

SOLVOLYSEN VON 9-KETO-BICYCLO(3.3.1)NONYL-2-ENDO-TOSYLAT UND 8-KETO-BICYCLO(3.2.1)-
OCTYL-2-ENDO-TOSYLAT

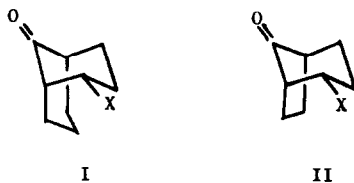
W. Kraus und W. Rothenwöhler ¹⁾

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 11 November 1967)

Vor einiger Zeit berichteten Gassman und Marshall ²⁾ über die Solvolyse von endo- und exo-7-Keto-norbornyl-2-tosylat in wasserfreiem Eisessig, die in nichtstereospezifischer Reaktion hauptsächlich zu Gemischen aus endo- und exo-7-Keto-norbornyl-2-acetaten führt. Eine Fragmentierung, wie sie bei der Behandlung von β -Tosyloxyketonen mit Basen gelegentlich beobachtet wird ³⁾, scheint dagegen bei dieser Reaktion nicht einzutreten, da entsprechende Folgeprodukte nicht gefunden wurden ²⁾.

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Solvolyse bicyclischer Sulfonsäureester ⁴⁾ untersuchten wir unter anderem auch den Einfluß von Ketogruppen auf den Verlauf der Solvolyse von endo-Bicyclo(3.3.1)nonyl-2-tosylat und endo-Bicyclo(3.2.1)octyl-2-tosylat.



endo-9-Keto-bicyclo(3.3.1)nonan-2-yl (I, X = OH) wurde durch säurekatalysierte Cyclisierung des aus 1-Pyrrolidinocyclohexen und Acrolein zugänglichen β -2-Ketocyclohexyl-propionaldehyds ⁵⁾ dargestellt, die nach Cope ⁵⁾ weit überwiegend das endo-Isomere liefert. Die Umsetzung von 1-Pyrrolidinocyclopenten mit Acrolein dagegen führte unter den von Cope ⁵⁾ angegebenen Bedingungen nicht zum β -2-Ketocyclopentyl-propionaldehyd, sondern unmittelbar zum 8-Keto-bicyclo(3.2.1)octan-2-yl (II, X = OH), dem aufgrund des IR-Spektrums ebenfalls die endo-Konfiguration zugeordnet wurde ($\nu_{C=O}$ 1755,

ν_{C-O} 1055 cm^{-1} ; $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ (140.1) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.48 H 8.48.

I (X = OH) und II (X = OH) wurden in die entsprechenden Tosylate überführt:

I (X = OTs) Schmp. 78 - 80° (aus Petroläther), $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}$ (308.2) Ber. S 10.36

Gef. S 10.12. II (X = OTs) Schmp. 100 - 102° (aus Petroläther), $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$ (294.1)

Ber. S 10.88 Gef. S 10.78.

Die Solvolyse von I (X = OTs) in wasserfreiem Eisessig unter Zusatz von Natriumacetat bei 60° lieferte nach 24 Stdn. neben 94% nicht umgesetztem Tosylat nur 6% 2-Acetoxy-bicyclo(3.3.1)nonanon-9 (I, X = OAc), welches IR-spektroskopisch mit einem aus I (X = OH) und Acetylchlorid in Pyridin dargestellten Vergleichspräparat identisch war. Analog verhielt sich das Tosylat II (X = OTs) bei der Acetolyse: Nach 24 Stdn. bei 60° wurden neben 90% nicht umgesetztem Tosylat 10% 2-Acetoxy-bicyclo(3.2.1)octanon-8 (II, X = OAc) gefunden. Diese Produktanalysen stehen in Übereinstimmung mit den kinetischen Daten (s. Tabelle 1). I (X = OTs) solvolysiert etwa 1.9 mal langsamer als II (X = OTs).

Tabelle 1.

Acetolysekonstanten von I (X = OTs), II (X = OTs),
endo-Bicyclo(3.3.1)nonyl-2- und endo-Bicyclo(3.2.1)octyl-2-tosylat

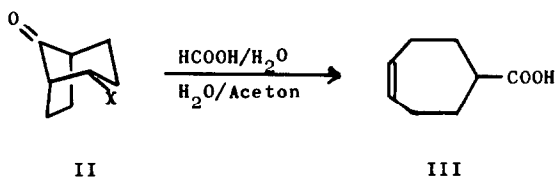
	Temp.	$k \cdot 10^6$ (sec^{-1})	$k_{\text{rel.}}$
I (X = OTs)	61.5°	1.20	1
II (X = OTs)	61.5°	2.27	1.9
<u>endo</u> -Bicyclo(3.3.1)nonyl-2-tosylat	62.5°	6.15	5.1
<u>endo</u> -Bicyclo(3.2.1)octyl-2-tosylat ⁶⁾	62.5°	15	12.5

Der Vergleich der RG-Konstanten von I und II (X = OTs) mit den Acetolysekonstanten von endo-Bicyclo(3.3.1)nonyl-2-tosylat und endo-Bicyclo(3.2.1)octyl-2-tosylat (Tabelle 1) zeigt, daß die Einführung der Ketogruppen an C-9 bzw. C-8 keinen wesentlichen Einfluß auf die Acetolysegeschwindigkeit ausübt. I (X = OTs) solvolysiert nur etwa 5 mal langsamer als endo-Bicyclo(3.3.1)nonyl-2-tosylat, während II (X = OTs) eine um den Faktor

6.6 geringere Reaktionsgeschwindigkeit zeigt als endo-Bicyclo(3.2.1)octyl-2-tosylat. Die beiden Systeme sind somit dem endo-Norbornyl-2-tosylat vergleichbar, bei dem die Einführung einer Ketogruppe an C-7 die Acetolysegeschwindigkeit ebenfalls nicht wesentlich beeinflusst ²⁾.

Der nur geringe Einfluß der Ketogruppen auf die Solvolysengeschwindigkeit von I und II (X = OTs), der durch den induktiven Effekt ⁷⁾ erklärt werden kann, ist ein weiterer Hinweis darauf, daß an der Solvolyse von endo-Bicyclo(3.3.1)nonyl-2-tosylat und endo-Bicyclo(3.2.1)octyl-2-tosylat vorwiegend klassische Ionen beteiligt sind ^{4,8)}. Die Unterdrückung einer hypothetischen Beteiligung nichtklassischer Ionen durch die Einführung von Ketogruppen in γ -Stellung sollte, ähnlich wie beim exo-Norbornyl-2-tosylat ²⁾, eine wesentlich stärkere Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge haben.

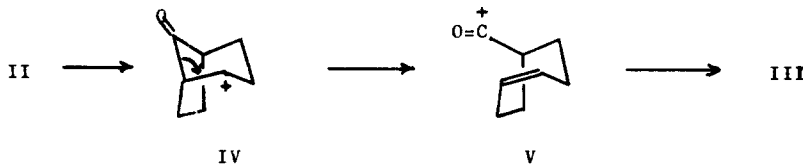
Ein ganz anderes Bild als die Solvolyse von I und II (X = OTs) in wasserfreiem Eisessig ergab die Formolyse in Gegenwart von Wasser. In 50-proz. wässr. Ameisensäure entstand aus II (X = OTs) bei 60° (24 Stdn.) unter Fragmentierung in 87% Ausbeute die Cyclohepten-4-yl-1-carbonsäure (III), die durch IR-spektroskopischen Vergleich mit authentischem Material ^{4,9)} sowie durch Reduktion zum bekannten Cyclohepten-4-yl-1-methanol ⁴⁾ identifiziert wurde. Die Hydrolyse von II (X = OTs) in Aceton/Wasser 1 : 4 unter Zusatz von Calciumcarbonat bei 85° (5 Tage) ergab ebenfalls nur III (90%).



Das 9-Keto-bicyclo(3.3.1)nonyl-2-endo-tosylat (I, X = OTs) fragmentierte dagegen auch in Gegenwart von Wasser nicht. In 50-proz. wässr. Ameisensäure (24 Stdn. bei 60°) entstanden neben 81% unverändertem Tosylat 19% Bicyclo(3.3.1)nonen-2-on-9, bei der Hydrolyse in Aceton/Wasser 1 : 4 in Gegenwart von Calciumcarbonat (85°, 5 Tage) wurde nur der zugrundeliegende Ketoalkohol I (X = OH) gefunden.

Aus dem unterschiedlichen Verhalten der beiden bicyclischen Systeme geht hervor, daß die Tendenz zur Fragmentierung mit zunehmender Ringgröße geringer wird, entsprechend der abnehmenden Ringspannung¹⁰⁾.

Aus den bisher vorliegenden Ergebnissen lassen sich noch keine sicheren Aussagen über den Mechanismus der Fragmentierung von II (X = OTs) ableiten. Das aus II (X = OTs) in einer normalen Solvolysereaktion zunächst gebildete Carboniumion IV könnte zum Acyl-Kation V fragmentieren, welches dann die Carbonsäure III liefert. In diesem Falle sollte



jedoch die Bildung des Acyl-Kations V vom Lösungsmittel unabhängig sein, da dieses erst nach der Ringsprengung in Erscheinung tritt. II (X = OTs) sollte deshalb auch in wasserfreien Lösungsmitteln fragmentieren. Solange entsprechende Folgeprodukte bei der Solvolyse in wasserfreien Lösungsmitteln nicht nachgewiesen werden können, muß daher auch die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß ein Synchronmechanismus vorliegt, bei dem die unterschiedliche Nucleophilie der verschiedenen Lösungsmittel von vorneherein ins Spiel kommt.



Daß die Nucleophilie des Lösungsmittels eine wesentliche Rolle spielt, folgt auch aus dem Verhalten des weniger gespannten und daher reaktionsträgeren Bicyclo(3.3.1)-nonan-Systems I (X = OTs) und davon abgeleiteter Verbindungen. Während I (X = OTs) bei der Hydrolyse in Aceton/Wasser oder 50-proz. wässr. Ameisensäure nicht fragmentiert, reagieren die Tosylate der analog gebauten epimeren 1-Methyl-5-äthoxycarbonyl-bicyclo-

(3.3.1)nonanon-9-ole-2¹¹⁾ und 1,5-Dimethyl-bicyclo(3.3.1)nonanon-9-ole-2¹²⁾ bei der Behandlung mit Natriumäthylat zu den entsprechenden Cycloocten-Derivaten^{11,12,13)}, ebenso wie das Methojodid I ($X = \overset{+}{N}(\text{CH}_3)_3$) bei der Umsetzung mit Kalilauge⁹⁾ oder I ($X = \text{OTs}$) bei der Reduktion mit Lithiumalanat^{1,14)}.

Über diese Untersuchungen werden wir demnächst an anderer Stelle ausführlich berichten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1) Teil der Dissertation W. Rothenwöhler, Universität Tübingen 1967.
- 2) P.G.Gassman und J.L.Marshall, J.Amer.chem.Soc. 87, 4648 (1965), Tetrahedron Letters 1965, 4073, J.Amer.chem.Soc. 88, 2822 (1966).
- 3) Vgl. C.A.Grob und P.W.Schiess, Angew.Chem. 79, 1 (1967), Angew.Chem.internat.Edit. 6, 1 (1967).
- 4) W.Kraus, W.Rothenwöhler, W.Kaiser und M.Hanack, Tetrahedron Letters 1966, 1705; M.Hanack, W.Kraus, W.Rothenwöhler, W.Kaiser und G.Wentrup, Liebigs Ann.Chem. 703, 44 (1967).
- 5) A.C.Cope, D.L.Nealy, P.Scheiner und G.Wood, J.Amer.chem.Soc. 87, 3130 (1965).
- 6) Vgl. H.L.Goering und M.F.Sloan, J.Amer.chem.Soc. 83, 1992 (1961).
- 7) H.Kwart und T.Takeshita, J.Amer.chem.Soc. 86, 1161 (1964).
- 8) Vgl. H.Felkin, G.LeNy, C.Lion, W.D.K.Macrosson, J.Martin und W.Parker, Tetrahedron Letters 1966, 157.
- 9) G.Stork und H.K.Landesman, J.Amer.chem.Soc. 78, 5129 (1956); A.C.Cope und G.L.Woo, ibid. 85, 3601 (1963).
- 10) Die Solvolyse eines Gemisches der beiden noch stärker gespannten 7-Keto-norbornyl-2-tosylate in 80-proz. wässr. Ameisensäure führt dementsprechend unter Fragmentierung zur Cyclohexen-3-yl-1-carbonsäure: M.Hanack und J.Dolde, Tetrahedron Letters 1966, 321; vgl. J.Dolde, Dissertation, Universität Tübingen 1966.

- 11) G.L.Buchanan, A.McKillop und R.A.Raphael, J.chem.Soc.(London) 1965, 833.
- 12) J.Martin, W.Parker und R.A.Raphael, J.chem.Soc.(London) 1964, 289.
- 13) Vgl. G.L.Buchanan und G.W.McLay, Tetrahedron 22, 1521 (1966).
- 14) W.Kraus und W.Rothenwöhrer, Tetrahedron Letters 1967, nachstehend.