

UMLAGERUNG BICYCLISCHER KETONE MIT TRIFLUORMETHANSULFONSÄUREANHYDRID

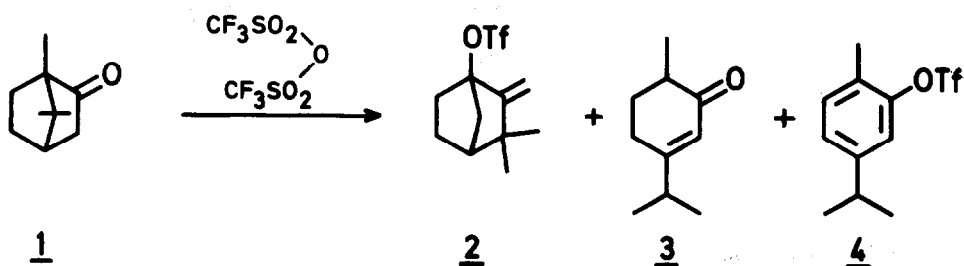
W. Kraus* und G. Zartner¹⁾

Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Hohenheim,
D-7000 Stuttgart 70, Germany

(Received in Germany 8 November 1976; received in UK for publication 25 November 1976)

Acyclische und cyclische Ketone reagieren mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid zu Vinyltriflaten.²⁾ Wir haben gefunden, daß diese Reaktion bei bicyclischen Ketonen nicht immer zum Ziele führt, da Gerüstumlagerungen eintreten können³⁾.

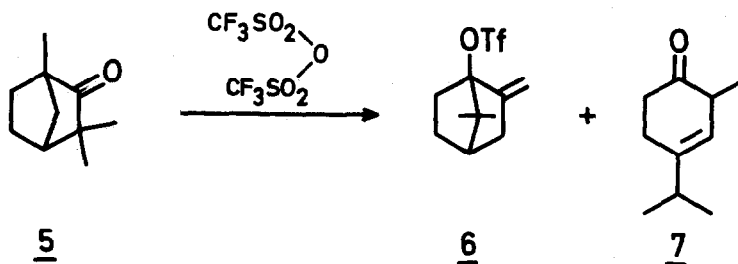
Aus Campher (1) entsteht mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid sowohl in Methylenchlorid in Gegenwart von Natriumcarbonat als auch ohne Lösungsmittel ein Gemisch von Camphen-1-yl-triflat (2), Carvenon (3) und Carvacryl-triflat (4) im Verhältnis 1 : 8 : 2, bzw. im Verhältnis 2 : 1 : 2. Die Produkte wurden säulenchromatographisch an Kieselgel getrennt (Elutionsmittel: Petroläther/Essigester 9 : 1) und aufgrund ihrer NMR- und IR-Spektren identifiziert: (2) NMR (CCl₄): $\tau = 8.85$ (s, 2H, -CH₃), 5.28 (d, 2H, C = CH₂); MS: 284 [M]⁺; IR: 1635, 875 (C=C), 1410, 1210, 1140 (-OSO₂CF₃) cm⁻¹. (3) NMR (CCl₄): $\tau = 8.97$ (d, J = 7 Hz, 6 H, CH₃-CH-CH₃), 8.85 (d, J = 7 Hz, 3H, CH-CH₃), 4.28 (m, 1H, C = CH); MS: 152 [M]⁺; IR⁴⁾: 1675 (C=O), 1630 (C=C) cm⁻¹. (4) NMR (CCl₄): $\tau = 8.75$ (d, J = 7 Hz, 6 H, CH₃-CH-CH₃), 7.69 (s, 3 H, arom. CH₃), 7.10 (sept., J = 7 Hz, 1 H, CH₃-CH-CH₃), 2.90 (m, 3 H, arom. Protonen); MS: 282 [M]⁺; IR: 1635, 1578, 1515 cm⁻¹, 1410, 1210, 1140 cm⁻¹ (OSO₂CF₃).



Analog reagiert Fenchon (5) unter diesen Bedingungen zu einem Gemisch von α -Fenchen-1-yl-triflat (6) und 2-Methyl-4-isopropyl-cyclohex-3-en-1-on (7) im Verhältnis 8 : 1 neben anderen Produkten, die nicht identifiziert wurden.

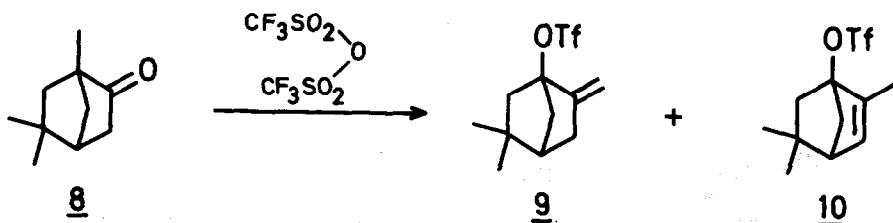
(6) und (7) wurden mittels präparativer Gaschromatographie getrennt.

(6) NMR (CCl_4): $\tau = 9.02$ (s, 3 H, $-\text{CH}_3$), 8.90 (s, 3 H, $-\text{CH}_3$), 5.10 (t, $J = 2$ Hz, 1 H), 4.83 (t, $J = 2$ Hz, 1 H) ($\text{C}=\text{CH}_2$); MS: 284 $[\text{M}]^+$; IR: 1670, 875 ($\text{C}=\text{C}$), 1410, 1210, 1140 (OSO_2CF_3) cm^{-1} . (7): NMR (CCl_4): $\tau = 8.98$ (d, $J = 6$ Hz, 9 H, $\text{CH}-\text{CH}_3$ und $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$), 4.30 (m, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$); MS: 152 $[\text{M}]^+$; IR: 1750 ($\text{C}=\text{O}$), 1645 ($\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} .



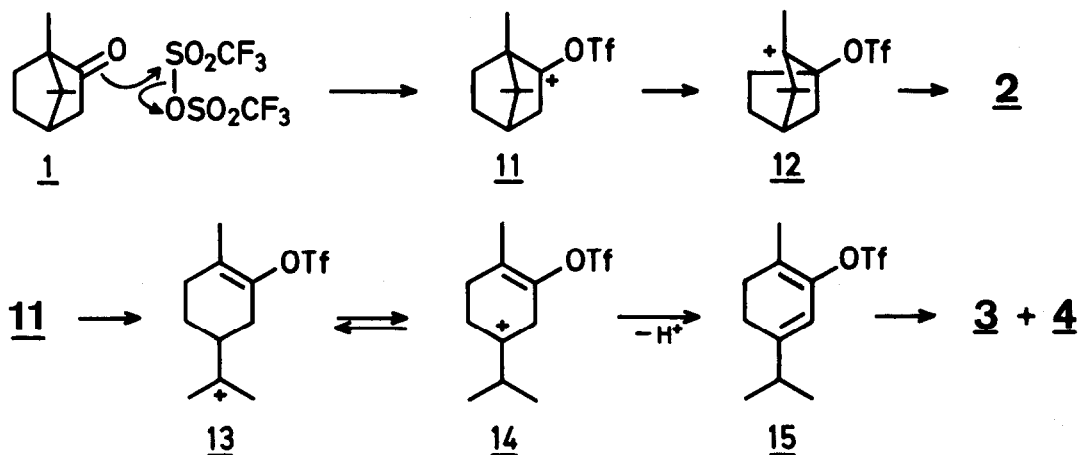
Isopenchon (8) lieferte ebenfalls zwei Umlagerungsprodukte, die durch präparative Gaschromatographie getrennt werden konnten: β -Fenchon-1-yl-triflat (9):

NMR (CCl_4): $\tau = 8.98$ (s, 3 H, $-\text{CH}_3$), 8.83 (s, 3 H, CH_3), 5.08 (t, $J = 2$ Hz, 1 H), 4.82 (t, $J = 2$ Hz, 1 H) ($\text{C}=\text{CH}_2$); MS: 284 $[\text{M}]^+$; IR: 1670, 890 ($\text{C}=\text{C}$), 1410, 1210, 1140 (OSO_2CF_3) cm^{-1} . γ -Fenchon-1-yl-triflat (10): NMR (CCl_4): $\tau = 9.13$ (s, 3 H, $-\text{CH}_3$); 871 (s, 3 H, $-\text{CH}_3$); 8.19 (m, 3 H, $\text{C}=\text{CH}_2$); 4.16 (m, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$); MS: 284 $[\text{M}]^+$; IR: 1650, 820, 790 ($\text{C}=\text{C}$); 1410, 1210, 1140 (OSO_2CF_3) cm^{-1} .

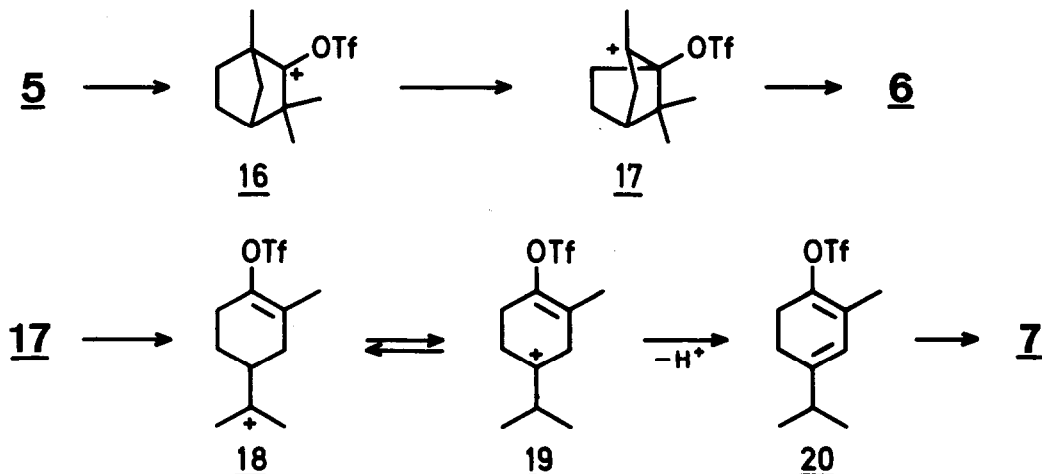


Mit Trifluormethansulfonsäure reagieren die Ketone nicht. Eine säurekatalysierte Umlagerung als Folge einer Protonierung des Carbonylsauerstoffs, wie sie bei der Behandlung von Campher mit konzentrierter Schwefelsäure beobachtet wird⁵⁾, ist daher bei der Umsetzung von (1), (5) und (8) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid auszuschließen. Die Umlagerung von Fenchon zeigt darüberhinaus, daß die Reaktion auch nicht über die Enolstufe ver-

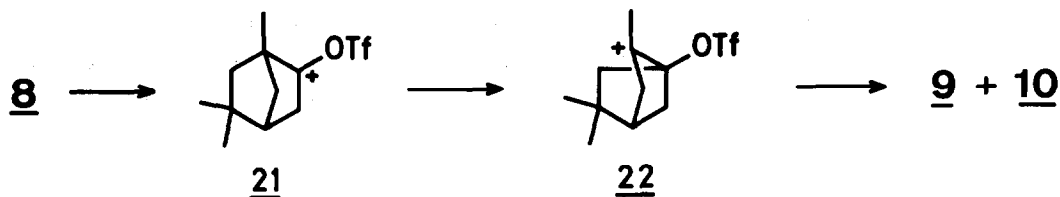
läuft. Es ist daher anzunehmen, daß die Produkte über Trifluormethansulfonyloxycarbeniumionen gebildet werden, die unmittelbar aus den Ketonen durch elektrophilen Angriff des Sulfonsäureanhydrids auf die Carbonylgruppe entstehen. Campher (1) reagiert dabei zur Zwischenstufe (11), die sich auf zwei Wegen stabilisieren kann: Wagner-Meerwein-Umlagerung führt zum tertiären Kation (12), dessen Deprotonierung Camphen-1-yl-triflat (2) ergibt. Die Bildung von (3) und (4) ist über eine Fragmentierung von (11) mit anschließender Hydridverschiebung und Deprotonierung zu erklären, wobei die Zwischenstufen (13), (14) und (15) durchlaufen werden.



Auf analoge Weise entsteht das α -Fenchon-1-yl-triflat (6) aus (5) über die Kationen (16) und (17). Hier tritt die Fragmentierung allerdings erst nach der Umlagerung ein, da nur so das relativ stabile tertiäre Kation (18) gebildet werden kann. Hydridverschiebung und Deprotonierung ergibt dann das Keton (7) über die Zwischenstufen (19) und (20).



Bei der Reaktion von (8) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid bleibt demgegenüber die Fragmentierung zu monocyclischen Verbindungen aus, da hierbei sowohl (21) als auch (22) in primäre Kationen übergehen müßten. Daher bilden sich aus (8) nur die beiden umgelagerten Triflate (9) und (10).



Umlagerungen dieser Art sind auch bei Norcampher^{1,3)} sowie bei Bicyclo[2.2.2]- und Bicyclo[3.2.1]octan-2-on-Derivaten gefunden worden^{1,6}. Dagegen konnten wir Nametkin'sche Umlagerungen³⁾ unter den von uns angewandten Bedingungen nicht beobachten.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur:

- 1) G. Zartner, Dissertation, Universität Tübingen 1975.
- 2) T. E. Dueber, P. J. Stang, W. D. Pfeiffer, R. H. Summerville, M. A. Imhoff, P. v. R. Schleyer, C. E. Harding und M. Hanack, Angew. Chem. 82, 517 (1970).
- 3) Über entsprechende Versuche berichten: H. Bentz, L. R. Subramanian, M. Hanack, A. G. Martinez, M. G. Marin und R. Perez-Ossorio, Tetrahedron Lett. 1976, 0000.
- 4) Herrn Dr. A. F. Thomas, Firmenich, Genf, danken wir für ein Vergleichsspektrum.
- 5) D. S. Noyce, J. Amer. Chem. Soc. 72, 924 (1950); R. P. Lutz und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 84, 3715 (1962); C. J. Collins und C. K. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 95, 4766 (1973); O. R. Rodig und R. J. Sysko, J. Amer. Chem. Soc. 94, 6475 (1972).
- 6) W. Kraus und C. Chassin, unveröffentlichte Versuche. Vorträge auf dem 2nd Internat. Symposium "Synthesis in Organic Chemistry", Cambridge 1971, Abstracts of papers, S. 19, und dem 20th Southwest Regional Meeting of the ACS, Baton Rouge 1972, Abstracts of papers, S. 72.