

Beitrag zur Kenntnis der Bredt'schen Regel auf der Suche nach $\{\Delta\}$ -1,7-Norbornen

Doctoral Thesis

Author(s):

Dubas, Henri Martin

Publication date:

1976

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000089221>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH 5798

**Beitrag zur Kenntnis der Bredt'schen Regel:
Auf der Suche nach $\Delta^{1,7}$ -Norboren**

ABHANDLUNG

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

HENRI MARTIN DUBAS
dipl. Chem. ETH
geboren am 20. September 1947
von Enney (Kt. Fribourg)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. A. Eschenmoser, Referent
PD Dr. R. Keese, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1976

Beitrag zur Kenntnis der Bredt'schen Regel:
Auf der Suche nach $\Delta^{1,7}$ -Norbornen

Zusammenfassung: Zwei potentiell zu $\Delta^{1,7}$ -Norbornen führende Reaktionen wurden untersucht. Versuche zur reduktiven Bisdehalogenierung von 1-Jod-7-brom-norbornan und 1,7-Dijod-norbornan führten zu Produkten, die mit einem stufenweisen Lithium-Halogenid-Austausch im Einklang sind. Die bei der thermisch oder photolytisch induzierten Zersetzung von Bicyclo[2.2.0]hex-1-yl-diazomethan isolierten Produkte deuten auf die bevorzugte Spaltung der zentralen Bindung im Gerüst des Bicyklus, beziehungsweise auf die Umlagerung eines Carbeniumions hin. Die intermediäre Bildung von $\Delta^{1,7}$ -Norbornen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Bemerkenswert ist die Bildung von Bicyclo[9.2.2]pentadeca-1,4,8-trien bei der Photolyse von Bicyclo[2.2.0]hex-1-yl-diazomethan in Butadien. Die Synthese zahlreicher zu den Untersuchungen gebrauchten brückenkopfsubstituierten bicyklischen Verbindungen ist ausführlich beschrieben.

Summary: "Contribution to the knowledge of Bredt's rule: on the search to $\Delta^{1,7}$ -norbornane." - Two reactions leading potentially to $\Delta^{1,7}$ -norbornene have been studied. Attempts to induce reductive bisdehalogenation of 1-iodo-7-bromo-norbornane and 1,7-diiodo-norbornane lead to products, which are formed by stepwise lithium-halide-exchange. The products isolated from the thermally or photolytically induced decomposition of bicyclo[2.2.0]hex-1-yl-diazomethane are mechanistically interpreted as been formed by preferential opening of the central carbon-carbon-bond of the bicyclo[2.2.0]hexane skeleton, respectively by rearrangement of a carbenium ion. However, the intermediate formation of $\Delta^{1,7}$ -norbornane cannot be excluded. The formation of bicyclo[9.2.2]pentadeca-1,4,8-triene by photolysis of bicyclo[2.2.0]hex-1-yl-diazomethane in butadiene is remarkable. The synthesis of numerous 1-substituted bicyclic compounds needed in this investigation are described in detail.

Résumé: "Contribution à la connaissance de la règle de Bredt: à la recherche du $\Delta^{1,7}$ -norbornène." - Deux réactions censées pouvoir conduire au $\Delta^{1,7}$ -norbornène ont été étudiées. Les essais de déhalogénéation réductive des 1-iodo-7-bromo-norbornane et 1,7-diiodo-norbornane ont conduit à des produits issus d'un échange échelonné des halogénures contre le lithium. Les produits de la décomposition thermique ou photolytique du bicyclo[2.2.0]hex-1-yl-diazométhane semblent indiquer un mécanisme réactionnel impliquant soit une rupture de la liaison centrale, soit la transposition d'un ion carbénium après protonation préliminaire. La formation temporaire de $\Delta^{1,7}$ -norbornène ne peut toutefois être exclue avec certitude. A noter, la formation de bicyclo[9.2.2]pentadeca-1,4,8-triène par photolyse du bicyclo[2.2.0]hex-1-yl-diazométhane dans le butadiène. La partie expérimentale contient, outre les réactions mentionnées, la synthèse détaillée de nombreux produits bicycliques substitués en position 1.