

299. Synthese von Tricyclo[4.4.1.1^{3,8}]dodecan-4,9-dion und Tricyclo[4.4.1.1^{3,8}]dodeca-4,9-dien

von H. Gerlach

Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule Zürich

(6. XI. 72)

Summary. Treatment of 2,6-bis-aminomethyladamantane-2,6-diol (II) with nitrous acid gives tricyclo[4.4.1.1^{3,8}]dodecane-4,9-dione (III), which is converted into the tricyclo[4.4.1.1^{3,8}]dodeca-4,9-diene (V) by reduction to the corresponding diols (IV, R = H) and pyrolysis of their O-4-methylphenyl thiocarbonate O-esters. II is accessible from 2,6-adamantanedione by reaction with diethyl aluminium cyanide and subsequent reduction with lithiumaluminium hydride. The physical properties of the new compounds including ¹³C NMR. spectra of III, V and tricyclo[4.4.1.1^{3,8}]dodecane are given.

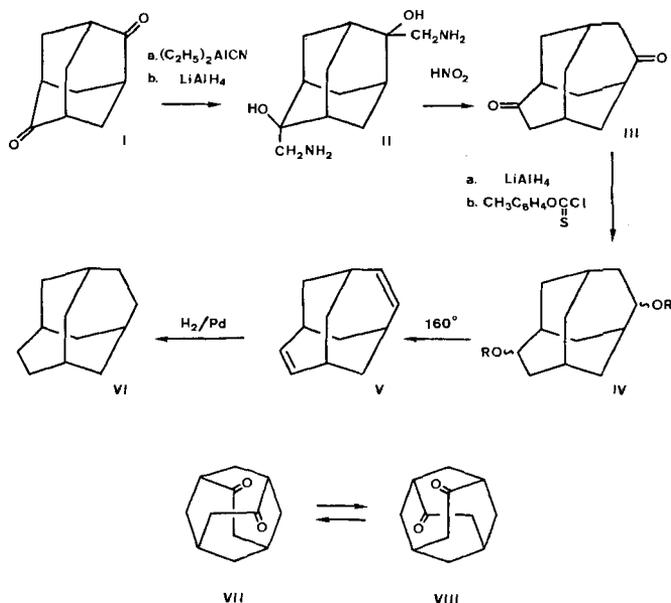
Kürzlich wurde von *Stepanov et al.* [1] das 1-Hydroxy-tricyclo[4.4.1.1^{3,8}]dodecan durch eine Umlagerung aus 1-Aminomethyl-homoadamantan erhalten. Die Struktur des Umlagerungsproduktes wurde nur aus dem ¹H-NMR.-Spektrum abgeleitet. Es war deshalb wünschenswert, Verbindungen der Tricyclo[4.4.1.1^{3,8}]dodecanreihe¹⁾ auf eine Weise herzustellen, welche die Struktur eindeutig bestimmt. Eine solche Synthese, ausgehend von 2,6-Adamantandion (I) [3], ist im folgenden beschrieben. Lässt man Diäthylaluminiumcyanid²⁾ in Toluol auf 2,6-Adamantandion (I) einwirken, so entsteht das entsprechende Biscyanhydrin als Diäthylaluminiumverbindung. Diese lässt sich direkt, ohne isoliert zu werden, mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran zum 2,6-Bisaminomethyl-2,6-adamantandiol (II) reduzieren (85proz. Ausbeute). Durch Einwirkung von Natriumnitrit in verdünnter Essigsäure entsteht aus II in 65proz. Ausbeute das Tricyclo[4.4.1.1^{3,8}]dodecan-4,9-dion (III). Wegen der Symmetrie des Ausgangsmaterials II verläuft diese *Tiffenau-Demjanov*-Umlagerung [5] auf eindeutige Weise und kann nur ein tricyclisches Diketon von der Konstitution III liefern.

Reduziert man das Diketon III mit Lithiumaluminiumhydrid, so erhält man ein Racematgemisch der 3 möglichen diastereomeren Dirole (IV, R = H). Diese gehen durch Einwirkung von 4-Methyl-phenyl-thionkohlenensäurechlorid in Pyridin glatt in die entsprechenden Bis-thiocarbonate (IV, R = $\text{COC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$) über. Erhitzt man diese Derivate im Hochvakuum auf 160°, so entsteht durch Elimination von Kohlenoxy-sulfid und *p*-Cresol das Tricyclo[4.4.1.1^{3,8}]dodeca-4,9-dien (V) in 80proz. Ausbeute³⁾.

1) 1,4,6,9-Tetraaza-tricyclo[4.4.1.1^{3,8}]dodecan ist schon aus Äthylendiamin und Formaldehyd erhalten worden [2].

2) Hergestellt durch Reaktion von Triäthylaluminium mit Cyanwasserstoff in Toluol (vgl. [4]). Das Reaktionsgemisch wurde direkt verwendet. Mit diesem Reagens lassen sich auch sehr un stabile Cyanhydrine in Form ihrer Diäthylaluminiumderivate herstellen. Diese experimentelle Tatsache lässt sich verstehen, wenn man die für das Cyanhydringleichgewicht wesentliche Differenz der mittleren Bindungsenergien von C–H und O–H (12 kcal/Mol), bzw. C–Al und O–Al (60–80 kcal/Mol) betrachtet.

3) Andere Beispiele für diese Wasserabspaltungsmethode finden sich bei [6].



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Verbindung entspricht der angenommenen Struktur. Deren Symmetrie ist D_{2d} oder D_2 , je nachdem ob die beiden C, C-Doppelbindungen in zwei, zueinander senkrechten Ebenen liegen oder nicht. In beiden Fällen sind die Methylene-, Methin- und die Olefin-Protonen jeweils symmetrieäquivalent. Im NMR-Spektrum findet man deshalb nur 3 Signale als Multipletts bei 1,82, 2,62 und 6,04 ppm⁴⁾ im Intensitätsverhältnis 2:1:1. Wird bei einem Doppelresonanzexperiment eine Frequenz eingestrahlt, die dem Signal der Methinprotonen bei 2,62 ppm entspricht, so erscheinen die Signale der Methyleneprotonen (1,82 ppm) und Olefinprotonen (6,04 ppm) als Singulette. Auch die Kohlenstoffe der Methylene-, Methin- und Olefingruppen im Tricyclo[4.4.1.1^{3,8}]dodeca-4,9-dien sind symmetrieäquivalent. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum besteht deshalb erwartungsgemäss nur aus 3 Signalen (vgl. Tabelle).

Bei der Hydrierung in Gegenwart von Pd/C geht das Dien V in das Tricyclo[4.4.1.1^{3,8}]dodecan (VI) über. Sein IR.-Spektrum in KBr zeigt die von *Stepanov et al.* [1] für diesen Kohlenwasserstoff angegebenen Banden. Die in Formel VI angegebene Konformation des tricyclischen Kohlenwasserstoffes mit D_{2d} -Symmetrie ist wahrscheinlich nicht die energieärmste. Verdrillt man die Molekel um die 2-zählige Längsachse, so entsteht eine Konformation mit S_4 -Symmetrie. Durch Betrachtung von *Dreiding*-Modellen gewinnt man den Eindruck, dass diese Konformation ein ausgeprägtes Energieminimum darstelle. Die 4 siebengliedrigen Ringe liegen dann in der Twist-Sessel-Konformation vor. Sowohl in der Konformation mit D_{2d} als auch in derjenigen mit S_4 -Symmetrie sind die 4 Kohlenstoffe der Äthylenbrücken, der übr-

4) Diese Lage des Olefin-Protonen-Signals weist auf eine gespannte Doppelbindung hin. Im NMR.-Spektrum des Cyclobutens und 2-Bicyclo[2.2.1]heptens liegt das entsprechende Signal bei 5,97 bzw. 5,94 ppm.

gen Methylengruppen sowie der Methingruppen unter sich symmetrieäquivalent. Im Einklang damit weist das ^{13}C -NMR.-Spektrum des Tricyclo[4.4.1.1 3,8]dodecans nur 3 Signale gleicher Intensität auf (vgl. Tabelle).

Auch beim Tricyclo[4.4.1.1 3,8]dodecan-4,9-dion (III) ist die in Formel IV angegebene Konformation mit C_2 -Symmetrie nicht unbedingt die energieärmste. Durch Verdrillen entsteht eine Konformation VII, der jede räumliche Symmetrie fehlt, d. h. alle Kohlenstoffe befinden sich in verschiedener Umgebung. Im ^{13}C -NMR.-Spektrum findet man bei Raumtemperatur 6 verschiedene Signale, d. h. je zwei Kohlenstoffkerne absorbieren bei der gleichen Frequenz. Dieses Resultat weist darauf hin, dass die Molekel, eventuell nur im zeitlichen Mittel, zweizählige Rotationssymmetrie besitzt. Beim Übergang zwischen den beiden völlig äquivalenten Konformationen VII und VIII mit C_1 -Symmetrie tauschen nämlich alle Atomkerne der Molekel paarweise ihre Positionen.

Tabelle

Physikalische Daten der Verbindungen II, III, V und VI

2,6-Bis(aminomethyl)-2,6-adamantandiol (II): Smp. 186–190°. ^1H -NMR.-Spektrum (D_2O): δ 2,0–2,3 (Sh, 8H), 2,35–2,7 (Sh, 4H), 3,30 (s, 4H) ppm. MS.: m/e 196 (Basispik), kein M^+ bei 226.

Tricyclo[4.4.1.1 3,8]dodecan-4,9-dion (III): Smp. 298–302°. IR.-Spektrum (CCl_4): 2920(s), 2826(m), 1700(vs), 1450(s), 1410(m), 1355(s), 1270(w), 1250(m), 1150(m), 1085(m), 1065(w), 1000(w), 930(m), 895(m) cm^{-1} . ^1H -NMR.-Spektrum (CCl_4): δ 1,7–2,2 (8H), 2,2–2,5 (2H), 2,60 (d, $J = 6$, 4H), 2,80 (m, 2H). ^{13}C -NMR.-Spektrum (CDCl_3): δ 29,1 (CH), 33,8 (CH_2), 38,3 (CH_2), 50,3 (CH_2), 51,8 (CH), 215,9 (C=O) ppm. MS.: Hauptfragmente bei m/e 192 (M^+ , Basispik), 149, 121, 108, 95, 79, 67.

Tricyclo[4.4.1.1 3,8]dodeca-4,9-dien (V): Smp. 198–200°. IR.-Spektrum (CCl_4): 3030(m), 2900(s), 1660(w), 1440(m), 1080(m), 930(m), 835(s) cm^{-1} . ^1H -NMR.-Spektrum (CCl_4): δ 1,82 (m, 8H), 2,62 (m, 4H), 6,03 (m, 4H) ppm. ^{13}C -NMR.-Spektrum (CDCl_3): δ 30,2 (CH_2), 37,6 (CH), 138,2 (CH) ppm. MS.: Hauptfragmente bei m/e 160 (M^+ , Basispik), 131, 117, 93, 91, 79, 77, 67.

Tricyclo[4.4.1.1 3,8]dodecan (VI): Smp. 254–256°. IR.-Spektrum (CCl_4): 2900(s), 2870(s), 2690(w), 1460(m), 1450(s), 1225(w), 1205(w), 1040(w), 1010(w), 995(w), 935(w), 850(w) cm^{-1} . ^1H -NMR.-Spektrum (CCl_4): δ 1,6–1,85 (16H), 2,25 (m, 4H) ppm. ^{13}C -NMR.-Spektrum (CDCl_3): δ 33,9 (CH_2), 35,0 (CH), 38,7 (CH_2) ppm. MS.: Hauptfragmente bei m/e 164 (M^+ , Basispik), 149, 108, 107, 95, 94, 93, 81, 79, 67.

Herrn Prof. Dr. W. Philipshorn, Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, danke ich für die Messung und Interpretation der ^{13}C -NMR.-Spektren.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. N. Stepanov, M. I. Novikova & A. G. Jurchenko, *Synthesis* 1971, 653.
- [2] F. G. Riddell & P. Murray, *Chem. Commun.* 1970, 1075.
- [3] O. W. Webster & L. H. Sommer, *J. org. Chemistry* 29, 3103 (1964); J. Janku & S. Landa, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 35, 375 (1970); H. W. Geluk & J. Schlattmann, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 90, 516 (1971).
- [4] W. Nagata, M. Yoshioka & S. Hirai, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 4635 (1972).
- [5] P. A. S. Smith & D. R. Baer, *Org. Reactions* 11, 157–183 (1960).
- [6] H. Gerlach & W. Müller, *Helv.* 55, 2277 (1972); H. Gerlach, Tran Thi Huong & W. Müller, *Chem. Commun.*, im Druck.