

Synthesen mit Cyclobutadienen, 20¹⁾

Über die Cycloaddition von Diazirinen an ein kinetisch stabilisiertes Cyclobutadien

Gisbert Michels^a, Richard Mynott^b und Manfred Regitz^{a*}

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

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 13. August 1987

Die Umsetzung des Cyclobutadiens **1** mit den Diazirinen **2a** und **b** liefert die 5*H*-1,3-Diazepine **4a** und **b**. Das spirocyclische Diazirin **5** addiert sich an den gleichen Antiaromaten unter Bildung des 2*H*-1,3-Diazepins **7** sowie des Tetracyclus **8**, dessen Struktur durch Kristallstrukturanalyse abgesichert ist.

Syntheses with Cyclobutadienes, 20¹⁾. — About the Cycloaddition of Diazirines onto an Kinetically Stabilized Cyclobutadiene

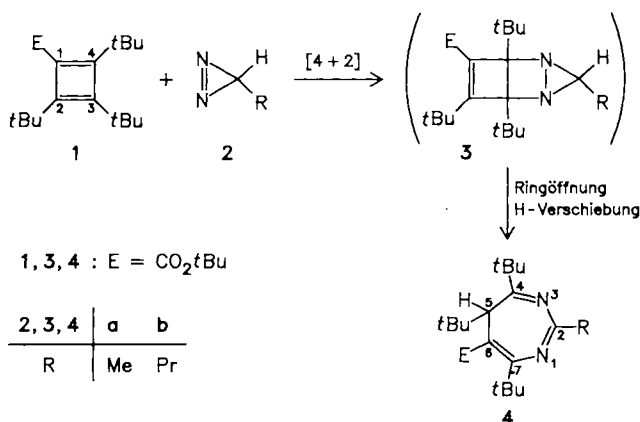
The reaction of the cyclobutadiene **1** with the diazirines **2a** and **b** yields the 5*H*-1,3-diazepines **4a** and **b**. The spirocyclic diazirine **5** adds onto the same antiaromatic compound under formation of the 2*H*-1,3-diazepine **7** as well as the tetracyclus **8**, the structure of which is based on an X-ray analysis.

Das kinetisch stabilisierte Cyclobutadien **1** hat ausgeprägte 1,3-Dien-Eigenschaften: Sie äußern sich in zahlreichen Diels-Alder-Reaktionen mit Dienophilen, die C/C-, C/X- und X/X-Mehrfachbindungen (X = Heteroatom) besitzen¹⁾. Auch Azoverbindungen addieren sich glatt zu 2,3-Diazabicyclo[2.2.0]hex-5-enen, wobei die Regiochemie nicht einheitlich ist. Während von Azodicarbonsäurediethylester die sterisch günstigen Positionen in **1** (C-1 und C-2 bzw. C-4) angegriffen werden, überwindet das hochelektrophile 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion die sterischen Hindernisse und addiert sich an zwei *t*Bu-substituierte Kohlenstoffe²⁾.

In der vorliegenden Arbeit befassen wir uns mit dem Verhalten von **1** gegenüber Diazirinen. Im Gegensatz zu den zuvor erwähnten Beispielen muß man hier aufgrund von Ringspannungseffekten mit Folgereaktionen rechnen. Darüber hinaus sind unseres Wissens Cycloadditionen der Diazoalkanisomeren noch nicht bekannt³⁾.

5*H*-1,3-Diazepine **4a** und **b**

Bringt man das [4]Annulen **1** mit den Diazirinen **2a** und **b** in Benzol bzw. Pentan zur Reaktion, so werden nach säulenchromatographischer Aufarbeitung die 5*H*-1,3-Diazepine **4a** und **b** (53 bzw. 79%) als farblose Öle erhalten. Die ele-



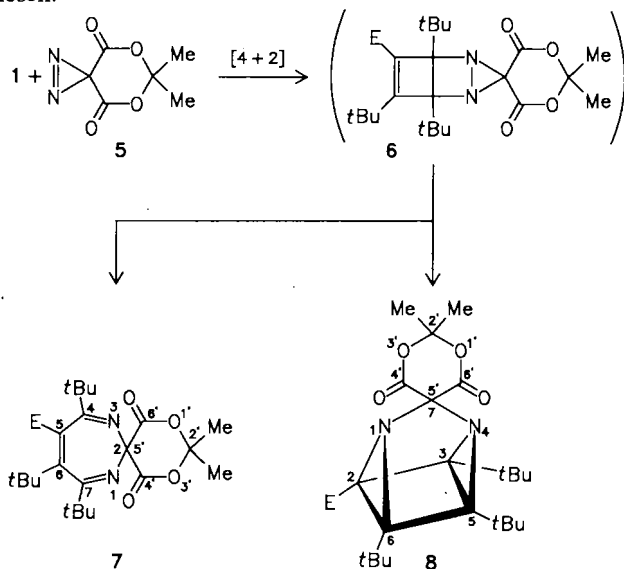
mentaranalytischen Daten beider Produkte schließen den Verlust von Stickstoff bei der Reaktion aus; die später diskutierte ¹³C-NMR-spektroskopische Strukturabsicherung von **4a** zeigt eindeutig, daß die Primärreaktion an C-3 und C-4 (bzw. C-2 und C-3) des Antiaromaten stattgefunden haben muß. Dieses Ergebnis schließt von vorneherein aus, daß etwa die Valenzisomeren von **2a** und **b** (nämlich Diazoethan und 1-Diazoethan) für die Produktbildung relevant sind, da [3 + 2]-Cycloaddukte dieses Typs ohne Probleme zu isolieren sind⁴⁾. Auch die für 1-Azidine beobachtete, ungewöhnliche Diels-Alder-Reaktion an der Heterodien-Einheit von **1** (Carbonylsauerstoff der Estergruppe und C-4 bzw. C-2) tritt hier nicht auf⁵⁾.

Die Struktur von **4a** wurde mit Hilfe eines ¹³C-2D-INADEQUATE-NMR-Spektrums⁶⁾ bestimmt. Der Aufbau des Kohlenstoffgerüsts im Kettenteil C-4 bis C-7 zusammen mit den entsprechenden Substituenten wurde direkt nachgewiesen. Da jedoch keine Satelliten beobachtet wurden, die auf eine Bindung zwischen C-2 und C-4 oder C-7 deuten, muß C-2 zwischen den beiden Stickstoffatomen liegen. Aus den chemischen Verschiebungen von C-2, C-4, C-6 und C-7 sind die Lagen der Doppelbindungen abzuleiten. Die Struktur von **4a** wird durch die ¹J_{C,C}-Kopplungen, die im 1D-INADEQUATE-NMR-Spektrum⁷⁾ genauer bestimmt wurden, weiter unterstützt. So beträgt z. B. die C/C-Kopplungskonstante zwischen C-2, das an zwei Stickstoffatomen gebunden ist, und dem Methylkohlenstoffatom 59.0 Hz; die entsprechenden Kopplungen ¹J_{C,C} von C-4 bzw. C-7 mit den *tert*-Butyl-Substituenten fallen mit 44.6 bzw. 49.0 Hz kleiner aus.

Daß **4b** das gleiche Ringgerüst wie **4a** besitzt, geht schon aus dem Vergleich der ¹³C-NMR-Absorptionen beider 5*H*-1,3-Diazepine hervor.

2*H*-1,3-Diazepin **7** und 1,4-Diazaquadricyclan **8**

Bei der Umsetzung des spirocyclischen Diazirins **5** mit dem Cyclobutadien **1** in Ether bei Raumtemperatur entsteht ein Produktgemisch, aus dem sich durch Flash-Chromatographie das 2*H*-1,3-Diazepin **7** (39%) und das 1,4-Diazaquadricyclan **8** (15%) in Form farbloser Kristalle isolieren lassen; beide Isomere sind durch Elementaranalyse ausgewiesen.



6, 7, 8: E = CO₂tBu

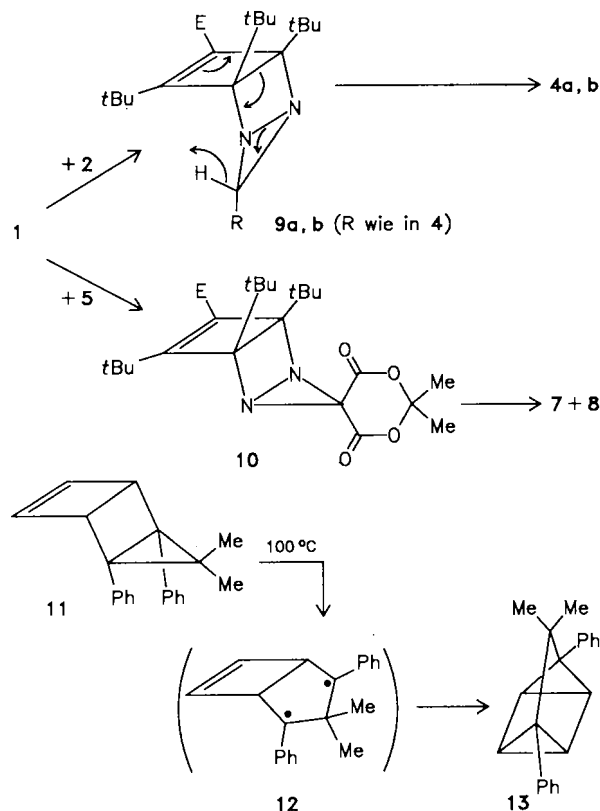
Die Konstitutionsabsicherung von **7** beruht in erster Linie auf dessen ¹³C-NMR-Spektrum: Neben Signalen bei δ = 77.8 (Spirokohlenstoff) und 106.4 (C-2') treten nur Absorptionen im Bereich sp²-hybridisierter Kohlenstoffe auf. Die beiden Tieffeldsignale bei δ = 179.3 und 183.4 zeigen eindeutig das Vorliegen gleich-, also *tert*-butylsubstituierter Iminokohlenstoffe an. C-5 und C-6 weisen mit δ = 138.9 und 158.6 die erwartete Differenz der chemischen Verschiebungen auf. Die Primärreaktion von **1** mit **5** muß also an C-2 und C-3 (bzw. C-3 und C-4) von **1** unter Bildung von **6** stattgefunden haben. Geht man dagegen von einer Cycloaddition an einem ester- und einem *tert*-butylsubstituierten C-Atom des Antiaromaten aus, so würde hieraus ein Produkt **7** mit vertauschten Resten an C-4 und C-5 hervorgehen. Mit diesem sind die Resonanzen der sp²-hybridisierten Gerüstkohlenstoffe auf keinen Fall in Einklang zu bringen.

Für die Diazaquadricyclan-Struktur **8** spricht zunächst die Tatsache, daß in dessen ¹³C-NMR-Spektrum neben den Carbonylkohlenstoffen nur Signale sp³-hybridisierter C-Atome auftreten. Hervorgehoben seien die drei *t*Bu-substituierten Kohlenstoffe sowie das Ester-C-Atom des ursprünglichen Carbocyclus (δ = 64.6, 65.5, 66.1 bzw. 52.5), die durch den allen gemeinsamen Einfluß der beiden Stickstoffe zu tieferem Feld verschoben sind. Die definierte Strukturabsicherung erfolgt durch Kristallstrukturanalyse (s. später).

Reaktionsablauf

Daß der Antiaromat **1** mit den Diazirinen **2a** und **b** zu den 5*H*-1,3-Diazepinen **4a** und **b** reagiert, mit **5** aber ein

Gemisch aus 2*H*-1,3-Diazepin **7** und Diazaquadricyclan **8** liefert, hat vermutlich sterische Gründe. Nimmt man an, daß aus der Reaktion **1** + **2a, b** die thermodynamisch günstigen *endo*-Addukte **9a** und **b** hervorgehen, so können diese unmittelbar im Sinne der Pfeile (Ringöffnung, H-Verschiebung) zu den Monocyclen **4a** und **b** isomerisieren. Bei der Umsetzung **1** + **5** dagegen scheint die Bildung des *exo*-Adduktes **10** plausibel zu sein, dem die Schlüsselrolle für die Reaktionsverzweigung zukommt. Bindungsöffnung von C/C- und N/N-Brücke führt zu **7**, intramolekulare [π² + σ²]-Cycloaddition zum Tetracyclus **8**.



Die letztgenannte Isomerisierungsreaktion ist im Tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]hept-6-en-System thermisch realisiert worden. So entsteht aus **11** bei 100 °C in Tetrachlorethylen das Quadricyclan **13** über das Diradikal **12**^{8,9}. Ob bei der Umwandlung **10** → **8** auch noch ein Diradikal-Intermediat im Spiel ist, sei dahingestellt.

Der Tetracyclus **8** ist thermisch (*T* = 140 °C) und photochemisch (λ ≥ 280 nm, CDCl₃) stabil und zeigt keine Neigung, in das Diazepin **7** oder ein anderes Isomer überzugehen. Auch bei **7** läßt sich unter den gleichen Bedingungen keine Umwandlung in den Tetracyclus **8** feststellen. Die Bildung von **7** über **8** (oder umgekehrt) ist somit ausgeschlossen. Für die überraschende thermische Stabilität des Diazaquadricyclans **8** ist sicher die günstige Anordnung der voluminösen Reste (kleine Innen-, große Außenwinkel an den betroffenen Ringkohlenstoffen) mitverantwortlich. Von substituierten Oxa-^{10,11} und Azaquadricyclanen¹²) (Ringgerüst wie **8**, CH statt N, O bzw. NR anstelle des Spirokohlenstoffs) hingegen ist bekannt, daß sie thermisch (20–100 °C)

hauptsächlich zu Oxepinen (bzw. valenzisomeren Benzoloxiden) und Azepinen isomerisieren.

Kristallstrukturanalyse von 8

Die tetracyclische Struktur von 8 ist aus der ORTEP-Zeichnung des Moleküls (Abb. 1) zu erkennen. Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tab. 1 zusammengestellt, ausgesuchte Werte werden diskutiert.

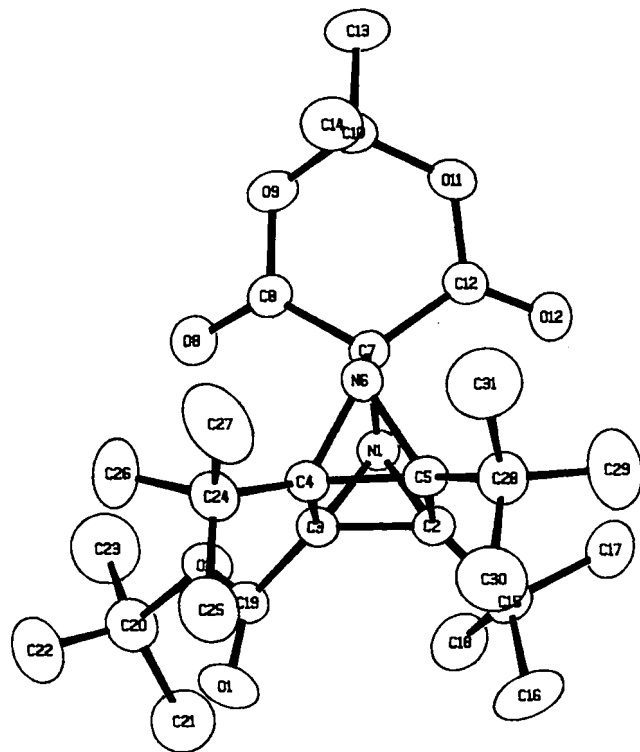


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von 8. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer 39proz. Wahrscheinlichkeit

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von 8

Bindungslängen:					
O9 - C8	1.348(4)	N1 - C3	1.475(4)	C2 - C3	1.498(4)
O9 - C10	1.426(4)	N1 - C7	1.452(4)	C2 - C5	1.604(4)
O11 - C10	1.443(4)	N6 - C4	1.473(4)	C3 - C4	1.570(4)
O11 - C12	1.343(4)	N6 - C5	1.494(4)	C4 - C5	1.524(4)
N1 - C2	1.488(4)	N6 - C7	1.472(4)	C7 - C8	1.535(4)
				C7 - C12	1.516(4)

Bindungswinkel:					
C8 - O9 - C10	121.7(3)	N1 - C2 - C5	104.2(2)	C2 - C5 - C4	89.3(2)
C10 - O11 - C12	122.6(3)	C3 - C2 - C5	89.4(2)	N1 - C7 - N6	104.9(2)
C2 - N1 - C3	60.7(2)	N1 - C3 - C2	60.1(2)	N1 - C7 - C8	108.7(3)
C2 - N1 - C7	108.7(2)	N1 - C3 - C4	106.4(2)	N1 - C7 - C12	112.2(3)
C3 - N1 - C7	106.4(2)	C2 - C3 - C4	91.5(2)	N6 - C7 - C8	110.5(3)
C4 - N6 - C5	61.8(2)	N6 - C4 - C3	103.0(2)	N6 - C7 - C12	107.5(3)
C4 - N6 - C7	108.5(2)	N6 - C4 - C5	59.8(2)	C8 - C7 - C12	112.8(3)
C5 - N6 - C7	108.0(2)	C3 - C4 - C5	89.8(2)	O9 - C8 - C7	116.9(3)
N1 - C2 - C3	59.2(2)	N6 - C5 - C2	103.5(2)	O9 - C10 - O11	110.4(3)
		N6 - C5 - C4	58.4(2)	O11 - C12 - C7	117.2(3)

Die C/N-Bindungsabstände in beiden Aziridinringen liegen mit 1.473(4)–1.494(4) Å im üblichen Rahmen^{13,14}, dies gilt auch für den C2–C3-Abstand, der den für Aziridine typischen, verkürzten Wert von 1.498(4) Å aufweist¹⁴. Im Gegensatz dazu ist der C/C-Abstand des zweiten Aziridin-

ringes signifikant verlängert [C4–C5: 1.524(Å)], was auch für den C2–C5-Abstand im Cyclobutanring gilt, der 1.604(4) Å beträgt. Die gegenüberliegende C3–C4-Bindung hingegen ist nur 1.570(4) Å lang. Man erkennt unschwer, daß die Bindungsaufweitungen C2–C5 und C4–C5 durch gegenseitige Abstoßung der raumbeanspruchenden *t*Bu-Substituenten hervorgerufen werden. Den Effekt erkennt man auch an den exocyclischen Bindungswinkeln, die an den beiden di-*tert*-butylsubstituierten Kanten 130.3–138.4° (s. Tab. 1) betragen, während die Winkel an den gegenüberliegenden Seiten des Cyclobutanringes aufgrund des geringeren Raumbedarfs der Estergruppe mit 125.2–130.3° kleiner ausfallen. Sowohl der Cyclobutanring als auch die durch N1/C2/C5/N6 und N1/C3/C4/N6 festgelegten Heteroringe sind innerhalb der drei- bis vierfachen Standardabweichungen planar. Der Winkel zwischen den beiden letztgenannten Ebenen beträgt 63.4°.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für großzügige finanzielle Förderung. Frau M. Alester danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kupferblock (Aufheizrate 3°C/min). – Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyser 240. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 397. – ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 200 und WM 300 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – 2D-INADEQUATE-NMR-Spektrum (¹³C bei natürlichem Vorkommen): Daten-Matrix 2K × 256 (*t*₂, *t*₁), 128 Scans (1Phasencyclus) je Spektrum, Spektralbreite 12.5 kHz, τ -Inkrement 4.1 ms (entspricht einer mittleren Kopplung $^1J_{CC} = 60$ Hz), Cyclozeit 20 s (um die Satelliten vom Carbonyl-C-Atom gut beobachten zu können). 1D-INADEQUATE-NMR-Spektrum: 8062 Scans (128 Scan Phasencyclus), Aquisitionszeit 2.5 s, τ -Inkrement 4.1 ms, Cyclozeit 10 s. – Säulenchromatographie: Kieselgel Macherey und Nagel 0.05–0.2 mm. Flash-Chromatographie¹⁵: Kieselgel ICN-Biomedicals 32–63 μ m, Arbeitsdruck 0.4–0.7 bar. Die Trennungen wurden auf DC-Fertigfolien Polygram SIL G/UV₂₅₄ mit den für die Säulenchromatographie verwendeten Fließmitteln verfolgt. – Alle Umsetzungen wurden unter Argonatmosphäre (Schlenkrohrtechnik) ausgeführt. Die Reaktionsgefäße wurden vor Gebrauch evakuiert, ausgeheizt und mit Argon belüftet. Die Lösungsmittel waren wasserfrei und unter Argon destilliert sowie aufbewahrt.

4,5,7-Tri-*tert*-butyl-2-methyl-5H-1,3-diazepin-6-carbonsäure-*tert*-butylester (4a): Zu der Lösung von 1.28 g (4.00 mmol) 1¹⁶ in 3 ml Benzol tropft man unter Rühren bei Raumtemp. innerhalb von 15 min 0.22 g (4.00 mmol) 2a¹⁷ in 12 ml Benzol, wobei sich die Lösung weitgehend entfärbt. Eindampfen und Chromatographie des gelben öligen Rückstandes an 110 g Kieselgel (Säule: 110 × 2.0 cm) mit 200 ml Petrolether (30–75°C)/Ether (7:1) liefert 0.79 g (53%) farbloses, nicht kristallisierendes Öl. – IR (Film): $\nu = 1705$ cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.12, 1.18, 1.30$ (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 1.55 (s, 9H, *t*Bu-Ester), 2.18 (s, 3H, Me), 5-H kann nicht lokalisiert werden. – ¹³C-NMR (CDCl₃, ca. 850 mg 4a): $\delta = 24.5$ (q, $^1J_{CH} = 128$ Hz, $^1J_{CC} = 59.0$ Hz, 2-CH₃), 28.3 [q, $^1J_{CH} = 127$ Hz, $^1J_{CC} = 39.4$ Hz, (H₃C)₃CO], 30.1 [q, $^1J_{CH} = 126$ Hz, $^1J_{CC} = 35.7$ Hz, (H₃C)₃C-7], 31.0 [q, $^1J_{CH} = 126$ Hz, $^1J_{CC} = 35.7$ Hz, (H₃C)₃C-5], 32.3 [q, $^1J_{CH} = 127$ Hz, $^1J_{CC} = 35.3$ Hz, (H₃C)₃C-

4], 33.1 [s, $^1J_{C,C-5} = 37.2$ Hz, $(H_3C)_3C-5$], 37.8 [s, $^1J_{C,C-7} = 49.0$ Hz, $(H_3C)_3C-7$], 39.4 [s, $^1J_{C,C-2} = 44.6$ Hz, $(H_3C)_3C-4$], 65.4 (d, $^1J_{C,H} = 126$ Hz, $^1J_{C_5,C_6} = 36.4$ Hz, $^1J_{C_4,C_5} = 32.9$ Hz, C-5), 82.6 [s, $(H_3C)_3CO$], 115.8 (s, $^1J_{C_6,C_7} = 73.5$ Hz, C-6), 154.7 (s, C-7), 157.8 (s, C-2), 168.3 (s, $^1J_{C,C-6} = 74.1$ Hz, CO), 171.4 (s, C-4).

$C_{23}H_{40}N_2O_2$ (376.6) Ber. C 73.36 H 10.71 N 7.44
Gef. C 72.9 H 10.63 N 6.8

4,5,7-Tri-tert-butyl-2-propyl-5H-1,3-diazepin-6-carbonsäure-tert-butylester (4b): Zu der Lösung von 0.64 g (2.00 mmol) **1**¹⁶⁾ in 3 ml Pentan tropft man unter Rühren bei Raumtemp. innerhalb von 2 min 0.17 g (2.00 mmol) **2b**¹⁷⁾ in 3 ml Pentan, wobei sich die Lösung weitgehend entfärbt und zu sieden beginnt. Eindampfen und Chromatographie des gelben öligen Rückstandes an 110 g Kieselgel (Säule: 120 × 2.0 cm) mit 200 ml Petrolether (30–75°C)/Ether (1:1) liefert 0.64 g (79%) farbloses, nicht kristallisierendes Öl. — IR (Film): $\nu = 1725$ cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.97$ (t, $^3J_{H,H} = 7.3$ Hz, 3H, CH₃-Propyl), 1.15, 1.20, 1.31 (jeweils s, jeweils 9H, tBu), 1.45–1.73 (m, 2H, CH₂-Propyl), 1.57 (s, 9H, tBu-Ester), 2.28–2.62 (m, 2H, CH₂-Propyl), 5-H kann nicht lokalisiert werden. — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 14.1, 20.3, 40.3$ (C-Propyl), 28.4, 30.3, 31.1, 32.4 [(H₃C)₃C], 33.3, 38.1, 39.6 [(H₃C)₃C], 65.6 (d, $^1J_{C,H} = 125.4$ Hz, C-5), 82.6 [(H₃C)₃CO], 115.9 (d, $^2J_{C,H} = 8.7$ Hz, C-6), 154.8 (C-7), 161.7 (C-2), 169.0 (d, $J_{C,H} = 6.0$ Hz, CO), 171.9 (C-4).

$C_{25}H_{44}N_2O_2$ (404.6) Ber. C 74.21 H 10.96 N 6.92
Gef. C 74.5 H 10.57 N 6.9

Umsetzung von 1 mit 5: Zu der Lösung von 0.73 g (2.28 mmol) **1**¹⁶⁾ in 5 ml Ether gibt man unter Rühren bei Raumtemp. 0.39 g (2.28 mmol) **5**¹⁸⁾ und dampft die rote Lösung nach 1 h ein. Flash-Chromatographie des harzigen Rückstandes an 80 g Kieselgel (Säule: 21 × 3.6 cm) mit 800 ml Petrolether (30–75°C)/Ether (4:1) liefert nacheinander:

a) 0.15 g gelbes Öl ($R_f = 0.57$), das nicht weiter untersucht wurde.

b) 0.16 g (15%) **3,5,6-Tri-tert-butyl-2',2'-dimethyl-4',6'-dioxospiro[1,4-diazatetracyclo[2.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}]heptan-7,5'-[1,3]dioxan]-2-carbonsäure-tert-butylester (8)** als blaßgelbes zähes Öl ($R_f = 0.25$), das aus Petrolether (30–75°C) kristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 110–112°C. — IR (KBr): $\nu = 1802$ cm⁻¹, 1722, 1705 (CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.17$ (s, 18H, tBu), 1.24 (s, 9H, tBu), 1.51 (s, 9H, tBu-Ester), 1.85, 2.20 (jeweils s, jeweils 3H, 2'-Me). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 27.5, 28.6$ (CH₃), 27.6, 29.3, 29.4, 31.3 [(H₃C)₃C], 31.5, 31.6, 32.6 [(H₃C)₃C], 52.5 (C-2), 64.6, 65.5, 66.1 (C-3/C-5/C-6), 82.2 [(H₃C)₃CO], 87.8 (C-7 ≡ C-5'), 106.5 (C-2'), 163.0, 163.3, 167.2 (CO).

$C_{27}H_{42}N_2O_6$ (490.6) Ber. C 66.10 H 8.63 N 5.71
Gef. C 66.1 H 8.56 N 5.7

c) 0.44 g (39%) **4,6,7-Tri-tert-butyl-2',2'-dimethyl-4',6'-dioxospiro[2H-1,3-diazepin-2,5'-[1,3]dioxan]-5-carbonsäure-tert-butylester (7)** als blaßgelbes Öl ($R_f = 0.20$), das aus Petrolether (30–75°C) bei –30°C kristallisiert. Farblose Kristalle vom Zers.-P. 156°C. — IR (KBr): $\nu = 1795$ cm⁻¹, 1758, 1715 (CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.24, 1.26, 1.37$ (jeweils s, jeweils 9H, tBu), 1.57 (s, 9H, tBu-Ester), 1.80, 1.82 (jeweils s, jeweils 3H, 2'-Me). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 27.8, 30.4, 31.1, 31.4$ [(H₃C)₃C], 27.9, 29.2 (CH₃), 37.4, 41.2, 43.6 [(H₃C)₃C], 77.8 (C-2 ≡ C-5'), 83.8 [(H₃C)₃CO], 106.4 (C-2'), 138.9 (C-5), 158.6 (C-6), 179.3, 183.4 (C-4/C-7), 159.8, 164.5, 165.1 (CO).

$C_{27}H_{42}N_2O_6$ (490.6) Ber. C 66.10 H 8.63 N 5.71
Gef. C 66.1 H 8.54 N 5.6

Kristallstrukturanalyse von 8

Kristalldaten: $C_{27}H_{42}N_2O_6$, $M = 490.6$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 11.321(2)$, $b = 14.320(2)$, $c = 9.264(3)$ Å, $\alpha = 100.99(2)$, $\beta =$

$109.28(2)$, $\gamma = 84.26(1)^\circ$; $V = 1390.5$ Å³; $Z = 2$, $d_{\text{ber.}} = 1.172$ g · cm⁻³, $\mu = 0.8$ cm⁻¹.

Datensammlung: Die Datensammlung erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius CAD 4). Kristallabmessungen 0.5 · 0.5 · 0.25 mm. Messung einer Halbkugel im Bereich $2^\circ < \Theta < 22.5^\circ$, Mo-K α , $h\bar{1}2 \rightarrow 12$, $k\bar{1}5 \rightarrow 15$, $l0 \rightarrow 9$, Scanweite (0.85 + 0.35 tan Θ)°, $\omega/2\Theta$ -Scan, Scangeschwindigkeit 1.7–5.0° min⁻¹, 3610 unabhängige Reflexe. Die Intensitäten der Kontrollreflexe blieben während der Meßzeit konstant.

Strukturlösung und Verfeinerung: Die Struktur wurde mit MULTAN 82 gelöst. Fehlende Atome wurden in ΔF -Synthesen lokalisiert, 4 Wasserstoffe wurden geometrisch berechnet. Die Schweratome wurden anisotrop und die gefundenen Wasserstoffe mit fixiertem $B_{\text{iso}} = 7.0$ Å² (die restlichen H-Atome nur in der Strukturfaktorrechnung) mit 3077 Reflexen [$I > 2\sigma(I)$] und Einheitsgewichten bis zu $R = 0.050$, $R_w = 0.045$ verfeinert. Größtes Shift/error-Verhältnis: 0.72 (C-29); Restelektronendichte: 0.29 e Å⁻³ 19,20).

Tab. 2. Lageparameter und U_{eq} von **8**. Standardabweichungen stehen in Klammern

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} (Å ²)
O1	-0.1014(2)	0.1934(2)	0.6958(2)	0.066(1)
O2	-0.0512(2)	0.3217(1)	0.8836(2)	0.048(1)
O8	0.1976(2)	0.3118(2)	1.1358(2)	0.073(1)
O9	0.3931(2)	0.3509(2)	1.2288(2)	0.061(1)
O11	0.5072(2)	0.3729(1)	1.0672(2)	0.060(1)
O12	0.4125(2)	0.3776(2)	0.8220(2)	0.065(1)
N1	0.1828(2)	0.3276(1)	0.8381(2)	0.036(1)
N6	0.3240(2)	0.2006(1)	0.8958(2)	0.038(1)
C2	0.1684(2)	0.2666(2)	0.6845(3)	0.036(1)
C3	0.1072(2)	0.2423(2)	0.7927(3)	0.035(1)
C4	0.2020(2)	0.1556(2)	0.8296(3)	0.038(1)
C5	0.2682(2)	0.1798(2)	0.7232(3)	0.039(1)
C7	0.3023(2)	0.3038(2)	0.9466(3)	0.036(1)
C8	0.2907(2)	0.3206(2)	1.1101(3)	0.046(1)
C10	0.5141(3)	0.3438(2)	1.2107(3)	0.058(1)
C12	0.4092(2)	0.3548(2)	0.8128(3)	0.044(1)
C13	0.5896(3)	0.4187(3)	1.3371(4)	0.085(1)
C14	0.5682(3)	0.2445(3)	1.2151(4)	0.079(1)
C15	0.1041(3)	0.3126(2)	0.5398(3)	0.045(1)
C16	0.0550(4)	0.2356(3)	0.3972(4)	0.081(1)
C17	0.1897(3)	0.3785(2)	0.5128(4)	0.071(1)
C18	-0.0087(3)	0.3747(2)	0.5620(4)	0.068(1)
C19	-0.0272(2)	0.2492(2)	0.7840(3)	0.043(1)
C20	-0.1782(3)	0.3407(2)	0.8995(3)	0.061(1)
C21	-0.2688(3)	0.3662(3)	0.7506(4)	0.093(1)
C22	-0.2178(3)	0.2564(3)	0.9439(4)	0.085(1)
C23	-0.1561(3)	0.4248(3)	1.0315(4)	0.096(1)
C24	0.1767(3)	0.0681(2)	0.8838(3)	0.053(1)
C25	0.0806(4)	0.0063(2)	0.7491(4)	0.089(1)
C26	0.1218(4)	0.0993(3)	1.0155(4)	0.084(1)
C27	0.2945(4)	0.0080(3)	0.9413(5)	0.111(2)
C28	0.3488(3)	0.1223(2)	0.6285(3)	0.054(1)
C29	0.3938(3)	0.1851(3)	0.5431(4)	0.096(1)
C30	0.2739(3)	0.0428(3)	0.5092(4)	0.093(1)
C31	0.4662(3)	0.0810(3)	0.7373(5)	0.103(1)

CAS-Registry-Nummern

1: 1120-53-2 / **2a:** 765-31-1 / **2b:** 70348-66-2 / **4a:** 111113-87-2 / **4b:** 111113-88-3 / **5:** 68695-08-9 / **7:** 111113-89-4 / **8:** 111140-29-5

¹⁾ 19. Mitteilung: J. Fink, H. Gumbel, P. Eisenbarth, M. Regitz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1027, sowie vorhergehende Arbeiten dieser Serie.

²⁾ P. Eisenbarth, M. Regitz, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3796.

³⁾ E. Schmitz in *Comprehensive Heterocyclic Compounds* (A. R. Katritzky, C. W. Rees, Hrsg.), Bd. 7, S. 220ff., Pergamon Press, Oxford 1984.

⁴⁾ U.-J. Vogelbacher, P. Eisenbarth, M. Regitz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 708.

⁵⁾ G. Michels, *Dissertation*, Univ. Kaiserslautern, 1987.

- ⁶⁾ A. Bax, R. Freeman, T. A. Frenkiel, M. H. Levitt, *J. Magn. Reson.* **43** (1981) 478; Übersicht: R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* **95** (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 350.
- ⁷⁾ A. Bax, R. Freeman, S. P. Kempall, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4849.
- ⁸⁾ L. A. Paquette, L. M. Leichter, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 1765; **93** (1971) 5128.
- ⁹⁾ Weitere vergleichbare intramolekulare Cycloadditionen des gleichen Typs s. z. B. H.-D. Martin, *Chem. Ber.* **107** (1974) 477; H.-D. Martin, H. L. Grafestätter, *ibid.* **107** (1974) 680.
- ¹⁰⁾ H. Prinzbach, M. Arguëlles, E. Druckrey, *Angew. Chem.* **78** (1966) 1057; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 1039.
- ¹¹⁾ H. Prinzbach, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **52** (1969) 396.
- ¹²⁾ H. Prinzbach, R. Fuchs, R. Kitzing, *Angew. Chem.* **80** (1968) 78; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 67.
- ¹³⁾ J. N. Brown, R. L. R. Towns, L. M. Trefonas, *J. Heterocycl. Chem.* **7** (1970) 1321.
- ¹⁴⁾ E. M. Gopalakrishna, *Acta Crystallogr., Sect. B* **28** (1972) 2754.
- ¹⁵⁾ W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2923.
- ¹⁶⁾ P. Eisenbarth, M. Regitz, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3796; H. Wingert, M. Regitz, *ibid.* **119** (1986) 244.
- ¹⁷⁾ E. Schmitz, R. Ohme, *Chem. Ber.* **95** (1962) 795.
- ¹⁸⁾ T. Livinghouse, R. V. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 6479.
- ¹⁹⁾ Alle Rechnungen wurden mit dem Structure Determination Package von Enraf-Nonius (Delft, Holland) auf einem PDP 11/23-plus-Rechner durchgeführt.
- ²⁰⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52478, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[225/87]