

Struktur von Cuneancarbonsäureamid (Pentacyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]nonan-4-carbonsäureamid), C₁₀H₁₁NO

VON ROLAND FRÖHLICH

Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe (TH), Kaiserstrasse 12, D-7500 Karlsruhe 1, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 19. Januar 1983; angenommen am 4. April 1984)

Abstract. $M_r = 161.2$, monoclinic, $P2_1/a$, $a = 8.985(4)$, $b = 7.454(3)$, $c = 12.423(5)$ Å, $\beta = 105.65(3)^\circ$, $V = 801.2$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.336$ Mg m⁻³, $Mo K\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 0.081$ mm⁻¹, $F(000) = 343.94$, $T = 298$ K, final $R = 0.042$ for 858 observed reflections with $|F_o^2| \geq 3\sigma(F_o^2)$. The molecule contains two different cyclopropane units. The one bonded to the amide group shows the expected deviation from equilateral geometry. The bonds adjoining the carbon attached to the substituent are distinctly longer than the bond opposite. The other cyclopropane unit is exactly equilateral. The molecules form pairs, joined together by a N–H...O hydrogen bond.

Einleitung. Bei der Hydrierung mit Ni-, Pd- und Pt-Katalysatoren werden normale C–C-Einfachbindungen unter den üblichen Bedingungen nicht angegriffen. In gespannten kleinen Ringen findet auf Grund der Winkelspannung dagegen rasche Hydrogenolyse statt. Sind diese kleinen Ringe Bestandteile von Käfigmolekülen, so sind die Reaktionen häufig spezifisch. Dieses ist dadurch zu erklären, dass diejenige Bindung bevorzugt gespalten wird, die am gespanntesten (d.h. am längsten) ist und/oder deren Spaltung den grössten Beitrag zum Abbau der Spannung liefert (Osawa & Musso, 1983). Durch eine exakte Bestimmung der Bindungslängen lässt sich daher der Ort der Bindungsspaltung vorhersagen (Deppisch, Guth, Musso & Osawa, 1976).

Ein Beispiel für ein derartiges Molekül ist die Cuneancarbonsäure. Hier befinden sich zwei Cyclopropaneinheiten mit unterschiedlichen Umgebungen in einer käfigartigen Verbindung. Eine von ihnen ist mit einer Säuregruppe substituiert. Nur hier findet eine Reaktion statt und zwar an denjenigen Bindungen, die an den Substituenten grenzen.

Zur Deutung der chemischen Befunde und zum Vergleich mit theoretischen Berechnungen wurde die nachfolgend beschriebene Strukturbestimmung durchgeführt. Es wurde das Amid untersucht, da sich die Kristalle der Säure als ungeeignet erwiesen. Säure, Ester und Säureamid üben den gleichen Einfluss auf den Dreiring aus (Gröger, Musso & Rossnagel, 1980).

Experimentelles. Kristalldimensionen $0,25 \times 0,25 \times 0,10$ mm, Gitterkonstanten aus 18 Reflexen, Syntex-R3-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, $Mo K\alpha$. Datensammlung: 3158 Reflexe ($hkl-hkl$), $3,5 \leq 2\theta \leq 52^\circ$. $\theta/2\theta$ -Abtastung, Abtastgeschwindigkeit $6-15^\circ \text{ min}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Intensität, Abtastbereich von $0,9^\circ$ kleiner $K\alpha$, bis $1,1^\circ$ grösser $K\alpha_2$, Messzeitverhältnis Untergrund/Reflex 0,5, drei Kontrollreflexe nach jeweils 100 Reflexen ohne Veränderung. Datenreduktion: Alle Rechnungen mit dem Programmsystem *SHELXTL* (Sheldrick, 1981) auf einem Nova-3-Rechner, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Mittelung ergibt 1580 unabhängige Reflexe, 858 beobachtete Reflexe mit $|F_o^2| \geq 3\sigma(F_o^2)$, $\sigma(F_o^2)$ aus der Zählstatistik, $R(I) = 0,016$. Strukturlösung und -verfeinerung (aus F): Direkte Methoden (*SOLV*) mit allen unabhängigen Reflexen in $P2_1/a$; E -Map liefert alle C, N und O; Wasserstofflagen aus Differenz-Fouriersynthese, anisotrope Behandlung von C, N und O, isotrope Behandlung von H, $R = 0,042$, $R_w = 0,025$ mit $w^{-1} = 1/\sigma^2$ für die beobachteten Reflexe, $S = 1,993$, Extinktionskorrekturfaktor $E = 3,95 \times 10^{-3}$ mit $F_{\text{korr}} = F/(1 + 0,002EF^2/\sin^2\theta)^{1/4}$, $(|\Delta|/\sigma)_{\text{max}} = 0,009$; $-0,15 \leq \Delta\rho \leq 0,17$ e Å⁻³. Atomformfaktoren aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Diskussion. Tabelle 1 enthält die Lageparameter der Atome.* Fig. 1 zeigt das Molekül mit dem Bezeichnungsschema für die Atome und mit thermischen Ellipsoiden, bei denen aus Gründen der Übersichtlichkeit nur 20% Wahrscheinlichkeit gewählt wurde.

Der Dreiring C(5)–C(6)–C(7) zeigt mit praktisch übereinstimmenden Bindungslängen [$\bar{d}(C-C) = 1,499(1)$ Å] und Bindungswinkeln [$\bar{\alpha}(C-C-C) = 60,0(1)^\circ$] keine Abweichung von der Gleichseitigkeit.

* Listen mit den anisotropen Temperaturfaktoren, den Bindungslängen und Bindungswinkeln, den Lageparametern und isotropen Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome und den Strukturparametern sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39363: 9 pp) hinterlegt worden. Kopien können angefordert werden bei: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Lageparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}^*
O	3132 (2)	655 (2)	3996 (1)	52 (1)
N	5400 (2)	2111 (3)	4368 (2)	48 (1)
C	3933 (3)	1908 (3)	3797 (2)	39 (1)
C(1)	1393 (3)	5796 (3)	2401 (2)	50 (1)
C(2)	2833 (3)	5110 (3)	3269 (2)	47 (1)
C(3)	4022 (2)	4902 (3)	2644 (2)	46 (1)
C(4)	3235 (2)	3256 (3)	2931 (2)	34 (1)
C(5)	1987 (3)	2717 (4)	1922 (2)	42 (1)
C(6)	825 (3)	4203 (3)	1636 (2)	50 (1)
C(7)	2010 (3)	3996 (3)	996 (2)	51 (1)
C(8)	3173 (3)	5492 (3)	1453 (2)	51 (1)
C(9)	2123 (3)	6994 (4)	1666 (2)	59 (1)

* Der isotrope Temperaturfaktor U_{eq} ist berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

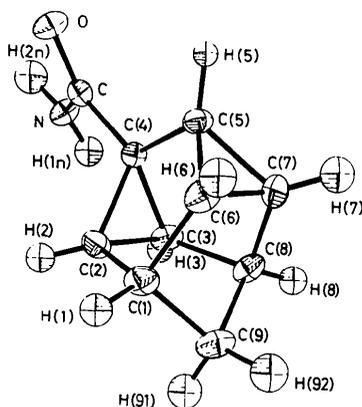


Fig. 1. Molekül mit thermischen Parametern (20% Wahrscheinlichkeit) und dem Bezeichnungsschema für die Atome.

Im Gegensatz dazu ist der zweite im Molekül enthaltene Dreiring $C(2)-C(3)-C(4)$ deutlich verzerrt [$59,0(2)^\circ \leq \alpha(C-C-C) \leq 60,9(2)^\circ$]. Die an den Substituenten grenzenden Bindungen $C(2)-C(4)$ [$1,516(3) \text{\AA}$] und $C(3)-C(4)$ [$1,506(3) \text{\AA}$] sind deutlich länger als die gegenüberliegende Bindung $C(2)-C(3)$ [$1,488(4) \text{\AA}$]. Die Abweichungen in den Bindungslängen betragen das 4,5fache bzw. 7fache der Standardabweichungen. Eine Behandlung der thermischen Bewegungen mit dem LST-Modell ergibt Korrekturen, die in der gleichen Größenordnung wie die gefundenen Differenzen liegen, ändert aber die Abfolge der Bindungslängen nicht. Die hier gefundenen Ergebnisse stimmen mit den Hydrierungsversuchen überein (Musso, 1984).

Die strukturellen Größen des restlichen Kohlenstoffgerüsts entsprechen den Erwartungen, wobei $\bar{d}(C-C) = 1,512(16); 1,512(18) \text{\AA}$ in den beiden Fünfringen, die jeweils zwei Dreiringkanten enthalten, kürzer ist als in denen mit nur einer Dreiringkante [$\bar{d}(C-C) = 1,526(22); 1,525(17) \text{\AA}$]. Die Winkel $\alpha(C-C-C)$ liegen im Bereich $93,4(2)-109,5(2)^\circ$. Ebenfalls normal ist die Geometrie der Carbonsäureamid-Gruppe $\{d(C-O) = 1,244(3) \text{\AA}; d(C-N) = 1,327(3) \text{\AA}; d[C(4)-C] = 1,482(3) \text{\AA}; \alpha(O-C-N) = 121,6(2)^\circ; \alpha[O-C-C(4)] = 120,0(2)^\circ; \alpha[N-C-C(4)] = 118,4(2)^\circ\}$. Alle ermittelten Größen liegen im Rahmen der in der Literatur (*Molecular Structures and Dimensions*, 1972) angegebenen Werte. Der mittlere Abstand $\bar{d}(C-H)$ beträgt $0,96(5) \text{\AA}$. Deutlich verschieden sind die Abstände $d[N-H(1n)] = 0,87(2) \text{\AA}$ und $d[N-H(2n)] = 0,98(2) \text{\AA}$. Ursache für diese Abweichung ist die Wasserstoffbrücke, die jeweils zwei Moleküle verknüpft $\{d[O \cdots H(2n)] = 1,97(2) \text{\AA}; d(O \cdots N) = 2,945(3) \text{\AA}; \alpha[C=O \cdots H(2n)] = 118,6(13)^\circ; \alpha[O \cdots H(2n)-N] = 171,6(13)^\circ\}$. Die Werte sind denen sehr ähnlich, die als Mittelwerte aus 26 organischen Verbindungen (Taylor & Kennard, 1983) erhalten wurden. Ansonsten werden keine Abstände gefunden, die auf weitere besondere Wechselwirkungen neben den üblichen van der Waals-Kontakten schliessen lassen.

Die vorliegende Arbeit entstand in enger Zusammenarbeit mit Herrn Professor Dr H. Musso (Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe), der mir die Kristalle überlassen und mich bei der Diskussion der Ergebnisse unterstützt hat. Herr G. Mattern (Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe) leistete technische Unterstützung. Der Hinweis auf die Problematik der Bindungslängenkorrektur erfolgte durch den Referenten dieser Arbeit. Ihnen sei für ihre Hilfe gedankt.

Literatur

- DEPPISCH, B., GUTH, H., MUSSO, H. & OSAWA, E. (1976). *Chem. Ber.* **109**, 2956–2959.
 GRÖGER, C., MUSSO, H. & ROSSNAGEL, I. (1980). *Chem. Ber.* **113**, 3621–3628.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Bd IV. Birmingham: Kynoch Press.
Molecular Structures and Dimensions (1972). Bd A1. S. S2–S3. Utrecht: Oosthoek.
 MUSSO, H. (1984). Private Mitteilung.
 OSAWA, E. & MUSSO, H. (1983). *Angew. Chem.* **95**, 1–12.
 SHELDRIK, G. M. (1981). *SHELXTL. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*. Univ. Göttingen, Bundesrepublik Deutschland.
 TAYLOR, R. & KENNARD, O. (1983). *Acta Cryst.* **B39**, 133–138.