

SIEGFRIED BECKMANN und ROLF MEZGER

ZUR KENNTNIS DER *endo-exo*-ISOMERIE BEI ALICYCLISCHEN
ALKOHOLEN VOM BORNEOL-TYPUS, II¹⁾

Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Stuttgart-Hohenheim

(Eingegangen am 13. April 1957)

Aus den kryoskopisch ermittelten Molekulargewichtserhöhungen *endo-exo*-isomerer Alkohole der Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Reihe werden Rückschlüsse auf den Assoziationsgrad, die sterische Behinderung der Hydroxygruppe und die Konfiguration der Alkohole gezogen. Die strukturellen und sterischen Voraussetzungen, unter denen Konfigurationsbestimmungen auf kryoskopischem Wege möglich sind, werden erörtert.

Bei *endo-exo*-isomeren Alkoholen der Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Reihe erhält man auf kryoskopischem Wege bei genügend hohen Konzentrationen mehr oder weniger erhöhte Molekulargewichte, aus denen man Rückschlüsse auf die Assoziation, die sterische Behinderung der Hydroxygruppe und — bei Vorhandensein geeigneter Substituenten und unter Berücksichtigung der strukturellen Besonderheiten des Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Ringsystems — auf die Konfiguration der Alkohole ziehen kann. Derartige Versuche wurden seinerzeit mit den damals bekannten Bicyclo-[1.2.2]-heptanolen durchgeführt¹⁾. Um über den Einfluß einzelner Substituenten (Methylgruppen) in bestimmter Lage zur funktionellen Gruppe Aufschluß zu erhalten, haben wir nun eine Anzahl mittlerweile neu dargestellter Methyl-norborneole untersucht. Im nachstehenden Formelschema sind die untersuchten Alkohole und die für diese ermittelten prozentualen Molekulargewichtserhöhungen (ME) bei derselben molaren Konzentration zusammengestellt²⁾. Je höher diese sind, desto stärker die Assoziation und desto geringer die sterische Behinderung der Hydroxygruppen.

Es wurde schon früher¹⁾ festgestellt, daß eine Methylgruppe in 1-Stellung nach der Brücke (C-7) abgelenkt sein muß und daher eine 2-Hydroxygruppe in *exo*-Stellung stärker sterisch behindert als eine solche in *endo*-Stellung. Ia, das durch Reduktion von 1-Methyl-norcampher mit Lithiumaluminiumhydrid³⁾ erhalten wird und daher die *endo*-Form ist, weist einen höheren Assoziationsgrad auf und ist sterisch weniger behindert als Ib, das durch WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung aus 2-Methyl-norborneol entsteht⁴⁾ und daher als *exo*-Form zu betrachten ist. Mit dieser konfigurativen Zuordnung stimmt auch das Verhalten der beiden Alkohole gegenüber Salpetersäure

¹⁾ 1. Mitteil.: G. KOMPPA und S. BECKMANN, Liebigs Ann. Chem. **522**, 137 [1936].

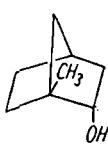
²⁾ Die graphische Darstellung der einzelnen im Versuchsteil wiedergegebenen Meßreihen s. R. MEZGER, Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart 1956.

³⁾ S. BECKMANN und R. MEZGER, Chem. Ber. **89**, 2738 [1956].

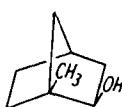
⁴⁾ S. BECKMANN, R. SCHABER und R. BAMBERGER, Chem. Ber. **87**, 997 [1954].

überein: Ia wird wie andere *endo*-Alkohole zum Keton oxydiert, während Ib als *exo*-Alkohol nur verestert wird⁵⁾.

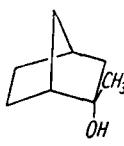
Die Konfiguration von IIa und IIb ist von N. J. TOIVONEN⁶⁾ in eindeutiger Weise bestimmt worden. Wie vorauszusehen, ist die abschirmende Wirkung der Methylgruppe auf die Hydroxygruppe am gleichen Kohlenstoffatom ziemlich stark und bei beiden Stereoisomeren von gleicher Größenordnung. Rückschlüsse auf die Konfiguration lassen sich in diesem Falle nicht ziehen.



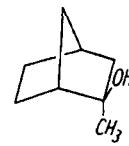
Ia



Ib



IIa



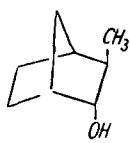
IIb

Ia. 1-Methyl-norborneol-(*endo*) (β -1-Methyl-norborneol) (ME = 43 %)

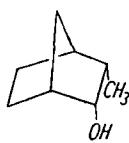
Ib. 1-Methyl-norborneol-(*exo*) (α -1-Methyl-norborneol, Iso-1-methyl-norborneol) (ME = 32 %)

IIa. *exo*-2-Methyl-norborneol-(*endo*) (ME = 31 %)

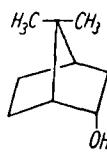
IIb. *endo*-2-Methyl-norborneol-(*exo*) (ME = 34 %)



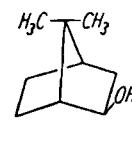
IIIa



IIIb



IVa



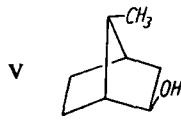
IVb

IIIa. *exo*-3-Methyl-norborneol-(*endo*) (Apocamphenitol) (ME = 59 %)

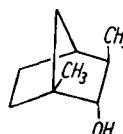
IIIb. *endo*-3-Methyl-norborneol-(*endo*) (ME = 25 %)

IVa. 7,7-Dimethyl-norborneol-(*endo*) (Apoborneol) (ME = 54 %¹⁾)

IVb. 7,7-Dimethyl-norborneol-(*exo*) (Iso-apoborneol) (ME = 37 %)



V



VI

V. *cis*-7-Methyl-norborneol-(*exo*) (Iso-aposantanol) (ME = 41 %)

VI. 1,3-(*exo*)-Dimethyl-norborneol-(*endo*) (ME = 40 %)

ME = prozentuale Molekulargewichtserhöhung bei der Konzentration 0.06 Mol Substanz / 100 g Lösungsmittel.

⁵⁾ H. TOIVONEN, Suomen Kemistilehti B 26, 75 [1953].

⁶⁾ XIV. Internat. Kongreß für reine und angewandte Chemie, Zürich 1955, Referatenband S. 45; vgl. auch N. J. TOIVONEN, E. SILTANEN und K. OJALA, Ann. Acad. Sci. fennicae, Ser. A II, No. 64 [1955].

Die kryoskopische Untersuchung der zwei stereoisomeren 3-Methyl-norborneole (von insgesamt 4 möglichen) bestätigte die auf anderem Wege⁷⁾ getroffene konfigurative Zuordnung: IIIa, bei dem sich die Substituenten sterisch nicht behindern, zeigt eine sehr starke Assoziation, der sterisch stark behinderte *cis*-Alkohol IIIb eine wesentlich schwächere.

Von den beiden stereoisomeren 7,7-Dimethyl-norborneolen ist IVa schon früher¹⁾ kryoskopisch untersucht worden; es ist sehr stark assoziiert. Für IVb^{3,8)} wurde eine wesentlich schwächere Assoziation und stärkere Abschirmung der OH-Gruppe gefunden. IVa hat demnach die *endo*-, IVb die *exo*-Konfiguration.

Bei V ist auf Grund seiner Entstehung durch WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung⁹⁾ *exo*-Stellung der Hydroxygruppe anzunehmen. Von den vier möglichen Stereoisomeren ist nur bei demjenigen mit der 7-Methylgruppe in *cis*- und der Hydroxygruppe in *exo*-Stellung eine beträchtliche Abschirmung der letzteren von derselben Größenordnung wie bei IVb zu erwarten. Da das bei V der Fall ist, kommt ihm die *cis-exo*-Konfiguration zu.

Bei VI, das durch Reduktion von 1,3-Dimethyl-norcampher (Fenchosantenon)¹⁰⁾ mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten wurde¹¹⁾, sind — je nach der Stellung der 3-Methyl- und der 2-Hydroxygruppe zueinander — vier Stereoisomere möglich, von denen bei je zweien die Substituenten in *cis*- bzw. in *trans*-Stellung zueinander stehen. Bei den *cis*-Alkoholen wäre eine sehr starke Abschirmung der Hydroxygruppe, etwa von derselben Größenordnung wie beim Fenchol¹¹⁾ zu erwarten; bei den *trans*-Alkoholen sollte sich nur die abschirmende Wirkung der 1-Methylgruppe geltend machen. Das kryoskopische Verhalten von VI entspricht dem von Ia. Danach wäre ihm die *trans*-Konfiguration zuzusprechen.

Die vorliegenden und die früher veröffentlichten^{1,12)} Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: in methylsubstituierten Norborneolen ist die sterische Behinderung der Hydroxygruppe in 2-Stellung durch eine Methylgruppe in 3-*cis*- und in 2-Stellung am stärksten und von etwa gleicher Größenordnung; fast gleich stark wird eine *exo*-, deutlich schwächer eine *endo*-2-Hydroxygruppe durch eine 1-Methylgruppe behindert. Die Abschirmung einer *exo*-2-Hydroxygruppe durch eine 7-*cis*-Methylgruppe ist kaum oder nur wenig schwächer als durch eine 1-Methylgruppe. Praktisch wirkungslos sind 3- oder 7-Methylgruppen in *trans*-Stellung zur 2-Hydroxygruppe, desgleichen 4- oder 5-Methylgruppen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

⁷⁾ S. BECKMANN und R. MEZGER, Chem. Ber. **90**, 1559 [1957], vorstehend.

⁸⁾ S. BECKMANN und R. BAMBERGER, Liebigs Ann. Chem. **574**, 65 [1951].

⁹⁾ G. KOMPPA und S. BECKMANN, Liebigs Ann. Chem. **523**, 68 [1936].

¹⁰⁾ L. RUZICKA, Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 1362 [1917].

¹¹⁾ S. BECKMANN und G. EDER, unveröffentlicht.

¹²⁾ S. BECKMANN und A. DÜRKOP, Liebigs Ann. Chem. **594**, 209 [1955].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Kryoskopische Messungen

Die kryoskopischen Messungen wurden in einem Beckmannschen Apparat ausgeführt.
Es bedeuten:

Δ ermittelte Depression	x Konz. in Mol ⁻² Substanz/100 g Benzol
M gefundenes Molekulargewicht	y prozentuale Molekulargewichtserhöhung

Das Lösungsmittel ist in allen Fällen Benzol.

I-Methyl-norborneol-(endo) (Ia), Schmp. 103°, Mol.-Gew. 126.2

g Lösungsmittel	g Substanz	x	Δ	M	y
13.556	0.1942	1.13	0.539	130.2	3.2
	0.4247	2.48	1.064	144.3	14.3
	0.6778	3.96	1.538	159.3	26.2
	0.9061	5.30	1.897	172.7	36.8
	1.2151	7.10	2.310	190.1	50.6
15.107	0.2746	1.44	0.665	133.9	6.1
	0.5330	2.80	1.166	148.3	17.5
	0.6940	3.64	1.472	157.7	25.0
	0.9488	4.98	1.798	171.2	35.6
	1.3364	7.01	2.280	190.1	50.6

I-Methyl-norborneol-(exo) (Ib), Schmp. 76°, Mol.-Gew. 126.2

g Lösungsmittel	g Substanz	x	Δ	M	y
14.503	0.2709	1.48	0.731	128.1	1.5
	0.4905	2.68	1.205	137.5	9.0
	0.8721	4.76	1.884	156.4	23.9
	1.0848	5.93	2.200	166.6	32.0
	1.4618	7.99	2.704	182.65	44.7
13.785	0.2271	1.305	0.634	127.3	0.9
	0.4530	2.60	1.159	138.9	10.1
	0.7015	4.03	1.646	151.5	20.0
	0.9465	5.44	2.059	163.4	29.5
	1.1874	6.83	2.417	174.6	38.4

exo-2-Methyl-norborneol-(endo) (IIa), Schmp. 34°, Mol.-Gew. 126.2

g Lösungsmittel	g Substanz	x	Δ	M	y
13.385	0.3517	2.08	0.985	130.7	3.65
	0.7194	4.26	1.729	152.3	20.8
	1.0420	6.17	2.255	169.2	34.15
	1.3856	8.21	2.764	183.5	45.5
	1.6929	10.03	3.163	196.0	55.4
13.176	0.3575	2.15	0.985	135.0	7.0
	0.6581	3.96	1.635	149.7	18.7
	0.9657	5.81	2.180	164.7	30.6
	1.2741	7.67	2.642	179.3	42.2
	1.5670	9.43	3.041	191.6	52.0

endo-2-Methyl-norborneol-(*exo*) (IIb), Schmp. 86°, Mol.-Gew. 126.2

g Lösungsmittel	g Substanz	x	Δ	M	y
12.120	0.3404	2.23	1.007	136.7	8.4
	0.6286	4.11	1.666	152.5	21.0
	0.8941	5.85	2.137	169.1	34.1
	1.1725	7.67	2.620	180.9	43.5
	1.4114	9.21	2.977	191.7	52.0
13.461	0.3074	1.81	0.828	135.1	7.2
	0.6110	3.60	1.476	150.7	19.5
	0.9219	5.43	2.037	164.8	30.7
	1.2298	7.24	2.507	178.4	41.5
	1.5150	8.916	2.891	190.8	51.3

exo-3-Methyl-norborneol-(*endo*) (IIIa), Schmp. 22°, Mol.-Gew. 126.2

g Lösungsmittel	g Substanz	x	Δ	M	y
14.698	0.2228	1.20	0.561	132.4	4.9
	0.4467	2.41	0.984	151.3	19.9
	0.6890	3.71	1.341	171.3	35.7
	0.9815	5.29	1.693	193.3	53.25
	1.2480	6.73	1.972	211.0	67.2
15.390	0.2699	1.39	0.639	134.5	6.6
	0.5145	2.65	1.066	153.7	21.8
	0.7672	3.95	1.413	172.9	37.0
	1.0071	5.185	1.684	190.4	50.9
	1.2586	6.63	1.943	211.0	67.2

endo-3-Methyl-norborneol-(*endo*) (IIIb), Schmp. 81°, Mol.-Gew. 126.2

g Lösungsmittel	g Substanz	x	Δ	M	y
13.471	0.3256	1.915	0.918	129.0	2.2
	0.4758	2.80	1.279	135.3	7.2
	0.7023	4.13	1.771	144.2	14.3
	0.8618	5.07	2.065	151.8	20.3
	1.1371	6.69	2.527	163.7	29.7
12.993	0.2381	1.45	0.727	123.5	-2.1
	0.4999	3.05	1.389	135.7	7.55
	0.7017	4.28	1.810	146.2	15.85
	0.8984	5.48	2.199	154.1	22.1
	1.2215	7.45	2.749	167.6	32.8

7.7-Dimethyl-norborneol-(exo) (Iso-apoborneol) (IV b), Schmp. 143°, Mol.-Gew. 140.2

g Lösungsmittel	g Substanz	x	Δ	M	y
15.463	0.2999	1.38	0.677	140.4	0.1
	0.5775	2.66	1.175	155.7	11.1
	0.8493	3.92	1.590	169.3	20.7
	1.1425	5.27	1.959	184.8	31.8
	1.2652	5.835	2.111	189.9	35.4
12.063	0.2243	1.33	0.648	140.6	0.3
	0.4518	2.67	1.180	155.5	10.9
	0.6663	3.94	1.597	169.6	20.91
	0.8867	5.24	1.941	185.6	32.3
	1.0912	6.45	2.245	197.4	40.8

cis-7-Methyl-norborneol-(exo) (Iso-aposantanol) (V), Schmp. 86°, Mol.-Gew. 126.2

g Lösungsmittel	g Substanz	x	Δ	M	y
13.428	0.2459	1.45	0.681	131.8	4.4
	0.4967	2.93	1.230	147.4	16.8
	0.7769	4.585	1.721	164.7	30.5
	1.0269	6.06	2.087	179.6	42.3
	1.2943	7.64	2.441	193.5	53.3
12.123	0.2391	1.56	0.756	127.8	1.3
	0.5069	3.31	1.367	149.9	18.8
	0.7627	4.985	1.820	169.4	34.2
	1.0272	6.71	2.256	184.0	45.8
	1.2751	8.33	2.604	197.9	56.8

1,3-(exo)-Dimethyl-norborneol-(endo) (VI), Schmp. 37°, Mol.-Gew. 140.2

g Lösungsmittel	g Substanz	x	Δ	M	y
10.568	0.1574	1.06	0.558	130.8	-6.7
	0.3275	2.21	1.036	146.6	4.53
	0.5061	3.415	1.456	161.2	14.94
	0.7788	5.255	1.947	185.5	32.2