



Doctoral Thesis

2,6-Dioxa-tricyclo3.3.2.0-3,7decan ein neuartiges Diheteroadamantan-Isomeres

Author(s):

Buchs, Peter

Publication Date:

1979

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000197677> →

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](#).

2,6-Dioxa-tricyclo[3.3.2.0^{3,7}]decan
Ein neuartiges Diheteroadamantan-Isomeres

ABHANDLUNG

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften
der
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZUERICH

vorgelegt von
PETER BUCHS
dipl. Chem. ETH
geboren am 28. März 1952
von Lenk (Kt. Bern)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. O. Jeger, Referent
PD Dr. C. Ganter, Korreferent

P. Buchs
11.2.1980

C. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit, deren Zielverbindung das 2,6-Dioxa-tricyclo[3.3.2.0^{3,7}]decan (19) ist, lässt sich zusammenfassend unter den folgenden Gesichtspunkten betrachten:

- 1) Ausgehend von 9-Oxabicyclo[3.3.1]non-6-en-2-on (25) wurde ein Zugang zu 5⁰⁽²⁾-substituierten 2,7-Dioxa-isotwistanen ausgearbeitet. Schlüsselschritt war die Hydroxymercurierung von Dienon 21 bzw. Dienol 22, welche nach Reduktion mit NaBH₄ u.a. den erwarteten Alkohol 24 ergab.
- 2) Gerüstisomerisierung 5⁰⁽²⁾-substituierter 2,7-Dioxa-isotwistane führte zu 9⁰⁽⁶⁾-substituierten 2,6-Dioxa-tricyclo[3.3.2.0^{3,7}]decanen und umgekehrt.
- 3) Aus dem 9⁰⁽⁶⁾-Jod-2,6-dioxa-tricyclo[3.3.2.0^{3,7}]decan (64) wurde das unsubstituierte 2,6-Dioxa-tricyclo[3.3.2.0^{3,7}]decan (19) sowie das ungesättigte 2,6-Dioxa-tricyclo[3.3.2.0^{3,7}]dec-9-en (20) dargestellt.
- 4) Eine weitere Synthese von 19 wurde ausgehend von 8-Oxabicyclo[3.2.1]non-6-en-3-on (73) via 9-Oxabicyclo[4.2.1]nonan-Derivate ausgearbeitet.
- 5) Durch Gerüstisomerisierung mono-substituierter 2,6-Dioxa-adamantane wurden 4⁰⁽⁷⁾-substituierte 2,7-Dioxa-isotwistane erhalten. Aus 4⁰⁽⁷⁾-Acetoxy-2,7-dioxa-isotwistan (92) waren auch 4⁰⁽²⁾-substituierte Vertreter zugänglich.
- 6) Behandlung von Dienon 21 mit Schwefeldichlorid lieferte einen Zugang zu tri-substituierten 2-Oxa-6-thia-adamantanen.
- 7) In einem separaten Kapitel wurden im Zusammenhang mit Anisotropie-Effekten ausgewählte ¹H-NMR.-Daten zusammengestellt.

SUMMARY

The target compound of the present work was the 2,6-dioxatricyclo[3.3.2.0^{3,7}]decan (19). The following aspects were discussed:

- 1) Starting from 9-oxabicyclo[3.3.1]non-6-en-2-one (25) a route to 5^{O(2)}-substituted 2,7-dioxa-isotwistanes was elaborated. The key-step was hydroxymercuration of dienone 21 and dienol 22 respectively, yielding (after reduction with NaBH₄) among others the expected 24.
- 2) Isomerisation of 5^{O(2)}-substituted 2,7-dioxa-isotwistanes yielded 9^{O(6)}-substituted 2,6-dioxa-tricyclo[3.3.2.0^{3,7}]decanes and vice versa.
- 3) Starting from the 9^{O(6)}-iodo-2,6-dioxa-tricyclo[3.3.2.0^{3,7}]decan (64) the unsubstituted 2,6-dioxa-tricyclo[3.3.2.0^{3,7}]decan (19) and the unsaturated 2,6-dioxa-tricyclo[3.3.2.0^{3,7}]dec-9-ene (20) were prepared.
- 4) A further synthesis of 19 starting from 8-oxabicyclo[3.2.1]non-6-en-3-one (73) via 9-oxabicyclo[4.2.1]nonenes was elaborated.
- 5) By isomerisation of mono-substituted 2,6-dioxa-adamantanes the preparation of 4^{O(7)}-substituted 2,7-dioxa-isotwistanes was achieved. From 4^{O(7)}-acetoxy-2,7-dioxa-isotwistane (92) it was possible to prepare corresponding 4^{O(2)}-substituted derivatives.
- 6) Treatment of dienone 21 with sulferdichloride furnished a route to tri-substituted 2-oxa-6-thia-adamantanes.
- 7) In view of magnetic anisotropic effects selected ¹H-nmr.-data were summarized in a separate chapter.