

Weitere Eluierung lieferte, neben 11 mg Übergangsfractionen, noch 15 mg des optischen 3 α -Acetats, das bei 146–147° schmolz. – $[\alpha]_D = -15^\circ$ (0,54). – IR.: 1725, 1250, 1045, 1020, 945. – NMR.: 0,90 + 0,92 + 0,94, 3 s, H₃C(18) + 4,4-(CH₃)₂; 2,08, s, 3- + 17-OCOCH₃; 3,29 + 4,17, 2 d (J = 9), H₂C(19); 3,36, t (J = 8), + 3,88, t (J = 8), H₂C(1'); 4,61, m, HC(17); 4,75, m, HC(3). – MS.: 430 (M⁺, 5%), 370 (24%), 325 (100%).

Wir danken Herrn Prof. J. Seibl und Frau L. Gólgowski für die Aufnahme der Massenspektren. Fr. B. Brandenberg und Herrn K. Hilbrunner danken wir für die Aufnahme der NMR.-Spektren. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium (Leitung W. Manser) durchgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Ch. Lüthy, H. R. Schlatter & W. Graf, *Helv.* 58, 1120 (1975).
 [2] H. R. Schlatter, Ch. Lüthy & W. Graf, *Helv.* 57, 1044 (1974).
 [3] H. Aebi, C. A. Grob & E. Schuhmacher, *Helv.* 41, 774 (1958).

146. Heteronuklear überbrückte tricyclische Systeme.

Oxa-brexane- und -brendane

von Hans Fritz, Claus D. Weis und Tammo Winkler

Ciba-Geigy AG, Basel

(11. IV. 75)

Summary. Unsaturated cyclic and bicyclic hydrocarbons react with chloral in presence of aluminium chloride to yield tricyclic oxabrexanes which undergo acid catalyzed rearrangements to oxabrendanes. 1,5-cyclooctadiene gives the new oxa-cyclo[*c,d*]octahydropentalen. Structural evaluations and stereochemical assignments are discussed on the basis of detailed ¹H- and ¹³C-NMR.-spectra.

1. Einleitung. – Die Reaktion von Chloral mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist von verschiedenen Autoren beschrieben worden [1]. Von besonderem Interesse erscheint dabei die Reaktion von äquimolekularen Mengen Chloral mit Cyclohexen in Gegenwart von 1 Mol-Äquiv. Aluminiumchlorid, bei der das aus beiden Komponenten primär gebildete Cyclohexylkation (**1**) unter 1,3-Hydridverschiebung sich zum bicyclischen 3-Trichlormethyl-2-oxabicyclo[2.2.2]octan (**2**) stabilisiert.

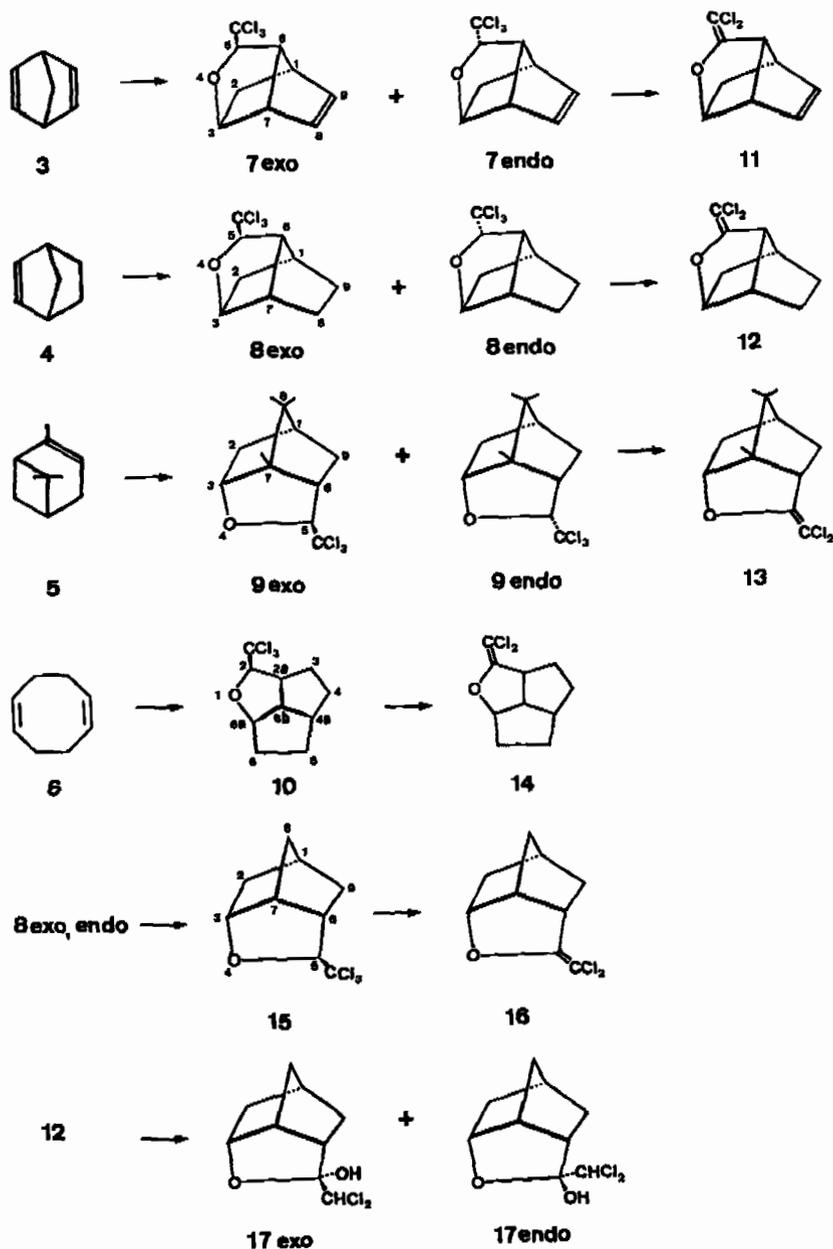
Schema 1



In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass die nur mit katalytischen statt mit äquimolekularen Mengen von Aluminiumchlorid ablaufenden Reaktionen von Chloral mit bestimmten cyclischen Olefinen zu oxa-tricyclischen Ringsystemen führt. Mit Hinsicht auf das grosse Interesse an Umlagerungen von Ionen in Brückensystemen, die im Ringskelett Heteroatome enthalten, beschreiben wir eine einfache Synthese und die Charakterisierung einiger Polycyclen dieser Art, sowie ihre Umlagerungen vom *Wagner-Meerwein*-Typ.

2. Die Addition von Chloral an Olefine. - Die Umsetzung der mono- und bicyclischen Kohlenwasserstoffe **3-6** mit Chloral in Gegenwart von katalytischen Mengen (0,037 mol) Aluminiumchlorid bei 25-30° führt zu den tricyclischen Addukten **7-10** mit einem ätherartig gebundenen Sauerstoff als ein Teil des tricyclischen Skeletts (Tab. 1, *Schema 2*). Die Addukte **7-9** sind hinsichtlich der Lage der Trichlor-

Schema 2



methylgruppe sowohl relativ zum Norbornan- als auch zum Oxanorbornan-System *exo/endo*-Gemische. Im *Schema 3* ist anhand von **8_{exo}** das überbrückte Norbornan-system (**8a**) und das Oxanorbornan-System (**8b**) dargestellt.

Schema 3

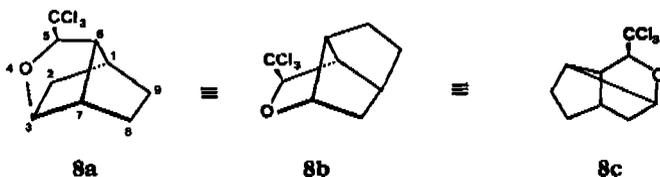


Tabelle 1. Additionen von Chloral an cyclische Olefine

Olefin	Produkte	Zusammensetzung <i>exo/endo</i> in %		Gesamt- ausbeute %
Bicyclo[2.2.1]heptadien (3)	7_{exo/endo}	36,6 (7_{exo}),	56,3 (7_{endo})	35,7
Bicyclo[2.2.1]hepten (4)	8_{exo/endo}	45,7 (8_{exo}),	54,4 (8_{endo})	73
α -Pinen (5)	9_{exo/endo}	62,5 (9_{exo}),	37,5 (9_{endo})	40,6
1,5-Cyclooctadien (6)	10	95 (10)		47

Die *exo/endo*-Isomeren der Gemische von **7_{exo}** und **7_{endo}**, bzw. **8_{exo}** und **8_{endo}** wurden durch präparative Gas-Chromatographie getrennt. Durch Hydrierung der Doppelbindung des *exo/endo*-Gemisches von **7_{exo/endo}** an Palladiumkohle gelangt man ebenfalls zu einem *exo/endo*-Gemisch der gesättigten Verbindungen (41% **8_{exo}** und 55,8% **8_{endo}**), das sich somit in seiner Zusammensetzung nicht wesentlich von dem direkt aus **4** und Chloral gewonnenen Gemisch unterscheidet. Das Gemisch der Produkte **9_{exo}** und **9_{endo}**, das beim Umsatz von Chloral mit α -Pinen entsteht, konnte durch präparative Gas-Chromatographie nicht getrennt werden; die angegebenen Prozentzahlen wurden NMR.-spektroskopisch ermittelt. Aus dem *exo/endo*-Gemisch kristallisierte beim Stehen reines **9_{exo}** aus. 1,5-Cyclooctadien lieferte unter den gleichen Bedingungen den ebenfalls Sauerstoff als Ringglied enthaltenden Tricyclus **10**.

Wenn man die Reaktionen zur Herstellung von **7–10** nicht mit katalytischen, sondern mit äquimolekularen Mengen Aluminiumchlorid ausführt, so erhält man nur geringe Ausbeuten der Produkte neben beträchtlichen Mengen an undestillierbaren Ölen.

3. Wagner-Meerwein Umlagerungen der tricyclischen Systeme **8 und **12**.** – Beim Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure bei 25° lagert sich das *exo/endo*-Gemisch des Trichlormethyl-oxabrexansystems¹⁾ (**8_{exo/endo}**) nach einem Wagner-Meerwein-Typ in das Oxabrendansystem¹⁾ (**15**) um, wobei die Trichlormethylgruppe des Reaktionsproduktes **15** jetzt ausschliesslich die *exo*-Stellung einnimmt (*Schema 2*). **7_{exo/endo}** verharzt unter den gleichen Reaktionsbedingungen.

¹⁾ Zur Bezeichnung Oxabrexan und Oxabrendan siehe Abschnitt 5.

Auch die Verbindung **12** mit der exocyclischen Dichlormethylidengruppe lagert sich unter den gleichen Bedingungen in konzentrierter Schwefelsäure in ein Gemisch der *exo/endo*-5-Dichlormethyl-5-hydroxy-brendanisomeren **17** um. Obwohl die erhaltenen Kristalle von **17** einheitlich erscheinen, stellt sich in der Lösung offenbar ein Gleichgewicht zwischen der *exo*- und der *endo*-Form von **17** ein. Durch Erhitzen von **15** mit Natriumhydroxid in Butanol wird das Dichlormethyliden-oxabrendan **16** gebildet.

Obwohl prinzipielle Unterschiede im chemischen Verhalten der verschiedenen sterischen Anordnungen der Trichlormethylgruppen systematisch noch nicht untersucht wurden, treten diese doch bei der Alkalibehandlung stark hervor. Wenn z. B. das *8exo/endo*-Gemisch 3 Std. mit Kaliumhydroxid in Äthanol erhitzt wird, so spaltet sich bevorzugt aus *8endo* Chlorwasserstoff ab, sodass man ein Gemisch von 65–70% **12** und 30–35% reines *8exo* erhält. Wird die Chlorwasserstoffabspaltung aus den Verbindungen **7–10** und **15** hingegen mit Kaliumhydroxid in höher siedenden Lösungsmitteln, wie *n*-Butanol oder Methylcellosolve ausgeführt – was auch die präparative Herstellungsmethode für die ungesättigten Verbindungen ist – so erhält man aus diesen Isomerengemischen die reinen Tricyclen **11–14** und **16** mit exocyclischen Dichlormethylidengruppen in jeweils über 90% Ausbeute.

4. Strukturaufklärung und stereochemische Zuordnung. – Die Strukturen der Verbindungen **7–17** wurden aus ihren ^1H - und ^{13}C -NMR.-Spektren abgeleitet, die im folgenden kurz diskutiert werden sollen.

4.1. Protonenspektren. Die Protonenspektren sind – zumindest bei 360 MHz – erster Ordnung und lassen sich deshalb leicht zuordnen. Eine Ausnahme bilden die Signale der CH_2 -Gruppen in den Verbindungen *8exo*, *8endo*, **10**, **12** und **14**, die auch bei 360 MHz Teilspektren höherer Ordnung erzeugen.

Die Daten (Tab. 2) für die Verbindungen *7exo* und *7endo* lassen sich gut mit entsprechenden Werten aus der Literatur [2] korrelieren. Abweichungen von diesen Werten werden durch die zusätzliche $-\text{O}-\text{C}-\text{CCl}_3$ -Brücke zwischen C(3) und C(6) hervorgerufen, welche das Norbornengerüst verdrillt. Wegen dieser Verdrillung bilden $\text{H}_{\text{endo}}-\text{C}(3)$ und $\text{H}_{\text{exo}}-\text{C}(2)$ einen Winkel von ca. 90° und koppeln demzufolge nicht messbar miteinander. Mit der Verdrillung lassen sich auch die unterschiedlichen Kopplungen $^3J_{\text{endo},7}$ (2,2 Hz in *7exo*, bzw. 2,0 Hz in *7endo*) und $^3J_{1,2\text{endo}}$ ($< 0,5$ Hz in beiden Isomeren) erklären. Mit Hilfe des Protonenspektrums kann ferner die Konfiguration an C(5) festgelegt werden. Die Kopplung $^3J_{5,6}$ beträgt nämlich in *7exo* $< 0,5$ Hz und in *7endo* 3,0 Hz. Aufgrund der Karplus-Regel ist deshalb die *exo*- bzw. die *endo*-Lage der CCl_3 -Gruppe in *7exo* und in *7endo* bewiesen (vgl. auch Schema 2). Die chemische Verschiebung von $\text{H}-\text{C}(5)$ kann ebenfalls zur Zuordnung der Konfiguration verwendet werden. In *7endo* absorbiert $\text{H}-\text{C}(5)$ bei tieferem Feld als in *7exo*, da es in *7endo* die *exo*-Stellung, in *7exo* hingegen die *endo*-Stellung im Oxanorbornansystem einnimmt [3]. Schliesslich folgt die Konfiguration noch aus dem abschirmenden Einfluss der CCl_3 -Gruppe auf die Protonen $\text{H}_{\text{exo}}-\text{C}(2)$ und $\text{H}-\text{C}(1)$ im *endo*-Isomeren. In diesem sind nämlich die Protonen $\text{H}_{\text{exo}}-\text{C}(2)$ und $\text{H}-\text{C}(1)$ um 0,67, bzw. 0,41 ppm gegenüber denselben Protonen in *7exo* nach tieferem Feld verschoben.

Die Spektren der Verbindungen *8exo* und *8endo*, die mit *7exo*, bzw. *7endo* durch katalytische Hydrierung verknüpft sind, sind höherer Ordnung. Die Konfiguration an C(5) kann jedoch analog *7exo* und *7endo* durch die Kopplungskonstante $^3J_{5,6}$,

durch die Verschiebung von H-C(5) und die Tieffeldverschiebung von H_{exo}-C(2) in **8endo** festgelegt werden (siehe Tab. 2). Die Struktur von **11** folgt aus dessen Herstellungsweise (Abschnitt 3) und aus dem geringen Unterschied der Spektren von **7exo** und **11**, da die Dichloromethylidenverbindung **11** der *exo*-Verbindung **7exo** sterisch wesentlich ähnlicher ist als der *endo*-Verbindung **7endo**. Das Spektrum von **11** unterscheidet sich von demjenigen von **7exo** durch das Fehlen von H-C(5) und die Tieffeldverschiebung von H-C(6), das in **11** allylisch steht. Entsprechendes gilt für die sich von **8** ableitende Dichloromethylidenverbindung **12**.

Für Verbindung **15** ergibt sich aufgrund der 360 MHz Spektren (Tab. 2) und von Entkopplungsexperimenten die angegebene Struktur. Die CCl₃-Gruppe steht *exo*, da die Kopplung zwischen H-C(5) und H-C(6) < 0,5 Hz ist. Das Spektrum von **16**, der Dichlormethylidenverbindung, ist ebenso mit dem von **15** korrelierbar, wie dasjenige von **11** mit **7exo**. Bei Verbindung **9exo** lassen sich die Änderungen der chemischen Verschiebungen zu **15** mit der Einführung der Methylgruppen in Stellung 7 und 8 erklären. (Vgl. auch [4]). In **9exo** steht die CCl₃-Gruppe ebenso wie in **15** in der Lage *exo*, da die Kopplung ³J_{5,6} 1 Hz beträgt. Der Unterschied in der Kopplungskonstante gegenüber **15** dürfte von der sterischen Wechselwirkung zwischen der Methylgruppe an C(7) und der CCl₃-Gruppe herrühren, die zu einer Vergrößerung des Winkels zwischen H-C(5) und H-C(6) führt. Spektren von **9endo** konnten nur in Mischung mit **9exo** aufgenommen werden. Da die Kopplung ³J_{5,6} 4,5 Hz beträgt und H-C(5) verglichen mit **9exo** um 0,3 ppm nach tieferem Feld verschoben ist, ist die CCl₃-Gruppe von **9endo** *endo*-ständig. Das Spektrum von **13** ist analog den übrigen Dichlormethylidenverbindungen mit dem des entsprechenden *exo*-Ausgangsmaterials korrelierbar. Verbindung **17** liegt in Lösung als Gemisch von *exo* und *endo* vor, wobei die *exo*-Verbindung in grossem Überschuss vorhanden ist (Die Bezeichnung *exo/endo* soll sich dabei auf die Stellung der CHCl₂-Gruppe beziehen). **17endo** zeichnet sich durch eine deutliche Tieffeldverschiebung der Signale von H_{endo}-C(2) und vor allem von H_{endo}-C(9) aus. Diese Verschiebungen dürften von einer Wechselwirkung mit der *endo*-ständigen CHCl₂-Gruppe herrühren (vgl. den Einfluss der CCl₃-Gruppe auf H_{exo}-C(2) in **7endo** und **8endo**).

Die Perhydropentalenofuran-Struktur von **10** folgt aus der Beobachtung, dass H-C(6b) mit drei weiteren Methinprotonen koppelt, nämlich mit H-C(2a) (9 Hz), H-C(4a) (9 Hz) und H-C(6a) (6 Hz). Die CCl₃-Gruppe nimmt die sterisch weniger gehinderte *exo*-Stellung ein, wie aus der Kopplung ³J_{2,2a} von 2 Hz hervorgeht. Die Signale der CH₂CH₂-Brücken sind auch bei 360 MHz für eine vollständige Analyse noch nicht genügend aufgelöst.

Das Spektrum von **14** ist demjenigen von **10** erwartungsgemäss sehr ähnlich, abgesehen vom fehlenden H-C(2) und von der allylischen Verschiebung von H-C(2a). Diese Ähnlichkeit stützt die *exo*-Anordnung der CCl₃-Gruppe in **10**, da beim Übergang von einer *endo*-CCl₃-Gruppe zu einer Dichlormethylidengruppe deutliche Änderungen im Spektrum zu erwarten wären.

4.2. ¹³C-NMR.-Spektren. Die ¹³C-NMR.-Spektren (Tab. 3) bestätigen die Strukturen, die aus den Protonenspektren hergeleitet wurden. Die Zuordnung der Signale in den ¹³C-NMR.-Spektren beruht auf Vergleichsverbindungen und daraus abgeleiteten Substituenten-Effekten [5], sowie auf der Beobachtung von Effekten zweiter Ordnung in den 'single frequency off-resonance decoupling' Spektren [6]. Wo dies nicht

Tabelle 2. ¹H-NMR.-Daten. Chemische Verschiebung (in ppm)

Verbindung	H-Atome												
	1	2 exo	2 endo	3	5	6	7	8	9	10	11	12	
<i>7exo</i>	2,83	1,83	1,17	4,37	3,95	2,92	3,47	5,85	6,29				
<i>7endo</i>	3,24	2,50	1,08	4,46	4,62	2,93	3,37	5,88	6,45				
<i>8exo</i>	2,25	1,1	- 1,9, m	4,31	4,18	2,50	2,81	1,1-1,9, m	1,1-1,9, m				
<i>8endo</i>	2,4-2,7, m	2,19	1,0-1,9, m	4,34	4,77	2,4-2,7, m	2,4-2,7, m	1,0-1,9, m	1,0-1,9, m				
11	2,94	1,76	1,26	4,59		3,40	3,29	5,83	6,34				
12	2,35	1,1	- 1,9, m	4,53		3,03	2,61	1,1-1,9, m	1,1-1,9, m				
	1	2 exo	2 endo	3	5	6	7	8	9 exo	9 endo	10	11	12
<i>9exo</i>	1,77	2,19	1,34	4,27	4,42	2,33			2,42	1,34	1,22	0,95	0,95
<i>9endo^{a)}</i>				4,19	4,72						1,05	0,85	0,85
13	1,83	2,22	1,33	4,38		2,82			2,32	1,33	1,07	0,93*	0,98*
15	2,18	1,63	1,25	4,63	4,24	2,62	3,02	1,45	2,00	1,25			
16	2,32	1,74	1,20*	4,77		3,07	2,95	1,53	1,97	1,25*			
<i>17exo</i>	2,27	1,58	1,29	4,53		2,53	3,25	1,53	1,75	1,29	5,83		
<i>17endo^{a)}</i>			1,68	4,39		2,70	2,95		2,17	2,17	5,62		
	2	2a	4a	6a	6b	3, 4, 5, 6							
10	4,33	3,00	2,52	5,02	3,20	1,4-2,1							
14	-	3,41	2,55	4,92	3,19	1,4-2,2							

Kopplungskonstanten (Hz)

Verbindung H-Atome	Kopplungskonstanten (Hz)												
	1, 2 <i>exo</i>	1, 9	2 <i>exo</i> , 2 <i>endo</i>	2 <i>exo</i> , 3	2 <i>endo</i> , 3	2 <i>endo</i> , 6	3, 7	5, 6	7, 8	8, 9			
7 <i>exo</i>	4,5	3,0	12,5	~0,5	3,8	1,8	2,2	< 0,5	3,2	6,0			
7 <i>endo</i>	4,5	3,0	12,5	~0,5	3,5	1,9	2,0	3,0	3,0	5,9			
8 <i>exo</i>	5		13					< 0,5					
8 <i>endo</i>						3,0							
11	4,5	3,0	12,5	< 0,5	3,5	2,0	2,0		3,0	6,0			
<hr/>													
	1, 2 <i>exo</i>	1, 9 <i>exo</i>	2 <i>exo</i> , 2 <i>endo</i>	2 <i>exo</i> , 3	2 <i>endo</i> , 3	2 <i>exo</i> , 9 <i>exo</i>	3, 7	5, 6	6, 7	6, 9 <i>exo</i>	6, 9 <i>endo</i>	8, 8	9 <i>exo</i> , 9 <i>endo</i>
9 <i>exo</i>	3,5	3,5	13,0	8,0	~0,5	3,5		1,0		10,0			12,5
9 <i>endo</i>								4,5					
13	3,5	3,5	13,2	8,0	~0,5	3,5				11,0	1,5		13,0
15	3,5	3	12,8	8,0	< 0,5	3		< 0,5	5	11,0		11	12,3
16	3,5	3	13,2	8,0	< 0,5	3			4,7	11,0		12	12,5
17 <i>exo</i>	3,5	3,5	13,0	7,5	< 0,5	3,5			4	11,0	3		13,0
17 <i>endo</i>	4	3,5	13,0	8,0	< 0,5	3,5			4	10	3		13,0
<hr/>													
	2, 2a	2a, 6b	4a, 6b	6, 6a	6a, 6b								
10	2	9	9	5	6								
14	9	9	9	5	7								

a) Signale durch Hauptkomponente weitgehend verdeckt.

b) Zuordnung nicht gesichert.

genügte, wurden zusätzlich selektive Entkopplungsexperimente durchgeführt. Im Einzelnen können vor allem folgende Daten zur Bestätigung der gewonnenen Strukturen verwendet werden: Die chemische Verschiebung der Brückenkopf-Atome C(1) und C(7) in **7** und **8** hängt von der Stellung der CCl₃-Gruppe ab. Nimmt nämlich die CCl₃-Gruppe eine gauche- γ -Stellung zu einem Brückenkopf-C-Atom ein, so wird dieses relativ zum gleichen C-Atom im anderen Isomeren nach höherem Feld verschoben [7]. So absorbiert C(7) in **7_{exo}** um 5,5 ppm bei höherem Feld als in **7_{endo}**. Bei den Isomeren **8** beträgt der Unterschied sogar 6,1 ppm. Ebenso absorbiert C(1) in **7_{endo}** 1,8 ppm höher als in **7_{exo}** ($\Delta\delta = 3,5$ ppm beim Isomerenpaar **8**). Der Effekt ist deshalb nicht so ausgeprägt, weil die CCl₃-Gruppe in den *endo*-Isomeren näher an C(1) herankommt als an C(7) in den *exo*-Isomeren. Das führt jedoch bei den *endo*-Isomeren zu einer sterischen Wechselwirkung der δ -ständigen Chloratome mit C(1), die eine Verschiebung nach tieferem Feld [8] verursacht. Die Paare **7_{exo}/8_{exo}**, **7_{endo}/8_{endo}** und **11/12** lassen sich miteinander mit Inkrementen [5] korrelieren und bilden so ein in sich geschlossenes System von Daten.

Tabelle 3. ¹³C-NMR.-Spektren

Verbindung C-Atome	C(1)	C(2)	C(3)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	C(13)
7_{exo}	42,6	35,1	77,4	84,7	65,8	49,5	128,4	140,0	99,4			
7_{endo}	40,8	36,8	78,0	88,2	64,6	55,0	127,6	143,0	98,6			
8_{exo}	37,8	34,2	81,9	87,0	50,6	42,9	18,3	29,9	100,0			
8_{endo}	34,3	34,5	83,3	90,2	50,5	49,0	18,0	32,8	99,5			
11	41,8	36,4	80,3	151,5	65,3	55,4	127,6	140,7	94,0			
12	37,3	34,7	84,6	153,8	51,9	49,8	18,8	31,9	93,5			
9_{exo}	42,7	39,4	87,7	99,2	46,7	58,1	48,8	34,5	13,0	21,1*	20,6*	99,4
9_{endo}	42,1	36,1	88,4	90,9	47,3	59,9	47,5	25,1	11,7	20,6*	20,0*	99,7
13	43,8	36,8	90,7	158,8	46,9	59,7	48,4	35,0	11,3	20,4*	20,2*	92,6
15_{exo}	33,8	39,1*	82,9	96,5	41,2	45,7	37,3	38,9*	101,2			
16	35,1	38,3	85,3	159,0	40,6	47,6	37,3	36,5	91,9			
17_{exo}	34,5	40,4	82,7	106,7	46,6	46,8	37,1	30,2	76,3			
	C(2)	C(2a)	C(3)	C(4)	C(4a)	C(5)	C(6)	C(6a)	C(6b)	C(7)		
10	99,0	49,0	29,8	33,3*	45,7	32,4*	35,1	89,9	56,2	102,8		
14	160,0	47,9	29,1	32,6*	46,2	32,2*	34,8	91,1	54,4	93,3		

Der γ -Effekt der CCl₃-Gruppe sichert auch die stereochemische Zuordnung von **9_{exo}** und **9_{endo}**. In **9_{endo}** nimmt die CCl₃-Gruppe die gauche γ -Stellung zu C(9) ein und verschiebt deshalb das Signal des C(9)-Atoms um 9,4 ppm nach höherem Feld.

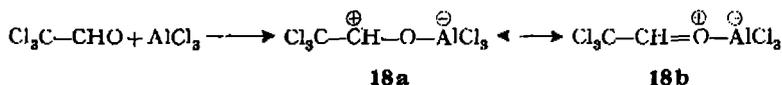
Die Strukturen von **10** und **14** werden ebenfalls durch ihre ¹³C-NMR.-Spektren bestätigt, da die Methinprotonen, auf denen die Struktur-Zuordnung beruht, durch selektive Entkopplung mit den entsprechenden tertiären C-Atomen verknüpft werden können. Damit wird ausgeschlossen, dass es sich bei den Protonen zwischen 3,2 und 2,5 ppm um Methylenprotonen handelt. Die Multiplizität der Methinprotonen lässt dann keine anderen als die angegebenen Strukturen zu. Auch die Beobachtung, dass die sekundären C-Atome in einem schmalen Band von nur 5,3 (**10**), bzw. 5,7 (**14**) ppm absorbieren, ist mit der angegebenen Struktur im Einklang.

Der Übergang von **10** nach **14** erzeugt nur eine geringe Verschiebung der δ -Werte, was die sterisch wenig gehinderte *exo*-Stellung der CCl₃-Gruppe in **10** beweist.

5. Diskussion der Resultate. - Die den Verbindungen **7-9**, **11-13** und **15-17** zugrunde liegenden carbocyclischen Ringsysteme sind die tricyclischen Norbornan-analogen Brexan und Brendan [9] [10]. Die bisher noch unbekanntenen Ringsysteme **7**, **8**, **11**, **12** mit Sauerstoff als Ringglied können deshalb als Oxabrexane und die Verbindungen **9**, **13**, **15**, **16**, **17** als Oxabrendane bezeichnet werden. Dementsprechend ist z. B. **8exo/endo** (5-Trichlormethyl-4-oxa-tricyclo[4,3,0,0^{3,7}]nonan) als ein Derivat des 4-Oxabrexans und **15** (5-Trichlormethyl-4-oxa-tricyclo[4,2,1,0^{3,7}]nonan) als Derivat des 4-Oxabrendans aufzufassen. Die tricyclischen Äther **10** und **14** sind Derivate des Perhydro-pentaleno[1,6a,6-bc]furan-Systems und sind im experimentellen Teil entsprechend benannt.

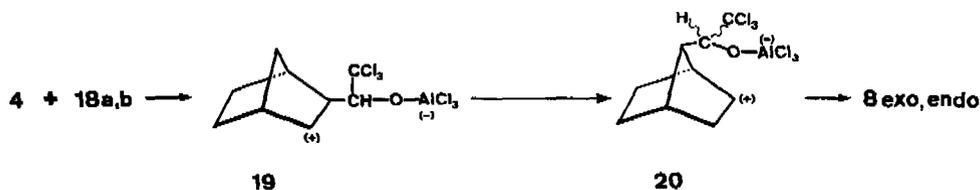
Die katalytischen Umsetzungen von Chloral mit den ungesättigten cyclischen Systemen **3-6** sind eine Erweiterung der ursprünglich von *Arbusov et al.* beschriebenen Reaktion von Chloral mit Cyclohexen, bei der ein Oxa-bicyclooctan Gerüst entsteht.

Chloral und Aluminiumchlorid bilden vermutlich zunächst den Typ eines Oxoniumkomplexes (**18a, b**):



Das Ausmass, mit dem solche Oxonium-Komplexe tatsächlich an den Reaktionen mit Olefinen teilnehmen, bleibt noch offen [11]. Bei der Anlagerung von **18a** an die Doppelbindung von **4** könnte sich **19** bilden, das anschliessend eine *Wagner-Meerwein*-Umlagerung zu **20** eingeht, aus dem durch Ringschluss und Abspaltung von Aluminiumchlorid sich die diastereomeren Racemate von **8exo** und **8endo** bilden.

Schema 4



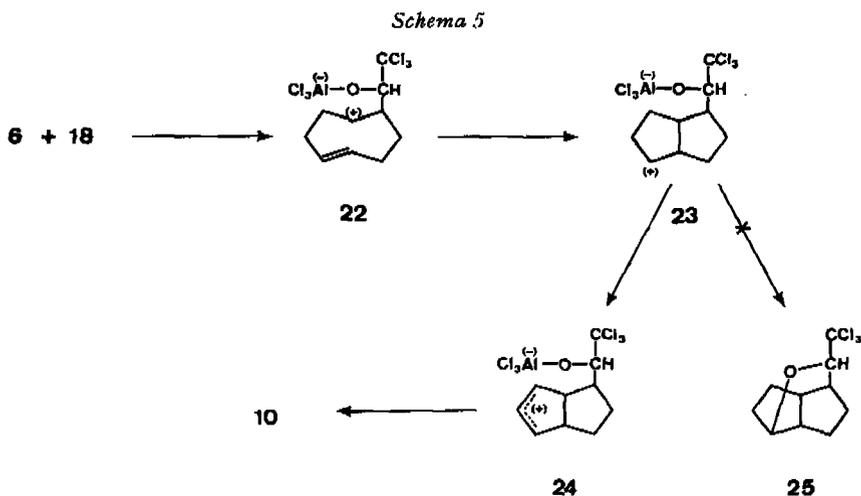
Die Bildung des diastereomeren Gemisches der 4-Oxabrexanverbindungen **7exo/endo** folgt dem gleichen Reaktionsschema, jedoch ist die Ausbeute an **7exo/endo** wesentlich niedriger, da unter den Reaktionsbedingungen gleichzeitig ein grosser Teil des Norbornadiens verharzt.

Das Kation, das bei der Umsetzung von **18** mit α -Pinen entsteht, lagert sich in das Bicyclo[2.2.1]heptansystem um, das anschliessend durch die Überbrückung mit dem Chloralfragment sich direkt zum Trichlormethylderivat des *exo/endo*-Oxabrendansystems (**9exo/endo**) stabilisiert.

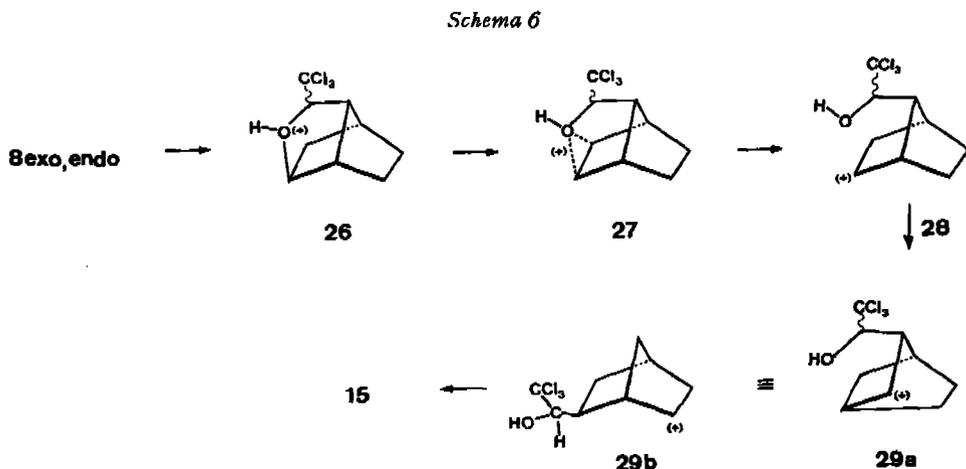
1,5-Cyclooctadien gibt bei der Reaktion mit dem Chloral-Aluminiumchlorid-Addukt **18** (Schema 5) das Ion **22**, in dem die zweite Doppelbindung die geeignete Lage besitzt, um einen nukleophilen Angriff auf das ionische Zentrum zu erlauben

unter Ausbildung einer neuen σ -Bindung, was zu **23** führt. Durch das Aluminiumchlorid tritt jedoch noch eine 1,3-H-Verschiebung (**24**) ein, die eine auch am *Dreiding*-Modell leicht einzusehende, jedoch bisher nicht bekannte Möglichkeit einer 1,3-Verknüpfung - statt einer 1,5-Verknüpfung (**25**) - zum Perhydropentalenofuransystem **10** verwirklicht.

Somit ist ein auch experimentell bequemer Zugang zum Oxa-Tricyclus **10** gefunden.



Das Oxabrexansystem teilt mit seinem carbocyclischen Analogon die Möglichkeit einer Umlagerung in das Skelett des Brendans. *8exo/endo* wird in konzentrierter Schwefelsäure protoniert zum Oxoniumion **26** (Schema 6), dessen Stabilisierung durch **27** dargestellt werden kann, da in geeigneten tricyclischen Systemen bekanntlich eine 'remote oxygen participation' in der Produktebestimmung nach dem einleitenden Ionisierungsschritt eine wesentliche Rolle spielt [12]. Kinetische Unter-



suchungen der Ätherspaltung durch konzentrierte Schwefelsäure haben gezeigt, dass die konjugierte Säure sich in das stabilste Carbeniumion und einen Alkohol spaltet [13].

Die Spaltung von **26**, bzw. **27** führt zu **28**, das nach einer *Wagner-Meerwein*-Umlagerung (**29a, b**) sich zum Oxabrexan-Gerüst (**15**) stabilisiert.

Die sterische Hinderung, welche die Trichlormethylgruppe bei der *endo*-Stellung am Oxabrendan-Gerüst (**15**) erfahren würde, lässt es plausibel erscheinen, dass bei der Umlagerung (*8exo/endo* → **15**) die freie Drehbarkeit der mit dem Sauerstoff verknüpften Atomgruppierung nicht beeinträchtigt ist und somit **15exo** als einziges Produkt gebildet wird.

Unabhängig von der Umlagerung **12** → **17** erfolgt die Hydratisierung der Doppelbindung von **12**.

Die noch weitgehend unbekanntes Verbindungsklassen der Oxabrexane und Oxabrendane, sowie Derivate von **10**, sind somit synthetisch einfach zugänglich geworden. Das Grundgerüst 3-Oxabrendan wurde früher in 15% Ausbeute aus *endo*-6-Hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hept-1-en durch Behandlung mit 50proz. Schwefelsäure hergestellt [14].

Experimenteller Teil

Die Smp. und Sdp. sind nicht korrigiert. IR.-Spektren: ν in cm^{-1} . Die Protonenspektren wurden mit einem *Varian* HA-100 D- und einem *Bruker* HX-360-Spektrometer aufgenommen. Die ^{13}C -NMR.-Spektren wurden auf einem *Varian* XL-100 bei -60° gemessen. Für beide Kerne gilt δ (TMS intern) = 0.

Exo/endo-5-Trichlormethyl-4-oxa-tricyclo[4.3.0.0^{3,7}]non-8-en, bzw. 5-Trichlormethyl-4-oxabrex-8-en (*7exo/endo*). Eine Mischung von 442,2 g (3 mol) Chloral und 276,4 g (3 mol) Bicyclo[2.2.1]heptadien wurde während 30 Min. bei 25° (Innentemp.) zu einer heftig gerührten Suspension von 15 g (0,12 g-at) gepulvertem Aluminiumchlorid in 1200 ml Schwefelkohlenstoff getropft und die Mischung anschliessend noch 3 Std. geführt. Dann wurde eine Lösung von 215 ml konz. Salzsäure in 2 l Wasser zugegeben und 10 Min. gerührt. Die Schichten wurden getrennt, die wässrige Phase mit 100 ml Schwefelkohlenstoff extrahiert, die vereinigten CS_2 -Phasen mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Destillation des Rückstandes (756 g) bei $95\text{--}120^\circ/1,0$ Torr gab 441 g Rohprodukt *7exo/endo*.

Eine Lösung von 570 g *7exo/endo* und 300 g (3 mol) Triäthylamin in 3 l Aceton wurde 1 Std. zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen, die vereinigten Filtrate eingedampft und das zurückbleibende Öl in 2 l Wasser eingetragen. Dann extrahierte man 2mal mit je 800 ml Äther und trocknete die vereinigten Ätherphasen mit MgSO_4 . Der Äther wurde entfernt und der Rückstand destilliert, $72\text{--}74^\circ/3 \cdot 10^{-2}$ Torr., 332 g (35,7%), bez. auf Bicycloheptadien. Wiederholte Destillation über eine 5 cm *Vigreux*-Kolonne gab ein Isomerenmisch aus dem beim Stehen das *endo*-Isomere (*7endo*) teilweise auskristallisierte.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}$	Ber. C 45,12	H 3,79	Cl 44,41%
(239,54)	Gef. „ 45,31	„ 3,80	„ 44,10%

Zusammensetzung: GC. an SE-30 Kolonne: 36,6% *7exo*, 56,3% *7endo*, 7% unbekanntes Komponente. Präp. Trennung an SE-52/200°: Fraktion 1: *7exo* [IR. (KBr): u.a. 1578, 1208, 1072, 1053, 1032, 805]; Fraktion 2: *7endo* [Smp. $46\text{--}48^\circ$; IR. (KBr): u.a. 1578, 1208, 1065, 1032, 805].

Exo/endo-5-Trichlormethyl-4-oxa-tricyclo[4.3.0.0^{3,7}]nonan, bzw. 5-Trichlormethyl-4-oxabrexan (*8exo/endo*). A) Eine Lösung von 120,0 g (0,5 mol) *7exo/endo* in 600 ml Methanol wurde in Gegenwart von 6 g Platinoxid hydriert. Das Produkt siedet bei $67\text{--}69^\circ/0,15$ Torr., 116,9 g (97,4%), $n_D^{20} = 1,5290$. GC. an SE-30/170°: 41% *8exo*, 55,8% *8endo*, 3,2% unbekanntes Komponente. Präparative Trennung erfolgte an SE-52/200°: *8exo* [IR. (KBr): u.a. 1075, 800]; *8endo* [IR. (KBr): u.a. 1062, 800].

B) Herstellung analog *7exo/endo*. Aus 73,5 g (0,5 mol) Chloral, 47,0 g (0,5 mol) Bicyclo[2.2.1]-hept-1-en, 5 g Aluminiumchlorid in 400 ml Schwefelkohlenstoff. Destillation bei 103–107°/1,5 Torr: 88,1 g (73%) Rohprodukt (*8exo/endo*). Eine Lösung von 67 g *8exo/endo* und 35 g Triäthylamin in 300 ml Aceton wurde 1 Std. gekocht und analog *7exo/endo* aufgearbeitet. Destillation bei 75–76°/0,1 Torr: 61,5 g (92%), $n_D^{20} = 1,5285$. GC. an SE-30/170°: 45,7% *8exo*, 54,4% *8endo*. Die IR.-Spektren und die analytischen Daten stimmen mit denjenigen des Produktes, das durch Hydrierung von *7exo/endo* erhalten wurde, überein.

7,8,8'-Trimethyl-5-trichlormethyl-4-oxatricyclo[4.2.1.0^{3,7}]nonan, bzw. 7,8,8'-Trimethyl-5-trichlormethyl-4-oxabrexan (9). Eine Mischung von 90,6 g (0,666 mol) destilliertem α -Pinen (5) und 98,2 g (0,666 mol) trockenem Chloral wurde bei 25–28° innerhalb 25 Min. zu einer gerührten Suspension von 3,3 g gepulvertem Aluminiumchlorid in 260 ml Schwefelkohlenstoff getropft und anschliessend 3 Std. gerührt. Zur dunkel gefärbten Lösung wurde eine Lösung von 50 ml konz. Salzsäure in 670 ml Wasser zugegeben und 10 Min. gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Schicht 2mal mit je 100 ml CS₂ extrahiert, die vereinigten Extrakte mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, eingedampft und der Rückstand destilliert. Nach einem Vorlauf (12 g) destillierte die Hauptfraktion (76 g, 40,6%) bei 91–106°/8 · 10⁻² Torr. Zusammensetzung (NMR.): Gemisch von *9exo* und *9endo* im Verhältnis 5:3. Weitere Komponenten sind in sehr kleinen Mengen vorhanden. Nach Stehen bei 5° für 4 Tage wurden 15,9 g (8,4%) *9exo* über eine Glasfritte abgeseugt und mit 70 ml Petroläther von – 50° gewaschen. Umkristallisation aus Petroläther, Smp. 66–67°, (10,5 g). – IR. (KBr): u.a. 1110, 1052, 1036, 1006, 808. C₁₂H₁₇Cl₃O (283,63) Ber. C 50,81 H 6,04 Cl 37,50% Gef. C 50,82 H 5,95 Cl 37,32%

2-Trichlormethyl-perhydro-pentuleno[1,6a,6-bc]furan (10). Eine Mischung von 108 g (1 mol) Cyclooctadien und 146 g (1 mol) Chloral wurde bei 25° innerhalb 25 Min. zu einer stark gerührten Suspension von gepulvertem Aluminiumchlorid in 1,6 l Schwefelkohlenstoff getropft, anschliessend noch 3 Std. gerührt und dann mit 1 l Eiswasser und 75 ml konz. Salzsäure versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Schicht 2mal mit je 100 ml CS₂ extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, eingedampft und der dunkel gefärbte Rückstand destilliert, Sdp. 91–125°/8 · 10⁻² Torr (136 g). Da sich während der Destillation HCl entwickelte, wurden die Kühlfallen bei der Destillation mit flüssiger Luft gekühlt, um ein konstantes Vakuum aufrecht zu halten. Nochmalige Destillation über 5-cm-Vigreux-Kolonnen lieferte eine Hauptfraktion (114,3 g), Sdp. 80,5–83°/0,04 Torr. und einen Nachlauf (5,7 g), 83–88,5°/0,04 Torr; Gesamtausbeute 120 g (47%).

GC. (Hauptfraktion) an SE-30/190° zeigte eine 9:1-Mischung aus zwei Komponenten. Die Gesamtmenge wurde deshalb in 150 ml konz. Schwefelsäure gelöst, bei 25° für 10 Min. gerührt, durch Eingiessen in Eis wieder ausgefällt und mit Äther extrahiert. Destillation gab ein GC.-reines Produkt. – IR. (KBr): u.a. 1672, 1193, 1072.

C₁₀H₁₃Cl₃O (255,57) Ber. C 46,99 H 5,13 Cl 41,62% Gef. C 47,3 H 5,32 Cl 41,94%

5-Dichlormethyliden-4-oxa-tricyclo[4.3.0.0^{3,7}]non-8-en, bzw. 5-Dichlormethyliden-4-oxa-brex-8-en (11). Eine Lösung von 23,9 g (0,1 mol) der Isomerenmischung *7exo/endo* (36,6% *7exo*, 56,3% *7endo*, 7% unbekannte Komponente) und 9,5 g KOH in 200 ml Äthanol wurde 8 Std. gekocht. Das Lösungsmittel wurde i. V. entfernt, 100 ml Wasser zum Rückstand gegeben, die wässrige Lösung 3mal mit je 100 ml Äther extrahiert, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Destillation des Produktes über eine Vigreux-Kolonnen: 16,5 g (80,5%), 50–50,5°/0,1 Torr. Eine Probe wurde an einer SE-30 Kolonne/220° abgetrennt, $n_D^{20} = 1,5495$. – IR. (KBr): u.a. 1672, 1578, 1188, 716, 709.

C₉H₈Cl₂O (203,07) Ber. C 53,22 H 3,97 Cl 34,92% Gef. C 53,14 H 4,02 Cl 34,87%

5-Dichlormethyliden-4-oxatricyclo[4.3.0.0^{3,7}]nonan, bzw. 5-Dichlormethyliden-4-oxabrexan (12). Eine Lösung von 24,1 g (0,1 mol) *8exo/endo* und 9,5 g (0,157 mol) KOH in 200 ml Äthanol wurde 24 Std. zum Sieden erhitzt, anschliessend i. V. eingedampft, der Rückstand mit 100 ml Wasser versetzt, die wässrige Lösung 3mal mit je 100 ml Äther extrahiert, die Extrakte über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft: Kristalle von 12, Sdp. 63–67°/0,02 Torr (18,9 g, 91,3%). Umkristallisation aus 10 ml Methanol: 9,5 g, Smp. 47–48°. – IR. (KBr): u.a. 1672, 1193, 1072.

C₉H₁₀Cl₂O (205,1) Ber. C 52,60 H 4,92 Cl 34,59% Gef. C 52,60 H 5,10 Cl 34,57%

Eine Probe der Reaktionsmischung wurde nach 3 Std. wie oben aufgearbeitet; sie enthielt nach NMR. (CDCl₃): 65–70% 12 und 30–35% *8exo*.

7,8,8'-Trimethyl-5-dichlormethyliden-4-oxatricyclo[4.2.1.0^{3,7}]nonan, bzw. 7,8,8'-Trimethyl-5-dichlormethyliden-4-oxabrexan (13). Eine Suspension von 5,6 g (0,02 mol) **9** *exo* und 1,6 g (0,0285 mol) KOH in 15 ml Methylcellosolve wurde 1 Std. gekocht, die Lösung auf Eis gegossen und die Kristalle abgesaugt: 4,3 g (87,7%), Smp. 85–87° (aus CH₂Cl₂). – IR (KBr): u.a. 1667, 1220, 1030, 1020, 928, 920.

C₁₈H₁₆Cl₂O (247,16) Ber. C 58,31 H 6,52 Cl 28,69% Gef. C 58,3 H 6,6 Cl 28,9%

2-Dichlormethyliden-perhydro-pentaleno[1,6a,6-bc]furan (14). Eine Lösung von 25,5 g (0,1 mol) **10** und 9,5 g (0,157 g-at) KOH in 200 ml Äthanol wurde 40 Std. gekocht, eingedampft, der Rückstand mit 100 ml Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und destilliert. Destillation bei 72–75°/6 · 10⁻² Torr gab 19,5 g (89%), n_D²⁰ = 1,5395. – IR (KBr): u.a. 1659, 1220. Das Destillat enthielt 3,7% von 2 anderen Komponenten, die gas-chromatographisch an SE-52/230° abgetrennt wurden.

C₁₀H₁₂Cl₂O (219,11) Ber. C 54,81 H 5,52 Cl 32,36% Gef. C 54,68 H 5,54 Cl 32,45%

Exo-5-Trichlormethyl-4-oxatricyclo[4.2.1.0^{3,7}]nonan, bzw. 5-Trichlor-methyl-4-oxabrendan (15). Ein Gemisch von **8** *exo* (7 g, 0,029 mol) wurde bei 25° zu 45 ml konz. Schwefelsäure gegeben, die Lösung 2 Std. gerührt, dann auf Eis gegossen, die Kristalle abfiltriert, mit 50 ml Wasser angerührt und nochmals abfiltriert: 5,4 g (77,2%), Smp. 52–55°. Nach GC. enthielt das Produkt noch etwa 10% Ausgangsmaterial. Sublimation bei 60°/1 Torr und Umkristallisation aus Methanol gab weisse Kristalle, Smp. 56–58°. – IR (KBr): u.a. 1085, 810.

C₉H₁₁Cl₃O (241,55) Ber. C 44,75 H 4,59 Cl 44,04% Gef. C 44,59 H 4,46 Cl 44,08%

5-Dichlormethyliden-4-oxatricyclo[4.2.1.0^{3,7}]nonan, bzw. 5-Dichlormethyliden-4-oxabrendan (16). Eine Lösung von 14,4 g (0,06 mol) **15** und 4,8 g (0,094 g-at) KOH in 45 ml Methylcellosolve wurden 24 Std. gekocht, dann auf 250 ml Eiswasser gegossen und das Öl 3mal mit je 120 ml Äther extrahiert. Aufarbeitung und Destillation ergab bei 66°/0,1 Torr 11,5 g (93,6%), n_D²⁵ = 1,5392. – IR (KBr): u.a. 1688, 1208, 1100, 1015, 824.

C₉H₁₀Cl₂O (205,08) Ber. C 52,71 H 4,92 Cl 34,58% Gef. C 52,62 H 4,87 Cl 34,55%

5-Dichlormethyl-5-hydroxy-4-oxatricyclo[4.2.1.0^{3,7}]nonan, bzw. 5-Dichlormethyl-5-hydroxy-4-oxabrendan (17). In 80 ml konz. Schwefelsäure von 5° wurden 8 g (0,0386 mol) **12** gelöst, 15 Min. stehen gelassen, dann die Lösung auf 200 g Eis gegossen und nach 1 Std. filtriert: grünliche Kristalle; mit Wasser gewaschen und über P₂O₅ getrocknet: 5,2 g (60%), Smp. 125–126° (aus Cyclohexan mit Tierkohle). – IR (KBr): u.a. 3390, 1112, 1064, 1008.

C₉H₁₂Cl₂O₂ (223,10) Ber. C 48,45 H 5,42 Cl 31,78% Gef. C 48,42 H 5,34 Cl 31,91%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. I. Klimova, N. D. Antonova & Yu. A. Arbusov, J. org. Chemistry USSR (Engl. Transl.) 5, 1315 (1969) u. frühere dort zitierte Literatur.
- [2] L. M. Jackman & S. Sternhell, Applications of NMR-Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, Oxford 1969, S. 84, 230 u. 289, sowie die dort angegebene Literatur.
- [3] H. Krieger, K. Manninen & J. Paasivirta, Suomen Kemistilehti B39, 8 (1966).
- [4] E. Pretsch, H. Immer, C. Pascual, K. Schaffner & W. Simon, Helv. 50, 105 (1967).
- [5] E. Lippmaa, T. Pehk, J. Paasivirta, N. Belikova & A. Platé Org. magna. Res. 2, 581 (1970).
- [6] H. Frits & H. P. Sauter, J. mag. Res. (im Druck); J. B. Grutzner, Chem. Commun. 1974, 64.
- [7] J. T. Clerc, E. Pretsch & S. Sternhell, ¹³C-Kernresonanzspektroskopie, Akad. Verlagsges. Frankfurt/M 1973.
- [8] S. H. Grover, J. P. Guthrie, J. B. Stothers & C. T. Tan, J. mag. Res. 10, 227 (1973).
- [9] A. Nickon, H. Kwasnik, T. Swartz, R. O. Williams & J. B. Di Giorgio, J. Am. chem. Soc. 87, 1613, 1615 (1965).
- [10] Zusammenfassung in: R. E. Leone, J. C. Barborak & P. v. R. Schleyer in Carbonium Ions, Vol. IV, 1837 (Ed. by G. Olah and P. v. R. Schleyer) Wiley 1973.
- [11] D. V. Banihorpe, Chem. Rev. 70, 295 (1970).
- [12] P. Wilder & C. Van Atta Drinnan, J. org. Chemistry 39, 414 (1974) und weitere Literatur ist da zitiert.
- [13] D. Jaques & J. A. Leisten, J. chem. Soc. 1961, 4963.
- [14] A. Factor & T. G. Traylor, J. org. Chemistry 33, 2607 (1968).