

Notizen

Organische Synthesen im Plasma von Glimmentladungen, XXII¹⁾**Tricyclo[5.1.1.0^{2,6}]nonan durch Plasmadecarbonylierung von Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-8-on**

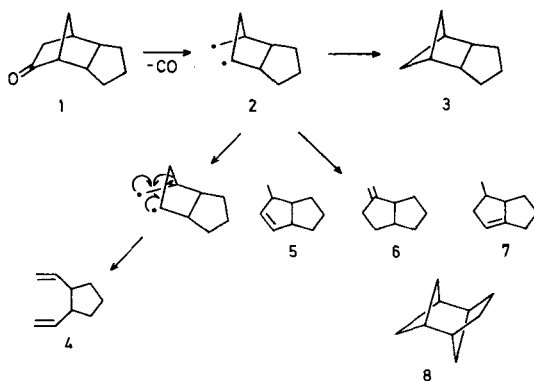
Barbro Beijer und Harald Suhr*

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 15. Juni 1978

Organic Syntheses in Glow Discharges, XXII¹⁾**Tricyclo[5.1.1.0^{2,6}]nonane by Plasma Decarbonylation of Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-8-one**The plasma decarbonylation of [5.2.1.0^{2,6}]decan-8-one (**1**) leads to tricyclo[5.1.1.0^{2,6}]nonane (**3**) as one of the main products which can easily be separated from olefinic byproducts.

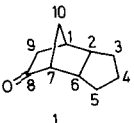
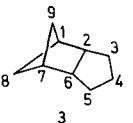
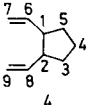
Ketone decarbonylieren leicht im Plasma von Glimmentladungen²⁻⁴⁾ unter Bildung von Radikalen. Die aus cyclischen Ketonen entstehenden Diradikale können sich intramolekular stabilisieren zu cyclischen Kohlenwasserstoffen mit einer um eins verminderten Ringgliederzahl. Zum Beispiel liefert Fluorenon nahezu quantitativ Biphenylen²⁾. Wir beschreiben hier eine Decarbonylierung eines gesättigten Cycloketons. Die Synthese von Tricyclo[5.1.1.0^{2,6}]nonan (**3**) verläuft besonders leicht, weil die Plasmadecarbonylierung günstige Ausbeuten liefert und die gewünschte Verbindung leicht von Nebenprodukten abgetrennt werden kann.

¹⁾ XXI. Mittel.: B. Beijer, A. Szabo und H. Suhr, Liebigs Ann. Chem., im Druck.²⁾ H. Suhr und R. I. Weiß, Angew. Chem. **82**, 295 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 312 (1970).³⁾ H. Suhr und G. Kruppa, Liebigs Ann. Chem. **744**, 1 (1971).⁴⁾ H. Suhr (Houben-Weyl-Müller), Methoden der organischen Chemie Bd. 4/5b, S. 1563, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1976.

Es ist anzunehmen, daß bei der Decarbonylierung von Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-8-on (**1**) sich zunächst das Diradikal **2** bildet, das zum gewünschten **3** cyclisieren kann oder aber über eine einfache Gerüstumlagerung das Divinylcyclopentan (**4**) oder durch Wasserstoffwanderung die Bicyclen **5**–**7** bildet.

Bei der Plasmadecarbonylierung von **1** erhält man ein Produktgemisch, das laut GC-MS-Analyse zu 75% aus vier Kohlenwasserstoffen C₉H₁₄ besteht mit den relativen Intensitäten 5:2:1:5. Nur drei der Produkte addieren Brom. Eines der Hauptprodukte ist gesättigt und kann demnach nur die Struktur eines Tricyclus haben. Die beiden Hauptprodukte wurden mit Ausbeuten von je etwa 20–25% isoliert. Ihre Identifizierung erfolgte hauptsächlich mit ¹³C-Kernresonanz (Tab. 1). Das ¹³C-NMR-Spektrum von **1** zeigt acht getrennte und zwei sich überlappende

Tab. 1. ¹³C-NMR-Spektren von **1**, **3** und **4**

					
C-1	46.4 d	C-1(= C-7)	45.7 d	C-1(= C-2)	48.1 d
C-2	39.2 d	C-2(= C-6)	43.0 d	C-3(= C-5)	30.7 t
C-3	30.9 t	C-3(= C-5)	29.2 t	C-4	23.2 t
C-4	27.5 t	C-4	30.6 t	C-6(= C-8)	140.1 d
C-5	30.9 t			C-7(= C-9)	113.8 t
C-6	41.4 d				
C-7	53.7 d				
C-8	216.4 s	C-8	45.1 t		
C-9	43.9 t				
C-10	31.8 t	C-9	31.1 t		

Signale. Das Spektrum des tricyclischen Kohlenwasserstoffes C₉H₁₄ zeigt nur sechs Signale und deutet damit auf eine hohe Symmetrie des Moleküls. Die Anzahl und Aufspaltung der Signale entspricht voll dem für die Formel **3** zu erwartenden Spektrum. Von isomeren Tricyclen C₉H₁₄ würde lediglich **8** mit dem gemessenen ¹³C-NMR-Spektrum in Einklang stehen. Da die Bildung von **8** aus **2** mehrere Umlagerungen erfordert und **8** vermutlich noch stärker gespannt ist als **3**, glauben wir, diese Konstitution für den isolierten Tricyclus ausschließen zu können.

Das olefinische Hauptprodukt zeigt lediglich fünf ¹³C-Signale, davon zwei im olefinischen Bereich, und weist somit ebenfalls eine hohe Symmetrie auf. Die Aufspaltung der Signale und ihre chemische Verschiebung entspricht voll der Konstitution **4**. Das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt die Formel **4**. Olefinische und aliphatische Protonen erscheinen im Verhältnis 6:8, und die Signale der olefinischen Protonen zeigen die typische Aufspaltung für eine Vinylgruppe, die mit einer Methingruppe verknüpft ist.

Das hier beschriebene Verfahren bietet einen bequemen Weg zur Synthese und Aufarbeitung von **3**. Da Plasmadecarbonylierungen Einstufenreaktionen sind, dürften sie auch zur Synthese von anderen schwer zugänglichen oder wie im vorliegenden Fall bisher unbekanntem Verbindungen von Interesse sein.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und der *Fa. Hoechst* für die Überlassung von **1**.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Bruker WH 90 NMR-Spektrometer mit Computer BNC 12, aufgenommen in CDCl_3 mit TMS als internem Standard. Gaschromatographie: Hewlett Packard 5750 mit Automationssystem 3385A (7 m \times 2 mm 10% Apiezon L auf Chromosorb W 60/80, 10°C/min). GC/MS-Analyse: Varian MAT 111. Massenspektrometrie: Varian MAT 711.

Für die Plasmaexperimente wurden durch die bereits beschriebene Apparatur⁵⁾ bei ca. 1 Torr im Mittel 5 g/h destilliert. Die Reaktionsprodukte und nicht umgesetztes Ausgangsmaterial wurden in einer Kühlfalle bei -196°C aufgefangen. Als Ausgangsmaterial diente **1** der Fa. Hoechst AG, das gaschromatographisch den Reinheitsgrad 98% zeigte. Die Isolierung von **3** erfolgte nach zwei Methoden.

Tricyclo[5.1.1.0^{2,6}]nonan (3), Methode A: 130 g **1** wurden umgesetzt und der Kühlfalleninhalt über eine Vigreux-Kolonnen aufgetrennt. Bei $170-180^\circ\text{C}$ destillierten 12 g einer farblosen Flüssigkeit, die laut GC die Produkte mit Molmasse 122 enthielt. Im Destillationskolben blieb ein Rückstand von 105 g **1**. Die Fraktion $170-180^\circ\text{C}$ wurde bei 0°C mit 10% Brom in CCl_4 versetzt, bis eine schwache Braunfärbung blieb. Anschließende Destillation ergab bei $170-175^\circ\text{C}$ 1.2 g (6%) **3** als farblose Flüssigkeit.

Methode B: Aus der Umsetzung von 23.5 g **1** wurde der Kühlfalleninhalt (23.2 g) chromatographiert (180 g Silicagel 0.04–0.063 mm, Petrolether $35-40^\circ\text{C}$) und ergab 2.26 g Produkte der Molmasse 122 und anschließend mit Essigester 20.4 g **1**. Die erste Fraktion ergab nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Chromatographie (80 g mit 10% AgNO_3 imprägniertes Silicagel⁶⁾ 0.04–0.063 mm, Petrolether $35-40^\circ$) 560 mg (22%) **3** als viskose farblose Flüssigkeit, die bei -50°C erstarrte. – MS: *m/e* (Rel. Int.) 122 (7), 121 (5), 107 (16), 94 (48), 93 (61), 81 (75), 80 (100), 79 (83), 68 (37), 67 (91), 54 (88), 53 (41), 41 (55), 39 (51), 27 (37).

C_9H_{14} (122.1) Ber. C 88.44 H 11.56 Gef. C 88.45 H 11.43

Weitere Elution (Petrolether/Aceton 5:1) lieferte 610 mg (24%) **4** als farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR: *m* bei $\delta = 1.41-1.91$ (6H), $2.49-2.68$ (2H), $4.83-4.89$, ca. 6 Linien, und $4.97-5.06$, ca. 8 Linien (zusammen 4H) und bei $5.56-5.95$, ca. 11 Linien (2H).

C_9H_{14} (122.1) Ber. C 88.44 H 11.56 Gef. C 88.31 H 11.63

⁵⁾ H. Suhr und U. Schücker, *Synthesis* **1970**, 431.

⁶⁾ B. de Vries, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **95**, 2823 (1973).