

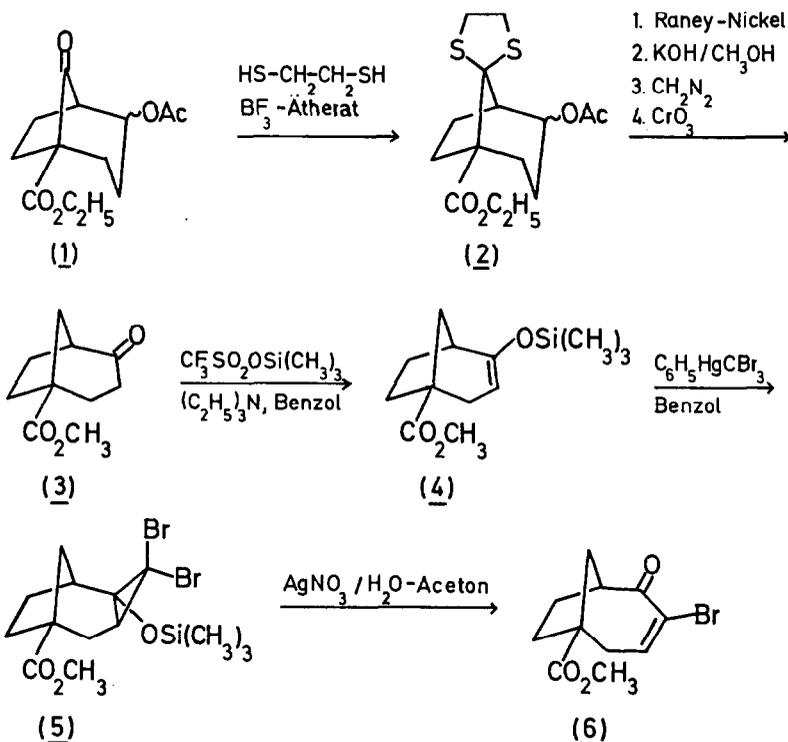
SYNTHESE UND RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON 1-METHOXYCARBONYL-4-BROM-BICYCLO[4.2.1]NON-3-EN-5-ON¹⁾

W. Kraus*, H. Patzelt und G. Sawitzki

Institut für Chemie der Universität Hohenheim, Lehrstuhl für Organische Chemie, 7000 Stuttgart 70, Germany

(Received in Germany 15 November 1977; received in UK for publication 8 December 1977)

Die Konformationen von Bicyclo[4.2.1]non-2-en-4-on²⁾ und Bicyclo[4.2.1]non-3-en-2-on³⁾ sind bisher nicht mit Sicherheit bestimmt worden. Aus der Lösungsmittelabhängigkeit der NMR-Spektren schlossen Van Catledge und Mitarbeiter⁴⁾ auf eine Wannenkonformation des Bicyclo[2.2.1]non-3-en-2-ons. Aus Modellbetrachtungen und weiteren NMR-Daten läßt sich dagegen ableiten, daß für beide Ketone die Sesselkonformation, oder aber eine planare Anordnung der C-Atome 2-5 stabiler sein sollte^{5,6)}. Zur Klärung dieser Frage synthetisierten wir die Titelverbindung und führten eine Röntgenstrukturanalyse durch.

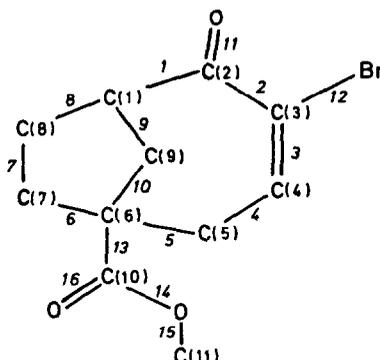


1-Äthoxycarbonyl-4-acetoxy-bicyclo[3.2.1]octan-8-on⁷⁾ (**1**) wurde mit Äthylendithiol zum Thioketal (**2**) umgesetzt. Dessen Reaktion mit Raney-Nickel in Äthanol, sowie nachfolgende Behandlung mit methanolischer Kalilauge, Veresterung mit Diazomethan und anschließende Oxidation lieferte den Ketoester (**3**), Schmp. 37-39°C, Sdp._{0.005} 80°; IR(CS_2) 1725, 1740 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$

(CDCl_3) $\tau = 6.28$ (s, 3H), 7.0-8.3 (m, 11 H); $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (182.2) Ber. C 65.92, H 7.74, Gef. C 65.94, H 7.79. Hieraus erhielten wir mit Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester⁸⁾ den Enolsilyläther (4), der mit Tribrommethylphenylquecksilber in Benzol^{9,10)} das tricyclische Addukt (5) ergab. Die Behandlung von (5) mit Silbernitrat in wässrigem Aceton lieferte 1-Methoxycarbonyl-4-brom-bicyclo[4.2.1]non-3-en-5-on (6), Schmp. 46° (nach Reinigung durch präparative Dickschicht-Chromatographie an Kieselgel und Umkristallisieren aus Petroläther/Äther); IR (CS_2) 1688, 1745, 1608, 3010 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\tau = 2.8$ (t, $J=5\text{Hz}$, 1H, H^3), 6.25 (s, 3H, CH_3), 6.24 - 6.8 (m, 1H, H^6), 7.13 (d, $J=5\text{Hz}$, 2H, H^2), 7.27 - 8.34 (m, 6H, H^7 , H^8 , H^9); $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3$ Br (273.1); Ber. C 48.37, H 4.79, Br 29.26, Gef. C 48.47, H 4.87, Br 29.32.

(6) kristallisiert aus Petroläther/Äther monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}-\text{C}_{2n}^5$ mit $a = 701.7(3)$, $b = 1730.9(4)$, $c = 881.1(2)$ pm, $\beta = 94.60(2)^\circ$ und $Z = 4$ Molekeln in der Elementarzelle. Zur Strukturbestimmung verwendeten wir einen prismatischen Kristall mit den Abmessungen $0.10 \times 0.13 \times 0.30 \text{ mm}^3$ (röntgenographische Dichte $d = 1.66 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, Absorptionskoeffizient $\mu = 40.5 \text{ cm}^{-1}$). Die Intensitäten von insgesamt 3526 unabhängigen Reflexen wurden auf einem SYNTAX- P2_1 -Vierkreisdiffraktometer gemessen (MoK_α , ω -scan, $2\theta \leq 60^\circ$, $T \approx -140^\circ\text{C}$). Die Struktur konnte mit Patterson- und Fourier-Synthesen gelöst und für 2297 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ zu $R = 0.085$ (isotrop) bzw. $R = 0.057$ (anisotrop) verfeinert werden. Alle H-Atome ließen sich in einer ΔF -Synthese lokalisieren und wurden mit mittlerem isotropen B in die letzten Zyklen der Verfeinerung mit einbezogen. Auf eine Absorptionskorrektur haben wir verzichtet.

Die Rechnungen wurden auf der Rechenanlage 66/60 (Honeywell Bull) der Max-Planck-Institute Stuttgart mit den Programmen ORFLS, ORFFE¹²⁾, Fourier-Synthese¹³⁾ durchgeführt¹⁴⁾. Die Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel sind in der Tabelle zusammengestellt. Das Kristallgitter enthält isolierte Molekeln. Die kürzesten intermolekularen Kontakte H-Br, H-O und H-H liegen mit 310, 270 und 240 pm im Bereich Van der Waals'scher Abstände. Die Molekel enthält einen verdrillten Fünfring mit dem kleinsten Torsionswinkel C(9)/C(6)/C(7)/C(8) von -6.9° . Der Bereich C(1) bis C(5), O(1), Br ist annähernd eben, C(6) weicht nur geringfügig von der Ebene ab. Die Planarität bedingt starke Deformationen der Bindungswinkel. Die Winkel an der Doppelbindung sind auf 130.7 bzw. 133.3° aufgeweitet. Das Atom C(5) entspricht in Bindungslängen (148.7 und 153.4 pm) und -Winkel (118.6°) etwa dem sp^2 -hybridisierten Atom C(2). Die leichte Verkürzung der Bindungen zum C(9) (152.9 und 153.6 pm) bewirkt eine Annäherung der Atome C(1) und C(6) und damit eine Verminderung der Ringspannung.



Bindungslängen [pm] (Standardabweichungen)

1	151.0(9)	7	155.0(8)	12	191.0(6)
2	149.6(6)	8	155.4(8)	13	151.1(6)
3	133.9(7)	9	152.9(7)	14	133.1(6)
4	148.7(6)	10	153.6(7)	15	145.5(7)
5	153.4(6)	11	121.7(6)	16	121.3(6)
6	155.4(7)				

Bindungswinkel [°] $\sigma \approx 0.4^\circ$

1/ 2	121.7	3/12	115.9	7/ 8	104.8
1/ 8	110.3	4/ 5	118.6	8/ 9	103.0
1/ 9	117.0	5/ 6	110.5	9/10	105.1
1/11	119.1	5/10	111.3	10/13	113.9
2/ 3	130.7	5/13	103.7	13/14	112.0
2/11	119.2	6/ 7	106.6	13/16	125.0
2/12	113.4	6/10	105.5	14/15	117.0
3/ 4	133.3	6/13	112.1	14/16	123.0

Torsionswinkel [°] $\sigma \approx 0.5 - 1.0^\circ$

1/ 2/12	-177.6	6/ 7/ 8	-16.9	7/ 8/ 1	-91.3
1/ 2/ 3	3.7	7/ 8/ 9	34.3	8/ 1/ 2	80.1
11/ 2/ 3	-177.0	8/ 9/10	-39.1	8/ 1/ 11	-99.2
2/ 3/ 4	-0.2	9/ 10/ 6	28.6	10/ 9/ 1	82.1
12/ 3/ 4	-178.8	10/ 6/ 7	-6.9	9/ 1/ 2	-37.1
3/ 4/ 5	-11.7	5/ 10/ 9	-91.2	9/ 1/ 11	143.7
11/ 2/12	1.6	5/ 6/ 7	113.5	4/ 5/ 10	53.4
				4/ 5/ 6	-63.4

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur:

- 1) H. Patzelt, Teil der geplanten Dissertation.
- 2) G. Klein und W. Kraus, Tetrahedron im Druck.
- 3) H. Sadlo und W. Kraus, Tetrahedron im Druck.
- 4) D. W. Boerth und F. A. Van Catledge, J. Org. Chem. 40, 3319 (1975).
- 5) G. Klein, Dissertation, Universität Tübingen 1975.
- 6) H. Sadlo, Dissertation, Universität Tübingen 1976.
- 7) G. L. Buchanan und G. W. Mc Lay, Tetrahedron 22, 1521 (1966).
- 8) G. Simchen und W. Kober, Synthesis 1976, 259.
- 9) D. Seyferth und R. L. Lambert, J. Organomet. Chem. 16, 24 (1969);
M. Fedorynski und M. Makosza, J. Organomet. Chem. 51, 89 (1973).
- 10) Das von Conia und Mitarb.¹¹⁾ angewandte Verfahren ließ sich auf den
Silyläther (4) nicht übertragen.
- 11) P. Amice, L. Blanco und J. M. Conia, Synthesis 1976, 196.
- 12) W. R. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, ORFLS ORNL - TM - 305,
W. R. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, ORFFE ORNL - TM - 306, Oak
Ridge National Laboratory, Oak Ridge Tennessee (1971),
- 13) B. Neukäter (Münster), Fourier-Synthese, unveröffentlicht.
- 14) Herrn Prof. Dr. H. G. v. Schnering danken wir für die Erlaubnis zur
Benutzung der Rechenanlage.
- 15) Noch stärkere Winkeldeformationen (138.7° an der Doppelbindung) wurden
im 2,2,2,2-Tetramethyl-7,8; 9,10-Dibenzobicyclo[4.2.2]deca-3,7,9-trien
gefunden¹⁶⁾.
- 16) O. Ermer, Angew. Chem. 89, 665 (1977).