



Doctoral Thesis

Zur Adamantanumlagerung von syn- und anti-Tricyclo4.2.1.1²,5decan

Author(s):

Brossi, Marco

Publication Date:

1986

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000413398> →

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. 8191

**Zur Adamantanumlagerung
von syn- und anti-Tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decan**


ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von
MARCO BROSSI
dipl. Chem. ETH
geboren am 2. März 1954
von Winterthur

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. C. Ganter, Referent
Prof. Dr. D. Seebach, Korreferent

Zürich 1986


9.3.87

C. KURZFASSUNG

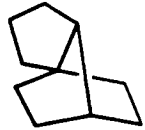
In der vorliegenden Arbeit wurden die Adamantanumlagerungen von syn- (1) und anti-Tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decan (4) untersucht. Miteinbezogen wurden 2-endo,3-endo- (7), 2-exo,3-exo- (11) und 1,7-Trimethylen-8,9,10-trinorbornan (6). Alle fünf Verbindungen 1, 4, 7, 11 und 6 sind Vertreter der 19 isomeren C₁₀H₁₆-Kohlenwasserstoffe des Adamantanlandes.



1



7



6



4

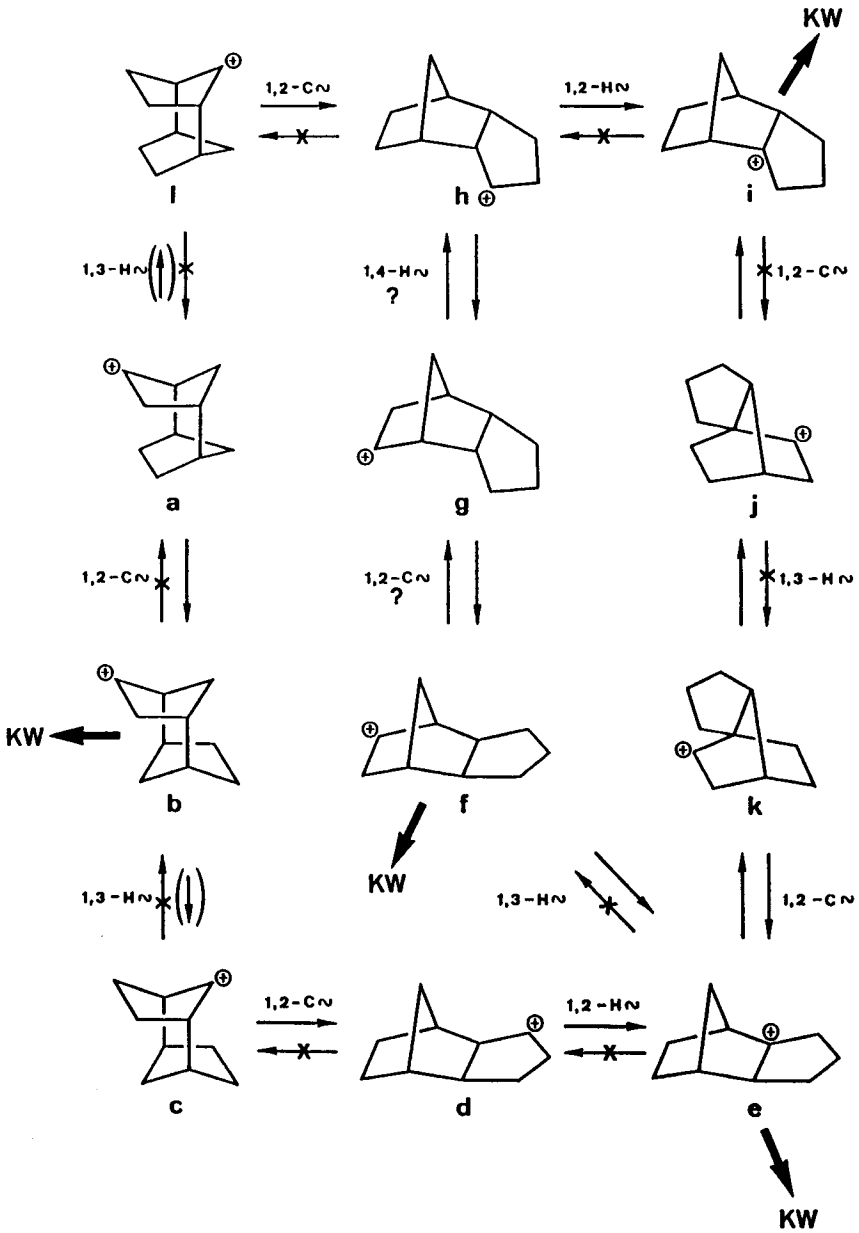


11

Einerseits wurden ausgehend von allen fünf erwähnten Isomeren durch Behandlung mit AlBr_3 kationische Zwischenprodukte erzeugt und diese wieder zu Kohlenwasserstoffen umgewandelt. Andererseits ermöglichte ionische Hydrierung von Alkoholen der obigen Gerüsttypen mittels BF_3 regioselektive Bildung von Carbeniumionen, die nach erfolgter Umlagerung mit Et_3SiH (bzw. mit Et_3SiD) abgefangen wurden.

Aus den Resultaten der Umsetzungen mit AlBr_3 lassen sich folgende Reaktionssequenzen ableiten: Ausgehend von **1** wird bei der Lewisäure-Katalyse durch Hydridabstraktion an C(3) das syn-Tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]dec-3-yl-Kation (**a**) gebildet, welches durch 1,2-C-Wanderung zum isomeren C(3)-anti-Carbeniumion **b** umlagert und hauptsächlich als entsprechender Kohlenwasserstoff **4** isoliert wird. Das anti-Isomere **4** lagert rasch via das C(9)-anti-Kation **c** und 2-exo,3-exo-Trimethylen-8,9,10-trinorborn-1'-yl-ion (**d**) zu **11** um. Auch das 2-endo,3-endo-Isomere **7** vollzieht unter Einwirkung von AlBr_3 in CS_2 rasch eine Wagner-Meerwein-Umlagerung zu **11**. Der 1,7- $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ -Kohlenwasserstoff **6** reagiert einerseits via Tricyclo[5.3.0.0^{4,8}]decan (**13**) zu Adamantan (**19**) und andererseits sowohl direkt als auch via **7** zu **11**.

Die mittels ionischer Hydrierung regioselektiv erzeugten 12 Kationen **a-l** an den Gerüsten der fünf Verbindungen **1**, **4**, **7**, **11** und **6** wandeln sich durch 1,2-, 1,3- und 1,4-Hydridverschiebungen sowie 1,2-Alkylwanderungen ineinander um.



Schema 1

Aus der Analyse der Produkte, welche sich durch Abfangen der Kationen mit Deuteridionen oder durch Protonenelimination bilden, konnte abgeleitet werden, dass das *syn*-Tricyclo-[4.2.1.1^{2,5}]dec-3-yl-Kation (a) nur zum anti-Carbeniumion b (Folgeprodukt: 120) umlagert. Das C(9)-Kation i hingegen reagiert zum 2-endo,3-endo-Trimethylen-8,9,10-trinorborn-1'-yl-Carbeniumion (h) (Folgeprodukt: C(5)-Olefin 70). Letzteres kann einerseits zum endo-Kation l (Folgeprodukt: 60) und andererseits via eine 1,4-Hydridverschiebung zu g und über f (Folgeprodukte: Olefin 64, (5-exo-²H)-2-exo,3-exo-Trimethylen-8,9,10-trinorbornan (63)) zum 2-exo,3-exo-Trimethylen-8,9,10-trinorborn-2-yl-Kation e (Folgeprodukte: (2-endo-²H)-2-exo,3-exo-Trimethylen-8,9,10-trinorbornan (62)) umlagern.

Die bemerkenswerte 1,4-Hydridverschiebung $h \rightarrow g$ konnte noch mit weiteren Experimenten eindeutig belegt werden.

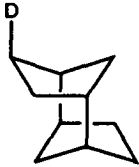
Das 2-endo,3-endo-Trimethylen-8,9,10-trinorborn-2-yl-Kation (i) ist offenbar das stabilste der zwölf betrachteten Carbeniumionen a-l. Als einziges Folgeprodukt wird sowohl nach Erreichen dieses Kations durch Umlagerung als auch durch direkte Erzeugung nur 60 gebildet.

Die C(3)-Alkohole des anti-Isomeren 4 reagieren (zu b) ohne Umlagerung zum anti-Kohlenwasserstoff 120 ab. Das an C(9) erzeugte Carbeniumion c hingegen lagert rasch durch eine 1,2-Alkylwanderung zum 2-exo,3-exo-Kation d (Folgeprodukt: Olefin 70) sowie weiter via 1,3-Hydridverschiebung zu Carbeniumion e um.

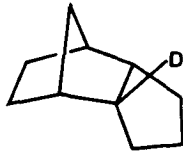
Das 2-exo,3-exo-Trimethylen-8,9,10-trinorborn-2-yl-Kation (e) reagiert teilweise via die beiden 1,7-Gerüst-Carbeniumionen k und j zum C(2)-endo-Kation i. Letzteres wird auch aus dem C(5)-Ion f des exo-Gerüsts via e erhalten. Die Umlagerungsmöglichkeit über die beiden Kationen g und h des 2-endo,3-endo-Trimethylen-8,9,10-trinorbornans zu i bleibt noch abzuklären.

Die beiden Kationen des 1,7-Trimethylen-8,9,10-trinorbornans k und j lagern beide hauptsächlich zum Carbeniumion i um.

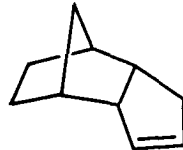
Die nach den Umlagerungen mittels ionischer Hydrierung unter Verwendung von Et_3SiD isolierten Produkte sind: **59-64** und **70**.



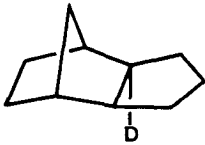
59



60



61



62



63



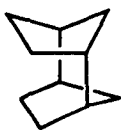
64



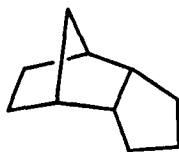
70

ABSTRACT

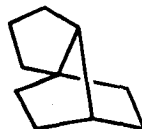
The subject of the present work is a study of the adamantane rearrangement of syn- (1) and anti-tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decane (4). Included are also 2-endo,3-endo- (7), 2-exo,3-exo- (11) and 1,7-trimethylene-8,9,10-trinorbornane (6). All five compounds are representatives of the 19 isomeric C₁₀H₁₆ hydrocarbons of the 'adamantaneland'.



1



7



6



4

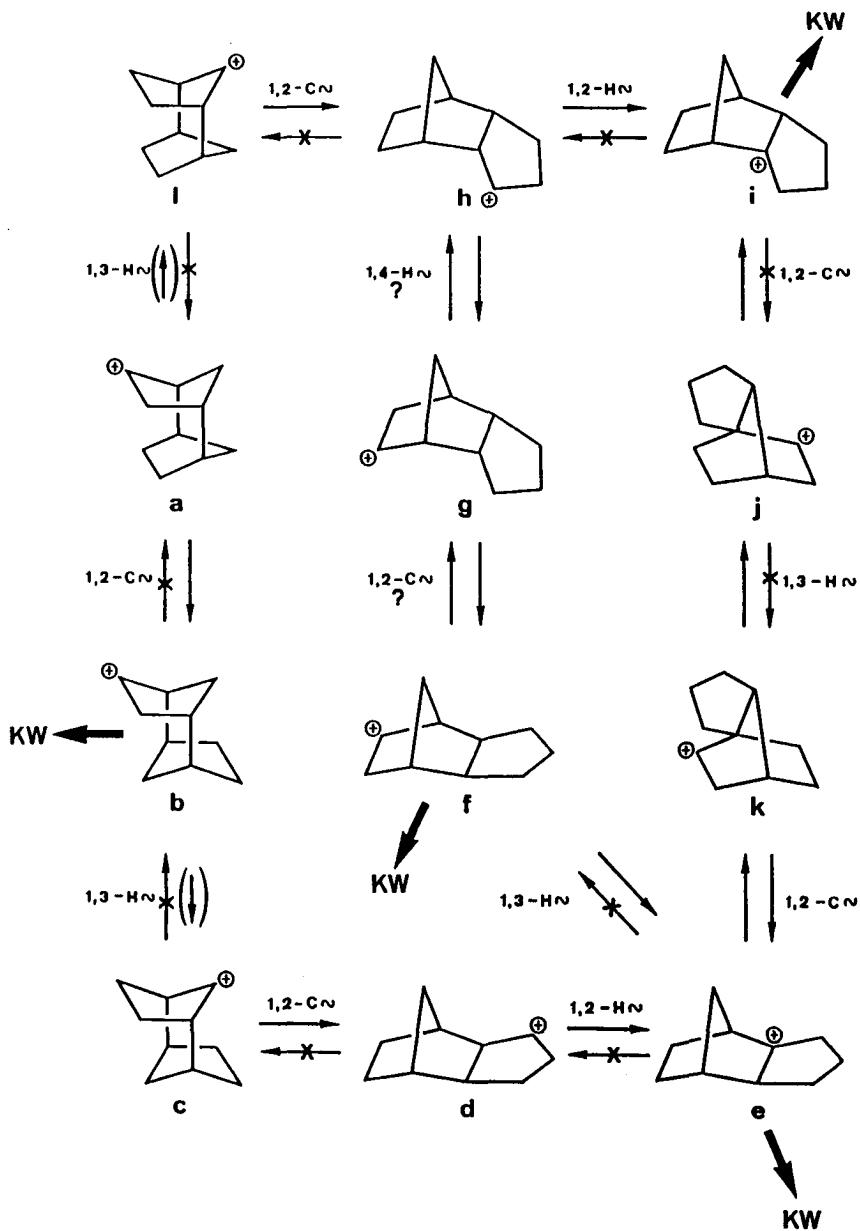


11

On the one hand, starting from all five isomers 1, 4, 7, 11 and 6, cationic intermediates were generated by treatment with AlBr_3 , which subsequently led to the corresponding hydrocarbons. On the other hand, ionic hydrogenation of alcohols of the above structure types by treatment with BF_3 led to regioselective formation of carbenium ions, which after rearrangement, could be trapped by addition of Et_3SiH or Et_3SiD .

Starting from 1, the syn-tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]dec-3-yl cation (a) is formed on Lewis acid catalyzed rearrangement with AlBr_3 by hydride abstraction at C(3); this cation undergoes rearrangement to the anti-C(3) cation b (mainly trapped as hydrocarbon 4). Starting from the anti-isomer 4, the cation at position C(9) c is formed. Fast rearrangement to 11 via d occurs. The 2-endo,3-endo-isomer 7 also undergoes a fast Wagner-Meerwein rearrangement to 11. The 1,7-hydrocarbon 6 reacts on the one hand via tricyclo[5.3.0.0^{4,8}]decane (13) to adamantane (19) and on the other hand to 11 either directly or via 7.

The 12, by ionic hydrogenation regioselectively formed cations a-l, of the hydrocarbon skeletons 1, 4, 7, 11 and 6, are presented in scheme 1. They are interconvertible by a sequence of 1,2-, 1,3- and 1,4-H-shifts, or 1,2-C-migrations.



scheme 1

From the analysis of the products formed from the intermediate cations by reaction with deuteride or by elimination of protons, it follows that the syn-tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]dec-3-yl-cation (a) rearranges exclusively to the C(3)-anti-carbeniumion b (trapped as 120). The C(9)-cation l reacts via the 2-endo,3-endo-trimethylene-8,9,10-trinorborn-1'-yl carbeniumion (h) (trapped as C(5)-olefin 70). On the one hand h rearranges to the endo-cation i (trapped as 60) and on the other hand by a 1,4-H-shift through g and f (trapped as olefin 64 or/and the 5-exo-²H-hydrocarbon 63) to the exo-carbeniumion e (trapped as (2-endo-²H)-2-exo,3-exo-trimethylene-8,9,10-trinorbornane (62)).

The remarkable 1,4-H-shift h → g could be proved independantly by additional experiments.

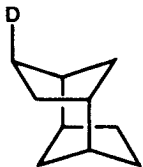
The 2-endo,3-endo-trimethylene-8,9,10-trinorborn-2-yl cation (i) is obviously the most stable among the 12 cations a-l. It gives rise to only one isolated product: 60.

The C(3)-alcohols of the anti-isomer 4 react (→ b) without rearrangement to the hydrocarbon 120. The C(9)-cation c undergoes a 1,2-C-migration to the exo-carbeniumion d (trapped as C(5)-olefin 70) and further via a 1,3-H-shift to cation e.

The C(2)-2-exo,3-exo cation e reacts partially via the two carbenium ions k and j of the 1,7-trimethylene-8,9,10-trinorbornane to the endo-isomer ion i. The latter is also formed from the C(5)-cation f via e. The rearrangement via the cations g and h has still to be investigated.

Both carbenium ions k and j of the 1,7-skeleton react in most part to ion i of the 2-endo,3-endo-hydrocarbon.

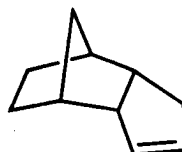
The products from ionic hydrogenation with Et_3SiD are:
59-64 and 70.



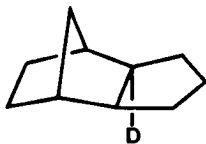
59



60



61



62



63



64



70