

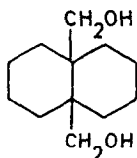
Synthese des Tricyclo-[4.4.3.0]-tridecan

Friedrich Nerdel, Karl Janowsky, Dieter Frank  
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität  
Berlin - Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie

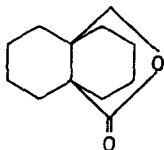
(Received 2 July 1965)

Snatzke und Zanati (1) berichten über die Darstellung des Tricyclo-[4.4.3.0]-tridecanon-(11). Dieses Keton, sowie der bisher unbekannte Grundkohlenwasserstoff sind von uns auf anderem Wege ebenfalls dargestellt worden.

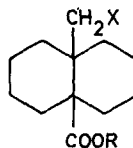
Ausgehend von dem auch von den Autoren dargestellten Diol I



I



II



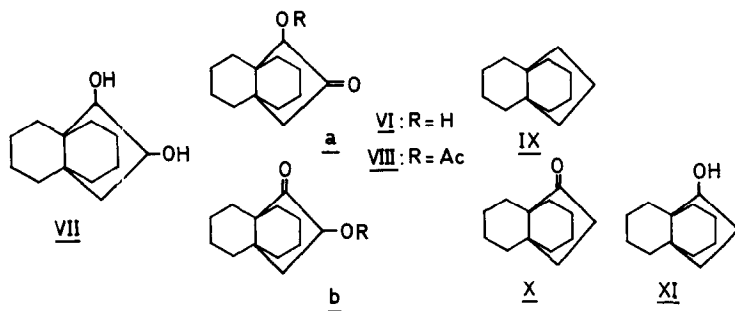
III: X = CN, R = H

IV: X = COOH, R = H

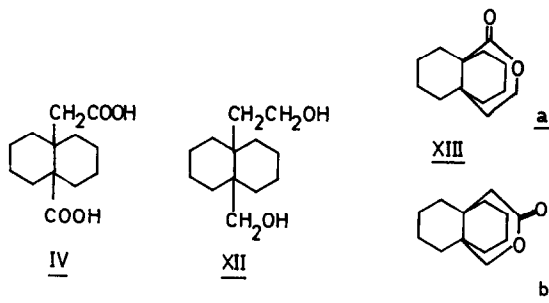
V: X = COOCH<sub>3</sub>, R = CH<sub>3</sub>

erhielten wir bei der Oxydation mit Chromsäure-tert.-butylester das Lacton II in 97%iger Ausbeute (Kp.<sub>0,1</sub> 94-95°, Smp. 65-68°, IR 1775 cm<sup>-1</sup>; NMR: τ 6,12 s (2 H), 8,49 s (16 H)).

II läßt sich mit KCN im Bombenrohr zur Nitril-Carbonsäure III öffnen (Smp. 163°, 61%), deren saure Verseifung zur Dicarbonsäure IV führt (Smp. 186° Zers.; Dimethylester (V) Kp.<sub>0,1</sub> 100-104°, Smp. 43°, 72% (auf Säure bezogen)).



Die Acyloinkondensation von V mit Na in flüss.  $\text{NH}_3$  liefert in hoher Ausbeute (94%) ein Acyloingemisch VI a, b (Kp.<sub>0,15</sub> 125–130°,  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , ber. C 74,99%, H 9,66%, gef. C 74,99%, H 9,82%), das sich mit Lithiumalanat zum Diol VII (Kp.<sub>0,05</sub> 127–131°, Smp. 139–140°) reduzieren läßt. Die Acetylierung des Acyloingemisches VI a, b liefert zwei Ketoacetate VIII a und b (Kp.<sub>0,05</sub> 105–110°, 92%,  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$ , ber. C 71,91%, H 8,86%, gef. C 71,93%, H 8,95%). Das ungetrennte Acetatgemisch VIII a, b wurde in die Clemmensen-Reduktion eingesetzt. Hierbei entstand ein Gemisch (gaschromatographische Zusammensetzung ca. 1:2) des Kohlenwasserstoffs IX und eines Ketons, das nach IR- und NMR-Spektrum identisch mit dem von Snatzke dargestellten Tricyclo-[4.4.3.0]-tridecanon-(11) (X) ist. Die destillative Trennung erfolgt leichter nach Reduktion von X mit Lithiumalanat zum Tricyclo-[4.4.3.0]-tridecanol-(11) (XI) (Smp. 126°). Das gaschromatographisch 98% reine Tricyclo-[4.4.3.0]-tridecan (IX) ist ein charakteristisch riechender, sehr leicht flüchtiger Feststoff (Kp.<sub>12</sub> 150–153°, Smp. ca. 80°,  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}$ , ber. C 87,56%, H 12,44%, gef. C 86,87%, H 12,20%). Das IR-Spektrum zeigt lediglich im Bereich von 2830 bis 2925  $\text{cm}^{-1}$  3 starke, im Bereich von 1435 bis 1465  $\text{cm}^{-1}$  3 mittelstarke Banden. Im NMR-Spektrum findet man ein Multiplett von ca.  $\tau$  8,3 bis 8,85.



Ausgehend von der Dicarbonsäure IV haben wir nach Reduktion zum Diol XII (Smp. 148°, 94%; Ditosylat, Smp. 117°) analog dem Schritt I II das Lactongemisch XIII a,b dargestellt. (IR 1720 cm<sup>-1</sup>, NMR: τ 5,57 (tr.), 8,1 (breites Multiplett), 8,45 (s) für XIIIa, 5,82 (s), 7,68 (s), 8,45 (s) für XIIIb; gaschromatographisch 2 Peaks im Verhältnis ca. 1:2 für a:b; C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, ber. C 74,99%, H 9,66%, gef. C 74,72%, H 9,81%) Die Überführung in das Tricyclo-[4.4.4.0]-tetradecan analog II → IX wird von uns gegenwärtig bearbeitet.

Die NMR-Spektren wurden auf einem Varian A 60 gegen TMS als innerer Standard, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer 125 in CCl<sub>4</sub>-Lösung angefertigt. Für die Gaschromatogramme wurde ein Perkin-Elmer Fraktometer F 6 mit Kapillarsäulen (25m, Belag Polypropylenglykol oder Polyphenyläther, FID) benutzt. Alle Kp. sind Badtemperaturen der Kugelrohrdestillation, alle Smp. sind unkorrigiert.

#### Literatur:

- (1) G. Snatzke, G. Zanati, Liebigs Ann. Chem. 684 (1965), 62