

Reaktionen mit Aminobicyclo[n.1.0]alkanen, III¹⁾

Diacylmethylenecyclopropane als Zwischenstufen bei Cyclopropan-Substitutionen

Elmar Vilsmaier*, Klaus Joerg und Gerhard Maas*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 22. November 1983

Die Umsetzung von Aminobicyclo[4.1.0]heptyl-meldrumsäure **3A**, -barbitursäure **1B** bzw. -thiobarbitursäure **2C** mit verschiedenen CH-aciden Verbindungen **5a–e** führt zu einer Substitution des Amins am Cyclopropan. Die isolierten Produkte **6A, B** und **C** entstehen nach einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus mit einer Diacylmethylenecyclopropan-Zwischenstufe **4**. **6A, B** und **C** liegen als Dienole vor. Für schwächer acide Substituenten wie Hexahydropyrimidindion oder Malonester wird in den Bicyclen **11** und **12** eine Dicarboxylform beobachtet. **11** ist aus **6Bd** durch Reduktion mit Lithiumalanat, **12** aus **6Aa** durch Umesterung in Methanol zugänglich. Röntgenstrukturanalysen zeigen für **6Ab** und **6Ba** unsymmetrische O···H–O-Bindungen zwischen β -Diketonat-Einheiten, die für **6Ab** alternierende Bindungsordnung, für **6Ba** nicht alternierende Bindungsordnung aufweisen. Letztere resultieren aus einem Dihydroxyallylkation-Enolat-Betain vom Typ **6''**.

Reactions with Aminobicyclo[n.1.0]alkanes, III¹⁾

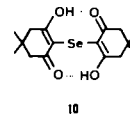
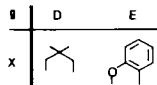
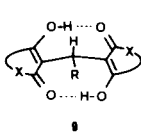
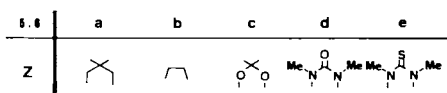
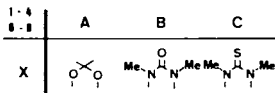
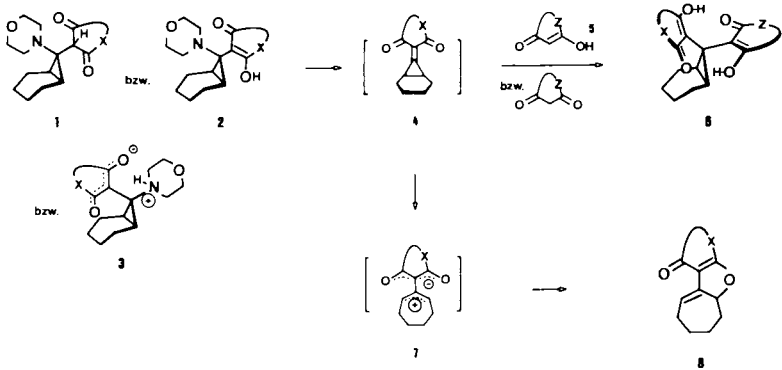
Diacylmethylenecyclopropanes as Intermediates in Cyclopropane Substitutions

The reactions of aminobicyclo[4.1.0]heptyl Meldrums acid **3A**, -barbituric acid **1B** and -thiobarbituric acid **2C** respectively with various CH-acidic compounds **5a–e** lead to substitution of the amino moiety at the cyclopropane. The reaction products **6A, B** and **C** are formed by an elimination-addition mechanism via a diacylmethylenecyclopropane intermediate **4**. **6A, B** and **C** are to be described as dienols. For less acidic substituents, e. g. hexahydropyrimidinedione or malonic ester, in the bicyclic derivatives **11** and **12** a dicarbonyl structure is observed. **11** is obtained from **6Bd** and lithium aluminium hydride, **12** results from transesterification of **6Aa** by methanol. X-ray structure analyses establish nonsymmetric O–H···O bridges for both **6Ab** and **6Ba**; the β -diketonate units connected by these hydrogen bonds have alternating bond order in the case of **6Ab**, but non-alternating bond order in **6Ba**, i. e. **6Ba** exist as a dihydroxyallyl cation/enolate betain **6''**.

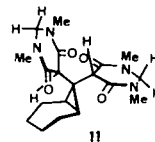
In voranstehenden Arbeiten^{1,2)} haben wir gezeigt, daß Morpholinobicycloalkane mit einem Dimedon-, Meldrumsäure-, Barbitursäure- oder Thiobarbitursäurerest unter Morpholineliminierung reagieren können. Dabei entstehen aus **1B, 2A, C** oder **3A** Furanderivate **8** bzw. deren Folgeprodukte. Als Zwischenstufe dieser Reaktionen wurde ein Diacylmethylenecyclopropan **4** postuliert. Im folgenden berichten wir über einen Nachweis dieser Zwischenstufe durch Abfangreaktionen mit CH-aciden Verbindungen. Diese Reaktionen ermöglichen zugleich einen präparativ einfachen Zugang zu Bis(hydroxy-oxoalkenyl)bicycloheptanen **6**.

Herstellung und Konstitution der Bicyclen 6, 11 und 12

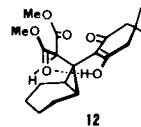
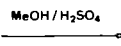
Beim Erhitzen des Meldrumsäurederivates **3A** mit Dimedon (**5a**), Cyclopentandion (**5b**) oder 1,3-Dimethylbarbitursäure (**5d**) wird das Amin in **3A** durch eine CH-acide Gruppe ersetzt. Aus den zunächst entstehenden Morpholinium-Salzen sind mit gesättigter wäßriger Kaliumdihydrogenphosphatlösung (pH \approx 5) die freien Säurederivate **6Aa**, **6Ab** und **6Ad** in Ausbeuten von 60–75% erhältlich. Ein Barbitur- oder Thiobarbitursäurerest in **1** bzw. **2** ermöglicht ebenfalls die Substitution des Morpholins durch CH-acide Verbindungen **5**. Umsetzung von **1B** mit **5a**, Meldrumsäure (**5c**) oder **5d** bzw. von **1C** mit 1,3-Dimethylthiobarbitursäure (**5e**) führt nach Behandlung mit Phos-



6Bd



6Aa



phatpuffer zu den Bicyclen **6B** und **6C**. Aus den ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 2) folgt das Vorliegen einer Bis(hydroxy-oxoalkenyl)bicycloheptan-Konstitution. Ein Singulett, ein Dublett [$^1J_{\text{CH}} \approx 160 \text{ Hz}$] und zwei Triplets im Bereich von 14–26 ppm geben das Bicycloheptangerüst wieder. Jeweils zwei Singulets zwischen 165 und 200 ppm sowie 80 und 127 ppm entsprechen den beiden Hydroxy-oxoalkenyl-Einheiten. Die Signalanzahl für den Bicyclus und die beiden C_3 -Fragmente verlangt einen symmetrischen β -Diketonat-Strukturteil (z. B. **6'** bzw. **6''**, vgl. Röntgenstruktur) oder zwei äquivalente unsymmetrische Enolkonfigurationen mit schnellem H-Austausch. Eine schnelle Rotation als Ursache einer „scheinbaren Symmetrieebene“ läßt sich ausschließen, da die beiden Methylgruppen eines Dimedon- oder Meldrumsäurerestes jeweils zwei Signale ergeben.

Die ^1H -NMR-Daten (s. Tab. 1) stimmen mit den Informationen aus den ^{13}C -NMR-Spektren überein: Ein stark tieffeldverschobenes breites Signal für zwei H-Atome bei 11.25–14.45 ppm belegt die Dienolkonstitution **6**. Breite IR-Banden zwischen 3500 und 2100 cm^{-1} (Tab. 2) charakterisieren zusätzlich die Dienole **6A**, **B** und **C**.

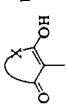
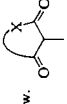
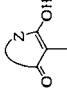
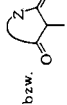

Tab. 1. ^1H -NMR-Daten der Bicyclen **6**, **11** und **12** (200 MHz, TMS als Standard, 20°C , CDCl_3)

	X: CH_3 (s, zus. 6H)	Z: CH_3 (s, zus. 6H)	CH_2	OH bzw. CH (zus. 2H)	Bicyclus (m, zus. 10H)
6Aa	1.73	0.93	2.23, 2.31	13.46	1.13–1.20, 1.20–1.35,
	1.76	1.07	$J_{\text{AB}} = 17.6 \text{ Hz}$		1.40–1.59, 1.89–2.11
6Ab	1.73	–	2.51 ^{a)}	11.25	1.13–1.65,
	1.77				1.93–2.12
6Ad	1.72	3.35	–	13.77	1.15–1.62,
	1.77				1.95–2.12
6Ba	3.35	0.94	2.23 ^{a)}	13.44	0.91–1.25, 1.45–1.63,
		1.05			1.83–2.02
6Bc	3.39	1.60	–	13.75	0.83–2.07
		1.68			
6Bd	3.34 ^{b)}	–	–	14.00	0.88–1.33, 1.34–1.41,
	3.37				1.51–1.69, 1.87–2.08
6Ce	3.76 ^{b)}	–	–	14.45	0.87–1.35, 1.40–1.48,
	3.80				1.48–1.69, 1.89–2.11
11	2.93 ^{b)}		4.01, 5.26 ^{b)}	2.84	0.93–1.49
	3.05		$J_{\text{AB}} = 10.8 \text{ Hz}$	3.93	1.85–2.10
			4.35, 4.76 ^{b)}		
			$J_{\text{AB}} = 10.7 \text{ Hz}$		
12	3.69	0.90	2.00, 2.19 ^{c)}	3.48	0.85–1.49, 1.90–2.15
	3.79	1.04	$J_{\text{AB}} = 16.1 \text{ Hz}$	9.91	
			2.20, 2.40 ^{c)}		
			$J_{\text{AB}} = 16.2 \text{ Hz}$		

^{a)} Singulett. – ^{b)} Zuordnung zur *endo*- bzw. *exo*-Gruppe nicht möglich. – ^{c)} Zuordnung durch Doppelresonanz.

6A, **B** und **C** sind bezüglich der Wasserstoffbrücken mit Dimethonen **9D**³⁾, Dicumalolen **9E**^{3–8)} bzw. dem Selenid **10**⁹⁾ vergleichbar. Die H-Brücken bewirken in **6A** und **B** für Meldrumsäure- und Barbitursäure-Substituenten die Ausbildung der Enolform, ob-

Tab. 2. IR- und ¹³C-NMR-Daten der Bicyclen 6, 11 und 12

IR [cm ⁻¹]		¹³ C-NMR (50.28 MHz, TMS als Standard, 20 °C, CDCl ₃)						
(Nujol)	(KBr)						Bicyclus C _{1,6} (d)	
OH	C=O, C=C					CH ₃ (q)	C ₇ (s)	(CH ₂) ₄ (t)
6Aa	2900–2300	1655, 1595	170.4 (s), 105.3 (s), 79.9 (s)	192.3 (s), 123.1 (s), 46.1 (t), 31.6 (s)	29.8, 26.2a) 27.8, 23.5b)	16.6	24.5	20.9, 20.0
6Ab	3500–2000	1680, 1650, 1600	169.7 (s), 105.7 (s), 80.9 (s)	200.0 (s), 127.3 (s), 29.9 (t)	27.9, 23.2b)	14.7	20.9	21.2, 20.0
6Ad	2800–2300	1710, 1615	171.4 (s), 105.7 (s), 81.0 (s)	165.0 (s), 150.6 (s), 99.5 (s)	27.9, 23.4b) 29.1c)	17.1	24.8	21.0, 20.1
6Ba	2900–2220	1700, 1610	165.0 (s), 151.3 (s), 90.2 (s)	191.9 (s), 122.7 (s), 46.2 (t), 31.6 (s)	30.0, 26.3a) 28.9c)	17.0	24.8	21.3, 20.7
6Bc	3000–2100	1700, 1615	165.7 (s), 150.9 (s), 90.0 (s)	170.6 (s), 106.0 (s), 91.6 (s)	27.4, 22.0b) 29.3c)	16.6	25.0	21.3, 20.7
6Bd	2800–2200	1695, 1625	91.4 (s)	98.8 (s) 166.0 (s), 151.0 (s) ^d , 165.0 (s), 150.8 (s)	29.1, 28.9c)	17.3	25.0	21.3, 20.7
6Ce	2600–2100	1620	95.5 (s)	102.7 (s), 176.0 (s), 175.7 (s) ^d , 165.1 (s), 164.4 (s)	36.5, 36.3c)	18.2	25.4	21.2, 20.6
11	–	1680, 1660, 1640	48.1 (d)	52.9 (d) 169.3 (s), 166.8 (s) ^d , 63.4 (t), 63.3 (t) ^d	32.71, 32.67	23.1	16.0	22.3, 19.2
12	3230	1740, 1705, 1650, 1625	172.9 (s) ^d , 169.3 (s) ^d , 51.8 (d)	198.5 (s), 174.4 (s) ^d , 117.4 (s), 51.3 (t), 43.4 (t), 31.4 (s)	29.4, 26.8a) 53.6, 52.7e)	21.0	23.8	22.0, 19.6, 18.9

a) Dimedon-CH₃, – b) Meldrumsäure-CH₃ (*J*_{CH} = 128–130 Hz). – c) Barbitursäure- bzw. Thiobarbitursäure-CH₃ (*J*_{CH} = 141–143 Hz). – d) Zuordnung zum *endo*- bzw. *exo*-Rest nicht eindeutig. – e) Malonester-CH₃.

wohl die Enolisierungstendenz von Meldrumsäure und Barbitursäure i. allg. nur gering ist¹⁰⁾ (Ausnahme Lit.^{1,11)}). Die sterisch bedingte Behinderung der freien Drehbarkeit der Ringsysteme um die C(Ring) – C(Cyclopropan)-Bindung in **6** sollte die H-Brückenbindung in **6A**, **B** und **C** gegenüber **9D**, **E** und **10** verstärken. Tetrahydropyrimidindion oder Malonester, die deutlich höhere pK_s -Werte als **5a** – **d** aufweisen¹²⁾, liegen dagegen in **6** in einer 1,3-Dicarbonylkonstitution vor. Bicyclen mit einem Tetrahydropyrimidindion- **11** bzw. Malonester-Rest **12** erhält man aus **6Bd** durch Reduktion mit Lithiumalanat (selektive Reduktion von C-2-Carbonyl) bzw. aus **6Aa** durch Umesterung mit Methanol (vgl. Lit.¹³⁾).

Zwei Dubletts im ¹³C-NMR von **11** bei $\delta = 48.1$ und 52.9 sowie zwei Singulets im ¹H-NMR bei $\delta = 2.84$ und 3.93 entsprechen den beiden 1,3-Dicarbonylmethin-Gruppen. Zusammen mit dem Fehlen von OH-Banden und der Lage der Carbonylabsorption bei $1640 - 1680 \text{ cm}^{-1}$ im IR folgt eindeutig die Bis(1,3-dioxoalkyl)bicyclen-Konstitution **11**. In **12** findet man für den Dimedonrest die Enol- und für den Malonesterrest die 1,3-Dicarbonylform (Malonester-Methingruppe: ¹³C-NMR-Dublett bei 51.8 ppm , ¹H-NMR-Singulett bei 3.48 ppm). Die starre Anordnung des Dimedonrestes, die durch eine H-Brücke zwischen der Dimedon-Enol- und einer Malonester-Carbonylgruppe verstärkt wird, führt zum Verlust der Symmetrie in **12**. Im ¹³C- und im ¹H-NMR-Spektrum ist dies aus der Anzahl der Signale leicht zu erkennen.

Struktur der Bicyclen **6**, **11** und **12**

¹³C-NMR-spektroskopische Strukturermittlung

Die Verbindungen **6A** und **B** erweisen sich ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch als sterisch einheitlich. Die Konfiguration von **6Aa**, **6Ab**, **6Ad**, **6Ba** und **6Bc** kann aus den ¹³C-NMR-Daten abgelesen werden. In einem Norcaran erscheint ein direkt an die C₁-Brücke gebundenes C-Atom im ¹³C-NMR in *endo*-Position bei höherem Feld als in *exo*-Position¹⁴⁾. Analog entspricht im Bisbarbitursäurederivat **6Bd** das Signal bei $\delta = 98.8$ dem C-5 der *exo*-Barbitursäure und das bei $\delta = 91.4$ dem C-5 der *endo*-Barbitursäure. Die Signale des Barbitursäure-C-5-Atoms in **6Ba** ($\delta = 90.2$), **6Bc** ($\delta = 90.0$) resultieren folglich aus einer *endo*-Barbitursäure, das in **6Ad** ($\delta = 99.5$) aus einer *exo*-Barbitursäure. Auf ähnliche Weise ist wegen der deutlich unterschiedlichen Meldrumsäure-C-5-Resonanzen **6Aa** ($\delta = 79.9$), **6Ab** ($\delta = 80.9$) und **6Ad** ($\delta = 81.0$) die *endo*-Meldrumsäure-Konfiguration, **6Bc** ($\delta = 91.6$) dagegen die *exo*-Meldrumsäure-Konfiguration zuzuordnen.

12 entsteht aus **6Aa** durch Umesterung; da hierbei die Meldrumsäure-Cyclopropan-Bindung nicht angegriffen wird, besitzen **6Aa** und **12** die gleiche Konfiguration (*exo*-Dimedonrest). Über Versuche (vgl. Lit.¹⁵⁻¹⁷⁾), die Konfiguration der Bicyclen durch dynamische ¹H-NMR-Spektroskopie zu ermitteln, wird gesondert berichtet¹⁸⁾. Die Richtigkeit der vorgenommenen Konfigurationszuordnung wird durch Röntgenstrukturanalysen von **6Ab** und **6Ba** aufgezeigt.

Röntgenstrukturanalysen von **6Ab** und **6Ba**

Die Strukturen von **6Ab** und **6Ba** im Kristall sind in Abb. 1 bzw. 2 dargestellt. Die Bindungsgeometrien stehen in Tab. 3 bzw. 4. Man erkennt, daß in **6Ab** der Meldrum-

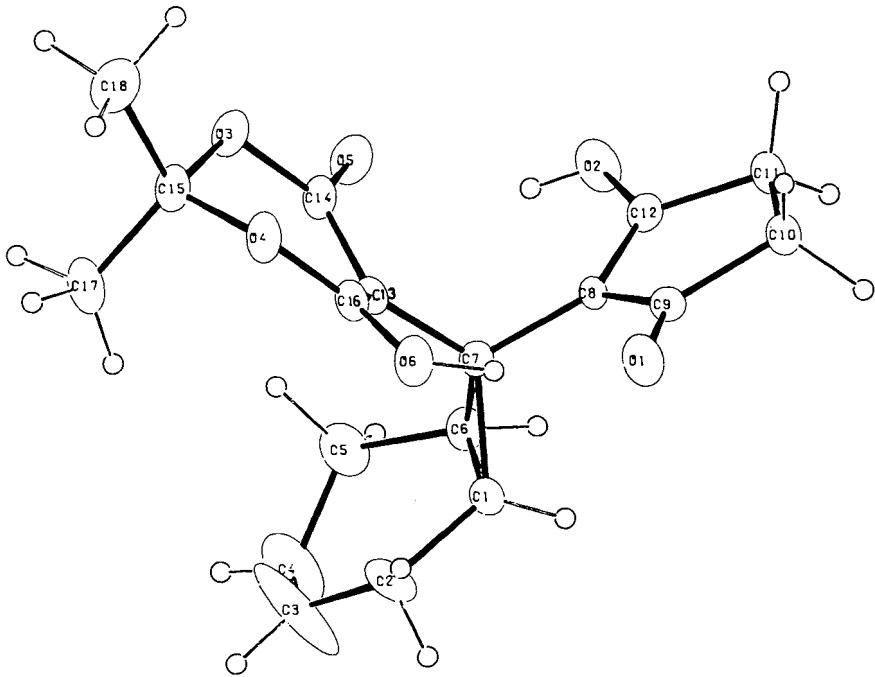
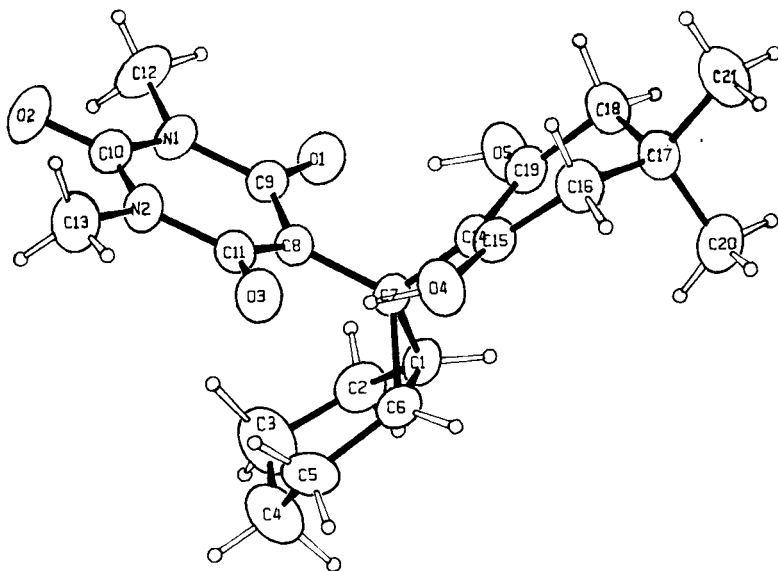


Abb. 1. ORTEP-Plot von 6Ab

Tab. 3. Bindungslängen und -winkel mit ihren Standardabweichungen in 6Ab

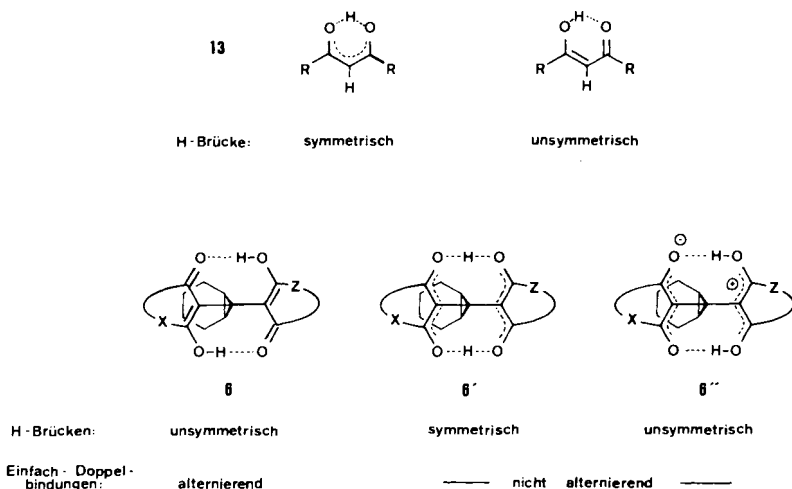
Bindungslängen \AA		Bindungswinkel $^\circ$	
C(1)-C(2)	1.506(7)	C(6)-C(1)-C(7)	60.5(3)
C(1)-C(6)	1.512(7)	C(2)-C(1)-C(6)	119.0(4)
C(1)-C(7)	1.530(6)	C(2)-C(1)-C(7)	123.8(4)
C(2)-C(3)	1.441(10)	C(1)-C(2)-C(3)	115.1(6)
C(3)-C(4)	1.346(14)	C(2)-C(3)-C(4)	124.5(7)
C(4)-C(5)	1.467(9)	C(3)-C(4)-C(5)	118.8(7)
C(5)-C(6)	1.534(7)	C(4)-C(5)-C(6)	112.1(5)
C(6)-C(7)	1.532(6)	C(5)-C(6)-C(1)	117.4(4)
C(7)-C(8)	1.493(5)	C(7)-C(8)-C(9)	123.9(4)
C(8)-C(9)	1.417(6)	C(7)-C(8)-C(12)	127.7(4)
C(9)-O(1)	1.259(6)	C(9)-C(8)-C(12)	108.3(4)
C(9)-C(10)	1.512(6)	C(8)-C(9)-C(10)	110.3(4)
C(10)-C(11)	1.524(7)	C(8)-C(9)-O(1)	126.4(4)
C(11)-C(12)	1.504(6)	O(1)-C(9)-C(10)	123.2(4)
C(12)-C(8)	1.357(6)	C(9)-C(10)-C(11)	104.4(3)
C(12)-O(2)	1.306(6)	C(10)-C(11)-C(12)	103.5(4)
C(7)-C(13)	1.487(6)	C(7)-C(13)-C(14)	118.6(4)
C(13)-C(14)	1.423(6)	C(7)-C(13)-C(16)	120.7(4)
C(14)-O(5)	1.232(6)	C(14)-C(13)-C(16)	117.1(4)
C(14)-O(3)	1.364(5)	C(13)-C(14)-O(3)	110.1(4)
O(3)-C(15)	1.450(6)	C(13)-C(14)-O(5)	125.9(4)
C(15)-C(17)	1.507(7)	O(5)-C(14)-O(3)	115.9(4)
C(15)-C(18)	1.501(6)	C(14)-O(3)-C(15)	117.8(3)
C(15)-O(4)	1.444(5)	O(3)-C(15)-O(4)	109.2(3)
O(4)-C(16)	1.340(5)	O(3)-C(15)-C(17)	110.6(4)
C(16)-O(6)	1.295(5)	O(3)-C(15)-C(18)	106.5(4)
C(16)-C(13)	1.369(6)	C(17)-C(15)-C(18)	114.0(3)
C(5)-C(6)-C(7)	122.6(4)	C(11)-C(12)-C(8)	113.1(4)
C(1)-C(6)-C(7)	60.4(3)	C(11)-C(12)-O(2)	119.4(4)
C(1)-C(7)-C(6)	59.2(3)	O(2)-C(12)-C(8)	127.5(4)
C(1)-C(7)-C(8)	114.7(3)		
C(1)-C(7)-C(13)	122.4(4)		
C(8)-C(7)-C(13)	113.8(3)		
C(6)-C(7)-C(8)	114.5(4)		
C(6)-C(7)-C(13)	121.8(3)		
		C(17)-C(15)-O(4)	110.3(4)
		C(18)-C(15)-O(4)	106.1(4)
		C(15)-O(4)-C(16)	116.8(3)
		O(4)-C(16)-C(13)	121.7(4)
		O(4)-C(16)-O(6)	111.7(4)
		O(6)-C(16)-C(13)	126.5(4)


 Abb. 2. ORTEP-Plot von **6Ba**

 Tab. 4. Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen in **6Ba**

Bindungslängen \AA		Bindungswinkel $[\text{\circ}]$	
C(1)-C(2)	1.512(5)	C(2)-C(1)-C(6)	120.2(4)
C(1)-C(6)	1.499(5)	C(2)-C(1)-C(7)	126.0(3)
C(1)-C(7)	1.533(5)	C(6)-C(1)-C(7)	60.9(2)
C(2)-C(3)	1.489(6)	C(1)-C(2)-C(3)	116.2(4)
C(3)-C(4)	1.457(7)	C(2)-C(3)-C(4)	114.0(5)
C(4)-C(5)	1.523(7)	C(3)-C(4)-C(5)	114.7(4)
C(5)-C(6)	1.519(6)	C(4)-C(5)-C(6)	113.5(4)
C(6)-C(7)	1.536(5)	C(5)-C(6)-C(7)	123.7(3)
C(7)-C(8)	1.494(5)	C(7)-C(8)-C(9)	120.6(3)
C(8)-C(9)	1.393(5)	C(7)-C(8)-C(11)	120.0(3)
C(9)-O(1)	1.277(4)	C(9)-C(8)-C(11)	118.8(3)
C(9)-N(1)	1.391(4)	C(8)-C(9)-O(1)	124.7(3)
N(1)-C(10)	1.378(5)	O(1)-C(9)-N(1)	116.4(3)
N(1)-C(12)	1.472(5)	C(8)-C(9)-N(1)	118.9(3)
C(10)-O(2)	1.217(4)	C(9)-N(1)-C(10)	123.1(3)
C(10)-N(2)	1.377(5)	C(9)-N(1)-C(12)	119.9(3)
N(2)-C(11)	1.388(5)	C(10)-N(1)-C(12)	117.0(3)
N(2)-C(13)	1.474(5)	N(1)-C(10)-N(2)	116.2(3)
C(11)-C(8)	1.395(5)	N(1)-C(10)-O(2)	122.0(4)
C(11)-O(3)	1.282(4)	N(2)-C(10)-O(2)	121.8(4)
		C(10)-N(2)-C(11)	123.1(3)
C(7)-C(14)	1.500(5)	C(7)-C(14)-C(15)	121.5(3)
C(14)-C(15)	1.397(5)	C(7)-C(14)-C(19)	120.1(3)
C(15)-O(4)	1.284(4)	C(15)-C(14)-C(19)	118.2(3)
C(15)-C(16)	1.503(5)	C(14)-C(15)-C(16)	122.0(3)
C(16)-C(17)	1.522(5)	C(14)-C(15)-O(4)	122.8(3)
C(17)-C(8)	1.530(5)	O(4)-C(15)-C(16)	115.2(3)
C(17)-C(20)	1.527(6)	C(15)-C(16)-C(17)	115.3(3)
C(17)-C(21)	1.528(6)	C(16)-C(17)-C(18)	107.5(3)
C(18)-C(19)	1.496(5)	C(16)-C(17)-C(20)	110.6(4)
C(19)-O(5)	1.292(4)	C(16)-C(17)-C(21)	109.9(4)
C(19)-C(14)	1.393(5)		
		C(18)-C(17)-C(20)	110.7(4)
		C(19)-C(17)-C(21)	108.7(4)
		C(20)-C(17)-C(21)	109.5(4)
		C(17)-C(18)-C(19)	114.3(3)
		C(18)-C(19)-C(14)	121.9(3)
		C(18)-C(19)-O(5)	115.1(3)
		O(5)-C(19)-C(14)	122.9(3)

säure-Rest, in **6Ba** der Barbitursäure-Substituent die *endo*-Position einnimmt. In beiden Molekülen sind die C-7-Substituenten enolisiert und nehmen die sog. senkrechte Anordnung bezüglich der Dreiring-Ebene ein. In **6Ab** täuscht eine statistische oder dynamische Fehlordnung im Sechsring des bicyclischen Molekülteils (zwei spiegelbildliche Halbsesselformen) an den Atomen C(3) und C(4) statt der CH₂-Funktionen eine =CH-Geometrie vor, die sich nicht nur in außerordentlich hohen Schwingungsamplituden senkrecht zur (imaginären) Ringebene, sondern auch in der Bindungsgeometrie äußert. Diese Fehlordnung, die rechnerisch nur unvollständig berücksichtigt werden konnte, führt systematische Fehler in das Verfeinerungsmodell ein, weswegen auf eine Verfeinerung der H-Atome in den abschließenden Least-squares-Zyklen verzichtet wurde. In **6Ba** zeigen C(3) und C(4) immer noch ausgeprägte thermische Schwingungsamplituden, die ebenfalls wieder Abweichungen von der erwarteten Geometrie um C-sp³-Atome verursachen, jedoch konnten die zugehörigen CH₂-Wasserstoffatome in diesem Fall problemlos lokalisiert werden.



Das Hauptaugenmerk in den Strukturen von **6Ab** und **6Ba** galt den intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindungen, welche die β -Diketonat-Substituenten in *exo*- und *endo*-Position an C(7) miteinander verknüpfen. Diese Strukturteile sind in Abb. 3 nochmals verdeutlicht. Sowohl in **6Ab** wie auch in **6Ba** sind die Wasserstoffbrückenbindungen O \cdots H – O unsymmetrisch und nicht linear, jedoch erkennt man an den Bindungslängen, daß die beiden β -Diketonat-Einheiten in **6Ab** eine alternierende Sequenz von Einfach- und Doppelbindungen (H – O – C = C – C = O \cdots H) aufweisen, in **6Ba** jedoch eine nicht alternierende Sequenz. Letztere resultiert aus einem Bindungsausgleich zwischen C/C- bzw. O/O-Einfach- und Doppelbindungen, der die β -Dicarbonyleinheit des Barbitursäure-Restes als β -Diketonat (O=C=C=C=O)⁻, die des Dimedon-Ringes als 1,3-Dihydroxyallyl-Kation (H – O=C=C=C=O – H)⁺ kennzeichnet.

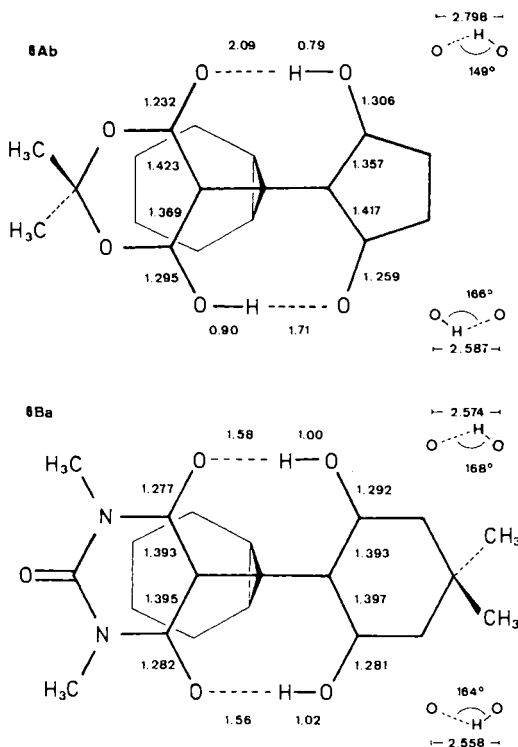


Abb. 3. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den β -Diketonat-Einheiten in **6Ab** (oben) und **6Ba** (unten). Die Standardabweichungen der O-H-Abstände in **6Ba** betragen ± 0.04 Å, die der O-H...O-Winkel ca. 3°

Enolisierbare β -Diketone, die in der Enolform intramolekulare O...H-O-Bindungen ausbilden, können dabei sowohl eine symmetrische wie unsymmetrische Konfiguration des Typs **13** einnehmen. Röntgenstrukturanalysen belegten für Bis(3-brombenzoyl)methan¹⁹⁾ (**13**, R = 3-Br-C₆H₄), Bis(3-chlorbenzoyl)methan²⁰⁾ (**13**, R = 3-Cl-C₆H₄) und Tetraacetylan²¹⁾ eine Enolstruktur mit symmetrischer Bindungsverteilung, und das Dibenzoylmethan²²⁾ (**13**, R = C₆H₅) zeigt nur geringfügige Abweichungen von der für ein Enol mit intramolekularer symmetrischer H-Brücke erwarteten Äquivalenz korrespondierender Bindungen. Andererseits liegen Acetylaceton²³⁾ (**13**, R = CH₃) und 1,7-Bis(4-hydroxyphenyl)-1,6-heptadien-3,5-dion²⁴⁾ [**13**, R = CH=CHC₆H₄OH(4)] eindeutig als unsymmetrische Enole vor. Für das Enol des Malondialdehyds wurde aus Mikrowellenspektren die Anwesenheit von zwei äquivalenten unsymmetrischen Enolkonstitutionen in der Gasphase abgeleitet, die durch H-Tunneln ineinander umgewandelt werden. Einige mit **6Ab** strukturell verwandte Verbindungen, in denen ebenfalls zwei (in diesen Fällen identische) β -Diketonat-Gruppen durch zwei intramolekulare O...H-O-Bindungen zusammengehalten werden, nämlich **9E**⁵⁾, ein Bromderivat hiervon⁴⁾ sowie **10**⁹⁾ zeigen ebenfalls Enol-Einheiten mit alternierender Bindungs-

ordnung. Eine Situation wie in **6Ba** – unsymmetrische $O \cdots H - O$ -Bindung zwischen zwei Enoleinheiten mit nicht alternierender Bindungsordnung – wurde unseres Wissens bislang nicht beschrieben. Wie man Abb. 3 entnehmen kann, unterscheidet sich die $O \cdots H - O$ -Geometrie in **6Ab** und **6Ba** vor allem darin, daß sowohl die $O \cdots O$ -Abstände wie auch die $O \cdots H$ -Kontakte in **6Ba** kürzer sind, was vermutlich auf die veränderten Ladungsdichten an den Sauerstoffen zurückzuführen ist. Auffällig ist der beachtliche Unterschied in den $O \cdots O$ -Abständen von **6Ab**. Eine Aufweitung dieses Abstandes begünstigt, wie man weiß²⁵⁾, die Abweichung der $O \cdots H - O$ -Bindung von der Linearität; dies verleiht dem $O5 \cdots H - O2$ -Winkel von 149° physikalische Signifikanz, obwohl die Position des H-Atoms nicht verfeinert wurde.

Die Geometrie der Wasserstoffbrückenbindung in **6Ba** (Typ 6'') läßt sich als ein intramolekularer Komplex zwischen einem deprotonierten β -Ketoenol und einem protonierten β -Ketoenol beschreiben. Protonierte β -Ketoenole sind bekannt. So erhält man durch Umsetzung von Dimedon, Benzoylacetone oder Dibenzoylmethan mit 70prozent. Perchlorsäure oder konz. Schwefelsäure kristalline „Enoloxonium“-perchlorate bzw. -hydrogensulfate, für eine Reihe anderer β -Diketone läßt sich die Bildung protonierter Formen in konz. Schwefelsäure-Lösung UV-spektroskopisch nachweisen²⁶⁾.

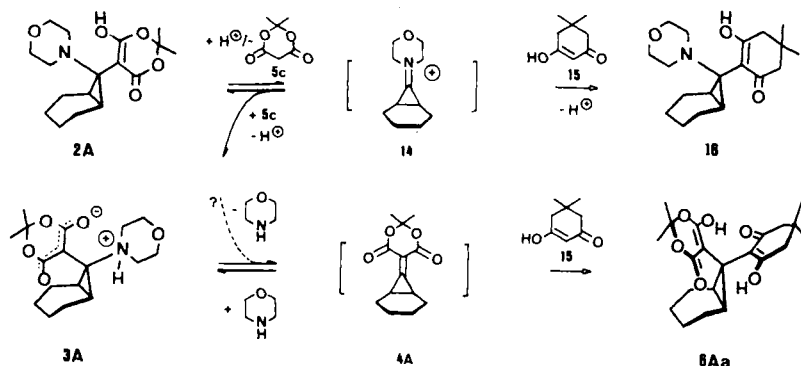
Vergleicht man die pK_s -Werte (in Wasser bei $25^\circ C$) der Enolformen von Meldrumsäure (2.48)²⁷⁾, 1,3-Dimethylbarbitursäure (2.88)²⁸⁾, 1,3-Cyclopentandion (≤ 4.5)²⁹⁾ und Dimedon (5.23)²⁷⁾, so sieht man, daß zwar 1,3-Dimethylbarbitursäure eine niedrigere Enolacidität als Meldrumsäure, aber Cyclopentandion eine höhere als Dimedon aufweist. Die sich hieraus ergebende größere pK_s -Differenz der Proton-Donor/Akzeptor-Paare in **6Ba** ($\Delta pK_s = 2.35$) gegenüber **6Ab** ($\Delta pK_s \leq 2.02$) macht die intramolekulare Protonierung des Dimedon-Substituenten durch den Barbitursäure-Rest in **6Ba** zumindest qualitativ verständlich.

Mechanismus der Bildung der Bicyclen 6

Die Dienole **6** entstehen aus **1B**, **2C** bzw. **3A** und CH-aciden Verbindungen **5** über die Zwischenstufe eines Methylencyclopropans **4**, mit dem die CH-acide Verbindung **5** im Sinne einer Michael-Addition reagiert. Der Angriff von der sterisch weniger behinderten *exo*-Seite des Bicyclus läßt das Entstehen der reinen Isomeren **6** verstehen. Dabei gelingt es durch alternierenden Einsatz der Dicarbonylverbindungen in Edukt und Reagens die reinen Isomeren **6Ad** und **6Bc** eines Diastereomerenpaares zu synthetisieren.

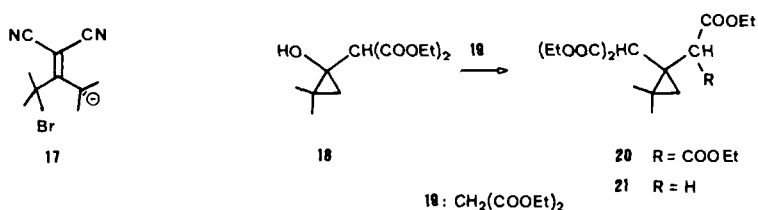
In einem Aminobicyclo[n.1.0]alkylderivat wird bevorzugt die *exo*-Gruppe abgespalten^{16,30,31)}, so entstehen beispielsweise aus den diastereomeren 7-Morpholinonorcaran-7-olen in Fluorschwefelsäure³⁰⁾ oder mit Tosylisocyanat³¹⁾ unterschiedliche Reaktionsprodukte. Dementsprechend wird aus **2A** und Dimedon (**5a**) neben **6Aa** zu gleichen Teilen **16** erhalten. Die Reaktion des diastereomeren **3A** mit **5a** führt nur zu **6Aa**. **16** wird aus **2A** durch Abspaltung der *exo*-Gruppe über das Cyclopropyldeniminium-Ion **14**^{30,32)} gebildet. Der Weg von **2A** zu **6Aa** ist über **14** mit irreversibler Isomerisierung zu **3A** oder über eine direkte Morpholineliminierung $2A \rightarrow 4A \rightarrow 6Aa$ möglich; zwischen beiden Alternativen kann derzeit nicht unterschieden werden. Bei den Barbitursäure- bzw. Thiobarbitursäure-Derivaten **1B** und **2C** konnten die diastereomeren *exo*-Amino-

bicyclen nicht in Substanz erhalten werden. Bei der Reaktion mit **5a, c** in geringer Menge entstandene Morpholinobicyclen wie z. B. **16** müssen durch Umkristallisieren entfernt werden.



Methylenecyclopropane mit 2 Akzeptorsubstituenten an der Doppelbindung sind instabil³³⁻³⁵ (Ausnahme: Tetramethylcyclopropyliden-malonsäureester³³), im Falle von Acylresten als Akzeptoren reagieren sie unter Ringöffnung über Zwitterionen **7** zu Dihydrofuranderivaten **8**^{34,35}. Analog konnten Verbindungen **8** bzw. deren Folgeprodukte bei der Thermolyse der Bicyclen **1B**, **2C** und **3A** erhalten werden^{1,2}. Durch die beiden Akzeptorgruppen wird der im unsubstituierten Methylenecyclopropan vorhandene Elektronenmangel im Dreiring³⁶ und damit die Ringöffnungstendenz³⁷ verstärkt.

Abfangreaktionen an diazeptorsubstituierten Methylenecyclopropan-Intermediaten wurden mit **17** bzw. **18** beschrieben³⁷⁻³⁹. **17** gibt unter Substitution des Bromids ein Methylenecyclopropan, an das sich weiteres **17** addiert³⁸. Aus der Reaktion von **18** mit Malonester **19** in THF wurde ein Gemisch aus **18** (60%), **20** (22%) und Triester **21**



(18%) erhalten. **20** resultiert aus einer Wassereliminierung aus **18** und Addition von **19** an das Methylenecyclopropan; das Reaktionswasser verseift dabei **20** teilweise, unter Decarboxylierung entsteht **21**³⁹. Die Bildung von **20/21** konnte nur mit einem Beispiel nachgewiesen werden. Im Gegensatz hierzu geben die Aminocyclopropanderivate **1**, **2** bzw. **3** mit verschiedenen CH-aciden Verbindungen einheitliche Substitutionsprodukte **6**; dadurch wird das synthetische Potential der Aminocyclopropane wesentlich erweitert. Für die neu dargestellten Verbindungen **6A**, **B** und **C** stellen die typischen Bicyclo[n.1.0]alkan-Synthesen wie z. B. Carbenaddition oder 1,3-Eliminierung keine gängigen Alternativen dar.

Beim *Fonds der Chemischen Industrie* bedanken wir uns für die Unterstützung dieser Arbeit sowie die Gewährung eines Promotionsstipendiums an K. J. Herrn Prof. Dr. K. Fischer, Fachrichtung 17.3, Kristallographie der Universität Saarbrücken, danken wir sehr herzlich für die Nutzungsmöglichkeit des Diffraktometers zur Strukturermittlung von **6Ab**.

Experimenteller Teil

Die Messung der Spektren sowie die Anfertigung der Elementaranalysen erfolgte mit den in Lit.²⁾ angegebenen Geräten.

endo-Meldrumsäure-bicyclo[4.1.0]heptan-Derivate **6A**: Eine Suspension von 1.62 g (5 mmol) **3A**¹⁾ und 5 mmol CH-acider Verbindung **5** (**5a**: 0.7 g; **5b**: 0.49 g; **5d** 0.78 g) in 40 ml Chloroform wird bis zum Entstehen einer klaren Lösung auf 60°C erhitzt (15–30 min). Anschließend schüttelt man bei 20°C mit 30 ml gesättigter wäßriger Kaliumdihydrogenphosphatlösung aus, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase mit 20 ml Chloroform. Nach dem Trocknen (Na₂SO₄) und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit 5–10 ml Ether verrieben und abgesaugt. **6Ab** wird aus 5 ml Acetonitril umkristallisiert.

6-Hydroxy-5-[exo-7-(2-hydroxy-4,4-dimethyl-6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)bicyclo[4.1.0]hept-7-yl]-2,2-dimethyl-4H-1,3-dioxin-4-on (**6Aa**): Ausb. 1.41 g (75%), Schmp. 133°C.

C₂₁H₂₈O₆ (376.5) Ber. C 67.00 H 7.50 Gef. C 67.5 H 7.56

6-Hydroxy-5-[exo-7-(2-hydroxy-5-oxo-1-cyclopenten-1-yl)bicyclo[4.1.0]hept-7-yl]-2,2-dimethyl-4H-1,3-dioxin-4-on (**6Ab**): Ausb. 1.0 g (60%), Schmp. 120°C.

C₁₈H₂₂O₆ (334.4) Ber. C 64.66 H 6.63 Gef. C 64.7 H 6.56

6-Hydroxy-5-[endo-7-(6-hydroxy-2,2-dimethyl-4-oxo-4H-1,3-dioxin-5-yl)bicyclo[4.1.0]hept-7-yl]-1,3-dimethyl-2,4(1H,3H)-pyrimidindion (**6Ad**): Ausb. 1.40 g (71%), Schmp. 138°C.

C₁₉H₂₄N₂O₇ (392.4) Ber. C 58.17 H 6.16 N 7.14 Gef. C 58.1 H 6.18 N 7.4

Barbitursäure-bicyclo[4.1.0]heptan- und Thiobarbitursäure-bicyclo[4.1.0]heptan-Derivate **6B** und **6C**: In 40 ml Methylenchlorid werden bei 20°C 1.68 g (5 mmol) **1B**¹⁾ und 5 mmol CH-acide Verbindung **5** (**5a**: 0.7 g; **5d**: 0.78 g) bzw. 1.76 g **2C**¹⁾ und 0.86 g **5e** (je 5 mmol) 18 h gerührt. Zur Umsetzung von **1B** mit **5c** (0.72 g, 5 mmol) wird in 40 ml Chloroform 10 min auf 50°C erhitzt. Die erhaltenen Reaktionslösungen werden wie für **6A** beschrieben aufgearbeitet.

6-Hydroxy-5-[exo-7-(2-hydroxy-4,4-dimethyl-6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)bicyclo[4.1.0]hept-7-yl]-1,3-dimethyl-2,4(1H,3H)-pyrimidindion (**6Ba**): Ausb. 1.36 g (70%), Schmp. 220°C.

C₂₁H₂₈N₂O₅ (388.5) Ber. C 64.93 H 7.27 N 7.21 Gef. C 64.8 H 7.20 N 7.3

6-Hydroxy-5-[exo-7-(6-hydroxy-2,2-dimethyl-4-oxo-4H-1,3-dioxin-5-yl)bicyclo[4.1.0]hept-7-yl]-1,3-dimethyl-2,4(1H,3H)pyrimidindion (**6Bc**): Ausb. 1.26 g (64%), Schmp. 138°C.

C₁₉H₂₄N₂O₇ (392.4) Ber. C 58.17 H 6.16 N 7.14 Gef. C 57.9 H 6.36 N 7.6

5,5'-(Bicyclo[4.1.0]heptan-7,7-diyl)bis[6-hydroxy-1,3-dimethyl-2,4(1H,3H)-pyrimidindion] (**6Bd**): Ausb. 2.0 g (99%), Schmp. 162°C.

C₁₉H₂₄N₄O₆ (404.4) Ber. C 56.43 H 5.98 N 13.85 Gef. C 56.2 H 5.88 N 13.6

5,5'-(Bicyclo[4.1.0]heptan-7,7-diyl)bis[1,2-dihydro-6-hydroxy-1,3-dimethyl-2-thioxo-4(3H)-pyrimidinon] (**6Ce**): Ausb. 1.27 g (72%), Schmp. 187°C.

C₁₉H₂₄N₄O₄S₂ (436.6) Ber. C 52.28 H 5.54 N 12.83 Gef. C 52.1 H 5.52 N 12.9

5,5'-(Bicyclo[4.1.0]heptan-7,7-diyl)bis[1,2-dihydro-1,3-dimethyl-4,6(3H,5H)-pyrimidindion] (**11**): 2.02 g (5 mmol) **6Bd** werden in 50 ml Ether mit 1.52 g (40 mmol) Lithiumalanat 4 Tage bei

20 °C gerührt. Nach dem Zersetzen von überschüssigem Lithiumalanat durch Eiswasser versetzt man mit gesättigter wäßriger Kaliumhydrogenphosphatlösung bis pH 5. Aus der Etherphase und einem Methylenchloridextrakt der wäßrigen Phase (3 × 30 ml CH₂Cl₂) erhält man durch Entfernen des Lösungsmittels und Verreiben des Rückstandes mit 5 ml Ether **11** in farblosen Kristallen. Ausb. 1.32 g (70%), Schmp. 172 °C.

C₁₉H₂₈N₄O₄ (376.5) Ber. C 60.62 H 7.50 N 14.88 Gef. C 60.2 H 7.63 N 15.1

[*exo*-7-(2-Hydroxy-4,4-dimethyl-6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)bicyclo[4.1.0]hept-7-yl]malonsäuredimethylester (**12**): 1.88 g (5 mmol) **6Aa** werden in einem Gemisch aus 4 g konz. Schwefelsäure und 50 ml wasserfreiem Methanol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen und der Zugabe von 150 ml Eiswasser extrahiert man dreimal mit je 40 ml Ether, wäscht die Etherphase mit Wasser neutral und trocknet über Natriumsulfat. Der Ether wird i. Vak. entfernt. Aus dem Rückstand erhält man durch Zugabe von 10 ml Pentan und Abziehen des Pentans bei 0 °C i. Vak. farblose Kristalle. Ausb. 1.49 g (82%), Schmp. 107 °C.

C₂₀H₂₈O₆ (364.4) Ber. C 65.92 H 7.74 Gef. C 65.8 H 7.6

Reaktion der Isomeren **2A** bzw. **3A** mit Dimedon (**5a**): 1.62 g (5 mmol) **2A** und 0.7 g (5 mmol) Dimedon (**5a**) werden in 40 ml Chloroform 12 h bei 20 °C gerührt. Das nach der bei **6A** beschriebenen Methode erhaltene Produkt besteht nach ¹H-NMR-spektroskopischer Analyse aus einem 1:1-Gemisch aus **6Aa** und **16**¹⁷⁾. Durch Versetzen mit 10 ml Acetonitril erhält man 0.5 g (31%) schwerlösliches **16**, das abgesaugt wird. Schmp. 150 °C (Lit.¹⁷⁾ 153 °C).

Der analoge Versuch mit **3A** anstelle von **2A** ergibt (ebenfalls bei Raumtemperatur) ausschließlich **6Aa** ohne ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisbares **16**.

Röntgenstrukturanalyse von **6Ab**

Kristalldaten: C₁₈H₂₂O₆, Molmasse 334.37. Orthorhombisch, Raumgruppe *Pna*2₁; *a* = 11.003(3), *b* = 20.143(8), *c* = 7.611(3) Å, α = β = γ = 90°, *V*_{EL} = 1686.9(6) Å³, röntgenographische Dichte *D*_{calc} = 1.316 g cm⁻³.

Datensammlung: Der Meßkristall hatte die Abmessung 0.22 × 0.18 × 0.28 mm. Die Datensammlung erfolgte auf einem Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100 (Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator). Gitterkonstanten wurden aus den Diffraktometereinstellungen von 22 Reflexen bestimmt. Im Θ/2Θ-Scan (Scangeschwindigkeit 0.04 s⁻¹, Scanweite (1.20 + 0.35 tan Θ)°) wurde im Bereich 1.50 ≤ Θ ≤ 22.50° die asymmetrische Einheit (± *h, k, l*) einer monoklinen Zelle mit den Dimensionen *a* = 7.612, *b* = 11.007, *c* = 21.545 Å, β = 110.75° vermessen. Drei Kontrollreflexe, die alle 60 min angefahren wurden (321, 060, 006), zeigten keine signifikanten Änderungen während der Gesamtmeßzeit. Es zeigte sich, daß die monokline Zelle durch die Indextransformationen *h'* = *k*, *k'* = *h* + *l*, *l'* = *h* in eine orthorhombische mit den oben angegebenen Gitterkonstanten umgewandelt werden kann. Die entsprechende Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe (*R*-Wert 0.035) ergab 1204 unabhängige Reflexe. Für die Intensitätsdaten wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt [*μ*(Mo-K_α) = 1.06 cm⁻¹].

Strukturlösung und -verfeinerung: Das Phasenproblem wurde mit MULTAN 80⁴⁰⁾ gelöst (246 E's > 1.28); man erhielt 23 von 24 Schweratomen. Das fehlende C-Atom und alle H-Atome wurden im Verlauf der Verfeinerung (Block-diagonal-least-squares-Methode⁴¹⁾, 1072 Reflexe mit *F*_o > 3σ(*F*_o) in Δ*F*-Synthesen lokalisiert. Wegen der Fehlordnung von C-3 und C-4 wird eine sp²-Geometrie an diesen Atomen vorgetauscht, die konsequenterweise auch nur jeweils ein H-Atom in sp²-Bindungsgeometrie statt der erwarteten 2 H-Atome der CH₂-Funktionen liefert. Diese H-Atome an C-3 und C-4 wurden mit der Besetzungsdichte 2 in die Rechnungen einbezogen. In den abschließenden Verfeinerungszyklen wurden die H-Atome mit dem isotropen Tempe-

raturfaktor ihrer Bindungspartner versehen (aber: Methyl-H's und Hydroxyl-H's mit $B = 6.0 \text{ \AA}^2$) und ihre Lageparameter mitverfeinert. In den letzten Zyklen wurden dann nur noch die schweren Atome verfeinert. Die drei stärksten und zwei schwache Reflexe mit größten $w \cdot \Delta^2 F$ wurden eliminiert; das Gewichtssystem der letzten Zyklen war $w = 1/(\sigma^2 + (0.03 F_0)^2)$. Bei $R = 0.0451$, $R_w = (\sum w \Delta^2 F / w \cdot F_0^2)^{1/2} = 0.0535$ wurde die Verfeinerung beendet. Die Ortsparameter der schweren Atome stehen in Tab. 5, die Parameter der H-Atome in Tab. 6^{42,43}).

Tab. 5. Lageparameter ($\times 10^4$) mit Standardabweichungen der Nichtwasserstoff-Atome in **6Ab**

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
O(1)	-134(3)	366(2)	6040(5)	C(7)	1542(3)	1144(2)	8391(6)
O(2)	-283(3)	1721(2)	11038(5)	C(8)	213(3)	1019(2)	8613(6)
O(3)	1895(3)	2880(1)	6722(4)	C(9)	-487(4)	619(2)	7464(6)
O(4)	1932(3)	2142(1)	4315(4)	C(10)	-1770(4)	548(2)	8150(7)
O(5)	1450(3)	2520(2)	9376(4)	C(11)	-1800(4)	985(2)	9785(7)
O(6)	1526(3)	1087(1)	4574(4)	C(12)	-535(4)	1267(2)	9868(6)
C(1)	2339(4)	522(2)	8492(7)	C(13)	1825(4)	1708(2)	7198(6)
C(2)	3506(4)	437(3)	7483(9)	C(14)	1726(4)	2366(2)	7862(6)
C(3)	4568(6)	714(6)	8313(18)	C(15)	2466(4)	2736(2)	5047(6)
C(4)	4570(5)	1014(4)	9893(15)	C(16)	1767(4)	1630(2)	5413(6)
C(5)	3482(4)	1379(3)	10450(7)	C(17)	3817(5)	2647(3)	5271(8)
C(6)	2309(4)	999(2)	10026(6)	C(18)	2122(6)	3292(3)	3832(8)

Tab. 6. Ortskoordinaten ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome in **6Ab**

Atom	x/a	y/b	z/c	$B \text{ \AA}^2$	Atom	x/a	y/b	z/c	$B \text{ \AA}^2$
H(1)	186	15	860	3.31	H(11A)	-246	133	978	3.10
H(2A)	368	-3	742	4.25	H(11B)	-202	74	1076	3.10
H(2B)	321	38	652	4.25	H(17A)	425	306	572	6.00
H(3) ^{*)}	532	66	774	10.1	H(17B)	419	227	603	6.00
H(4) ^{*)}	523	129	1027	6.17	H(17C)	423	270	436	6.00
H(5A)	351	133	954	4.23	H(18A)	240	312	281	6.00
H(5B)	328	141	1150	4.23	H(18B)	120	337	380	6.00
H(6)	184	82	1095	3.10	H(18C)	249	378	433	6.00
H(10A)	-205	3	830	3.39	H(02)	37	185	1079	6.00
H(10B)	-220	71	735	3.39	H(06)	99	79	497	6.00

*) Besetzungsdichte 2.0, siehe Ausführungen im experimentellen Teil.

Röntgenstrukturanalyse von **6Ba**

Kristalldaten: $C_{21}H_{28}N_2O_5$, Molmasse 388.5. Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, Gitterkonstanten $a = 9.323(1)$, $b = 10.275(3)$, $c = 11.814(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 99.86(3)$, $\beta = 105.08(3)$, $\gamma = 110.16(2)^\circ$, $V_{EL} = 982.4 \text{ \AA}^3$. 2 Moleküle pro Elementarzelle, berechnete Dichte $D_{calc} = 1.313 \text{ g cm}^{-3}$, Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.877 \text{ cm}^{-1}$.

Datensammlung: Kristalle wurden durch Umkristallisieren aus Acetonitril gewonnen. Zur Messung diente ein Kristall mit den maximalen Abmessungen $0.32 \times 0.32 \times 0.50 \text{ mm}$. Die Gitterkonstanten wurden aus den Diffraktometerlagen von 25 Reflexen bestimmt. Auf einem Enraf-Nonius CAD 4-Diffraktometer (monochromatisierte $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung) wurden im Bereich $2 \leq \Theta \leq 22.50^\circ$ 2554 unabhängige Reflexe vermessen ($\Theta/2\Theta$ -Scan, Scanweite $(0.70 + 0.35 \tan \Theta)^\circ$, Scanzeit $1.33 - 4.0 \text{ min}^{-1}$). Drei Kontrollreflexe, die alle 60 min vermessen wurden, zeigten keine nennenswerte Intensitätsveränderung über die Gesamtmeßzeit.

Strukturlösung und -verfeinerung: Das Phasenproblem wurde mit MULTAN 82 (Rantan und Karle-Recycling) gelöst. Ein fehlendes C-Atom und alle H-Atome wurden im Verlauf der Verfeinerung in ΔF -Synthesen gefunden. Die Struktur wurde mit einer Full-Matrix-Methode verfeinert.

Die Schweratome wurden anisotrop, die H-Atome isotrop mit fixiertem Temperaturfaktor ($B = 7.0 \text{ \AA}^2$ für Methyl-H's, sonst der B -Wert ihrer Bindungspartner) behandelt (337 Variablen). Für 2257 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und mit Einheitsgewichten konvergierte die Verfeinerung bei $R = 0.048$. $R_w = 0.048$. Das größte Shift/Fehler-Verhältnis an diesem Punkt war 0.64 (Schweratome) bzw. 1.65 (H-Atome). Die Ortsparameter aller Atome stehen in Tab. 7^{43,44)}.

Tab. 7. Lageparameter ($\times 10^4$ für schwere Atome, $\times 10^3$ für Wasserstoffatome) und Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen für **6Ba**. Für die schweren Atome ist der Temperaturfaktor als $B_{\text{eq}} = 4/3 \cdot (a^2 B_{11} + b^2 B_{22} + c^2 B_{33} + ab \cdot \cos \gamma \cdot B_{12} + ac \cdot \cos \beta \cdot B_{13} + bc \cdot \cos \alpha \cdot B_{23})$ angegeben

Atom	x	y	z	B(A ²)	Atom	x	y	z	B(A ²)
O1	0.2178(2)	0.2902(2)	0.4329(2)	3.39(5)	H1	0.003(3)	0.033(2)	0.134(2)	2*
O2	0.2619(3)	0.7525(2)	0.5316(2)	4.84(6)	H05	0.084(3)	0.129(3)	0.383(2)	3*
O3	-0.1648(2)	0.4295(2)	0.1992(2)	3.46(5)	H04	-0.293(3)	0.269(3)	0.149(2)	3*
O4	-0.3842(2)	0.1722(2)	0.1374(2)	3.70(5)	H6	-0.182(3)	0.106(2)	0.017(2)	2*
O5	-0.0037(2)	0.0312(2)	0.3683(2)	3.72(5)	H2.1	0.243(3)	0.136(3)	0.112(2)	3*
N1	0.2395(3)	0.5211(2)	0.4814(2)	3.15(6)	H2.2	0.286(3)	0.216(3)	0.246(2)	3*
N2	0.0522(3)	0.5914(2)	0.3631(2)	3.15(5)	H3.1	0.379(3)	0.355(3)	0.111(3)	5*
C1	0.0410(3)	0.1338(3)	0.1447(2)	2.81(6)	H3.2	0.270(3)	0.432(3)	0.197(3)	5*
C2	0.2200(3)	0.2035(3)	0.1622(3)	3.66(7)	H4.1	0.197(4)	0.420(3)	-0.019(3)	5*
C3	0.2739(4)	0.3376(4)	0.1236(3)	5.6(1)	H4.2	0.147(3)	0.237(3)	-0.057(3)	5*
C4	0.1574(4)	0.3346(4)	0.0125(3)	5.9(1)	H5.1	-0.090(3)	0.283(3)	-0.063(2)	4*
C5	-0.0118(4)	0.3062(3)	0.0179(3)	4.25(8)	H5.2	0.006(3)	0.396(3)	0.066(2)	4*
C6	-0.0765(3)	0.1824(3)	0.0705(2)	3.01(7)	H12.1	0.483(4)	0.621(3)	0.581(3)	7*
C7	-0.0514(3)	0.2021(3)	0.2071(2)	2.38(6)	H12.2	0.370(4)	0.605(3)	0.657(3)	7*
C8	0.0330(3)	0.3503(3)	0.2959(2)	2.43(6)	H12.3	0.392(4)	0.468(3)	0.607(3)	7*
C9	0.1629(3)	0.3815(3)	0.4017(2)	2.76(6)	H13.1	0.071(4)	0.777(3)	0.324(3)	7*
C10	0.1899(3)	0.6299(3)	0.4628(2)	3.39(7)	H13.2	-0.019(4)	0.746(3)	0.412(3)	7*
C11	-0.0314(3)	0.4530(3)	0.2322(2)	2.79(6)	H13.3	-0.110(4)	0.666(3)	0.278(3)	7*
C12	0.3809(4)	0.5582(4)	0.5915(3)	4.49(9)	H16.1	-0.578(3)	-0.055(3)	0.145(2)	3*
C13	-0.0058(4)	0.7052(3)	0.3438(3)	4.71(8)	H16.2	-0.504(3)	0.031(3)	0.286(2)	3*
C14	-0.1854(3)	0.0971(3)	0.2355(2)	2.48(6)	H18.1	-0.251(3)	-0.166(3)	0.361(2)	3*
C15	-0.3447(3)	0.0869(3)	0.1941(2)	2.81(6)	H18.2	-0.281(3)	-0.036(3)	0.428(2)	3*
C16	-0.4817(3)	-0.0230(3)	0.2165(3)	3.42(7)	H20.1	-0.388(4)	-0.207(3)	0.096(3)	7*
C17	-0.4499(3)	-0.1500(3)	0.2489(3)	3.23(7)	H20.2	-0.435(4)	-0.337(3)	0.161(3)	7*
C18	-0.2796(3)	-0.0884(3)	0.3455(3)	3.40(7)	H20.3	-0.568(4)	-0.291(3)	0.079(3)	7*
C19	-0.1501(3)	0.0166(3)	0.3138(2)	2.85(6)	H21.1	-0.687(4)	-0.271(3)	0.243(3)	7*
C20	-0.4612(4)	-0.2554(3)	0.1354(3)	4.76(9)	H21.2	-0.551(4)	-0.307(3)	0.328(3)	7*
C21	-0.5738(4)	-0.2290(3)	0.3036(3)	4.72(9)	H21.3	-0.572(4)	-0.162(3)	0.377(3)	7*

- 1) II. Mitteil.: E. Vilmaier, K. Joerg und R. Nauert, Chem. Ber. **117**, 2928 (1984), vorstehend.
- 2) E. Vilmaier und K. Joerg, Chem. Ber. **117**, 2910 (1984).
- 3) D. W. Hutchinson und J. A. Tomlinson, Tetrahedron **25**, 2531 (1969).
- 4) N. W. Alcock und E. Hough, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 1956 (1972).
- 5) C. Bravic, J. Gaultier und C. Hauw, C. R. Acad. Sci., Ser. C **267**, 1790 (1968).
- 6) C. Laruelle, J. J. Godfroid und C. Courteix, Bull. Chim. Soc. Fr. **1974**, 2111.
- 7) C. Laruelle und J. J. Godfroid, Can. J. Chem. **54**, 813 (1976).
- 8) O. Convert, C. Deville und J. J. Godfroid, Org. Magn. Reson. **10**, 220 (1977).
- 9) R. Kivekäs und T. Laitalainen, Acta Chem. Scand., Ser. B **37**, 61 (1983).
- 10) M. Eigen, G. Ilgenfritz und W. Kruse, Chem. Ber. **98**, 1623 (1965).

- 11) P. Margaretha, *Monatsh. Chem.* **101**, 811 (1970).
- 12) H. F. Ebel, *Die Acidität der CH-Säuren*, S. 53, Thieme, Stuttgart 1969.
- 13) H. McNab, *Chem. Soc. Rev.* **7**, 345 (1978).
- 14) I. Ishihara, T. Ando, T. Muranaka und K. Saito, *J. Org. Chem.* **42**, 666 (1977).
- 15) E. Vilsmaier, W. Tröger und G. Haag, *Chem. Ber.* **114**, 67 (1981).
- 16) E. Vilsmaier und G. Kristen, *Chem. Ber.* **115**, 1224 (1982).
- 17) E. Vilsmaier und W. Tröger, *Chem. Ber.* **115**, 1644 (1982).
- 18) E. Vilsmaier, K. Joerg und J. Weidner, Publikation in Vorbereitung.
- 19) D. E. Williams, W. L. Dumke und R. E. Rundle, *Acta Crystallogr.* **15**, 627 (1962).
- 20) G. R. Engebretson und R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 574 (1964).
- 21) J. P. Schaefer und P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 528.
- 22) D. E. Williams, *Acta Crystallogr.* **21**, 340 (1966).
- 23) A. Camerman, D. Mastropaolo und N. Camerman, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1584 (1983).
- 24) H. H. Tønnesen, J. Karlsen, J. Mostad, U. Pedersen, P. B. Rasmussen und S.-O. Lawesson, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **37**, 179 (1983).
- 25) I. Olosson und P.-G. Jönsson, in: *The Hydrogen Bond*, Hrsg. P. Schuster, G. Zundel und C. Sandorfy, Bd. II, Kap. 8, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1976.
- 26) E. Eistert, E. Merkel und W. Reiss, *Chem. Ber.* **87**, 1513 (1954).
- 27) M. Eigen, G. Ilgenfritz und W. Kruse, *Chem. Ber.* **98**, 1623 (1965).
- 28) V. I. Slesarev und B. A. Ivin, *Zh. Org. Khim.* **10**, 113 (1974) [*Chem. Abstr.* **80**, 107811 u (1974)].
- 29) C. W. Waller, B. L. Hutchings, C. F. Wolf, R. W. Broschard, A. A. Goldman und J. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4978 (1952). Der angegebene pK_s -Wert des Enols dürfte nicht viel niedriger sein, da 1,3-Cyclopentandion in polaren Solventien fast vollständig enolisiert ist: E. Grens, A. Grinvalde und G. Vanags, *Zh. Prikl. Spektrosk.* **6**, 226 (1967) [*Chem. Abstr.* **67**, 68964f (1967)].
- 30) E. Vilsmaier, W. Tröger und M. Gewehr, *Angew. Chem.* **93**, 277 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 273 (1981).
- 31) E. Vilsmaier und S. Kelkel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 32) E. Jongejan, W. J. M. van Tilborg, Ch. H. V. Dusseau, H. Steinberg und Th. J. de Boer, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2359; E. Jongejan, H. Steinberg und Th. J. de Boer, *Synth. Commun.* **4**, 11 (1974).
- 33) R. J. Bushby, M. V. Jesudason und M. D. Pollard, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1** **1982**, 2655; R. J. Bushby, M. V. Jesudason, M. D. Pollard und K. F. Shuhaibar, ebenda **1982**, 2647.
- 34) O. Tsuge, M. Tanaka, H. Shimoharada und S. Kanemasa, *Chem. Lett.* **1982**, 1353; O. Tsuge, S. Okita, M. Noguchi und S. Kanemasa, ebenda **1982**, 847; O. Tsuge, H. Shimoharada und M. Noguchi, ebenda **1981**, 1199; O. Tsuge, S. Kanemasa und S. Takenaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56**, 2073 (1983).
- 35) Th. Eicher und Th. Born, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 981; *Liebigs Ann. Chem.* **762**, 127 (1972).
- 36) W. J. Hehre und J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6941 (1975).
- 37) U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **80**, 603 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 588 (1968); L. N. Ferguson in *Highlights of Alicyclic Chemistry*, S. 230, Franklin, Palisade, New Jersey 1973.
- 38) H. M. Bartels, P. Boldt und D. Schomburg, *Chem. Ber.* **114**, 3997 (1981).
- 39) T. Sakai, T. Katayama und A. Takeda, *J. Org. Chem.* **46**, 2924 (1981).
- 40) G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A* **27**, 368 (1971). – MULTAN 80 von P. Main, Univ. York (England).
- 41) J. Spilker und K. Eichhorn, BLFSL. – Eine modifizierte Version des Programms ORFLS, Univ. Saarbrücken 1979.
- 42) Alle Rechnungen wurden auf der Telefunken TR 400-Anlage des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Kaiserslautern durchgeführt.
- 43) Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50627, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 44) Alle Rechnungen wurden mit dem SDP-Programmsystem von Enraf-Nonius auf einem Kleinrechner PDP 11/23 plus durchgeführt.

[371/83]