

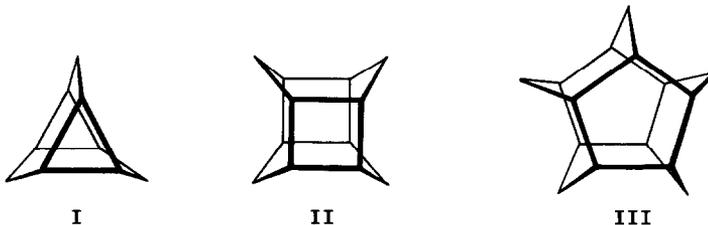
## ASTERANE

U. Biethan, U.v. Gizycki und H. Musso

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn  
und Chemisches Institut der Ruhr-Universität Bochum<sup>1)</sup>

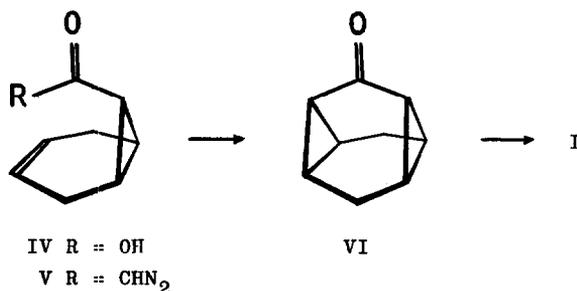
(Received 27 March 1965)

IN den Kohlenwasserstoffen I, II und III (Tri- Tetra- und Penta-asteran) sind Cyclohexanringe so als reine Bootformen fixiert, daß sich die Wasserstoffatome am Bug und Heck in von I zu III immer enger werdenden Abständen gegenüberstehen. Um diese 1.4-Wechselwirkung studieren zu können, wurde mit der Synthese solcher Verbindungen begonnen.



Tetracyclo-[3.3.1.0.2.8<sub>0</sub><sup>4.6</sup>]-nonan (I) erhält man auf folgendem Wege: endo- $\Delta^3$ -Norcarene-carbonsäure-(7)<sup>2)</sup> (IV) wird mit Oxalylchlorid in Benzol in das Säurechlorid überführt, welches in Gegenwart von Triäthylamin bei 0° mit Diazomethan in Äther

zum Diazoketon V reagiert. Das rohe V zeigt IR-Banden bei 2110 ( $-\text{CHN}_2$ ) und  $1735\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). Es zersetzt sich in siedendem Hexan mit Kupferpulver in Stickstoff und Tetracyclo-[3.3.1.0.<sup>2.8</sup>0<sup>4.6</sup>]-nonanon(3) (VI), das nach Reinigung bei  $74.5^\circ$  schmilzt und mit 45 % d.Th. isoliert wird. 2,4-Dinitrophenyl-hydrazon, Schmp.  $193^\circ$ .

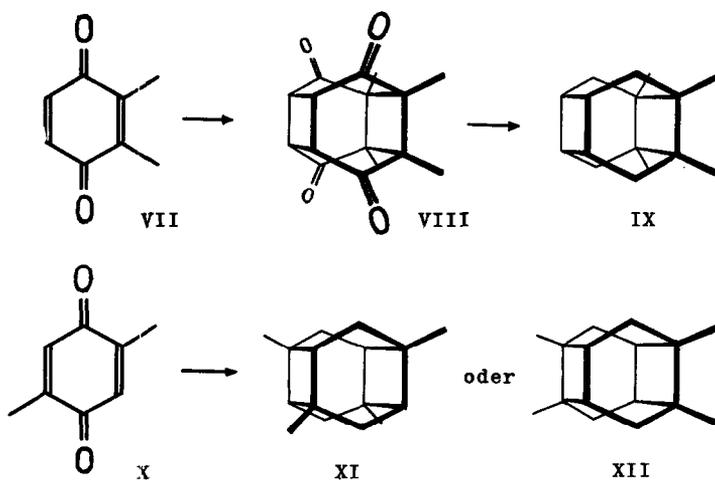


VI ist gaschromatographisch einheitlich, gut wasserlöslich, analysiert zu  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$  und zeigt in  $\text{CCl}_4$  eine intensive  $\text{C}=\text{O}$  Bande bei  $1670\text{ cm}^{-1}$ . UV-Spektrum in Methanol:  $258\text{ m}\mu$  ( $\epsilon=40.2$ )  $212\text{ m}\mu$  ( $5410$ ). Im NMR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) erkennt man zwei nicht scharfe Signalgruppen mit dem Intensitätsverhältnis 4:6. Die  $\text{CH}_2$ -Gruppen liefern ein um  $\delta = 2.22\text{ ppm}$  zentriertes AB Quartett, die Cyclopropan-Wasserstoffatome ein  $\text{AB}_2$ -Multipllett mit dem Hauptmaximum bei  $1.71\text{ ppm}$ . Durch die geringe Kopplung beider Protonenarten untereinander sind alle Signale verbreitert.

Die Wolff-Kishner Reduktion des Ketons VI führt zu einem Gemisch aus 4 Komponenten (66 % d.Th., Schmp.  $83-88^\circ$ ), in dem die zu 78 % enthaltene Hauptkomponente  $\text{C}_9\text{H}_{12}$  I gaschromatographisch

rein abgetrennt bei  $110^{\circ}$  schmilzt. Das NMR-Spektrum zeigt wie erwartet zwei Signale (1:1) bei 2.27 und 0.60 ppm, die durch die geringe Kopplung auf 4.0 und 3.5 Hz (Halbwertsbreite) verbreitert sind. Im IR-Spektrum von  $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  findet man im Gaszustand bei  $50^{\circ}$  nur intensive Banden bei 3031, 3018 (Cyclopropan C-H), 2895 und  $2860\text{ cm}^{-1}$  (as. und s.  $\text{CH}_2$ ), ferner schwächere Banden bei 2937 und  $754\text{ cm}^{-1}$  sowie sehr schwache bei 1041, 957 und  $889\text{ cm}^{-1}$ .

1.2.7.8-Tetramethyl-pentacyclo-[6.4.0.0<sup>2.7</sup>.0<sup>4.11</sup>.0<sup>5.10</sup>]-dodecan, Tetramethyl-tetra-asteran IX läßt sich aus dem Käfig-Dimeren VIII des 2.3-Dimethyl-benzochinons VII<sup>3)</sup> darstellen. Mit Hydrazinhydrat reagiert VIII in 70 % d.Th. zu einem Tetrahydrazon, das sich ab  $250^{\circ}$  langsam zersetzt ohne zu schmelzen und das beim Erhitzen mit Kaliumhydroxid in Diäthylenglycol ein Kohlenwasserstoffgemisch liefert. Durch Umkristallisieren aus Methanol und Sublimation erhält man daraus in 33 % d.Th. farblose Kristalle vom Schmp.  $253\text{--}255^{\circ}$ , die sich an einer 50 m Golay-Säule (Apiezonfett M) bei  $170^{\circ}$  in 3 Komponenten auftrennen: A 5%, Retentionszeit 16 Min.; B 15 %, 20.5 Min.; C 80 %, 21.5 Min. Bei der präparativen Gaschromatographie wanderten B und C zusammen als breiter peak; verlustreiches Fraktionsschneiden lieferte jedoch die Hauptkomponente C vom Schmp.  $283\text{--}286^{\circ}$  analysenrein ( $\text{C}_{16}\text{H}_{24}$ ; Molgew. ber. 216.4; gef. 212.5, osmometrisch in Aceton).



Wie es Formel IX verlangt, zeigt das NMR-Spektrum in  $\text{CCl}_4$  3 Signale mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:3 bei 2.60 (CH), 1.43 ( $\text{CH}_2$ ) und 0.90 ppm ( $\text{CH}_3$ ). Die CH- und  $\text{CH}_2$ -Signale sind durch die Kopplung von  $\sim 1$  Hz verbreitert. Im IR-Spektrum erkennt man im Gaszustand bei  $170^\circ$  folgende C-H Valenzschwingungen: 2996, 2948, 2932, 2899, 2882 sch. und  $2844 \text{ cm}^{-1}$ . Die Fraktionen A und B sind nach den NMR- und IR-Spektren Olefingemische.

Ausgehend von 2.5-Dimethyl-benzoquinon X erhält man analog über das Hydrazon des Käfig-Dimeren nach Umkristallisieren aus Aceton und Sublimation in 12 % d.Th. einen gaschromatographisch einheitlichen (Retentionszeit 12 Min.) Kohlen-

wasserstoff  $C_{16}H_{24}$  vom Schmp.  $106-108^{\circ}$  (Molgew. gef. 219.0). Hier erscheint im NMR-Spektrum das CH-Signal bei höherem Feld als deutliches Triplett bei 2.10 ppm, das  $CH_2$ -Signal als Dublett bei 1.42 ( $J = 1.5$  Hz) und die  $CH_3$ -Gruppe als scharfes Singulett bei 0.96. Die CH-Valenzbanden liegen bei 2972, 2948, 2924, 2899, 2874 und  $2844\text{ cm}^{-1}$ .

Da die Struktur des Käfig-Dimeren aus X noch nicht eindeutig zwischen den beiden Möglichkeiten entschieden ist<sup>3,4)</sup>, muß für dieses Tetramethyl-tetra-asteran entweder Formel XI oder XII zutreffen. Der Unterschied zwischen IX und XI oder XII im Schmp. und in der Retentionszeit ist auffallend.

Die Reduktion der methyolfreien Käfige aus Benzochinon<sup>5)</sup> und 2.3-Dichlor-benzochinon<sup>6)</sup> zu II gelingt auf diesem Wege nicht. Die Clemmensen-Reduktion aller hier genannten Käfig-Dimeren liefert als Hauptprodukt das zum eingesetzten Chinon entsprechende Hydrochinon.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik danken wir für die Unterstützung.

## LITERATUR

- 1) Derzeitige Anschrift: Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn.
- 2) H. Musso und U. Biethan, Chem.Ber. 97, 2282 (1964).
- 3) R.C. Cookson, D.A. Cox und J. Hudec, J.chem.Soc. (London), 1961, 4499.
- 4) D. Rabinowich und G.M.J. Schmidt, J.chem.Soc. (London), 1964, 2030.
- 5) H. Bryce-Smith und A. Gilbert, J.chem.Soc. (London), 1964, 2428.
- 6) 2,3-Dichlor-benzochinon liefert beim Belichten der Kristalle ebenfalls ein fast farbloses Dimeres; Zers. ab 300<sup>0</sup>; Ausbeute: 3 % d.Th.