



Doctoral Thesis

Herstellung von difunktionalisiertem Aethanoadamantan und Diamantan sowie Methylenverbindungen der Typen Tricyclo4.2.1.1.-2,5decan, -5,2.1.1-2,6undecan und -5.3.1.1-2,6dodecan;

Author(s):

Pfenninger, Max H.

Publication Date:

1981

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000239620> →

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](#).

Diss. ETH Nr. 6812

HERSTELLUNG VON DIFUNKTIONALISIERTEM

AETHANOADAMANTAN UND DIAMANTAN

SOWIE VON METHYLENVERBINDUNGEN DER TYPEN

TRICYCLO[4.2.1.1^{2,5}]DECAN, -[5.2.1.1^{2,6}]UNDECAN

UND -[5.3.1.1^{2,6}]DODECAN

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Technischen Wissenschaften der
Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

vorgelegt von

Max H. Pfenninger

dipl. Chem. ETH

geboren am 24. November 1948

von Uetikon a/See ZH

angenommen auf Antrag von

PD Dr. C. Ganter, Referent

Prof. Dr. O. Jeger, Korreferent

Zürich 1981

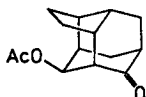
D. KURZFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit werden, ausgehend vom leicht zugänglichen Diendion 13, Verbindungen der folgenden Gerüsttypen behandelt:

a) Aethanoadamantan-Verbindungen :

Eine Synthese von 6,9-difunktionalisiertem Aethanoadamantan wird beschrieben.

Ausgehend vom tricyclischen Diendion 13 wurde ein C-Atom mittels phasentransferkatalysierter Dichlorcarben-Addition an eine der beiden Doppelbindungen von 13 und ein zweites via die Methylenverbindung 137 eingeführt. Intramolekulare α -Alkylierung des Ketons 145 ergab durch Ringschluss die Zielverbindung endo-9-Acetoxy-2,4-äthanoadamantan-6-on (146). Reduktion von 146 führte zum 2,4-Aethanoadamantan-9-on (148).



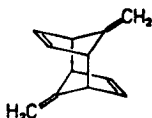
146

b) Diamantan-Verbindungen :

Durch zweifache Dichlorcarben-Addition an Diendion 13 erfolgte auf analoge Art wie unter a) eine Synthese zu den geschützten Dihydroxydionen 177 und 178. Diese eröffnen einen Zugang zu funktionalisierten Diamantan-Verbindungen.

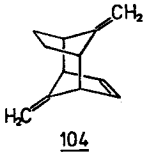
c) Methylenverbindungen mit 5-Ring/5-Ring-Gerüsten :

Die faszinierende, vierfach ungesättigte Verbindung 16 (C_{2h} -Symmetrie, vier orthogonale Doppelbindungen), interessant für spektroskopische Untersuchungen und als potentieller Vorläufer für zahlreiche Zugänge zu Adamantan-, Diamantan-Gerüsten sowie deren Proto-Verbindungen ⁷⁾ konnte ausgehend von Di-keton 13 noch nicht hergestellt werden.



16

Hingegen wurden das zu 16 strukturell verwandte Monoolefin 21,

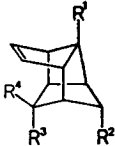


die Diolefine 98, 100 und 102 und das zum Tetraolefin 16 sehr ähnliche Triolefin 104 (drei orthogonale Doppelbindungen) durch Dehydratation der entsprechenden Alkohole synthetisiert.

- d) Methylenverbindungen mit 5-Ring/6-Ring- und 6-Ring/6-Ring-Gerüsten :

Aus dem Diendion 13 wurden durch Dichlorcarben-Addition an nur eine Doppelbindung 5-Ring/6-Ring-, durch zweifache Dichlorcarben-Addition 6-Ring/6-Ring-Verbindungen erhalten. Von beiden Gerüsttypen wurden ebenfalls durch Dehydratation der entsprechenden tertiären Alkohole verschiedene Methylenverbindungen (106, 108, 110, 113, 115, 117, und 119) hergestellt.

- e) Tetracyclo[5.3.0.0^{2,6}.0^{3,9}]decane :



Bei verschiedenen Versuchen zur Herstellung des stark gespannten Tetraolefins 16 bzw. Triolefins 15 entstanden die Vierringverbindungen 29, 39, 50, 87, 89, 91 und 180.

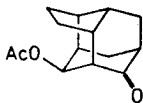
A B S T R A C T

The following types of compounds, starting from the readily available diene dione 13, are discussed in the present work :

a) Ethanoadamantanes

A synthesis of 6,9-difunctionalized ethanoadamantane is described.

Starting from diene dione 13, one C-atom has been introduced by phasetransfercatalyzed dichlorocarbene addition to one of the double bonds of 13 and a second one via the methylene compound 137. The target compound endo-9-acetoxy-2,4-ethanoadamantan-6-one (146) was obtained by intramolecular α -alkylation by ring closure. Subsequent reduction of 146 led to 2,4-ethanoadamantan-9-one (148).



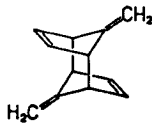
146

b) Diamantanes

The protected dihydroxydiones 177 and 178 were obtained by dichlorocarbene addition to both double bonds of the diene dione 13 in an analogous synthesis. These compounds reveal an approach to functionalized diamantanes.

c) Methylene compounds with skeletons of 5/5 membered rings

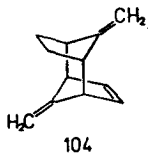
The synthesis of the fascinating, tetraunsaturated compound 16 (C_{2h} -symmetry, orthogonal double bonds), interesting on one hand for spectroscopic investigations, on the other hand as a precursor for a variety of approaches to adamantane-, diamantane- and their proto-compounds ⁷⁾, starting from diene dione 13, has not yet been realized.



16

However the following olefins, parent to 16, have been syn-

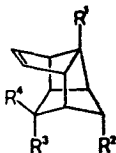
thesized by dehydration of the corresponding tertiary alcohols: mono-olefin 21, diolefins 98, 100 and 102 and the very similar triolefin 104 (three orthogonal double bonds).



d) Methylene compounds with skeletons of 5/6- and 6/6-membered rings

Dichlorocarbene addition to one of the double bonds of 13 yielded 5/6-, to both double bonds 6/6-membered ring compounds. Various methylene compounds of these types were obtained by dehydration of the corresponding tertiary alcohols.

e) Tetracyclo[5.3.0.0^{2,6}.0^{3,9}]decanes



In the course of various attempts to obtain the highly strained teraolefin 16 or the triolefin 15, the less strained, four-membered ring compounds 29, 39, 50, 87, 89, 91 and 180 were formed.