

UMLAGERUNGEN BEI DER DARSTELLUNG VON BICYCLISCHEN VINYLTRIFLATEN

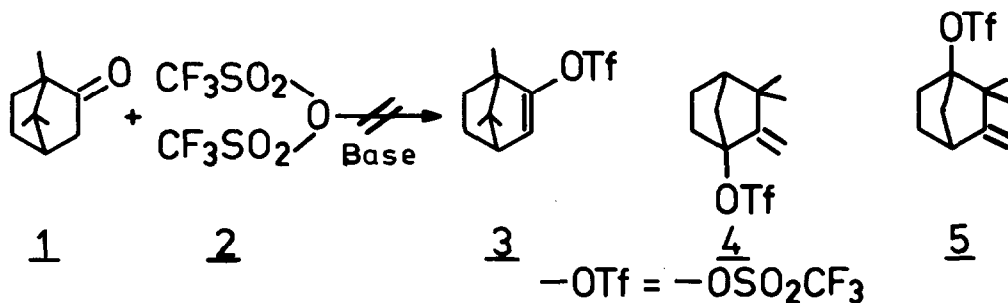
H.Bentz, L.R.Subramanian und M.Hanack*
 Institut für Organische Chemie der
 Universität Tübingen, 74 Tübingen,
 Germany

A.G.Martinez; M.G.Marin und R.Perez-
 Ossorio, Departamento de Química Orga-
 nica, Universidad Complutense, Madrid,
 Spanien

(Received in Germany 4 November 1976; received in UK for publication 25 November 1976)

Monocyclische Vinyltrifluormethansulfonate (Triflate) sind wegen ihrer Fähigkeit, bei Solvolysereaktionen unter Bildung von Vinylkationen zu reagieren, gut untersucht worden¹⁾. Über bicyclische Vinyltriflate fehlen bisher jedoch vergleichbare Arbeiten. Wir berichten im folgenden über Versuche, bicyclische Vinyltriflate herzustellen²⁾.

Bei der einfachsten und oft verwendeten Methode zur Synthese von Vinyltriflaten werden Ketone bzw. Aldehyde in Gegenwart eines Puffers bzw. einer Base mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid umgesetzt³⁾. Wir haben gefunden, daß dieser Weg zur Darstellung von bicyclischen Vinyltriflaten nur bedingt geeignet ist, da hierbei Gerüstumlagerungen eintreten können.

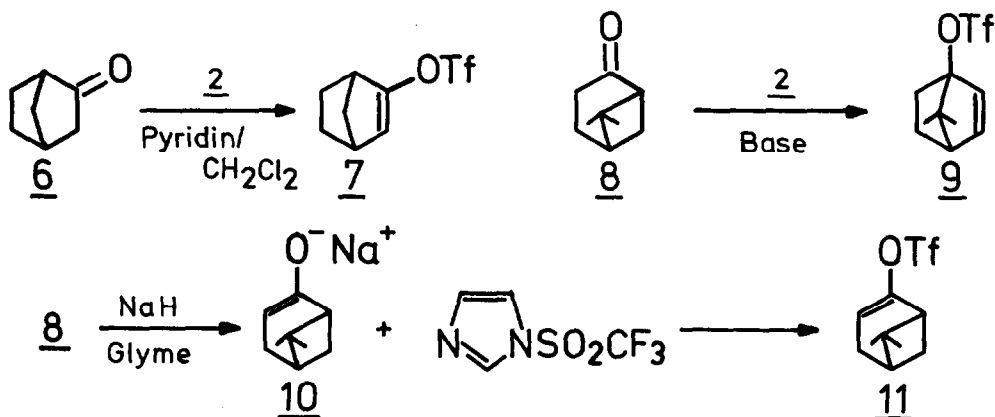


So reagiert z.B. (+) Campher (1) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (2) in Methylenchlorid in Gegenwart von Natriumcarbonat³⁾ nicht zu dem erwarteten Vinyltriflat 3, sondern zu einem Gemisch von Camphen-4-yl-triflat (4) (65%) und Camphen-1-yl-triflat (5) (35%). Beide Triflate wurden durch präparative Gaschromatographie getrennt und die Strukturzuordnung aufgrund ihrer spektroskopischen und chemischen Eigenschaften vorgenommen⁴⁾. 4 (IR): 1665 (C=C), 1410, 1390, 1210 und 1140 cm^{-1} ($-\text{OSO}_2\text{CF}_3$); NMR: δ 1.12 (s, 3H), 1.14 (s, 3H) (gem-Dimethyl), 4.78 (s, 1H), 5.06 (s, 1H) (C=CH₂); MS: 284 [M]⁺; 5 (IR): 1660 (C=C)

1410, 1390, 1210, 1140 cm^{-1} ($-\text{OSO}_2\text{CF}_3$); NMR: δ 1.13 (s, 3H), 1.18 (s, 3H) (*gem*-Dimethyl), 4.61 (s, 1H), 4.75 (s, 1H), ($\text{C}=\text{CH}_2$); MS: 284 $[\text{M}]^+$. Die Hydrierung von 4 mit Raney Nickel W-2 bei 3 at führte nur zur Reduktion der Doppelbindung. Das Triflat 5 hydrogenolisiert dagegen schnell (Raney Nickel W-2, 1 at, 3 Stunden) und ergibt eine Mischung von Camphen (85%) und *exo*-Isocamphan (15%). Reines 3 kann daher durch Umsetzung von Campher (1) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (2) nicht gewonnen werden.

Im Gegensatz zu Campher (1) reagiert der Norcampher (6) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin nur teilweise unter Umlagerung. Nach säulenchromatographischer Abtrennung von den umgelagerten, nicht im einzelnen identifizierten Triflaten, wird Norbornenyltriflat 7 in einer Ausbeute von 15% gewonnen. 7 (IR): 1625 ($\text{C}=\text{C}$), 1430, 1330, 1250, 1215 cm^{-1} ($-\text{OSO}_2\text{CF}_3$); NMR: δ 1.1-1.9 (m, 6H, Ring CH_2), 2.98 (m, 2H, Ring CH); 5.65 (m, 1H, Vinylproton).

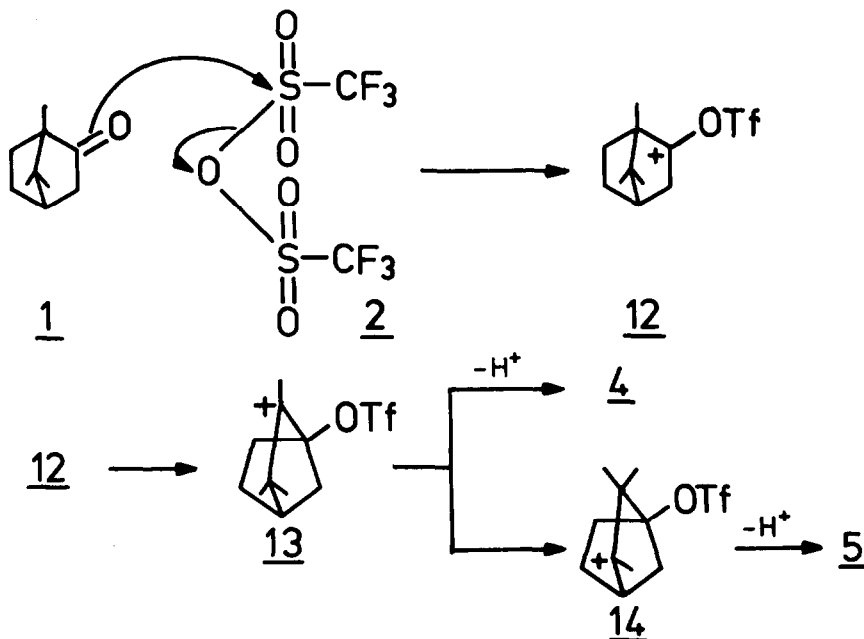
Der Versuch, das Nopinyltriflat 11 durch Umsetzung von Nopinon (8) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Gegenwart verschiedener Basen, z.B. Pyridin oder Natriumcarbonat zu gewinnen, führte ebenfalls nicht zu dem strukturgleichen Triflat 11. Unter allen Bedingungen entsteht bevorzugt (> 80%) das umgelagerte Triflat 9, drei weitere Triflate mit zusammen 20% wurden nicht aufgeklärt. 9 (NMR): δ 1.0 (s, 3H, CH_2), 1.12 (s, 3H, CH_3), 2.2-2.85 (m, 5H, Ringprotonen), 5.42 (m, 1H, Vinyl H), 5.76 (m, 1H, Vinyl H); MS: 270 $[\text{M}]^+$.



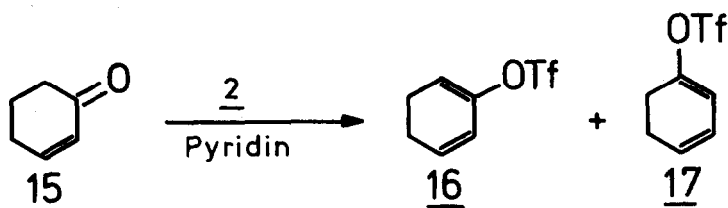
Die Darstellung des Nopinyltriflates (9) gelingt jedoch in einfacher Weise durch folgende Reaktionsschritte: Nopinon (8) wird zunächst mit Natriumhydrid in 1,2-Dimethoxyäthan in das entsprechende Natriumenolat (10) überführt und dieses dann mit Trifluormethansulfonsäureimidazolid⁵⁾ zu 11 umgesetzt. 11 (NMR): δ 0.95 (s, 3H), 1.37 (s, 3H) (*gem*-Dimethyl), 2.37 (m, 6H, Ring CH_2), 5.55 (m, 1H, Vinylproton). Das 11 entsprechende Nonaflat wurde bereits früher von uns durch Umsetzung des Enolates 10 mit Nonafluorbutansulfonylfluorid erhalten⁶⁾.

Für die Bildung von Vinyltriflaten aus Ketonen oder Aldehyden mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid sind zwei Mechanismen möglich: Bei acyclischen und monocyclischen Ketonen (bzw. den entsprechenden Aldehyden) werden die Vinyltriflate vermutlich bevorzugt durch Veresterung der entsprechenden Enole gebildet. Die beschriebenen Umlagerungsreaktionen der bicyclischen Ketone mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid deuten dagegen auf einen Reaktionsmechanismus, bei dem die Triflatbildung aus Spannungsgründen nicht aus der Enolform heraus erfolgt. Die Darstellung von bicyclischen Vinyltriflaten ohne Strukturänderung gelingt damit nur, wenn die entsprechenden bicyclischen Ketone vorher in die Enolate überführt werden können.

Die umgelagerten Triflate entstehen nach einem elektrophilen Angriff des Trifluormethansulfonsäureanhydrids 2 auf die Carbonylgruppe des Ketons. Im Fall des Camphers (1) wird dabei die Zwischenstufe (12) erhalten, die sich durch Wagner-Meerwein Umlagerung über 13 und sich anschließende Protonabspaltung zu 4 stabilisiert. Aus 13 wird durch eine Nametkin'sche Umlagerung über 14 und Protonabspaltung das Triflat 5 gebildet. Nur im Fall des unsubstituierten bicyclischen Ketons Norcampher (6) konnte in geringer Ausbeute das nichtumgelagerte Triflat 7 gewonnen werden. Bei den Alkyl-substituierten bicyclischen Ketonen 1 und 8 wird eine Umlagerung durch die größere Stabilität der intermediären Carbeniumionen begünstigt.



Die Bildung der umgelagerten Triflate aus den bicyclischen Ketonen 6 und 8 ist mit dem gleichen Mechanismus zu erklären.



Außer den hier geschilderten Gerüstumlagerungen bei der Umsetzung von bicyclischen Ketonen mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid kann es auch zu Doppelbindungsverschiebungen kommen, wie folgendes Beispiel zeigt: Bei der Umsetzung von Cyclohexenon-2 (15) mit 2 in Pentan mit Pyridin als Base bei -20°C wird neben dem erwarteten Cyclohexadienyltriflat 16 zu etwa 20% das isomere Triflat 17 erhalten. Das Verhältnis 16:17 ist dabei abhängig von der zugesetzten Base, was auf eine Sekundärisomerisierung von 16 in 17 schließen läßt⁷⁾. 16 (NMR): δ 2.52 (m, 4H, Allylprotonen), 5.88 (m, 3H, Vinylprotonen); 17 (NMR): δ 2.35 (m, 4H, Allylprotonen) 5.72 (m, 1H, Vinylproton) , 5.94 (m, 2H, Vinylprotonen).

Literatur und Bemerkungen

1. M.Hanack, Acc.Chem.Res., im Druck; I.R.Subramanian und M.Hanack, J.Chem.Ed. 52, 80 (1975).
2. Über entsprechende Versuche berichten: W.Kraus und G.Zartner, Tetrahedron Lett. 1976, 0000.
3. T.E.Dueber, P.J.Stang, W.D.Pfeifer, R.H.Summerville, M.A.Imhoff, P.v.R. Schleyer, C.E.Harding und M.Hanack, Angew.Chem., 82, 517 (1970).
4. Alle neuen Verbindungen ergaben befriedigende Elementaranalysen.
5. F.Effenberger und K.E.Mack, Tetrahedron Lett. 1970, 3947.
6. L.R.Subramanian, H.Bentz und M.Hanack, Synthesis, 293 (1973).
7. vgl. auch C.A.Grob und H.R.Pfaendler, Helv.Chim.Acta, 53, 2130 (1970).