

Chem. Ber. **116**, 1377–1385 (1983)Diademan und Strukturverwandte, II¹⁾**Katalysierte Umlagerungen und Hydrierungen***Dieter Kaufmann, Otto Schallner, Lüder-Ulrich Meyer, Hans-Heinrich Fick und Armin de Meijere*^{*)*}Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 14. April 1982

Kupfer-, Silber-, Gold- und Rhodiumverbindungen katalysieren die Umlagerung von Diademan (**1**) zu Triquinacen (**5**) bzw. Snouten (**7**). Zur Erklärung können bekannte Mechanismen herangezogen werden. Die katalytische Hydrierung von **1** führt zu den 6 Produkten **9–14** in einer vom Umsetzungsgrad unabhängigen Zusammensetzung. Adamantan, das thermodynamisch stabilste aller möglichen „Hexahydrodiademane“, konnte nicht nachgewiesen werden.

Diademane and Structurally Related Compounds, II¹⁾**Catalytic Rearrangements and Hydrogenations**

Copper, silver, gold, and rhodium compounds catalyze the rearrangement of diademane (**1**) to triquinacene (**5**) and snoutene (**7**), respectively. Known mechanisms may be adopted to explain this behaviour. The catalytic hydrogenation of **1** leads to a mixture of 6 products, **9–14**, the composition of which was independent of the extent of reaction. Adamantane, the thermodynamically most stable isomer of all conceivable „hexahydrodiademanes“, was not detected.

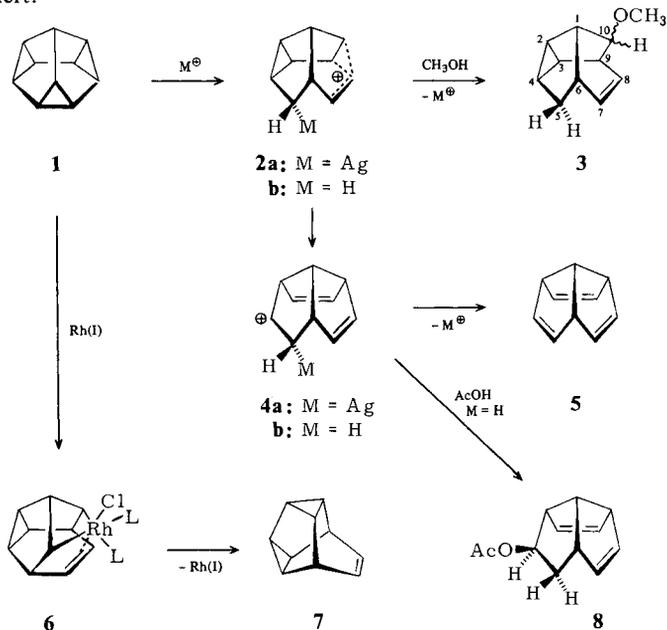
Der Kohlenstoffdreiring zeigt in seinen Eigenschaften zahlreiche Analogien zur C=C-Doppelbindung, er verhält sich sozusagen wie ein „Homoalken“²⁾. Dazu gehört auch, daß Cyclopropan und seine Derivate Metallkomplexe bilden können³⁾; dabei schiebt sich das Metallatom in der Regel in die C–C- σ -Bindung des Dreirings ein, während Olefine über die π -Elektronen an das Metallatom gebunden werden. Dementsprechend lassen sich Cyclopropanderivate auch unter Spaltung einer C–C-Bindung katalytisch „hydrieren“^{4,5)}. Besonders bei bi- und polycyclischen Kleinringverbindungen katalysieren Übergangsmetall-Salze und -Komplexe – vor allem der achten und ersten Nebengruppe – ungewöhnliche Umlagerungsreaktionen^{6,7)}, häufig eingeleitet durch eine oxidative Addition einer Kleinring-C–C-Bindung an das Metallatom bzw. Ion. Für derartige Untersuchungen erschien Diademan (**1**) als hochgespannter Vertreter der (CH)₁₀-Kohlenwasserstoffe in Anbetracht der zahlreichen denkbaren Möglichkeiten zu Umlagerungen und hydrogenolytischen Ringöffnungen ein besonders interessantes Testobjekt.

*) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13.

Katalysierte Umlagerungen⁸⁾

Rhodium(I)-Komplexe und Silber(I)-Ionen gehören zu den wirksamsten Katalysatoren für die Umlagerung von Kleinring-Polycyclen. Es verwundert daher nicht, daß auch Diademan (**1**) in ihrer Gegenwart rasch und glatt reagiert⁸⁾.

Mit Silberperchlorat in Benzol lagert sich **1** bereits bei Raumtemperatur innerhalb 10 min vollständig zu Triquinacen (**5**) um. Entsprechend den an anderen Systemen gewonnenen mechanistischen Erkenntnissen⁷⁾ greifen die Silber-Ionen als Lewis-Säure in **1** eine der Cyclopropyl- σ -Bindungen an der Sechsringsseite an. Das entstehende Argentocarbenium-Ion **2a** ergibt nach Öffnung beider Dreiringe **4a**, das nach Abspaltung von Ag^{\oplus} **5** liefert. Diese Formulierung steht im Einklang mit der Beobachtung, daß Protonensäuren bei **1** den gleichen Umlagerungstyp katalysieren^{8a)}. Die Protonierung erfolgt demnach ebenfalls von der Sechsringsseite zu **2b**, Wiederabspaltung des Protons nach Umlagerung zu **4** liefert **5**. Dies ist der einzige Prozeß in nicht nucleophilen Lösungsmitteln wie Chloroform (Spur gasförmiges HCl); in Essigsäure (mit 2% *p*-Toluolsulfonsäure) bei 50°C wird dagegen **4** vollständig durch das nucleophile Acetat zu **8** abgefangen, dessen Konstitution aufgrund seines $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektrums zugeordnet werden konnte. Darüber hinaus wurde **8** zum entsprechenden gesättigten Acetat katalytisch hydriert.



In dem nucleophilen Lösungsmittel Methanol nahm die Ag^{\oplus} -katalysierte Reaktion von **1** einen anderen Verlauf. Dabei entstand ein Methylether, der nach Ausweis des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums nur eine Doppelbindung im Molekül enthielt. Obwohl dieser Ether bisher nicht eindeutig charakterisiert werden konnte, kommt nach den NMR-Daten für seine Konstitution vor allem **3** in Betracht, zumal dessen Bildung zwanglos als Abfang des Carbenium-Ions **2b** durch Methanol, bevorzugt von der weniger gehin-

der Seite, mit nachfolgender Protolyse erklärt werden kann. Dieser Typ von nucleophilem Angriff an einem „bisektierten“ Cyclopropylmethyl-Kation ist literaturkundig⁹⁾.

Im Gegensatz zu Ag[⊕] greift Rhodium(I) die Cyclopropylbindungen in **1** von der Seite des Fünfringes an. Unter oxidativer Addition^{6b,10)} dürfte dabei intermediär der Rhodium(III)-Komplex **6** entstehen, denn als Endprodukt tritt schließlich Snouten (**7**) auf. Mit Dicarboxylrhodiumchlorid verläuft diese Umlagerung rascher als mit (Norbornadien)rhodiumchlorid, doch wird damit auch die Weiterreaktion von **7** zu Tetracyclo[4.4.0.0^{2,10}.0^{3,7}]deca-4,8-dien entsprechend schneller¹¹⁾ (s. Tab. 1).

Tab. 1. Übergangsmetallkatalysierte Umlagerungen von Diademan (**1**)

| Katalysator (Lösungsmittel) | Temp. [°C] | Reaktions- zeit | Produkte (rel. Anteil) |
|--|---------------|--------------------|--|
| AgBF ₄ (CDCl ₃) oder AgClO ₄ (C ₆ H ₆) | 20 | 10 min | 5 (100%) |
| [Rh(NOR)Cl] ₂ ^{a)} (CDCl ₃) | 20 | 6 d | 1 (65%), 7 (35%) |
| [Rh(CO) ₂ Cl] ₂ (CDCl ₃) | 20 | 24 h | 1 (60%), 7 (35%), X (5%) ^{b)} |
| [Cu(COD)Cl] ₂ ¹²⁾ (THF) | 20 | 48 h | 1 (40%), 5 (60%) |
| Goldrohr ^{c)} , 99,99proz. Au | 100 | 10 s | 1 (50%), 5 (5%), 7 (45%) |
| Au(C ₁₀ H ₁₂)Cl ¹³⁾ (CDCl ₃) | 20 | 10 min | 7 (100%) |
| Palladiumrohr ^{c)} | 100 | 10 s | 1 (2%), 5 (8%), 7 (90%) |

^{a)} (Norbornadien)rhodiumchlorid. — ^{b)} X = Tetracyclo[4.4.0.0^{2,10}.0^{3,7}]deca-4,8-dien, vgl. Lit.¹¹⁾. — ^{c)} Strömungs-Pyrolysereaktor¹⁴⁾ mit Gold- bzw. Palladiumrohr (Außendurchmesser 2 mm)^{14b)}.

Metallisches Gold und Palladium katalysieren bei erhöhten Temperaturen ebenfalls die Umlagerung von Diademan (**1**) zu Snouten (**7**), nebenbei tritt auch Triquinacen (**5**) offenbar als Produkt der unkatalysierten Thermolyse auf (s. Tab. 1). Gold(I)-Salze wie (Dicyclopentadien)goldchlorid¹³⁾ liefern wie Rhodium(I)-Verbindungen bereits bei Raumtemperatur ausschließlich **7**. Kupfer(I)-Verbindungen hingegen verhalten sich wie Silber(I) und bewirken eine Umlagerung von **1** zu **5**, allerdings sind sie weniger aktiv.

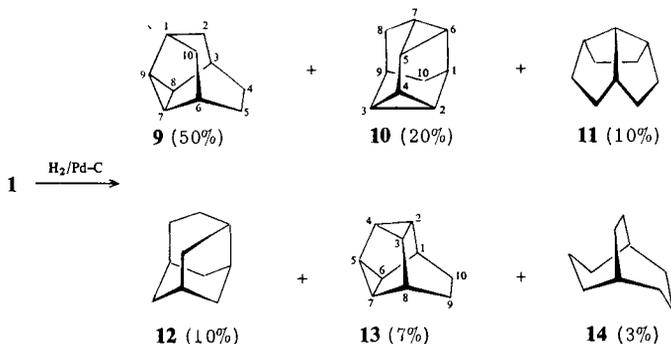
Diademan (**1**) verhält sich somit außergewöhnlich, indem es je nach Art des Übergangsmetalls an zwei verschiedenen C–C-σ-Bindungen, dort aber selektiv, angegriffen werden kann, was zu unterschiedlichen Produkten führt.

Katalytische Hydrierung

Nach einem neueren Konzept von *Musso*⁵⁾ wird in einer polycyclischen Kleinringverbindung zunächst die jeweils längste und damit in der Regel schwächste C–C-σ-Bindung hydrogenolytisch geöffnet, wobei meist das thermodynamisch stabilste auf direktem Wege erreichbare Endprodukt entsteht^{5,15)}. Eine derart thermodynamisch kontrollierte Hydrogenolyse des Diademans (**1**) sollte dementsprechend zu Adamantan führen.

Bei Raumtemperatur und Normaldruck über Palladium/Kohle nahm **1** in Methanol relativ rasch bis zu 2.1 mol Wasserstoff auf. Bei Abbruch der Reaktion in diesem Stadium ließen sich in der Mischung gaschromatographisch 6 Produkte nachweisen, wäh-

rend **1** vollständig verbraucht war. Die präparativ gaschromatographisch getrennten Kohlenwasserstoffe wurden anhand ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert.



Hauptprodukt war mit 50% rel. Anteil Tetracyclo[4.3.1.0^{3,8}.0^{7,9}]decan (Secosnoutan) (**9**). Authentisches **9** wurde aus Secosnoutanol¹⁶⁾ durch Chromsäureoxidation und anschließende Reduktion des Ketons nach Huang-Minlon gewonnen.

Die anderen Produkte waren Pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,9}.0^{5,7}]decan („Tetradehydroadamantan“) (**10**)¹⁷⁾ (rel. Anteil 20%), Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]decan („Triquinacan“) (**11**)¹⁸⁾ (10%), Tricyclo[4.3.1.0^{3,8}]decan („Protoadamantan“) (**12**)¹⁹⁾ (10%), Pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]decan („Snoutan“) (**13**)^{5b)} (7%) und Bicyclo[3.3.2]decan (**14**)²⁰⁾ (3%).

Von diesen 6 Produkten können nur **9**–**12** auf direktem Wege, **13** und **14** allenfalls nach vorheriger Gerüstumlagerung aus Diademan (**1**) entstanden sein (s. Abb. 1). In Anbetracht der zahlreichen denkbaren Wege der schrittweisen Hydrogenolyse von maximal 3 C–C- σ -Bindungen in **1** fällt besonders auf, daß von den insgesamt 14 möglichen Produkten und Zwischenprodukten nur 4 gebildet werden (s. Abb. 1). Das Produktspektrum erwies sich als unabhängig von der Reaktionszeit. Auch bei Abbruch der Hydrierung nach geringerer H₂-Aufnahme war immer **9** das Hauptprodukt, andere Kohlenwasserstoffe traten nicht auf. Adamantan konnte nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden, selbst nicht nach längerer Hydrierdauer. Diese Befunde lassen einen relativ sicheren Schluß auf den Verlauf der katalytischen Hydrierung von **1** zu.

Offensichtlich wird **1** bevorzugt mit einer der drei Fünfringseiten an der Katalysatoroberfläche angelagert, wie es für metallisches Palladium bei den katalysierten Umlagerungsreaktionen (s. Tab. 1) bereits gefunden wurde. Übertragung von 2 Molekülen H₂ führt so zu **9**, Desorption nach Addition von 1 H₂ zu **10**. Die Bildung von **12** ist deutlich langsamer als die von **9**. Demnach dürfte **12** vollständig über **9** und **10** entstehen, zumal in einem Kontrollexperiment **9** langsam zu **12** hydriert wurde und Tetracyclo[4.3.1.0^{2,4}.0^{3,8}]decan („Didehydroadamantan“, **b** in Abb. 1)²¹⁾ sowie Tetracyclo[4.4.0.0^{2,10}.0^{4,8}]decan (**c** in Abb. 1)¹⁷⁾ nicht unter den Produkten waren. Auch Snoutan (**13**) resultiert aus der gleichen Anlagerungsweise von **1** an Palladium; Desorption nach katalysierter Isomerisierung führt zu Snouten (**7**), dessen Hydrierung zu **13**. Damit ist die Bildungsweise eines Gesamtanteils von 87% der Produkte erklärt.

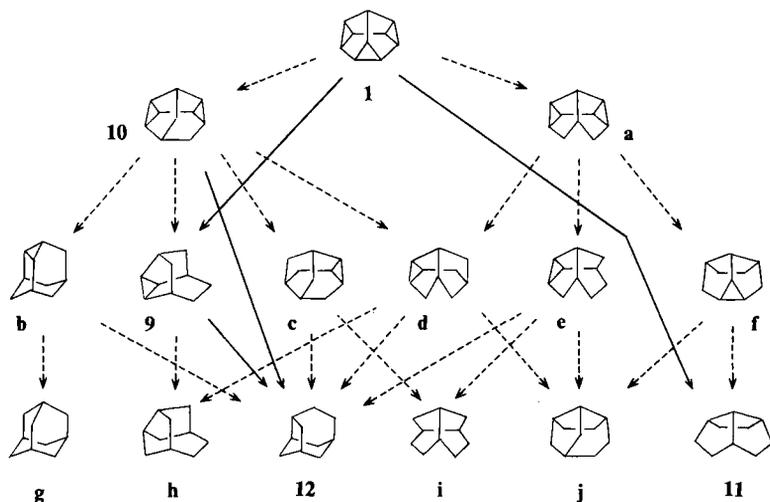
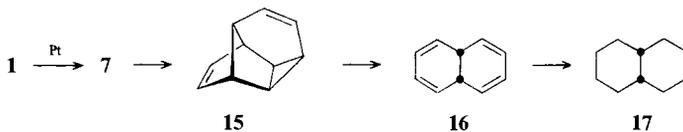


Abb. 1. Theoretisch mögliche (---->) und tatsächlich beschriebene Wege (—>) bei der katalytischen Hydrierung von **1**. (Von den aufgeführten Kohlenwasserstoffen waren **10**¹⁷⁾, **b**²¹⁾, **c**¹⁷⁾, **d**²²⁾, **g**, **12**¹⁹⁾ und **11**¹⁸⁾ bekannt)

Triquinacan (**11**) könnte entstehen, wenn **1** zum Teil auch mit der Sechsringseite am Pd-Katalysator angelagert und der Wasserstoff dann von dieser Seite an die entsprechenden Cyclopropylbindungen addiert würde. Verwunderlich ist nur, daß keines der beiden für diesen Reaktionsweg charakteristischen Teilhydrierungsprodukte (**a** bzw. **f** in Abb. 1) gefunden wurde. Es ist deshalb nicht auszuschließen, daß **1** zu einem kleinen Teil – eventuell katalysiert durch eine Spur Silber im Palladium-Katalysator – zu Triquinacen isomerisiert und dieses dann glatt zu **11** hydriert wird.

Die Bildungsweise von Bicyclo[3.3.2]decan (**14**) ist nicht offensichtlich; auf jeden Fall muß **1** zunächst zu einem C₁₀H₁₀-Isomeren umgelagert werden, das unter den Bedingungen 4 mol H₂ aufnehmen kann. Das dafür einzig in Betracht kommende ist Bullvalen²⁰⁾, dessen Bildung aus **1** über **7** immerhin vorstellbar wäre. Snouten (**7**) lagert sich bekanntlich – zumindest über Rhodiumkatalysatoren¹¹⁾ – zu Tetracyclo-[4.4.0.0^{2,10}.0^{3,7}]deca-4,8-dien²³⁾ um, und möglicherweise kann dieses nicht nur photochemisch²⁴⁾, sondern auch katalytisch zu Bullvalen umgelagert werden. Immerhin hat **14** nur einen rel. Anteil von 3% an den Hydrierungsprodukten.

Aufschlußreich in bezug auf die Bildungsweise von **13** und **14** war noch ein Versuch, **1** über Platin katalytisch zu hydrieren. Dabei fiel zunächst auf, daß die Wasserstoffaufnahme erheblich langsamer erfolgte. Während über Palladium/Aktivkohle **1** nach 2 h vollständig umgesetzt war, konnten über Platin (eingesetzt als Platindioxid) noch nach 20 h 20% des Ausgangsmaterials nachgewiesen werden. Gaschromatographisch wurde die Bildung von mindestens fünf Produkten festgestellt. Die zwei Hauptprodukte mit relativen Anteilen von 40 bzw. 30% waren *cis*-Decalin (**17**) und Snoutan (**13**). Von den drei Nebenprodukten mit Anteilen von je 3% mit rel. Molmassen von 136, 138 und 136 (GC/MS) konnten durch Koinjektion mit authentischen Proben nur zwei als Triquinacan (**11**) und Bicyclo[3.3.2]decan (**14**) identifiziert werden.



Offensichtlich geht **1** auf der aktiven Platinoberfläche zum weit überwiegenden Teil eine der bekannten katalysierten Isomerisierungen (s. o.) ein, die zunächst zu Snouten (**7**), dann jedoch weiter über **15**¹¹⁾ zu *cis*-9,10-Dihydronaphthalin (**16**) führt. Die Hauptprodukte **13** und **17** stammen hierbei demnach mit größter Wahrscheinlichkeit aus der katalytischen Hydrierung der intermediär gebildeten Olefine **7** und **16**.

Die katalytische Hydrierung von Diademan (**1**) über Pd/C ist ein weiterer Beleg für die schon früher ausgesprochene Hypothese²⁵⁾, daß die Hydrogenolyse von gespannten σ -Bindungen nicht ausschließlich thermodynamisch kontrolliert sein kann⁵⁾. Zumindest bei polycyclischen Systemen ist die günstigste Anlagerung des Substrats an die Katalysatoroberfläche – im Sinne einer losen Komplexbildung – ebenso mitbestimmend für den Reaktionsverlauf²⁶⁾.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Projekt Me 405/7/9/11), dem *Fonds der Chemischen Industrie* und mit Forschungsmitteln des *Landes Niedersachsen* gefördert.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben siehe Lit.¹⁾.

Silber-, Gold- und Kupfersalz-katalysierte Umlagerungen von 1: Lösungen von jeweils 10–20 mg Diademan (**1**) in je 350 μl Lösungsmittel (s. Tab. 1) wurden in NMR-Proberöhrchen mit 10–50 mg des Metallsalzes bzw. Metallkomplexsalzes (s. Tab. 1) versetzt und die bei Raumtemp. ablaufenden Umlagerungsreaktionen ¹H-NMR-spektroskopisch bzw. gaschromatographisch verfolgt.

Mit *Silberperchlorat* in [D₆]Benzol bildete sich innerhalb von 10 min eine mit Benzol nicht mischbare, schwere Phase. In der überstehenden Lösung waren nur noch Spuren von **1** nachweisbar. Nach Schütteln der Mischung mit konz. Ammoniaklösung ließ sich *Triquinacen* (**5**) NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch (1.5 m 3% SE 30, 90°C) als Hauptprodukt (96%) nachweisen.

Bei der Zugabe von (*Dicyclopentadien*)gold(I)-chlorid zu der Lösung von **1** begann sofort eine Abscheidung von metallischem Gold. Die Reaktion war nach 10 min beendet, die Mischung wurde 5 min mit 350 μl einer 10proz. wäßrigen Kaliumcyanidlösung geschüttelt, die organische Phase abpipettiert und gaschromatographisch analysiert (1.6 m 3% SE 30, 60°C). Einziges Produkt war *Snouten* (**7**).

Analog wurde mit der Mischung von **1** in Tetrahydrofuran und (*Cyclooctadien*)kupfer(I)-chlorid nach 24 h bei Raumtemp. verfahren. Die GC-Analyse ergab die Zusammensetzung 40% **1** und 60% **5**.

Säure-katalysierte Umlagerung von 1: Eine Mischung von 10 mg **1** in 350 μl CDCl₃ und 100 μl konz. Salzsäure wurde unter gelegentlichem Umschütteln bei Raumtemp. stehengelassen. Die Reaktion wurde ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt, nach 22 d waren erst 13% *Triquinacen* (**5**) entstanden.

Umsetzung von 1 mit Essigsäure: Eine Lösung von 21 mg **1** und 30 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 1.5 ml Eisessig wurde 24 h auf 55 °C erhitzt. Nach Erkalten setzte man 3 ml Wasser zu, extrahierte dreimal mit je 2 ml Ether, wusch die Etherextrakte mit 5proz. Natriumhydrogencarbonatlösung säurefrei und isolierte das Produkt gaschromatographisch (1.6 m 10% SE 30, 140 °C). Ausb. 16 mg *exo-8-Acetoxytricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-2,5-dien* (**8**), farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 6.14–5.64 (m, 2H), 6.03 (s, 2H), 4.60 (s, 1H), 3.13 (m, 1H), 2.94 (m, 1H), 2.76 (m, 1H), 2.50 (m, 1H), 2.13 (dt, 1H, ³J = 10.4, ³J = 4.0 Hz), 1.98 (s, 3H), 1.81 (d, 1H, ³J = 10.4 Hz). – MS (70 eV): *m/e* = 190 (M⁺), 130 (M – CH₃CO₂H).

C₁₂H₁₄O₂ Ber. 190.0994 Gef. 190.0992 (MS)

12 mg **8** wurden in 1 ml Methanol über 5proz. Palladium/Aktivkohle hydriert. Nach der üblichen Aufarbeitung mit Wasser und Pentan wurde das einzige Produkt durch GC isoliert (1.6 m 10% SE 30, 140 °C). – MS (20 eV): *m/e* = 194 (M⁺), 134 (M – CH₃CO₂H).

Umsetzung von 1 mit Silberperchlorat in Methanol: Eine Mischung von 32 mg (0.25 mmol) **1** in 1 ml Chloroform und 104 mg (0.50 mmol) Silberperchlorat in 0.3 ml Methanol wurde unter gelegentlichem Umschütteln 15 h stehengelassen. Nach kurzer Zeit bildeten sich zwei Schichten, später hatten sich Kristalle abgeschieden. Nach Zusatz von 3 ml Pentan wurde nacheinander mit 3 ml konz. Ammoniaklösung und 3 ml Wasser gewaschen und die wäßrige Phase noch einmal mit 1.5 ml Pentan extrahiert. Die über Natriumsulfat getrocknete Pentanlösung wurde durch GC getrennt (1.6 m 10% SE 30, 120 °C).

I (rel. Retentionszeit 1.00, rel. Anteil 15%): 2 mg *Triquinacen* (**5**).

II (2.84, 85%): 17 mg (43%) Addukt von Methanol an **1**, nach seinem ¹H-NMR-Spektrum wahrscheinlich ein Gemisch von *endo*- und *exo*-10-Methoxytetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,9}]dec-7-en (**3**), farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 6.22 (mc, 2H), 3.34 (s, 3H, OCH₃), 3.12 (s, 1H), 3.10–2.68 (m, 3H), 2.46–2.12 (m, 2H), 2.08–1.75 (m, 2H), 1.50 (s, 0.6H), 1.30 (s, 0.4H). – MS (70 eV): *m/e* = 162 (M⁺).

12 mg des gaschromatographisch gereinigten Methylethers wurden in 2 ml Methanol über 5proz. Palladium/Aktivkohle hydriert. Nach 2 h war 90proz. Umsatz erreicht (GC, 1.6 m 3% SE 30, 100 °C). Die Reaktionsmischung wurde in der üblichen Weise mit Wasser und Pentan aufgearbeitet. Die gaschromatographische Analyse der Pentanlösung zeigte 1 Produkt mit längerer Retentionszeit (1.07) als das Edukt (1.00). – GC-MS (70 eV): *m/e* = 164 (M⁺).

Rhodium(I)-Salz-katalysierte Umlagerung von 1: Eine Lösung von 16 mg (0.12 mmol) **1** und 5 mg (0.02 mmol) (Norbornadien)rhodiumchlorid in 350 µl CDCl₃ wurde im NMR-Proberöhrchen bei Raumtemp. belassen. Nach 6 d zeigte das ¹H-NMR-Spektrum ein Verhältnis von 65% Edukt **1** und 35% Produkt **7** an, nach 20 d war das Verhältnis 12% **1** und 88% **7**.

Analog wurde eine Lösung von 16 mg **1** und 4 mg (0.02 mmol) Dicarboxylrhodiumchlorid in 350 µl CDCl₃ nach 24 h bei Raumtemp. kontrolliert. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte ca. 40proz. Umlagerung zu *Snouten* (**7**) an. Nach Schütteln der Mischung mit 1 ml 5proz. Natriumcyanid-Lösung und anschließendem Waschen mit 1 ml Wasser wurde die Chloroformlösung gaschromatographisch (1.0 m 3% SE 30, 100 °C) analysiert. Neben 60% **1** und 35% **7** wurden noch 5% *Tetracyclo[4.4.0.0^{2,10}.0^{3,7}]deca-4,8-dien* (**15**)¹¹ durch Koinjektion mit authentischem Material (s. u.) identifiziert.

Rhodium(I)-Salz-katalysierte Umlagerung von 7: Eine Lösung von 20 mg (0.15 mmol) **7** in 400 µl CDCl₃ wurde unter Argon mit 5 mol-% dimerem Dicarboxylrhodiumchlorid versetzt und auf 60 °C erhitzt. Der Fortgang der Reaktion konnte NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Nach 22 h waren 37% umgelagert; die Reaktion schien sich zu verlangsamen, denn nach 48 h be-

trug der Umsatz nur 52%, und kleine Mengen eines flockigen Polymeren hatten sich gebildet. Zur Aufarbeitung wurden alle flüchtigen Anteile bei 0.01 Torr umkondensiert und die Produkte gaschromatographisch (2.0 m 10% SE 30, 95 °C, 90 ml/min) abgetrennt. Neben Spuren Naphthalin wurde als einziges Produkt **15** isoliert, das anhand seines ¹H-NMR-Spektrums²³⁾ identifiziert wurde.

Gold- und Palladium-katalysierte Umlagerungen von 1 und 7: Zur Prüfung der Umlagerungen wurden je 0.2 µl 5proz. Lösungen von **1** bzw. **7** in *n*-Pentan in die an anderer Stelle beschriebene¹⁴⁾ Strömungsapparatur mit Gold- bzw. Palladiumreaktor injiziert. Die Produktanalyse erfolgte in dem direkt angekuppelten analytischen Gaschromatographen (1.60 m 3% SE 30, 60 °C, 30 ml/min). Im Goldreaktor bei 100 °C lagerte sich **1** innerhalb von 10 s zu 50% in ein Gemisch von 10% *Triquinacen* (**5**) und 90% *Snouten* (**7**) um. Bei höheren Temperaturen war auch **7** nicht mehr stabil. Bei 270 °C und einer Kontaktzeit von 20 s erhielt man aus reinem **7** ein Gemisch aus 25% **7**, 70% *Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,7,9-trien* (Nenitzescu-Kohlenwasserstoff)²⁷⁾ und 5% Naphthalin. Im Palladiumreaktor bei 100 °C (Kontaktzeit 10 s) ergab **1** zu 8% **5** und 90% **7**.

Katalytische Hydrierung von **1**

a) *Über Palladium/Aktivkohle:* 130 mg (1.0 mmol) **1** wurden in 10 ml Methanol mit 5 mg 5proz. Palladium/Aktivkohle bei Raumtemp. und Normaldruck hydriert. Nach etwa 2 h waren 48 ml (2.1 mmol) Wasserstoff aufgenommen. Das Reaktionsgemisch wurde mit 20 ml Wasser verdünnt und dreimal mit je 5 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde über eine 30-cm-Füllkörperkolonne weitgehend abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch getrennt (5 m 5% PMPE, 100 °C, 100 ml/min):

I (rel. Retentionszeit 1.00): 11 mg (9%) *Triquinacen* (**11**).

II (1.33): 9 mg (7%) *Protoadamantan* (**12**)¹⁹⁾.

III (1.52): 53 mg (40%) *Secosnoutan* (**9**).

IV (1.76): 11 mg, Gemisch zweier Substanzen, die nachgetrennt wurden (0.8 m 10% SE 30, 60 °C, 100 ml/min):

IVa (rel. Retentionszeit 1.00): 6 mg (5%) *Snoutan* (**13**).

IVb (1.25): 2 mg (2%) *Bicyclo[3.3.2]decan* (**14**).

V (1.95): 18 mg (14%) *Tetrahydroadamantan* (**10**).

b) *Über Platindioxid:* 40 mg (0.30 mmol) **1** wurden in 2.5 ml Methanol über 15 mg vorhydriertem Platindioxid bei Raumtemp. und Normaldruck hydriert. Nach 20 h wurde die Reaktion abgebrochen, bis dahin waren 15 ml (0.6 mmol) Wasserstoff verbraucht. Das Reaktionsgemisch wurde auf 10 ml Wasser gegeben und die Mischung zweimal mit je 5 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel wurde über eine 30-cm-Füllkörperkolonne weitgehend abdestilliert und der Rückstand durch GC getrennt (0.8 m 3% SE 30, 60 °C, Injektor und Detektor 80 °C, 100 ml/min):

I (rel. Retentionszeit 1.00): 12 mg (30%) *cis-Decalin* (**17**), identifiziert durch ¹H-NMR-Spektrum und Massenspektrum.

II (1.17): 8 mg (20%) *Snoutan* (**13**), identifiziert durch ¹H-NMR-Spektrum und Massenspektrum.

III (1.65): 5 mg (12%) Ausgangsmaterial **1**.

Die Übereinstimmung von zwei Nebenprodukten mit *Triquinacen* (**11**) und *Bicyclo[3.3.2]decan* (**14**) wurde durch Koinjektion mit authentischen Proben am analytischen Gaschromato-

graphen auf 4 verschiedenen Säulen bewiesen (1. 0.6 m 3% SE 30; 2. 1.5 m 3% PMPE; 3. 1.5 m 3% FFAP; 4. 1.5 m 3% 1,2,3-Tris(2-cyanethoxy)propan).

- 1) I. Mittel.: *D. Kaufmann, H.-H. Fick, O. Schallner, W. Spielmann, L.-U. Meyer, P. Göltz* und *A. de Meijere*, Chem. Ber. **116**, 587 (1983).
- 2) Vgl. *A. de Meijere*, Angew. Chem. **91**, 867 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 809 (1979), und dort zit. Lit.
- 3) Vgl. *M. Charton* in *J. Zabicky*, The Chemistry of Alkenes, Bd. 2, S. 570f., Interscience, London 1970.
- 4) Vgl. Lit.³⁾, dort S. 588 ff.
- 5) ^{5a)} *N. A. Sasaki, R. Zunker* und *H. Musso*, Chem. Ber. **106**, 2992 (1973). – ^{5b)} *H. Musso*, Chem. Ber. **108**, 337 (1975). – ^{5c)} *U. Biethan, U. Cuntze* und *H. Musso*, Chem. Ber. **110**, 3649 (1977). – ^{5d)} *C. Gröger, H. Musso* und *I. Roßnagel*, Chem. Ber. **113**, 3621 (1980). – ^{5e)} Vgl. auch *E. Osawa* und *H. Musso*, Angew. Chem. **95**, 1 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 1 (1983).
- 6) ^{6a)} *H. C. Volger, H. Hogeveen* und *M. P. Gaasbeck*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 218 (1968). – ^{6b)} *L. Cassar, P. E. Eaton* und *J. Halpern*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3515 (1970).
- 7) Siehe z. B. ^{7a)} *L. A. Paquette*, Acc. Chem. Res. **4**, 280 (1971). – ^{7b)} *P. G. Gassman* und *T. J. Atkins*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 4597 (1971); **94**, 7748 (1972). – ^{7c)} *T. J. Katz* und *S. A. Cerefi-ce*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1049 (1971). – ^{7d)} *G. Zon* und *L. A. Paquette*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5478 (1974), und dort zit. Lit.
- 8) Vorläufige Mitteilungen: ^{8a)} *A. de Meijere*, Tetrahedron Lett. **1974**, 1845. – ^{8b)} *L.-U. Meyer* und *A. de Meijere*, Tetrahedron Lett. **1976**, 497.
- 9) Vgl. *M. Geisel, C. A. Grob, W. Santi* und *W. Tschudi*, Helv. Chim. Acta **56**, 1046, 1051 (1973), und dort zit. Lit.
- 10) Vgl. *D. M. Roundhill, D. N. Lawson* und *G. Wilkinson*, J. Chem. Soc. A **1968**, 485.
- 11) *A. de Meijere* und *L.-U. Meyer*, Tetrahedron Lett. **1974**, 1849.
- 12) *W. C. Baird* und *J. H. v. d. Heyde*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2584 (1970).
- 13) *R. Hüttel, H. Reinheimer* und *H. Dieltl*, Chem. Ber. **99**, 462, 2778 (1966).
- 14) ^{14a)} *L.-U. Meyer* und *A. de Meijere*, Chem. Ber. **110**, 2545 (1977). – ^{14b)} *L.-U. Meyer*, Dissertation, Univ. Göttingen 1976.
- 15) *E. Osawa, P. von R. Schleyer, L. W. K. Chang* und *V. V. Kane*, Tetrahedron Lett. **1974**, 4189.
- 16) *G. Ellen* und *G. W. Klumpp*, Tetrahedron Lett. **1972**, 4171; **1974**, 3637. Wir danken Herrn Prof. Dr. *G. W. Klumpp* für die freundliche Überlassung je einer Probe von Secosnoutanol und Secosnouten.
- 17) Dargestellt nach *H. W. Geluk* und *Th. J. de Boer*, Tetrahedron **28**, 3351 (1972).
- 18) *T. Jacobson*, Acta Chem. Scand. **21**, 2235 (1967).
- 19) *D. Lenoir, R. E. Hall* und *P. von R. Schleyer*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2138 (1974), und dort zit. Lit. Wir danken Herrn Prof. Dr. *D. Lenoir* für die Überlassung einer Probe Protoadaman (12).
- 20) Authentisches Bicyclo[3.3.2]decan (14) wurde durch katalytische Hydrierung aus Bullvalen dargestellt; vgl. *G. Schröder*, Chem. Ber. **97**, 3140 (1964).
- 21) *A. C. Udding, J. Straiting, H. Wynberg* und *J. L. M. A. Schlatmann*, Chem. Commun. **1966**, 657; *J. E. Baldwin* und *W. D. Foglesong*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4303 (1968).
- 22) *D. Skare* und *Z. Majerski*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 1000.
- 23) *M. Jones jr.*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4236 (1967). Die früher verwendete systematische Bezeichnung dieses Kohlenwasserstoffs ist inkorrekt, vgl. Lit.¹¹⁾.
- 24) *M. Jones jr., S. D. Reich* und *L. T. Scott*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3118 (1970).
- 25) *D. Bosse* und *A. de Meijere*, Tetrahedron Lett. **1975**, 871.
- 26) So werden bei der katalytischen Hydrierung von Dispiro[2.0.2.4]dec-8-en die Cyclopropanringe ausschließlich an den Bindungen zwischen den Spiro- und den Methylenkohlenstoffen geöffnet, wobei *cis*- und *trans*-Diethylcyclohexan neben *o*-Diethylbenzol entstehen. *D. Kaufmann* und *A. de Meijere*, Chem. Ber. **116**, 833 (1983); vgl. *A. de Meijere*, Angew. Chem. **91**, 867 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 809 (1979).
- 27) Vgl. *H. H. Westberg, E. N. Cain* und *S. Masamune*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 7512 (1969), und dort zit. Lit.

[113/82]