ETH zürich

ETH Library

2,6-Dioxa-tricyclo3.3.2.0-3,7decan

ein neuartiges Diheteroadamantan-Isomeres

Doctoral Thesis

Author(s):
Buchs, Peter

Publication date:
1979

Permanent link:
https://doi.org/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.

Diss. ETH 6499

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)

P. Buchs
11.2.1980

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

Zürich 1979

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 $5^{O(2)}$-substituierten 2,7-Dioxa-isotwistanen ausgearbeitet. Schlüsselschritt war die Hydroxymercurierung von Dienon 21 bzw. Dienol 22, welche nach Reduktion mit $NaBH_4$ u.a. den erwarteten Alkohol 24 ergab.

2) Gerüstisomerisierung $5^{O(2)}$-substituierter 2,7-Dioxa-isotwistane führte zu $9^{O(6)}$-substituierten 2,6-Dioxa-tricyclo-[3.3.2.$0^{3,7}$]decanen und umgekehrt.

3) Aus dem $9^{O(6)}$-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 $4^{O(7)}$-substituierte 2,7-Dioxa-isotwistane erhalten. Aus $4^{O(7)}$-Acetoxy-2,7-dioxa-isotwistan (92) waren auch $4^{O(2)}$-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 ^{1}H-NMR.-Daten zusammengestellt.

SUMMARY

The target compound of the present work was the 2,6-dioxa-tricyclo[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 $NaBH_4$) 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.$0^{3,7}$]-decane (64) the unsubstituted 2,6-dioxa-tricyclo[3.3.2.$0^{3,7}$]-decane (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 ^{1}H-nmr.-data were summarized in a separate chapter.