IV (mit starken CO-Banden bei 1740 und 1085 m/μ) mit dem des Camphers, nicht aber des Fenchons überein.

Beide Chromsäureester des 2-Methylfenchols I und des 2-Methylborneols II werden demnach durch siedende Ameisensäure unter Umlagerung in den Ameisenester des sekundären 6-Methylborneols oder -isoborneols III übergeführt, der Alkohol III durch Chromsäureoxydation zu 6-Methylcampher oxydiert.

Der Ameisenester des 6-Methylborneols III entsteht aus dem Chromat des 2-Methylfenchols I durch die gleiche ionische Umlagerung wie Borneol und Isoborneol aus Camphenhydrat (4), aus dem Chromsäureesters des 2-Methylborneols II durch Wanderung des Anions von C_2 nach C_6 , wie sie H. Meerwein (5) für die Fenchol-iso-Fencholsäure-Umlagerung vorschlug.

In der Formelfolge sind vereinfachend statt der Chromsäure- und Ameisensäureester die Alkohole angegeben.



H.H. Zeiss und D.A. Pease Jr. (6) hatten 1956 durch 14-tägiges Erhitzen des 2-Methylfenchols mit Ameisensäure auf 65° ein Gemisch der Ameisensäureester des 2-Methylborneols und -fenchols erhalten. Diese Zeitreaktion verläuft also auch unter Umlagerung, aber völlig verschieden von unserer Momentenreaktion.

Die Ausführung der Arbeit wurde durch die Unterstützung des Verbandes der Chemischen Industrie, Düsseldorf, und des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Heidelberg ermöglicht. Wir danken Ihnen herzlich sowie Miss Dr. A.Bhramaramba für fleißige Mitarbeit.

1. H.Wienhaus, Ber.dtsch.chem.Ges. 47,322 (1914)
2. W.Treibs, Inaugural-Dissertation, Göttingen (1917)
3. W.Treibs u. H.Wienhaus, Ber.dtsch.chem.Ges. 56,1648 (1923)
4. H.Meerwein u. K. van Emster, Ber.dtsch.chem.Ges. 53,1815 (1920); H.Meerwein, Liebigs Ann.Chem. 453,16, 24 (1927)
5. H.Meerwein u. R.Wortmann, Liebigs Ann.Chem. 435,200 (1924); H.Meerwein u. F.Montfort, ebenda 213
6. H.H.Zeiss u. D.A.Pease Jr., J.Amer.chem.Soc. 78,3182 (1956)