

¹³C-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UND STEREOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN—XIV¹ SESSL- UND BOOTKONFORMATIONEN BEI BICYCLO[3.3.1]NONANVERBINDUNGEN

HANS-JÖRG SCHNEIDER* und WALTHER ANSORGE

Fachrichtung Organische Chemie der Universität des Saarlandes, D 6600 Saarbrücken 11, Deutschland

(Received in Germany 30 March 1976; Received in the UK for publication 17 August 1976)

Zusammenfassung—Die Synthesen und ¹³C-NMR-spektroskopischen Eigenschaften von Bicyclo[3.3.1]nonanen mit Substituenten in 1-(X = F, Cl, Br, J, OR), 3-exo-(X = Cl, Br, OR) und 3-endo-(X = COOR, CH₃, OR)-Stellung werden beschrieben. Die Verschiebungen der funktionellen C_α-Atome unter Einschluss der 1-Jodverbindung zeigen die bekannte Abhängigkeit vom Elektronenzug des Heterosubstituenten, jedoch werden bei den tertiären Derivaten nicht Abschwächungen des Substituenteneffektes, sondern in Vergleich zu sekundären Vergleichsverbindungen Zunahmen um bis zu 25 ppm beobachtet. Die Verschiebungen aller β-C-Atome lassen sich quantitativ mit dem quadratischen Feldeffekt nach Buckingham erklären; doch macht sich hier und mehr noch bei den γ-C-Atomen für die 1- und 3-exo-Verbindungen die Änderung des linearen Feldeffektes durch Abflachung der Sesselhälften bemerkbar. Die bei antiperiplanaren X-C_α-C_β-C_γ-Anordnungen eintretende Entschirmung des γ-C-Atoms beschränkt sich nicht auf brückenkopfsubstituierte Verbindungen und kann mit linearen Feldeffekten approximiert werden. Der bei den 3-exo-Verbindungen beobachtbare transannuläre Effekt von C_α-X-Substituenten auf die C-7-Verschiebung zeigt die geringe Grösse reiner "through space"-Weitbereichseffekte auf ¹³C-Verschiebungen. Für alle ausser den 3-endo-substituierten Verbindungen indizieren die ¹³C-Verschiebungen ebenso wie ¹³C-¹⁹F-Kopplungen eine abgeflachte Doppelsesselform CC. Die für 3-endo-Verbindungen gefundenen Parameter zeigen das Überwiegen von Boot-Sessel-Formen, jedoch kann erst auf Grund lanthanideninduzierter Verschiebungen auf die Dominanz der Konformation mit dem Substituenten im Boot-Teil geschlossen werden. Obwohl die BC-Form als unsubstituiertes Gerüst nicht messbar ist, können dessen Verschiebungen durch Subtraktion geeigneter Substituenteneffekte erhalten werden. Tieftemperaturexperimente zeigen die Abwesenheit von höheren CC-Anteilen; jedoch indiziert der Vergleich von Temperaturgradienten der ¹³C-Verschiebungen bei der Methoxyverbindung die Beimengung einer hier etwas stabileren Sesselform mit axialen Substituenten.

Abstract—Syntheses and ¹³C-NMR spectra of bicyclo[3.3.1]nonanes bearing substituents at C-1 (X = F, Cl, Br, J, OR) and C-3 (X = exo Cl, Br, OR; X = endo COOR, CH₃, OR) are described. The functional C_α shifts are found to show the known dependence on the electron withdrawing effect of heterosubstituents, including the 1-jodo compound; there is, however, no weakening attenuation effect with tertiary compounds, as often implied, but rather substituent effects which are up to 25 ppm higher than observed with the corresponding secondary derivatives. The β carbon shieldings of all compounds can be represented as a function of the square electric field effect; the flattening of the cyclohexane rings in the 1- and 3-exo-compounds however are resulting in a change of the linear electric field effects at C_β and even more at C_γ. The deshielding of γ carbons in antiperiplanar X-C_α-C_β-C_γ conformations is not restricted to structures bearing X on a bridgehead; it can be rationalized on the basis of through space bond polarization by the C_α-X dipoles (linear field effects). The very small upfield shifts generated by 3-exo-heterosubstituents at the C-7 position put an upper limit for pure through space long range shielding effects in ¹³C-NMR spectroscopy.

With the exception of the 3-endo compounds the ¹³C shifts (as well as ¹³C-¹⁹F couplings) of all compounds indicate a flattened double chair conformation CC. The parameters found for the endo-3-derivatives establish the predominance of boat chair forms. Lanthanide induced shifts show the 3-endo substituent to rest at the boat part of the molecule. Although the shifts of the basic BC form for the unsubstituted hydrocarbon cannot be measured directly, they can be obtained by subtraction of corresponding substituent effects. Low temperature measurements establish the absence of higher populations of CC forms; the comparison of shift temperature gradients however indicates the partition of some CC conformer in the case of the endo-3-methoxy compound.

Bicyclo[3.3.1]nonane sind besonders geeignete Modelle zur Untersuchung von ¹³C-NMR-Verschiebungseffekten wie von Konformationsänderungen an cyclohexanähnlichen Gerüsten. In der vorliegenden Arbeit wird über Synthese und ¹³C-Verschiebungen von 1- und 3-exo-substituierten funktionellen Derivaten berichtet, die Aufschluss über "through bond" und "through space"-Verschiebungseffekte geben; die letzteren waren von besonderem Interesse im Vergleich zu transannularen Wechselwirkungen bei Cyclooctanen,² zu denen Bicyclo[3.3.1]nonane verbrückte Analoga darstellen.

Einige 3-endo-substituierte Derivate wurden vor allem im Blick auf die seltene Möglichkeit untersucht, sowohl Sessel- wie auch Boot-Konformationen des Cyclohexans zu messen.

Für Bicyclo[3.3.1]nonan sowie sterisch nicht gehinderte Derivate wurde durch verschiedene Methoden,³ neuerdings auch ¹³C-spektroskopisch,⁴ gezeigt, dass die Doppelsesselkonformation CC dominiert. Dagegen sollen Substituenten in der 3-endo-Stellung zu einem Überwiegen von Boot-Sessel-Konformationen BC oder CB^{5,6} führen. Tieftemperatur-spektroskopisch sollte sich bei

weniger raumerfüllenden Substituenten wie z.B. der Methoxygruppe die Beteiligung einer *CC*-Form zu erkennen geben (Schema 1).

Synthesen

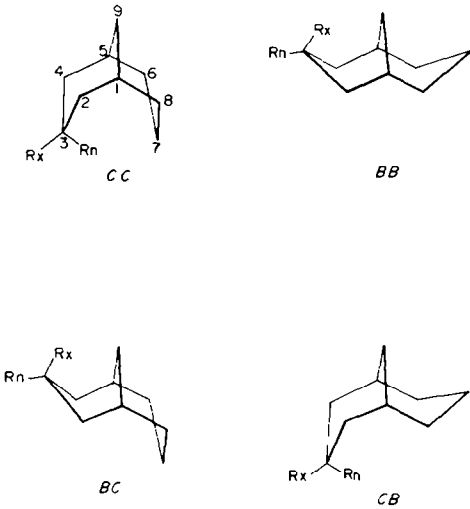
Aus dem Grundkohlenwasserstoff 2, welcher am besten aus Bicyclo[3.3.1]nonen-2' (1) gewonnen wird,^{4a} können analog zu entsprechenden Substitutionsreaktionen am Adamantan^{8,9,10} die brückenkopfsubstituierten Verbindungen 3 bis 7 regio-spezifisch in guten Ausbeuten dargestellt werden (Schema 2).

Durch Verstärkung der thermodynamischen Reaktions-

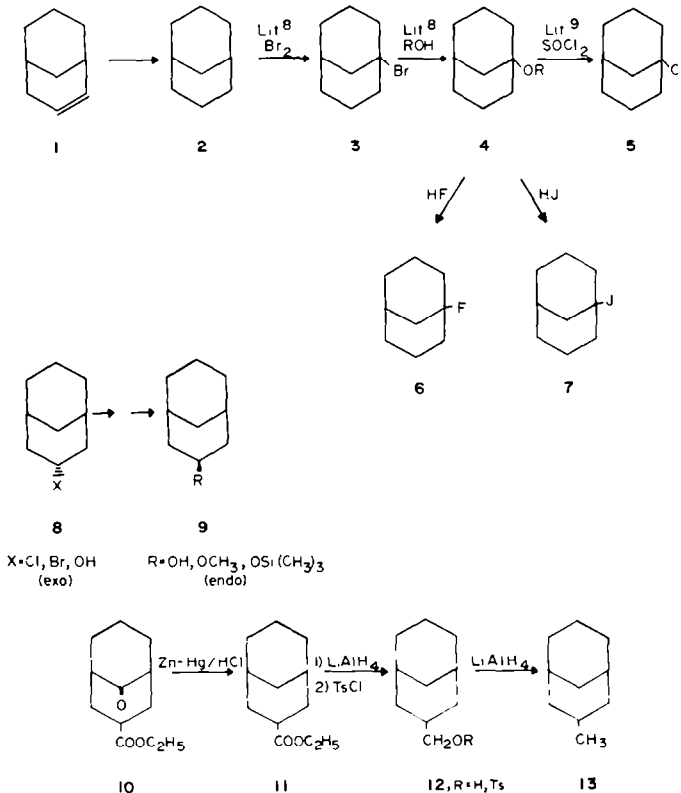
kontrolle kann die Addition von Chlor- und Bromwasserstoff an das Olefin 1 so gelenkt werden, dass regio- und stereoselektiv die *exo*-3-Halogenide 8, X = Cl, Br entstehen; dagegen ergibt die Fluorwasserstoffaddition entweder keinen Umsatz oder nicht identifizierte Produkte (evtl. Aromatisierung). Bei der Addition von Trifluoressigsäure an 1 bildet sich immer zu 35% auch das 2-*exo*-Trifluoracetoxybicyclo[3.3.1]nonan, so dass der 3-*exo*-Alkohol 8 (X = OH) ebenso wie der 3-*endo*-Alkohol 9 nach Lit.-Vorschriften¹¹ dargestellt bzw. säulenchromatographisch getrennt wurde. Im *endo*-3-Carbonsäureester 10^{12a} lässt sich die 9-Oxo-gruppe nach Clemmensen unter geeigneten Bedingungen selektiv reduzieren, wodurch die *endo*-3-Carbonsäureester 11 ohne den in der Literatur^{12b} beschriebenen Umweg über fünf zusätzliche Stufen zugänglich werden. Auf dem in Schema 2 angegebenen Weg kann dann die *endo*-3-Methylverbindung 13¹³ in guten Ausbeuten und hoher Reinheit gewonnen werden.

Substituenteneffekte auf ¹³C-Verschiebungen

Wie schon aus zahlreichen Untersuchungen bekannt ist,¹⁴ hängt die Abschirmung von funktionellen Kohlenstoffatomen in erster Näherung von der Elektronendichte und damit vom "through bond"-Elektronenzug des Substituenten ab. Erwartungsgemäss besteht zwischen der Substituentenelektronenegativität X_{AP} (Werte nach Allred-Pauling¹⁵) und den beobachteten ¹³C_s-Verschiebungen eine annähernd lineare Beziehung (Abb. 1). Bemerkenswerterweise findet man aber nicht, wie früher angenommen¹⁶ eine Abschwächung des Substituenteneffekts in den tertiären Verbindungen, sondern—mehr noch als in Adamantanen¹⁷—eine Erhöhung um bis zu 25 ppm (vgl. 7 mit äquatorialem



Schema 1.



Schema 2.

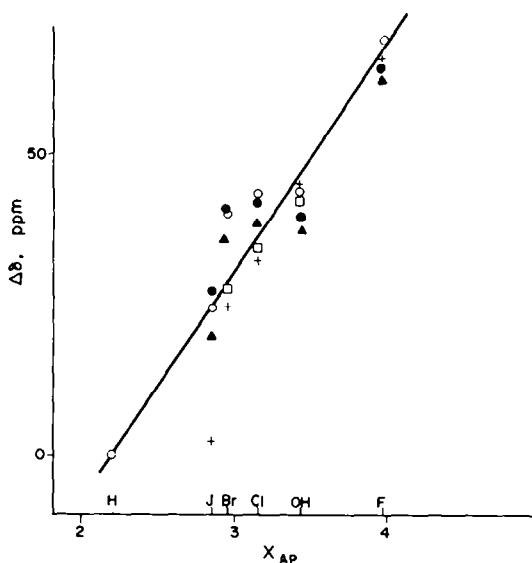


Abb. 1. ¹³C_α-Verschiebungen als Funktion von Substituentenelektronegativitäten. ●●, 1-Bicyclo[3.3.1]nonane; □□, 3-Bicyclo[3.3.1]nonane; ▲▲, 1-Adamantane; ○○, 1-Methylcyclohexane(-e); ++, Cyclohexane(-e).

Jodcyclohexan¹⁸). Damit ordnen sich auch die C_α-Verschiebungen in Alkyljodiden ohne Berücksichtigung eines speziellen Schweratomeffektes in die Elektronegativitätsreihenfolge ein. Die C-1 Verschiebungen in 3 bis 7 gleichen mehr den C_α-Abschirmungen in tertiären 1-Methylcyclohexylverbindungen mit äquatorialen Heterosubstituenten¹⁹ als den analogen Werten in 1-Adamantylderivaten.¹⁷ Die Ursache hierfür kann in dem erhöhten s-Anteil in Adamantan - C_α - X - Bindungen liegen, auf welche die anomal hohe ¹³C_α-¹H-ebenso wie die ¹³C-¹⁹F-Kopplung hinweisen.²⁰

Die Abschirmungsparameter aller β-Kohlenstoffatome stimmen untereinander ebenso wie mit denen bei Cyclohexanen¹⁸ überein und lassen sich quantitativ durch den van der Waals-Effekt des fluktuierenden C_α-X-Dipols über die Deformation der C_β-Elektronenhülle darstellen. Dieser quadratische Feldeffekt ("through space") nach Buckingham²¹ ($\Sigma(E^2)$) wurde nach der von Feeney, Sutcliffe und Walker^{21b} angegebenen Näherungsformel berechnet²² und korreliert befriedigend mit allen C_β-Verschiebungen (Abb. 2). Der mit näherungsweise r⁶ abfallende quadratische Feldeffekt $\Sigma(E^2)$ dominiert in der β-Stellung zu C_α-X-Dipol, jedoch kann bereits hier der nur mit r² abfallende lineare elektrische Feldeffekt E_z²¹

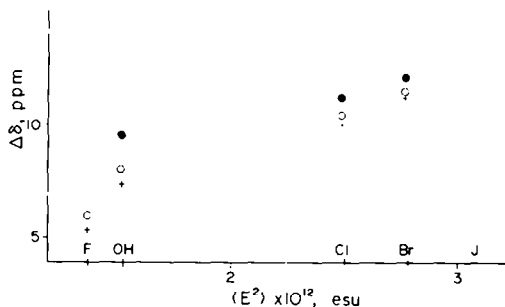


Abb. 2. ¹³C_β-Verschiebungen als Funktion des quadratischen Feldeffektes. ●●, exo-3-X auf C2; ○○, 1-X auf C9; ++, 1-X auf C2,8.

geringfügige Änderungen der Abschirmung hervorrufen. So kann die in 8 beobachtete, um etwa 1 ppm stärkere Entschirmung des C_β im Vergleich zu äquatorial substituierten Cyclohexanen¹⁸ ihre Ursache in einem geringeren (abschirmenden) linearen Feldeffekt entlang der C_β-C_γ-Bindung haben, da diese Bindung infolge der Sesselabflachung im Bicyclo[3.3.1]nonan weniger stark polarisiert wird.

Die besonders zur Interpretation der C_γ-Verschiebungen wesentlichen linearen Feldeffekte sind in Abb. 3 am Beispiel der 1-substituierten Bicyclo[3.3.1]nonane zunächst unter Annahme einer ungestörten Sesselgeometrie (A) illustriert; die Länge und Stärke der Pfeile gibt die relative Grösse von E_z an. Man erkennt, dass ein Dipol mit positiver Partialladung an C_α und negativer an X an C_γ eine Entschirmung vor allem durch Polarisierung der C_β-C_γ-Bindungselektronen erzeugen sollte. Tatsächlich wird in allen bisher untersuchten cyclohexanalogen Verbindungen für anti-γ-Substituenten eine Entschirmung gefunden,¹⁹ soweit es sich nicht um solche handelt, die sowohl an C_α wie an C_γ axiale Wasserstoffatome tragen. Für die ausschliesslich bei solchen Verbindungen auftretende Abschirmung eines γ-C-Atoms durch antiperiplanare Heterosubstituenten wurde kürzlich eine hyperkonjugative Ladungsübertragung in die C_β-C_γ-Bindung verantwortlich gemacht.²³ Gegen diesen Verschiebungsmechanismus spricht die nicht nur bei Brückenkopfsubstituierten,²⁴ sondern allgemein bei tertiären funktionellen Derivaten¹⁹ wie auch bei sekundären Verbindungen mit Nicht-Wasserstoff-Substituenten an C_γ beobachtete Entschirmung (s. Tabelle 1). In den Brückenkopfderivaten 3 bis 7 tritt diese Entschirmung deutlich an C-5, kaum aber an C-3,7 auf. Dies wird durch die Abnahme des linearen Feldeffektes vor allem entlang der C-2-C-3-Bindung verständlich, welche in der abgeflachten Sesselform weniger polarisiert wird (s. Abb. 3) (B).

Die beobachteten Verschiebungen zu höherem Feld bei δ-C-Atomen (Tabelle 1) unterscheiden sich wenig von den bei Cyclohexanen typischen Werten¹⁸ und können wie diese als Funktion des linearen Feldeffektes aufgefasst werden.

Die Grösse von reinen "through space" - Weitbereichs-Verschiebungseffekten war bisher einer experimentellen Prüfung kaum zugänglich. Bei einigen bisher untersuchten Modellen wie 1-Bicyclo[2.2.2]octanverbindungen²⁴ ist prinzipiell auch eine Wechselwirkung über die hier vorliegenden parallelen alternierenden σ-Bindungen²⁵ in Betracht zu ziehen. Dagegen repräsentiert im Bicyclo[3.3.1]nonan der Einfluss von 3-exo-Substituenten auf die C-7-Verschiebung einen reinen "through space"-Effekt; infolge der bekannten Abflachung der Sesselhälften^{3,26} durch die endo-Wasserstoffatome an C-3 und C-7 kommt es zu einer nahezu kollinearen Anordnung der C-3-X- und der C-7-exo-H-Bindungen (Abb. 3) (B). Die bei 8, X = OH beobachtete geringfügige Abschirmung

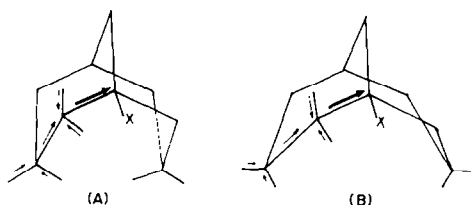


Abb. 3. Bindungspolarisierungen im 1-x-Bicyclo[3.3.1]nonan (linearer Feldeffekt).

Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Substituenteneffekte bei Bicyclo[3.3.1]nonan-1 und 3-exo-Verbindungen^a

C-Nr.	Effekt	F ^b	C1	Br	J	OH	OCH ₃
1	α	64.32	42.25	41.21	27.04	40.76	44.78
2,8	β	5.36	10.14	11.57	14.95	7.73	3.11
9	β'	6.08	10.60	11.70	14.76	8.13	4.10
3,7	γ	0.25	1.36	2.34	3.38	0.13	0.27
5	γ'	5.07	4.49	5.01	4.88	3.97	3.38
4,6	δ	-1.50	-2.41	-2.41	-2.47	-1.50	-1.31
			C1	Br		OH	
3	α		34.64	27.82		43.68	
2,4	β		11.44	12.35		9.75	
1,5	γ		2.34	3.19		2.54	
9	δ		-1.17	-1.30		-0.71	
6,8	δ'		-1.43	-1.56		-1.04	
7	ϵ		-0.13	-0.07		-0.33	

^a Verschiebungen (ppm, 30–50% in CDCl₃ bei 300 ± 5 K) bezogen auf Bicyclo[3.3.1]nonan mit $\delta_{\text{TMS}} = 28.40$ (C-1), 31.98 (C-2), 23.01 (C-3), 35.42 (C-9).^{4a}

^b ^{13}C - ^{19}F -Kopplungen [in Hz]: α 175.0, β 22.1, β' 16.2, γ 13.2, γ' 8.8 δ 2.9.

des C-7-Atoms relativ zu X = H lässt sich als Wirkung des linearen Feldeffektes vor allem auf die C-7-exo-H-Bindung interpretieren. Die gerade noch messbaren Größen der ϵ -Substituenteneffekte bedeuten u.a., dass die bei Cyclooctanverbindungen gefundenen transanularen Wechselwirkungen von C_α-Substituenten auf C_γ-Verschiebungen² ihre Ursache in Konformationsänderungen in der Umgebung des ϵ -C-Atoms haben müssen. Röntgenstrukturanalysen verschiedener Cyclooctanderivate zeigen in der Tat besonders kleine Torsionswinkel an den C₅C₄- bzw. C₄C₆-Bindungen, welche ^{13}C -Abschirmungen bis zu 2 ppm bewirken können.²⁷

Endo-3-Bicyclo[3.3.1]nonanverbindungen mit Bootkonformationen

Anders als bei den bisher diskutierten konformationsstabilen Verbindungen 2 bis 9 lassen sich die Substituenteneffekte auf die ^{13}C -Verschiebungen von 10 bis 13 (Tabelle 2) nicht unmittelbar auf den Grundkörper beziehen. Bicyclo[3.3.1]nonan liegt konformativ einheit-

lich in der CC-Form vor,^{4a} die den endo-3-Verbindungen zugrundeliegende BC-Konformation (s.u.) kann infolge ihrer Instabilität mit R_n = H nicht gemessen werden. Wie Tabelle 3 zeigt, können die Verschiebungen der Boot-Grundkonformationen jedoch dadurch ermittelt werden, dass die an analogen Cyclohexanderivaten beobachteten Substituenteneffekte¹⁸ von den entsprechenden Verschiebungen in 10 bis 13 abgezogen werden. Dabei wird vorausgesetzt, dass die relative Orientierung der Bindungen in der Umgebung des funktionellen C_α-Atoms in 10 bis 13 weitgehend dieselbe ist wie in äquatorial substituierten Cyclohexanen. Während dies für die antiperiplanaren Partialkonformationen der X-C_α-C_β-C_γ-Kette zutrifft, treten bei weiter entfernt stehenden C-Atomen Abweichungen vom Cyclohexanmodell auf; da jedoch an diesen C_β- und C_γ-Atomen (C-1,5, C-9 und C-7) Substituenteneffekte nur geringfügig von der Orientierung der C_α-X-Bindung abhängen, können auch hier Cyclohexaninkremente¹⁸ übernommen werden. Die nur geringen Abweichungen der aus verschiedenen funktionellen Derivaten (10 bis 13) zurückgerechneten Werte für das Grundgerüst (s. Tabelle 3) zeigen, dass es in der Tat

Tabelle 2. ^{13}C -Verschiebungen von endo-3-Bicyclo[3.3.1]nonanverbindungen^a

C-Nr.	OH ^b	OCH ₃ ^c			O ₂ CCH ₃ ^e	CO ₂ C ₂ H ₅ ^f		CH ₃ ^c		
		156K	273K	$\Delta\delta/T$, ^d		LIS ^g		133K	233K	$\Delta\delta/T$ ^d
1,5	26.71	25.67	26.78	0.010	26.71	25.02	0.245	25.93	26.18	0.0082
2,4	36.07	31.20	33.01	±0.0005	32.82*	29.25	0.21	35.29	36.05	0.0079
3	65.52	73.77	74.03	0.0015	67.14	36.14	1.14	25.28	25.66	0.0036
6,8	33.21	32.95	32.89	0.0153	32.95*	33.02	0.135	33.73	34.31	0.0059
9	29.38	28.80	30.81	0.0160	30.22	29.12	0.595	29.25	29.74	0.0048
7	16.44	16.00	16.64	0.0055	16.64	16.00	0.155	16.25	16.05	0.0040
(CH ₃)		55.25	55.51	0.002	21.06	14.30	0.34	22.68	22.68	±0.0003

^a In [ppm] von TMS als internem Standard (2%); *: Werte können vertauscht werden.

^b 20% in CDCl₃, 300 ± 5 K.

^c 10% in CFCl₃.

^d Entschirmung mit steigender Temperatur in [ppm/K]; aus 5 Messungen zwischen den angegebenen Grenzwerten der Temperatur.

^e 25% in CFCl₃, 300 ± 5 K; δ CO: 168.86 ppm.

^f 20% in CDCl₃, 300 ± 5 K; δ OCH₂: 60.12, CO: 176.46. Differenzierung von C-6,8 und C-2,4 durch LIS-Werte.

^g Durch Zugabe von 10 bzw. 20 Mol-% Yb(fod), induzierte Verschiebung, bezogen auf LIS_{OC₂H₅} = 1.00 ± 0.03.

Tabelle 3. Aus endo-3-X-Bicyclo[3.3.1]nonanverbindungen für X = H zurückberechnete Verschiebungen mit Vergleichswerten für CC, BC und CB (R = H)^a

	C-3	C-2,4	C-1,5	C-6,8	C-7	C-9
DH	21,4	28,15	24,2	31,2	16	27,4
OCH ₃	22,0	28,51	24,3	30,9	"	28,8
O ₂ CCH ₃	21,3	27,8	24,2	30,9	"	28,2
COOC ₂ H ₅	20,3	27,5	24	31,3	"	27,4
CH ₃	19,4	27,9	25	33,0	"	29,0
CC	23,0	32,0	28,4	32,0	23,0	35,4
BC	16	25	28	28	22	28
CB	22	27	28	25	16	28

^a In [ppm] von TMS, Erläuterung im Text.

möglich ist, die Verschiebungen von nicht direkt erfassbaren Konformeren aus den Derivaten zu ermitteln.

Bei dem Vergleich der aus 10 bis 13 berechneten Verschiebungen mit dem bekannten Werten für die CC-Form (Tabelle 3) fallen vor allem die um bis zu 7 ppm höheren Abschirmungen aller C-Atome mit Ausnahme von C-6,8 auf. Die Werte stimmen nur mit den für BC- oder CB-, nicht dagegen mit den für CC- oder BB-Konformationen früher^{4a} abgeschätzten Parametern in signifikanten Punkten, besonders an C-9, überein. Die bereits bei den Berechnungen der CC-Formen beobachteten Abweichungen^{4a} von den nach Dalling und Grant²⁸ geschätzten Verschiebungen sind vor allem auf die Unsicherheit bei der Anwendung des Grant-Cheney-Mechanismus²⁸ und der entsprechenden Inkremente²⁹ zurückzuführen, nachdem z.B. C-7 in der CC-Form einerseits eine Abschirmung durch die Wechselwirkung mit dem endo-H-Atom an C-3, andererseits aber auch eine Abschirmung in der BC-Form durch die abtastende Wirkung der axialen H-Atome an C-2 erfahren sollte.⁶

Eine Entscheidung, welche der beiden Boot-Sessel-Konformationen in den endo-3-Verbindungen vorliegt, kann auf Grund eines Experiments mit lanthanideninduzierten ¹³C-Verschiebungen getroffen werden. Die bei 11 beobachteten hohen LIS-Werte für C-9 (s. Tabelle 2) lassen sich angesichts der Fehlermöglichkeiten der LIS-Methode^{29,4a} nur BC als die wie zu erwarten stabilere Konformation zu (CB ist gegenüber BC durch den axialen Substituenten an C-3 benachteiligt). Ein weiterer Beweis für das Überwiegen der BC-Konformation liegt in Halbwertsbreite und Verschiebung der endo-3-Sauerstoffverbindungen 9, welche typisch für axiale und nicht—wie bei BC erforderlich wäre—für äquatoriale Protonen am Cyclohexan sind.¹¹

Die angeführten Argumente schliessen die Präsenz einer kleinen Population an CC-Konformeren auch bei den endo-3-Verbindungen noch nicht aus. Um ein eventuelles Gleichgewicht quantitativ zu untersuchen, wurden die ¹³C-NMR-Spektren von 9, R = OCH₃, 11 und 13 bis teilweise -145° verfolgt. In keinem Fall traten zusätzliche Signale oder in Vergleich zum internen Standard (TMS, CFCl₃) Linienverbreiterungen um mehr als maximal 2 Hz auf. Daraus lässt sich, wie bei der Tieftemperaturuntersuchung des Bicyclo[3.3.1]nonans geschildert,^{4a} abschätzen, dass bei -150° nicht mehr als maximal 5% eines CC-Konformeren vorhanden sein können. Ein ähnlicher Schluss ergibt sich aus der Analyse der Temperaturgradienten (s. Tabelle 2), welche für alle C-Signale die für konformationsstabile Moleküle typi-

schen Werte³⁰ zeigen. Eine Ausnahme sind die mit 0.016 und 0.015 ppm/K etwa 3 mal höheren Gradienten für C-9 und C-6,8 im Äther 9. Dies ist ein Hinweis auf eine mit steigender Temperatur zunehmende Beteiligung eines CC-Konformeren, welches sich durch erhebliche Entschirmung an C-9 und C-6,8 auszeichnen muss (vgl. Tabelle 3) und im Falle der sterisch weniger anspruchsvollen Methoxygruppe eher auftreten kann als bei der Methylverbindung 13.

¹³C-¹⁹F-Kopplungen

Das aus der Umsetzung des Alkohols 4 (R = H) mit Fluorwasserstoff zugängliche Fluorid 6 zeigt mit ²J_{C-F} = 22.1 und ³J_{C-F} = 16.2 Hz Unterschiede in den geminalen ¹³C-¹⁹F-Kopplungen, welche auf die konformative Asymmetrie des Moleküls durch Sesselabflachung hinweisen. Die besonders stereospezifischen vicinalen Kopplungen²⁰ sind mit ³J_{C-F} = 8.8 und ³J_{C-F} = 13.2 Hz typisch für Torsionswinkel von etwa 180° und liefern damit einen Beweis für das Vorliegen der Doppelsesselkonformation. Das Auftreten der ungewöhnlich grossen Weitbereichskopplung ⁴J_{C-F} = 2.9 Hz ist anders als die entsprechenden ⁴J_{H-H}-Kopplungen offenbar nicht an eine "W"-förmige Anordnung der beteiligten Bindungen gebunden.

EXPERIMENTELLER TEIL

¹³C-NMR-Spektren bei 22.63 MHz wurden unter ¹H-Rauschentkopplung in PFT-Technik mit einem Bruker HX 90/Nicolet 1080-System bei einer Sweepbreite von meist 6000 Hz bei 4K Datenpunkten aufgenommen (digitale Auflösung 0.06 ppm). Die mit einer Bruker-BST 100/700-Einheit eingestellte Temperatur wurde mit einem ¹³C-Shift-Thermometer¹³¹ kontrolliert. ¹H-NMR-Aufnahmen erfolgten auf Varian-Geräten A60 und EM 360 bei 60 MHz.

Zur ¹³C-Signaluordnung wurden ¹H-teilentkoppelte Spektren aufgenommen, welche zusammen mit den auf durchschnittlich ± 10% richtigen Signalintensitäten, bekannten Substituenteneffekten sowie teilweise lanthanideninduzierten Verschiebungen und mit Temperaturgradienten der Verschiebungen eindeutige Zuschreibungen erlaubten.

1-Fluorbicyclo[3.3.1]nonan (6). 1 g (7.2 mmol) 1-Hydroxybicyclo[3.3.1]nonan (4, R = H)^a werden mit einer Lösung von 1.44 g (7.2 mmol) Fluorwasserstoff in 30 g CFCl₃ bei -30° 4 h und weitere 5 h bei etwa 0° unter Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Nach Auswaschen mit Eiswasser bis zur Neutralisation wird das Frigen zum grössten Teil abdestilliert; das leicht flüchtige Fluorid 6 wird direkt ¹³C-NMR-spektroskopisch gemessen und zu 95 ± 5% rein gefunden.

1-Jodbicyclo[3.3.1]nonan (7). 1 g (7.2 mmol) 1-Hydroxybicyclo[3.3.1]nonan (4, R = H)^a wird mit 10 ml konz. Jodwasserstoffsäure über Nacht bei Raumtemp. gerührt, in Pentan aufgenommen, mit NaHSO₄-Lösung und mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Pentan abdestilliert; der Rückstand (1.3 g, 74% Ausb.) wird ohne weitere Reinigung zur ¹³C-NMR-Messung eingesetzt.

1-Methoxybicyclo[3.3.1]nonan (4, R = CH₃). 1 g 1-Brombicyclo[3.3.1]nonan (3)^b wird in 10–20 ml abs. Methanol unter Zusatz von etwa 1 g Pyridin I Tag unter Rückfluss erwärmt. Nach Zusatz von 50–100 ml konz. NaCl-Lösung wird mit 2 × 20 ml Äther extrahiert, über CaCl₂ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand enthält nach ¹H- und ¹³C-NMR-Analyse noch 35% nicht umgesetztes Bromid 3.

exo-3-Chlorbicyclo[3.3.1]nonan (8, X = Cl). In eine Lösung von 2 g (16 mmol) Bicyclo[3.3.1]nonen-2 (1)^{4a,7} in 30 ml abs. Benzol mit 5 Tropfen Zinntrichlorid leitet man 3 h trockenes HCl-Gas ein. Nach Auswaschen mit Eiswasser und NaHCO₃-Lösung wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Benzol am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand besteht laut ¹³C-NMR-Spektren zu 75% aus exo-3-Chlorid (8, X = Cl), zu 20% aus exo-2-Chlorbicyclo[3.3.1]nonan und 5% nicht umgesetztem

Olefin 1. Ohne Zusatz von SnCl₄ beträgt das Verhältnis von exo-3- zu exo-2-Chlorid etwa 3:2.

exo-3-Brom-bicyclo[3.3.1]nonan (8, X = Br). 2 g (16 mmol) Bicyclo[3.3.1]nonen-2 werden in 130 ml Nitromethan bei 0° mit wiederholt eingeleitetem Bromwasserstoff 5 h umgesetzt. Nach Zugabe von Pentan wird das Nitromethan durch mehrfaches Rühren mit wässr. KOH-Lösg. entfernt und die Pentanlösung neutralisiert und getrocknet (Na₂SO₄). Nach Abziehen des Pentans i. Vak. bleibt ein öliges Rückstand, welcher bei der ¹³C-NMR-Analyse 94% exo-3-Produkt (8, X = Br) neben 6% exo-2-Bromid enthält. Bei Umsetzung in weniger konz. HBr-Lösg. unter sonst gleichen Bedingungen worden 25% exo-2-Bromid neben 8% Olefin beobachtet.

endo-3-Methoxy-bicyclo[3.3.1]nonan (9, R = OCH₃). Aus 0.5 g (3.6 mmol) endo-3-Bicyclo[3.3.1]nonanol¹¹ wurden mit 10 mmol Diazomethan in Gegenwart von 70 mg Bortrifluoriddiätherat in Äther etwa 0.5 g (90% Ausb.) Produkt erhalten, welches sich ohne Destillation gaschromatographisch als zu 95% rein erwies. ¹H-NMR (10% in CS₂) 3.25 (s, OCH₃), 3.2 (m, H_α), 1–2 ppm (m, Ring-CH).

endo-3-Acetoxy-bicyclo[3.3.1]nonan (9, R = O₂CCH₃). 2 g (14.3 mmol) 9, R = OH¹¹ ergaben bei Umsetzung mit 2.16 g (21 mmol) Acetanhydrid in 2 ml Pyridin und Aufarbeitung mit Äther und verd. HCl 1.6 g Produkt (60% Ausb.), aus dem bei Destillation i. Vak. oberhalb 68° (0.4 Torr) Fraktionen mit 75% Reinheit gewonnen wurden (GC, 5 m × 3 mm K₄₀₀₀, 5%, Chromosorb PAW 60–80, 168°, Rt = 29 Min.). ¹H-NMR (10% in CS₂) 4.90 (schlecht aufgelöstes Nonett mit W_{1/2} = 20 Hz, C3-H); 1.90 (s, CH₃) Multiplett zwischen 1 und 2 ppm (Ring-H).

endo-Trimethylsilyloxy-bicyclo[3.3.1]nonan (9, R = OSi(CH₃)₃). 0.35 g (2.5 mmol) 9, R = OH¹¹ wurden mit 0.350 g (3 mmol) Chlortrimethylsilan in 4 ml Pyridin bei 0° umgesetzt; nach Aufarbeitung mit verd. Essigsäure und Pentan wurden 0.35 g (53% Ausb.) Produkt erhalten, welches sich bei der ¹³C-NMR-Analyse als zu mind. 90% rein erwies.

Bicyclo[3.3.1]nonan-3-endo-carbonsäureäthylester (11). 4 g (19 mmol) 9-Oxo-bicyclo[3.3.1]nonan-3-endo-carbonsäureäthylester (10), welcher analog zum Methylester^{12a} dargestellt wurde, werden mit 80 g frisch amalgamierten Zink in 100 ml Äther und 100 ml 37proz. Salzsäure unter Einleiten von Chlorwasserstoff 9 h bei Rühren unter Rückfluss erwärmt. Nach Abkühlen verdünnt man mit 600 ml Wasser, extrahiert mit 4 × 100 ml Äther, neutralisiert mit NaHCO₃, trocknet über Na₂SO₄ und fraktioniert nach Abdestillieren des Äthers. Dabei werden insgesamt 3.2 g zum Schluss festwerdendes Produkt bei Sdp._{0.13} 58° erhalten, welches sich gaschromatographisch (2 m × 3 mm UCC 10-proz. auf Chromosorb W/AW-DMCS; 210°, Rf = 10 min.) als zu 95% rein erweist (Ausb. 80%).

3-endo-Hydroxymethyl-bicyclo[3.3.1]nonan (12, R = H). 4.3 g (22 mmol) 11 werden mit 0.5 g (13 mmol) LiAlH₄ in 30 ml abs. Äther 3 h unter Rückfluss und Rühren erwärmt. Nach Aufarbeiten mit verd. HCl, Neutralisieren, Trocknen (über Na₂SO₄) wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand (3.3 g, 98% Ausb.) ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt.

3-endo-Tosyloxymethyl-bicyclo[3.3.1]nonan (12, R = Ts). Aus 3.3 g (21.4 mmol) 12, R = H und 5 g p-Toluolsulforchlorid in 20 ml Pyridin werden nach Aufarbeiten mit Benzol und verd. HCl festes, in Äther schwerlösliches Tosylat gewonnen (Ausb. etwa 70%).

3-endo-Methyl-bicyclo[3.3.1]nonan (13). 4 g (13 mmol) 12, R = Ts wird in 50 ml abs. Tetrahydrofuran mit 0.7 g (20 mmol) LiAlH₄ 5 h unter Rückfluss erwärmt. Nach Aufarbeiten mit verd. HCl und Benzol, Neutralisieren, Trocknen über Na₂SO₄, Abdestillieren des Solvens und Fraktionieren i. Vak. werden 1.8 g Kohlenwasserstofffraktionen (Ausbeute 87%) mit einer gaschromatographischen Reinheit von durchschnittlich 90% erhalten (GC wie bei 11, jedoch bei 170°, Rt = 6.5 Min.).

Danksagung—Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung, Frl. R. Hornung für die Synthese der endo-3-Verbindungen 10 bis 13.

LITERATUR

- ¹13. Mitteilung: H.-J. Schneider und L. Sturm, *Angew. Chem.* **88**, 574 (1976); *Int. Ed.* **15**, 545 (1976).
- ²H.-J. Schneider, T. Keller und R. Price, *Org. Magn. Res.* **4**, 907 (1972).
- ³Übersicht bei G. L. Buchanan, *Top. Carbocyclic Chem.* (Hsg. D. Lloyd) **1**, 199 (1969); neuere Arbeiten sind in Lit. 4 zitiert.
- ^{4a}H.-J. Schneider, M. Lonsdorfer und E. F. Weigand, *Org. Magn. Res.* **8**, 363 (1976); ^bT. Pehk, E. Lippmaa, V. F. Baklan, T. Utochka und A. G. Yurchenko, *Eesti NSV Tead. Akad. Toim., Fuus., Mat.* **23**, 425 (1974), *C.A.* **82**, 131694v (1975); ^cA. Heumann und H. Kolshorn, *Tetrahedron* **31**, 1571 (1975).
- ⁵J. A. Peters, J. M. van der Toorn und H. van Bekkum, *Ibid.* **31**, 2273 (1975).
- ⁶Vgl. 9-Azabicyclo[3.3.1]nonane: J. R. Wiseman und H. O. Krabbenhoft, *J. Org. Chem.* **40**, 3222 (1975).
- ⁷Vgl. R. D. Allen und R. J. Wells, *Austr. J. Chem.* **23**, 1625 (1970).
- ⁸P. von R. Schleyer, P. R. Isele und R. C. Bingham, *J. Org. Chem.* **33**, 1239 (1968).
- ⁹W. G. Dauben und C. D. Poulter, *Ibid.* **33**, 1237 (1968).
- ¹⁰Vgl. E. Osawa, *Tetrahedron Letters* **155** (1974) und dort zit. Lit.
- ^{11a}J. P. Schaefer, J. C. Lark, C. A. Flegal und L. M. Honig, *J. Org. Chem.* **32**, 1372 (1967); ^bE. N. Marvell und R. S. Knutson, *Ibid.* **35**, 388 (1970).
- ^{12a}J. A. Peters, J. M. van der Toorn und H. van Bekkum, *Tetrahedron* **30**, 633 (1974); ^b*Ibid.* **31**, 2273 (1975).
- ¹³Andere Synthesen bei I. M. Sokolova, I. A. Matveeva und A. A. Petrov, *Neftekhimiya* **13**, 636 (1973); *C.A.* **79**, 78195t (1973).
- ¹⁴Übersicht bei G. E. Maciel in *Top. C-13 NMR Spectr.* (Hsg. G. C. Levy) **1**, 53 (1974).
- ¹⁵A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **17**, 215 (1961).
- ¹⁶J. B. Grutzner, M. Jautelat, J. B. Dence, R. A. Smith und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7107 (1970).
- ¹⁷Zitiert bei Lit. 3 als Lit. 33b und Lit. 34.
- ¹⁸H.-J. Schneider und V. Hoppen, *Tetrahedron Letters* **579** (1974) und dort zit. Lit.
- ¹⁹H.-J. Schneider und V. Hoppen, unveröffentlichte Messungen.
- ²⁰H.-J. Schneider, W. Gschwendtner, D. Heiske, V. Hoppen und F. Thomas, in Vorbereitung.
- ^{21a}A. D. Buckingham, *Can. J. Chem.* **38**, 300 (1960); ^bJ. Feeny, L. H. Sutcliffe und S. M. Walker, *Mol. Phys.* **11**, 117 (1966).
- ²²Berechnung für ungestörte Cyclohexan-Sesselgeometrie durch W. Freitag.
- ²³E. L. Eliel, W. F. Bailey, L. D. Kopp, R. L. Willer, D. M. Grant, R. Bertrand, K. A. Christensen, D. K. Dalling, M. W. Duch, E. Wenkert, F. M. Schell und D. W. Cochran, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 322 (1975).
- ²⁴G. E. Maciel und H. C. Dorn, *Ibid.* **93**, 1268 (1971).
- ²⁵R. Hoffmann, *Accounts Chem. Res.* **4**, 1 (1971).
- ²⁶Vgl. E. M. Engler, J. D. Andose und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8005 (1973).
- ²⁷R. Hoge, K. Fischer, D. Heiske und H.-J. Schneider, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ²⁸D. K. Dalling und D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1827 (1974) und dort zit. Lit.
- ²⁹H.-J. Schneider und E. F. Weigand, *Tetrahedron* **31**, 2125 (1975) und dort zit. Lit.
- ³⁰H.-J. Schneider und W. Freitag, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 478 (1976).
- ³¹H.-J. Schneider, W. Freitag und M. Schommer, *J. Magn. Res.* **18**, 393 (1975).