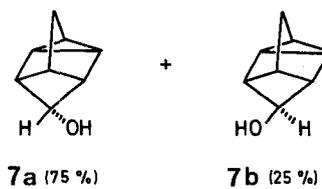
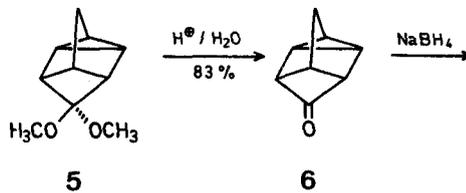
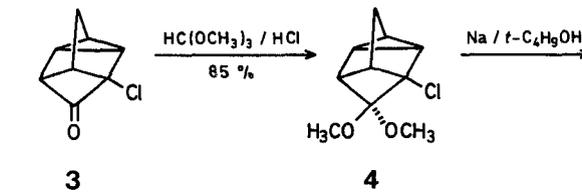
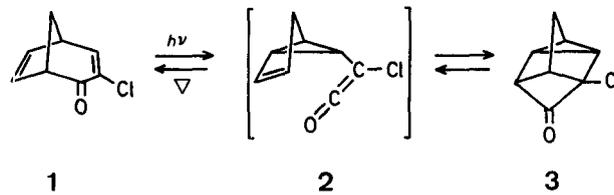


Eine einfache Synthese von Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{3,6}]-octan-4-on

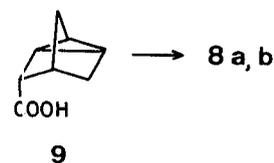
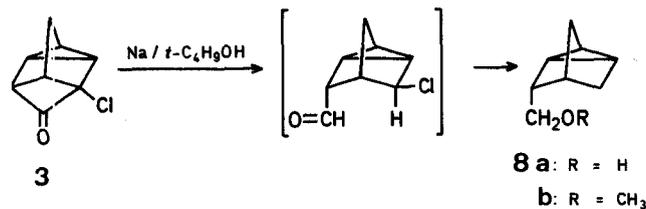
Wolfgang KIRMSE und Thomas OLBRICHT

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität, D-463 Bochum

Substituierte Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{3,6}]octan-4-one, z. B. das Octamethyl-Derivat¹ und das 3-Chloro-Derivat (**3**)² wurden durch Photolyse der entsprechenden Bicyclo[3.2.1]-oct-3-en-2-one, z. B. **1**, gewonnen. Dabei tritt intermediär ein Keten auf; thermisch ist die Reaktion umkehrbar. Dieses Verfahren versagt bei der unsubstituierten Verbindung **6**. Wir haben daher **6** aus **3** durch reduktive Enthalogenerung des Acetals hergestellt. Die Identität von **6** ergibt sich aus der Reduktion mit Natriumboranat zu den Alkoholen **7a** und **7b**, die von Coates und Yano³ auf einem unabhängigen, vielstufigen Weg erhalten und zu **6** oxidiert wurden.



Der Versuch, **3** direkt reaktiv zu enthalogeneren, führte nicht zu **7a, b**, sondern ergab 3-Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptyl-methanol (**8a**). Verbindung **8a** und ihr Methyläther **8b**



stimmten in allen Eigenschaften mit Vergleichspräparaten überein, die wir aus Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-carbonsäure (**9**)⁴ erhielten. Die Bildung von **8a** aus **3** entspricht einer Haller-Bauer-Spaltung⁵, gefolgt von Reduktion der C—Cl und C=O-Gruppen.

Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{3,6}]octan-4-on-dimethylacetal (5):

3-Chloro-tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{3,6}]octan-4-on (**3**)² (6 g, 38 mmol), Orthoameisensäuretrimethylester (4.24 g, 40 mmol), Methanol (1.28 g, 40 mmol) und 2 Tropfen konz. Salzsäure werden 15 h bei Raumtemp. gerührt. Man entsäuert mit einigen Tropfen Piperidin, entfernt Methanol und Ameisensäureester bei 30°/20 torr am Rotationsverdampfer und destilliert den Rückstand unter schwachem Erwärmen bei 0.01 torr in eine Kühlfalle (−78°). Ausb. 6.5 g (85%) **4**. Im I.R. Spektrum von **4** fehlt die charakteristische C=O-Bande von **3** bei 1800 cm^{−1}.

Zu **4** (6 g, 30 mmol), *tert.*-Butylalkohol (33 g, 0.44 mol) und Tetrahydrofuran (160 ml) gibt man Natrium (5 g, 0.22 mol) in kleinen Stücken und erhitzt 8 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen zerstört man überschüssiges Natrium mit Methanol, gießt in Eiswasser (700 ml), sättigt mit Kochsalz und schüttelt mehrmals mit Äther aus. Nach Trocknen, Entfernen des Äthers am Rotationsverdampfer und Destillation bei 0.01 torr erhält man **5**; Ausbeute: 4.1 g (82%).

Analysenreines **5** wird durch präparative G.L.C. (6 m Säule, 20% Siliconöl SE 52, 140°, 130 ml He/min, Retentionszeit 36.5 min) gewonnen.

C ₁₀ H ₁₄ O ₂	ber.	C 72.26	H 8.49
(166.2)	gef.	72.35	8.44

I.R. (Film): $\nu = 3060, 3020, 2980, 2930, 2860, 2830, 1450, 1340, 1320, 1270, 1225, 1120, 1080, 1030, 950, 885, 850, 800, 790$ cm^{−1}.

¹H-N.M.R. (CCl₄): $\delta = 1.18\text{--}1.33$ (m, H-2, H-8), 1.4 (t, H-7, $J = 1.5$ Hz), 1.68 (m, H-1), 2.25 (m, H-6), 2.40 (t, H-3, H-5, $J = 3$ Hz), 3.12 und 3.20 (s, OCH₃).

Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{3,6}]octan-4-on (6):

Verbindung **5** (2.5 g, 15 mmol), Äther (30 ml) und 2 N Salzsäure (5 ml) werden 2 h bei Raumtemp. gerührt, die Ätherphase mit Wasser, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und noch zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Nach Kurzwegdestillation (0.01 torr) erhält man **6**; Ausbeute: 1.5 g (83%). Bei dem Versuch weiterer Reinigung durch G.L.C. (130°) erfolgte Umlagerung zu Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-on.

I.R. (Film): $\nu = 3070, 3020, 2940, 2870, 1780, 1455, 1265, 1230, 1190, 1165, 1090, 1060, 1005, 900, 810, 785, 720$ cm^{−1}.

¹H-N.M.R.: $\delta = 1.42\text{--}1.6$ (m, H-2, H-7, H-8), 1.88 (m, H-1), 2.2 (m, H-6), 2.69 (t, H-3, H-5, $J = 2.5$ Hz).

Übliche Reduktion von **6** mit Natriumborant/Methanol ergibt **7a, b**, die durch präparative G.L.C. getrennt werden (6 m Säule, 20% Carbowax-KOH, 160°, 150 ml He/min). **7a**: 75%, Ret.zeit 34 min, m.p. 41–42°; **7b**: 25%, Ret.zeit 50 min, m.p. 32–34° (charakterisiert in Lit.³ durch die *p*-Nitrobenzoate, m.p. 112–113° und 84.5°).

Eingang: 25. November 1974

¹ H. Hart, G. M. Love, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 6266 (1971).

² Z. Goldschmidt, V. Gutman, Y. Bakal, A. Worchel, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3759.

³ R. M. Coates, K. Yano, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2289.

⁴ J. D. Roberts, E. R. Trumbull, W. Bennett, R. Armstrong, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 3116 (1950).

K. B. Wiberg, G. R. Wenzinger, *J. Org. Chem.* **30**, 2278 (1965).

⁵ K. E. Hamlin, A. W. Weston, *Org. Reactions* **9**, 1 (1957).