

Notizen

Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe, XIV¹⁾

Die Hydrierung des Deltacyclans

Hans Musso*, Eiji Ōsawa und Ingrid Schneider

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

Eingegangen am 11. Februar 1986

Hydrogenolysis of Small Cycloalkanes, XIV¹⁾

Hydrogenation of Deltacyclane

Exclusive formation of brexane derivatives (4) and no brendane derivatives (3) by hydrogenation of deltacyclane derivatives (2) is demonstrated again.

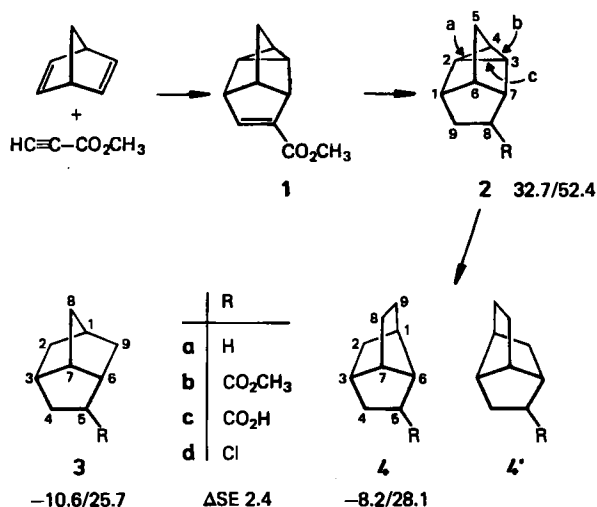
v. R. Schleyer und Wiskott²⁾ erhielten bei der Hydrierung von Deltacyclan (2a) mit Platinoxid in Eisessig nur Brexan (4a) und kein Brendan (3a). Das ist insofern von Interesse, als Brendan (3a) nach molekülmechanischen Berechnungen um 1.2³⁾ bis 2.9⁴⁾ kcal/mol energieärmer ist als Brexan. Dementsprechend lagern sich Brexanderivate unter Gleichgewichtsbedingungen weitgehend in das Brendangerüst um⁵⁾. Bei der Hydrierung von Polycyclen mit kleinen Ringen entsteht, wenn mehrere Möglichkeiten wie hier gegeben sind, häufig selektiv nur das energieärmste Produkt, z. B. bei Basketan⁶⁾, Dihydrosnoutan^{6,7)}, Secocuban⁸⁾ sowie Dihydrohomocunean¹⁾. Das ist immer der Fall, wenn sich der bevorzugte Reaktionsweg um mehr als $\Delta E > 10$ kcal/mol von den anderen unterscheidet. Bei $\Delta E < 10$ kcal/mol verläuft die Hydrogenolyse manchmal selektiv⁶⁾; es gibt aber auch Fälle, in denen zwei Produkte in vergleichbaren Mengen entstehen, z. B. bei Dihydrotriansteran⁹⁾ und Homocuban¹⁾.

Bei der Hydrierung des Deltacyclans (2a) soll nun selektiv nur das etwas energiereichere Produkt entstehen! Das erscheint durchaus möglich, wenn in 2 die Bindungen a und b am Dreiring deutlich schwächer sind, also durch die Molekülgeometrie stärker vorgespannt und deshalb länger sind als die Bindung c.

Deshalb wurden hier drei Deltacyclanderivate (2a–c) hydriert und in der Säure 2c ein kristallisiertes Derivat gewonnen, an dem man eine Bestimmung der Bindungslängen a, b und c durchführen könnte.

Durch Homo-Diels-Alder-Addition von Acetylen-carbonsäure-methylester an Norbornadien erhält man wie üblich¹⁰⁾ glatt den Olefinester 1, der mit Palladium auf Kohle oder Bariumsulfat in Methanol nur an der Doppelbindung abgesättigt wird. Mit Platinoxid in Eisessig erhält man aus dem Deltacyclanester 2b oder auch direkt aus 1 übereinstimmend ein 4:1-Gemisch zweier isomerer Dihydroester, in denen der Dreiring aufgegangen ist. Hierbei muß es sich um die Brexan-4- und -5-carbonsäureester 4b und 4'b handeln. Nach der Hydrolyse läßt sich die Säure aus der Hauptkomponente durch fraktionierte Kristallisation

rein gewinnen. Zwischen den möglichen Formeln **4c** und **4'c** wurde nicht entschieden. Das rohe Säuregemisch wurde durch Abbau mit Blei(IV)-acetat und *N*-Chlorsuccinimid¹¹⁾ in ein Gemisch aus zwei Halogenverbindungen (**4d** und **4'd** oder auch *exo-endo*-Isomere) abgebaut, die gaschromatographisch getrennt wurden. Jede Komponente für sich und das Gemisch aus der reinen Säure **4c** sowie aus deren Mutterlaugen ergaben bei der Enthalo-genierung mit Natrium in Alkohol jeweils den gleichen und gaschromatographisch einheitlichen Kohlenwasserstoff **4a**, der mit authentischem Brexan übereinstimmt.



Die Hydrierung der reinen Säure **2c** lieferte das gleiche Gemisch von zwei isomeren Säuren **4c** und **4'c** wie die Hydrolyse der Ester **4b** und **4'b**. Die Hydrierung des Deltacyclans (**2a**) verlief recht langsam und ergab nur Brexan (**4a**) und keine erkennbare Menge Brendan (**3a**); 0.1% hätten im GC registriert werden müssen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung, Frau I. Süß und Frau I. Mayer für zahlreiche Spektren und vor allem Herrn Prof. A. Nickon, Baltimore, für eine Probe Deltacyclan sowie Vergleichsspektren von Brendan und Brexan.

Experimenteller Teil

Gerätetypen und allgemeine Angaben siehe Lit.^{1,6)}.

Tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-8-carbonsäure-methylester (1): 2.8 g Acetylen-carbonsäure-methylester und 6.0 ml Norbornadien werden in einer Glasampulle i.Vak. abgeschmolzen und ca. 80 h auf 128°C erhitzt. Die Destillation bei 0.1 Torr liefert 4.06 g (68%) eines farblosen Öls vom Sdp. 51°C/0.1 Torr, n_D^{25} 1.5153. — ¹H-NMR (CCl_4), δ ppm: 6.89 (dd =CH); 3.67 (s OCH_3), m 2.98, 2.70, 2.08, 1.78 (je 1 H), 1.58 (CH_2), 1.38 (1 H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (176.2) Ber. C 74.97 H 6.86

Gef. C 74.76 H 6.76 Mol.-Masse 176 (MS)

Tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]nonan-8-carbonsäure-methylester (2b): 500 mg **1** hydrierte man mit 250 mg Pd/C (5%) in 30 ml Methanol, wobei nach ca. 3 h ein Moläquivalent (64 ml)

H₂ aufgenommen wurde. Nach weiteren 24 h filtrierte man vom Katalysator ab und verdampfte i. Vak. Den öligen Rückstand destillierte man bei 0.1 Torr und 45°C und erhielt 426 mg (84%) einer farblosen Flüssigkeit; n_D^{25} 1.4897. — ¹H-NMR (CDCl₃), δ ppm: 3.69 (s OCH₃), 2.94 (dt 1H), 2.28 (quint 1H), m 1.98, 1.80, 1.51 (je 2H), 1.04 (m 1H), 0.97 (m 2H).

C₁₁H₁₄O₂ (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.11 H 8.26

Tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]nonan-8-carbonsäure (2c): Eine Suspension von 1.26 g Ester **2b** und einer Lösung von 1.26 g Kaliumhydroxid in 20 ml Wasser wurde zunächst 2 h bei 60°C und dann 12 h bei Raumtemp. intensiv gerührt. Die inzwischen klare Lösung etherte man aus und entfernte den Ether i. Vak., bevor man sie dann bei 0°C mit 2 N H₂SO₄ ansäuerte. Man erhielt 851 mg (73%) farblose Kristalle vom Schmp. 68°C. Großzügiges Umkristallisieren aus *n*-Pentan und Methanol/Wasser ergab 271 mg (23%), die bei 69°C schmolzen und zur Analyse i. Vak. sublimiert wurden. — IR (KBr): 3055, 1682, 798, 786 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃), δ ppm: 3.02 (m 1H), 2.32 (m 1H), 2.19 (OH in CD₃OD bei 5.05), m 2.13–1.67 (Spitzen bei 2.00 und 1.86 4H), 1.52 (ps. s CH₂), 1.03 (m 3H Cyclopropan).

C₁₀H₁₂O₂ (164.2) Ber. C 73.14 H 7.37
Gef. C 73.49 H 7.60 Mol.-Masse 164 (MS)

Tricyclo[4.3.0.0^{3,7}]nonan-4 (oder 5)-carbonsäure-methylester (4b)

a) 1.760 g **1** nahmen mit 800 mg PtO₂ in 30 ml Eisessig in 2 h fast zwei Moläquivalente und in weiteren 8 h nur noch sehr wenig H₂ auf. Die filtrierte Lösung wurde i. Vak. eingengt, die Lösung des öligen Rückstandes (1.78 g) in Benzol wiederholt mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und destilliert; 1.50 g farbloses Öl (83%), Sdp. 70°C/0.2 Torr, n_D^{25} 1.4847. — ¹H-NMR (CDCl₃), δ ppm: 3.67 (s OCH₃), 3.65 (s, ca. 20% Isomeres), 2.94 (m 1H), 2.21 (m 1H), 2.10–1.80 (m 3H), 1.76, 1.67 (m je 1H), 1.60–0.87 (m 6H).

C₁₁H₁₆O₂ (180.2) Ber. C 73.30 H 8.95 Gef. C 72.90 H 8.91

Nach dem GC und NMR-Spektrum enthält das Präparat ca. 20% einer isomeren Verbindung, die sich durch fraktionierte Kristallisation der Säure **4c** weitgehend entfernen ließ.

b) Die Hydrierung von **2b** mit PtO₂ in Eisessig lieferte das gleiche Produkt.

Tricyclo[4.3.0.0^{3,7}]nonan-4 (oder 5)-carbonsäure (4c)

a) Eine Lösung von 0.63 g Kaliumhydroxid in 10 ml Wasser wurde mit 1.78 g **4b** bei 60°C kräftig gerührt, wobei die Suspension nach 3 h klar wurde. Nach 12 h bei Raumtemp. schüttelte man die Lösung mit Benzol aus und säuerte sie bei 0°C mit 2 N H₂SO₄ an. Die schmierige Säure wurde mit Chloroform ausgeschüttelt. Trocknen und Abdampfen des Chloroformauszuges lieferten 1.64 g (99%) eines bei 0°C erstarrenden Öls. Wiederholtes Umkristallisieren aus *n*-Pentan und Methanol/Wasser bei –15°C bis zur Schmelzpunktskonstanz ergaben 348 mg vom Schmp. 49–50.5°C, die nach dem GC des Methylesters einheitlich waren und zur Analyse bei 1 Torr und 80°C an einen kalten Finger destilliert wurden. — IR (KBr): 1688, 844 cm⁻¹.

C₁₀H₁₄O₂ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49
Gef. C 72.53 H 8.24 Mol.-Masse 166 (MS)

b) 20 mg **2c** hydrierte man mit 50 mg PtO₂ in 2 ml Eisessig 20 h bei Raumtemp. und erhielt nach dem GC der mit Diazomethan erhaltenen Methylester das gleiche Gemisch wie aus **2b**. Aus Methanol/Wasser kristallisierten 15 mg, die im IR und Schmp. mit dem Präparat nach a) übereinstimmten.

4- (oder 5)Chlortricyclo[4.3.0.0^{3,7}]nonan (4d): Eine Lösung von 166 mg reiner Säure **4c** und 134 mg *N*-Chlorsuccinimid in 6 ml Dimethylformamid/Eisessig (5:1) wurde unter Rühren mit 487 mg Blei(IV)-acetat versetzt und erwärmt, bis bei 50–60°C unter CO₂-Entwick-

lung die Gelbfärbung verschwand. Nach ca. 30 min schüttelte man die abgekühlte Lösung mehrmals mit *n*-Pentan aus, wusch die Pentanlösung mit verd. Perchlorsäure, Natriumcarbonatlösung und Wasser, trocknete und dampfte ab. 101 mg (66%) farbloses Öl, das im analytischen GC (1G20, 80°C) zwei Komponenten zeigte: 23.4 min 66%, 25.2 min 34%. Das Gemisch wurde präparativ an einer PG-Säule bei 110°C getrennt. Das Mutterlaugengemisch der Säure **4c** lieferte 92 mg einer 55:45-Mischung der gleichen Komponenten, die ebenfalls durch präparative GC getrennt wurde.

Tricyclo[4.3.0.0^{3,7}]nonan (Brexan, 4a)

a) Eine siedende Lösung von 98 mg **4d** in 60 ml Ethanol wird im Laufe einer h mit ca. 2 mm großen Natriumstückchen versetzt (insgesamt ca. 2.0 g). Nach dem Kühlen verdünnt man mit ca. 30 ml *n*-Pentan und wäscht den Alkohol mit Wasser aus. Die getrocknete Pentanlösung wird an einer Vigreux-Kolonnen vorsichtig auf 0.5 ml eingengt, gaschromatographisch analysiert (OV 17, 90°C) und präparativ getrennt (1G20, 40°C): 17 mg (22%) farbloses Öl, das im GC und ¹H-NMR-Spektrum mit authent. Material übereinstimmte. — ¹³C-NMR (CDCl₃), δ ppm: 46.3, 41.2 (je CH), 32.3, 32.1, 23.0 (je CH₂).

Tab. 1. Retentionszeiten im GC in min

	Säule DEGS, 140°C		1G20, 80°C
1	7.8	3a	11.05
2b	4.6	2a	10.23
4b	3.6	4a	10.63
4'b	4.0		

Die Enthaloogenierung von Proben beider GC-getrennter Chloride sowie Gemische aus dem Grob-Abbau von roher Säure **4c**, reiner Säure **4c** sowie der Mutterlaugenfraktion, die bis 30% der isomeren Säure enthielten, lieferten stets über 99% einheitliches **4a**, die Probe aus der Mutterlauge enthielt ca. 1% einer Verunreinigung, die im GC mit **3a** übereinstimmte.

b) *Hydrierung von Tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]nonan (Deltacyclan, 2a)*: 70 mg **2a** wurden in 2 ml Eisessig mit 70 mg PtO₂ bei Raumtemp. und Normaldruck hydriert. Nach 2 h hatten sich 15%, nach 14 h 55% nur eines Produktes gebildet, das im GC auf zwei verschiedenen Säulen mit Brexan (**4a**) übereinstimmte und von Brendan (**3a**) verschieden war.

CAS-Registry-Nummern

1: 42132-17-2 / **2a**: 6567-11-9 / **2b**: 10292-57-6 / **2c**: 29412-43-9 / **4a**: 3104-87-8 / **4b**: 101055-80-5 / **4b'**: 101055-77-0 / **4c**: 101055-81-6 / **4c'**: 101055-78-1 / **4d**: 101055-82-7 / **4d'**: 101055-79-2 / HC≡CCOOMe: 922-67-8 / Norbornadien: 121-46-0

¹⁾ XIII. Mitteilung: E. Ōsawa, I. Schneider, K. J. Toyne und H. Musso, Chem. Ber. **119**, 2350 (1986), vorstehend.

²⁾ P. v. R. Schleyer und E. Wiskott, Tetrahedron Lett. **1967**, 2845; J. S. Wishnok, P. v. R. Schleyer, E. Funkte, G. D. Pondit, R. O. Williams und A. Nickon, J. Org. Chem. **38**, 539 (1973).

³⁾ N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller und D. H. Wertz, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1637 (1971); N. L. Allinger, Adv. Phys. Org. Chem. **13**, 1 (1976).

- ⁴⁾ E. M. Engler, J. D. Andose und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8005 (1973).
- ⁵⁾ A. Nickon, H. R. Kwasnik, C. T. Mathew, T. D. Swartz, R. O. Williams und J. B. DiGiorgio, *J. Org. Chem.* **43**, 3904 (1978); A. Nickon, H. Kwasnik, T. Swartz, R. O. Williams und J. B. DiGiorgio, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1613, 1615 (1965).
- ⁶⁾ H. Musso, *Chem. Ber.* **108**, 337 (1975).
- ⁷⁾ B. Deppisch, H. Guth, H. Musso und E. Ōsawa, *Chem. Ber.* **109**, 2956 (1976).
- ⁸⁾ R. Stober und H. Musso, *Angew. Chem.* **89**, 430 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 415 (1977).
- ⁹⁾ U. Biethan, U. Cuntze und H. Musso, *Chem. Ber.* **110**, 3649 (1977).
- ¹⁰⁾ H. K. Hall, *J. Org. Chem.* **25**, 42 (1960); E. F. Ullman, *Chem. Ind. (London)* **1958**, 1173.
- ¹¹⁾ K. B. Becker, M. Geisel, C. A. Grob und F. Kuhnen, *Synthesis* **1973**, 493.

[29/86]