# <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische und stereochemische Untersuchungen XI<sup>†</sup>—Konformationen von Bicyclo[3.3.1]nonanen und ihre Unterscheidbarkeit durch lanthanideninduzierte Verschiebungen

# Hans-Jörg Schneider,\* Michael Lonsdorfer und Eckehard F. Weigand

Fachrichtung Organische Chemie der Universität des Saarlandes, D 66 Saarbrücken 11, Germany

(Received 5 December 1975; accepted 26 January 1976)

Abstract—The <sup>13</sup>C chemical shifts of bicyclo[3.3.1]nonane and of the corresponding 9-hydroxy- and 9-oxo- derivatives are compared with chemical shifts calculated on the basis of stereospecific shift increments. These results as well as the <sup>1</sup>H n.m.r. spectrum of the ketone indicate a predominant chair-chair conformation *CC*. A low temperature <sup>13</sup>C n.m.r. study as well as an analysis of the temperature dependence of <sup>13</sup>C chemical shifts in bicyclo[3.3.1]nonane furnish a limit for the free energy difference between *CC* and *BC* conformations of  $\Delta G \ge 5,85$  kJ mol<sup>-1</sup>. The distinction between *CC*, *BC* and *BB* provides a test for the applicability of lanthanide-induced <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C shifts for the assignment of flexible geometries. The typical occurrence of several and/or flat minima in the LIS geometry analysis allows only the exclusion of boat-boat conformations.

Zusammenfassung-Ein Vergleich von gemessenen und aus stereospezifischen Inkrementen berechneten <sup>13</sup>C-Verschiebungen zeigt für Bicyclo[3.3.1]nonan und die entsprechende 9-Hydroxy- und 9-Oxo-Verbindung eine dominierende Sessel-Sessel-Konformation CC an; einen ähnlichen Schluß ergibt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Ketons. <sup>13</sup>C-NMR-Tieftemperaturmessungen sowie die Analyse der Temperaturabhängigkeit von <sup>13</sup>C-Verschiebungen in Bicyclo-[3.3.1]nonan erlauben die Festlegung eines unteren Grenzwertes für den Energieunterschied zwischen der CC- und einer Boot-Sessel-Konformation BC von  $\Delta G \ge 5,85 \text{ kJ mol.}^{-1}$  Die Möglichkeit zur Differenzierung flexibler Geometrien wie CC, BC und BB durch lanthanideninduzierte 1H- und 13C-Verschiebungen wird unter Einschluß einer Fehlerbetrachtung untersucht. Das Auftreten mehrerer bzw. flacher Minima bei der computergestützten Geometrieanalyse der Pseudokontaktverschiebungen erlaubte nur den Ausschluß von BB-Konformationen.

BICYCLO [3.3.1] nonane können in drei Grundkonformationen vorliegen,<sup>2,3</sup> von denen in Kristallstrukturanalysen<sup>4</sup> auch bei Heteroanalogen<sup>5</sup> die Sessel-Sessel-Konformation *CC* gefunden wurde. Molekülmechanische Modellrechnungen sagen für den Enthalpieunterschied zwischen der stabileren *CC*- und der Sessel-Boot-(*BC*)-Konformation einen Wert von 15,48,<sup>6a</sup> 10,46<sup>6b</sup> oder aber von nur 5,44<sup>6c</sup> kJ mol<sup>-1</sup> voraus. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von äquatorial substituierten<sup>7a</sup> bzw. heteroanalogen<sup>7b</sup> Verbindungen weisen auf ein Über-

\* Author to whom correspondence should be addressed.

wiegen der CC-Form hin; in einer, allerdings vereinfachenden, Analyse von lanthanideninduzierten <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen wurde auf eine starke Abflachung der Cyclohexansessel geschlossen.<sup>8</sup>

Die in CC, BC und BB erheblichen Unterschiede der Abstände zwischen lanthanidbindenden Donoratomen [wie Sauerstoff in der 9-Hydroxy-(2) und 9-oxo-verbindung (3)] und z.B. C-3/C-7 bzw. H- $3_{e,a}/H-7_{e,a}$  scheinen solche Bicyclo [3.3.1] nonane für eine Untersuchung der molekularen Struktur mit Hilfe der LIS-Methode zu prädestinieren. Wir haben dieses Verfahren kürzlich anhand einer Analyse mit zwölf Modellstrukturen bekannter Geometrie einer kritischen Prüfung unterzogen;9 in der vorliegenden Arbeit soll seine Anwendbarkeit für ein einfaches Problem bei flexiblen Strukturen erprobt werden. Die bisher noch nicht beschriebenen <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Bicyclo[3.3.1]nonanen sollen konformationsanalytisch ausgewertet werden in Zusammenhang mit <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen an Cyclooctanderivaten,<sup>10</sup> zu denen die Bicyclononane verbrückte Analoga darstellen. Die Synthese der Bicyclo[3.3.1]nonylverbindungen 1-3 ging von einer modifizierten Cyclisierung<sup>11</sup> des 3-(2'-Oxocyclohexyl)propanals aus; die Darstellung des Kohlenwasserstoffs wurde gegenüber der Literatur<sup>11,12</sup> vereinfacht.

## <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die Signale des Kohlenwasserstoffs im <sup>1</sup>H-rauschentkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind durch Intensitäten, Multiplizitäten (im <sup>1</sup>H-teilentkoppelten Spektrum) und Substituenteneffekte eindeutig zuzuordnen (Tabelle 1). Sie sollen zunächst mit Verschiebungen verglichen werden, welche sich durch Addition empirischer Parameter nach Grant<sup>13</sup> für die alternativen Konformationen *CC*, *BC* und *BB* ergeben. Dabei wurde auch dann mit dem  $\gamma_{\rm HH}$ -Inkrement<sup>13</sup> gerechnet, wenn die Verschiebung zu höherem Feld nicht über Wechselwirkung mit einer  $\gamma$ -C—H-Bindung eintreten kann (z.B. Effekt von C-6 auf



© Heyden & Son Limited. Printed in Northern Ireland.

TABELLE 1. BEOBACHTETE<sup>a</sup> UND BERECHNETE<sup>b</sup> <sup>13</sup>C-verschiebungen ( $\delta$ ) von Bicyclo[3.3.1]-NONAN (1)

		. ,		
	C-1	C-2	C-3	C-9
273 K	28,40	31,98	23,01	35,42
160 K	27,95	31,59	22,94	35,23
CC	29,1	27,6	22,2	36,4
BC	28,4	26,2	18,1	27,8
BB	27,7	24,9	16,0	19,5

\* In ppm  $\pm$  0,06 von TMS, Lösung (20  $\pm$ 5%) in CFCl<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, bei 273 und 160 K. Austauschverbreiterung bei 160 K unter 1 Hz.

<sup>b</sup> Mit Substituentenparametern,<sup>13</sup> s. Text.

C-1; bei Vernachlässigung dieses Effekts wären bei der CC-Form jeweils 5,5 ppm abzuziehen). Bei der Abschätzung der Abschirmungsinkremente für BB wurde ein Mittelwert aus 'Bootparametern' V<sub>E</sub> und  $\gamma_p^{13}$  und aus den normalen Vg- und  $\gamma_{\rm HH}$ -Werten<sup>13</sup> gewählt, da hier Twist-Bootformen angenommen werden müssen.6b Die Diskrepanz zu den experimentellen Verschiebungen (Tabelle 1) spricht eindeutig gegen das Vorliegen einer BB-Konformation. Für die BC-Form wurden die arithmetischen Mittelwerte der <sup>13</sup>C-Verschiebungen in CC und BB zugrundegelegt. Obwohl besonders die Hochfeldverschiebung an C-9 dabei unterschätzt wird, da im Gegensatz zu CC in BC nur noch eine sehr geringfügige Vertwistung möglich ist,6b ergibt sich auch hier eine genügend große Differenz zu den Messwerten, um BC zugunsten von CC auszuschließen.

Um eine evtl. Beteiligung von BC quantitativ zu untersuchen, wurde Bicyclo [3.3.1]nonan (1) bei tiefen Temperaturen <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch mit expandierter Spektrenbreite gemessen. Selbst bei 160 K war keine Linienverbreiterung durch verlangsamten chemischen Austausch festzustellen ( $W_{\frac{1}{2}} < 1$  Hz). Linienformsimulationen für  $\Delta v = 10$  ppm (abgeschätzte Differenz für die Signale C-9<sub>BC</sub>—C-9<sub>CC</sub>, s. Tabelle 1) bei einer angenommenen Inversionsbarriere ( $BC \rightleftharpoons CC$ ) von 29 kJ mol<sup>-1</sup> zeigen, daß die Anwesenheit von nur 1% einer zweiten Konformation bei 160 K zu einer Austauschverbreiterung um mehr als 1 Hz führen müßte. Daraus läßt sich der Mindestunterschied zwischen BC und CC bei 160 K zu  $\Delta G^0 > 5.8$  kJ mol<sup>-1</sup> berechnen.

Eine weitere Möglichkeit zur Abschätzung von Anteilen eines energiereicheren Konformeren besteht in der Analyse der Temperaturabhängigkeit von <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen. Bei der Untersuchung konformativ einheitlicher Kohlenwasserstoffe wurde stets mit steigender Temperatur eine lineare Tieffeldverschiebung von maximal 0,006 ppm/K beobachtet.<sup>1</sup> Die für 1 gefundenen Gradienten (vgl. Tabelle 1) liegen mit 0,002 ppm/K im Bereich anderer Cyclohexanderivate,<sup>1</sup> was bedeutet, daß selbst für C-9 maximal 0,006-0,002 = 0,004 ppm/KHochfeldverschiebung eintritt. Da eine Anreicherung von *BC* von < 1% (bei 160 K) auf 100\% einer C-9-Hochfeldverschiebung von 10 ppm entspräche, ergibt sich als obere Grenze für die BC-Form bei Raumtemperatur 8% bzw. wiederum  $\Delta G^{\circ} > 5,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Die für den Alkohol 3 beobachteten <sup>13</sup>C-Verschiebungen (Tabelle 2) weisen eindeutig auf das Vorliegen der CC-Form hin. Die auf der Grundlage der besonders stereoselektiven OH-Substituenteneffekte auf <sup>13</sup>C-Verschiebungen an Cyclohexanen<sup>14</sup> berechneten Signallagen

TABELLE 2. <sup>13</sup>CMR-verschiebungen  $\delta$  und <sup>13</sup>C-LIS-werte von 9-OXO- UND 9-HYDROXY-BICYCLO[3.3.1]NONAN (2 UND 3)

2	C-9	C-1,5	C-2,4,6,8	C-3,7		
δ,ª 273 K	220	46,86	34,57	21,06		
δ,ª 140 K	223,45	46,67	34,51	21,25		
LIS <sup>b</sup>	c	0,4724	0,3032	0,2244		
Sa <sup>d</sup>		4,1	4,8	2,6		
3	C-9	C-1,5	C-2,4	C-6,8	C-7	C-3
Se	73,01	34,52	31,86	24,57	21,65	21.65
$\delta$ (ber.) <sup>f</sup>	77,0	35,4	29,3	25,0	21,0	21.0
$LIS^{g}$	0,4975	0,2254	0,0920	0,1850	0,1214h	0,0743h
sa <sup>d</sup>	0,6	1,0	3,7	1,2	20	20

a In ppm relativ zu TMS. Lösung aus 210 mg Keton, 1 ml CH2Cl2, 1 ml CFCl3 (Lock), 0,1 ml TMS. Austauschverbreiterung am C-9 bei 140 K unter 2 Hz.

<sup>b</sup> In dimensionslosen Steigungen bezogen auf Σ LIS-Steigungen ≡ 1,00. Steigungen ermittelt aus Verschiebungen nach Zugabe von Yb(fod)<sub>3</sub> in Lösungen aus 350 mg Keton, 2,43 g CDCl<sub>3</sub> mit 10% TMS bei 300 K.

<sup>e</sup> Nicht ermittelt wegen Kontaktshift-Anteil.

<sup>d</sup> Standardabweichung der LIS-Werte in %. <sup>e</sup> In ppm relativ zu TMS. Lösung aus 490 mg Alkohol, 2 ml CDCl<sub>3</sub> mit 10% TMS bei 300 K.

Nach Lit.14.

<sup>g</sup> Wie Anm.<sup>b</sup> jedoch Lösungen wie Anm. <sup>e</sup>.

<sup>h</sup> Zuordnung evtl. zu vertauschen.

stimmen für alle C-Atome gut mit den experimentellen Werten überein. Bei der Inkrementberechnung wurden für  $C_{\alpha}$  und  $C_{\beta}$  Mittelwerte aus axial und äquatorial substituierten Cyclohexanen benützt. In Übereinstimmung mit Messungen an Cyclohexanen unterscheiden sich die  $C_{\delta}$ -Verschiebungen (C-3 und C-7) nicht signifikant; eine Aufspaltung wird erst durch Zusatz von LIS-Reagentien erreicht (s. unten).

Obwohl im Keton 2 eine für die Destabilisierung der BC-Form mitverantwortliche Wechselwirkung zwischen den 'Bug-Heck'-H-Atomen (H-9/H-3) entfällt, wird im Tieftemperatur-<sup>13</sup>C-Spektrum (s. Tabelle 2) bei C-9 keine und bei den anderen Signalen nur eine geringfügige Austauschverbreiterung beobachtet. Auch die mit  $\delta = 21,1$  ppm ähnliche Verschiebung von C-3,7 im Vergleich zu C-4 in 2-Methylcyclohexanon<sup>15</sup> ( $\delta = 24,5$ ) läßt auf ein Überwiegen der CC-Konformation in 2 schließen.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Ketons 2 kann auf Grund der beobachteten Intensitäten, Kopplungen und LIS-Werte sowie mit Hilfe von Spinentkopplungsexperimenten analysiert werden und ergibt bereits Hinweise auf das Vorliegen einer CC-Konformation. Das Spektrum zeigt vier schlecht aufgelöste Peaks (Signale I-IV, s. Tabelle 3) im Intensitätsverhältnis 1:2:3:1. Doppelresonanz bei I (eindeutig H 1,5 zuzuordnen) entkoppelt II, ebenso entkoppelt {III} Signal I. Da II wegen einer Halbwertsbreite von 25 Hz und wegen des großen LIS-Wertes (Tabelle 3) H-2,4,6,8a zuzuschreiben ist, enthält III die entsprechenden äquatorialen Protonen H-2,4,6,8e. Einstrahlung bei {II} ergibt deutlich Entkopplung bei IV, welches demnach sowie auf Grund der Halbwertsbreite (30 Hz) H-3,7a repräsentiert. Die für die bisher getroffene Zuordnung zugrundegelegte CC-Form wird weiterhin gestützt durch die Verschiebung von H-3,7a, welche die für Cyclohexane typische Abschirmung<sup>16</sup> von axialen im Vergleich zu äquatorialen Protonen zeigt. Allerdings

TABELLE 3. <sup>1</sup>H-NMR-VERSCHIEBUNGEN UND <sup>1</sup>H-LIS-WERTE VON BICYCLO[3.3,1]NONAN-9-ON(2)

TABELLE	4.	LIS-GEOMETRIEANALYSEN	AN	BICYCLO[3.3.1]NONAN-9-
		ON ( <b>2</b> <sup>a</sup> )		

Zuordnung für CC:	H-1,5	H-2,4,6,8	a H-2,3,4,6,7	,8e H-3,7a
Signalgruppe:	I	П	III	1V
$\delta$ , a [Yb(fod) <sub>3</sub> ]	2,34	2,10 <sup>e</sup>	2,10	1,54
LIS <sup>b</sup>	42,61	20,21	12,69	12,40
s <sub>a</sub> <sup>e</sup>	1,3	0,2	3,8	2,3
$\delta^{a}$ [Eu(fod) <sub>3</sub> ]	2,25	2,02 <sup>e</sup>	2,06	1,49
LIS <sup>d</sup>	0,485	0,219	0,148	0,149
S <sub>a</sub> <sup>c</sup>	0,7	8,5	3,3	1,5

<sup>a</sup> In ppm relativ zu TMS; Mittelwerte ( $\pm 0,05$  ppm) aus Spektrum ohne LSR-Zusatz (57 mg Keton in 1 ml CCl<sub>4</sub> mit 1% TMS) und Extrapolation von LIS-Messungen auf [LSR] = 0.

<sup>b</sup> In ppm/Q, wobei  $Q = [LS\tilde{R}]/[Keton]$ ; Absolutkonz.,<sup>a</sup> Zusatz bis 70 mg Yb(fod)<sub>3</sub>.

<sup>c</sup> Standardabweichungen der LIS-Werte in %. <sup>d</sup> In dimensionslosen Steigungen bezogen auf  $\Sigma$  LIS-Steigungen  $\equiv$ 1,00. Absolutkonz.,<sup>a</sup> Zusatz bis 137 mg Eu(fod)<sub>3</sub>.

e Nur aus LIS-Extrapolation zu ermitteln.

setzt dies voraus, daß eine für H-3,7a zu erwartende Entschirmung infolge eines quadratischen Feldeffekts (van der Waals-Wechselwirkung, absgechätzt nach Lit. 16a) für  $d_{\text{H-3a}\cdots\text{H-7a}} = 1,95 \text{ Å}^{6b}$  zu 0,5 ppm) wie der Anisotropieeffekt der Carbonylgruppe (berechnet nach Lit. 16b zu 0,1 ppm) evtl. durch Geometriestörung des Skeletts zu vernachlässigen ist. Eine ähnliche Zuordnung läßt sich unter der Voraussetzung einer schnellen Sessel-Wannen-Inversion auch für die BC-Konformation treffen. Dagegen schließt besonders die Kopplung zwischen I und II eine BB-Konformation aus, da auf Grund des LIS-Wertes hier II aus H-3,7a bestehen müßte. Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum des Alkohols 3 ließ sich trotz Spektrenvereinfachung durch LSR-Zusatz nicht eindeutig zuordnen, weswegen die LIS-Analyse hier nur auf <sup>13</sup>C-Verschiebungen basiert (Tabelle 2).

#### LIS-Untersuchungen

Die LIS-Werte und ihre Standardabweichungen  $s_a$ wurden wie früher beschrieben<sup>9</sup> durch Regressionsanalyse der experimentellen Werte ermittelt. Bei Anwesenheit von Verunreinigungen bzw. unsicheren Einwaagen sind die LIS-Werte nicht für den Molquotienten LSR: S = 1:1 (ppm/Q in Tabellen 2 und 3), sondern normalisiert auf die Summe der beobachteten Steigungen (LIS) angegeben. Für die anschließende Geometrieanalyse9 auf Grund der McConnell-Robertson-Beziehung wurden alle in Tabellen 2 und 3 angegebenen Verschiebungen mit Ausnahme des möglicherweise kontaktshiftbehafteten C-9-Signals verwendet. Die für die CC-, BC- und BB-Konformationen benutzten kartesischen Koordinaten stammen aus molekülmechanischen Modellrechnungen<sup>6b</sup> für den Kohlenwasserstoff.<sup>†</sup> Unter Vernachlässigung von, vermutlich unwesentlichen<sup>6b</sup> Verzerrungen des Gerüsts werden die Sauerstoff-Substituenten an C-9 mit Standardgeometrien eingefügt.

Das zur Geometrieermittlung bestimmte Rechenprogramm<sup>9</sup> variiert für die alternativen Basiskonformationen CC, BC und BB die Lanthanidenposition um die Donorgruppe C=O bzw. C-OH, berechnet für jede

	$\frac{CC}{^{1}H}$	$\frac{CC}{1^{3}C}$	$\frac{BC}{^{1}H}$			$\frac{BC}{{}^{13}C}$			
d	R	R	β	φ	R	β	φ	R	
2,0	8,8	11,4	180,0	352,0	11,6	180,0	350,0	10,8	
2,2	8,8	10,0	180,0	4,0	11,6	180,0	346,0	9,5	
2,4	9,0	8,7	180,0	8,0	11,8	180,0	349,0	8,3	
2,6	9,4	7,4	180,0	-8,0	12,2	180,0	352,0	7,3	
2,8	9,9	6,2	180,0	7,0	12,7	180,0	351,0	6,4	
3,0	10,5	5,2	163,0	90,0	13,0	180,0	348,0	5,7	
3,2	11,1	4,2	155,0	90,0	13,0	180,0	346,0	5,1	
3,4	11,8	3,3	147,0	90,0	12,6	180,0	345,0	4,8	
3,6	12,5	2,5	141,0	90,0	12,2	169,0	270,0	4,6	
3,8	13,2	1,9	134,0	90,0	11,6	155,0	270,0	4,5	
4,0	13,9	1,7	128,0	90,0	11,1	146,0	270,0	4,4	
4,2	14,6	1,8	122,0	90,0	11,1	139,0	90,0	4,5	
4,4	15,3	2,2	118,0	90,0	12,7	134,0	90,0	4,9	
4,6	16,0	2,7	121,0	90,0	15,7	135,0	90,0	5,7	
4,8	16,6	3,2	132,0	90,0	18,2	180,0	8,0	6,4	
5,0	17,3	3,8	158,0	90,0	19,6	180,0	9,0	6,8	

<sup>a</sup>  $d = \text{Abstand } L \dots O$  (Å);  $\beta = \text{Winkel } C-9 - O - L$  (°); **R**: Agreementfaktor (%);  $\varphi$  = Diederwinkel C-1--C-9-O-L (°). Bei *CC* gilt immer  $\beta$  = 90 °C,  $\varphi$  = 0 °C. Für  $\beta$  = 90° ist  $\varphi$  gleichzeitig 90 und 270 °C (weitere Erläuterungen s. Text).

Position die Pseudokontaktfaktoren, vergleicht sie mit den experimentellen LIS-Werten und liefert für jede L-Position entsprechende Korrelationsgütefaktoren wie den Agreementfaktor R und den Zuverlässigkeitswert  $\psi$ . Bei Molekülen mit  $C_{2v}$ -Symmetrie führt die Berücksichtigung jedes Atoms unabhängig von seinen Symmetrieeigenschaften (d.h. z.B. Rechnung mit 8 <sup>13</sup>C-LIS-Werten bei dem Alkohol 3- das funktionelle C-9 wurde wegen evtl. Kontaktshiftanteile weggelassen) zwangsweise zu einer L-Position in der Ebene durch C-3/C-7/C-9. Die Rechnung mit der CC-Form des Ketons ergibt aus Symmetriegründen eine L-Position notwendigerweise auch in der Ebene durch C-1/C-9/C-5, so daß die optimale Korrelation ( $\triangle$  minimaler *R*-Faktor) nur als Funktion des  $O \dots L$ -Abstandes d erscheint (Tabelle 4). Auf Grund des R-Minimums ergäbe sich aus der <sup>1</sup>H-LIS-Analyse mit d = 2,2 Å ein wesentlich kleinerer Abstand als aus der <sup>13</sup>C-LIS-Analyse (d = 4,0 Å). Diese Diskrepanz resultiert aus einer Überschätzung der R-Faktoren, deren Abhängigkeit ebenso wie diejenige der 'besten' L-Position von den experimentellen LIS-Werten durch eine

TABELLE 5. AUSWIRKUNG VON LIS-FEHLERN<sup>a</sup>: BICYCLO[3.3.1]-NONAN-9-ON (2) CC-KONFORMATION

	A; LIS $\pm 3s_a^{b}$	$LIS\pm0$	B; LIS $\mp 3s_a^{b}$
<sup>13</sup> C-LIS $d(\text{Å})$	2,8	4,0	5,0
[Yb(fod) <sub>3</sub> ] $R_{\min}(\%)$	6,1	1,7	4,6
$\psi_{\min}(\%)$	22,0	7,2	23,0
<sup>1</sup> H-LIS $d(\text{Å})$	2,2	2,2	2,0
[Yb(fod) <sub>3</sub> ] $R_{\min}(\%)$	11,2	8,75	7,65
$\psi_{\min}(\%)$	29,6	23,1	20,3

<sup>a</sup> Erläuterung s. Text.

<sup>b</sup> Arithmetisches Mittel aller hier beobachteten LIS-Standardabweichungen.

<sup>†</sup> Zur Reorientierung des Moleküls war das Programm ATCOOR von Nutzen, für dessen Überlassung wir H. Professor J. E. Nordlander, Case Western Reserve University, Cleveland/Ohio, U.S.A. danken.

Fehlerrechnung (Tabelle 5) demonstriert wird. Hierbei wurden die kleineren LIS-Werte jeweils um die statistisch ermittelten dreifachen Standardabweichungen (s. Tabellen 2 und 3) verkleinert, die größeren LIS-Werte entsprechend um  $3s_a$  vergrößert ( $A riangleq \pm 3s_a$  in Tabelle 5) bzw. umgekehrt verfahren  $(B \triangle \mp 3s_a)$ .<sup>9</sup> Die resultierende Streuung der R-Faktoren (Tabelle 5) zeigt, daß bereits eine realistische Berücksichtigung der experimentellen LIS-Fehler alle Lösungen, welche bis zu 4% über dem jeweils gefundenen minimalen R liegen, nicht zu unterscheiden gestattet. Bezieht man noch die möglichen Fehler in den zugrundegelegten Modellkoordinaten ein,9 so ergibt sich auch für die folgenden LIS-Geometrieanalysen, daß die Entscheidung zwischen alternativen Konformationen Agreementfaktorunterschiede von mindestens 5% voraussetzt.

Bei der LIS-Geometrie-Analyse der BC-Konformation muß für alle Atome außer für C-1, C-5 und C-9 bzw. die entsprechenden H-Atome eine Mittelung der Geometriefaktoren vorgenommen werden, da in den NMR-Spektren nur durch chemischen Austausch gemittelte Signale auftreten. Die Berechnung mit einem für die Mittelung modifizierten Programm lieferte für die BC-Konformation des Ketons 2 Lösungen von 2,0 < d < 4,6 (Å) bei R = 11,1–15,7% (<sup>1</sup>H-LIS) bzw. von 2,4 < d < 5,0 (Å) bei R = 4,4-8,3% (<sup>13</sup>C-LIS) (Tabelle 4), d.h. Lösungen, welche ähnliche Minima wie bei CC zulassen. Der allen Lösungen gemeinsame O... L-Abstand entspricht den Resultaten bei sterisch gehinderten Bicycloheptanonen,<sup>9</sup> wofür in 2CC die sterische Wechselwirkung mit den axialen Wasserstoffatomen an C-2, C-4, C-6 und C-8 verantwortlich zu machen sind.

Für den Alkohol 3 ergibt die <sup>13</sup>C-LIS-Geometrieanalyse eine hohe Ausschlußwahrscheinlichkeit ( $\Delta R >$ 5%) nur für die Konformationen BB sowie BC (3a) (mit axialer OH-Gruppe im Boot-Teil). Da die Zuordnung der C-3/C-7-Signale nur auf der Grundlage der LIS-Analyse möglich ist, sind die alternativen Möglichkeiten in Tabelle 6 mit enthalten. Die bei den minimalen R-Faktoren gefundenen O... L-Abstände sind in befriedigender Übereinstimmung mit LIS-Geometrieanalysen anderer sekundärer Alkohole.9 Detailtabellen

TABELLE 6. LIS-GEOMETRIEANALYSEN FÜR BICYCLO[3.3.1]NONAN-9-OL (3)

Konformation	Zuordnung	L-Position <sup>b</sup>			R <sup>c</sup>	$\psi^{\mathrm{e}}$	
	C-3/C-7ª	d(Å)	β(°)	φ(°)	(%)	(%)	
СС	A	2,2	130	0	4,6	14	
	$A^{\mathbf{d}}$	3,8	149	180	5,0	16	
CC	В	3,6	141	180	10,7	32	
BCb	A	3,8	99	0	13,6	44	
$BC^{a}$	В	3,6	139	180	8,0	24	
BC <sup>a</sup>	A	2,2	133	0	3,8	12	
BB	A	4,0	96	0	13,2	43	
BB	В	3,0	147	171	18,9	58	

\* A = LIS C-7 > LIS C-3 (vgl. Tabelle 2); B: LIS C-7 < LIS C-3.

<sup>b</sup> d = 0 ... L-Abstand;  $\beta$  = Winkel C-9--O--L;  $\varphi$  = Dieder-winkel H-9--C-9--O--L.

• R =Agreementfaktor;  $\psi =$ Korrelationsgüte nach Exner (s. Lit. 9).

<sup>d</sup> Zweites Minimum.

für alle LIS-Geometrieanalysen stehen auf Anfrage zur Verfügung. (Neuere <sup>13</sup>C-NMR-Arbeiten über Bicyclo[3.3.1]nonanverbindungen s. Lit. 17.

#### **EXPERIMENTELLER TEIL**

22,63 MHz-13C-NMR-Spektren wurden in der PFT-Technik mit einem Bruker HX90/Nicolet 1080-System bei 0,06 ppm digitaler Auflösung unter den bei den Tabellen angegebenen Bedingungen aufgenommen. Die mit einer Bruker BST 100/700-Einheit einge-stellte Temperatur wurde mit einem '<sup>13</sup>C-Shift-Thermometer'<sup>18</sup> kontrolliert; die Abweichung auch unter <sup>1</sup>H-Rauschentkopplung lag unter 0,5 K. <sup>1</sup>H-NMR-Aufnahmen bei 60 MHz sowie <sup>1</sup>H-Spinentkoplungsexperimente wurden auf einem Varian EM 360-Gerät durchgeführt. Die Berechnungen wurden mit Hilfe von FORTRAN Programmen auf der Telefunken TR440 des Rechenzentrums der Universität des Saarlandes vorgenommen.

Lanthanidenshiftmessungen zur LIS-Berechnung wurden durch Zufügen von meistens fünf Portionen LSR [Yb(fod)<sub>3</sub> oder Eu(fod)<sub>3</sub>] bis zu einem Molverhältnis Substrat:LSR = 10:1 durchgeführt; zur Signalidentifizierung und für Entkopplungsexperimente wurden bei <sup>1</sup>H-Aufnahmen bis zu etwa 30 Mol% LSR zugefügt. Die verwendeten Lösungsmittel (s. Tabellen) waren vor Gebrauch über Molekularsieb oder NaOH getrocknet. Bicyclo[3.3.1]non-2-en-9-on.<sup>11</sup> 50 g (0,32 Mol) 3-(2'-Oxocyclo-

hexyl)propanal werden mit 100 ml Äther unter Zusatz von 0,5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konz.) bei Raumtemperatur gerührt, bis im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das Aldehydproton zu 90-95% abgenommen hat (Vergleich mit etwas Benzol, welches als interner Standard zugefügt wird; Dauer 5-12 Stunden). Das erhaltene Bicyclo[3.3.1]nonan-9-on-2-ol in Äther wird ohne weitere Aufarbeitung bei 0 °C unter Rühren zu 200 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konz.) zugetropft; nach 10-15 Stunden wind auf Eis gegossen, dreimal mit Äther extrahiert und nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das Produkt im Schwertkolben destilliert. Ausb. (über 2 Stufen) 26%; Schmp. 98-99 °C (Lit.<sup>11</sup> 97-99 °C). *Bicyclo*[3.3.1]*non-2-en.* 17,8 g (0,13 Mol) des Enons werden mit

19 g (0,37 Mol) 85 proz. Hydrazinhydrat, 28 g KOH und 200 ml Triglykol 2 Stdn erhitzt, wobei sich im Luftkühler mit Kühlfinger 14,5 g (90%) gaschromatographisch reines Produkt abscheiden; Schmp. 98–100 °C (Lit.<sup>11</sup> 96,5–100 °C).

Bicyclo[3.3.1]nonan. 4 g (0,032 Mol) Olefin werden über Platin auf Aktivkohle in Methanol zu 1 hydriert. Ausb. 3,7 g (93%).

Danksagungen-Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für finanzielle Unterstützung gedankt.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- 1. X. Mitteilung: H.-J. Schneider und W. Freitag, J. Am. Chem. Soc. 98, 478 (1976).
- E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, Verlag Chemie, Weinheim, 1966, S. 356.
  G. L. Buchanan, in D. Lloyd (Ed.), Topics in Carbocyclic Climitum Val. 1, S. 100.
- Chemistry, Vol. 1, S. 199.
- 4. (a) W. A. Brown, J. Martin und G. A. Sim, J. Chem. Soc. 1844 (1965); (b) N. C. Webb und M. R. Becker, J. Chem. Soc. B 1317 (1967).
- 5. (a) M. Dobler und J. D. Dunitz, Helv. Chim. Acta 47, 695 (1964); (b) N. S. Zefirov, S. Rogozina, E. H. Krukutova, A. V. Gon-charov und N. V. Belov, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 260 (1974)
- 6. (a) E. N. Marvell, G. J. Gleicher, D. Sturmer und K. Salisbury, J. Org. Chem. 33, 3393 (1968); (b) E. M. Engler, J. D. Andose und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 95, 8005 (1973); (c) N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller, und D. W. Wertz, J. Am. Chem. Soc. 93, 1637 (1971).
- 7. A. C. Cope, D. L. Nealy, P. Scheiner und G. Wood, J. Am. Chem. Soc. 87, 3130 (1965); J. P. Schaefer, J. C. Clark, C. A. Flegal und L. M. Honig, J. Org. Chem. 32, 1372 (1967); J. A. Peters, J. M. van der Toorn und H. van Bekkum, Tetrahedron 30, 633 (1974); (b) R. A. Johnson, J. Org. Chem. 33, 3627 (1968); S. F. Nelson, P. J. Hintz und R. T. Landis III, J. Am. Chem. Soc. 94, 7105 (1972).
- 8. M. R. Vegar und R. J. Wells, *Tetrahedron Lett.* 2847 (1971). 9. H.-J. Schneider und E. F. Weigand, *Tetrahedron* 31, 2125 (1975). Hier ist die umfangreiche Lit. zu LIS-NMR-Methoden auszugsweise angegeben.

- 10. H.-J. Schneider, T. Keller und R. Price, Org. Magn. Reson. 4, 907 (1972); weitere Veröffentlichungen (m. D. Heiske) in Vorbereitung.
- 11. R. D. Allen und R. J. Wells, Aust. J. Chem. 23, 1625 (1970).
- 12. C. S. Foote und R. B. Woodward, Tetrahedron 20, 687 (1964); P. von R. Schleyer, P. R. Isele und R. C. Bingham, J. Org. Chem. 33, 1239 (1968). 13. D. K. Dalling und D. M. Grant, J. Am. Chem. Soc. 96, 1827
- (1974) und dort zitierte Literatur.
- 14. H.-J. Schneider und V. Hoppen, Tetrahedron Lett. 579 (1974) und unveröffentlichte Ergebnisse.
- 15. F. J. Weigert und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 92, 1347 (1970).
- 16. (a) L. M. Jackman und S. Sternhell, Application of Nuclear Magnetic Resonance in Organic Chemistry, 2. Aufl., Pergamon Press, London, 1969, S. 238; (b) J. Fournier, J. Mol. Struct. 18, 391 (1973).
- T. Pehk, E. Lippmaa, V. F. Baklan, T. Utochka und A. G. Yurchenko, *Eesti NSV Tead. Akad. Toim. Fuus. Mat.* 23, 425 (1974); *Chem. Abstr.* 82, 131, 694v (1975); A. Heumann und Welcher Freider. H. Kolshorn, Tetrahedron 31, 1571 (1975).
- H.-J. Schneider, W. Freitag und M. Schommer, J. Magn. Reson. 18, 393 (1975).