

Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe, V¹⁾

Hydrierungsprodukte von Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan-Derivaten

Uwe Biethan, Ulrich Cuntze und Hans Musso*

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 18. Januar 1977

Bei der Hydrierung von Barbaralan (2) und anderen Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan-Derivaten (3, 4, 7, 9) werden bevorzugt Derivate des energiereicheren Bicyclo[3.2.2]nonans (5, 11, 13) und geringere Mengen der stabileren [3.3.1]-Isomeren (6, 12) erhalten. Die Konfiguration des *exo*-Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]non-3-en-6-ols (7) wird durch Hydrierung zum *exo*-Bicyclo[3.2.2]nonan-6-ol (11) bewiesen.

Hydrogenolysis of Small Cycloalkanes, V¹⁾

Hydrogenation Products of Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonane Derivatives

Hydrogenation of barbaralane (2) and other derivatives of tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonane (3, 4, 7, 9) yields derivatives of the less stable bicyclo[3.2.2]nonane (5, 11, 13) preferentially and minor quantities of the more stable [3.3.1]-isomers (6, 12). The configuration of tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]non-3-en-6-ol (7) has been shown to be *exo* by hydrogenation to *exo*-bicyclo[3.2.2]nonan-6-ol (11).

Bei der katalytischen Hydrierung von Basketan zum Twistan und von Snoutan zum Isotwistan werden im Edukt stets die längsten, durch die Molekülgeometrie am stärksten vorgespannten Bindungen geöffnet, und es entstehen von vielen Möglichkeiten selektiv die thermodynamisch stabilsten Produkte^{2,3)}. Dihydrosnoutan liefert ausschließlich Isotwistan; das um 5.4 kcal/mol energiereichere Twistan ließ sich nicht nachweisen^{2,4)}.

Nun wird über ein System berichtet, bei dessen Hydrierung beide möglichen Produkte gebildet werden, obwohl sie sich um 5.8 kcal/mol im Energiegehalt unterscheiden, und das energiereichere wird in weit höherer Ausbeute gefunden als das stabilere.

Bei der Hydrierung von Triasteran (1) über Palladium in Methanol und Platin in Eisessig werden beide Cyclopropanringe geöffnet, und es entstehen ca. zwei Teile des energieärmeren Bicyclo[3.3.1]nonans (6, $\Delta H_f^0 - 30.6$; SE 9.6 kcal/mol⁵⁾) und ein Teil des etwas gespannteren Bicyclo[3.2.2]nonans (5, $\Delta H_f^0 - 24.8$; SE 15.4 kcal/mol⁵⁾). Das nach Hydrogenolyse eines Ringes zu erwartende Zwischenprodukt Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan (4)

¹⁾ IV. Mittelteil.: C. Gröger und H. Musso, Angew. Chem. 88, 415 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 373 (1976).

²⁾ H. Musso, Chem. Ber. 108, 337 (1975).








³⁾ E. Ōsawa, P. v. R. Schleyer, L. Chang und V. V. Cane, Tetrahedron Lett. 1974, 4189.

⁴⁾ B. Deppisch, H. Guth, H. Musso und E. Ōsawa, Chem. Ber. 109, 2956 (1976).

⁵⁾ E. M. Engler, J. D. Andose und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 95, 8005 (1973).

ließ sich gaschromatographisch nur in geringer Menge nachweisen⁶⁾. Setzt man dieses getrennt in die Hydrierung ein, so findet man ebenfalls die Verbindungen **5** und **6**, jetzt aber im Mengenverhältnis 8–9:1 (Tab.), also das instabilere Produkt **5** in wesentlich größerer Menge⁷⁾. Barbaralan (**2**)⁸⁾, das Diolefin von **4**, und das Monoolefin **3** ergeben unter gleichen Bedingungen etwa doppelt so viel **5** als **6** (Tab.).

Tab.: Gaschromatographisch ermittelte Ausbeuten bei der Hydrierung mit PtO₂ in Eisessig und Pd/C sowie Raney-Ni in Methanol

Edukte	Bedingungen			Produkte			
	Kat.	°C	h				5/6
	Pd	50	6		1,5	5,5	0,27
	Pd	60	12		6	15	0,40
	Pt	25	68		8	17	0,47
	Pt	40	39	1	15	52	0,29
	Pt	25	0,7	41	36	23	1,6
	Pt	25	1,5	1	70	30	2,3
	Ni	25	16	35	(1)	36	
	Pt	25	0,5	65	21	10	2,1
	Pt	25	6	12	52	25	2,1
	Pt	25	24		65	22	2,6
	Pt	25	4		90	10	9,0
	Pt	25			89	11	8,0

Diese Versuche zeigen, daß im hier behandelten Fall der bevorzugte Reaktionsweg nicht durch die thermodynamische Stabilität der Produkte entschieden wird. Offensichtlich entstehen aus **1** bei der Öffnung des ersten Ringes und bei Absättigung der Doppelbindungen in den Olefinen **2** und **3** unterschiedliche Zwischenstufen am Katalysator, bei denen die Orientierung des zu öffnenden Dreiringes zur Oberfläche und deren Beweglichkeit auf der Oberfläche etwas anders ist als der Zustand, in dem **4** am Katalysator adsorbiert wird.

Während die Produktzusammensetzung an Platin und Palladium weitgehend übereinstimmt, verläuft die Hydrierung über Raney-Ni etwas anders. Aus **2** erhält man besonders mit geringen Katalysatormengen nur Spuren **5**, viel **6** und **4**, das mit Raney-Nickel nicht weiter hydriert wird, sowie bis zu 28% einer weiteren noch unbekanntem Verbindung.

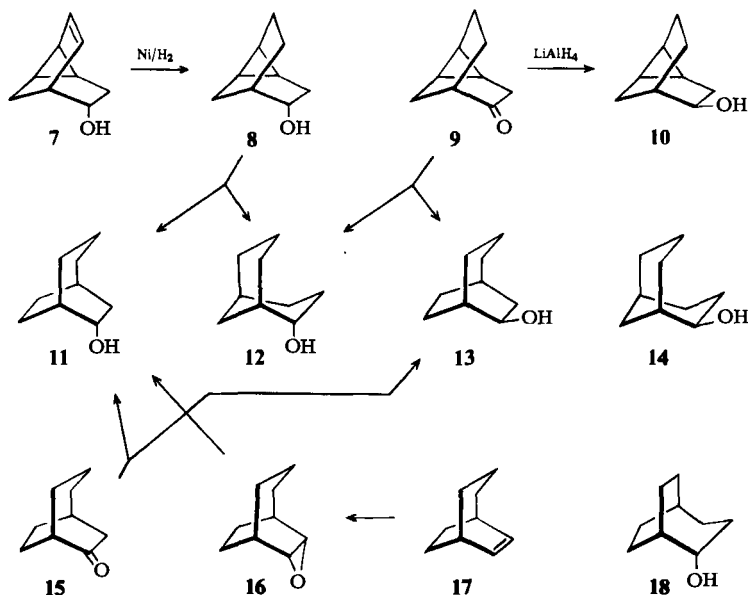
Der aus Triasteranol⁹⁾ durch Homoallylumlagerung hervorgegangene ungesättigte Alkohol wurde in der voranstehenden Arbeit⁸⁾ als *exo*-Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]non-3-en-6-ol (**7**) formuliert. Seine Konfiguration sollte sich durch Hydrierung ermitteln lassen, denn dabei müßte zunächst **8** gebildet werden, und aus **8** sind nur die beiden *exo*-Alkohole **11** und **12** sowie der Alkohol **18** mögliche Produkte. Besäße er die *endo*-Konfiguration, so müßte zuerst **10** und daraus die *endo*-Isomeren **13** und **14** sowie ebenfalls **18** entstehen.

⁶⁾ H. Musso und U. Biethan, Chem. Ber. **100**, 119 (1967).

⁷⁾ H. Klusacek und H. Musso, Chem. Ber. **103**, 3066 (1970).

⁸⁾ U. Biethan, W. Fauth und H. Musso, Chem. Ber. **110**, 3636 (1977), vorstehend.

⁹⁾ Formeln **5** und **17** in der voranstehenden Arbeit⁸⁾.



Bei der Hydrierung von 7 mit Raney-Nickel in Methanol wird ein Moläquivalent Wasserstoff rasch aufgenommen, und man erhält einen gesättigten Alkohol 8, der verschieden ist von dem, der durch Reduktion aus dem Keton 9 mit Lithiumalanat gewonnen wird und von dem anzunehmen ist, daß er die *endo*-Konfiguration 10 besitzt¹⁰⁾. Diese Annahme wird durch die NMR-Spektren bestätigt, denn die Geometrie des α -Wasserstoffatoms an der CH-OH-Gruppe zu den benachbarten C-H-Bindungen ist ähnlich wie in den Alkoholen *exo*-11 und *endo*-13, bei denen die Kopplungsverhältnisse dieser Protonensignale genau analysiert worden sind^{11, 12)}. Die beiden Alkohole 7 und 8 zeigen im NMR-Spektrum für den α -Wasserstoff ein Triplet von Dubletts bei $\delta = 3.78$ ($J = 5$ und ≈ 2 Hz) und ein Dublett von Triplets bei $\delta = 3.79$ ($J = 6$ und 3 Hz) mit einer Signalbreite von 13.0 bis 13.5 Hz (11 ber. 14 ± 3 , gef. 16.5 Hz¹²⁾), während im Spektrum von 10 bei $\delta = 3.69$ ein Triplet von Dubletts ($J = 9$ und 2.5 Hz) mit einer Breite von 20.5 Hz (13 ber. 20 ± 3 , gef. 20.5 Hz¹²⁾) zu erkennen ist.

Bei der Hydrierung von 7 mit Platin in Eisessig wird auch der Dreiring geöffnet, und man erhält ein Gemisch aus den beiden *exo*-Alkoholen 11 und 12, in dem, wie es nach dem Ergebnis bei den Kohlenwasserstoffen zu vermuten ist, das Bicyclo[3.2.2]nonan-Isomere 11 mit 84% überwiegt. Bei der entsprechenden Hydrierung des Ketons 9 werden die Alkohole 12 und 13 im Verhältnis 24:76 gebildet. Da die Identifizierung dieser Hydrierungsprodukte an Hand authentischer Proben von 11–14 erfolgt und deren Konfiguration bekannt ist^{13, 14, 11)}, kann damit die Konfiguration der Alkohole 7, 8 und 10 als bewiesen gelten.

¹⁰⁾ H. Musso und H. Klusacek, Chem. Ber. **103**, 3076 (1970).

¹¹⁾ J. Braband, M. Mühlstädt und G. Mann, Tetrahedron **26**, 3667 (1970); Zeitschr. Chem. **9**, 266 (1969).

¹²⁾ A. Zschunke, J. Braband und G. Mann, Tetrahedron **26**, 3679 (1970).

¹³⁾ J. P. Schaefer, L. S. Endres und M. D. Moran, J. Org. Chem. **32**, 3963 (1967).

¹⁴⁾ M. Hartmann, Liebigs Ann. Chem. **724**, 102 (1969); 729, 8 (1969).

Nach Gleichgewichtsbestimmungen und Rechnungen von *Zschunke, Braband und Mann*^{11, 12)} ist der *exo*-Alkohol **11** nur um 0.5 kcal/mol stabiler als der *endo*-Alkohol **13**. Demnach ist nicht zu befürchten, daß die *exo*-OH-Gruppen in **11** und **12** und die unterschiedliche Konfiguration bei **12** und **13** den oben erwähnten Stabilitätsunterschied der Grundgerüste $12 > 11$ und $14 > 13$ von 5–6 kcal/mol umkehren¹⁵⁾. Somit geht auch aus der Hydrierung des Alkohols **7** und des Ketons **9** hervor, daß die Hydrogenolyse des Cyclopropanringes im Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan-Gerüst kinetisch gesteuert das stärker gespannte Bicyclo[3.2.2]nonan in höherer Ausbeute liefert als das stabilere [3.3.1]-System.

Zur Sicherung des Grundgerüsts in den Hauptprodukten **11** und **13** aus den Hydrierungen von **7** und **9** wurden diese zum bekannten Keton **15** oxidiert und die Proben am Schmelzpunkt des Semicarbazons identifiziert. Das Vergleichspräparat von **11** wurde aus dem Olefin **17** über das Epoxid **16** und dessen Reduktion mit Lithium in flüssigem Ammoniak bereitet, das vom *endo*-Isomeren **13** aus dem Keton **15** mit Lithiumalanat. Zuerst wurde die Identifizierung der Alkohole gaschromatographisch versucht, die *exo-endo*-Paare **8** und **10** sowie **11** und **13** unterscheiden sich aber in den Retentionszeiten ihrer recht breiten Banden nur sehr wenig, die Alkohole **12** und **14** ließen sich gaschromatographisch einwandfrei erkennen. Deshalb wurden von allen hier zu vergleichenden Alkoholproben die *p*-Nitrobenzoate analysenrein hergestellt und im Misch-Schmelzpunkt sowie im IR-Spektrum auf Übereinstimmung geprüft. Besonders im Bereich von 1000–1200 und 700–800 cm⁻¹ treten kleine aber charakteristische Unterschiede auf. Die aus den Hydriergemischen von **7** und **9** durch fraktionierte Kristallisation erhaltenen reinen *p*-Nitrobenzoate paßten nur zu den Vergleichsproben von **11** und **13**.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine experimentelle und apparative Daten siehe Lit.⁶⁻¹⁰⁾, dort sind auch einige Hydrierversuche bereits beschrieben.

Hydrierung von Barbaralan (**2**)⁸⁾

a) 30 mg **2** nahmen in 5 ml Eisessig über 60 mg PtO₂ bei 25°C bei Normaldruck in 43 min 11.8 ml (korr.) Wasserstoff auf. Nach Abfiltrieren des Katalysators verdünnte man mit 50 ml Wasser und schüttelte mit 20 ml *n*-Hexan aus. Die getrocknete und vorsichtig auf ca. 0.3 ml eingeeengte Hexanlösung zeigte im GC 23% **6** (Ret.-Zeit 5.5 min), 36% **5** (5.7) und 41% **4** (6.2) an.

b) 55 mg **2** verbrauchten in 5 ml Methanol mit ca. 5 mg Raney-Nickel in 16 h 26.7 ml Wasserstoff; der Ansatz wurde wie unter a) analysiert: 28% unbekannte Verbindung (5.4), 36% **6** (5.5), 1% **5** (5.7) und 35% **4** (6.2). Setzte man unter diesen Bedingungen reines **4** ein, so wurde kein Wasserstoff aufgenommen.

exo-Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan-4-ol (**8**): 65 mg **7**⁸⁾ nahmen in 10 ml Methanol über ca. 100 mg Raney-Nickel in 1 h 12 ml (ber. 12.4 ml) Wasserstoff auf, danach wurde kein H₂ mehr verbraucht. Aus dem Abdampfrückstand der filtrierten Lösung erhielt man durch Sublimation bei 12 Torr

¹⁵⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen wurde diese Annahme durch Rechnungen nach der empirischen Kraftfeld-Methode von E. Ōsawa, Sapporo, bestätigt; danach ist **12** sogar um 8.1 kcal/mol stabiler als **11** und **14** um 9.2 kcal/mol stabiler als **13**.

und 70–80°C 55 mg farblose Kristalle vom Schmp. 164–165°C, die nach dem GC (PG-Säule 150°C) 97% **8** und etwas **11** und **12** enthielten. Umkristallisieren aus n-Pentan ergab 45 mg (68%) feine Nadeln vom Schmp. 165°C (bei ca. 142°C Umwandlung). – IR (CCl₄, 10⁻³ M): 3621, 3613 (OH), 3016 cm⁻¹ (Cyclopropyl-CH), 2925, 2857 cm⁻¹ (CH). – NMR (CDCl₃): m δ = 0.16–1.10 (Spitze bei 0.83, 3H); m 1.27–1.88 (Spitzen bei 1.50, 1.63 und 1.72, 6H); s 1.59 (1 OH, verschwindet beim Deuterieren); m 1.88–2.30 (Spitze bei 2.04, 3H); dt 3.79 (CH–O). – MS: M⁺ m/e = 138.

C₉H₁₄O (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 78.53 H 10.15

Hydrierung von 7 mit PtO₂: Bei analoger Hydrierung über PtO₂ in Eisessig wurden nach 24 h ca. 2 Moläquiv. Wasserstoff verbraucht. Nach Filtrieren, Abdampfen i. Vak. auf ca. 0.5 ml und Verteilen des Rückstandes zwischen Wasser und Chloroform zeigte das GC (PG-Säule 150°C) des Rückstandes aus der über wasserfreiem Kaliumcarbonat getrockneten Chloroformphase neben zwei nicht identifizierten Nebenprodukten (<3%) **11** und **12** im Verhältnis 84:16 an. Bei Sublimation des Rückstandes erhielt man in 90% Ausb. farblose Kristalle, die laut GC 87% **11** und 13% **12** enthielten und zum p-Nitrobenzoat umgesetzt wurden.

exo-6,7-Epoxybicyclo[3.2.2]nonan (16): Zu einer Lösung von 500 mg Bicyclo[3.2.2]non-6-en (**17**) in 3 ml Chloroform gab man bei 0°C 600 mg Perbenzoesäure in 7.5 ml Chloroform und ließ 4 d bei ca. 5°C stehen. Dann schüttelte man die Lösung mit verd. Natronlauge und Wasser aus und isolierte aus dem Abdampfückstand der getrockneten Chloroformlösung durch Sublimation i. Vak. bei 80°C und präparative GC bei 140°C 220 mg (39%) vom Schmp. 202–204°C (Lit. 206–208¹⁴). – NMR (CCl₄): q δ = 2.80 (2H), br. s 2.20 (2H), m um 1.60 (10H). – MS: M⁺ m/e = 138.

exo-Bicyclo[3.2.2]nonan-6-ol (11): Zu einer Lösung von 200 mg **16** in 5 ml flüssigem Ammoniak gab man so lange Lithium in kleinen Stückchen, bis die Blaufärbung bestehen blieb, und rührte noch 2h bei –78°C. Dann ließ man auf Raumtemp. kommen, zersetzte mit gesättigter Ammoniumchloridlösung und Ether und gewann aus dem Abdampfückstand der Etherphase durch Sublimation bei 80°C i. Vak. 130 mg Rohprodukt, daß im GC noch zwei Verunreinigungen (2 und 12%)

p-Nitrobenzoate der Alkohole

p-Nitrobenzoat von	Ausb. (%)	Schmp. (°C) (Misch.-Schmp.)	Summenformel Molmasse	Analyse			
				C	H	N	
7	76	125–126	C ₁₆ H ₁₅ NO ₄ (285.3)	Ber.	67.36	5.30	4.91
				Gef.	67.27	5.26	4.75
8	34	119–120	C ₁₆ H ₁₇ NO ₄ (287.3)	Ber.	66.88	5.96	4.88
				Gef.	66.75	5.77	4.86
10	35	100–102	C ₁₆ H ₁₇ NO ₄	Gef.	66.82	6.05	4.98
11 aus 16	70	106.5–107 ^{a)}	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄ (289.3)	Ber.	66.42	6.62	4.84
				Gef.	66.35	6.50	4.87
11 aus 7	37	102–105 (103–106)					
13 aus 15	64	117–119 ^{b)}	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	Gef.	66.48	6.72	4.71
13 aus 9	30	108–114 (110–119)					
12	74	102–103	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	Gef.	66.42	6.49	4.62
14	74	102–104	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	Gef.	66.39	6.48	4.65
18	38	107–109	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄	Gef.	66.38	6.47	4.77

^{a)} Lit. 105–107°C¹⁴), 104.5–105.5°C¹¹).

^{b)} Lit. 118–119°C¹⁴).

zeigte. Präparative GC-Trennung bei 180°C ergab 70 mg (34%) **11** vom Schmp. 190–192°C (Lit. 194–195°C¹⁴), 190–192°C¹¹). – IR (CCl₄): 3619 cm⁻¹ (νOH). Diese Probe stimmte im GC und im Misch-Schmp. des *p*-Nitrobenzoates mit dem durch Hydrierung von **7** über PtO₂ in Eisessig erhaltenen Produkt überein.

Bicyclo[3.2.2]nonan-6-on (15): 20-mg-Proben der Alkohole **11** (aus **7** und **16**) und **13** (aus **9**) wurden in Aceton mit verdünnter Chrom-Schwefelsäure bei Raumtemp. 3 h behandelt und ausgeethert. Aus dem Ether isolierte man durch Sublimation der Abdampfrückstände **15**, das aus allen Proben im GC übereinstimmte und Semicarbazone vom Schmp. 207–209°C (Lit. 208–210°C^{11, 13}) lieferte.

Darstellung der p-Nitrobenzoate aller Alkohole: Ca. 50 mg Alkohol wurden in 2 ml trockenem Pyridin mit der äquivalenten Menge *p*-Nitrobenzoylchlorid versetzt und der Ansatz nach 1–3 d Stehenlassen bei Raumtemp. i. Vak. abgedampft. Den Rückstand kochte man mit Cyclohexan aus und kristallisierte das Produkt aus der eingengten Cyclohexanlösung durch Zugabe von *n*-Pentan. Dann wurde aus Cyclohexan/*n*-Pentan und zuletzt aus Ethanol bis zum konstanten Schmp. umkristallisiert. Zur Analyse trocknete man bei 70°C i. Hochvak.

[15/77]