

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

109. Jahrg. Nr. 5

S. 1589 – 1966

Stereospezifische Br/OAc-Substitution an *syn*- und *anti*-11-Brom-2,3-benzotricyclo[4.4.1.0]undecen-4-onen. Die Retentive Substitution am Dreiring

Hisao Yamaguchi ^{*)}, *Kenji Kawada* ^{*)}, *Toshihiko Okamoto* ^{*)}, *Ernst Egert* ^{**)},
Hans Jörg Lindner ^{**)}, *Manfred Braun* ^{***)}, *Reinhard Dammann* ^{***)},
Michael Liesner ^{***)}, *Helmut Neumann* ^{***)} und *Dieter Seebach* ^{***)} *

Faculty of Pharmaceutical Sciences, The University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan ^{*)},
Institute für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt ^{**)},
und der Universität Gießen, D-6300 Gießen ^{***)}, Heinrich-Buff-Ring 58

Eingegangen am 29. Juli 1975

Ergänzt am 3. März 1976

Mögliche Mechanismen A – G der nucleophilen Substitution an Cyclopropanen werden unter besonderer Berücksichtigung der bisher nicht beobachteten Retention nach D oder E diskutiert. Am Beispiel der *syn/anti*-Isomeren **6a** und **7a** wird eine Br/OAc-Substitution beschrieben, die stereospezifisch unter typischen S_N2-Bedingungen erfolgt. Aus den NMR-Spektren der vier Verbindungen **6a**, **b** und **7a**, **b** kann man schließen, daß diese Substitutionen unter Retention der Konfiguration ablaufen. Die Röntgenstrukturanalyse des kristallinen Paares **7a**, **b** bestätigt dies.

Stereospecific Br/OAc-Substitution at *syn*- and *anti*-11-Bromo-2,3-benzotricyclo[4.4.1.0]undecen-4-one.

The Retentive Substitution at Cyclopropane

Possible mechanisms A – G of the nucleophilic substitution at cyclopropane carbons are discussed. Special attention is given to the retentive replacements D and E which hitherto have not been observed. A smooth, stereospecific Br/OAc-substitution under typical S_N2-type conditions is described for the *syn/anti*-isomers **6a** and **7a**. From the n.m.r. spectra of the four compounds **6a**, **b** and **7a**, **b** it is concluded that these substitutions occur under retention of configuration which is confirmed by X-ray analysis of the crystalline pair **7a**, **b**.

A. Mechanismen der nucleophilen Substitution am Dreiring

Der Austausch elektronegativer Substituenten am Kohlenstoff ist einer der wichtigsten Reaktionstypen in der Organischen Chemie. Am gesättigten C-Atom kann er bekannt-
Chem. Ber. 109, 1589 – 1600 (1976)

lich nach den von Ingold¹⁾ und seiner Schule bewiesenen Grenzfällen des S_N1- oder S_N2-Mechanismus erfolgen. Umso erstaunlicher ist es, daß man sich erst seit kurzem über den Ablauf von nucleophilen Substitutionen an kleinen Ringen Gedanken macht und dieses Gebiet auch präparativ intensiver bearbeitet. Die bisher diskutierten Mechanismen für den Ersatz eines Substituenten X gegen Y am Dreiring **1** unter Bildung von **2** sind unter A – G zusammengefaßt; die ersten vier Wege laufen über Zwischenprodukte, A, B, C und D, die über E, F und G gezeigten Anordnungen sollen Übergangszustände oder Bewegungen entlang einem konzertierten Reaktionsverlauf darstellen. Wenn man davon ausgeht, daß der Idealwinkel eines vierbindigen C-Atoms bei 109° liegt, die Winkel um ein dreibindiges Carbenium-Ionen-C-Atom und die Winkel zwischen den äquatorialen Substituenten eines trigonal bipyramidalen C-Atoms dagegen 120° betragen, so nimmt die Ringspannung des Dreirings sowohl im Zwischenprodukt A des S_N1-Mechanismus als auch im Übergangszustand G der einstufigen S_N2-Reaktion zu. Diesen Sachverhalt beschrieben Brown und Mitarbb.²⁾ mit der *i-strain*-Theorie. Durch den „Woodward-Hoffmann-Boom“^{3–6)} ist es beinahe in Vergessenheit geraten, daß es wohl belegte Beispiele für Substituenten nach dem S_N1-Typ A unter *Erhaltung* des Dreirings gibt, und zwar in solchen Fällen, in denen R ein kationstabilisierender Substituent wie Phenyl⁷⁾, Cyclopropyl⁸⁾, RS⁹⁾, RO¹⁰⁾ oder R₂N^{10a, 11)} ist. Neuere NMR-Befunde an einem Kation vom Typ A, R = CH₃S, wurden mit der Annahme eines pyramidalen C⁺-Atoms^{12a)} A'

¹⁾ C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 2. Aufl., Cornell University Press, Ithaca 1969.

²⁾ H. C. Brown und M. Gerstein, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 2926 (1950); H. C. Brown, R. S. Fletcher und R. B. Johannesen, ebenda **73**, 212 (1951); H. C. Brown und M. Borkowski, ebenda **74**, 1894 (1952).

³⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).

⁴⁾ C. H. DePuy, *Acc. Chem. Res.* **1**, 33 (1968).

⁵⁾ U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **80**, 603 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 588 (1968).

⁶⁾ D. Seebach, *Fortschr. Chem. Forsch.* **11**, 177 (1969).

⁷⁾ D. T. Clark und G. Smale, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 868; D. B. Ledlie und E. A. Nelson, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1175; D. B. Ledlie und W. H. Hearne, ebenda **1969**, 4837; W. J. M. van Tilborg, J. R. van der Vecht, H. Steinberg und Th. J. de Boer, ebenda **1972**, 1681.

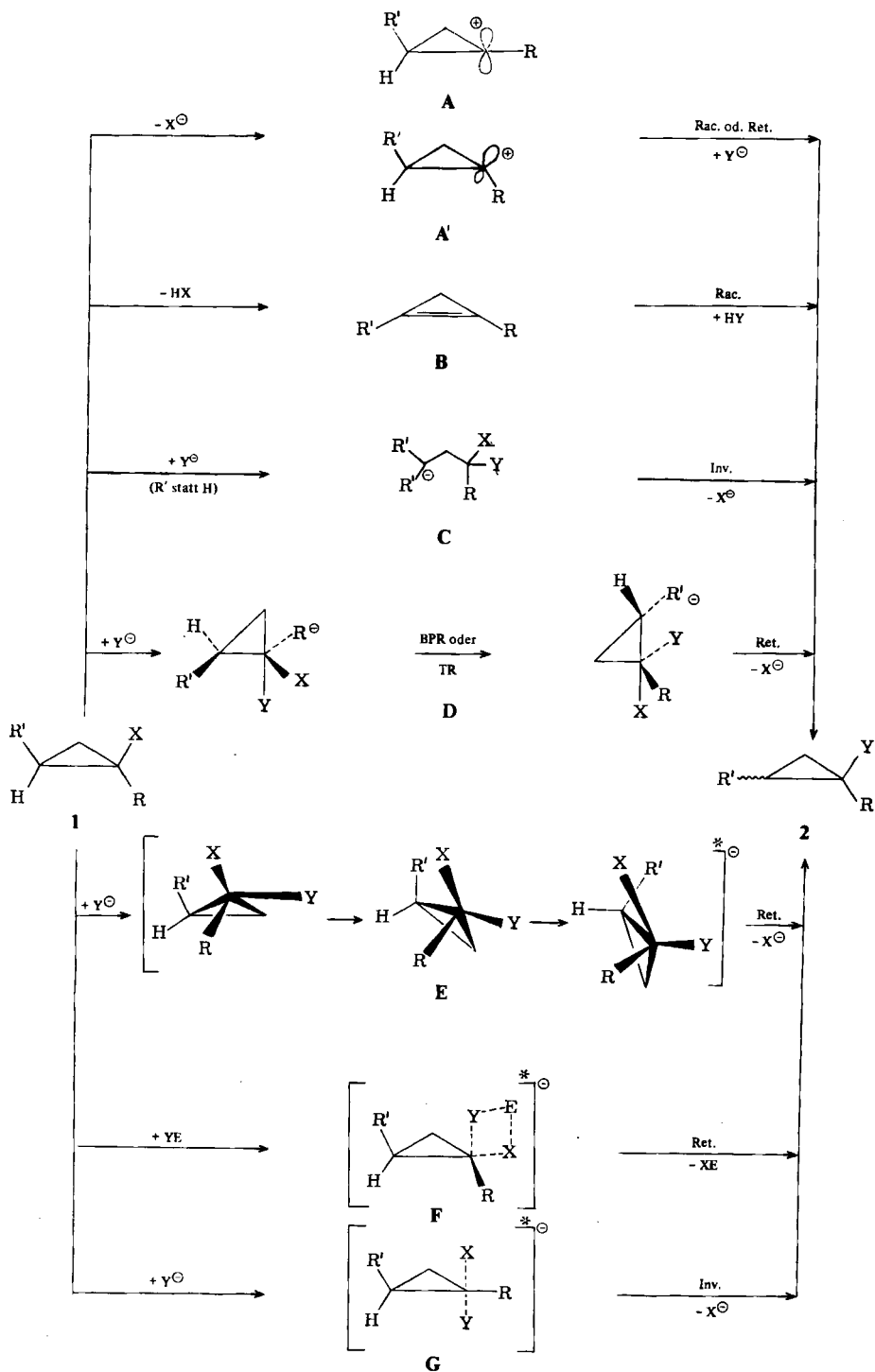
⁸⁾ J. A. Landgrebe und L. W. Becker, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 395 (1968); B. A. Howell und J. G. Jewett, ebenda **93**, 798 (1971); L. Fitjer und J. M. Conia, *Angew. Chem.* **85**, 347 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 332 (1973).

⁹⁾ ^{9a)} U. Schöllkopf, E. Ruban, P. Tonne und K. Riedel, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 5077. — ^{9b)} D. Seebach und M. Braun, *Angew. Chem.* **84**, 60 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 49 (1972). — ^{9c)} D. Seebach, M. Braun und N. DuPrez, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3509. — ^{9d)} M. Braun und D. Seebach, *Chem. Ber.* **109**, 669 (1976).

¹⁰⁾ ^{10a)} H. H. Wasserman und M. S. Baird, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3721. — ^{10b)} G. Giusti, *Bull. Soc. Chim. France* **1972**, 4335. — ^{10c)} D. Wendisch in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 4/3, S. 406ff, Thieme Verlag, Stuttgart 1971. — ^{10d)} W. J. M. van Tilborg, H. Steinberg und Th. J. de Boer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **93**, 287, 290, 294, 303 (1975); **94**, 50 (1975).

¹¹⁾ W. J. M. van Tilborg, S. E. Schaafsma, H. Steinberg und Th. J. de Boer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **86**, 417 (1967); W. J. M. van Tilborg, G. Dooyewaard, H. Steinberg und Th. J. de Boer, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1677; E. Jongejan, W. J. M. van Tilborg, Ch. H. V. Dusseau, H. Steinberg und Th. J. de Boer, ebenda **1972**, 2359; J. Szmuszkowicz, D. J. Duchamp, E. Cerda und C. G. Chidester, ebenda **1969**, 1309; Upjohn Co. (Erf. J. Szmuszkowicz und E. S. Cerda), US-Pat. 3714 186 (30. Jan. 1973) [C. A. **78**, 136055q (1973)].

¹²⁾ ^{12a)} V. Buss, P. v. R. Schleyer und L. C. Allen, *Topics in Stereochemistry* **7**, 253 (1973); L. Radom, P. C. Hariharan, J. A. Pople und P. v. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 6531 (1973), und in diesen Arbeiten zit. Lit. — ^{12b)} A. de Meijere, *Chem. Unserer Zeit* **9**, 35 (1975); siehe auch X. Creary, *J. Org. Chem.* **40**, 3326 (1975).



interpretiert^{9a, 12b}). Der Eliminierungs/Additionsmechanismus **B** wird beobachtet, wenn R' eine anionstabilisierende, acidifizierende Gruppe ist^{13a}). Bei Anwesenheit zweier anionstabilisierender Gruppen in β -Stellung ist eine Öffnung des Dreiringes durch das Nucleophil und anschließende Rückbildung des Ringes nach **C** möglich, woraus eine Inversionssubstitution resultiert^{13b}). Die Erklärung retentiver Substitution an geminalen Dihalogencyclopropanen¹⁴) nach **F**, einem Mechanismus, wie er von Sommer^{15a}) für die S_Ni-Si-Reaktion vorgeschlagen wird, ist umstritten^{15b}). Für eine S_N2-Substitution unter Inversion nach **G** gibt es schließlich keinerlei experimentelle Beweise¹⁶); sie ist nicht nur durch die *i-strain* erschwert, sondern auch infolge sterischer Abschirmung eines Rückseitenangriffs durch die Substituenten an den beiden anderen Cyclopropan-C-Atomen. Durch unsere Beobachtung einer außerordentlich leicht verlaufenden intramolekularen Halogenidsubstitution am Dreiring^{17, 18}) aufmerksam gemacht und durch das von theoretischer Seite vorgebrachte Postulat¹⁹) angeregt, daß bei S_N2-Substitutionen der viel zitierte Übergangszustand ein Zwischenprodukt ist, suchten wir nach einem experimentellen Beweis für den Mechanismus **D**. Der dort auftretende „Komplex“ mit pentakoordiniertem Kohlenstoff sollte sich unter Annäherung des Nucleophils Y entlang einer der Cyclopropan-C—C-Verbindungslinien unter Abnahme der Dreiringspannung (*negative i-strain*) bilden, da eines der Ring-C-Atome jetzt einen Idealwinkel von 90° hat. Einfache Berry-Pseudorotation oder Turnstile-Rotation²⁰) vertauscht die apicale Position von X und Y und erlaubt Austritt der Abgangsgruppe X unter Retention der Konfiguration am Dreiring! Die Beobachtung einer solchen retentiven Substitution wurde von Ugi und Mitarbb. an Vierringen „gemeldet“, was sich als ein Irrtum erwies²¹). Für den Dreiring hat Stohrer²²) auf unsere Anregung

13) 13a) K. B. Wiberg, R. K. Barnes und J. Albin, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4994 (1957); T. C. Shields und P. D. Gardner, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 5425 (1967); W. E. Parham, W. D. McKown, V. Nelson, S. Kajigaeshi und N. Ishikawa, J. Org. Chem. **38**, 1361 (1973). — 13b) S. Danishefski, M. Y. Tsai und J. Dynak, J. C. S. Chem. Commun. **1975**, 7, und dort zit. frühere Arbeiten dieser Gruppe; A. H. Amaro und K. Grohmann, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 5946 (1975).

14) H. Yamanaka, T. Yagi, K. Teramura und T. Ando, Chem. Commun. **1971**, 380; F. R. Jensen und D. H. Buchanan, ebenda **1973**, 153.

15) 15a) L. H. Sommer, Stereochemistry, Mechanism and Silicon, McGraw-Hill, New York 1965; Intra-Sci. Chem. Rep. **7**, 1 (1973). — 15b) C. W. Jefford, U. Burger, M. H. Laffer und T. Kabengele, Tetrahedron Lett. **1973**, 2483.

16) J. D. Roberts und V. C. Chambers, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5034 (1951); E. J. C. Fierens und P. Verschelden, Bull. Soc. Chim. Belg. **61**, 427 (1952).

17) M. Braun und D. Seebach, Angew. Chem. **86**, 279 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 277 (1974); M. Braun, R. Dammann und D. Seebach, Chem. Ber. **108**, 2368 (1975).

18) Vgl. auch B. M. Frost, Acc. Chem. Res. **7**, 85 (1974), und A. R. Allan und M. S. Baird, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 172.

19) P. Gillespie und I. Ugi, Angew. Chem. **83**, 493 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 503 (1971), und dort zit. Lit.

20) D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi und P. Gillespie, Angew. Chem. **85**, 99 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 91 (1973); siehe auch Diskussion in: R. Luckenbach, Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements, Georg Thieme Publishers, Stuttgart 1973.

21) T. ElGomati, D. Lenoir und I. Ugi, Angew. Chem. **87**, 66 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 59 (1975); T. ElGomati, J. Gasteiger, D. Lenoir und I. Ugi, Chem. Ber. **109**, 826 (1976); C. A. Maryanoff, F. Ogura und K. Mislow, Tetrahedron Lett. **1975**, 4095; T. Vergnani, M. Karpf, L. Hoesch und A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta **58**, 2524 (1975).

22) W. D. Stohrer, Chem. Ber. **107**, 1795 (1974); W. D. Stohrer und K. R. Schmieder, Chem. Ber. **109**, 285 (1976).

ordnen. Das *anti*-Molekül **7a** liefert ein isomeres Acetat vom Schmp. 119°C, bei welchem es sich nach dem NMR-Kriterium (11-H δ = 3.50 ppm) um die *anti*-Verbindung **7b** handelt. Wenn man die NMR-Verschiebungen der 11-ständigen Wasserstoffe als Beweis der Zugehörigkeit zur *syn*- oder *anti*-Reihe akzeptiert, verlaufen somit die Substitutionen an **6a** und **7a** *stereospezifisch unter Retention der Konfiguration*^{25a)}, in Übereinstimmung mit dem *Ugi*- und dem *Stohrer*-Mechanismen **D** und **E**. Eine Unterscheidung zwischen den beiden ist durch unser Experiment nicht möglich.

Einen S_N1 -Mechanismus nach **A'** halten wir aus folgenden Gründen für unwahrscheinlich:

a) Bei der Herstellung der Bromide **6a** und **7a** herrschen typische S_N1 -Bedingungen ($\text{FeBr}_3/\text{HOAc}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/80^\circ\text{C}/4\text{ h}$, s. exp. Teil); trotzdem entstehen die Bromide in guter Ausbeute, Acetate **6b** und **7b** oder Äthoxyderivate (**6** oder **7** mit $\text{X} = \text{OC}_2\text{H}_5$) bilden sich allenfalls in Spuren. Nur das im aprotisch dipolaren Lösungsmittel Aceton vorliegende „nackte“ Acetat-Ion des Ammoniumsalzes vermag die Substitution zu bewirken.

b) Beide Bromide **6a** und **7a** bleiben unverändert, wenn man ihre Lösungen in Aceton/Methanol bis zu 14 d bei Raumtemperatur mit oder ohne Tetraäthylammoniumbromid stehen läßt. Wenn unter diesen Bedingungen Kationen **A** oder **A'** auftreten würden, müßten Solvolysprodukte beobachtbar sein.

c) Die Substitutionen am *endo*- und *exo*-System **6** und **7** verlaufen mit vergleichbarer Geschwindigkeit. Qualitative Messungen zeigen, daß das *exo*-Bromid **7a** allenfalls um einen Faktor 5 schneller reagiert als das *endo*-Isomere. Bei einem S_N1 -Mechanismus wäre ein beträchtlicher anchimerer Effekt für das *exo*-Bromid zu erwarten^{25b)}.

d) Ebenfalls bisher nur qualitativ, aber eindeutig haben wir eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhöhung der Acetatkonzentration festgestellt.

e) Schließlich haben die Moleküle **6a** und **7a** alle Strukturmerkmale, die von *Stohrer*²²⁾ aufgrund von Berechnungen als besonders günstig für eine S_N2 -Retentionssubstitution angegeben werden: Dreiring, hohe Spannung, sterische Behinderung des Rückseitenangriffs und elektronenabziehende Substituenten an den β -C-Atomen (C-1 und C-6 in **6** und **7**; C-1 ist „vinyllog“ carbonylsubstituiert!).

Über Substitutionen an ähnlich gebauten Systemen und mit anderen Nucleophilen, sowie über die Ergebnisse kinetischer Messungen werden wir getrennt berichten.

Wegen der grundlegenden Bedeutung des hier diskutierten Substitutionsmechanismus erschien es uns unerlässlich, die durch die NMR-Spektren nahegelegten Resultate mit letzter Sicherheit zu beweisen. Wir führten daher Röntgenstrukturanalysen des durch die Reaktion verknüpften Paares **7a** und **7b** durch.

C. Röntgenstrukturanalyse des Bromids **7a** und des daraus erhaltenen Acetats **7b**

Die Strukturdaten wurden bis zu *R*-Faktoren von 0.101 (**7a**) und 0.065 (**7b**) verfeinert. In Übereinstimmung mit den Zuordnungen nach den NMR-Daten gehören beide Ver-

²⁵⁾ ^{25a)} An offenkettigen Verbindungen läßt sich dieser Mechanismus nicht erzwingen: L. Tenud, S. Farooq, J. Seibl und H. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **53**, 2059 (1970). Interessant in diesem Zusammenhang ist auch die von D. J. Cram und Mitarbb. beobachtete retentive Substitution an den gesättigten Brücken-C-Atomen der hochgespannten Cyclophane: s. z. B. *Acc. Chem. Res.* **4**, 204 (1971), und *Tetrahedron* **30**, 1757 (1974). — ^{25b)} P. Gassman, J. L. Marshall und J. M. Hornback, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 5811, 5817 (1969).

bindungen der *anti*-Reihe an. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt damit den Verlauf der Substitution unter Retention der Konfiguration.

Abb. 1 zeigt das Molekülbild der Verbindung **7a**²⁶⁾. In der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle liegen zwei voneinander symmetrieunabhängige Moleküle. In Abb. 2

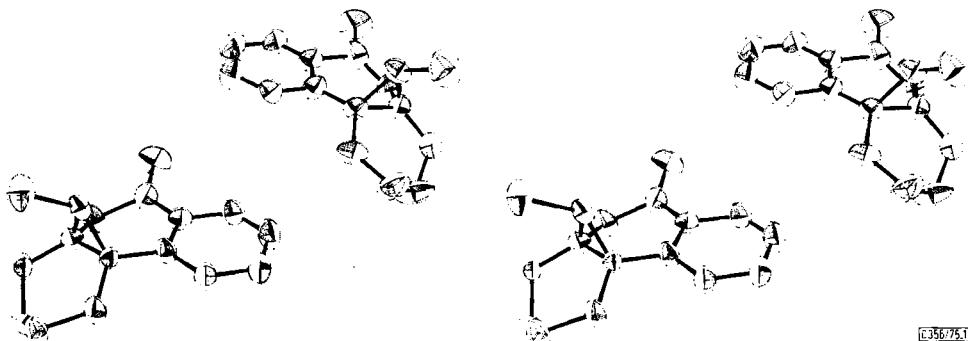
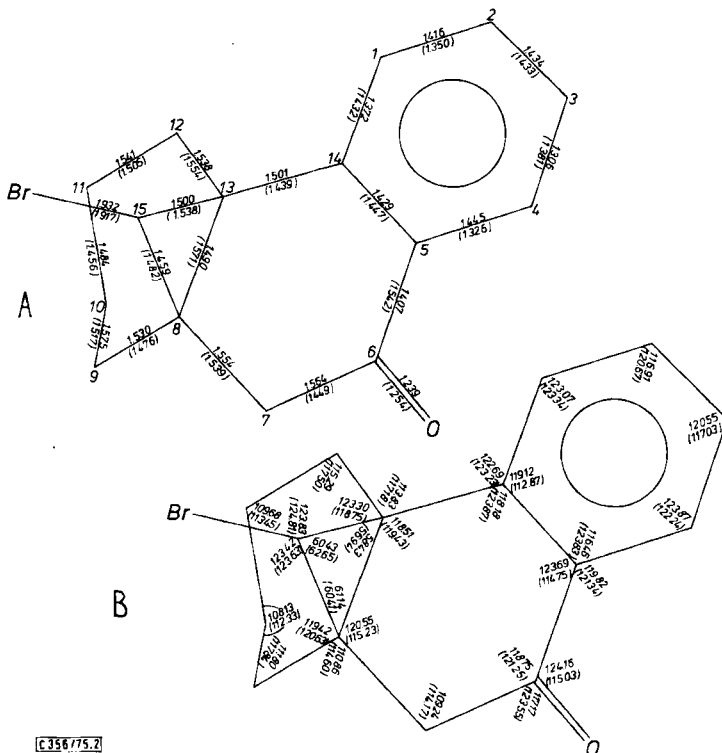


Abb. 1. Die Struktur der Verbindung **7a** in stereoskopischer Darstellung



gemessenen Werte liegen im erwarteten Bereich und zeigen keine Besonderheiten. Die π -Zentren liegen annähernd in einer Ebene, nur die Carbonylgruppe zeigt eine leichte Abweichung. Die durch die Kohlenstoffatome C12, C14 und C15 gelegte Ebene ist vom Kohlenstoffatom C13 0.29 bzw. 0.28 Å entfernt, und die durch C7, C9 und C15 definierte Ebene hat zum Atom C8 einen Abstand von 0.30 bzw. 0.23 Å (zur Numerierung siehe Abb. 2). Bei einem regulären Tetraeder mit normalen Einfachbindungsängen beträgt diese Strecke ungefähr 0.5 Å. Die berechneten kürzeren Abstände spiegeln die durch den Cyclopropanring erzwungene Verzerrung wider.

Die intermolekularen Abstände liegen im erwarteten Bereich. Lediglich der Abstand zwischen dem Dreiring-Kohlenstoffatom C15 und dem Sauerstoffatom eines Nachbarmoleküls ist mit 3.32 bzw. 3.37 Å recht kurz. Durch eine Differenz-Fourier-Synthese konnte das Wasserstoffatom am Dreiring-Kohlenstoff C15 auf der Verbindungslinie C15...O lokalisiert werden. Damit wären die geometrischen Bedingungen für eine Wasserstoffbrücke erfüllt.

Ob allerdings eine C—H...O-Wasserstoffbindung vorliegt, ist bei den vorhandenen Daten über Wasserstoffbrücken fraglich.

Das Molekül **7b** ist in Abb. 3 dargestellt. Abb. 4 zeigt die Bindungsängen und -winkel. Die Abschätzung der Standardabweichungen führte zu 0.008 Å für die Bindungsängen und zu 0.6° für die Winkel. Benzolring und Carbonylgruppe sind nahezu planar. Die am Dreiring berechneten Ebenen ergeben ungefähr das gleiche Resultat wie bei **7a**. Das Kohlenstoffatom C13 ist von der Ebene durch die Atome C12, C14 und C15 0.29 Å entfernt, und die durch C7, C9 und C15 gelegte Ebene hat am Atom C8 einen Abstand von 0.28 Å. Die intermolekularen Abstände liegen ausnahmslos im Bereich der van der Waals-Abstände.

Wir danken den Herren Professoren A. S. Dreiding, K. Mislow, P. v. R. Schleyer und W. D. Stohrer für Anregungen, Diskussionen oder vorzeitige Überlassung von Manuskripten. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

4a-Dibrommethyl-1,2,3,4,4a,9-hexahydrophenanthren-9-on (5): Zur Lösung von 16.6 g (84 mmol) 1,2,3,4-Tetrahydrophenanthren-9-ol in 580 ml 10proz. Natronlauge gibt man unter heftigem Rühren bei 60–70°C innerhalb von 3 h 40 ml Bromoform und rührt noch 2 h weiter. Man extrahiert die abgekühlte Mischung mehrmals mit CH₂Cl₂, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit 2 N NaOH und Wasser und trocknet über Na₂SO₄. Der Rückstand wird mit Benzol zur Kristallisation gebracht. Ausb. 4.8 g (15%), Schmp. 210°C (Prismen aus Benzol). — IR (KBr): CO 1650 cm⁻¹. — NMR (CDCl₃): Außer Aromaten- und CH₂-Protonen-Signalen zwei s bei δ = 6.30 und 6.44 ppm.

C₁₅H₁₄Br₂O (370.1) Ber. C 48.68 H 3.81 Gef. C 48.46 H 3.75

syn- und anti-Isomere 6a und 7a von 11-Brom-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-4a,10a-methanophenanthren-9-on („11-Brom-2,3-benzotricyclo[4.4.1.0]undecen-4-on“): Eine Mischung aus 1.00 g (2.7 mmol) **5**, 2 g Eisenpulver, 10 ml Eisessig und 100 ml Äthanol wird unter Rühren 4 h auf 70 bis 80°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, das Filtrat i. Vak. eingengt und der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen. Die erhaltene Lösung wird mit 2 N HCl und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und zu einem Öl eingengt, das durch präparative Schichtchromatographie (Silicagel, Benzol/Hexan 8:1) in die beiden kristallinen Isomeren **6a** und **7a** aufgetrennt wird.

syn-Isomeres **6a**: Ausb. 0.36 g (45%); Schmp. 87.0–87.5°C (aus Hexan). – IR (KBr): CO 1670 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): CH₂CO zwei d (*J* = 18 Hz) δ = 2.65 und 3.10 ppm, BrCH s 3.50.

C₁₅H₁₅BrO (291.2) Ber. C 61.87 H 5.19 Gef. C 62.17 H 5.09

anti-Isomeres **7a**: 0.20 g (25%); Schmp. 130.8–131.8°C (aus Hexan). – IR (KBr): CO 1670 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): CH₂CO zwei d (*J* = 18 Hz) δ = 2.80 und 3.08 ppm, BrCH s 2.80.

Reaktion des syn-Bromids 6a mit Tetraäthylammoniumacetat zu 11-syn-Acetoxy-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-4a,10a-methanophenanthren-9-on („11-syn-Acetoxy-2,3-benzotricyclo[4.4.1.0]undecen-4-on“) (**6b**): Man rührt eine Lösung von 50 mg (0.17 mmol) **6a** und 50 mg des Ammoniumsalzes (0.26 mmol) in 10 ml Aceton über Nacht bei Raumtemp., zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab, nimmt in CH₂Cl₂ auf, wäscht mit Wasser, trocknet über Na₂SO₄ und dampft wieder ein. Das so mit >90% Ausb. erhaltene Öl besteht laut GC-Analyse [1.5-m-Säule aus OV-1 (3.5%), Säulentemp. 170°C] zu >90% aus **6b**; das Chromatogramm weist neben dem Peak der Acetoxyverbindung nur ein einziges weiteres Signal auf. Säulenchromatographie des Rohproduktes (SiO₂, C₆H₆ + 10% CHCl₃) liefert 30 mg (65%) öliges **6b**²⁷⁾. – IR (Film): CO 1750 und 1680 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): CH₃CO s δ = 1.60 ppm, CH₂CO zwei d (*J* = 15 Hz) 2.60, 2.95, AcOCH s 4.05. – Massenspektrum: Molekül-Ion *m/e* = 270.

11-anti-Acetoxy-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-4a,10a-methanophenanthren-9-on („11-anti-Acetoxy-2,3-benzotricyclo[4.4.1.0]undecen-4-on“) (**7b**) aus dem *anti*-Bromid **7a**: Wie vorstehend beschrieben, wurden 50 mg **7a** mit 50 mg des Ammoniumacetats umgesetzt. Das in praktisch quantitativer Ausb. isolierte **7b** enthält laut GC-Analyse (s. o.) keinerlei Verunreinigung. Es wurde wie **6b** säulenchromatographiert²⁷⁾. Ausb. 30 mg (65%); Schmp. 119°C (aus Hexan). – IR (KBr): CO 1740 und 1665 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): CH₃CO s δ = 2.15 ppm, CH₂CO zwei d (*J* = 17.5 Hz), 2.70, 3.10, AcOCH s 3.50.

C₁₇H₁₈O₃ (270.3) Ber. C 75.53 H 6.71 Gef. C 75.66 H 6.61

Röntgenstrukturanalyse von **7a**

Kristalldaten: Monokline, farblose Nadeln; Gitterkonstanten *a* = 25.87 ± 0.01 Å, *b* = 7.317 ± 0.005 Å, *c* = 13.57 ± 0.01 Å, β = 103.28 ± 0.05°, *V*_{EZ} = 2500.3 Å³, *Z* = 8, *D*_{reht} = 1.547 g · cm⁻³, *D*_{exp} = 1.55 g · cm⁻³ (durch Flotation), μ = 47.7 cm⁻¹, Raumgruppe: *P*₂₁²₁ – *C*_{2h}.

Intensitätsmessung: Mit Hilfe eines automatischen Weissenberg-Diffraktometers wurden 3845 Reflexe *h*0*l* bis *h*5*l* mit Cu-K_α-Strahlung vermessen. Die Datenkorrektur wurde ohne Absorptionskorrektur durchgeführt und lieferte 3321 symmetrie-unabhängige Strukturfaktoren mit |*F*_{hkl}| ≥ 2σ_{*F*}.

Strukturbestimmung und Verfeinerung: Die Strukturaufklärung erfolgte nach der symbolischen Additionsmethode²⁸⁾. Die Verfeinerung durch Differenz-Fourier-Synthesen und LSQ-Rechnungen²⁹⁾ mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Br-, C- und O-Atome führte zu einem *R*-Faktor von 13.3%. Durch Differenz-Fourier-Synthesen konnten 29 der 30 Wasserstoffatome lokalisiert werden. Die abschließende Verfeinerung der Parameter der Br-, C- und O-Atome ergab einen *R*-Faktor von 10.1%. Die Parameter sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

²⁷⁾ Auf analytischen Silicagel-Dünnschichtplatten lassen sich die Acetate **6b** und **7b** nicht trennen. Die Ausb. an Acetat hängt sehr stark von der Qualität des verwendeten Ammoniumacetats ab. Die hier angegebenen Ausb. sind daher nicht leicht reproduzierbar. Auch in Versuchen, bei denen die Acetate nur noch als Nebenprodukte entstehen, bleibt die Reaktion aber vollkommen stereospezifisch!

²⁸⁾ J. Karle und I. L. Karle, Acta Crystallogr. **21**, 849 (1966); G. Germain und M. M. Wolfson, ebenda Sect. B **24**, 91 (1968).

²⁹⁾ W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy, ORFLS, a Fortran Crystallographic Least Squares Program, ORNTL-TM-305, Oak Ridge, Tennessee 1962.

Tab. 1. Atompositionen in der Verbindung 7a; Standardabweichungen in Klammern (1 und 2 vor den Atomnummern = 1. bzw. 2. Molekül)

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
1C 1	0.2558 (4)	0.364 (2)	0.4878 (7)	20	0.1556 (4)	0.259 (1)	0.2489 (5)
1C 2	0.2050 (4)	0.355 (2)	0.5101 (9)	2Br	0.4455 (1)	0.1420 (3)	0.1062 (1)
1C 3	0.2033 (4)	0.310 (2)	0.6121 (9)	1H 1	0.2597	0.4813	0.4211
1C 4	0.2471 (4)	0.279 (2)	0.6801 (8)	1H 2	0.1624	0.4276	0.4570
1C 5	0.2995 (4)	0.288 (2)	0.6599 (7)	1H 3	0.1632	0.2865	0.6117
1C 6	0.3443 (4)	0.246 (2)	0.7371 (7)	1H 4	0.2469	0.1861	0.7349
1C 7	0.3953 (4)	0.173 (2)	0.7070 (7)	1H 7A	0.4374	0.1759	0.7730
1C 8	0.4027 (4)	0.277 (2)	0.6108 (7)	1H 7B	0.4006	0.0289	0.6774
1C 9	0.4499 (4)	0.200 (2)	0.5738 (8)	1H 9A	0.4619	0.1258	0.6221
1C 10	0.4326 (4)	0.125 (2)	0.4622 (8)	1H 9B	0.4733	0.3078	0.5540
1C 11	0.4076 (4)	0.277 (2)	0.3959 (7)	1H10A	0.4053	0.0138	0.4438
1C 12	0.3544 (4)	0.329 (2)	0.4213 (7)	1H10B	0.4750	0.1024	0.4625
1C 13	0.3558 (3)	0.346 (2)	0.5348 (6)	1H11A	0.4008	0.2191	0.3225
1C 14	0.3021 (4)	0.334 (2)	0.5589 (7)	1H11B	0.4341	0.3903	0.3932
1C 15	0.3925 (4)	0.473 (2)	0.6047 (7)	1H12A	0.3198	0.2364	0.3886
10	0.3453 (4)	0.253 (1)	0.8287 (5)	1H12B	0.3329	0.4449	0.3783
1Br	0.0615 (1)	0.1471 (2)	0.4397 (1)	1H15	0.1229	0.0593	0.3454
2C 1	0.2372 (4)	0.359 (2)	0.9739 (8)	2H 1	0.2220	0.4931	0.9345
2C 2	0.2863 (5)	0.349 (2)	0.0350 (9)	2H 2	0.3201	0.4383	0.0297
2C 3	0.2933 (5)	0.307 (2)	0.1404 (9)	2H 3	0.3375	0.2820	0.1824
2C 4	0.2479 (5)	0.277 (2)	0.1754 (8)	2H 4	0.2558	0.2464	0.2544
2C 5	0.1997 (4)	0.286 (2)	0.1152 (7)	2H 7A	0.0605	0.1850	0.1178
2C 6	0.1497 (5)	0.244 (2)	0.1549 (8)	2H 7B	0.1014	0.0184	0.0916
2C 7	0.1013 (5)	0.180 (2)	0.0877 (9)	2H 9A	0.0170	0.2615	0.9041
2C 8	0.0880 (4)	0.274 (2)	0.9836 (7)	2H 9B	0.0274	0.0904	0.9547
2C 9	0.0427 (5)	0.193 (2)	0.9102 (9)	2H10A	0.4568	0.4917	0.2231
2C 10	0.0523 (6)	0.125 (2)	0.8103 (9)	2H11A	0.0650	0.3950	0.7550
2C 11	0.0801 (6)	0.259 (2)	0.7621 (9)	2H11B	0.0830	0.1942	0.6975
2C 12	0.1330 (5)	0.315 (2)	0.8270 (7)	2H12A	0.1609	0.2235	0.8331
2C 13	0.1373 (4)	0.335 (2)	0.9426 (7)	2H12B	0.1426	0.4617	0.8066
2C 14	0.1896 (4)	0.326 (2)	0.0080 (7)	2H15	0.3786	0.0643	0.9345
2C 15	0.1002 (5)	0.471 (2)	0.9790 (8)				

[C356/75,Tab.1]

Röntgenstrukturanalyse von 7b

Kristalldaten: Triklin, farblose Nadeln; Gitterkonstanten: $a = 12.00 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $b = 7.764 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c = 8.396 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $\alpha = 115.63 \pm 0.05^\circ$, $\beta = 98.21 \pm 0.05^\circ$, $\gamma = 93.99 \pm 0.05^\circ$, $V_{\text{EZ}} = 690.6 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_{\text{form}} = 1.300 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $D_{\text{exp}} = 1.30 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (durch Flotation), $\mu = 7.2 \text{ cm}^{-1}$, Raumgruppe: $P1 - C_1$.

Intensitätsmessung: Mit einem automatischen Weissenberg-Diffraktometer wurden 2023 Reflexe der Schichten $hk0$ bis $hk6$ mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung gemessen. Die Korrektur der Daten lieferte 1880 symmetrie-unabhängige Strukturfaktor-Beträge.

Strukturbestimmung und Verfeinerung: Die Struktur wurde mit Hilfe der symbolischen Additionsmethode²⁸⁾ bestimmt. Die anisotrope Verfeinerung mit Hilfe von LSQ-Rechnungen²⁹⁾ und Differenz-Fourier-Synthesen führte bei Berücksichtigung der Wasserstoffatome mit festen isotropen Temperaturfaktoren zu einem R -Faktor von 6.9%. Die großen Temperaturfaktoren der Kohlenstoffatome C10 und C11 deuten auf eine starke Schwingung in diesem Molekülteil oder auf eine Fehlordnung hin. Durch Aufteilen dieser beiden Kohlenstoffatome in jeweils zwei „halbe“ Atome mit Positionen auf den langen Hauptachsen der Schwingungsellipsoide sollte diesem Effekt in der Verfeinerung Rechnung getragen werden. Der R -Faktor sank dann bei weiteren LSQ-Rechnungen auf 6.5%. Die Parameter der Struktur sind in Tab. 2 und 3 zusammengestellt.

Tab. 2. Anisotrope Temperaturfaktoren von **7a**, **b** in der Form
 $T = \exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$
 Isotrope Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome: $B = 4.5 \text{ \AA}^2$; Standardabweichungen in Klammern (1 und 2 vor den Atomnummern = 1. bzw. 2. Molekül)

Verbindung 7a							Verbindung 7b						
Atom	$\beta_{11} \cdot 10^3$	$\beta_{22} \cdot 10^3$	$\beta_{33} \cdot 10^3$	$\beta_{12} \cdot 10^3$	$\beta_{13} \cdot 10^3$	$\beta_{23} \cdot 10^3$	Atom	$\beta_{11} \cdot 10^3$	$\beta_{22} \cdot 10^3$	$\beta_{33} \cdot 10^3$	$\beta_{12} \cdot 10^3$	$\beta_{13} \cdot 10^3$	$\beta_{23} \cdot 10^3$
1C 1	1.0(2)	22 (4)	5.1(7)	0.1(6)	0.4(3)	1 (1)	C 1	5.8(2)	25.6(9)	16 (2)	1.5(4)	0.7(3)	5.5(6)
1C 2	1.3(2)	23 (4)	8.0(9)	0.4(6)	1.0(3)	-0.5(9)	C 2	5.7(2)	29.3(9)	21 (2)	3.1(4)	1.6(3)	10.6(7)
1C 3	1.3(2)	28 (4)	7.2(8)	0.5(7)	1.3(3)	2 (1)	C 3	6.8(3)	28.3(9)	27 (2)	4.6(4)	4.4(4)	13.5(7)
1C 4	1.7(2)	20 (4)	5.9(7)	-0.9(6)	1.6(3)	-1 (1)	C 4	7.6(3)	19.8(8)	24 (2)	2.8(4)	5.1(4)	7.1(6)
1C 5	1.6(2)	24 (3)	2.7(5)	-0.3(6)	0.4(3)	1 (1)	C 5	6.0(2)	17.9(7)	16 (2)	0.3(3)	2.6(3)	6.9(5)
1C 6	1.4(2)	30 (4)	3.8(6)	-0.6(6)	0.4(3)	1 (1)	C 6	7.5(3)	19.8(8)	16 (2)	-1.2(3)	2.3(3)	4.6(6)
1C 7	1.4(2)	29 (4)	3.7(6)	1.0(6)	0.7(3)	2 (1)	C 7	6.4(2)	26.8(9)	14 (2)	-0.5(4)	0.2(3)	3.5(6)
1C 8	1.3(2)	21 (4)	3.2(5)	0.6(6)	0.4(2)	1.3(9)	C 8	5.7(2)	24.0(8)	11 (2)	0.9(3)	1.1(3)	9.8(5)
1C 9	1.1(2)	26 (4)	5.2(7)	0 (1)	1.1(3)	2 (1)	C 9	7.8(3)	35 (1)	22 (2)	4.6(4)	2.2(4)	17.8(8)
1C10	1.5(2)	19 (3)	5.2(7)	0.5(6)	1.0(3)	-3 (1)	C10A	9.4(7)	28 (2)	33 (3)	3.8(9)	1.4(9)	16 (2)
1C11	1.3(2)	30 (4)	3.7(6)	0.5(6)	0.8(3)	1 (1)	C10B	48 (3)	31 (3)	64 (4)	18 (2)	22 (3)	18 (3)
1C12	1.1(2)	31 (4)	2.9(5)	1.2(6)	0.5(2)	2 (1)	C11A	7.0(8)	29 (3)	52 (4)	4 (1)	6 (1)	9 (2)
1C13	0.9(1)	18 (3)	3.4(5)	-0.9(5)	0.4(2)	-0.4(9)	C11B	35 (2)	15 (2)	75 (5)	-4 (1)	35 (2)	19 (2)
1C14	1.3(2)	22 (3)	3.8(6)	0.9(6)	1.0(3)	2 (1)	C12	7.3(3)	18.8(8)	22 (2)	2.5(4)	2.5(3)	3.4(6)
1C15	1.6(2)	13 (3)	5.0(6)	0.8(6)	1.4(3)	1 (1)	C13	4.9(2)	18.7(7)	14 (2)	1.1(3)	1.6(3)	5.6(5)
1O	2.7(2)	44 (3)	2.6(4)	-1.1(6)	1.1(2)	0.1(9)	C14	4.9(2)	17.5(7)	16 (2)	0.7(3)	1.8(3)	5.8(5)
1Br	1.8(1)	23.8(4)	9.1(1)	1.1(1)	1.6(1)	-1.4(2)	C15	5.2(2)	23.0(8)	17 (2)	2.5(3)	3.0(3)	9.8(6)
2C 1	1.7(2)	23 (4)	5.9(8)	-1.0(7)	0.8(3)	-1 (1)	C16	5.5(2)	24.8(8)	16 (2)	1.4(3)	1.2(3)	10.2(6)
2C 2	1.7(2)	35 (5)	8.0(9)	-1.2(8)	0.9(4)	2 (2)	C17	7.5(3)	33 (1)	14 (1)	5.1(4)	2.6(3)	8.9(6)
2C 3	1.9(2)	30 (4)	7.3(9)	-0.4(8)	-0.2(4)	-3 (2)	O 1	12.0(3)	21.8(6)	28 (2)	-0.6(3)	0.2(3)	-2.8(5)
2C 4	1.8(2)	29 (4)	4.6(7)	0.3(7)	0 (1)	0 (1)	O 2	10.4(2)	39.1(8)	23 (2)	10.2(4)	4.4(3)	18.3(6)
2C 5	1.8(2)	25 (4)	3.8(6)	0.5(7)	0.8(3)	0 (1)	O 3	5.8(2)	29.9(6)	13 (1)	5.4(2)	3.5(2)	13.0(4)
2C 6	1.9(2)	25 (4)	4.2(6)	0.5(7)	1.0(2)	2 (1)	C356/75-Tab.2						
2C 7	2.2(2)	29 (4)	5.9(7)	0.5(8)	2.0(4)	3 (1)							
2C 8	1.4(2)	23 (4)	3.3(6)	-0.3(6)	0.6(3)	-1 (1)							
2C 9	1.5(2)	26 (4)	8.7(9)	-0.4(7)	0.9(4)	-3 (1)							
2C10	3.6(4)	36 (5)	4.5(7)	-5 (1)	0.7(4)	-2 (1)							
2C11	2.7(3)	43 (5)	6.5(9)	-2 (1)	0.9(4)	-6 (2)							
2C12	2.4(3)	26 (4)	2.6(6)	0.2(7)	0.8(7)	0 (1)							
2C13	1.8(2)	19 (3)	3.2(6)	-0.6(6)	0.9(3)	1 (1)							
2C14	1.6(2)	29 (4)	3.0(5)	-0.3(7)	0.6(3)	0 (1)							
2C15	2.3(2)	18 (4)	4.6(7)	2.0(7)	1.1(3)	1 (1)							
2O	3.7(2)	38 (1)	2.7(4)	0.7(7)	1.7(3)	2.7(9)							
2H+	2.9(1)	30.1(5)	9.5(1)	-2.6(1)	1.1(1)	-3.3(2)							

Tab. 3. Atompositionen in der Verbindung **7b**; Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
C 1	0.4048 (2)	0.6099 (5)	0.3309 (4)	O 1	0.7301 (2)	0.8888 (3)	0.2138 (3)
C 2	0.5691 (2)	0.4947 (5)	0.3262 (4)	O 2	0.8246 (2)	0.4117 (4)	0.4593 (3)
C 3	0.5607 (3)	0.3155 (5)	0.1849 (5)	O 3	0.1085 (2)	0.6721 (3)	0.3251 (2)
C 4	0.4673 (3)	0.2479 (5)	0.0476 (4)	H 1	0.490 (3)	0.727 (3)	0.445 (5)
C 5	0.3800 (2)	0.3604 (4)	0.0506 (4)	H 2	0.635 (3)	0.547 (5)	0.424 (5)
C 6	0.7182 (3)	0.7212 (4)	0.0983 (4)	H 3	0.624 (3)	0.232 (5)	0.189 (5)
C 7	0.8009 (2)	0.5916 (5)	0.1170 (4)	H 4	0.438 (3)	0.129 (5)	-0.060 (5)
C 8	0.1913 (2)	0.5864 (4)	0.0543 (3)	H 7A	0.879 (3)	0.675 (5)	0.173 (5)
C 9	0.1257 (3)	0.7313 (5)	0.0156 (4)	H 7B	0.777 (3)	0.559 (5)	0.209 (5)
C10A	0.1841 (6)	0.942 (1)	0.106 (1)	H 9A	0.050 (3)	0.736 (5)	0.072 (5)
C10B	0.185 (1)	0.927 (1)	0.115 (1)	H 9B	0.888 (3)	0.312 (5)	0.112 (4)
C11A	0.2460 (4)	0.014 (1)	0.298 (2)	H10A	0.127 (3)	0.017 (6)	0.081 (5)
C11B	0.249 (1)	-0.003 (1)	0.271 (2)	H11H	0.291 (4)	0.110 (7)	0.307 (5)
C12	0.3261 (3)	0.8810 (4)	0.3244 (4)	H12A	0.406 (3)	0.912 (5)	0.302 (5)
C13	0.2937 (2)	0.6636 (4)	0.2101 (3)	H12B	0.328 (3)	0.913 (5)	0.446 (5)
C14	0.3880 (2)	0.5441 (4)	0.1947 (4)	H15	0.181 (3)	0.438 (5)	0.227 (5)
C15	0.1822 (2)	0.5609 (4)	0.2147 (4)	H17A	0.929 (3)	0.117 (6)	0.288 (5)
C16	0.1147 (2)	0.6770 (4)	0.4864 (4)	H17B	0.985 (3)	0.242 (6)	0.305 (5)
C17	0.9651 (3)	0.1979 (5)	0.4105 (4)	H17C	0.982 (3)	0.806 (5)	0.494 (4)

C356/75-Tab.3

[356/75]