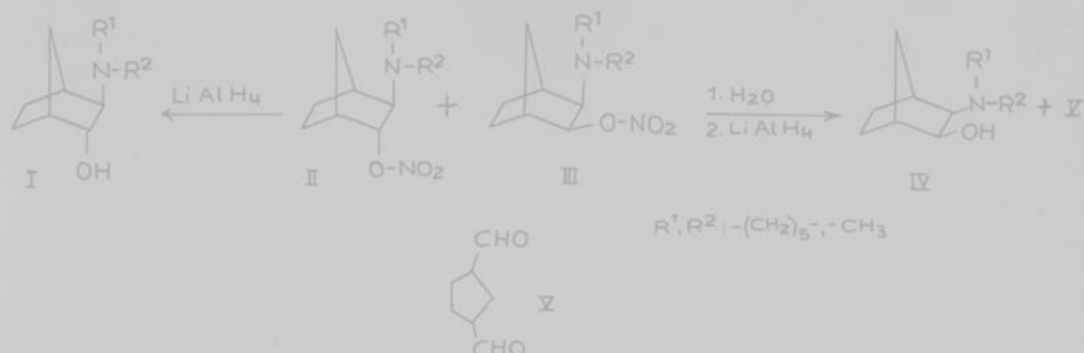


1976

Isocyclische Reihe

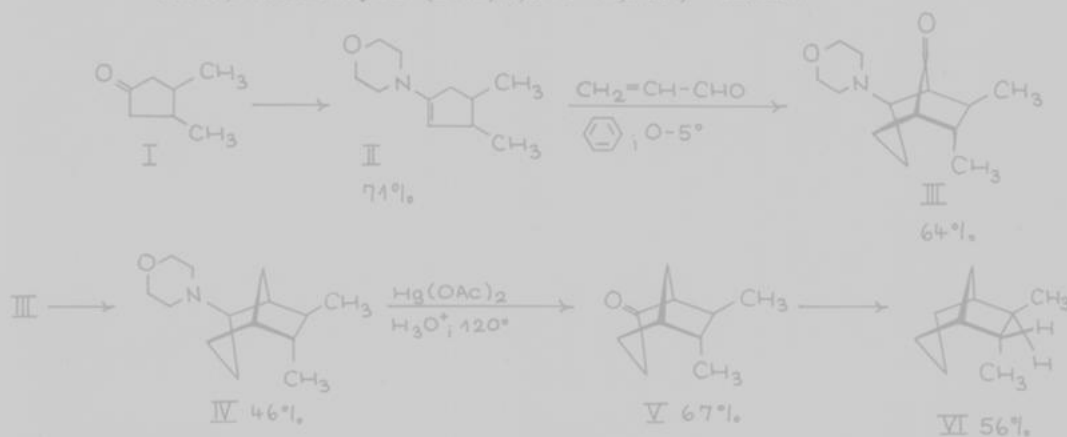


Brückenverbindungen

Q 0060

7609-143

Synthese, Stereochemie und Isomerisierungen von 6,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.1]octan. – Das Dimethylcyclopentanon (I) wird mit Morpholin in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure in siedendem Toluol in das Enamin (II) übergeführt. Die Kondensation dieses Enamins mit Acrolein in Benzol bei 0–5° liefert das Morpholinobicyclooctanon (III), das nach Wolff-Kishner zum Morpholinobicyclooctan (IV) reduziert wird. Durch eine Desaminierung der Morpholinoverbindung (IV) mit Hg-acetat in siedender wässriger Essigsäure und eine erneute Wolff-Kishner-Reduktion des entstehenden Ketons (V) erhält man schließlich das exo,endo-Dimethylbicyclooctan (VI) als Gemisch mit geringen Mengen des exo,exo- und des endo,endo-Isomeren. Die Verbindung (VI) und ihr exo,exo-Isomeres werden H-NMR-spektrometrisch charakterisiert; für beide Isomeren wird die Kinetik der relativ langsam verlaufenden Isomerisierung an $AlBr_3$ bei 20° zu exo,endo-1,4-Dimethyl-bicyclo[3.2.1]octan und 1,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.2]octan untersucht. – (Matveeva, I. A.; Sokolova, I. M.; Pekhk, T. I. und Petrov, A. A.; Neftekhimiya 15 (1975) 5, 641–45; russ.) – Herfurt



Brückenverbindungen

Q 0060

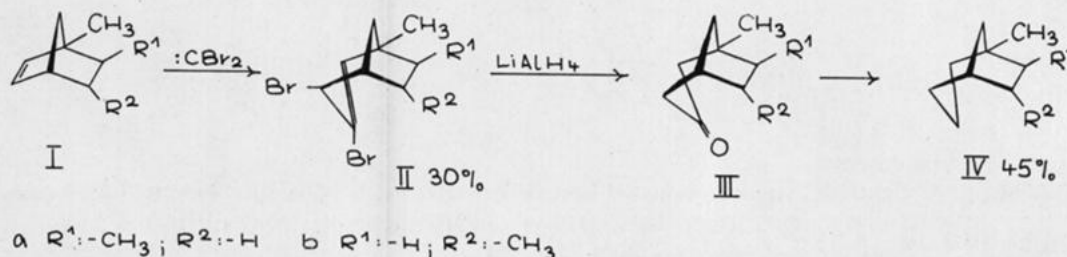
7609-144

Synthese, Stereochemie und Isomerisierungen von 1,6- und 1,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.1]octan. – Durch eine Umsetzung des Bicycloheptens (Ia) mit Dibromcarben (aus K-tert.-butylat und Bromoform) in n-Pentan bei 0°, eine $LiAlH_4$ -Reduktion des entstehenden Dibrombicyclooctens (IIa) und schließlich eine Wolff-Kishner-Reduktion des dabei anfallenden Ketons (IIIa) wird das Dimethylbicyclooctan (IVa) dargestellt. Analog erhält man aus einem Gemisch der Dimethylbicycloheptene (Ia) und (Ib) ein Gemisch der Dimethylbicyclooctane (IVa) und (IVb). Sowohl die exo-

Isocyclische Reihe

1976

als auch die endo-Isomeren der Bicyclooctane (IV) werden H-NMR-spektrometrisch charakterisiert. Die Kinetik der unter Bildung von 1,4-Dimethyl-bicyclo[3.2.1]octanen und 1,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.2]octan verlaufenden Isomerisierungen der Verbindungen (IV) an AlBr_3 bei 20° wird untersucht. — (Matveeva, I. A.; Sokolova, I. M.; Pekhk, T. I. und Petrov, Al. A.; Neftekhimiya 15 (1975) 5, 646–52; russ.) — Herfurt



Brückenverbindungen

Q 0060

7609-145

Synthesis, Chiroptical Properties, and Absolute Configuration of (+)-2,3-Dihydrotriquinacen-2-one. Effect of Rigid Triquinacene Geometry on the Inherently Dissymmetric Chromophore. — Der aus den Komponenten (I) und (II) erhältliche Komplex (III) wird zum Trichinacenderivat (IV) oxidiert; nachfolgende Hydrolyse gibt das Carboxylacton (Va), das in das Jodlacton (Vb) übergeführt wird (Photoreaktion mit Pb-tetraacetat/Jod). Der hieraus erhältliche Ester (VI) wird zur Säure (VII) dehydratisiert, die durch Racematspaltung in ihre optischen Antipoden zerlegt wird. Ausgehend vom (–)-Enantiomeren von (VII) werden die Titelverbindung (VIII) und ihr Tetrahydroderivat (IX) dargestellt, deren Strukturen und absolute Konfigurationen eingehend untersucht werden. — (Paquette, Leo A.; Farnham, William B. und Ley, Steven V.; J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 25, 7273–79; engl.) — Bittmann

