



Doctoral Thesis

Neuartige Adamantan-Isomere

Author(s):

Jäggi, Franz Josef

Publication Date:

1980

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000410682> →

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](#).

Neuartige Adamantan-Isomere:

Tricyclo [3.3.2.0.^{3,7}]decan, 1,7- und
1,endo-2-Trimethylenbornan

ABHANDLUNG

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

vorgelegt von
FRANZ JOSEF JÄGGI
dipl. Chem. ETH
geboren am 1. Juni 1950
von Bellach (Kt. SO)

angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. O. Jeger, Referent
PD Dr. C. Ganter, Korreferent

Zürich 1980

6. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit werden die bis anhin unbekanntes Adamantan-Isomeren Tricyclo[3.3.2.0^{3,7}]decan (1), 1,7-Trimethylenbornan (3) und 1,endo-2-Trimethylenbornan (4) sowie neue Zugänge zu den bereits bekannten Isomeren Tricyclo[5.2.1.0^{4,8}]decan (2) und 1,exo-2-Trimethylenbornan (15) beschrieben.

Solvolytische Behandlung von endo-5-substituierten Protoadamantanen führte einerseits zu 9-substituierten Tricyclo[3.3.2.0^{3,7}]decanen und andererseits zu exo-3-substituierten Tricyclo[5.2.1.0^{4,8}]decanen. Letzteres Gerüst wurde ebenfalls via intramolekulare C(4),C(2')-Verknüpfung ausgehend von verschiedenen endo-6-Aethano-bicyclo[3.2.1]octanen erhalten.

[4+2]Cycloaddition eines Ketenäquivalentes an ausgewählte Di- und Tetrahydropentalene führte sowohl zu 1,7-Trimethylenbornanen wie auch zu 1,2-Trimethylenbornanen. Letzteres Gerüst wurde jedoch auf einfachere Art ausgehend von Pent-4-inylcyclopentadienen (103) via intramolekulare Cycloaddition zu 1,2-Trimethylenbornan-2,5-dien (110) erhalten, welches einerseits durch katalytische Hydrierung über Pd ausschliesslich das thermodynamisch stabilere, bereits bekannte, 1,exo-2-Trimethylenbornan (15) und andererseits mit Diimid praktisch stereoselektiv 1,endo-2-Trimethylenbornan (4) lieferte. 4 lagerte in konz. Schwefelsäure zum endo-2,endo-6-Trimethylenbornan (13, 4-Homobrendan) um.

Dideuteriodiimid-Reduktion von 110 führte zu spezifisch markierten Vertretern von 4. Diese erlaubten einerseits den Verlauf der säure-katalysierten Umlagerung zu 13 zu untersuchen und ermöglichten andererseits eine weitgehende Zuordnung der ¹³C-NMR.-Signale von 4 und einer Reihe von entsprechenden substituierten Vertretern.

A B S T R A C T

The hitherto unknown adamantane isomers tricyclo[3.3.2.0^{3,7}]-decane (1), 1,7-trimethylenenorbornane (3) and 1,endo-2-trimethylenenorbornane (4) are described, as well as alternative pathways to tricyclo[5.2.1.0^{4,8}]decane (2) and 1,exo-2-trimethylenenorbornane (15), two already known isomers.

Solvolysis of endo-5-substituted protoadamantanes yielded 9-substituted tricyclo[3.3.2.0^{3,7}]decanes and exo-3-substituted tricyclo[5.2.1.0^{4,8}]decanes as rearrangement products. Another synthesis of the latter system was performed by C(4), C(2') bond formation starting from various endo-6-ethanobicyclo[3.2.1]octane systems.

[4+2]Cycloaddition of a ketene equivalent to different di- and tetrahydropentalenes yielded 1,7-trimethylenenorbornanes and 1,2-trimethylenenorbornanes. An easier approach to the latter system, however, was the intramolecular cycloaddition of pent-4-ynylcyclopentadienes (103) to 1,2-trimethylenenorborna-2,5-diene (110), which, upon hydrogenation in presence of Pd, yielded the already known and thermodynamically more stable 1,exo-2-trimethylenenorbornane (15). On the other hand, 1,endo-2-trimethylenenorbornane (4) was obtained almost stereoselectively by diimide reduction of 110. 4 rearranged to endo-2,endo-6-trimethylenenorbornane (13, 4-homobrendane) in conc. sulfuric acid.

Applying dideuteriodiimide, specifically deuterated analogs of 4 were prepared. They allowed on one hand the investigation of the acid-catalyzed rearrangement to 13 and on the other hand the assignment of nearly all signals in the ¹³C-nmr. spectra of 4 as well as of a number of derivatives thereof.