

Synthese eines Propellans aus *Tetrakis*-(ethoxycarbonyl)norbornen: 8,11-Dioxa-2,5-methano[4.3.3]propella-3-en

W. Żeślowski, J. Barańska, M. Jamrozik, und J. Jamrozik*

Institut für Chemie, Jagiellonische Universität, PL-30060 Kraków, Polen

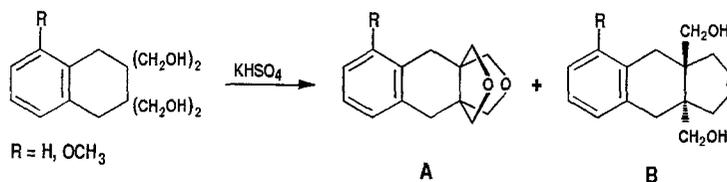
Synthesis of a Propellane from Tetrakis(ethoxycarbonyl)norbornene: 8,11-Dioxa-2,5-methano[4.3.3]propell-3-ene

Summary. The synthesis of the title propellane **3**, derived from norbornene, is reported. **3** was synthesized by dehydration of tetraalkohol **2**. On the basis of NMR and mass spectra, the possibility of the formation of polycyclic ethers (**4**) is discussed.

Keywords. Propellanes; Norbornene; Polycyclic compounds.

Einleitung

Tricyclische Verbindungen, deren drei Ringe eine gemeinsame Achse aus zwei Kohlenstoffatomen besitzen, haben in den letzten Jahren wegen ihrer an einen Propeller erinnernden Konstitution („Propellane“) in zunehmendem Maße Interesse erweckt [1, 2]. Eine der Methoden zur Herstellung von Dioxapropellanen beruht auf der Dehydratisierung vicinaler *Tetrakis*(hydroxymethyl)-Derivate entsprechender cyclischer Kohlenwasserstoffe. Nach diesem Verfahren wurden u.a. die Dioxa[4.3.3]propellane **A** und die entsprechenden bicyclischen Verbindungen **B** erhalten [3, 4].



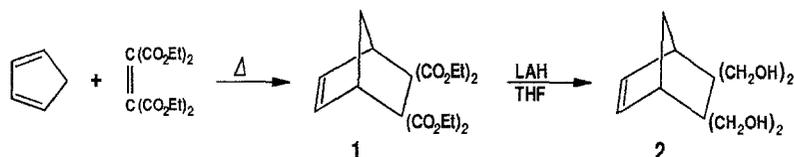
Scheme 1

Ergebnisse und Diskussion

Das Ziel der hier beschriebenen Untersuchungen war die Herstellung eines neuen von Norbornan abgeleiteten Propellans (**3**) und die Untersuchung der Stereochemie

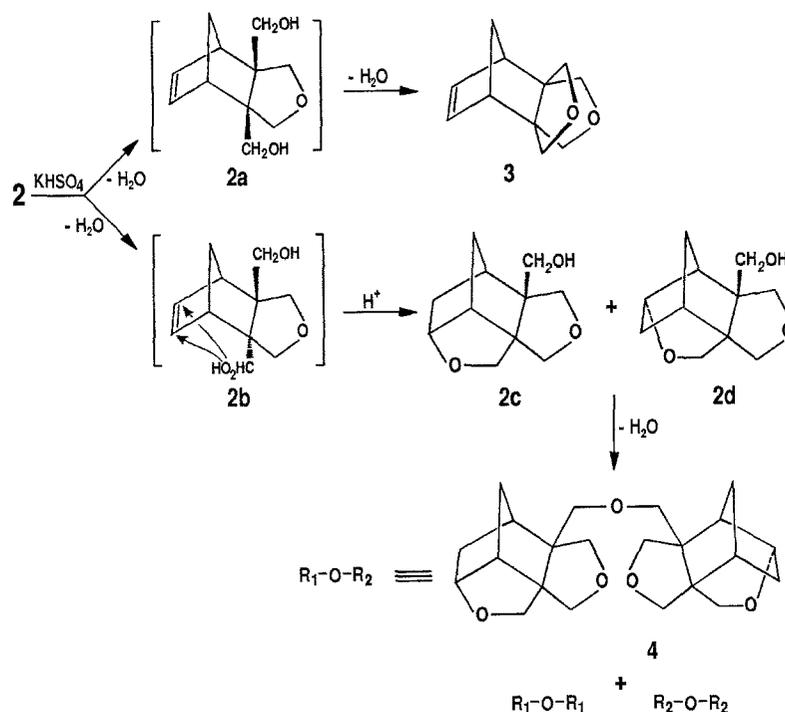
der Dehydratisierung von *Tetrakis*(hydroxymethyl)norbornen [5]. Das Bicyclo[2.2.1]heptan (Norbornan) und seine Derivate (ungesättigte bicyclische Terpene) sind intensiv untersucht worden [6, 7].

Als Ausgangsverbindungen dienen Cyclopentadien und Ethen-tetracarbonsäure-tetraethylester, die durch eine *Diels-Alder*-Reaktion in 83%iger Ausbeute den Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5,5,6,6-tetracarbonsäure-tetraethylester **1** ergeben. Durch Reduktion von **1** erhält man 5,5,6,6-*Tetrakis*(hydroxymethyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en (**2**).



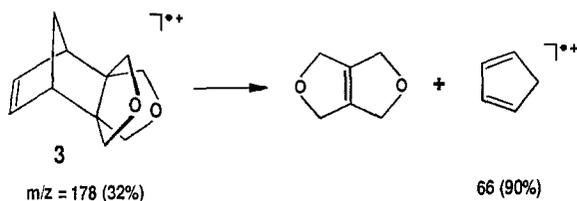
Scheme 2

Unter Eliminierung von zwei Wassermolekülen entsteht 8, 11-Dioxa-2,5-methano[4.3.3]propella-3-en (**3**). Dieser Prozeß erfolgt sicherlich schrittweise. Zunächst wird wahrscheinlich nur ein Äquivalent Wasser aus **2** unter Bildung von **2a** abgespalten. Die in dieser Verbindung in *cis(exo)*-Stellung vorliegenden Hydroxymethylgruppen erleichtern die Abspaltung des zweiten Wassermoleküls. Die Richtung der beschriebenen Dehydratisierungsreaktionen hängt auf signifikante Weise von der räumlichen Anordnung der Hydroxymethylgruppen ab.



Scheme 3

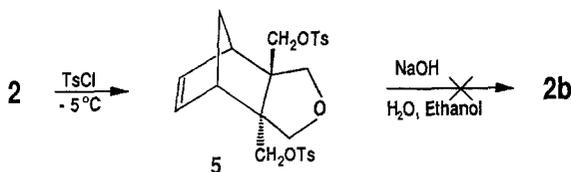
Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Propellans **3** zeigt ein typisches AB-System bei $\delta = 1.73/2.30$ ppm ($J = 9.0$ Hz), das den diastereotopen Protonen der CH_2 -Brücke zugeschrieben wird. Die übrigen alicyclischen Protonen werden durch ein schmales Multiplett ($\Delta\delta = 0.06$ ppm) und ein Triplet repräsentiert. Die Methylenprotonen der Tetrahydrofuranringe erscheinen als Singlett bei $\delta = 3.58$ ppm für den *endo*-Ring und als AB-System ($\delta = 3.83/3.85$ ppm, $J = 9.2$ Hz) für den *exo*-Ring. Der massenspektrometrische Zerfall des Propellans **3** bestätigt ebenfalls die angenommene Struktur dieser Verbindung (*retro-Diels-Alder-Reaktion*).



Scheme 4

Das Propellan **3** (Symmetrie C_s) ist starr und gespannt. Die Spannung setzt sich sowohl aus Valenzwinkel- als auch aus Torsionsspannung zusammen. Neben dem erhofften Propellan **3** haben wir auch den polycyclischen Ether **4** erhalten. Die Auftrennung von **3** und **4** erfolgt durch fraktionierte Sublimation.

Unter Abspaltung von H_2O entsteht aus **2** neben **2a** auch **2b**, in dem die beiden Hydroxymethylgruppen eine *trans*-Stellung einnehmen. Wir haben versucht, die Verbindung **2b** auch auf andere Weise zu synthetisieren. Dabei entsteht jedoch nur das Ditosylat der Verbindung **2b** (**5**), das an der Hydrolyse nicht teilnimmt.



Scheme 5

Es stellt sich nun die Frage nach der Entstehung des Ethers **4**. Als Substrat zur Herstellung dieser Verbindung dienten **2c** und **2d**. Diese Verbindungen entstehen durch Addition der *endo*-Hydroxymethylgruppe an die Doppelbindung. Ungesättigte bicyclische (tricyclische) Verbindungen unterliegen äußerst leicht Kohlenstoffskelettlagerungen, die über 1,2-Wanderungen verlaufen. In typischen Darstellungen dieser Umlagerungen nimmt man Carbeniumionen als Zwischenstufen an. Als letzter Schritt folgt wahrscheinlich die Abspaltung von H_2O aus **2c** und **2d**, was zu **4** führt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR sowie IR-Spektren der polycyclischen Verbindung **4** bestätigen ihre Struktur. Im Gegensatz zu jenem von **3** ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** sehr kompliziert. Den Protonen der alicyclischen Ringe wurden zwei Multipletts bei $\delta = 1.21\text{--}2.44$ (CH, CH_2) und $3.22\text{--}4.39$ (OCH, OCH_2) ppm zugeordnet. **4** enthält keine olefinische Doppelbindung. Eine GC-MS-Analyse zeigt die Anwesenheit von drei Isomeren gleicher Molekülmasse im Verhältnis 5:1:1. Von den drei isomeren Ethern **4** ($R_1\text{-O-R}_2$, $R_1\text{-O-R}_1$, $R_2\text{-O-R}_2$) läßt

sich nur einer (R_1 -O- R_2) rein isolieren. Gegensatz zu **3** wird im Massenspektrum von **4** kein Zerfall nach dem *retro-Diels-Alder*-Mechanismus beobachtet.

Experimentelles

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Apparat nach Boetius; IR: Bruker IFS 48; ^1H - und ^{13}C -NMR: Bruker WM 500 (500 MHz), TMS als interner Standard; MS: Finnigan MAT 44S (70eV); GC-MS: 5890 II Hewlett Packard; Elementaranalysen: Heraeus, automatischer C,H,N-Analysator; die gefundenen Werte stimmen mit den berechneten im Rahmen der Meßgenauigkeit überein; Lösungsmittel und Reagenzien wurden nach üblichen Methoden gereinigt und getrocknet.

Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5,5,6,6-tetracarbonsäure-tetraethylester (1; C₁₉H₂₆O₈)

Eine Lösung von 1.58 g (5 mmol) 1,1,2,2-Ethylentetracarbonsäure-tetraethylester in 13.2 g (0.20 mol) frisch destilliertem Cyclopentadien wurde in einer mit Triethylamin desaktivierten und zugeschmolzenen Glasampulle 4 Stunden lang auf 85°C erhitzt. Das Thermolysegemisch wurde nach Einengen im Vakuum 2 h lang bei 50°C und 0.1 torr getrocknet. Nach Umkristallisieren des Rückstandes aus Ethanol erhielt man 1.68 g (88%) des kristallinen Produkts **1**.

Schmp.: 64–65°C; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2989 (C–H), 1735 (C=O), 1258, 1095 (C–O) cm^{-1} , ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.21, 1.24 (2t, J = 7.1 Hz, 12H, CH_3), 1.51/1.86 (t AB, 2J = 9.5 Hz, 3J = 1.6 Hz, 2H, CHCH_2CH), 3.44–3.46 (m, 2H, CCH), 4.12, 4.13, 4.20, 4.21 (4q, J = 7.1 Hz, 8H, OCH_2), 6.35 (t, J = 1.7 Hz, 2H, =CH) ppm; ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 13.8 (s, CH_3), 45.7 (s, CCH), 52.0 (s, CHCH_2CH), 61.1, 61.5 (2s, OCH_2), 67.7 (s, quart. C), 137.0 (s, =C), 168.7, 169.6 (2s, C=O) ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 382 [M^+] (38), 337 (51), 263 (99), 217 (100), 189 (59), 66 (82).

5,5,6,6-Terakis(hydroxymethyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en (2; C₁₁H₁₈O₄)

Zu einer Lösung von 11 ml 1 M LiAlH_4 -Lösung in 30 ml wasserfreiem THF wurde unter mäßigem Sieden eine Lösung von 1.34 (3.5 mmol) **1** in 20 ml wasserfreien THF getropft. Anschließend wurde noch 15 h zum Sieden erwärmt. Überschüssiges LiAlH_4 wurde durch Zutropfen einer Mischung von Essigester/ H_2O zersetzt und das Reaktionsgemisch mit 20% Schwefelsäure auf pH 8 gebracht. Der Kolbeninhalt wurde abgesaut, der Filtrückstand dreimal mit je 50 ml Ethanol ausgekocht und heiß filtriert. Die vereinigten Filtrate wurden eingedampft. Nach Umkristallisieren aus Methanol/Chloroform (1:1) erhielt man 0.48 g (64%) **2** als farblose Kristalle.

Schmp.: 240–241°C; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3260 (br OH), 2987, 2925 (C–H), 1054 (C–O), cm^{-1} , ^1H -NMR (DMSO-d_6): δ = 1.29/1.78 (AB, J = 9.1 Hz, 2H, CHCH_2CH), 2.64 (s, 2H, CCH), 3.44/3.58 (AB, J = 10.8 Hz, 4H, *endo*- CH_2O), 3.80/3.97 (AB, J = 11.2 Hz, 4H, *exo*- CH_2O), 4.87 (s, 4H, OH), 6.26 (s, 2H, =CH) ppm; ^{13}C -NMR (DMSO-d_6): δ = 45.1 (s, CCH), 49.9 (s, CHCH_2CH), 54.6 (s, quart. C), 63.7, 65.4 (2s, CH_2O), 137.6 (s, =C) ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 196 [M^+ - H_2O] (10), 178 [M^+ -2 H_2O] (57), 111 (73), 81 (65), 66 (100).

8,11-Dioxa-2,5-methano[4.3.3]propella-3-en (3; C₁₁H₁₄O₂) und (4.11-Dioxa-tetracyclo[5.2.1.2^{6,8}.0^{2,6}]-dodekan)-2-methyl-(4',11'-dioxa-tetracyclo[5.2.1.2^{6',9'}.0^{2',6'}]-dodekan)-2-methyl-ether (4; C₂₂H₃₀O₅)

0.43 g (2 mmol) **2** und 0.68 g (5 mmol) KHSO_4 wurden 1 h bei 180–190°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit Ether extrahiert und im Hochvakuum (0.1 torr) sublimiert. Es wurden zwei Produkte (**3** und **4**) mit unterschiedlicher Sublimationsfähigkeit erhalten, die durch wiederholte Sublimation gereinigt wurden.

3: 23 mg (6.4%); Schmp.: 134–135°C; IR (KBr): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.73/2.30$ (AB, $J = 9.0$ Hz, 2H, CHCH_2CH), 2.71–2.72 (m, 2H, CCH), 3.58 (s, 4H, *endo*- CH_2O), 3.826/3.849 (AB, $J = 9.2$ Hz, 4H, *exo*- CH_2O), 6.31 (t, $J = 1.8$ Hz, 2H, =CH) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 48.0$ (s, CCH), 49.9 (s, CHCH_2CH), 71.7 (s, quart. C), 76.6, 79.0 (2s, CH_2O), 137.8 (s, =C) ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 178 [M^+] (32), 148 [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{O}$] (3.1), 118 [$\text{M}^+ - 2\text{CH}_2\text{O}$] (5, 4), 111 (100), 81 (98), 66 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$] (90).

4: 154 mg (43%); Schmp.: 205–207°C; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2961, 2856$ (C–H), 1068 (C–O) cm^{-1} , $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.19$ – 2.44 (m, 12H, CH, CH_2), 3.22– 4.40 (m, 18H, OCH, OCH_2) ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 374 [M^+] (2.1), 195 [$\text{M}^+ - \text{R}_1/\text{R}_2$] (36), 179 [$\text{M}^+ - \text{OR}_1/\text{OR}_2$] (100), 149 [$179 - \text{CH}_2\text{O}$] (22).

Ditosylat des trans-2,6-bis(hydroxymethyl)-4-oxa-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-dek-8-ens (5; C₂₅H₂₈O₇S₂)

Eine Lösung von 0.21 g (1.0 mmol) **2** in 25 ml absol. Pyridin wurde bei Raumtemperatur innerhalb von 1 h mit 0.95 g (5.0 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid versetzt. Danach wurde der Ansatz noch 4 h bei Raumtemperatur gerührt und in eine Mischung von 10 ml konz. Salzsäure und 10 g Eis gegossen. Das ausgeschiedene klebrige Produkt wurde mehrmals mit wenig Wasser gewaschen, mit Methanol aufgeköcht und die Lösung heiß filtriert; man erhält farblose Kristalle.

Ausbeute: 48 mg (9.6%); Schmp.: 137–138°C; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1335$ (O– SO_2), 1096 (C–O) cm^{-1} , $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.41$ – 2.15 (m, 2H, CHCH_2CH), 2.48 (s, 6H, CH_3), 2.78– 2.82 (m, 2H, CCH), 3.34/3.53, 3.68/3.79 (2 AB, $J = 9.8$ Hz, 4H, OCH_2), 3.57/3.72 (AB, $J = 9.1$ Hz, 2H, SO_2OCH_2), 3.98/4.05 (AB, $J = 9.5$ Hz, 2H, SO_2OCH_2), 6.00, 6.23 (2t, $J = 1.8$ Hz, 2H, =CH), 7.38– 7.79 (m, 8H, arom. H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 21.7$ (s, CH_3), 48.5, 48.8 (2 s, CCH), 49.6 (s, $\text{CH-CH}_2\text{CH}$), 58.4, 58.6 (2 s, quart. C), 72.7, 73.1, 74.6 (3 s, OCH_2), 127.90, 127.93, 130.08, 130.12, 132.24, 132.34, 145.26, 145.32 (8s, arom. C), 135.6, 138.0 (2s, =C) ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 437 [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_7$] (1.2), 333 [$\text{M}^+ - \text{OTs}$] (6.1), 265 (59), 185 (59), 95 (100), 91 (88), 66 (76).

Dank

Herrn Prof. Dr. F.-G. Klärner, Institut für Organische Chemie der Universität GH Essen, danken wir für wissenschaftliche Diskussionen.

Literatur

- [1] Ginsburg D (1987) *Top Curr Chem* **137**: 1
- [2] Tobe Y (1992) Propellanes. In: Osawa E, Younemitsu (eds) *Carbocyclic Cage Compounds*. VCH, Weinheim, p 125
- [3] Jamrozik J (1980) *Monatsh Chem* **111**: 643
- [4] Jamrozik J, Jamrozik M, Ściborowicz P, Żesławski W (1995) *Monatsh Chem* **126**: 587
- [5] Jamrozik J, Żesławski W (1994) *Chem Ber* **127**: 2471
- [6] Martin HD, Constance H, Mayer B, Beckhaus HD (1980) *Chem Ber* **113**: 2589
- [7] Paquette LA, Kesselmager MA, Rogers RD (1990) *J Am Chem Soc* **112**: 284

Received November 26, 1996. Accepted December 11, 1996