

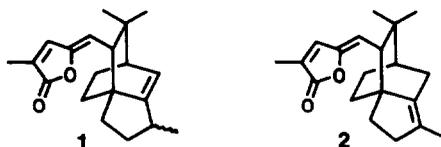
UMLAGERUNGEN IN DER TRICYCLO[5.2.2 O<sup>1,5</sup>]UNDECAN-REIHE

D. Spitzner, W. Weber<sup>1)</sup> und W. Kraus<sup>\*</sup>

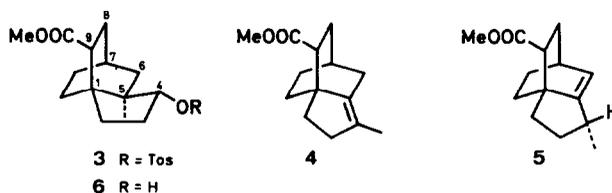
Institut für Chemie der Universität Hohenheim, Lehrstuhl für Organische Chemie,  
 D-7000 Stuttgart 70

Summary 4-Hydroxy-tricyclo[5.2.2 O<sup>1,5</sup>]undecane-9-carboxylic esters rearrange to tricyclo-  
 [6.2.1 O<sup>1,5</sup>]undecane lactones during treatment with mineral acid.

Kationisch induzierte Umwandlungen des unsubstituierten Tricycloundecan-Gerüsts führen über eine Vielzahl von Wegen zu bevorzugten Produkten (Stabilomeren)<sup>2)</sup>, jedoch beeinflusst bereits die Anwesenheit von Methylgruppen im System Zahl und Richtung der Gerüstumlagerungen<sup>3)</sup>. Durch gezielte Erzeugung von Carbokationen an bestimmten Stellen des Gerüsts und Einführung zusätzlicher kationenstabilisierender Gruppen sollte es möglich sein, die Umlagerungen in eine vorherbestimmbare Richtung zu lenken.



Im Rahmen unserer Versuche zur Totalsynthese von Eremolacton (1) und Isoeremolacton (2), die sich vom Tricyclo[5.2.2 O<sup>1,5</sup>]undecan ableiten<sup>4)</sup>, haben wir kürzlich gefunden, daß der leicht erhaltliche (endo)-5-Methyl-tricyclo[5.2.2 O<sup>1,5</sup>]undecan-(endo)-4-tosyloxy-(anti)-9-carbonsäuremethylester (3) unter Solvolysebedingungen in wässrigem Aceton keine Gerüstumlagerungen eingeht, sondern nahezu quantitativ unter 1,2-Methylwanderung und nachfolgender Deprotonierung zum Olefin (4) reagiert<sup>5)</sup>. Daneben entstehen 7% (5)<sup>1)</sup>

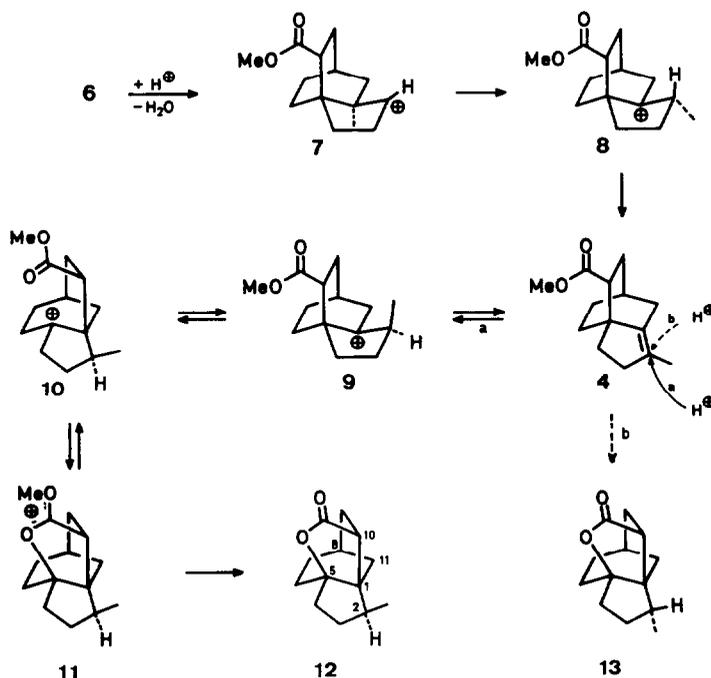


Behandelt man jedoch den Hydroxyester (6) bei Raumtemperatur mit 85-proz. Schwefelsäure, so erhält man das Olefin (4) nur noch als Nebenprodukt und in erster Linie in 95% Rohausbeute die umgelagerten Lactone (12) und (13) im Verhältnis 2:1 (GC-Analyse) (12) kristallisiert zum großen Teil bereits aus dem Reaktionsgemisch aus, Schmp. 116 - 116,5°C (Ether/Petrol-ether), (13) läßt sich aus der Mutterlauge nur mittels präparativer Gaschromatographie (SE 30) als farbloses Öl rein erhalten.

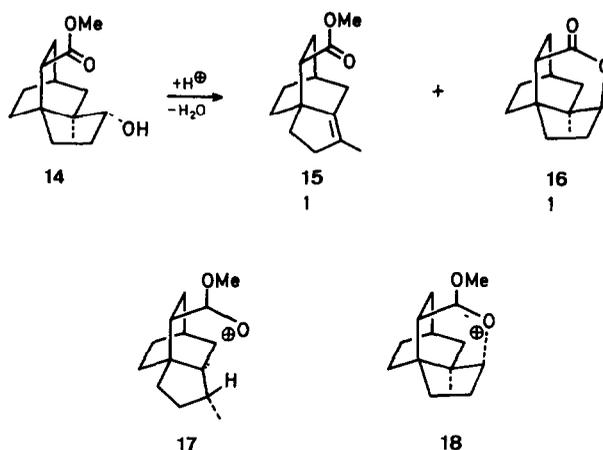
Die Konstitution der beiden neuen Lactone folgt aus den IR-, NMR- und Massenspektren

2 $\beta$ -Methyl-tricyclo[6.2.1.0<sup>1,5</sup>]undecan-10-carboxy-5-hydroxylacton (12) IR (KBr) 1745 cm<sup>-1</sup> (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  = 1.00 (d, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 3H, 2 $\beta$ -CH<sub>3</sub>), 1.17-2.33 (m, 14H), 2.73 (dd, <sup>3</sup>J = 11.5 und 1.5 Hz, 1H, 10-H). NOE-Messung: 10-H {2 $\beta$ -CH<sub>3</sub>} positiv Shift-Experiment Eu(fod)<sub>3</sub>, 2 $\beta$ -CH<sub>3</sub> positiv <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22.63 MHz,  $\delta$ -Werte bezogen auf CDCl<sub>3</sub>-Signal bei 177.635 Hz)  $\delta$  = 181.0 (s, C-12), 99.0 (s; C-5), 59.1 (s; C-1), 42.2, 39.9, 31.5 (d; C-2, C-8, C-10), 42.1, 37.8, 37.1, 31.7, 28.9, 25.4 (t, C-3, C-4, C-6, C-7, C-9, C-11), 15.6 (q, 2-CH<sub>3</sub>). Massenspektrum m/e (80 eV, GC-MS 150°C) = 206 (3%, M<sup>+</sup>), 162 (58, M-CO<sub>2</sub>), 147 (34), 133 (47), 106 (34), 96 (68), 91 (100), 79 (56), 67 (39), 55 (56) Die aus diesen Daten abgeleitete Strukturzuordnung stimmt mit der inzwischen durchgeführten Röntgenstrukturanalyse überein<sup>6)</sup>.

2 $\alpha$ -Methyl-tricyclo[6.2.1.0<sup>1,5</sup>]undecan-10-carboxy-5-hydroxylacton (13) IR (Film) 1745 cm<sup>-1</sup> (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz)  $\delta$  = 0.94 (d, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 3H, 2 $\alpha$ -CH<sub>3</sub>), 1.17-2.23 (m, 13H), 2.30-2.37 (m, 1H, 8-H), 2.61 (dd, <sup>3</sup>J = 11.7 und 1.5 Hz, 1H, 10-H). NOE-Messung 10-H {2 $\alpha$ -CH<sub>3</sub>} negativ Massenspektrum m/e (80 eV, GC-MS 150°C) = 206 (6%, M<sup>+</sup>), 162 (92, M-CO<sub>2</sub>), 147 (61), 133 (51), 106 (37), 96 (61), 91 (100), 79 (50), 67 (34), 55 (60)



Die beiden epimeren Lactone (12) und (13) entstehen vermutlich aus dem Olefin (4), welches aus (6) über die Kationen (7) und (8) als Zwischenprodukt gebildet wird. Die Protonierung von (4) von der endo-Seite her führt auf dem Weg a) über die Zwischenstufen (9) - (11) zum Lacton (12) mit exo-ständiger Methylgruppe, während die Protonierung von der exo-Seite über analoge Zwischenstufen auf dem Weg b) das Epimer (13) mit endo-ständiger Methylgruppe liefert. Behandelt man (4) unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit 85-proz. Schwefelsäure, so entstehen (12) und (13) ebenfalls im Verhältnis 2:1. Der Ester (5) wird bei der saurekatalysierten Umlagerung von (6) bzw. (4) nicht gefunden, da er unter den hier angewandten Bedingungen nicht stabil ist. Die Behandlung von (5) mit 6*n* ethanolischer HCl führt innerhalb von 5 min quantitativ zum Isomer (4).



Das Ausmaß der Gerüstumlagerung wird offensichtlich von der Estergruppe entscheidend beeinflusst. Dies zeigt sich bei der Behandlung von (14) mit 85-proz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur. Hierbei entsteht in über 90% Rohausbeute ein Gemisch aus (15) und (16) im Verhältnis 1:1, welches sich auf chromatographischem Wege trennen läßt. Daneben entstehen, vermutlich durch Reprotonierung von (15), in geringer Menge drei zusätzliche Lactone, deren Strukturbestimmung noch aussteht. Die Konstitution von (15) ergibt sich aus den IR-, NMR- und MS-Daten.

4-Methyl-tricyclo[5.2.2.0<sup>1,5</sup>]undec-4-en-9-(syn)-carbonsäuremethylester (15) IR (Film) 1737 (C=O), 1375, 1355 (CH<sub>3</sub>), 1160 cm<sup>-1</sup> (C-O) <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz)  $\delta$  = 1.57 (br.s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 1.38-2.38 (m, 13H), 2.63 (dd, <sup>3</sup>J = 10.5 und 5.6 Hz, 1H, 9-H), 3.62 (s, 3H, 9-COOCH<sub>3</sub>). NOE-Messung 4-CH<sub>3</sub> {9-COOCH<sub>3</sub>} positiv <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22.63 MHz,  $\delta$ -Werte bezogen auf CDCl<sub>3</sub>-Signal)  $\delta$  = 176.4 (s, 9-COOCH<sub>3</sub>), 135.2, 128.2 (s; C-4, C-5), 51.5 (q, 9-COOCH<sub>3</sub>), 48.8 (s, C-1), 47.9, 26.3 (d, C-7, C-9), 36.6, 35.2, 30.9, 30.7, 30.5, 26.7 (t, C-2, C-3, C-6, C-8, C-10, C-11), 13.5 (q, 4-CH<sub>3</sub>) Massenspektrum m/e (80 eV, GC-MS 150°C) = 220 (22%, M<sup>+</sup>), 205 (2, M-CH<sub>3</sub>), 188 (6, M-CH<sub>2</sub>OH), 161 (10), 146 (30), 133 (50), 117 (24), 105 (24), 91 (100), 77 (20)

Die Struktur des 5-Methyl-tricyclo[5 2 2 O<sup>1,5</sup>]undecan-9-carboxy-4-hydroxylactons (16) folgt aus dem Singulett für die Methylgruppe bei  $\delta = 1.02$  und dem breiten Dublett bei  $\delta = 4.22$  ( $J = 4.2$  Hz) für das Proton an C-4 sowie aus den GC-MS-Daten  $m/e = 206$  (25%;  $M^+$ ), 188 (17), 178 (26), 162 (33), 147 (32), 133 (42), 118 (73), 105 (80), 91 (100), 79 (54), 67 (33)

Das abweichende Verhalten von (14) im Vergleich zu (6) erklären wir mit einer Beteiligung der Estergruppe im Sinne einer Stabilisierung der Zwischenstufen (17) bzw. (18), welche die Bildung von (15) und (16) ermöglichen, die Umlagerung zum Tricyclo[6 2 1 O<sup>1,5</sup>]undecan-System jedoch verhindern

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit

#### Literatur

- 1) W. Weber, Teil der geplanten Dissertation.
- 2) E. Osawa, K. Aigami, N. Takaishi, Y. Inamoto, Y. Fujikura, Z. Majerski, P. von R. Schleyer, E. M. Engler und M. Farcasiu, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5361 (1977), Y. Inamoto, K. Aigami, N. Takaishi, Y. Fujikura, K. Tsuchihashi und H. Ideda, J. Org. Chem. **42**, 3833 (1977)
- 3) E.M. Engler, M. Farcasiu, A. Sevin, J. M. Cense, P. von R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5769 (1973), cit. lit
- 4) A. J. Birch, G. S. R. Subba Rao und J. P. Turnbull, Tetrahedron Lett. **1966**, 4749, Y.-L. Oh und E. N. Maslen, Tetrahedron Lett. **1966**, 3291
- 5) W. Weber, D. Spitzner und W. Kraus, J. C. S. Chem. Comm. **1980**, 1212
- 6) G. Sawitzki, unveröffentlicht.

(Received in Germany 15 February 1982)