

ÜBER DIE REAKTIONEN DES 2-METHYLISOBORNEOLS UND DES
2-METHYLFENCHOLS IN KONZENTRIERTER SALPETERSÄURE

Heikki Toivonen

Chemisches Institut der Universität Helsinki, Finnland

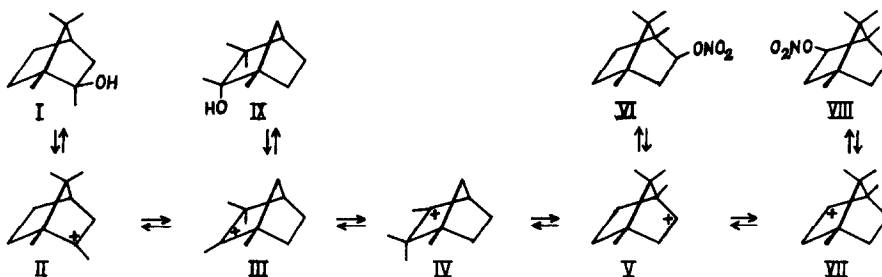
(Received in Germany 15 March 1968; received in UK for publication 25 March 1968)

Vor kurzem sind einige Untersuchungen über die Umlagerungen der 2-Alkyl- und 2-Arylborneole und deren Ester erschienen. Nach Treibs (1) werden die Chromsäureester des 2-Methylborneols (I) und des 2-Methylfenchols (IX) in siedender Ameisensäure unter Umlagerung momentan in 6-Methylisobornylformiat übergeführt, während Zeiss und Pease Jr. (2) durch 14-stündiges Erhitzen des 2-Methylfenchols mit Ameisensäure auf 65° ein Gemisch der Ameisensäureester des 2-Methylborneols und des 2-Methylfenchols erhalten haben. Nach Bernstein (3) wird das 2-Phenylborneol mit PCl₅ in Benzol und in Diäthyläther teilweise in 4-Phenylisobornylchlorid und 1-Phenylcamphenhydrochlorid umgelagert.

Im Anschluss an frühere Untersuchungen über das Verhalten der Bicyclo-(1.2.2)-heptanole gegen konz. Salpetersäure (4,5,6) wurde in dieser Hinsicht auch das 2-Methylisoborneol (I) geprüft, besonders in der Absicht, die zur Racemisierung führenden Umlagerungen aufzuklären.

Optisch aktives 2-Methylisoborneol*) (I), unter Rühren in konz., 65 %-ige Salpetersäure (Molverhältnis ROH:HNO₃ = 1:10) eingetragen, verflüssigt sich schnell, ruft aber keine Oxydationserscheinungen hervor. Aus den zeitweise entnommenen Proben geht hervor, dass als erstes beständiges Produkt das optisch aktive 4-Methylisobornylnitrat (VI) entsteht, das sich wohl durch sukzessive Wagner-Meerweinsche (II → III), Nametkinsche (III → IV) und Wagner-Meerweinsche (IV → V) Umlagerungen gebildet haben muss.

*) Schmp. 168-9°, $[\alpha]_D^{20} = -11.80^\circ$, c=10 in Äthanol; aus D-Campher mittels Methylmagnesiumjodid dargestellt und noch 4 % Campher enthaltend; über die Konfiguration vgl. Ref.(7).



Die fast quantitative Entstehung des sekundären Salpetersäureesters aus einem tertiären Alkohol ist darauf zurückzuführen, dass die tertiären (hier den Kationen II-IV entsprechenden) Salpetersäureester in konz. Salpetersäure nicht existenzfähig sind, während die sich durch Umlagerungen bildenden sekundären Ester als beständige ölige Produkte aus dem Reaktionsgemisch ausscheiden; vgl.(4).

Ob die nichtklassischen Carboniumkationen bei dieser Reaktion auch eine massgeblichere Rolle spielen als nur die eines Übergangszustandes, bleibt hier noch eine offene Frage. Allerdings besitzt auch das Produkt dieser Reaktion die exo-Konfiguration.

In ca. 3.5 Stunden erreicht der organische Bestandteil des Reaktionsgemisches das Maximum seines optischen Drehvermögens, $\alpha_D^{20} = +55.40^\circ$ (Fig.1), und besteht dann aus nahezu reinem 4-Methylisobornylnitrat von hoher optischer Aktivität: $[\alpha]_D^{20} = +55.12^\circ$, $n_D = 1.4775$, $d_4^{20} = 1.0540$. Sein IR-Spektrum ist charakteristisch für einen Salpetersäureester und hat keine den Alkoholen zugehörige Absorptionsbande; eine schwache CarbonylabSORPTION (1742 cm^{-1}) entspricht dem Camphergehalt des Ausgangsmaterials.

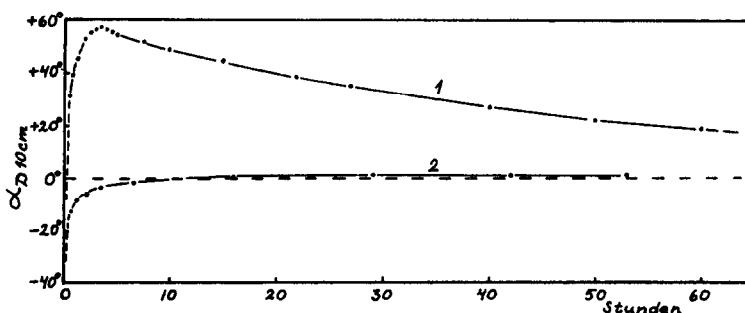


FIG.1
1) 2-Methylisoborneol 2) Isoborneol

ristisch für einen Salpetersäureester und hat keine den Alkoholen zugehörige Absorptionsbande; eine schwache CarbonylabSORPTION (1742 cm^{-1}) entspricht dem Camphergehalt des Ausgangsmaterials.

Als Produkt der Reduktion des Salpetersäureesters mit Devardascher Legierung in äthanolisch-alkalischer Lösung (4) wurde fast reines, optisch aktives 4-Methylisoborneol (VI, OH statt ONO_2) erhalten; Schmp. 195-196.5°, $[\alpha]_D^{22} = +25.20^\circ$, $c=10$ in Äthanol. Nach der gaschromatographischen Analyse enthält das Produkt 4 % Campher und 1 % 4-Methylcampher; das IR-Spektrum entspricht dem des 4-Methylisoborneols anderer Herkunft. Die exo-Stellung des Hydroxyls äussert sich u.a. dadurch, dass das Produkt beim Behandeln mit gewöhnlicher konz. Salpetersäure ohne Oxydation schnell verestert wird (4,8). - Der 4-Methylcampher, aus dem opt.akt. 4-Methylisoborneol durch Oxydieren mit stickoxydhaltiger Salpetersäure gewonnen und gereinigt als Semicarbazon (Schmp. 257-9°, Zers.), zeigte den Schmp. 167-8° und $[\alpha]_D^{22} = -14.50^\circ$, $c=10$ in Äthanol.

Schon nach einstündiger Reaktion des 2-Methylisoborneols in konz. Salpetersäure besteht der organische Bestandteil hauptsächlich aus 4-Methylisobornylnitrat und zu einem geringen Teil aus dem Ausgangsstoff. Nach dem Maximum des Drehvermögens ist in dem Reaktionsgemisch als einzige Veränderung die langsame Racemisierung des 4-Methylisobornylnitrats bemerkbar (opt. Aktivität der entnommenen Proben sowie IR-Spektren, Reduktion zu Alkohol und gaschromatographische Analyse).

Nach 15-tägigem Rühren in konz. Salpetersäure ist das 4-Methylisobornylnitrat nahezu völlig racemisiert. Reduktion des Esters zu Alkohol und Reinigen als saures Phthalat (Schmp. 173-173.5°) erzeugt 4-Methylisoborneol vom Schmp. 196-197.5° und $[\alpha]_D^{22} = +0.20^\circ$, $c=10$ in Äthanol.

Die Nametkinsche Umlagerung, die in der relativ schnellen Racemisierung des optisch aktiven Isoborneols in konz. Salpetersäure (vgl. (4) und die Kurve in Fig.1) wohl den Hauptfaktor bildet, führt im Falle des 2-Methylisoborneols (III-IV) nicht zum optischen Isomere. Der Racemisierungsvorgang ist hier erst an die Umwandlungen des 4-Methylisobornylnitrats (VI) oder eher des entsprechenden Kations (V) zu knüpfen. Hierbei kommen ausdrücklich die 2.6- (6.2-) und 2.3- (3.2-) Verschiebungen in Frage (V → VII), von denen wohl die Erstgenannte schnellere und bedeutsamere ist (vgl. z.B. (9)). Das Auftreten von Methyltricyclen als Zwischenstufe (vgl. (10)) ist unter diesen Umständen unwahrscheinlich.

Von dem 2-Methylfenchol (Schmp. 66-7°, $[\alpha]_D^{23} = +9.70^\circ$, $c=10$ in Äthanol) ausgehend erhält man in konz. Salpetersäure ebenfalls als ersten beständigen Salpe-

tersäureester dasselbe optisch aktive 4-Methylisobornylnitrat (IX → VI), das dann in ebenso langer Zeit racemisiert wird. Auch die racemischen Endprodukte sind miteinander identisch.

Von denjenigen bicyclischen tertiären Alkoholen, die sich nicht durch Wagner-Meerweinsche und Nametkinsche Umlagerungen zu sekundären Estern umzuwandeln vermögen, seien noch die 1.2-Dimethylnorborneole (6) erwähnt. Bei längerem Einwirken von konz. Salpetersäure entsteht aus beiden endo-exo-isomeren 1.2-Dimethylnorborneolen durch 2.6- (6.2-) Verschiebung sekundäres 1.6-Dimethylnorbornylnitrat als Hauptprodukt (11).

LITERATUR

1. W. Treibs, Tetrahedron Letters, 4703 (1967).
2. H.H. Zeiss und D.A. Pease, Jr., J. Am. Chem. Soc. 78, 3182 (1956).
3. D. Bernstein, Tetrahedron Letters, 2281 (1967).
4. H. Toivonen, Ann. Acad. Sci. Fennicae Ser. A II, 72 (1956).
5. H. Toivonen, Suomen Kemistilehti B 31, 354 (1958); ibid. B 35, 47 (1962).
6. H. Toivonen, Suomen Kemistilehti B 33, 66 (1960).
7. P. Mälkönen, Ann. Acad. Sci. Fennicae Ser. A II, 128 (1964).
8. V. Tamminen, Ann. Acad. Sci. Fennicae Ser. A II, 132 (1966).
9. J.A. Berson in P. de Mayo, Ed., Molecular Rearrangements, Vol. I, S. 139 ff. Interscience Publishers, New York (1963).
10. P. Hirsjärvi, V. Heinonen und L. Pirilä, Suomen Kemistilehti B 37, 77 (1964).
11. H. Toivonen, (vorläufige Mitteilung auf finnisch) Suomen Kemistilehti A 36, 48 (1963).