

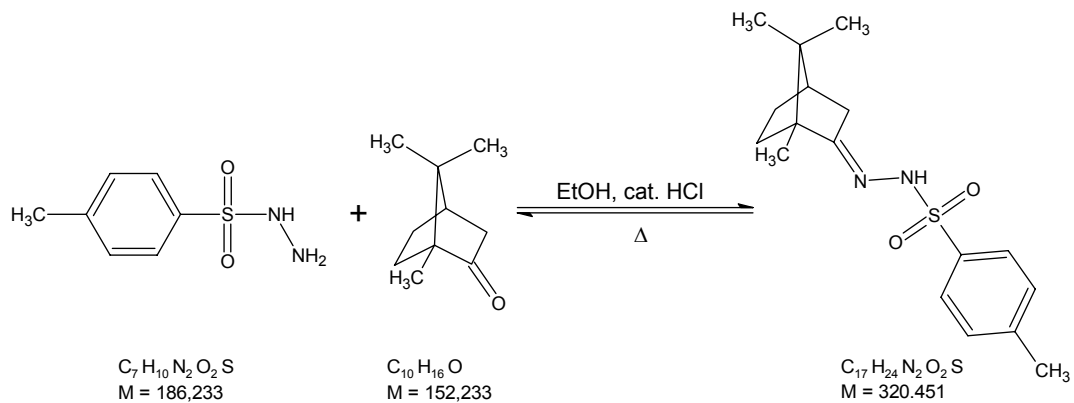
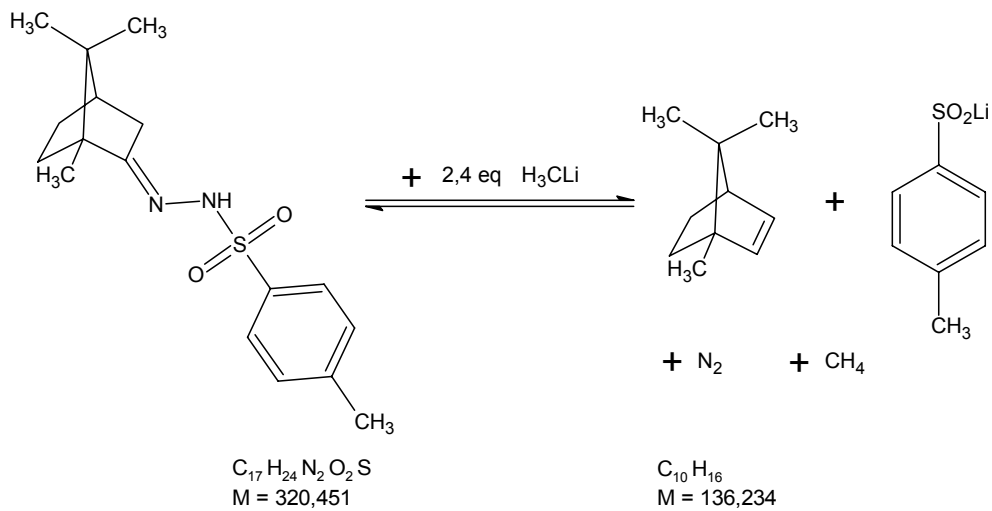
---

 1,7,7 – Trimethylbicyclo[2,2,1]hept2 – en (2 – Bornen, Bornylen)
 

---

Bezeichnungen und Synonyme:

- 1,7,7 – Trimethylbicyclo[2,2,1]hept2 – en
- 2 – Bornen
- Bornylen

Übersicht der einzelnen Stufen1. Stufe: **Camphertosylhydrazon**2. Stufe: **3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd**

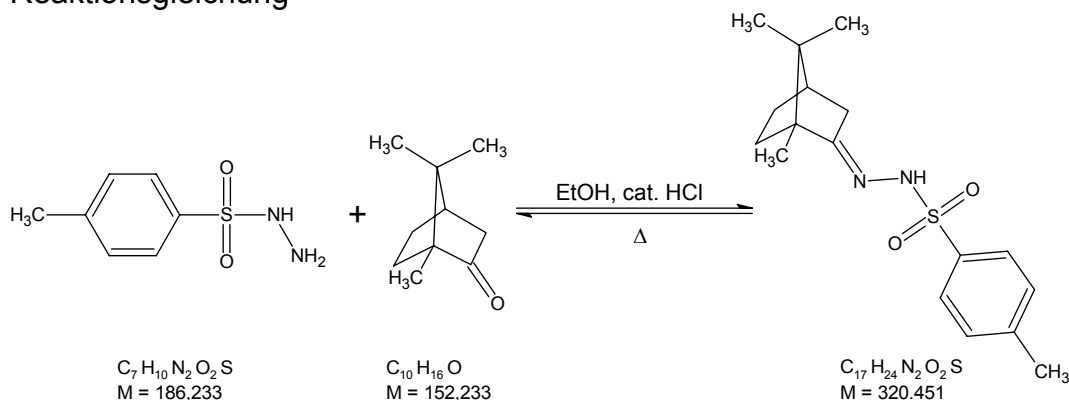
---

 1,7,7 – Trimethylbicyclo[2,2,1]hept2 – en (2 – Bornen, Bornylen)
 

---

1. Camphertosylhydrazon<sup>a</sup>

## 1. Reaktionsgleichung



Theoretische Ausbeute: 16,63 g

## 2. Ansatz

g	mmol	ml	Substanz	Bemerkungen, Daten
11	59,07		<i>p</i> -Toluolsulfonylhydrazid	M = <b>186,233</b> g / mol Smp.: 109 – 110 °C
7,9	51,90		Campher	M = <b>152,233</b> g / mol F, Xi; R 11–36/37/38; Smp.: 175–180°C
		80	Ethanol, 95%ig	M = 46,07 g/mol; $\rho^{20^\circ\text{C}} = 0,79 \text{ g/cm}^3$ ; Sdp.: 78,3°C; F; R 11; S 7–16; vergällt mit 1% Ethylmethylketon
		0,3	konz. Salzsäure	C; R 34–37; S 26–36/37/39– 45

## 3. Durchführung (Versuchsaufbau, Beobachtungen)

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 11,00 g (59,07 mmol) *p*-Toluolsulfonylhydrazid und 7,90 g Campher (51,90 mmol) in 80 ml 95%igem Ethanol vorgelegt. Nach einigem Rühren wurde zu dieser trüben Suspension mit einer 1 ml Spritze 0,3 ml konzentrierte Salzsäure zugefügt. Diese Mischung wurde für zwei Stunden unter Refluxieren erhitzt (bei 90°C Ölbadtemperatur). Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und für eine Woche zum Auskristallisieren im Kühlschrank belassen. Das abgesaugte Rohprodukt, auskristallisierte weißliche bis farblose Nadeln, wurde aus Ethanol umkristallisiert, abgesaugt und im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet.

## 4. Ergebnis (Analytik)

Es wurden 8,4 g Camphertosylhydrazon (50,51 % d. Th., Literatur<sup>a</sup>: 73%) erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 163,2 – 163,5 °C (Literatur<sup>a</sup>: 163 – 164 °C).

5. Reaktionsmechanismus<sup>b, c</sup>

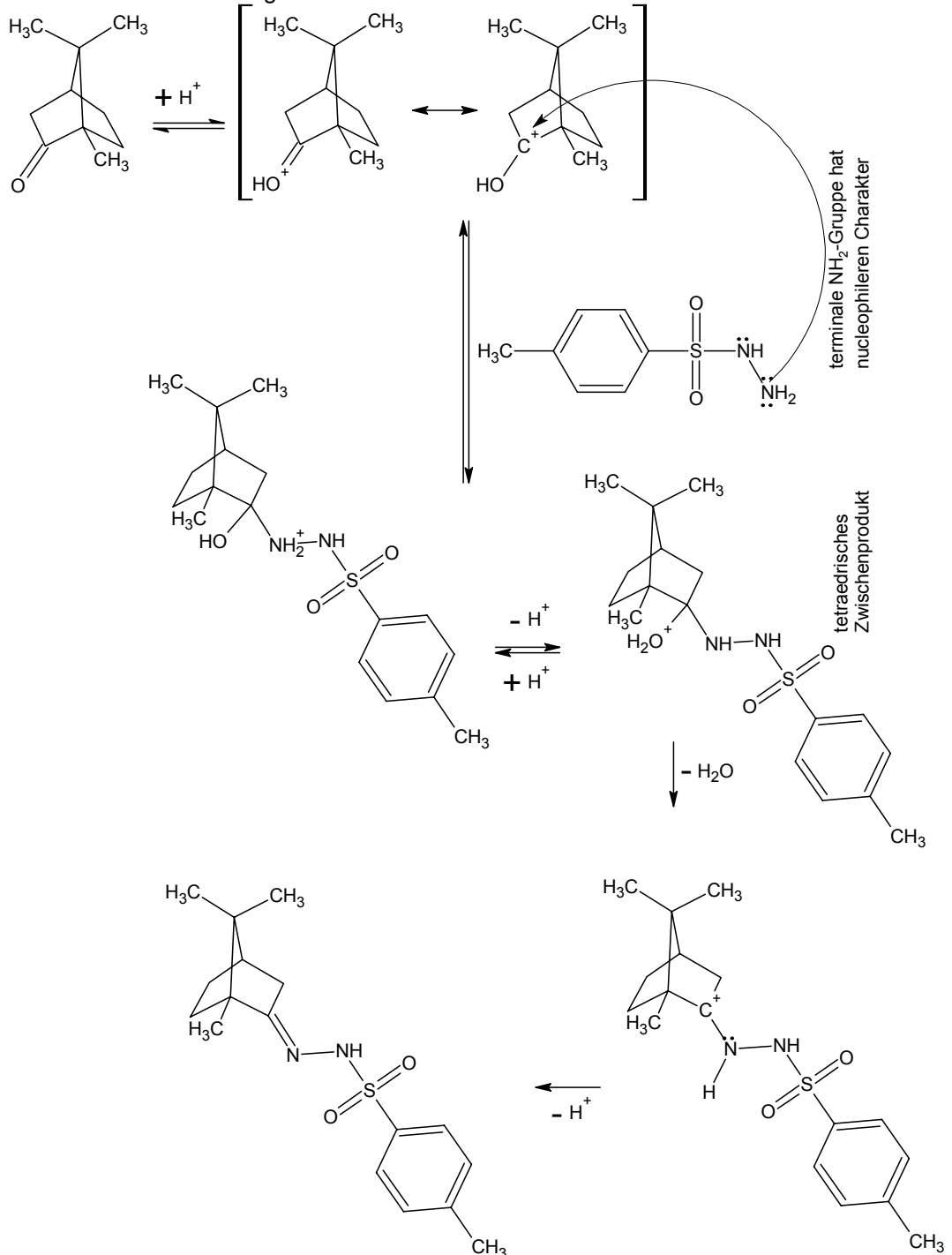
- Bildung eines Hydrazons aus einem Hydrazid und Keton
- Protonierung der Carbonylgruppe, dann nucleophiler Angriff durch Hydrazinderivat,

### 1,7,7 – Trimethylbicyclo[2,2,1]hept-2 – en (2 – Bornen, Bornylen)

- geringere Reaktivität der Carbonylgruppe, elektronenziehende Gruppen reduzieren positiven Partialladungscharakter am Carbonylkohlenstoff,
- durch Protonierung entsteht stabileres sekundäres Kation als mesomere Grenzstruktur

c) Triebkraft der Reaktion:

- Bildung eines stabilen Zwischenproduktes
- Eliminierung von Wasser ist irreversibel:



## 6. Literatur

- Organic Synthesis, Collective Volume VI, pp. 172, Weinheim 1986
- K. P. C. Volhardt, Organische Chemie, Weinheim 2000
- F. A. Carey / R. J. Sundberg, Organische Chemie, Weinheim 1995

## 7. Diskussion (weiterführende Informationen zum Präparat, zum Mechanismus)

-/-

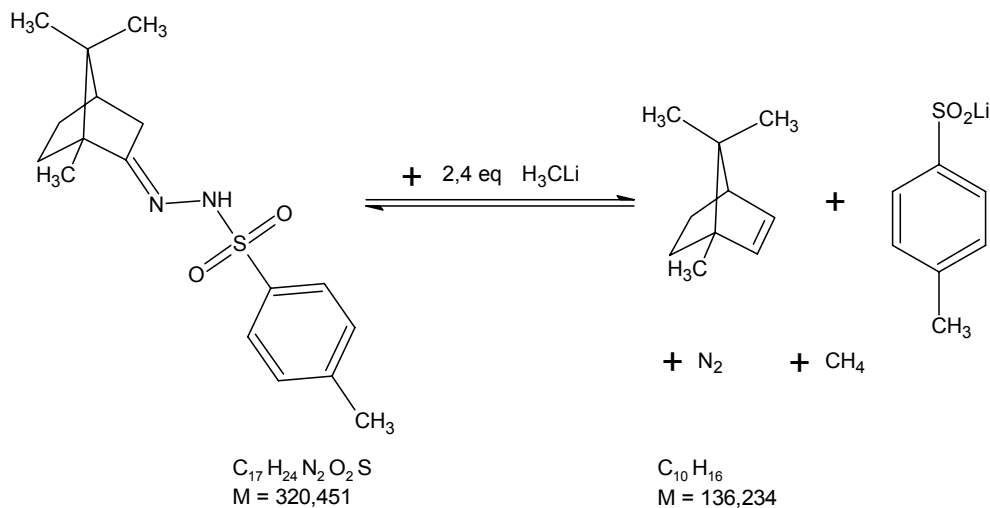
---

 1,7,7 – Trimethylbicyclo[2,2,1]hept2 – en (2 – Bornen, Bornylen)
 

---

2. 1,7,7 – Trimethylbicyclo[2,2,1]hept2 – en (2 – Bornen, Bornylen)<sup>a</sup>

## 1. Reaktionsgleichung



Theoretische Ausbeute: **1,77 g**

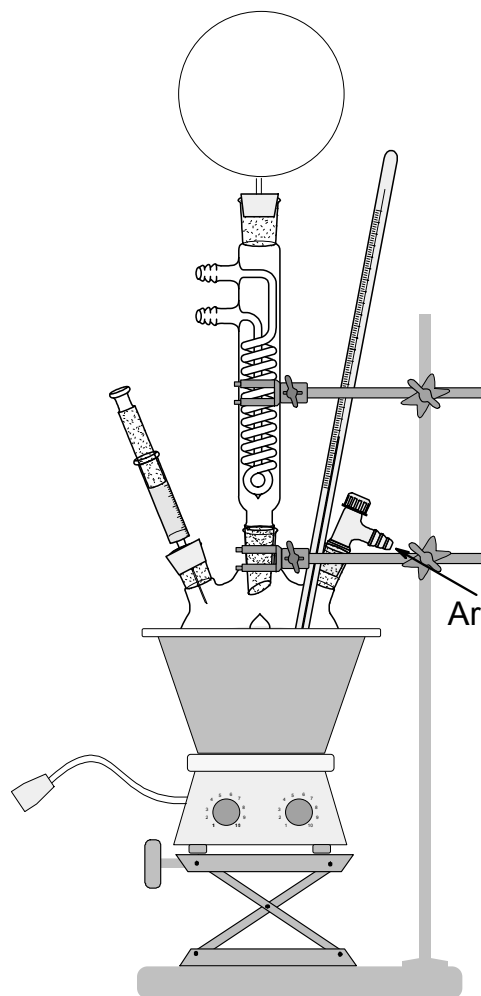
## 2. Ansatz

g	mmol	ml	Substanz	Bemerkungen, Daten
4,20	13,01		Camphertosylhydrazon	<b>M = 320,451 g / mol</b>
	32,00	20	Methylithium (1,6N)	F <sup>+</sup> , C; R 12–14/15–17–22–34–67; S 6.1–16–26–33–36/37/39–45 ρ = 0,7 g/cm <sup>3</sup> ; etherische Lösung zersetzt sich bei Wasseranwesenheit; daher trockene Atmosphäre (Argon) und bei 2–8°C zu lagern!
		110	Diethylether	F <sup>+</sup> , Xn; R12–19–22–66–67; S 9–16–29–33; Flammpunkt: –40°C; Zündtemp.: 170°C; Sdp.: 34,6 °C;
		150	Wasser	
			Natriumsulfat	
		600	Pentan	F+, Xn, N; R 12–51/53–65–66–67; S 9–16–29–33–61–62
160			Aluminiumoxid	S 22, Aktivitätsstufe 90, neutral

### 3. Durchführung (Versuchsaufbau, Beobachtungen)

In einem trockenen mit Rückflusskühler und zwei Septen versehenen 100 ml Dreihalskolben wurden 4,20 g Camphertosylhydrazon (13 mmol) in 60 ml über  $\text{LiAlH}_4$  getrocknetem Diethylether unter Argonatmosphäre vorgelegt und der Dreihalskolben in einem Kaltwasserbad mit Thermometer gegeben. Eine 20 ml Spritze wurde mit 10 ml trockenem Diethylether vorgespült und unter Argonschutzatmosphäre mit 20 ml Methylithium gefüllt, welches unter Rühren tropfenweise über eine Stunde zur Vorlage zugetropft wurde. Dabei wurde mit der Zugabe von Eis in das Wasserbad so gekühlt, dass die Temperatur  $25^\circ\text{C}$  nicht überstieg. Nach etwa der Hälfte der Zugabe des Methylithiums färbte sich das Reaktionsgemisch gelblich.

Es wurde eine Woche gerührt, eine dunkelrote Färbung (Hinweis auf *p*-Toluolsulfonat) war zu beobachten. Zunächst wurde ein wenig Wasser zugegeben, schließlich der Rest von 30 ml Wasser. Die organische Phase wurde abgetrennt und viermal mit je 30 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und über eine 15 cm Vigreuxkolonne mit Liebigkühler eingengt. 20 ml Pentan wurde zugefügt und wiederum eingengt. Dieser Vorgang wurde 2 mal mit je 15 ml Pentan wiederholt, um sicherzustellen, dass alles Diethylether abdestilliert wurde. Schließlich wurde auf etwa 5 ml eingengt und über 180 g Aluminiumoxid mit dem Eluens Pentan chromatographiert. Das erhaltene Rohprodukt (1,07 g) wurde in wenig Pentan aufgenommen und in einer Kugelrohrdestillationsanlage (nach Büchi) durch Resublimation bei  $160^\circ\text{C}$  (atmosphärisch) gereinigt (leider war kein Trockeneis vorhanden, so dass der Receiver mit einer Eis/ $\text{CaCl}_2$  (2/3, w/w) – Kältemischung gekühlt wurde: ca.  $-30^\circ\text{C}$ ).



### 4. Ergebnis (Analytik)

Es wurden 0,48g 2-Boren in weißlichen bis farblosen Kristallen erhalten (27,2 % d. Th., Literatur<sup>a</sup>: 63 – 65 %) mit einem Schmelzpunkt bei  $112,2 - 112,4^\circ\text{C}$  (Literatur<sup>a</sup>:  $110 - 111^\circ\text{C}$ ).

#### Auswertung $^{13}\text{C}$ -Spektrum

$\delta$ Experiment [ppm]	$\delta$ Literatur <sup>b</sup> [ppm]	Interpretation
139,4	139,8	CH – Gruppe i.d. Doppelbindung
133,9	134,3	CH – Gruppe i.d. Doppelbindung
56,3	56,6	Quartäres C-Atom
52,6	52,9	Quartäres C-Atom neben Doppelbindung
52,7	52,2	CH – Brückenatom
31,5	31,9	$\text{CH}_2$ -Gruppe im Norbornengerüst
24,5	24,8	$\text{CH}_2$ -Gruppe im Norbornengerüst
19,6	19,9	$\text{CH}_3$ -Gruppe am quart. C
19,5	19,7	$\text{CH}_3$ -Gruppe am quart. C
13,4	13,2	$\text{CH}_3$ -Gruppe am quart. C neben Doppelbindung

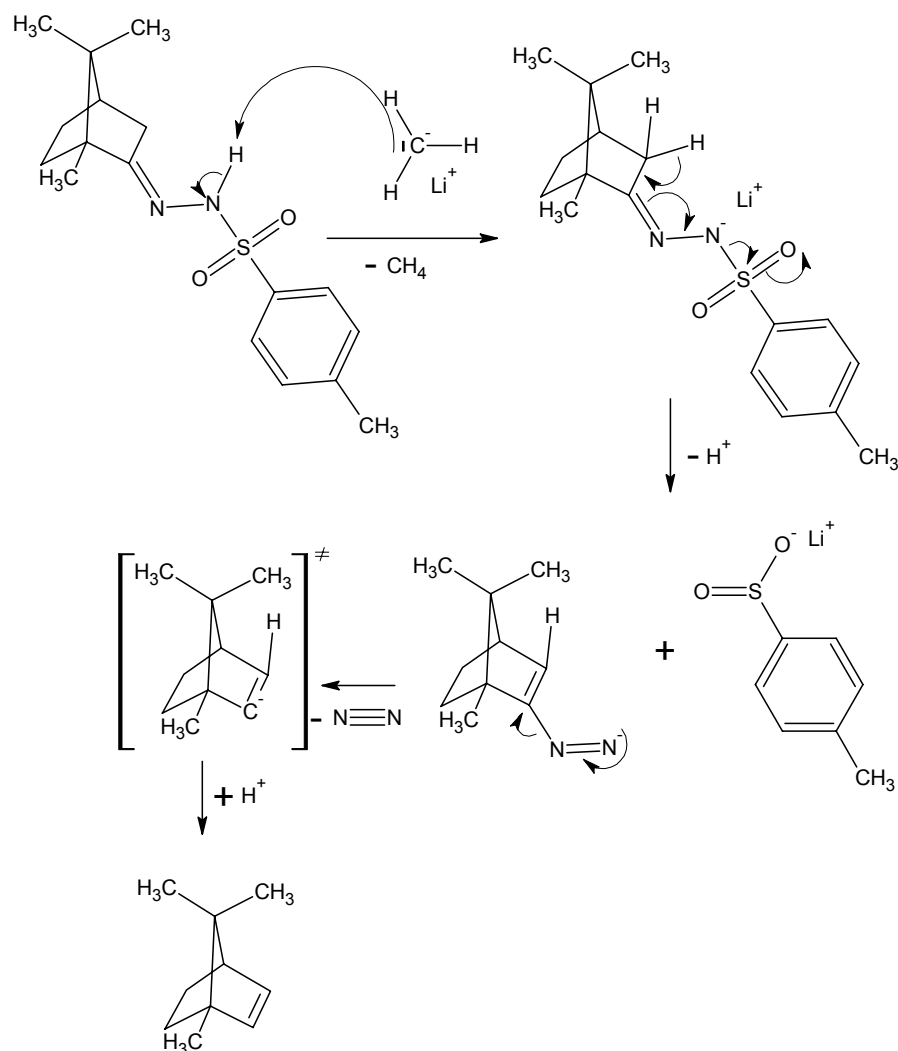
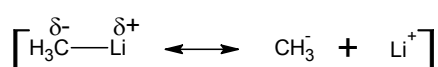
---

 1,7,7 – Trimethylbicyclo[2,2,1]hept-2 – en (2 – Bornen, Bornylen)
 

---

## 5. Reaktionsmechanismus

- Durch Methyllithium wird am Camphertosylhydrazon ein H abstrahiert. Denn die N – H Bindung ist schwächer als C – H Bindungen, sie steht in Resonanz zur benachbarten SO<sub>2</sub> – Gruppe und gibt dementsprechend leicht ein H<sup>+</sup> ab.
- Die Tos – Gruppe ist eine sehr gute leaving group, tritt heraus und leitet eine Elektronenverschiebung ein.
- Es bildet sich ein Nitren, welches leicht Stickstoff (auch eine sehr gute Abgangsgruppe) abspaltet.
- Es kommt zur Bildung eines extrem instabilen Vinylanions, welches ein freies, nicht bindendes Elektronenpaar in einem Hybridorbital aufweist, welches nicht mit dem Vinylsystem in Konjugation steht,
- Triebkraft der Reaktion: entropisch gesteuerte Reaktion (viele Produkte, gasförmige Produkte!)
- Vgl. Bamford–Stevens–Reaktion



## 6. Literatur

- Organic Syntheses, Collective Volume VI, Weinheim 1986, pp. 172
- Breitmaier, <sup>13</sup>C – NMR – Spektroskopie, Weinheim 1978, p. 296

### 7. Diskussion (weiterführende Informationen zum Präparat, zum Mechanismus)

Campher ist ein Monoterpen (2 Isopreneinheiten) und zugänglich durch eine Wagner – Meerwein – Umlagerung aus Pinen (Pinienöl). Borneol (reduzierter Campher) hat einen charakteristischen Geruch nach Nadelhölzern.

Camphertosylhydrazon ist zugänglich aus der Reaktion von *p*-Toluolsulfonylchlorid mit wässriger Hydrazinlösung. Wegen der schlechten Handhabbarkeit und der Toxizität wurde auf diese Stufe verzichtet, eine entsprechende Versuchsvorschrift für dieses Experiment ist zu finden unter Org. Syn., Coll. Vol. V, pp. 1055.

Diese Synthesemethode ist eine Variante für eine einfache Synthesemöglichkeit von 2 – Bornen unter Verzicht auf Umlagerungsreaktionen (insbesondere Wagner – Meerwein – Umlagerungen), Denn Bornylchloride und Isobornylchloride (oder Bromide) lassen sich zu Camphen, Tricyclen und 2 – Bornen umlagern. 2 – Bornen selbst kann bei entsprechenden Temperaturen indes Reverse Diels – Alder – Reaktionen eingehen. (Patai, The Chemistry of Functional Groups, The Chemistry of Alkenes, Weinheim 1964).

2 – Bornen findet in der Naturstoffchemie als Ausgangssubstanz für weitere Naturstoffe, insbesondere Terpene und Steroide, Verwendung.