

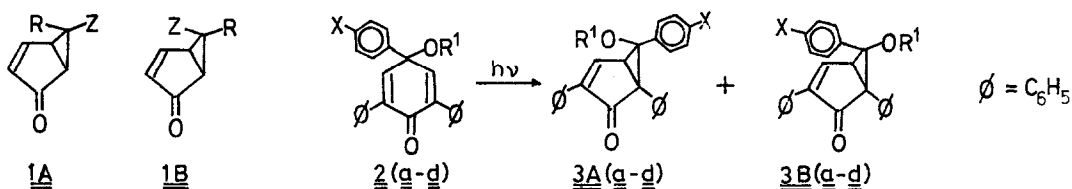
STRUKTURERMITTLUNG STEREOISOMERER ARYLIERTER BICYCLO[3.1.0]HEXENONE

W. J. Seifert¹⁾, H. Perst* und W. Dannenberg²⁾

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, D 355 Marburg/Lahn

(Received in Germany 11 October 1973; received in UK for publication 30 October 1973)

Bei stereoisomeren Bicyclo [3.1.0] hexenonen 1A und 1B ist die Zuordnung von exo- und endo-ständigen Alkylgruppen R meist mit Hilfe der NMR-Daten zu treffen.³⁾ Die dabei zugrundegelegte Regel "endo-ständige Substituenten R (1A) absorbieren infolge Abschirmung durch die Enon-Gruppierung bei höherem Feld als entsprechende exo-Substituenten (1B)" ist bisher in einem Fall auch durch Röntgenstruktur-Analyse bestätigt worden.⁴⁾



Die Übertragung dieser Zuordnungsregel auf die von uns photochemisch⁵⁾ aus 2.4.6-Triaryl-p-quinol-Derivaten 2 dargestellten Bicyclohexenone 3A und 3B^{1,2,6)} ist problematisch, da hier die Phenylkern-Einflüsse auf die chemische Verschiebung von R¹ nur schwierig abzuschätzen sind.^{6b)} Tatsächlich konnten wir jetzt auf Grund von Röntgenstruktur-Analysen sicher nachweisen, daß in dieser Reihe Substituenten R¹ in endo-Stellung (3A) im NMR bei tieferem Feld absorbieren als bei exo-Anordnung (3B), vgl. Tabelle 1. Für die nun als 3Aa, 3Ba und 3Ac bezeichneten Verbindungen hatten wir früher^{6a)} unter gewissem Vorbehalt gerade die jeweils entgegengesetzte Stereochemie angenommen, was hiermit zu korrigieren ist.⁷⁾ Die Röntgenstruktur-Analysen wurden für die beiden 6-p-Bromphenyl-Derivate, den Methyläther 3Ab (Abb.1) und das Acetat 3Ad (Abb.2), sowie für den (bromfreien) Methyläther 3Aa⁸⁾ ausgeführt.

Tabelle 1^{a)}

Verbindung	R ¹	X	<u>3A</u>				<u>3B</u>			
			Ausb. b)	Fp	NMR ^{c)}		Ausb. b)	Fp	NMR ^{c)}	
			[%]	[°C]	δ_{CH_3}	$\delta_{\text{H}_A}^{\text{d)}$	[%]	[°C]	δ_{CH_3}	$\delta_{\text{H}_A}^{\text{d)}$
<u>a</u>	CH ₃	H	32	205-6	3.02 (3.22) ^{e)}	3.60	5.6	157-8	2.85 (2.69) ^{e)}	3.45
<u>b</u>	CH ₃	Br	28	229-32	3.07	3.60	0.8	138-41	2.81	3.39
<u>c</u>	CH ₃ CO	H	17	176-8	1.90 (1.56) ^{e)}	3.98	2.3	180	1.62 (1.52) ^{e)}	3.57
<u>d</u>	CH ₃ CO	Br	9	193-6	1.90	3.98	2	182-5	1.62	3.59

a) Alle neuen Verbindungen gaben befriedigende Elementaranalysen; b) Ausbeuten an isolierter Substanz⁵⁾; c) NMR in CDCl₃, δ in ppm, TMS (int.) = 0; d) Dublett, J = 3.5 Hz; e) Werte in () δ_{CH_3} nach Hydrierung der C=C-Bindung von 3A bzw. 3B.

Für diese Verbindungen wird damit die endo-Position der Methoxy- bzw. Acetoxygruppierung bewiesen. Einzelheiten zur Strukturbestimmung von 3Ab und 3Ad vgl. Tabelle 2^{9,10,11)}, über die vollständigen Strukturen berichten wir an anderer Stelle. Erste Ergebnisse der Röntgenstruktur-Analyse des exo-Acetats 3Bd zeigen auch dort die Richtigkeit der Isomeren-Zuordnung.^{1b)} In jedem Falle gehören die aus 2 in größerer Menge anfallenden Isomeren¹²⁾ der endo-Reihe 3A an.¹³⁾ Dies ist z.T. auf rasche photochemische Folgereaktionen von 3B zurückzuführen.²⁾

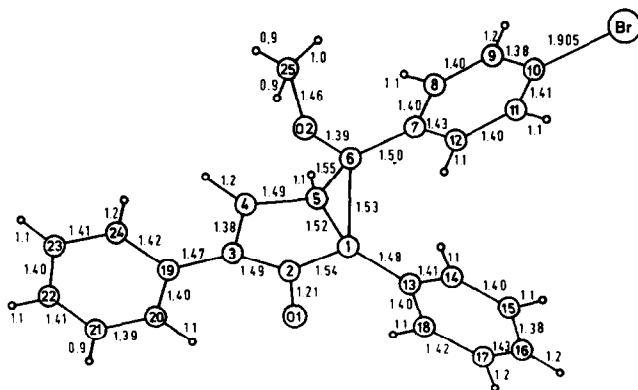


Abb. 1

Bindungslängen für 3Ab

(R-Wert 0.058)

Standardabweichungen

C-O-Bindungen ± 0.01 ÅC-C-Bindungen ± 0.02 ÅC-H-Bindungen ± 0.1 Å

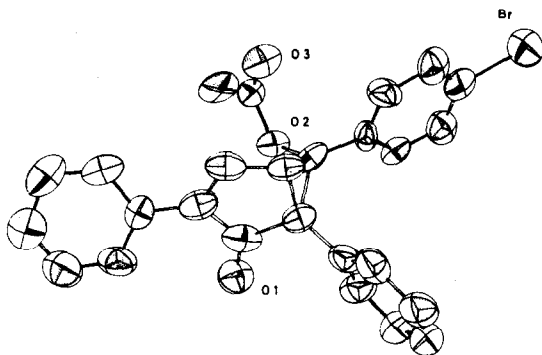


Abb.2
 Kristallstruktur von 3Ad
 50%-Ellipsoide der therm.
 Vibration
 (H-Atome sind weggelassen)

Bisheriger R-Wert 0.102

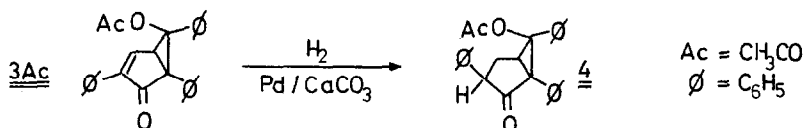
Ubrigens führt die oft erfolgreiche Stereoisomeren-Zuordnung durch Hydrierung der Bicyclohexenone zu Bicyclohexanon^{3c)} bei 3A und 3B nicht zu eindeutigen Ergebnissen: Nur der endo-Methyläther 3Aa zeigt die mit Aufhebung der Doppelbindung erwartete Tieffeldverschiebung^{3c)} für die endo-CH₃-Gruppe im NMR^{6b)}, während im endo-Acetat 3Ac nach Hydrierung das CH₃-Signal stark diamagnetisch verschoben ist, Tabelle 1. Dem Hydrierungsprodukt von 3Ac muß daher die Struk-

Tabelle 2

	<u>3Ab</u>	<u>3Ad</u>
Kristallsymmetrie	triklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr.2)	P2 ₁ /c (Nr.14)
Kristallkonstanten		
a	15.344 ± 0.003 Å	6.275 ± 0.002 Å
b	14.804 ± 0.003 Å	8.885 ± 0.003 Å
c	9.993 ± 0.002 Å	38.306 ± 0.007 Å
α	98.66°	(90°)
β	90.30°	93.07°
γ	116.69°	(90°)
V	1998.2 Å ³	2132.6 Å ³
F ₀₀₀	880	936
Z	4	4
Dichte [g·cm ⁻³] gemessen	1.44	1.40
berechnet	1.43	1.43
Reflexe, vermessen ^{a)}	3736	1890
Reflexe meßbarer Intensität ^{a)}	3079	1469
lin. Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	2.2	2.1

a) Intensitätsdaten wurden vermessen mit dem automat. Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf Nonius Delft CAD 4 mit monochromatischer Mo_{Kα}-Strahlung (Meßbereiche: 3Ab 2θ < 40°, 2θ/ω-scan; 3Ad 2θ < 42°, ω-scan).

tur 4 zukommen, in der die Acetatgruppe durch einen Phenylkern abgeschirmt ist.^{2, 6b)} Schwer interpretierbar bleiben die Hochfeldverschiebungen der exo-CH₃-Gruppen in den Bicyclohexanonen aus 3Ba und 3Bc, Tabelle 1. Über die Stereochemie der Hydrierungsprodukte^{1b, 2)} berichten wir gesondert.



Literatur und Anmerkungen

1. a) W.J.Seifert, Teil der Diplomarbeit, Univ. Marburg, 1971; b) W.J.Seifert, Dissertation, Univ. Marburg, 1974 (in Vorbereitung).
2. W.Dannenber, Teil der Diplomarbeit, Univ. Marburg, 1973.
3. a) B.Miller und H.Margulies, J.Amer.Chem.Soc. 84, 4527 (1962); b) A.Rieker und N.Zeller, Z.Naturforsch. 23b, 463 (1968); c) M.A.Morris und A.J.Waring, J.Chem.Soc. [London] C, 1971, 3269, dort weitere Literaturangaben.
4. D.I.Schuster, K.V.Prabhu, S.Adcock, J.van der Veen und H.Fujiwara, J.Amer.Chem.Soc. 93, 1557 (1971).
5. Bedingungen: 90 Min. UV-Belichtung mit Quecksilber-Hochdruckbrennern Hanau TQ 81 bzw. TQ 150 durch Pyrex-Glas; 10⁻² M Lösungen von 2 in Benzol.
6. a) H.Perst, Tetrahedron Letters 1970, 4189; b) H.Perst, Habilitationsschrift, Univ. Marburg, 1972.
7. Die Korrektur wurde auch durch NMR-Daten von Modellsubstanzen nahegelegt.^{6b)}
8. T.Debaerdemaker, U.Müller und W.J.Seifert, Veröffentlichung in Vorbereitung.
9. Rechnungen wurden ausgeführt an den Rechnern Telefunken TR4 der Zentralen Rechenanlage, Univ. Marburg¹⁰⁾, und IBM 370/145 des Fachbereichs Geowissenschaften, Univ. Marburg.¹¹⁾
10. LP-Korrektur: U.Müller, Programm zur Auswertung der Meßdaten aus dem Nonius-Vierkreisdiffraktometer CAD 4, Fachbereich Chemie, Univ. Marburg, 1971.
11. Alle weiteren Programme entstammen dem X-Ray 70 System des Max-Planck-Instituts für Eiweiß- und Lederforschung, München, modifiziert für den Rechner IBM 370/145 des Fachbereichs Geowissenschaften d. Univ. Marburg.
12. Nicht nur nach Isolierung (Tab.1), sondern auch im rohen Belichtungsgemisch überwiegen stets die endo-Isomeren, 3A, bei weitem.
13. Im allgemeinen werden aus 2.5-Cyclohexadienonen photochemisch bevorzugt Bicyclohexenone mit dem sperrigeren Rest in endo-Stellung gebildet¹⁴⁾, was bei 3Aa und 3Ba zu falscher Zuordnung führen kann, vgl. auch ⁴⁾.
14. T.R.Rodgers und H.Hart, Tetrahedron Letters 1969, 4845.