

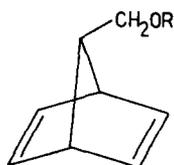
SYNTHESE UND ACETOLYSE DES 4-BROMBENZOLSULFONSAURE -
(7-NORBORNADIENYL)METHYL-ESTERS

Erwin von Angerer

Fachbereich Chemie und Pharmazie der Universität, D 8400 Regensburg

(Received in Germany 30 June 1977; received in UK for publication 23 July 1977)

Die Solvolyse von Arylsulfonsäureestern des 7-Hydroxymethylnorbornens wurde bereits eingehend hinsichtlich des anchimeren Effekts der Doppelbindung auf Bildung und Reaktivität des primären Carbeniumions in α -Stellung zum C-7-Atom untersucht¹; das entsprechende zweifach ungesättigte System 1 und seine Reaktionen waren dagegen bisher unbekannt.

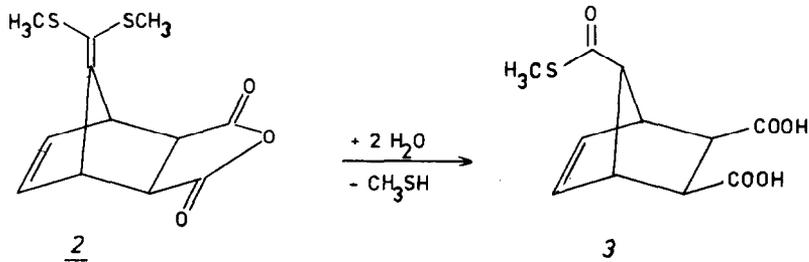


1a R = H

1b R = SO₂C₆H₄Br

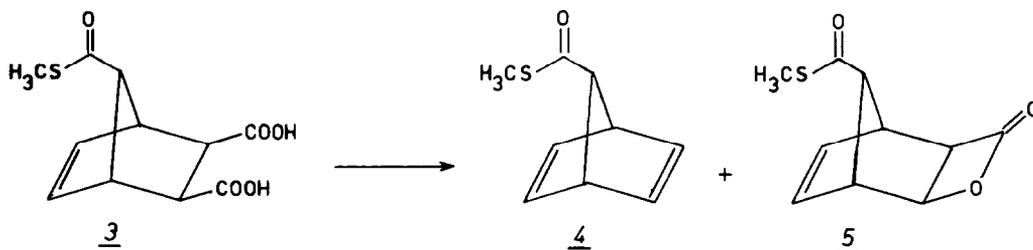
1c R = COCH₃

Zur Synthese dieser Verbindungen wurde ein Weg gewählt, der auch den Aufbau anderer Norbornadiene mit funktionellen Gruppen am C-7 gestattet. Ausgangspunkt war das 7-(Bismethylmercapto)methylnorbornen-exo-2,3-dicarbonsäureanhydrid 2², dessen Hydrolyse exo-2,3-Dicarboxynorbornen-7-carbonsäuremethylthioester 3 (Fp. 188-9⁰) liefert. Die ausschließliche Bildung von 3 legt eine intramolekulare Protonenübertragung von einer der Carboxylgruppen auf das C-7-Atom im Verlauf der Hydrolyse nahe.



Zur Einführung der zweiten Doppelbindung erwies sich die anodische Oxidation von 3 als geeignetste Methode. Löst man 12 mMol 3 in 120 ccm Pyridin und 15 ccm Wasser und elektrolysiert nach Zugabe von 2,30 g Triäthylamin an einer Platin-netzanode bei 160 V (anfangs 0,7 A bei 20°), so erhält man nach neun Stunden Dauer in 46 % Ausbeute 4 (Kp.₁₂ 118-120°, n_D²⁰ 1,5377). Die spektroskopischen Daten (IR: C=O-Schwingung bei 1680 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): Signale bei τ = 7,83 (s, 3H), 6,80 (t, J=1,1 Hz, 1H), 6,07 (d von t, J=1,5 und 2 Hz, 2H), 3,38 (t, J=2 Hz, 2H) und 3,27 (t, J=2 Hz, 2 H) sichern die Struktur des 7-Norbornadiencarbonsäure-methylthioesters 4, der sich durch Verseifung in die Carbonsäure vom Fp. 85-6° (87°³) überführen läßt.

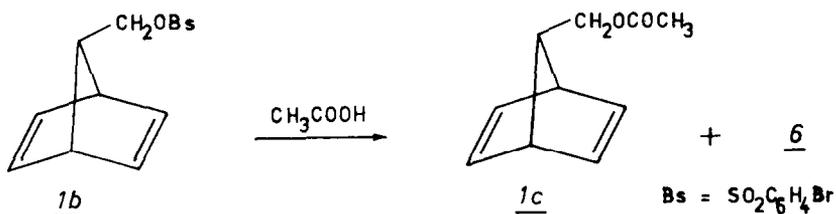
Verwendet man als Solvens ein Gemisch von Acetonitril, Pyridin und Wasser (10:1:1), so isoliert man neben 4 (39 %) noch ein weiteres Produkt 5 (5 %, Fp. 110°). Das IR-Spektrum mit Carbonylbanden bei 1810 und 1675 cm⁻¹ und das NMR-Spektrum, das ein Norbornensystem mit zwei verschiedenen exständigen Substituenten zeigt, weisen 5 als β-Lacton aus, was auch durch seine Reaktionen bestätigt wird. Unseres Wissens liegt hier das erste Beispiel einer intramolekularen Abfangreaktion des vielfach postulierten Carbeniumions⁴ bei der Kolbe-Elektrolyse einer 1,2-Dicarbonsäure vor, die zu einem Lacton führt⁵:



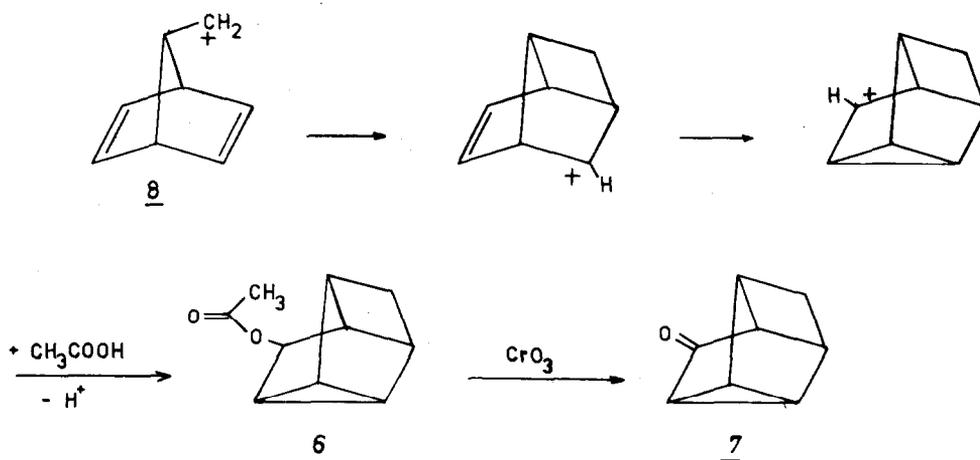
Reduktion des Thioesters 4 mit LiAlH₄ in Äther liefert 7-Hydroxymethylnorbornadien 1a, aus dem bei der Umsetzung mit 4-Brombenzolsulfonsäurechlorid in Pyridin der Ester 1b (Fp. 64-5°) in guter Ausbeute erhalten wird.

Erhitzt man 1b in Gegenwart einer äquimolaren Menge an Natriumacetat in Eisessig (c = 0,033 m) 48 Stunden auf 118°, so isoliert man ein Gemisch zweier flüchtiger Produkte 1c und 5 (38 %, Kp.₁₂ 100-105°). Gaschromatographische Verfolgung der Acetolyse und Untersuchung des Reaktionsgemisches zeigen, daß neben diesen beiden Produkten, die im Verhältnis 53 : 47⁶ gebildet werden, keine weiteren flüchtigen Verbindungen entstanden sind: 1c erwies sich als

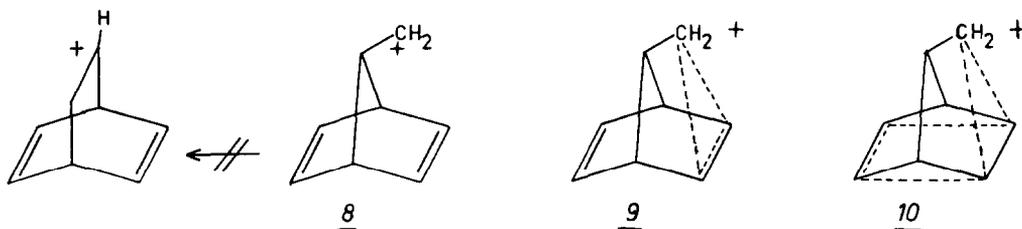
identisch mit dem Acylierungsprodukt von 1a, wie sich durch Vergleich der R_f -Werte und der Spektren zeigen läßt.



Die Struktur von 6 ließ sich durch NMR-Spektroskopie, chemische Umwandlungen und einen plausiblen Reaktionsmechanismus aufklären. Das NMR-Spektrum von 6, das ein Isomeres von 1c darstellt, weist keine Vinylprotonen auf, zeigt aber, daß der Acetatrest an einem sekundären Kohlenstoffatom sitzt. Daraus ergibt sich ein Weg zur Trennung von 1c und 6: Das Gemisch wird nach seiner Verseifung mit Chromschwefelsäure in Aceton behandelt, wobei 1c zur Carbonsäure oxidiert wird und sich abtrennen läßt. Das aus 6 resultierende Keton 7 (Fp. des 2,4-Dinitrophenylhydrazons $208-9^\circ$) weist im NMR-Spektrum mehrere Multipletts zwischen $\tau = 7,0$ und $8,4$ auf, deren Struktur das Vorhandensein einer Spiegelebene im Molekül deutlich macht. Vergleicht man die NMR-Daten von 6 und 7 mit den Literaturangaben für verschiedene C_8 -Tetracyclen ⁷, so läßt sich für 7 die Struktur eines Tetracyclo[3.3.0.0^{2,7}.0^{4,6}]octanons-3 herleiten, dessen Bildung durch Umlagerung des primären Carbeniumions 8 erklärt werden kann.



Offensichtlich schlägt das bei der Acetolyse von 1b entstehende 8 einen anderen Reaktionsweg ein als das Carbeniumion, das bei der Solvolyse des entsprechenden Norbornenbrosylats gebildet wird ¹. Während dort neben dem nicht umgelagerten Hauptprodukt nur Verbindungen isoliert werden, die sich vom [2.2.2]Bicyclooctan-system ableiten, finden wir als einziges Umlagerungsprodukt 6, dessen Bildung Bly und Bly ¹ beim Auftreten eines delokalisierten Carbeniumions erwarteten. Dieses unterschiedliche Verhalten läßt sich nur durch eine Mitwirkung der zweiten Doppelbindung beim Abfangen des Homoallylkations 9 oder bei der Delokalisierung der positiven Ladung im nichtklassischen Sinne (10) erklären. Für diese Annahme sprechen auch die Ergebnisse der Solvolyse des β -(7-Norbornadienyl)äthyl-brosylats ⁸.



LITERATURVERZEICHNIS

- 1 R.K. Bly und R.S. Bly, J.Org.Chem. 31, 1577 (1966);
- 2 P. Yates und J.P. Lokensgard, Synth.Comm. 5, 37 (1975);
- 3 G.W. Klumpp und F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1966, 865;
- 4 M.M. Baizer, "Organic Electrochemistry" Dekker, New York, 1973, S.477;
- 5 Zur Bildung eines δ -Lactons siehe R.F. Garwood, Naser-ud-Din, B.C.L. Weedon J.C.S. Perkin I, 1975, 2471;
- 6 Das Produktverhältnis läßt sich durch größere Mengen Natriumacetat zu Gunsten von 1c verschieben.
- 7 P.K. Freeman, T.D. Ziebarth und V.N.M. Rao, J.Org.Chem. 38, 3823 (1973);
- 8 R.S. Bly, R.K. Bly, G.B. Konizer und S.P. Jindal, J.Amer.Chem.Soc. 98, 2953 (1976).