



Doctoral Thesis

Synthesen und Umlagerungen von 2,6-Dioxa-adamantanen sowie 2,7-Dioxa-isotwistanen und -twistanen

Author(s):

Ackermann, Peter

Publication Date:

1974

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000159598> →

Rights / License:

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

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

**Synthesen und Umlagerungen von
2,6-Dioxa-adamantanen sowie
2,7-Dioxa-isotwistanen und -twistanen**

ABHANDLUNG

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN

HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

PETER ACKERMANN

Dipl. Chem. ETH

geboren am 31. Juli 1947

von Wegenstetten/AG

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. O. Jeger, Referent

PD Dr. C. Ganter, Korreferent

aku-Fotodruck

Zürich

1974

C. ZUSAMMENFASSUNG

1. Untersuchungen von Nachbargruppenbeteiligung bei nucleophilen Substitutionen sowie Umlagerungen ausgehend von 9-Oxabicyclo [4. 2. 1] - und 9-Oxabicyclo [3. 3. 1] nonanen sowie 2, 6-Dioxa-adamantanen und 2, 7-Dioxa-isotwistanen führte zu folgenden Ergebnissen:
 - a) Behandlung von e n d o, e n d o-2, 5-Dihydroxy-9-oxabicyclo [4. 2. 1] -nonan (9) mit Perameisensäure bewirkt keine Isomerisation in das entsprechende [3. 3. 1] isomere Diol 10.
 - b) Unter pyrolytischen Bedingungen (350°/45 Min.) erfolgt ausgehend von 2, 5-Diacetoxy-9-oxabicyclo [4. 2. 1] nonan (5) die Elimination von Essigsäure vor der Isomerisation in das entsprechende [3. 3. 1] Diacetat 6. In sehr geringer Menge wird auch e n d o-2-Acetoxy-9-oxabicyclo [3. 3. 1] non-6-en (14) gebildet.
 - c) Durch Umsetzung von $10^{O(2)}$ -Jod-2, 7-dioxa-isotwistan (27) konnte aufgrund der gebildeten Reaktionsprodukte eindeutig gezeigt werden, dass kein Uebergang des dabei intermediär ausgebildeten Oxonium-Ions A25 in das Oxonium-Ion A19 stattfindet. Letzteres entsteht bei Umsetzungen von $10^{O(7)}$ -substituierten 2, 7-Dioxa-isotwistanen A18.
 - d) Behandlung der leicht zugänglichen $4^{O(6)}$, $8^{O(6)}$ - bzw. $4^{O(6)}$, $8^{O(2)}$ -Dijod-2, 6-dioxa-adamantane (34 bzw. 35) mit Silberacetat in Eisessig lieferte die bis anhin unbekanntes Diacetoxy-adamantane 39 bzw. 44, -isotwistane 40 bzw. 45 sowie -twistan 36.
2. Mit der Synthese von 2, 7-Dioxa-twist-4-en (1) aus dem Mesylat 50 bzw. Tosylat 49 von $4^{O(7)}$ -Hydroxy-2, 7-dioxa-twistan (47) gelang es den ersten Vertreter mit Diheterotwisten-Struktur darzustellen.
3. Eine analoge Umsetzung des aus dem Diacetat 36 über das Diol 51 hergestellten $4^{O(7)}$, $10^{O(7)}$ -Dimesyloxy-2, 7-dioxa-twistans (53) lieferte in guter Ausbeute 2, 7-Dioxa-twista-4, 9-dien (2), die erste bekannte Verbindung mit einer Twistadien-Struktur.

4. Durch Auftrennung über die diastereoisomeren Camphansäureester des für die Synthese von Twistadien 2 verwendeten Diols 51 in die optischen Antipoden war es möglich zu (+)-(1S, 3S, 6S, 8S)- bzw. (-)-(1R, 3R, 6R, 8R) 2,7-Dioxa-twista-4,9-dien [(+)- bzw. (-)-2] zu gelangen. Katalytische Hydrierung lieferte die entsprechenden gesättigten Verbindungen (+)-(1S, 3S, 6S, 8S)- bzw. (-)-(1R, 3R, 6R, 8R)-2,7-Dioxa-twistan [(+)- bzw. (-)-3]. Die Bestimmung des Chiralitätssinns der optisch aktiven Verbindungen erfolgte durch chemische Verknüpfung von (-)-3 mit (-)-(2S)-Äpfelsäure [(-)-4].

Summary

1. Studies of neighboring-group participation in nucleophilic substitutions and rearrangements starting either from 9-oxabicyclo[4.2.1]- and 9-oxabicyclo[3.3.1] nonanes or 2,6-dioxa-adamantanes and 2,7-dioxa-isotwistanes lead to the following results:
 - a) Treatment of *endo,endo*-2,5-dihydroxy-9-oxabicyclo[4.2.1] nonane (9) with performic acid effected no isomerisation to the corresponding isomeric [3.3.1]-diol 10.
 - b) Pyrolysing (350° C/45 min.) 2,6-diacetoxy-9-oxabicyclo[4.2.1] nonane (5) elimination of acetic acid takes place before isomerisation to the corresponding [3.3.1]-diacetate 6. Only little 2-acetoxy-9-oxabicyclo[3.3.1] non-6-ene (14) can be isolated.
 - c) The formed reaction products obtained from the treatment of 10^{O(2)}-iodo-2,7-dioxa-isotwistane (27) prove that no change of the oxonium-ion A25 into the oxonium-ion A19 occurs. The latter is formed by transformations of 10^{O(7)}-substituted 2,7-dioxa-isotwistanes A18.
 - d) Treatment of the easy accessible 4^{O(6)}, 8^{O(6)}- and the 4^{O(6)}, 8^{O(2)}- diiodo-2,6-dioxa-adamantanes (34 and 35, respectively) with silver acetate in acetic acid yielded the thus far unknown diacetoxy-adamantanes 39 and 44, respectively, isotwistanes 40 and 45, respectively and -twistane 36.
2. Treatment of 4^{O(7)}-mesyloxy-2,7-dioxa-twistane (50) with *t*-BuOK/Me₂SO gave almost quantitatively 2,7-dioxa-twist-4-ene (1), which is the first example of a heterotwistene.
3. By a similar reaction sequence 2,7-dioxa-twista-4,9-diene (2) was prepared in excellent yield starting from the twistane-diacetate 36 via its diol 51 and dimesylate 53. Compound 2 represents the first twistadiene prepared thus far.
4. Starting from the optically active diols (+)-51 and (-)-51, which were resolved via the diastereomeric esters of 51 with camphanic acid, it was possible to synthesize (+)-(1S, 3S, 6S, 8S)- and (-)-(1R, 3R, 6R, 8R)-2,7-dioxa-twista-4,9-diene [(+)-2 and (-)-2, respectively]. Catalytic hydrogenation yielded the saturated compounds (+)-(1S, 3S, 6S, 8S)- and (-)-(1R, 3R, 6R, 8R)-2,7-dioxa-twistane [(+)-3 and (-)-3, respectively]. Determination of the absolute configuration of the optically active compounds is based on chemical connection of (-)-3 with (-)-(2S)-2-hydroxy-succinic acid [(-)-4].