

## Struktur einiger $\beta$ -Bromketone aus Alkylphenylketonen und Benzaldehyd und Stereochemie ihrer Dehydrobromierung<sup>1)</sup>

Helmut Quast<sup>\*a</sup>, Bodo Müller<sup>a</sup>, Karl Peters<sup>b</sup> und  
Hans Georg von Schnering<sup>\*b</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg<sup>a</sup>,

Am Hubland, D-8700 Würzburg, und

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung<sup>b</sup>,

Heisenbergstr. 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 4. September 1981

Die Aldoladdition von Alkylphenylketonen und Benzaldehyd in Gegenwart von Bromwasserstoff liefert unter thermodynamischer Kontrolle diastereomere  $\beta$ -Bromketone. So entstehen aus Propiophenon (**8a**) zwei Diastereomere **9a** im Verhältnis 67:33, während Neopentylphenylketon (**8b**) nur ein Stereoisomeres des  $\beta$ -Bromketons **9b** liefert. Aus dem Diphenyl-1,5-pentandion **7a** erhält man überwiegend ein Diastereomeres des Dibromdiketons **6a**. Während der Umsetzung des 1,5-Pentandions **7b** mit Benzaldehyd tritt *Nazarov*-Cyclisierung zu dem instabilen Indanon **10** ein. Dieses verliert leicht Bromwasserstoff und schließt dabei den Ring zum Tetrahydroindeno[1,2-*b*]pyran **11**. Durch Röntgenstrukturbestimmung wurden für **9a**, **b**, **6a** und **11** die Konfigurationen (*R,S/S,R*)-**9a**, (*R,R/S,S*)-**9b**, (*R,R,R,S/S,S,S,R*)-**6a** und (*R,R,R/S,S,S*)-**11** ermittelt. Alle Verbindungen kristallisieren als Racemate. Im Kristall werden gestaffelte, teilweise jedoch bis zu 13° verdrehte Konformationen mit einem Minimum an *gauche*-Wechselwirkungen bevorzugt. Die  $\beta$ -Bromketone **9** werden beim Erhitzen zu den ungesättigten Ketonen **14** dehydrobromiert. Kaliumhydroxid in Methanol dehydrobromiert **9b** nicht, sondern substituiert das Bromatom stereospezifisch zum  $\beta$ -Methoxyketon **15b**. Die Diastereomeren **9a** verlieren so glatt Bromwasserstoff. (*R,S/S,R*)-**9a** ergibt in einer *trans*-Eliminierung nur das stabilere (*E*)-**14a**, während aus (*R,R/S,S*)-**9a** neben überwiegender *cis*-Eliminierung zu (*E*)-**14a** auch 19% des instabileren (*Z*)-**14a** durch *trans*-Eliminierung entstehen.

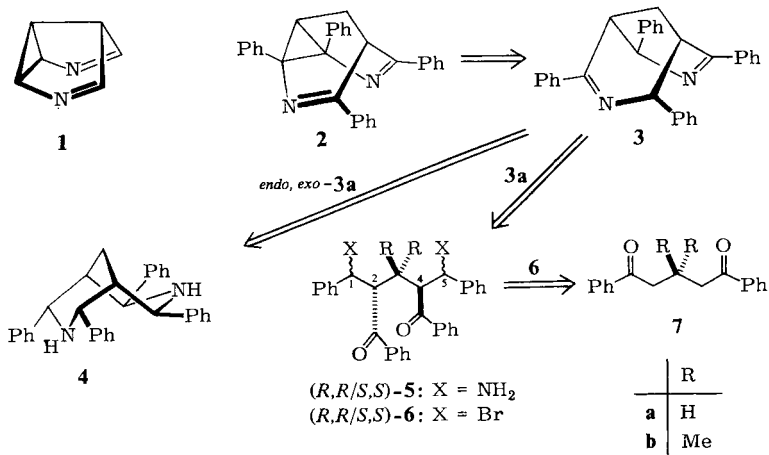
### Structure and Stereochemistry of the Dehydrobromination of some $\beta$ -Bromo Ketones Derived from Alkyl Phenyl Ketones and Benzaldehyde<sup>1)</sup>

The aldol reaction of alkyl phenyl ketones and benzaldehyde in the presence of hydrogen bromide affords diastereomeric  $\beta$ -bromo ketones under thermodynamic control. Thus, from propiophenone (**8a**) two diastereomers **9a** are obtained in a 67:33 ratio, while neopentyl phenyl ketone (**8b**) produces only one stereoisomer of the  $\beta$ -bromo ketone **9b**. Furthermore, one diastereomer of the dibromo diketone **6a** is obtained as the major product from diphenyl-1,5-pentanedione **7a**. The unstable indanone **10** is formed in the reaction of 1,5-pentanedione **7b** with benzaldehyde *via* *Nazarov* cyclization. **10** is easily dehydrobrominated with concomitant cyclization into the tetrahydroindeno[1,2-*b*]pyran **11**. By means of X-ray structure analysis for **9a**, **b**, **6a**, and **11** the configurations (*R,S/S,R*)-**9a**, (*R,R/S,S*)-**9b**, (*R,R,R,S/S,S,S,R*)-**6a**, and (*R,R,R/S,S,S*)-**11**, respectively, are established. All compounds crystallize as racemates. In the crystalline state staggered conformations exhibiting a minimum of *gauche* interactions are preferred; however, the staggered conformations may deviate from the ideal arrangement by torsional angles up to 13°. The  $\beta$ -bromo ketones **9** readily dehydrobrominate on heating forming the unsaturated ketones **14**.

In contrast, potassium hydroxide in methanol did not cause dehydrobromination of **9b**; instead  $S_N2$  substitution of the bromine atom yielded stereospecifically the  $\beta$ -methoxy ketone **15b**. Under identical conditions the diastereomers **9a** dehydrobrominated smoothly. Via *trans*-elimination (*R,S/S,R*)-**9a** afforded the more stable (*E*)-**14a** as the only product. In contrast, from (*R,R/S,S*)-**9a**, besides predominant *cis*-elimination leading to (*E*)-**14a**, 19% of the less stable (*Z*)-**14a** arose via *trans*-elimination.

Überbrückte Diazahomotropilidene wie Tetraphenyl-3,7-diazabarbaralan **2** können zur Prüfung des Einflusses von Stickstoffatomen auf die entartete Cope-Umlagerung von Systemen mit fixierter Bootkonformation dienen<sup>2)</sup>. Diese Fragestellung ist seit *Dewars* Vorhersage, daß das 3,7-Diazasemibullvalen (**1**) eine „nicht-klassische“, bishomoaromatische Struktur besitzen soll<sup>3)</sup>, von besonderem Interesse.

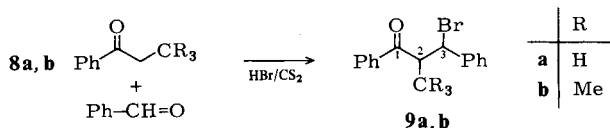
Eine retrosynthetische Analyse von **2** führte zu Tetraphenyl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nona-2,6-dienen **3**, von denen *endo,exo*-**3a** durch Dehydrierung des leicht zugänglichen Tetraphenyl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonans **4** zu gewinnen sein sollte<sup>2)</sup>. Im Hinblick auf die Synthese des 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonan-Gerüsts aus acyclischen Tetrabromiden und Ammoniak<sup>4)</sup> erschien ein zweiter Weg zu **3** interessant, der zu anderen Stereoisomeren von **3** führen könnte. Formale Hydrolyse der C=N-Doppelbindungen von **3** ergibt nämlich die Diaminodiketone (*R,R/S,S*)-**5**<sup>5)</sup>, die aus den Dibromdiketonen (*R,R/S,S*)-**6** zugänglich sein sollten. Diese wiederum sind als Produkte der Aldoladdition der Diketone **7** an Benzaldehyd in Gegenwart von Bromwasserstoff zu betrachten. Der Stereochemie der Reaktion **7** → **6** kam somit grundlegende Bedeutung zu. Wir berichten hier darüber sowie über die Konfiguration einfacherer  $\beta$ -Bromalkylphenylketone, die als Modellverbindungen dienen, und die Stereochemie einiger ihrer Folgereaktionen.



### Aldoladdition von Alkylphenylketonen und Benzaldehyd in Gegenwart von Bromwasserstoff

Die Aldoladdition zählt auch heute noch zu den besten Methoden zur C–C-Verknüpfung<sup>6)</sup>. Die Kontrolle ihres sterischen Verlaufs ist für die stereoselektive Synthese diastereomerer acyclischer Verbindungen von aktuellem Interesse<sup>7)</sup>. Alkylphenylketone wie Acetophenon<sup>8)</sup> und Propiophenon (**8a**)<sup>9)</sup> reagieren mit Benzaldehyd in Gegenwart von Halogenwasserstoff unter Bildung der erwarteten  $\beta$ -Halogenketone, wobei die Reaktion in Kohlenstoffdisulfid besonders glatt ab-

läuft<sup>9)</sup>. Überraschenderweise war die Konfiguration der schon lange isolierten<sup>9)</sup> diastereomeren Aldolprodukte **9a** aus Propiophenon (**8a**) und Benzaldehyd noch unbekannt.



Bei der Umsetzung von **8a** mit Benzaldehyd unter den beschriebenen Bedingungen<sup>9)</sup> isolierten wir das höher und tiefer schmelzende Diastereomere **9a** im Verhältnis etwa 4:1 (Tab. 1). Aufgrund NMR-spektroskopischer Argumente (Tab. 9 und 10) war die Konfiguration der Diastereomeren **9a** nicht zuzuordnen. Erst eine Röntgenstrukturbestimmung des niedriger schmelzenden Diastereomeren (siehe unten) wies diesem die (*R,S/S, R*)-Konfiguration (*threo*) (*R,S/S,R*)-**9a** zu. Bei der Bromwasserstoff-katalysierten Aldoladdition von **8a** an Benzaldehyd entstand ein Gleichgewichtsgemisch der diastereomeren  $\beta$ -Bromketone **9a**<sup>6)</sup>. Das während der Umsetzung <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmte Verhältnis (*R,R/S,S*)-**9a** : (*R,S/S,R*)-**9a** = (67  $\pm$  2) : (33  $\pm$  2) stimmte nämlich mit dem überein, das sich ausgehend von den reinen Diastereomeren **9a** in Kohlenstoffdisulfid unter Bromwasserstoff-Katalyse in einem Tag einstellte.

Aufgrund der Größe der vicinalen Kopplungskonstanten<sup>10)</sup>  $|^3J_{AB}| = 10.2 - 11.4 \text{ Hz}$  (Tab. 9) dürften die  $\beta$ -Bromketone **9** auch in Lösung mit antiperiplanaren Wasserstoffatomen wie im Kristall vorliegen (Abb. 1 und 2). Dafür spricht auch, daß die Methylgruppe von (*R,R/S,S*)-**9a** um 0.6 ppm bei höherem Feld als die von (*R,S/S,R*)-**9a** absorbiert, weil sie in der stabilsten Konformation in den Bereich diamagnetischer Abschirmung des *gauche*-stehenden Phenylrings gerät.

Tab. 1. Produkte der Umsetzung der Alkylphenylketone **7** und **8** mit Benzaldehyd in Kohlenstoffdisulfid in Gegenwart von Bromwasserstoff. Literaturdaten in eckigen Klammern

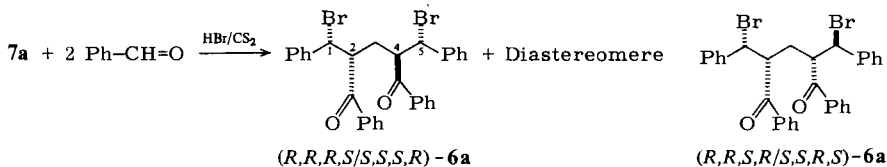
Ausgangs- verbindung	Produkt	Ausb. a) [%]	Schmp. [°C] (Lösungsmittel)	IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ] C=O
<b>8a</b>	( <i>R,R/S,S</i> )- <b>9a</b>	60	93–94 [93 <sup>9)</sup> ] (Petrolether 50–70°C)	1678
	( <i>R,S/S,R</i> )- <b>9a</b>	28 <sup>b)</sup>	79–80 [80 <sup>9)</sup> ] (Petrolether 30–50°C)	1672
<b>8b</b>	( <i>R,R/S,S</i> )- <b>9b</b>	46	130 (Cyclohexan)	1675
<b>7a</b>	( <i>R,R,R,S/S,S,S,R</i> )- <b>6a</b>	23	149–150 (Acetonitril)	1665, 1675
<b>7b</b>	<b>10</b>	21	174–176 <sup>c)</sup> (Zers.) (Cyclohexan/ Chloroform)	1675, 1695 <sup>d)</sup>

a) Ausbeute an kristallisiertem Rohprodukt. – b) Gemisch mit 40% (*R,R/S,S*)-**9a**. – c) Bei raschem Aufheizen. – d) In Nujol.

Wegen der sterischen Abschirmung der  $\alpha$ -Methylengruppe durch die *tert*-Butylgruppe addierte sich das Keton **8b** nur sehr langsam an Benzaldehyd. Dabei isolierte man nur eines der beiden möglichen diastereomeren  $\beta$ -Bromketone **9b**, dessen

(*R,R/S,S*)-Konfiguration durch eine Röntgenstrukturbestimmung (siehe unten) aufgeklärt wurde. Die *tert*-Butylgruppe von **8b** verhinderte auch die Bildung von (*R,S/S,R*)-**9b**: Selbst in 30 Tagen war keine Diastereomerisierung von (*R,R/S,S*)-**9b** unter Bromwasserstoff-Katalyse in Kohlenstoffdisulfid zu beobachten.

Da (*R,R/S,S*)-**9a** und (*R,S/S,R*)-**9a** ähnlich stabil sind, erwartet man bei der doppelten Aldoladdition des analogen Diketons **7a**<sup>11</sup> mehrere Diastereomere. Tatsächlich erwies sich das Produkt aus **7a** und Benzaldehyd als Gemisch diastereomerer Dibromdiketone **6a**, in dem jedoch eines stark überwog und gut kristallisierte (Tab. 1). Von sechs möglichen Konfigurationen konnten die vier mit  $C_2$ - oder  $C_s$ -symmetrischen Konformationen ausgeschlossen werden. Die Alkylprotonen ergaben nämlich ein ABMNXY-Spektrum (mit vernachlässigbar kleinen weitreichenden Kopplungen) (Tab. 8) und die Alkylkohlenstoffatome sieben <sup>13</sup>C-NMR-Signale (Tab. 10). Damit kamen nur (*R,R,R,S/S,S,S,R*)-**6a** und (*R,R,S,R/S,S,R,S*)-**6a** in Frage, die keine symmetrischen Konformationen besitzen. Die Entscheidung zugunsten von (*R,R,R,S/S,S,S,R*)-**6a** brachte eine Röntgenstrukturbestimmung (siehe unten).



Ebenso wie **8b** reagierte das Diketon **7b** infolge der starken Abschirmung seiner  $\alpha$ -Methylengruppen nur noch sehr langsam mit Benzaldehyd in Gegenwart von Bromwasserstoff. Danach isolierte man jedoch *nicht* ein Produkt der Konstitution **6b**, sondern ein labiles Diketon (**10**) gleicher Kohlenstoffzahl, das ein Bromatom und ein Wasserstoffatom weniger als **6b** besaß. Am Schmelzpunkt oder in siedendem Acetonitril spaltete es Bromwasserstoff ab und ging in das Tetrahydroindenopyran **11** über. Eine relativ hohe Carbonylfrequenz von **10** (Tab. 1) und seine NMR-Spektren (Tab. 2) sprachen gegen die Struktur eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketons vom Typ **12** und für die 3-Phenylindanon-Teilstruktur, die in **11** wiederkehrte. Der NMR-Vergleich mit 3-Phenyl-1-indanon (**13**) (Tab. 2) beseitigte jeden Zweifel daran<sup>13</sup>) und bewies die *trans*-Konfiguration der Substituenten des Indanonrings. Eine weitgehende Übereinstimmung der entsprechenden NMR-spektroskopischen Daten von **10** (Tab. 2) mit denen des sehr ähnlichen  $\beta$ -Bromketons (*R,R/S,S*)-**9b** (Tab. 9 und 10) bestätigte die  $\beta$ -Bromketon-Struktur der Seitenkette an C-2. Diese dürfte in Analogie zu (*R,R/S,S*)-**9b** in der (*R,R/S,S*)-Konfiguration vorliegen. Das Indanon **10** entstand sehr wahrscheinlich durch Ringschluß eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketons vom Typ **12** im Sinne einer *Nazarov*-Cyclisierung<sup>14</sup>).

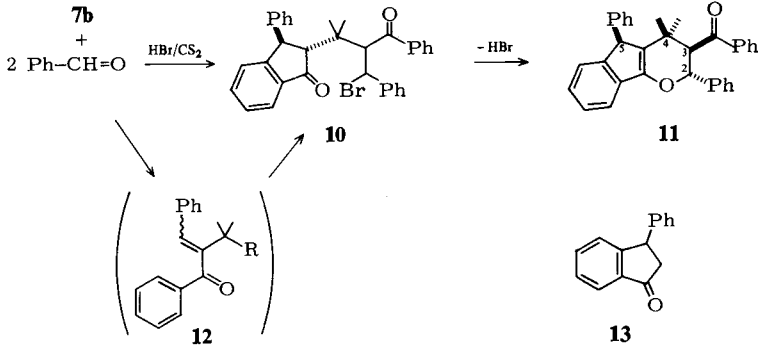
Mit der Indanonstruktur **10** gut vereinbar war die leichte Abspaltung von Bromwasserstoff unter Ringschluß zum Tetrahydroindenopyran **11**. Daß daran der Sauerstoff der Carbonylfunktion des Indanonrings von **10** beteiligt war, zeigte das Verschwinden des entsprechenden <sup>13</sup>C-NMR-Signals und der Carbonylfrequenz bei  $1695 \text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum. Die übrigen IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Ergebnisse bewiesen die Konstitution, eine Röntgenstrukturbestimmung die Konfiguration von **11**.

Tab. 2. Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten des 2-substituierten 3-Phenylindanons **10** und des 3-Phenyl-1-indanons (**13**). Kopplungskonstanten [Hz] stehen in eckigen, Literaturwerte in spitzen Klammern

Verb.	3-Phenylindanon-Ring					Seitenkette <sup>a)</sup>		Phenylringe										
	2-H cis <sup>b)</sup>	3-H trans <sup>b)</sup>	$^2J$	$^3J_{cis}$	$^3J_{trans}$	<sup>1</sup> H-NMR $\delta$ [ppm] COCH <sub>A</sub> CH <sub>B</sub> Br	Me	Aryl-H	Aryl-H									
<b>10</b>	2.45	—	—	—	[4.5]	5.50	6.53	[11.6]	0.72	1.20	6.4–8.6	7.0–7.9						
<b>13<sup>c)</sup></b>	2.625 (2.67)	3.151 3.19	— [–19.32] ?	[8.07] [8]	[3.88] [4] <sup>12)</sup>													
	C=O	C-2	C-3	quart. Aryl-C		<sup>13</sup> C-NMR $\delta$ [ppm]			quart. Aryl-C		Aryl-CH=							
<b>10</b>	207.4	47.9	52.5	136.4	142.9	156.9	21.8, 23.4 (Me), 55.8 (CHCO), 60.5 (CHBr), 202.0 (C=O)	42.1 (quart. C),	139.2	141.5	123.0	126.2	127.7	127.9	128.5	128.6	128.7	128.9
<b>13<sup>d)</sup></b>	205.6	46.9	44.4	136.7	143.6	157.8					123.3	126.8	126.9	127.5	127.8	128.8	134.9	

a) Vergleiche die chemischen Verschiebungen von (*R,R,S,S*)-**9b**, Tab. 9 und **10**. – b) Stellung relativ zum Phenylring an C-3 des Indanons. – c) Mit dem Programm LAOCOON III optimierte Daten. – d) Die Zuordnungen der Signale wurden durch ein „Off-resonance“-entkoppeltes Spektrum gesichert.

Ein Derivat des Indeno[1,2-*b*]pyrans wurde schon vor längerer Zeit von *Ruhemann*<sup>15)</sup> dargestellt. Inzwischen gibt es mehrere Synthesen dieses Ringsystems<sup>16)</sup>. Die leichten Cyclisierungen **12** → **10** und **10** → **11** sind weitere Beispiele in der Reihe ungezählter Beispiele für den *Thorpe-Ingold*-Effekt, die Beschleunigung von Ringschlußreaktionen durch geminale Methylgruppen in den acyclischen Vorstufen<sup>18)</sup>. Dieser Effekt war zwar für den geplanten Aufbau des Diazabicyclononadiens **3b** aus **5b** prinzipiell erwünscht, doch vereitelte er bereits vorher die Synthese der Vorstufe **6b** auf dem konzipierten Weg.



### Kristall- und Molekülstruktur der $\beta$ -Bromketone (*R,S/S,R*)-**9a**, (*R,R/S,S*)-**9b** und (*R,R,R,S/S,S,S,R*)-**6a** sowie des Tetrahydroindenopyrans **11**

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturbestimmungen sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Atomparameter können der Tab. 4, die Bezeichnung der Atome den Abb. 1–4 entnommen werden. Alle Verbindungen kristallisieren als Racemate, von denen jeweils nur ein Enantiomeres in den Abbildungen wiedergegeben ist. Bindungswinkel, die nicht zu einem Phenylring gehören, sind in den Abbildungen eingezeichnet.

Tab. 3. Ergebnisse der Röntgenstrukturbestimmungen der  $\beta$ -Bromketone (*R,S/S,R*)-**9a**, (*R,R/S,S*)-**9b** und (*R,R,R,S/S,S,S,R*)-**6a** sowie des Tetrahydroindenopyrans **11**

Verbindung	( <i>R,S/S,R</i> )- <b>9a</b>	( <i>R,R/S,S</i> )- <b>9b</b>	( <i>R,R,R,S/S,S,S,R</i> )- <b>6a</b>	<b>11</b>
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> BrO	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> BrO	C <sub>31</sub> H <sub>26</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>
Kristallklasse	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin	triklin
Raumgruppe (Nr.)	Aba <sub>2</sub> (41)	Pna <sub>2</sub> <sub>1</sub> (33)	C2/c (15)	P $\bar{1}$ (2)
Gitterkonstanten	980.5(4) 2828 (1) 990.5(6)	1483.9(5) 1921.0(7) 593.3(2)	2151.6(7) 1026.2(2) 2468.4(9)	1249.3(3) 1643.0(4) 648.4(1) 100.73(2) 98.78(2) 101.46(2)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ [°] (Standardabweichungen)			102.22(2)	
Moleküle/Elementarzelle	8	4	8	2
$d_{\text{ber.}}$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.466	1.356	1.472	1.207
Atomparameter	Tab. 4	Tab. 4	Tab. 4	Tab. 4
Atombezeichnung	Abb. 1	Abb. 2	Abb. 3	Abb. 4

Tab. 4. Ortsparameter;  $U$  der isotropen Temperaturfaktoren in  $\text{\AA}^2$  (Standardabweichungen) der  $\beta$ -Bromketone  $(R,S/S,R)$ -**9a**,  $(R,R/S,S)$ -**9b** und  $(R,R,R,S/S,S,S,R)$ -**6a** sowie des Tetrahydroindolenopyrans **11**. Für Wasserstoffatome beträgt  $U$  einheitlich  $0,08 \text{\AA}^2$ 

Atom	x	y	z	U	Atom	x	y	z	U
<b>9a</b>					<b>9b</b>				
Br	0,2029(4)	0,0050(1)	0,423(2)	0,035(2)	Br	0,4560(1)	0,19446(8)	0,3029(9)	0,069(2)
O	0,276 (3)	0,1462(8)	0,159(5)	0,056(8)	O	0,2659(7)	0,2902 (5)	0,285 (3)	0,074(7)
C(1)	0,343 (4)	0,139 (1)	0,257(5)	0,041(9)	C(1)	0,2983(8)	0,2779 (7)	0,469 (2)	0,043(7)
C(2)	0,338 (4)	0,092 (1)	0,341(5)	0,036(9)	C(2)	0,2917(8)	0,2069 (6)	0,575 (2)	0,036(7)
C(3)	0,211 (4)	0,062 (1)	0,283(5)	0,031(8)	C(3)	0,3391(8)	0,1558 (7)	0,402 (2)	0,045(7)
C(10)	0,466 (4)	0,174 (1)	0,324(6)	0,039(9)	C(10)	0,3410(9)	0,3392 (7)	0,590 (3)	0,050(8)
C(11)	0,491 (4)	0,173 (1)	0,458(6)	0,029(9)	C(11)	0,3814(9)	0,3312 (7)	0,806 (4)	0,060(8)
C(12)	0,585 (6)	0,205 (2)	0,509(6)	0,081(9)	C(12)	0,4203(9)	0,3893 (8)	0,906 (3)	0,062(9)
C(13)	0,638 (5)	0,239 (2)	0,417(7)	0,072(9)	C(13)	0,4234(9)	0,4500 (7)	0,827 (4)	0,070(9)
C(14)	0,591 (6)	0,243 (2)	0,259(7)	0,072(9)	C(14)	0,3820(9)	0,4592 (7)	0,601 (5)	0,106(9)
C(15)	0,498 (7)	0,206 (2)	0,213(5)	0,063(9)	C(15)	0,3389(9)	0,4040 (7)	0,492 (3)	0,058(9)
C(30)	0,075 (4)	0,083 (1)	0,285(6)	0,044(9)	C(20)	0,1933(9)	0,1895 (7)	0,637 (3)	0,051(9)
C(31)	0,045 (4)	0,119 (1)	0,396(6)	0,056(9)	C(21)	0,1870(8)	0,1287 (7)	0,799 (4)	0,061(7)
C(32)	-0,086 (5)	0,139 (1)	0,385(6)	0,062(9)	C(22)	0,1345(9)	0,1706 (8)	0,423 (3)	0,061(8)
C(33)	-0,182 (5)	0,126 (2)	0,280(6)	0,068(9)	C(23)	0,1490(9)	0,2528 (8)	0,750 (2)	0,057(9)
C(34)	-0,154 (6)	0,091 (2)	0,167(8)	0,072(9)	C(30)	0,3536(9)	0,0833 (7)	0,488 (3)	0,046(8)
C(35)	-0,010 (6)	0,069 (2)	0,173(7)	0,063(9)	C(31)	0,3207(9)	0,0278 (7)	0,381 (2)	0,067(7)
C(20)	0,478 (5)	0,066 (1)	0,306(6)	0,059(9)	C(32)	0,3286(9)	-0,0403 (8)	0,459 (4)	0,070(9)
H(2)	0,325	0,096	0,436		C(33)	0,3749(9)	-0,0497 (9)	0,657 (4)	0,079(9)
H(3)	0,233	0,057	0,180		C(34)	0,4133(9)	0,0056 (9)	0,769 (4)	0,075(9)
					C(35)	0,4008(9)	0,0712 (8)	0,690 (3)	0,051(9)
					H(2)	0,322	0,204	0,722	
					H(3)	0,294	0,154	0,281	
<b>6a</b>					<b>11</b>				
Br(1)	0,19748(3)	0,36824(7)	0,42358(3)	0,064(1)	O(1)	0,3820(2)	0,2974(1)	0,1117(4)	0,049(1)
Br(5)	-0,08808(4)	0,04090(7)	0,26238(3)	0,063(1)	C(2)	0,3565(3)	0,2226(2)	-0,0426(5)	0,040(2)
O(20)	0,0760(3)	0,9372(5)	0,2945(2)	0,062(4)	C(3)	0,4340(3)	0,2062(2)	-0,1828(5)	0,041(2)
O(40)	-0,0572(3)	0,2666(5)	0,4342(2)	0,069(4)	C(4)	0,5366(3)	0,2533(2)	-0,1982(5)	0,052(2)
C(1)	0,1325(3)	0,2367(6)	0,3904(3)	0,045(3)	C(5)	0,5883(3)	0,2198(2)	-0,3588(6)	0,059(2)
C(2)	0,0664(3)	0,3014(6)	0,3797(2)	0,040(3)	C(6)	0,5397(3)	0,1422(2)	-0,4969(6)	0,060(3)
C(3)	0,0157(3)	0,2023(6)	0,3534(3)	0,042(3)	C(7)	0,4370(3)	0,0946(2)	-0,4800(5)	0,053(2)
C(4)	-0,0534(3)	0,2553(6)	0,3394(2)	0,039(3)	C(8)	0,3840(3)	0,1280(2)	-0,3246(5)	0,042(2)
C(5)	-0,1025(3)	0,1439(7)	0,3257(3)	0,045(3)	C(9)	0,2702(3)	0,0917(2)	-0,2748(5)	0,042(2)
C(10)	0,1420(3)	0,1192(6)	0,4283(3)	0,046(3)	C(10)	0,2634(2)	0,1605(2)	-0,0878(5)	0,038(2)
C(11)	0,1803(4)	0,0193(7)	0,4178(4)	0,068(5)	C(11)	0,1631(2)	0,1659(2)	0,0147(5)	0,040(2)
C(12)	0,1014(4)	-0,0878(8)	0,4526(4)	0,089(6)	C(12)	0,1827(2)	0,2626(2)	0,1221(5)	0,039(2)
C(13)	0,1637(4)	-0,0953(8)	0,4965(4)	0,085(6)	C(13)	0,3024(3)	0,2986(2)	0,2548(5)	0,043(2)
C(14)	0,1250(4)	0,0000(8)	0,5070(3)	0,077(6)	C(14)	0,3248(3)	0,3899(2)	0,3741(5)	0,046(2)
C(15)	0,1132(4)	0,1091(7)	0,4731(3)	0,061(5)	C(15)	0,3149(3)	0,4533(2)	0,2639(6)	0,058(2)
C(20)	0,0668(3)	0,4174(6)	0,3404(2)	0,043(3)	C(16)	0,3408(4)	0,5378(2)	0,3725(7)	0,069(2)
C(21)	0,0555(3)	0,5522(6)	0,3587(2)	0,043(3)	C(17)	0,3763(3)	0,5597(3)	0,5914(8)	0,074(2)
C(22)	0,0478(3)	0,5844(7)	0,4116(3)	0,053(4)	C(18)	0,3846(4)	0,4972(3)	0,7030(7)	0,075(3)
C(23)	0,0353(4)	0,7101(7)	0,4253(3)	0,067(5)	C(19)	0,3588(3)	0,4121(3)	0,5967(6)	0,062(2)
C(24)	0,0293(4)	0,8054(7)	0,3856(4)	0,072(5)	C(20)	0,1024(3)	0,2834(2)	0,2670(5)	0,045(3)
C(25)	0,0370(4)	0,7771(8)	0,3330(4)	0,070(5)	C(21)	0,1097(2)	0,2636(2)	0,4411(4)	0,061(2)
C(26)	0,0502(3)	0,6499(7)	0,3198(3)	0,055(4)	C(22)	0,0191(3)	0,3325(2)	0,2042(6)	0,046(2)
C(40)	-0,0702(3)	0,3240(6)	0,3894(3)	0,045(3)	C(23)	-0,0135(3)	0,3399(3)	-0,0059(7)	0,067(2)
C(41)	-0,1015(3)	0,4538(6)	0,3844(2)	0,044(3)	C(24)	-0,0929(4)	0,3858(4)	-0,0515(8)	0,088(2)
C(42)	-0,1040(3)	0,5333(7)	0,3391(3)	0,056(4)	C(25)	-0,1385(4)	0,4240(3)	0,1090(8)	0,082(2)
C(43)	-0,1310(4)	0,6559(8)	0,3380(4)	0,078(5)	C(26)	-0,1068(4)	0,4170(3)	0,3159(7)	0,075(3)
C(44)	-0,1572(4)	0,6958(9)	0,3810(5)	0,096(6)	C(27)	-0,0288(3)	0,3712(2)	0,3616(6)	0,059(3)
C(45)	-0,1561(4)	0,6168(9)	0,4255(4)	0,086(6)	C(91)	0,2616(3)	0,0034(2)	-0,2294(5)	0,042(3)
C(46)	-0,1286(3)	0,4966(8)	0,4277(3)	0,065(5)	C(92)	0,3348(3)	-0,0105(2)	-0,0616(5)	0,051(2)
C(50)	-0,1704(3)	0,1892(6)	0,3147(2)	0,043(3)	C(93)	0,3264(3)	-0,0905(2)	-0,0205(6)	0,061(2)
C(51)	-0,2119(3)	0,1360(7)	0,3448(3)	0,056(4)	C(94)	0,2456(4)	-0,1586(2)	-0,1452(7)	0,069(2)
C(52)	-0,2728(4)	0,1817(9)	0,3389(3)	0,072(5)	C(95)	0,1740(4)	-0,1460(3)	-0,3142(8)	0,076(3)
C(53)	-0,2933(4)	0,2811(9)	0,3026(4)	0,074(4)	C(96)	0,1827(3)	-0,0657(2)	-0,3551(6)	0,061(3)
C(54)	-0,2537(3)	0,3334(8)	0,2709(3)	0,066(4)	C(111)	0,1517(3)	0,1387(2)	0,1739(6)	0,054(2)
C(55)	-0,1930(3)	0,2858(7)	0,2763(3)	0,054(4)	C(112)	0,0562(3)	0,1387(2)	-0,1597(6)	0,054(2)
H(1)	0,137	0,206	0,354		H(9)	0,208	0,081	-0,391	
H(2)	0,056	0,332	0,414		H(12)	0,175	0,291	-0,003	
H(31)	0,027	0,169	0,320		H(13)	0,313	9,264	0,356	
H(32)	0,017	0,129	0,379						
H(4)	-0,055	0,314	0,308						
H(5)	-0,096	0,091	0,359						

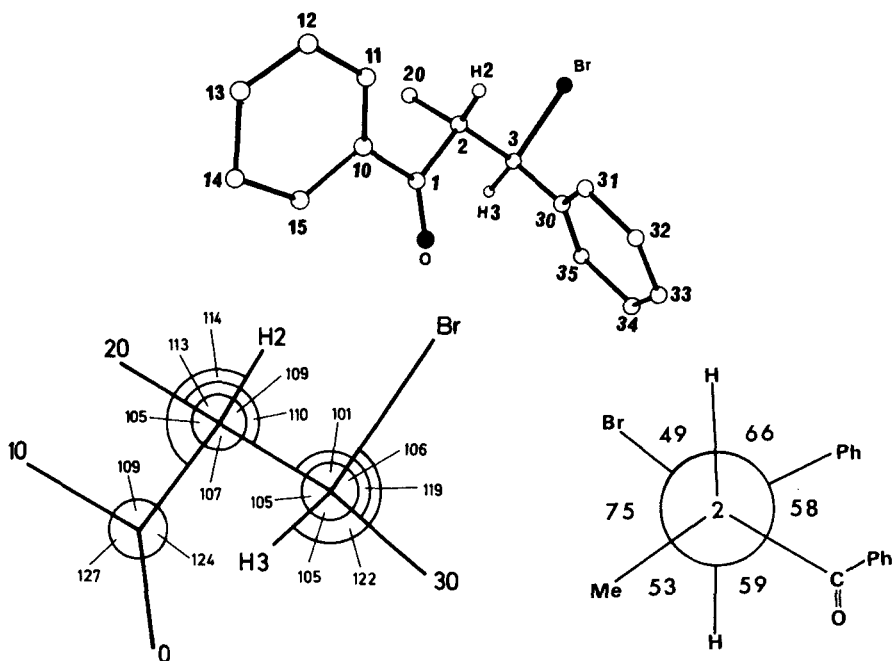


Abb. 1. Enantiomeres (2*S*, 3*R*)-**9a** mit der Benennung der Atome (oben, vgl. Tab. 4), mit ausgewählten Bindungswinkeln (links unten) sowie seine *Newman*-Projektion längs der Bindung C(2)–C(3) mit Torsionswinkeln (rechts unten)

Die Bindungen zwischen den Chiralitätszentren aller  $\beta$ -Bromketone bevorzugen im Kristall erwartungsgemäß die gestaffelte Konformation mit antiperiplanaren Wasserstoffatomen und einem Minimum an *gauche*-Wechselwirkungen. Alle Bindungsabstände und die meisten Bindungswinkel liegen innerhalb der Standardabweichungen im normalen Größenbereich. Aufgeführt sind daher nur die Bindungswinkel des Zentralgerüsts. Konformative Besonderheiten können den *Newman*-Projektionen entnommen werden (Abb. 1–3).

Im Falle des weniger stabilen Diastereomeren (2*S*, 3*R*)-**9a** (Abb. 1) wird die Abweichung von der idealen gestaffelten Konformation im wesentlichen durch die abstoßende *gauche*-Wechselwirkung zwischen dem Bromatom und der Methylgruppe<sup>17)</sup> bewirkt, die den entsprechenden Torsionswinkel C(20)–C(2)–C(3)–Br um 15° vergrößert. Das wird hauptsächlich durch eine Aufweitung des Tetraederwinkels zwischen Bromatom und Wasserstoffatom [Br–C(3)–H(3) = 122(2)°] ermöglicht. Diese *gauche*-Wechselwirkung dürfte für die geringere thermodynamische Stabilität von (2*R*, 3*S*, 4*R*)-**9a** im Vergleich zu (2*R*, 3*R*, 4*S*)-**9a** ( $\Delta\Delta G_{295}^\circ = 8.5$  kJ/mol) verantwortlich sein.

Die Konformation von (2*R*, 3*R*, 4*S*)-**9b** ist im Kristall gegenüber der idealen gestaffelten Konformation um durchschnittlich 11° verdreht (Abb. 2). Das ist wiederum auf *gauche*-Wechselwirkungen zurückzuführen, wobei aber neben der Abstoßung zwischen der Phenyl- und *tert*-Butylgruppe eine attraktive Wechselwirkung zwischen dem Brom-



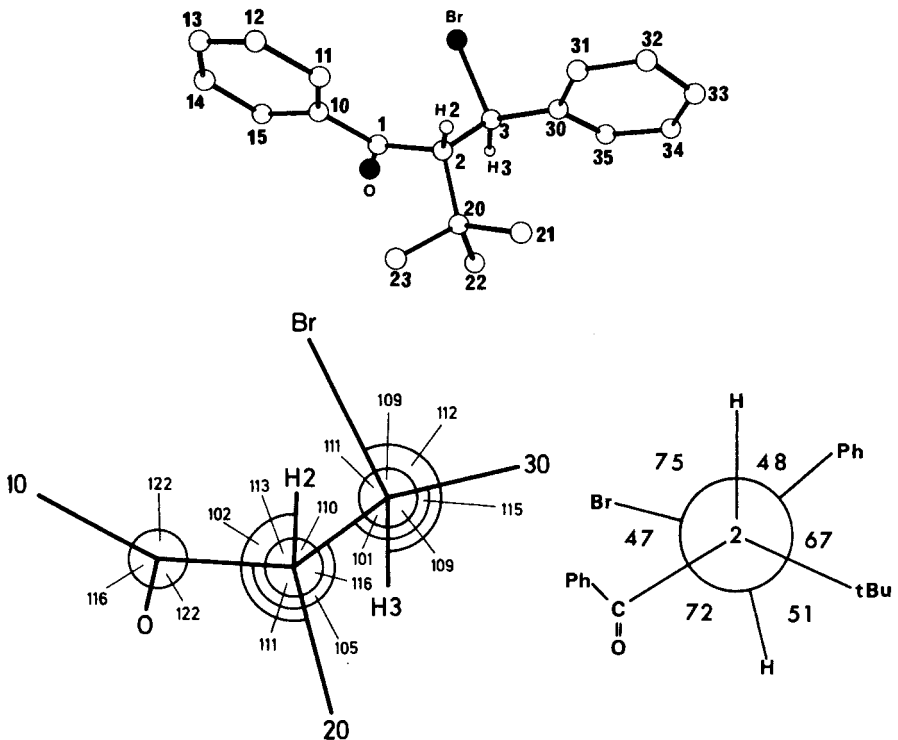


Abb. 2. Enantiomeres ( $2R, 3R$ )-**9b** mit der Benennung der Atome (oben, vgl. Tab. 4), mit ausgewählten Bindungswinkeln (links unten) sowie seine *Newman*-Projektion längs der Bindung C(2)–C(3) mit Torsionswinkeln (rechts unten)

atom und der Benzoylgruppe zu bestehen scheint<sup>17)</sup>. Während die Diastereomeren **9a** nicht sehr unterschiedlich stabil sind, ist bei **9b** nur die Struktur mit antiperiplanarer Stellung der größten Gruppen (tBu und Br) realisiert.

Das isolierte Dibromdiketon **6a** bevorzugt im Kristall eine Zickzackketten-Anordnung mit minimaler Zahl an *gauche*-Wechselwirkungen und antiperiplanarer Stellung der größten Gruppen an den Bindungen C(1)–C(2), C(2)–C(3) und C(3)–C(4), nicht jedoch an C(4)–C(5) (Abb. 3). Die (*R,R/S,S*)-Konfiguration an C(1) und C(2) entspricht dem stabileren, die (*R,S/S,R*)-Konfiguration an C(4) und C(5) aber überraschenderweise dem instabileren Diastereomeren von **9a**. Um die 1,3-Wechselwirkung der Benzoylgruppen an C(2) und C(4) minimal zu halten, stehen diese Gruppen auf den gegenüberliegenden Seiten der Kette. Dadurch wird für C(2) und C(4) die (*R,R/S,S*)-Konfiguration festgelegt.

Im Gegensatz zu (*R,S/S,R*)-**9a** und (*R,R/S,S*)-**9b**, deren Torsionswinkel zum Teil erheblich von  $60^\circ$  abweichen (Abb. 1 und 2), betragen in **6a** diese  $60(3)^\circ$  an den Bindungen C(1)–C(2), C(2)–C(3) und C(4)–C(5). Lediglich der Torsionswinkel H(4)–C(4)–C(5)–C(50) fällt mit  $66^\circ$  aus der Reihe. Höchst unerwartet kommt daher der Befund, daß die Konformation der Bindung C(3)–C(4), die nur *eine gauche*-Wechselwirkung aufweist, um durchschnittlich  $11^\circ$  gegenüber

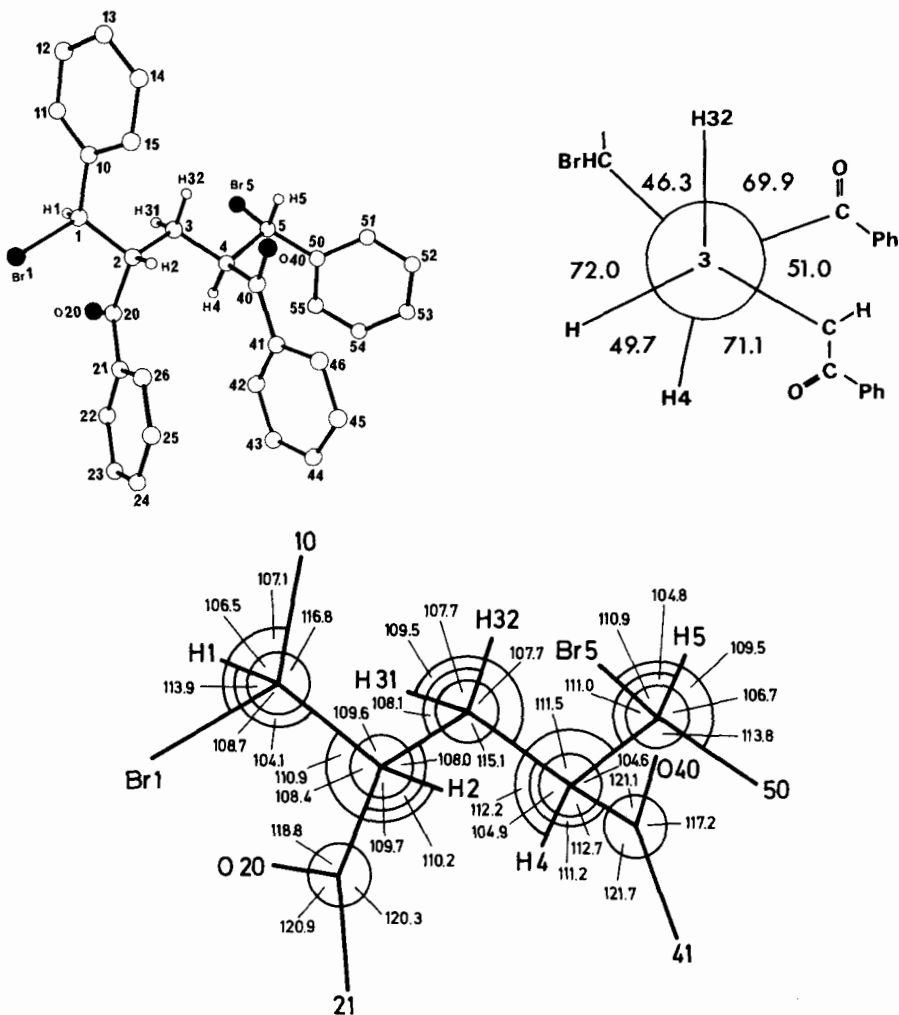


Abb. 3. Enantiomer ( $1R, 2R, 4R, 5S$ )-**6a** mit der Benennung der Atome (links oben, vgl. Tab. 4), mit ausgewählten Bindungswinkeln (unten) sowie seine *Newman*-Projektion längs der Bindung C(3) – C(4) mit Torsionswinkeln (rechts oben)

der idealen gestaffelten Konformation verdreht ist, wobei obendrein der Torsionswinkel zwischen den *gauche*-Substituenten *verkleinert* wird. Das kann nur auf weitreichenden Effekten beruhen. Wie Abb. 3 nahelegt, könnte dafür eine anziehende Wechselwirkung zwischen den annähernd parallelen Phenylringen in Frage kommen, die auch die überraschende Konfiguration an C(4) und C(5) erklären könnte.

Die Röntgenstrukturbestimmung von **11** (Abb. 4) lieferte erstmals Strukturparameter eines Derivats des Indeno[1,2-*b*]pyran-Ringsystems (Tab. 5) und zugleich die Konfiguration der Stereozentren von **11**. Die *trans*-Konfiguration der Pyranring-Substituenten entspricht der Erwartung. Der Indenteil und das Pyranring-Sauerstoffatom liegen

praktisch in einer Ebene, da die Auslenkung der Atome O(1) bis C(10) aus der ausgleichenden Ebene weniger als 3 pm beträgt. C(11) liegt 20 pm unter dieser Ebene.

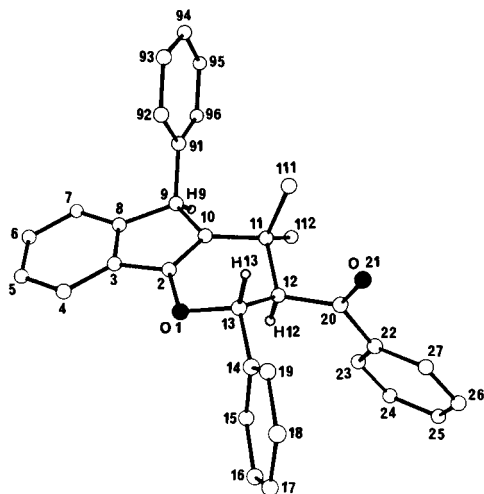


Abb. 4. Tetrahydroindenopyran **11** mit der Benennung der Atome (vgl. Tab. 4)

### Stereochemie der Dehydrobromierung der $\beta$ -Bromketone **9**

Die (*R,R/S,S*)-Konfiguration an C-2 und C-4 des isolierten Dibromdiketons (*R,R,R,S/S,S,S,R*)-**6a** bot günstige stereochemische Voraussetzungen für den geplanten Ringschluß zu Diazabicyclononadien **3a**. Zur Überführung von (*R,R,R,S/S,S,S,R*)-**6a** in eine dafür geeignete Vorstufe boten sich die Substitution der Bromatome durch ein *N*-Nucleophil, die zu (*2R,4R/2S,4S*)-**5a** führt, und die Dehydrobromierung an. Die dabei gebildeten ungesättigten Ketone sollten nämlich wie 1,3-Diphenylpropenon<sup>20</sup> Ammoniak an die C=C-Doppelbindung addieren. Da die Stereochemie solcher Eliminierungen bisher noch nicht bekannt war und dabei auch mit *E/Z*-Diastereomerisierung zu rechnen war, untersuchten wir die Dehydrobromierung der sterisch einheitlichen  $\beta$ -Bromketone **9**.

Die schon lange bekannte Eliminierung von Bromwasserstoff aus **9a**<sup>9)</sup> oder von Chlorwasserstoff aus der entsprechenden Chlorverbindung<sup>21)</sup> gelingt thermisch oder mit Basen<sup>9,22)</sup>. Die (*E*)-Konfiguration des Produkts **14a** wurde aufgrund von UV-Spektren postuliert, die die Einstellung eines Photogleichgewichts mit (*Z*)-**14a** anzeigten<sup>23)</sup>. Dieses wurde erstmals durch eine *Wittig*-Reaktion im Gemisch mit (*E*)-**14a** erhalten<sup>19)</sup>. Die Größe der Kopplung  $^3J_{\text{HC}}$  zwischen dem Vinylproton und dem Methylkohlenstoff im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigte schließlich die (*E*)-Konfiguration des Eliminierungsprodukts von **9a**<sup>24)</sup>. Da der gefundene Wert von  $^3J_{\text{HC},\text{trans}} = 8.5$  Hz<sup>24)</sup> aber im Grenzbereich zur entsprechenden *cis*-Kopplung liegt, überprüfte wir die Zuordnung der Konfiguration durch Messung der Kopplung  $^3J_{\text{HC},\text{cis}}$  im weniger stabilen Diastereomeren von **14a**. Der gefundene Wert  $^3J_{\text{HC},\text{cis}} = 7.5$  Hz weist diesem die (*Z*)-Konfiguration zu. Er ist allerdings nur um ca. 1 Hz kleiner als die *trans*-Kopplung in (*E*)-**14a**. Wegen der zusätzlichen Kopplung der *ortho*-Protonen und der Methylprotonen konnte die Kopplung des Carbonylkohlenstoffs von **14a** mit dem Vinylproton auch nicht aus dem 100-MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum entnommen werden. Dagegen ließ sich durch die Größe von  $^3J_{\text{HC}}$  der Carbonylgruppe von **14b** die (*Z*)-Konfiguration (*Z*)-**14b** beweisen (Tab. 6).

Tab. 5. Bindungsabstände in pm und Bindungswinkel des Indeno[1,2-*b*]pyran-Gerüsts von **11** einschließlich der unmittelbar daran gebundenen Atome. Die Standardabweichungen betragen für die Bindungslängen 0,5 pm und für die Bindungswinkel 0,3°

Abstände					
O(1) - C(2)	138.0	C(6) - C(7)	139.6	C(11) - C(111)	154.1
O(1) - C(13)	146.1	C(7) - C(8)	137.6	C(11) - C(112)	154.1
C(2) - C(3)	145.5	C(8) - C(9)	153.6	C(12) - C(13)	154.6
C(2) - C(10)	133.9	C(9) - C(10)	152.1	C(12) - C(20)	152.1
C(3) - C(4)	138.7	C(9) - C(91)	152.0	C(13) - C(14)	150.4
C(3) - C(8)	139.7	C(10) - C(11)	151.5	C(20) - O(21)	122.7
C(4) - C(5)	139.2	C(11) - C(12)	156.4	C(20) - C(22)	149.1
C(5) - C(6)	137.7				

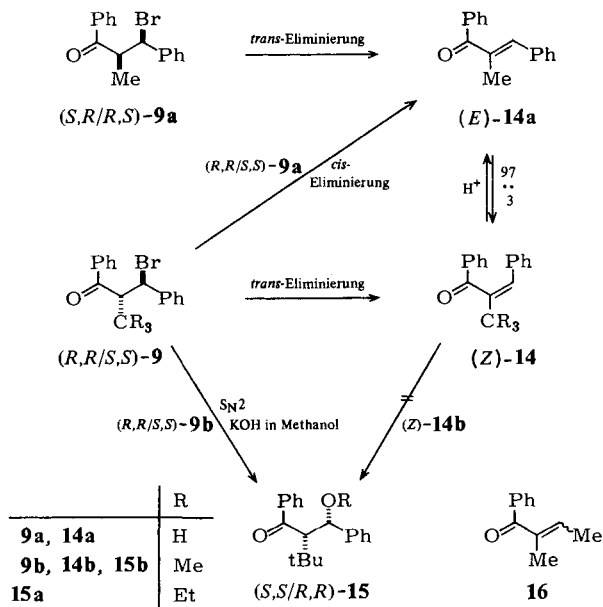
  

Winkel					
C(2) - O(1) - C(13)	112.4	C(2) - C(10) - C(9)	109.0		
O(1) - C(2) - C(3)	119.8	C(2) - C(10) - C(11)	123.9		
O(1) - C(2) - C(10)	127.3	C(9) - C(10) - C(11)	126.6		
C(3) - C(2) - C(10)	112.9	C(10) - C(11) - C(12)	104.4		
C(2) - C(3) - C(4)	132.4	C(10) - C(11) - C(111)	111.5		
C(2) - C(3) - C(8)	121.0	C(10) - C(11) - C(112)	109.7		
C(4) - C(3) - C(8)	121.0	C(12) - C(11) - C(111)	113.4		
C(3) - C(4) - C(5)	117.8	C(12) - C(11) - C(112)	109.6		
C(4) - C(5) - C(6)	121.1	C(111) - C(11) - C(112)	108.3		
C(5) - C(6) - C(7)	120.9	C(11) - C(12) - C(13)	111.4		
C(6) - C(7) - C(8)	118.4	C(11) - C(12) - C(20)	114.9		
C(3) - C(8) - C(7)	120.7	C(13) - C(12) - C(20)	107.6		
C(3) - C(8) - C(9)	109.8	O(1) - C(13) - C(12)	109.4		
C(7) - C(8) - C(9)	129.6	O(1) - C(13) - C(14)	105.3		
C(8) - C(9) - C(10)	101.9	C(12) - C(13) - C(14)	114.2		
C(8) - C(9) - C(91)	112.1	C(12) - C(20) - C(22)	120.2		
C(10) - C(9) - C(91)	115.2	C(12) - C(20) - O(21)	119.9		
		C(22) - C(20) - O(21)	119.8		

Aus der Größe der Allylkopplung  ${}^4J_{\text{HH}}$  läßt sich die Konfiguration *nicht* ableiten, da ähnlich häufig  $|{}^4J_{\text{HH},\text{trans}}| > |{}^4J_{\text{HH},\text{cis}}|$  gilt wie  $|{}^4J_{\text{HH},\text{trans}}| < |{}^4J_{\text{HH},\text{cis}}|$ <sup>25)</sup>. Die bei **14a** gefundenen Werte für  $|{}^4J_{\text{HH}}|$  (Tab. 6) stimmen aber gut mit denen von (*E*)- und (*Z*)-**16** überein, bei dem  ${}^4J_{\text{HH},\text{trans}} = -1.25$  Hz und  ${}^4J_{\text{HH},\text{cis}} = -1.5$  Hz<sup>25)</sup>.

Die Bromwasserstoff-Eliminierung aus (*R,R/S,S*)-**9a** mit Kaliumacetat oder -hydroxid in Ethanol oder Methanol lieferte ein Alkengemisch mit einem Verhältnis (*E*)-**14a**:(*Z*)-**14a** (Tab. 7), das unter den Reaktionsbedingungen konstant blieb und *nicht* dem thermodynamisch kontrollierten Verhältnis 97:3 entsprach, das sich in Chloroform unter Trifluoressigsäure-Katalyse bei 20–25°C einstellte. (*R,S/S,R*)-**9a** ergab dagegen erwartungsgemäß nur (*E*)-**14a**. Diese stereochemischen Ergebnisse weisen auf eine mechanistische Dichotomie hin: Das instabilere (*Z*)-**14a** entsteht aus

(*R,R/S,S*)-**9a** durch eine *trans*-Eliminierung, die konzertiert nach dem E2-Mechanismus verlaufen dürfte, während die überwiegende *cis*-Eliminierung dem E1cb-Mechanismus folgt und zum stabileren (*E*)-**14a** führt. Die thermische Dehydrobromierung von (*R,R/S,S*)-**9a** ergab schließlich ein Verhältnis (*E*)-**14a**:(*Z*)-**14a**, das sich nur geringfügig von dem bei 20–25 °C thermodynamisch kontrollierten unterschied.



Die *tert*-Butylgruppe in der  $\alpha$ -Stellung von (*R,R/S,S*)-**9b** beeinflusste die Reaktionsweise dramatisch. Mit den bei **9a** bewährten Basen trat nämlich *keine* Eliminierung zu **14b**, sondern nur Substitution ein. Die gebildeten  $\beta$ -Alkoxyketone **15** waren stereochemisch einheitlich. **15b** zeigte in [ $\text{D}_4$ ]Methanol in Gegenwart von [ $\text{D}_3$ ]Natriummethanolat weder Diastereomerisierung noch H/D-Austausch am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom. Unter den gleichen Bedingungen entstand aus (*R,R/S,S*)-**9b** [ $\text{OCD}_3$ ]-**15b**, ebenfalls ohne Deuterium-Einbau an der  $\alpha$ -Position. Da schließlich isoliertes (*Z*)-**14b** kein Methanolat addierte, muß die Substitution des Broms von (*R,R/S,S*)-**9b** nach dem  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus verlaufen sein. Damit läßt sich den  $\beta$ -Alkoxyketonen **15** die (*R,R/S,S*)-Konfiguration zuordnen. Alle diese Befunde beruhen auf dem sterischen Effekt der  $\alpha$ -*tert*-Butylgruppe, der die Bildungsgeschwindigkeit<sup>26)</sup> und Stabilität<sup>27)</sup> der von **9b** und **15** abgeleiteten Enole und Enolate drastisch verringert. Ähnliche Beobachtungen wurden an  $\alpha$ -*tert*-Butylketimininen gemacht<sup>28)</sup>. Die thermische Dehydrobromierung von (*R,R/S,S*)-**9b** verlief recht glatt, führte aber anders als bei **9a** erwartungsgemäß zum (*Z*)-Isomeren (*Z*)-**14b**.

Über Versuche zur Substitution des Broms der Bromketone **9** durch Stickstoffnucleophile und Umsetzungen des Dibromdiketons (*R,R,R,S/S,S,S,R*)-**6a** soll an anderer Stelle berichtet werden.

Tab. 6. Chemische Verschiebungen [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz] (in eckigen Klammern) in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren einiger 1,3-Diphenyl-2-R-propenone in  $[\text{D}_6]\text{Chloroform}$ . Literaturwerte in spitzen Klammern. Die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale ist durch nicht- $^1\text{H}$ -entkoppelte Spektren gesichert

Verb.	$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]		R	C=O	$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]			
	R	Phenyl-H			Vinyl-C	Phenyl-C	quart. C	Phenyl-CH
( <i>E</i> )-1,3-Diphenylpropenon <sup>34)</sup>			H	<190.1	CR 121.9 CH 144.5	134.9 138.2	128.4 130.4	128.7 132.6
( <i>E</i> )- <b>14a</b> <sup>a)</sup>	Me 2.25 [ $^4J_{trans} = 1.4$ ] <2.25 [1.7] <sup>19)</sup> >	7.18 7.2–7.9	Me 14.6 [ $^1J_{\text{HC}} = 128.3$ , $^3J_{\text{HC}} = 8.5$ <8.5 <sup>24)</sup> >]	198.2 <[ $^1J_{\text{HC}} = 6.4$ ] <sup>24)</sup> >	131.6 139.0	136.1 141.5	128.4 129.8	128.6 129.9
( <i>E</i> )- <b>14b</b> <sup>b)</sup>			Me 14.0 [ $^1J_{\text{HC}} = 128.4$ , $^3J_{\text{HC}} = 8.2$ ]	198.5	131.2 138.2	135.4 141.3	127.8 129.0	128.1 129.1
( <i>Z</i> )- <b>14a</b> <sup>c)</sup>	Me 2.15 [ $^4J_{cis} = 1.7$ ] <2.13 [1.4] <sup>19)</sup> >	d)	Me 22.2 [ $^1J_{\text{HC}} = 128.7$ , $^3J_{\text{HC}} = 7.5$ ]	200.2	132.8 136.9	135.1 138.2	126.9 128.9	128.0 129.8
( <i>Z</i> )- <b>14b</b> <sup>e)</sup>	tBu 1.23	6.70 6.8–7.8	tBu 30.0 (Me) 36.2 (quart. C)	201.2 [ $^1J_{\text{HC}} = 11.1$ , $^3J_{\text{HC},ortho} = 3.9$ ]	CR 149.7 CH 132.8	137.0 136.2	126.2 128.2	127.1 128.5 129.2

a)  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ . – b) 100-MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum vom Gemisch mit (*Z*)-**14a**. – c) 100-MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum vom Gemisch mit (*E*)-**14a**. – d) Von den Signalen von (*E*)-**14a** verdeckt. – e) 100-MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum.

Tab. 7. Aus den  $\beta$ -Bromketonen **9** erhaltene Produkte der thermischen Dehydrobromierung und der Umsetzung mit Basen

$\beta$ -Bromketon	Base [mol]	Lösungsmittel	Reaktionsdauer [h]	temp. [°C]	Ausb. [%]	Schmp. [°C] (Sdp. [°C]/Torr) <sup>a)</sup>	( <i>E</i> )- <b>14</b> : ( <i>Z</i> )- <b>14</b> <sup>b)</sup>
( <i>R,R/S,S</i> )- <b>9a</b>	KOAc (6,4) CD <sub>3</sub> ONa (3,4)	Ethanol [D <sub>4</sub> ]Methanol/[D <sub>6</sub> ]Benzol (2:1)	20	78	96 <b>14a</b>	(85–100/2 · 10 <sup>-2</sup> )	81:19
( <i>R,S/S,R</i> )- <b>9a</b>	– CD <sub>3</sub> ONa (3,3)	– [D <sub>4</sub> ]Methanol/[D <sub>6</sub> ]Benzol (2:1)	0.3	20–25	100 <sup>b)</sup> <b>14a</b>	(150–195/14)	82:18 <sup>c)</sup> 91:9 >98: <2 <sup>d)</sup>
( <i>R,R/S,S</i> )- <b>9b</b>	KOAc (6,0) KOH (2,3) CD <sub>3</sub> ONa (2,7)	Ethanol Methanol [D <sub>4</sub> ]Methanol/[D <sub>6</sub> ]Benzol (2:1)	5	78	80 <b>15a</b>	(80–95/3 · 10 <sup>-2</sup> )	
	–	(14 Torr)	4	65	58 <b>15b</b>	98–99 [Methanol]	
	–	–	46	50	>80 <sup>b)</sup> [OCD <sub>3</sub> ]- <b>15b</b>		
	–	–	0.7	140–225	57 <b>14b</b>	75 [Petrolether (30–50°C)]	<2: >98

a) Badtemperatur bei der Destillation in einer Sublimationsapparatur mit –78 °C kaltem Finger. – b) <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt. – c) Unverändert nach 6 h bei 55 °C. – d) Unverändert nach 24 h bei 20–25 °C.

Wir danken Frau Dr. G. Lange für die Massenspektren und den Herren Dr. W. Buchner, Dr. D. Scheutzow und Dipl.-Chem. D. Brückner für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für großzügige finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen: Lit.<sup>2)</sup>. – 100.61-MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Spektrometer WM 400 der Firma Bruker-Physik, Karlsruhe. Zur Bestimmung des Verhältnisses (*E*)-**14a**/(*Z*)-**14a** wurden die Dubletts der Methylgruppen bei 60 MHz und einer Skalendehnung von 2 Hz/cm gemessen. Die Signalflächen wurden durch Ausschneiden und Wägen ermittelt.

*Tetrahydrofuran* und *Ether* wurden aus Umlaufapparaturen unter Stickstoff über Natriumhydrid destilliert. – Thiophenfreies *Benzol* wurde über Natrium, *Benzaldehyd* im Wasserstrahlvakuum destilliert. – Der Gehalt von Lösungen von *Phenyllithium* in *Ether* wurde durch Titration mit Diphenylessigsäure bestimmt<sup>29)</sup>.

Folgende Vorstufen wurden nach Literaturangaben dargestellt:

*3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-butanon* (**8b**) aus 3,3-Dimethylbutyrylchlorid, *Benzol* und Aluminiumchlorid, Ausb. 60%, Sdp. 117–118°C/13–14 Torr,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.5088$  (Lit.<sup>30)</sup>: Ausb. 87%, Sdp. 115.2–116.2°C/10–11 Torr,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.5078$ . – IR (Film): 1685, 1675  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.05$  ( $\text{CH}_3$ ), 2.78 ( $\text{CH}_2$ ), 7.1–7.6 (m, *m*-, *p*-H), 7.7–8.1 (m, *o*-H). – *1,5-Diphenyl-1,5-pentandion* (**7a**) aus Glutarylchlorid, *Benzol* und Aluminiumchlorid<sup>11a,11b)</sup>, Ausb. 69%, Schmp. 66–67°C (Ausb. 74%<sup>11c)</sup>, Schmp. 65–66°C<sup>11c)</sup>, 67.5°C<sup>11d)</sup>. – IR (KBr): 1680  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.27$  (mc,  $\text{CH}_2$ ), 3.08 (mc,  $\text{COCH}_2$ ), 7.2–7.7 (m, *m*-, *p*-H), 7.8–8.2 (m, *o*-H). – *3,3-Dimethyl-1,5-diphenyl-1,5-pentandion* (**7b**) aus 3,3-Dimethylglutarsäure in *Tetrahydrofuran* und *Phenyllithium* in *Ether*. In Abänderung der Literaturvorschrift<sup>31)</sup> wurde nach Aufarbeitung und Abdestillieren des Lösungsmittels der Rückstand bei  $6 \cdot 10^{-6}$  Torr und 70–100°C Badtemperatur in einer Sublimationsapparatur mit –78°C kaltem Finger destilliert. Ausb. 28% farbloses, zähes Öl (Ausb. 45%<sup>31)</sup>). – IR (Film): 1685  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.22$  ( $\text{CH}_3$ ), 3.23 ( $\text{CH}_2$ ), 7.1–7.6 (m, *m*-, *p*-H), 7.7–8.0 (m, *o*-H) [ $\text{CCl}_4$ <sup>31)</sup>:  $\delta = 1.18, 3.18, 7.2–7.6, 7.8–8.0$ ]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28.8$  ( $\text{CH}_3$ ), 33.2 (quart. C), 47.0 ( $\text{CH}_2$ ), 127.9, 128.4 (*o*-, *m*-C), 132.6 (*p*-C), 138.2 (quart. C), 199.9 (C=O).

### Vergleichsverbindungen

Nach Literaturangaben wurden erhalten: *3-Brom-1,3-diphenyl-1-propanon* aus Acetophenon, *Benzaldehyd* und Bromwasserstoff in Kohlenstoffdisulfid. Ausb. 56%, Schmp. 105–106°C (aus 2-Propanol/Toluol 4:1) (Schmp. 111°C<sup>8)</sup>). – IR (KBr): 1687  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.096, 3.781, 5.663 ( $\text{H}_A$ ,  $\text{H}_B$ ,  $\text{H}_X$ , ABX-Spektrum,  $J_{AB} = -17.46$ ,  $J_{AX} = 8.07$ ,  $J_{BX} = 6.00$  Hz, nach LAOCOON-III-Optimierung), 7.2–7.7 (m, 8H), 7.9–8.1 (m, 2H *ortho* zu C=O). – *3,3-Diphenylpropanoylchlorid* aus 3,3-Diphenylpropanensäure und Thionylchlorid<sup>32)</sup>. Es wurde als Rohprodukt zu **13** umgesetzt. – *3-Phenyl-1-indanon* (**13**) nach Lit.<sup>21)</sup> aus 3,3-Diphenylpropanoylchlorid und Aluminiumchlorid in 1,2-Dichlorethan. Schmp. 75–76°C (aus Methanol) (Schmp. 76°C<sup>12)</sup>, 77–78°C<sup>33)</sup>, 78°C<sup>21)</sup>). – IR (Nujol): 1700  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

*Umsetzung der Ketone 7 und 8 mit Benzaldehyd und Bromwasserstoff in Kohlenstoffdisulfid. Allgemeine Vorschrift:* In Anlehnung an Lit.<sup>9)</sup> leitete man in eine Lösung von *a* mmol Keton und 100 mmol frisch destilliertem Benzaldehyd in *b* ml Kohlenstoffdisulfid 0.5 h trockenen Bromwasserstoff, ließ den verschlossenen Kolben die angegebene Zeit bei 20–25°C stehen und arbeitete auf. Ausb. an kristallisiertem Rohprodukt, Schmelzpunkte, zur Kristallisation verwendete Lösungsmittel und IR-Daten siehe Tab. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten siehe Tab. 2, 8, 9;  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten siehe Tab. 2, 10.



(*R,R/S,S*)- und (*R,S/S,R*)-3-Brom-2-methyl-1,3-diphenyl-1-propanon [(*R,R/S,S*)-**9a** und (*R,S/S,R*)-**9a**]:  $a = 100$ ,  $b = 20$ . Nach 40 h gab man 135 ml Petrolether (50–70 °C) zu und kühlte auf 0 °C. Man erhielt 18.3 g (60%) (*R,R/S,S*)-**9a** als fast farblose Kristalle mit Schmp. 89–92 °C und aus der Mutterlauge 8.6 g (28%) eines Gemisches aus (*R,R/S,S*)-**9a** und (*R,S/S,R*)-**9a** im Verhältnis 4:6 (<sup>1</sup>H-NMR) mit Schmp. 60–61 °C. Durch zehnmaliges Kristallisieren erhielt man daraus reines (*R,S/S,R*)-**9a**.

(*R,R/S,S*)-2-(Bromphenylmethyl)-3,3-dimethyl-1-phenyl-1-butanon [(*R,R/S,S*)-**9b**]:  $a = 87$ ,  $b = 40$ . Nach 5 Tagen leitete man nochmals 20 min Bromwasserstoff ein. Nach weiteren 4 Tagen war dünnschichtchromatographisch (Kieselgel/Dichlormethan) noch **8b** nachweisbar. Man destillierte das Solvens i. Vak. ab, nahm den Rückstand in 100 ml Chloroform auf und behandelte die Lösung mit Aktivkohle. Nach Filtrieren über eine kurze Säule aus Kieselgur und Kaliumcarbonat destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab und kristallisierte das zurückbleibende, fast farblose Öl aus 50 ml Petrolether (30–50 °C). Farblose Nadeln, Schmp. 127–129 °C. – MS (70 eV):  $m/e = 265$  (2%, M – Br), 208 (35, M – Br – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 207 (35, M – HBr – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 145 (20), 131 (25), 105 (100, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO), 77 (63, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>BrO (345.3) Ber. C 66.09 H 6.13 Br 23.14 Gef. C 65.94 H 6.32 Br 24.00

(1*R*,2*R*,4*R*,5*S*/1*S*,2*S*,4*S*,5*R*)-2,4-Dibenzoyl-1,5-dibrom-1,5-diphenylpentan [(*R,R,R,S/S,S,S,R*)-**6a**]:  $a = 25$ ,  $b = 80$ . Nach 24 h arbeitete man wie bei (*R,R/S,S*)-**9b** auf. Das farblose Öl kristallisierte in 5 Tagen aus 125 ml Cyclohexan mit 2.5 ml Chloroform. Farblose Kristalle, Schmp. 147–149 °C.

C<sub>31</sub>H<sub>26</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (590.4) Ber. C 63.07 H 4.44 Gef. C 63.78, 62.47 H 4.76, 4.84

Diastereomere 2,4-Dibenzoyl-1,5-dibrom-1,5-diphenylpentane (**6a**):  $a = 25$ ,  $b = 100$ . Nach 2 h arbeitete man wie bei (*R,R/S,S*)-**9b** auf. Ein Drittel des farblosen Öls ergab nach PSC (Kieselgel/1,2-Dichlorethan, 5 Platten 100 × 20 cm) 2.0 g farbloses Harz mit  $R_F = 0.80$  und 2.3 g farbloses Harz mit  $R_F = 0.89$ . Die erste Substanz war ein Gemisch mehrerer Verbindungen [<sup>1</sup>H-NMR; IR (Film): 1668 cm<sup>-1</sup> (C=O)]. Die zweite Substanz bestand überwiegend aus (*R,R,R,S/S,S,S,R*)-**6a** und noch mindestens aus einem weiteren Diastereomeren **6a** [<sup>1</sup>H-NMR; IR (Film): 1667 cm<sup>-1</sup> (C=O)].

C<sub>31</sub>H<sub>26</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (590.4) Ber. C 63.07 H 4.44 Gef. C 64.03 H 4.97

Beim Behandeln des zweiten Harzes mit Acetonitril kristallisierte (*R,R,R,S/S,S,S,R*)-**6a**.

Tab. 8. LAOCOON-III-optimierte <sup>1</sup>H-NMR-Daten aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Teilspektrum der Alkylprotonen von (*R,R,R,S/S,S,S,R*)-**6a** in [D]Chloroform<sup>a</sup>). Die Diagonalelemente sind die chemischen Verschiebungen  $\delta$ [ppm], die anderen die Kopplungskonstanten  $J$ [Hz]. Die Zuordnung der Protonensätze (1-, 2-, 3-H) und (3'-H, 4-, 5-H) erfolgte willkürlich und kann vertauscht sein

	1-H	2-H	3-H	3'-H	4-H	5-H
1-H	5.177	10.81				
2-H		4.341	11.35	2.69		
3-H			2.080	-13.16	2.63	
3'-H				2.477	11.44	
4-H					3.805	8.81
5-H						4.820

<sup>a</sup>) Übrige <sup>1</sup>H-NMR-Daten:  $\delta = 6.9$ –7.6 (m, 16H, Ph), 7.8–8.1 (m, 4H, *ortho* zu CO).

*trans*-2-(2-Benzoyl-3-brom-1,1-dimethyl-3-phenylpropyl)-3-phenyl-1-indanon (**10**):  $a = 23$ ,  $b = 31$ . Nach 5 Tagen arbeitete man wie bei (*R,R/S,S*)-**9b** auf. Das dunkle Öl kristallisierte in 3

Tagen aus 150 ml Cyclohexan mit 2 ml Chloroform. Man erhielt 2.55 g (21%) farblose Kristalle. – MS (70 eV):  $m/e = 456$  (10%, M – HBr), 441 (4, M – HBr – CH<sub>3</sub>), 248 (18), 207 (12), 145 (19), 105 (100, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO), 77 (40, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>33</sub>H<sub>29</sub>BrO<sub>2</sub> (537.5) Ber. C 73.74 H 5.44 Gef. C 73.04, 72.94 H 5.30, 5.41

*rel*-(2*R*,3*R*,5*R*)-3-Benzoyl-2,3,4,5-tetrahydro-4,4-dimethyl-2,5-diphenylindeno[1,2-*b*]pyran (11)

a) 2.55 g (4.7 mmol) **10** wurden in 250 ml Acetonitril 40 min unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde die Lösung i. Vak. auf ein Fünftel eingengt, wobei 1.60 g (74%) farblose Kristalle mit Schmp. 221–222°C ausfielen. Kristallisation aus Acetonitril erhöhte den Schmp. auf 222–223°C. – MS (70 eV):  $m/e = 456$  (9%, M), 441 (5, M – CH<sub>3</sub>), 335 (30), 296 (16), 248 (29), 207 (18), 145 (20), 105 (100, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO), 77 (34, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – IR (Nujol): 1665 (C=O), 1632 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.88, 1.18$  (CH<sub>3</sub>), 4.14, 5.62 (H<sub>A</sub>, H<sub>B</sub>, AB-Spektrum,  $J_{AB} = 10.5$  Hz, 2-, 3-H), 4.53 (5-H), 6.9–7.8 (Ph). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 24.9, 28.8$  (CH<sub>3</sub>), 36.8 (C-4), 52.3 (C-5), 57.8 (C-3), 78.6 (C-2), 117.6 (C-4a), 123.6, 124.3, 126.0, 126.7, 126.8, 127.8, 128.1, 128.2, 128.4, 128.5, 132.7, 138.0, 139.1, 139.5, 140.9, 147.6, 150.9 (Phenyl- und Vinyl-C), 200.7 (C=O).

C<sub>33</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (456.6) Ber. C 86.81 H 6.18 Gef. C 86.37 H 6.32

b) **10** wurde auf einem Mikroheiztisch nach Kofler zum Schmp. (174–176°C) erhitzt. Nach Beendigung der heftigen Gasentwicklung kristallisierte die Schmelze beim Abkühlen auf ca. 140°C. Die Bildung von **11** gab sich durch den neuen Schmp. von 215–220°C zu erkennen.

2-Methyl-1,3-diphenyl-2-propen-1-on [(*E*,*Z*)-**14a**]

a) 7.58 g (25 mmol) (*R,R/S,S*)-**9a** und 15.7 g (160 mmol) trockenes Kaliumacetat wurden in 250 ml Ethanol 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abddestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit 300 ml Wasser versetzt und zweimal mit 150 ml Dichlormethan extrahiert. Man destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhielt nach Destillation des Rückstands im Ölpumpenvak. ein blaßgelbes Öl. Ausb., Sdp. Tab. 7, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR Tab. 6.

b) 3.03 g (10 mmol) (*R,R/S,S*)-**9a** wurden 15 min auf 100–175°C erhitzt. Nach Destillation i. Vak. erhielt man ein blaßgelbes Öl, Ausb., Sdp. Tab. 7.

2-(Ethoxyphenylmethyl)-3,3-dimethyl-1-phenyl-1-butanon (**15a**): 3.47 g (10 mmol) (*R,R/S,S*)-**9b** und 5.84 g (60 mmol) trockenes Kaliumacetat wurden in 100 ml Ethanol 5 h unter Rückfluß erhitzt. Man arbeitete wie bei (*E,Z*)-**14a** auf und erhielt nach Destillation im Ölpumpenvak. ein farbloses, viskoses Öl. Ausb., Sdp. Tab. 7, <sup>1</sup>H-NMR Tab. 9, <sup>13</sup>C-NMR Tab. 10. – MS (70 eV):  $m/e = 310$  (0.2%, M), 253 (13, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 208 (38, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 145 (29), 135 (100, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=ÖC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 107 (35), 105 (31, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO), 77 (25, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – IR (Film): 1678 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (310.4) Ber. C 81.35 H 8.44 Gef. C 81.03 H 8.19

2-(Methoxyphenylmethyl)-3,3-dimethyl-1-phenyl-1-butanon (**15b**): 1.39 g (4.0 mmol) (*R,R/S,S*)-**9b** und 4.95 g (90 mmol) Kaliumhydroxid wurden in 150 ml Methanol 4 h unter Rückfluß erhitzt. Man arbeitete wie bei (*E,Z*)-**14a** auf und kristallisierte das als Rohprodukt erhaltene Öl aus Methanol. Ausb., Schmp. Tab. 7, <sup>1</sup>H-NMR Tab. 9, <sup>13</sup>C-NMR Tab. 10. – MS (70 eV):  $m/e = 296$  (0.02%, M), 239 (0.8, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 145 (2), 121 (100, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=ÖCH<sub>3</sub>), 105 (20, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO), 77 (20, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – IR (KBr): 1675 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (296.4) Ber. C 81.04 H 8.16 Gef. C 80.70 H 8.14

(*Z*)-3,3-Dimethyl-1-phenyl-2-(phenylmethyl)-1-butanon [(*Z*)-**14b**]: 2.42 g (7.0 mmol) (*R,R/S,S*)-**9b** wurden 40 min bei ca. 14 Torr auf 140–225°C erhitzt. Nach Destillation erhielt man ein zähes, fast farbloses Öl, das aus Petrolether (30–50°C) in farblosen Nadeln kristalli-

sierte. Ausb., Schmp. Tab. 7,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR Tab. 6. – MS (70 eV):  $m/e = 264$  (19%, M), 249 (5, M –  $\text{CH}_3$ ), 159 (66, M –  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ), 117 (20), 105 (100,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ), 77 (38,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). – IR (KBr): 1655 (C=O), 1628  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}$  (264.4) Ber. C 86.32 H 7.63 Gef. C 85.90 H 7.56

*E/Z*-Diastereomerisierung von 2-Methyl-1,3-diphenyl-2-propen-1-on (**14a**): 3.34 g (15 mmol) eines Gemisches aus (*E*)-**14a** und (*Z*)-**14a** im Verhältnis 81 : 19 in 20 ml Chloroform und 1.50 ml (20 mmol) Trifluoressigsäure wurden 33 Tage bei 20–25 °C belassen. Nach zweimaligem Waschen der Lösung mit 50 ml 2 N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Nach Destillation im Ölpumpenvak. (Sdp. Tab. 7) erhielt man 3.04 g (91%) blaßgelbes Öl mit (*E*)-**14a**:(*Z*)-**14a** = 97 : 3 ( $^1\text{H}$ -NMR). – IR (Film): 1650 (C=O), 1625  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). – Phenylhydrazon: Schmp. 129–131 °C (aus Ethanol/Chloroform 5 : 1) (Schmp. 123–125 °C<sup>35</sup>), 128 °C<sup>9</sup>), 131 °C<sup>21</sup>).

Umsetzung von (*Z*)-**14b** mit Kaliumhydroxid: 110 mg (0.42 mmol) (*Z*)-**14b** und 0.75 g (13 mmol) Kaliumhydroxid in 30 ml Methanol wurden 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. und Zusatz von 80 ml Eiswasser erhielt man 95 mg (86%) praktisch unverändertes (*Z*)-**14b** als farblose Kristalle mit Schmp. 72–73 °C, aus Petrolether (30–50 °C) Schmp. 75 °C (Misch.-Schmp., IR).

Tab. 9. Chemische Verschiebungen [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz] in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der  $\beta$ -Bromketone **9** und der  $\beta$ -Alkoxyketone **15** in [D]Chloroform

Verb.	Ph – CO – CH <sub>A</sub> – CH <sub>B</sub> – X		$J_{AB}$	$J_{\text{H}_A, \text{CH}_3}$	R =	CR <sub>3</sub>
	 CR <sub>3</sub>	 Ph				
( <i>R,R/S,S</i> )- <b>9a</b>	4.45	5.33	10.7	7.1	H	0.94
( <i>R,S/S,R</i> )- <b>9a</b>	4.30	5.35	10.2	6.8	H	1.55
( <i>R,R/S,S</i> )- <b>9b</b>	4.47	5.55	11.4	–	CH <sub>3</sub>	0.73
<b>15b</b>	3.87	4.63	10.0	–	CH <sub>3</sub>	0.75
<b>15a</b>	3.90	4.77	10.2	–	CH <sub>3</sub>	0.77

Verb.	X		m	Phenyl-H	
					m, 2H <sup>a)</sup>
( <i>R,R/S,S</i> )- <b>9a</b>	Br	–	7.3–7.7		8.0–8.2
( <i>R,S/S,R</i> )- <b>9a</b>	Br	–	7.1–7.6		7.7–8.0
( <i>R,R/S,S</i> )- <b>9b</b>	Br	–	7.2–7.7		8.0–8.3
<b>15b</b>	OMe	2.93	7.3–7.6		7.9–8.1
<b>15a</b>	OEt	0.80 (t), 3.12 (q), $J = 7.4$	7.2–7.6		7.8–8.2

a) Protonen in *o*-Stellung zur Carbonylgruppe.

#### Röntgenstrukturbestimmungen<sup>\*</sup>)

Alle Verbindungen lagen in Form von farblosen, transparenten Kristallen vor, deren Zellparameter auf der Basis von 15 Reflexen auf einem Syntex-P $\bar{1}$ -Vierkreisdiffraktometer bestimmt wurden. Die Reflexintensitäten wurden nach dem  $\omega$ -Verfahren (Mo- $K_\alpha$ , Graphitmonochromator) mit

<sup>\*</sup>) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50071, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 10. Chemische Verschiebungen [ppm] in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der  $\beta$ -Bromketone **9**, der  $\beta$ -Alkoxyketone **15** sowie des Dibromdiketons (*R,R,R,S,S,S,R*)-**6a** in [D]Chloroform. Die Zuordnung der Signale von (*R,S,S,R*)-**9a** und **15a** wurde durch „Off-resonance“-entkoppelte Spektren gesichert

Verb.	C=O	CO-CH	CHX	CR <sub>3</sub>	R	X	quart. C	Phenyl-C-Atome <i>p</i> -C von PhCO	-CH =
( <i>R,R/S,S,S</i> )- <b>9a</b>	201.3	48.9	54.4	17.7	H	Br	136.2 139.7	133.4	128.0, 128.5, 128.6, 128.7, 128.8
( <i>R,S/S,S,R</i> )- <b>9a</b>	200.9	48.9	58.2	18.9	H	Br	135.9 141.1	133.2	127.5, 128.0, 128.2, 128.5, 128.6
( <i>R,R/S,S</i> )- <b>9b</b>	201.4	55.7	59.9	36.5	CH <sub>3</sub>	Br	139.3 141.5	132.7	128.3, 128.5
<b>15b</b>	203.8	56.0	84.8	33.3	CH <sub>3</sub>	OMe	140.9 <sup>a)</sup>	132.0	128.2, 128.3, 128.5,
<b>15a</b>	204.1	60.6	83.0	33.2	CH <sub>3</sub>	OEt	141.3 141.6	131.8	128.2, 128.3, 128.4,
( <i>R,R,R,S/S,S,S,R</i> )- <b>6a</b>	200.0 201.4	50.0 51.8	CHBr 54.3 56.7	CH <sub>2</sub> 34.7			136.5 137.6 138.9	132.9 133.4	127.8, 127.9, 128.1, 128.2, 128.3, 128.5, 128.8, 129.0

a) Beide Signale fallen wahrscheinlich zusammen.

einem Scanbereich von  $1^\circ$  und einer Scangeschwindigkeit zwischen  $0.5$  und  $24.0 \text{ grad} \cdot \text{min}^{-1}$  in Abhängigkeit von der Höhe der Reflexintensitäten gemessen. Von den im Bereich von  $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$  gemessenen Reflexen wurden die Reflexe  $hkl$  mit  $F > 3\sigma(F)$  zur Strukturbestimmung verwendet. Die Auswertung erfolgte mit dem Rechensystem SHELXTL auf der Eclipse S250 am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart. Alle Strukturen wurden mit Hilfe Direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerungen der Parameter wurden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt und führten bei anisotroper Beschreibung zu den angegebenen  $R$ -Werten. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt. Experimentelle Einzelheiten zu jeder Strukturbestimmung sind in Tab. 11 aufgeführt.

Tab. 11. Experimentelle Einzelheiten der Röntgenstrukturbestimmungen der  $\beta$ -Bromketone ( $R,S,S,R$ )-**9a**, ( $R,R,S,S$ )-**9b** und ( $R,R,R,S,S,S,R$ )-**6a** sowie des Tetrahydroindenopyrans **11**

Verbindung	( $R,S,S,R$ )- <b>9a</b>	( $R,R,S,S$ )- <b>9b</b>	( $R,R,R,S,S,S,R$ )- <b>6a</b>	<b>11</b>
Kristalldimension (mm)	$0.1 \times 0.1 \times 0.4$	$0.2 \times 0.2 \times 1.0$	$0.3 \times 0.2 \times 0.1$	$0.1 \times 0.1 \times 0.6$
Anzahl gemessener Reflexe	1678	2129	5902	5870
Anzahl beobachteter Intensitäten ( $I > 2\sigma(I)$ )	652	1151	3444	3810
$HKL$ für Phasenbeziehungen	252	105	190	328
$R$ (anisotrop)	0.094	0.073	0.054	0.072

<sup>1)</sup> Die Ergebnisse sind zum Teil der geplanten Dissertation von *B. Müller*, Univ. Würzburg, entnommen.

<sup>2)</sup> *H. Quast* und *B. Müller*, Chem. Ber. **113**, 2959 (1980).

<sup>3)</sup> *M. J. S. Dewar* und *D. H. Lo*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 7201 (1971); *M. J. S. Dewar*, *Z. Náhloušková* und *B. D. Náhloušský*, J. Chem. Soc. D **1971**, 1377.

<sup>4)</sup> *V. Galík* und *S. Landa*, Collect. Czech. Chem. Commun. **38**, 1101 (1973). Zusammenfassungen über 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonane: *H. Stetter*, Angew. Chem. **74**, 361 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Eng. **1**, 286 (1962); *M. V. Rubtosov* und *E. S. Nikitshaya*, Russ. Chem. Rev. **34**, 439 (1965); *N. S. Zefirov* und *S. V. Rogozina*, ebenda **42**, 190 (1973); *N. S. Zefirov*, ebenda **44**, 196 (1975); *N. V. Averina* und *N. S. Zefirov*, ebenda **45**, 544 (1976); *S. Chiavarelli*, *F. Toffler* und *D. Misiti*, Ann. Ist. Super. Sanità **4**, 157 (1968) [Chem. Abstr. **70**, 68 574v (1969)]; *W. L. Armarego*, Stereochemistry of Heterocyclic Compounds, Teil 1, Nitrogen Heterocycles, 1. Aufl., S. 362, Wiley-Interscience, New York 1977; *R. C. Fort jr.*, Adamantane, The Chemistry of Diamond Molecules, 1. Aufl., S. 273, Marcel Dekker, New York 1976; *R. Jeyaraman* und *S. Avila*, Chem. Rev. **81**, 149 (1981).

<sup>5)</sup> Bei racemischen Verbindungen ist stets nur die Formel eines Enantiomeren wiedergegeben.

<sup>6)</sup> *A. T. Nielsen* und *W. J. Houlihan*, Org. React. **16**, 1 (1968).

<sup>7)</sup> *P. A. Bartlett*, Tetrahedron **36**, 3 (1980); Jahresrückblick Organische Chemie 1980, Nachr. Chem. Tech. Lab. **29**, 74 (1981); *W. Kreiser*, ebenda **29**, 555 (1981).

<sup>8)</sup> *H. Rupe* und *F. Schneider*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 957 (1895).

<sup>9)</sup> *R. D. Abell*, J. Chem. Soc. **79**, 928 (1901); **1953**, 2834.

<sup>10)</sup> *H. Günther*, NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 113, Thieme, Stuttgart 1973.

<sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> *M. Milone* und *G. Venturello*, Gazz. Chim. Ital. **66**, 808 (1936) [Chem. Abstr. **31**, 4646 (1937)]. – <sup>11b)</sup> *R. C. Fuson* und *J. T. Walker*, Org. Synth., Coll. Vol. **II**, 169 (1948). – <sup>11c)</sup> *C. S. Marvel* und *D. J. Casey*, J. Org. Chem. **24**, 957 (1959). – <sup>11d)</sup> *F. R. Japp* und *A. C. Michie*, J. Chem. Soc. **79**, 1010 (1901).

- 12) *M. Hiscock* und *G. B. Porter*, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 1631.
- 13) Vgl. dazu auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten des 2-Indanons: *L. F. Johnson* und *W. C. Jankowski*, *Carbon-13 NMR Spectra*, Wiley, New York 1972; *Sadtler Standard Carbon-13 NMR Spectra*, Philadelphia 1976; *V. Formáček*, *L. Desnoyer*, *H. P. Kellerhals*, *T. Keller* und *J. T. Clerc*,  $^{13}\text{C}$  Data Bank, Vol. 1, Bruker Physik AG, Karlsruhe 1976.
- 14) Zusammenfassungen: *T. S. Sorensen* und *A. Rauk* in *A. P. Marchand* und *R. E. Lehr*, *Pericyclic Reactions*, 1. Aufl., Bd. 2, S. 26, Academic Press, New York 1977; *E. N. Marvel*, *Thermal Electrocyclic Reactions*, 1. Aufl., S. 201, Academic Press, New York 1981.
- 15) *S. Ruhemann*, *J. Chem. Soc.* **101**, 1729 (1912).
- 16) *G. Soliman* und *I. El-Sayed El-Kholy*, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1755; *I. El-Sayed El-Kholy*, *F. K. Rafia* und *G. Soliman*, ebenda **1959**, 2588; *W. S. Emerson*, *G. H. Birum* und *R. I. Longley*, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1312 (1953); *M. Mühlstädt* und *G. Müller*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1811; *G. Vanags* und *E. Ozola*, *Zh. Org. Khim.* **1**, 529 (1965) [Chem. Abstr. **63**, 2935g (1965)]; *G. Descotes* und *A. Jullien*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 3395.
- 17) *C. A. Kingsbury*, *J. Chem. Educ.* **56**, 431 (1979), und dort zitierte Literatur; *A. Liberles*, *A. Greenberg* und *J. E. Eilers*, ebenda **50**, 676 (1973); *E. Frieden*, ebenda **52**, 754 (1975).
- 18) *R. M. Beesley*, *C. K. Ingold* und *J. F. Thorpe*, *J. Chem. Soc.* **107**, 1080 (1915); *C. K. Ingold*, ebenda **119**, 305 (1921); *J. Dale*, *Stereochemie und Konformationsanalyse*, 1. Aufl., S. 112, Verlag Chemie, Weinheim 1978; *J. Chem. Soc.* **1963**, 93; *G. S. Hammond* in *M. S. Newman*, *Steric Effects in Organic Chemistry*, 1. Aufl., S. 462, Wiley, New York 1956; *E. L. Eliel*, *N. L. Allinger*, *S. J. Angyal* und *G. A. Morrison*, *Conformational Analysis*, 1. Aufl., S. 191, Wiley, New York 1965; *N. L. Allinger* und *V. Zalkow*, *J. Org. Chem.* **25**, 701 (1960).
- 19) *I. J. Borowitz*, *K. C. Kirby*, *P. E. Rusek* und *E. W. R. Casper*, *J. Org. Chem.* **36**, 88 (1971).
- 20) *J. Tambor* und *F. Wildi*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **31**, 349 (1898).
- 21) *E. P. Kohler*, *Am. Chem. J.* **31**, 642 (1904).
- 22) *G. Albesco*, *Ann. Chim.*, Ser. 9 **18**, 216 (1922) [Chem. Zentralbl. **1923** III, 847].
- 23) *W. B. Black* und *R. E. Lutz*, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5134 (1955).
- 24) *C. A. Kingsbury*, *D. Draney*, *A. Sopchik*, *W. Rissler* und *D. Durham*, *J. Org. Chem.* **41**, 3863 (1976).
- 25) *M. Barfield*, *R. J. Spear* und *S. Sternhell*, *Chem. Rev.* **76**, 593 (1976).
- 26) *H. O. House*, *Modern Synthetic Reactions*, 2. Aufl., S. 500, Benjamin, Menlo Park, California 1972.
- 27) Vgl. *R. Knorr*, *Chem. Ber.* **113**, 2441 (1980).
- 28) *H. Quast*, *R. Frank*, *A. Heublein* und *E. Schmitt*, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1814.
- 29) *W. G. Kofron* und *L. M. Baclawski*, *J. Org. Chem.* **41**, 1879 (1976).
- 30) *E. Berliner* und *F. Berliner*, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 222 (1950).
- 31) *H. E. Zimmerman* und *J. A. Pincock*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3246 (1973).
- 32) *J. Pitha*, *S. Hermanek* und *J. Vit*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **25**, 736 (1960).
- 33) *K. v. Auwers* und *E. Auffenberg*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **52**, 92 (1919).
- 34) *E. Sol'ňaniová*, *Š. Toma* und *S. Gronowitz*, *Org. Magn. Reson.* **8**, 439 (1976).
- 35) *H. Ferrer*, *M. S. Hamdam* und *W. R. Jackson*, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. 2* **1973**, 936.

[327/81]