

Hermann Stetter und Klaus Komorowski

Über höhere Ringsysteme mit den strukturellen Merkmalen des Diamantgitters, I

Enamin-Bildung und Ringangliederung beim Bicyclo[3.3.1]nonandion-(3.7)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 8. September 1970)

Bicyclo[3.3.1]nonandion-(3.7) (**1**) kann mit Pyrrolidin zum 1.3-Dipyrrolidino-2-oxa-adamantan (**2**) kondensiert werden. Aus diesem System sind das Mono- und Bis-pyrrolidin-Enamin des Bicyclo[3.3.1]nonandions-(3.7) (**3**, **5**) erhältlich. Über das Bis-Enamin **3** kann mit α -Brommethyl-acrylsäure-äthylester der Pentacyclus **4** aufgebaut werden.

Higher Ring Systems with the Structural Characteristics of the Diamond-type Lattice, I Enamine Formation and Ring Fusion in the Case of Bicyclo[3,3,1]nonane-3,7-dione

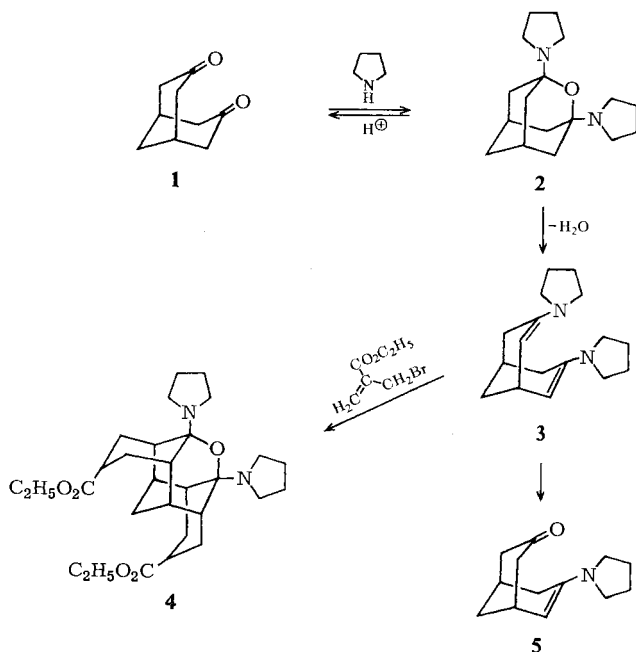
Bicyclo[3.3.1]nonane-3,7-dione can be condensed with pyrrolidine to form 1,3-dipyrrolidino-2-oxaadamantane. From this system the mono- and bis-pyrrolidinoenamine of bicyclo[3.3.1]nonane-3,7-dione (**3**, **5**) can be obtained. The reaction of the bis-enamine **3** with ethyl bromomethylacrylate leads to the pentacycle **4**.

Ketone können mit sek. Aminen zu Enaminen kondensiert werden, wobei als Zwischenstufe deren Halbaminalbildung diskutiert wird¹⁾. Wir untersuchten Mono- und Bis-Enamin-Bildung am Ringsystem des Bicyclo[3.3.1]nonandions-(3.7) (**1**). Diese Substanzen interessieren uns als Ausgangsmaterialien zur Synthese höherer Ausschnitte aus dem Diamantgitter.

Der direkte Versuch einer Bis-Enamin-Bildung von **1** mit Pyrrolidin am Wasserabscheider ergab in glatter Reaktion 1,3-Dipyrrolidino-2-oxa-adamantan (**2**). Bedingt durch die *s,s*-Konformation des Bicyclo[3.3.1]nonandions-(3.7) (**1**) verläuft die Wasserabspaltung aus der Halbaminalstufe in diesem Fall unter Bildung von **2**, das mit verd. Salzsäure in Äthanol zum Ausgangsprodukt **1** rückgespalten werden kann. **2** ließ sich thermisch definiert zersetzen: die Reaktion führte zum 3,7-Dipyrrolidinobicyclo[3.3.1]nonandien-(2,7) (**3**), das zusammen mit der stöchiometrischen Menge Wasser entstand.

Das Bis-Enamin **3** konnte in einer Stufe mit α -Brommethyl-acrylsäure-äthylester zum Pentacyclus **4** umgesetzt werden. Die Reaktion mit dem Brommethacrylsäureester verläuft über die Imoniumsalz-Stufe, die bei der hydrolytischen Aufarbeitung

¹⁾ G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkowicz und R. Terrel, J. Amer. chem. Soc. 85, 207 (1963).



über die Halbaminalestufe zum Ringsystem **4** führt. Die Ausbeute dieses Reaktionsschrittes erreicht nicht die Höhe, die in anderen Fällen erzielt werden konnte²⁻⁴. Eine Begründung sehen wir darin, daß das Bis-Enamin **3** zusammen mit der stöchiometrischen Menge Wasser anfällt, das durch vorzeitige Hydrolyse die Ausbeute senkt. Durch partielle Verseifung bot sich allerdings hierdurch die Möglichkeit, 3-Pyrrolidino-bicyclo[3.3.1]nonen-(2)-on-(7) (**5**) in einer Stufe aus **2** darzustellen. Das so gebildete Mono-Enamin **5** konnte durch Sublimation dem Reaktionsgemisch entzogen werden, ein Verfahren, daß die vollständige Hydrolyse von **3** verhinderte.

Beschreibung der Versuche

IR-Spektren wurden mit dem Leitz Modell III G, das NMR-Spektrum mit dem Varian T 60-Gerät gegen TMS als inneren Standard aufgenommen. Molekulargewichtsbestimmungen wurden mit dem Dampfdruck-Osmometer der Firma Mechrolab vom Typ 301 a ausgeführt.

1,3-Dipyrrolidino-2-oxa-adamantan (2): 1.0 g (6.4 mMol) *Bicyclo[3.3.1]nonandion-(3,7)*⁵⁾ werden mit 3.0 g *Pyrrolidin* in 150 cm Chloroform am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Nach 4 Std. wird keine weitere Wasserabscheidung mehr beobachtet; überschüssiges Pyrrolidin und Chloroform werden abgezogen. Es verbleiben 1.1 g braungelbes Festprodukt vom Schmp. 98–105°, welches aus Petroläther (80–100°) umkristallisiert wird. Ausb. 0.8 g (45%), Schmp. 107.5–108.5°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$ (276.4) Ber. C 73.86 H 10.21 N 10.14 Gef. C 73.83 H 10.00 N 10.11

²⁾ R. P. Nelson und R. G. Lawton, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 3884 (1966).

³⁾ H. Stetter und H. G. Thomas, *Chem. Ber.* **101**, 1115 (1968).

⁴⁾ R. P. Nelson, J. M. McEuen und R. G. Lawton, *J. org. Chemistry* **34**, 1225 (1969).

⁵⁾ H. Stetter und P. Tacke, *Chem. Ber.* **96**, 694 (1953).

Rückspaltung von 2: 0.5 g **2** werden in je 15 ccm 5*n* HCl und Äthanol gelöst. Nach 4 Stdn. Rückflußkochen wird zur Trockne eingengt, mit ca. 50 ccm Wasser aufgenommen und das Reaktionsgemisch mit Chloroform extrahiert. Nach Waschen der organischen Phase mit Wasser und Trocknen über Calciumchlorid erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels 250 mg rohes **1**, identifiziert durch IR-Vergleich.

3-Pyrrolidino-bicyclo[3.3.1]nonen-(2)-on-(7) (5): 0.55 g (2 mMol) **2** werden in einer Sublimationsapparatur bei 0.1 Torr auf 105° erhitzt. Das bei diesen Bedingungen abgespaltene Pyrrolidin ist gasförmig und wird aus dem Reaktionsgefäß abgesaugt. Das *Enamin 5* scheidet sich am Sublimationsfinger in farblosen Kristallen schmelzpunktsrein ab. Ausb. 0.3 g (74%), Schmp. 55–56°. Das Mono-Enamin **5** ist sehr hydrolyseempfindlich. Es verfärbt sich an der Luft zu gelbbraunen Kristallen.

C₁₃H₁₉NO (205.3) Ber. C 76.05 H 9.33 N 6.82 Gef. C 75.79 H 9.34 N 6.83

IR (KBr): 2940 sst, 2850 s, 1700 sst, 1640/cm s.

13.15-Dipyrrolidino-5.11-bis-äthoxycarbonyl-16-oxa-pentacyclo[7.3.1.12.8.13.7.1(O)]^{13.15}-hexadecan (4): 5.5 g (20 mMol) **2** werden 2 Stdn. bei 0.5 Torr auf 90–100° erhitzt. Es bildet sich etwas Pyrrolidin, das abgezogen wird. Bei der Reaktion ist durch Kontrolle des Vakuums darauf zu achten, daß das Mono-Enamin **5** nicht durch Sublimation entweicht. Das braune Gemisch wird anschließend in je 100 ccm absol. Acetonitril und Äthanol gelöst. In der Siedehitze werden 4.5 g *α*-Brommethyl-acrylsäure-äthylester⁶⁾ langsam zugetropft. Nach 2 Stdn. wird zur Trockne eingengt und der ölig-kristalline Rückstand (es handelt sich um das primär gebildete Imoniumsalz) mit 100 ccm *n* HCl hydrolysiert. Nach Extraktion mit Chloroform, Waschen des Auszugs mit Wasser und Trocknen über Calciumchlorid wird erneut eingengt. Man erhält 3 g eines gelblichen Öles, das schnell kristallisiert. Farblose Kristalle aus Äthanol. Ausb. 1.5 g (15%), Schmp. 179–180°.

C₂₉H₄₄N₂O₅ (500.7) Ber. C 69.57 H 8.86 N 5.60

Gef. C 69.40 H 8.63 N 5.33 Mol.-Gew. 495 (osmometr. in Methanol)

IR (KBr): 2930 sst, 2880 s, 2850 m, 1730 sst, 1240 s, 1170 s, 980/cm s.

NMR (CCl₄, TMS): δ tr 1.25 ppm (6 H) mit *J* = 6.2 Hz, m 1.7 (16 H), m 2.0 (10 H), m 2.9 (8 H), qu 4.05 (4 H) mit *J* = 6.2 Hz.

⁶⁾ *Borden Co* (Erf.: *J. Dickstein, M. Bednar* und *R. M. Hoegerle*) Amer. Pat. 3094554, 18. Juni 1963, Appl. 20. Februar 1961, C. A. **59**, 12647h (1963).