

# Über die Umlagerung eines tricyclischen, ungesättigten Ketons bei der Wolff-Kishner-Reduktion

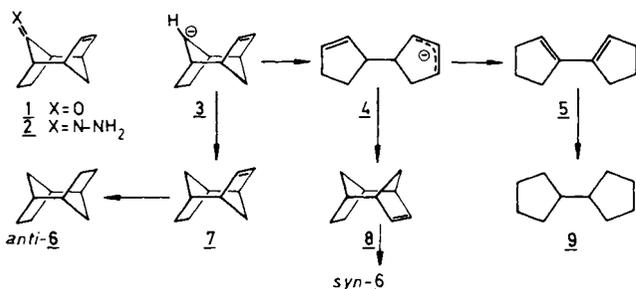
Andreas Otterbach und Hans Musso†\*

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,  
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe 1

Eingegangen am 13. Juni 1988

## On the Rearrangement of a Tricyclic Unsaturated Ketone during Wolff-Kishner Reduction

Wolff-Kishner reduction of tricyclo[4.2.1.1<sup>2,5</sup>]dec-3-en-9-one (**1**) yields only 2–9% of the expected olefin **7**, 1–3% of the *syn* isomer **8**, but 17–26% of bi(1-cyclopentenyl) (**5**).



Bei der Synthese von Tricyclo[3.1.1.1<sup>2,4</sup>]octan (Diasteran)<sup>1)</sup> gingen wir vom tricyclischen, ungesättigten Keton **1** aus, weil es leicht zugänglich ist<sup>2)</sup>. Da für die weitere Synthese das Olefin **7** benötigt wurde, versuchten wir zuerst eine einfache Wolff-Kishner-Reduktion und erhielten nach der Variante von Huang-Minlon unter verschiedenen Bedingungen ein Gemisch aus drei Olefinen in schlechter Ausbeute. Das gewünschte *anti*-Olefin **7** (2–9%), das *syn*-Olefin **8** (1–3%) und als Hauptprodukt (17–26%) unerwartet Bi(1-cyclopentenyl) (**5**). Die Identifizierung der Produkte erfolgte spektroskopisch und durch katalytische Hydrierung zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen *anti*-**6** und **9**; **5** wurde auch mit Ozon zu Glutarsäure abgebaut. Wenn das reine Hydrazon **2** eingesetzt wurde, stieg die Ausbeute nicht. Ferner wurde sichergestellt, daß das *anti*-Olefin **7** unter den Reaktionsbedingungen nicht zum *syn*-Olefin **8** isomerisiert.

Man kann diese Ergebnisse erklären, wenn man annimmt, daß sich das zunächst gebildete Anion **3** hauptsächlich zum Anion **4** öffnet, das zu geringem Teil wieder cyclisieren kann, wobei **8** entsteht. Der Hauptanteil stabilisiert sich dann durch Umprotonierung zum thermodynamisch bevorzugten Diolefin **5**.

Gespannte polycyclische Ketone lassen sich in der Regel mit dieser Methode sehr gut in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe umwandeln, z. B. das Homocubanon<sup>3)</sup>. Bei ungesättigten Ketonen und  $\alpha$ -Cyclopropyl-Derivaten sind Ringöffnungen und Umlagerungen wiederholt beobachtet worden<sup>4–8)</sup>.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung, Frau A. Kuiper, Frau P. Lang, Frau I. Süß und Herrn U. Tanger für zahlreiche spektroskopische und analytische Daten.

## Experimenteller Teil

Spektrometer, Apparate und allgemeine Angaben s. Lit.<sup>1)</sup>

Wolff-Kishner-Reduktion des *anti*-Tricyclo[4.2.1.1<sup>2,5</sup>]dec-3-en-9-one (**1**)<sup>2)</sup>: 7.80 g (52.7 mmol) Keton **1**<sup>2)</sup> wurden mit 120 ml einer 25proz. Kaliumhydroxid-Lösung in Triethylenglycol und 24.70 g (494.0 mmol) 100proz. Hydrazinhydrat in eine Glasampulle eingeschmolzen. Die Hydrazon-Bildung wurde 18 h bei 120°C im Schüttelofen durchgeführt. Zur Reduktion überführte man die homogene, abgekühlte Reaktionsmischung in einen Kolben und destillierte während 4 h bei 130–140°C die Hauptmenge an Reaktionswasser und Hydrazinhydrat ab. Langsame Temperaturerhöhung führte ab etwa 150°C zu einer merklichen Stickstoff-Entwicklung. Während 6 h wurde die Temp. auf 200°C gesteigert und die Hauptmenge an Reaktionsprodukten abgenommen. Ansäuern des Destillats mit verd. Salzsäure und Extraktion mit Pentan lieferte nach Aufarbeitung und Filtration über Kieselgel 4.27 g eines farblosen Öls. Extraktion der angesäuerten Sumpffphase führte zu keiner Erhöhung der Ausbeute. Die GC-Analyse zeigte 3 Komponenten an. 1.00 g des erhaltenen Öls wurde mit Hilfe präparativer GC getrennt (Tab. 1).

Tab. 1. Retentionszeiten [min]

Fraktion	Verbindung	analyt. GC <sup>a)</sup>	präp. GC <sup>b)</sup>
1	<b>7</b> <sup>9)</sup>	2.89	35
2	<b>8</b> <sup>9)</sup>	3.44	46
3	<b>5</b> <sup>10)</sup>	4.27	91
4	<b>1</b>	21.20	—

<sup>a)</sup> 1.8 m SE 30, 200/120/200°C. — <sup>b)</sup> 3.0 m SE 30, 200/120/200°C.

Fraktion 1: *anti*-Tricyclo[3.2.1.1<sup>2,5</sup>]dec-3-en (**7**): Farblose Kristalle, Schmp. 129–134°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.75 (m, 1H), 1.18 (m, 1H), 1.55–1.90 (m, 8H), 2.43 (br. s, 2H), 5.90 (br. s, 2H). — Im <sup>1</sup>H-NMR mit Lit.<sup>9)</sup> übereinstimmend.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> (134.2) Molmasse 134 (MS)

Fraktion 2: *syn*-Tricyclo[4.2.1.1<sup>2,5</sup>]dec-3-en (**8**): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.80–0.90 (dt, 1H), 1.25–1.35 (m, 1H), 1.35–1.65 (m, 4H), 2.05 (d, 1H), 2.32 (m, 1H), 2.44 (br. s, 2H), 2.58 (m, 2H), 6.35 (br. s, 2H). — Im <sup>1</sup>H-NMR mit Lit.<sup>9)</sup> übereinstimmend.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> (134.2) Molmasse 134 (MS)

Fraktion 3: Bi(1-cyclopentenyl) (**5**): Farblose Flüssigkeit. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.86–2.00 (m, 4H), 2.40–2.58 (m, 8H), 5.65 (br. s, 2H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 23.44 (t), 32.91 (t), 33.03 (t), 126.52 (d), 140.48 (s). — Im <sup>1</sup>H-NMR mit Lit.<sup>10)</sup> übereinstimmend.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> (134.2) Molmasse 134 (MS)

Chemischer Konstitutionsbeweis für **5**: 150 mg (1.12 mmol) Dien **5** wurden in 10 ml absol. Methanol bei –78°C 2 min mit einem Sauerstoff/Ozon-Strom (3% Ozon, 30 ml/min) behandelt, bis die

bläuliche Färbung der Reaktionslösung bestehen blieb. Das überschüssige Ozon trieb man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  durch Stickstoff aus. Nach Erwärmen auf  $0^{\circ}\text{C}$  wurde das Methanol i. Vak. bis auf 1 ml abgezogen und nach Zugabe von 3 ml Ameisensäure die Restmenge Methanol entfernt. Nach Zugabe von 2 ml 30proz. Wasserstoffperoxid verschwand die gelbe Färbung augenblicklich. Die Reaktionsmischung wurde 20 min auf  $50^{\circ}\text{C}$  und anschließend 1 h auf  $100^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Sublimation des farblosen Rückstandes bei  $140^{\circ}\text{C}/0.01$  Torr fielen 190 mg (64%) vom Schmp.  $94-96^{\circ}\text{C}$  als einzige Komponente an. Alle spektroskopischen Daten (IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ) waren mit denen der Glutarsäure (Schmp.  $98^{\circ}\text{C}$ ) übereinstimmend. Veresterung mit Diazomethan unter Standardbedingungen lieferte quantitativ den Glutarsäure-dimethylester, wie der Vergleich mit einer authentischen Probe zeigte.

**Hydrierung:** 1 mmol Olefin wurde in 5.0 ml Ether mit 20 mg Pd/C (10%) bei Raumtemp. in einer Hydrierapparatur mit Wasserstoff gerührt. Nach 2 h bei Raumtemp. erfolgte die Aufarbeitung durch Filtration der Reaktionslösung über Celite und vorsichtiges Abdestillieren des Lösungsmittels bis auf 0.4 ml. Die anschließende Trennung mit Hilfe präparativer GC lieferte die reinen Kohlenwasserstoffe in 82–86proz. Ausbeute (Tab. 2).

Tab. 2. Wasserstoff-Äquivalente und Retentionszeiten [min]

Olefin	Wasserstoff-Äquivalente	Produkt	analyt. GC <sup>a)</sup>	präp. GC <sup>b)</sup>
7	1.02	<i>anti</i> -6	3.33	17.4
8	1.10	<i>syn</i> -6	4.44	22.0
5	2.19	9	2.96	16.0

<sup>a)</sup> 1.8 m SE 30, 200/120/200°C. — <sup>b)</sup> 3.0 m SE 30, 200/120/200°C.

*anti*-Tricyclo[4.2.1.1<sup>2,5</sup>]decan (*anti*-6): Schmp.  $141-143^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>11)</sup>  $142-145^{\circ}\text{C}$ .

*syn*-Tricyclo[4.2.1.1<sup>2,5</sup>]decan (*syn*-6)<sup>9,10,12</sup>: Schmp.  $165^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>11)</sup>  $164-167^{\circ}\text{C}$ .

Bi(cyclopentyl) (9)<sup>13</sup>:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.06-1.21$  (m, 4H),  $1.44-1.68$  (m, 10H),  $1.68-1.82$  (m, 4H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.39$  (t),  $31.80$  (t),  $46.33$  (d).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  (138.3) Molmasse 138 (MS)

#### CAS-Registry-Nummern

1: 66953-28-4 / 5: 934-02-1 / *syn*-6: 49700-69-8 / *anti*-6: 49700-70-1 / 7: 66337-82-4 / 8: 66429-02-5 / 9: 1636-39-1

- <sup>1)</sup> A. Otterbach, H. Musso, *Angew. Chem.* **99** (1987) 588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 554.
- <sup>2)</sup> H. E. Zimmerman, L. W. Linder, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 1637; B. Föhlich, R. Joachimi, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1951.
- <sup>3)</sup> E. Osawa, I. Schneider, K. J. Toyne, H. Musso, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2350.
- <sup>4)</sup> G. Lardelli, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **32** (1949) 1817; R. Fischer, G. Lardelli, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **33** (1950) 1335.
- <sup>5)</sup> S. M. Kupchan, E. Abushanad, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3075.
- <sup>6)</sup> M. Sakai, D. L. Harris, S. Winstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 861.
- <sup>7)</sup> U. Biethan, H. Musso, *Chem. Ber.* **100** (1967) 119.
- <sup>8)</sup> H. Klusaceck, H. Musso, *Chem. Ber.* **103** (1970) 3066.
- <sup>9)</sup> C. W. Doecke, G. Klein, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1596; C. W. Doecke, G. Klein, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 7599.
- <sup>10)</sup> T. A. Manuel, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 510.
- <sup>11)</sup> B. Ernst, C. Ganter, *Helv. Chim. Acta* **61** (1978) 1107.
- <sup>12)</sup> P. E. Eaton, D. R. Patterson, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2573.
- <sup>13)</sup> R. L. Stock, H. E. Gunning, *Can. J. Chem.* **38** (1960) 2295.

[159/88]