

EXO-(CH₃)-1.2.3.4.5.6-HEXAMETHYL-TRICYCLO [2.2.0.0^{2,6}]HEXAN

Paul Tauchner und Rudolf Hüttel

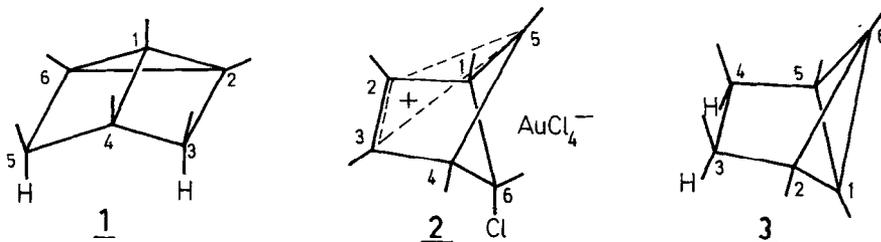
Institut für Organische Chemie der Universität München

(Germany)

(Received in Germany 5 October 1972; received in UK for publication 11 October 1972)

Nachdem der nichtmethylierte Grundkörper der Titelverbindung bereits photochemisch aus Nortricyclanon in geringer Ausbeute dargestellt worden war ¹⁾ und kürzlich ein chemischer Weg mit höherer Ausbeute für diese Verbindung vorgeschlagen wurde ²⁾, sei hier ein ähnlicher Weg zur Darstellung der bisher noch unbekanntenen Hexamethylverbindung 1 beschrieben.

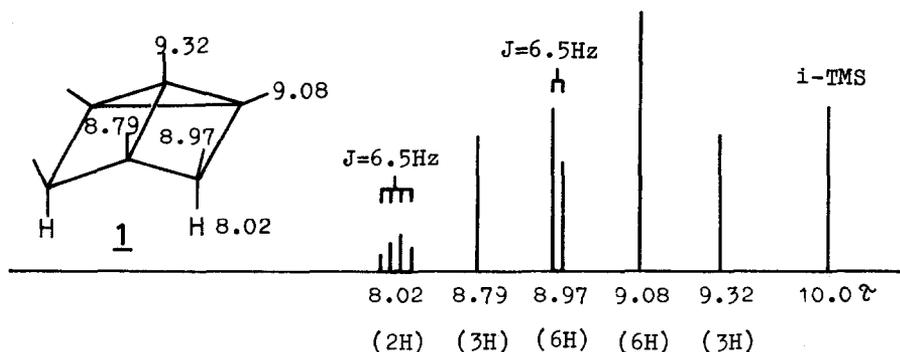
Wir gingen dabei von exo-(CH₃)-6-Chlor-1.2.3.4.5.6-hexamethyl-bicyclo-[2.1.1]hexenyl-tetrachloraurat 2 aus, über dessen einfache Darstellung aus Hexamethyl-dewarbenzol und Gold(III)-chlorid wir neulich an anderer Stelle ³⁾ berichtet haben.



Reduziert man 2 mit LiAlH₄ bei -73° in absol.Äther, so zeigt das NMR-Spektrum des entstandenen flüssigen Reaktionsprodukts ein Gemisch aus 1 (Hauptfraktion, siehe unten) neben wenig Hexamethyl-dewarbenzol und Hexamethylbenzol an. Die Trennung der Substanzen erfolgte mittels präparativer Gaschromatographie. Ein weiteres Produkt mit sehr kurzer Retentionszeit (etwa 10 % der Gesamtmenge) konnte infolge seiner hohen Flüchtigkeit nicht identifiziert werden. Es folgten, nach steigenden Retentionszeiten, Hexamethyl-

dewarbenzol (etwa 10 %, durch NMR identifiziert) und 1 (75 %) als terpenartig riechende, farblose Flüssigkeit. Etwa 5 % Hexamethyl-benzol, das analytisch gaschromatographisch ebenfalls erkannt werden konnte, wurde im präparativen Gaschromatographen wegen seiner langen Retentionszeit offenbar in der Säule zurückgehalten.

Die Analyse von 1 stimmt genau auf $C_{12}H_{20}$. Das NMR-Spektrum (Abbild. 1) läßt sich zwingend nur mit der im Titel genannten Struktur vereinbaren.



Abbild. 1: H-NMR-Spektrum von 1 in $CDCl_3$ bei 20° mit TMS als innerem Standard

Hexamethyl-tricyclo [3.1.0.0^{2,6}]hexan 3, dessen nichtmethylierter Grundkörper ⁴⁾ neben verschiedenen Derivaten ^{5, 6)} zugänglich ist, sollte ein grundsätzlich ähnliches Spektrenmuster ergeben. Diese sich von einem hydrierten Benzvalen ableitende Struktur kommt jedoch für unsere Substanz nicht in Frage, da hier die beiden unterschiedlich absorbierenden Methylsingulets (8.79 τ und 9.32 τ) infolge sehr ähnlicher chemischer Umgebung viel näher beisammen liegen müßten. Auch wäre die Lage von 8.79 τ für eine Methylgruppe in der 1- bzw. 6-Stellung des Dihydro-benzvalens zu niedrig, während der Wert 9.32 τ für die gleiche Stellung zu hoch wäre ^{7, 8)}.

Wir schlagen für 1 die *exo*- CH_3 -Konfiguration vor, weil bei der *endo*-Gruppierung die beiden Methylgruppen in 3- und 5-Stellung sich gegenseitig sterisch behindern müßten.

Die Reaktion beginnt vermutlich mit einem Angriff des Hydridions an einem der drei positiven Zentren von 2. Nach Abspaltung von Chlorid an C-6 und einer anschließenden Wagner-Meerwein-Umlagerung kann der Angriff des zweiten Hydridions unter Bildung des Endprodukts 1 erfolgen.

Arbeitsvorschrift für 1:

Zu einer Lösung von 4.0 g exo-(CH₃)-6-Chlor-1.2.3.4.5.6-hexamethyl-bicyclo [2.1.1] hexenyl-tetrachloroaurat (2) (7.45 mmol) in 50 ccm absol. Äther wurden bei -78° in Stickstoffatmosphäre eine filtrierte, gesättigte Lösung von 2.2 g LiAlH₄ (63 mmol) in 50 ccm absol. Äther innerhalb von 15 Minuten zugetropft. Dabei fiel metallisches Gold aus. Man ließ unter Rühren auf Raumtemperatur kommen und tropfte nach 24 Stunden unter Eiskühlung langsam 30 ccm Wasser zu. Die filtrierte und getrocknete Ätherphase engte man bei Raumtemperatur und 15 Torr ein bis ca 1.5 ccm einer gelbbraunen Flüssigkeit zurückblieben, deren NMR-Spektrum 1 als Hauptprodukt erkennen ließ. Aus ihr wurde durch präparative Gaschromatographie (Apiezon F, Injektionstemperatur 130°, Säulentemperatur 75°, Trägergas Wasserstoff, Hitzdrahtdetektor) 1 in 75 % Ausbeute als die Substanz mit der größten Retentionszeit isoliert.

C₁₂H₂₀ (164.3) Ber. C 87.72 H 12.28 Gef. C 87.66 H 12.34

Den Chemischen Werken HÜLS (Prof.H.Hellmann) sind wir für die Überlassung von Hexamethyl-dewarbenzol, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet. Herrn Prof.R.Gompper danken wir für wertvolle Diskussionen.

Literatur:

- 1) D.M.Lemal und K.S.Shim, J.Amer.Chem.Soc. 86, 1550 (1964)
- 2) D.J.Roth und T.J.Katz, J.Amer.Chem.Soc. 94, 4770 (1972)
- 3) R.Hüttel, P.Tauchner und H.Forkl, Chem.Ber. 105, 1 (1972)
- 4) D.L.Lemal und K.S.Shim, Tetrahedron Lett. 1964, 3231
- 5) J.Meinwald, C.Swithenbank und A.Lewis, J.Amer.Chem.Soc. 85, 1880 (1963)

- 6) W.Kirmse und F.Scheidt, *Angew.Chem.* 83, 251 (1971)
- 7) G.L.Closs und R.B.Larrabee, *Tetrahedron Lett.* 1965, 287
- 8) J.F.M.Oth, *Angew.Chem.* 80, 633 (1968)