

Radikalische Cyclisierung von Dienen, III<sup>1)</sup>Radikalische Cyclisierung von (*R*)-(-)-Carvon – Über den Einfluß von Charge-Transfer-Wechselwirkung auf den spezifischen Drehwert

Klaus Weinges\*, Wolfgang Maurer, Hans Reichert, Gerhard Schilling, Thomas Oeser und Hermann Irngartinger

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 11. Oktober 1989

Key Words: Radical-type cyclisation / Bicyclo[3.2.1]octan-3-one, enantiomerically pure / Charge-transfer interactions

Radical-Type Cyclisation of Dienes, III<sup>1)</sup>. – Radical-Type Cyclisation of (*R*)-(-)-Carvone – On the Influence of Charge-Transfer Interactions on the Optical Rotation

Under the conditions of radical cyclisation, a 1:1 diastereomeric mixture of (1*R*,2*S*,5*R*,6*R*)-(+)- (**2a**) and (1*R*,2*S*,5*R*,6*S*)-(+)-6-methoxy-2,6-dimethylbicyclo[3.2.1]octan-3-ones (**2b**) is obtained from (*R*)-(-)-carvone in 70% yield. The configurations of **2a** and **2b** were confirmed by X-ray structure analyses of their hydrazones **2d** and **2e**. The regio- and stereoselectivity

of the radical cyclisation of **1** to **2a** and **2b** are discussed. The high value of the specific rotation ( $-555$ ) of **2d** is traced back to charge-transfer interactions between the *endo*-standing methoxy group at C-6 as electron donor and the dinitrophenylhydrazone group as electron acceptor.

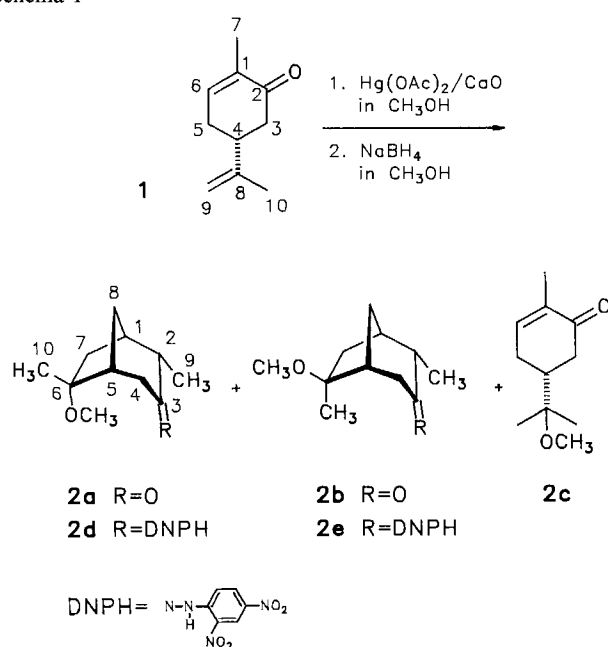
(*R*)-(-)-Carvon (**1**) wird nach der von uns für die radikalische Cyclisierung von Dienen beschriebenen Vorschrift<sup>2)</sup> umgesetzt. Es entstehen neben ca. 10% **2c**, bei dem nur Methanol an die C-8-Doppelbindung von **1** addiert wurde, in ca. 70proz. Ausbeute die diastereomeren Cyclisierungsprodukte **2a** und **2b** im Verhältnis 1:1. Das Gemisch läßt sich säulenchromatographisch an Kieselgel mit *n*-Hexan/Essigester (4:1) als Elutionsmittel trennen. Während **2a** direkt rein erhalten wird, enthält die Fraktion von **2b** noch

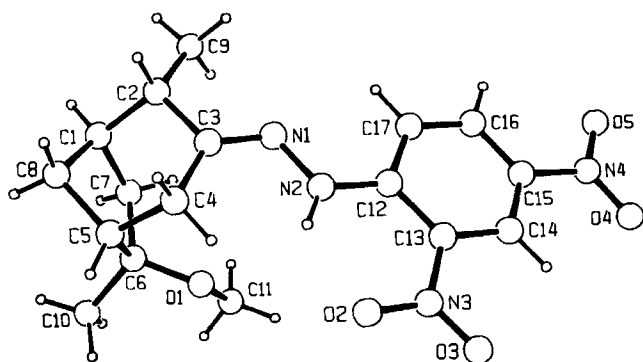
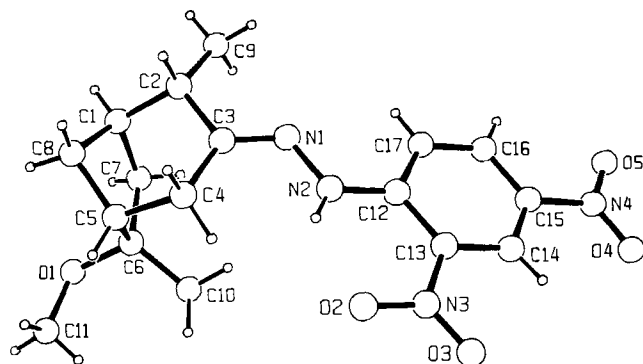
das Additionsprodukt **2c**. **2b** erhält man durch mehrmaliges Umkristallisieren aus *n*-Hexan rein, wobei **2c** in Lösung bleibt.

Da sich spektroskopisch die Konfiguration von **2a** und **2b** nicht ermitteln ließ, wurden die kristallinen 2,4-Dinitrophenylhydrazone **2d** und **2e** hergestellt, von denen Röntgenstrukturanalysen (Abb. 1 und 2) angefertigt wurden. Die absolute Konfiguration an C-4 von **1** (C-5 von **2d** und **2e**) ist bekannt und ändert sich bei der Herstellung von **2d** und **2e** nicht, so daß sich der Verbindung **2d** die (1*R*,2*S*,5*R*,6*R*)- und **2e** die (1*R*,2*S*,5*R*,6*S*)-Konfiguration zuordnen läßt. Damit steht auch die absolute Konfiguration der Cyclisierungsprodukte **2a** und **2b** fest. Die beiden Moleküle **2d** und **2e** unterscheiden sich durch die Stellung der Methoxygruppe an C-6, die bei **2d** in *endo*-Position am Bicyclo[3.2.1]octan-Gerüst steht und bei **2e** mit der ebenfalls an C-6 befindlichen Methylgruppe vertauscht ist und damit in *exo*-Position steht. In **2d** existieren kurze intramolekulare Kontakte von der Methoxygruppe als Elektronendonator zur Dinitrophenylhydrazongruppe als Elektronenacceptor unterhalb der van-der-Waals-Abstände<sup>3)</sup> [O1...C3 2.944(4) Å, O1...N1 3.252(3) Å und O1...N2 3.202(3) Å]. Demnach treten in **2d** intramolekulare Charge-Transfer-Wechselwirkungen auf, die in **2e** nicht möglich sind.

Bei einer mittleren Abweichung von 0.050 Å (**2d**) und 0.056 Å (**2e**) liegen die Atome C2, C3, C4 sowie die Dinitrophenylhydrazon-Reste nahezu in einer Ebene. Eine Analyse der Torsionswinkel<sup>4)</sup> (Tab. 1) ergibt für den Fünfring C1 und C5 bis C8 eine Briefumschlag-Konformation, wobei C8 bei **2d** um 0.71 Å und bei **2e** um 0.72 Å aus der Ebene C1/C5/C6/C7 herausgeklappt ist. Die Sechsringe C1 bis C5 und C8 liegen in Sessel- und die Siebenringe C1 bis C7 in

Schema 1



Abb. 1. Struktur von **2d**Abb. 2. Struktur von **2e**

Wannen-Konformation vor. Aufgrund der nahezu ekliptischen Anordnung ist die Bindung C6–C7 mit 1.553(6) Å (**2d**) und 1.561(2) Å (**2e**) jeweils die längste in den bicyclischen Systemen (Tab. 2). Ansonsten liegen Bindungslängen und Bindungswinkel innerhalb der Fehlergrenzen im Rahmen üblicher Werte.

Die spezifischen Drehwerte von **2a** ( $[\alpha]_{589}^{20} = +54.3$ ) und **2b** ( $[\alpha]_{589}^{20} = +28.4$ ) haben gleichen Drehsinn und auch gleiche Größenordnung. Da die C=O-Gruppe in der Nähe des sichtbaren Gebiets absorbiert und damit den größten Beitrag zur Gesamtdrehung liefert, kann die Konfiguration an C-6 keinen großen Einfluß auf den Drehungsbeitrag der C=O-Absorptionsbande ausüben. Daher sollte bei gleicher chemischer Veränderung von **2a** und **2b** der Drehwert in gleichem Drehsinn verändert werden. Wir fanden aber, daß das Dinitrophenylhydrazon **2d** eine starke Links- ( $[\alpha]_{589}^{20} = -555.4$ ) und **2e** eine schwache Rechtsverschiebung ( $[\alpha]_{589}^{20} = +34.5$ ) zeigt. Zunächst vermuteten wir, daß neben der normalen Diastereomerie durch die C=N-Doppelbindung geometrische Diastereomerie auftreten würde. Im Kristall liegen aber **2d** und **2e** ausschließlich in *E*-Konfiguration (Abb. 1 und 2) vor, d. h. ein Produkt müßte sich beim Lösen spontan und quantitativ in die *Z*-Form umwandeln, was sehr unwahrscheinlich ist. Würde ein Gleichgewicht von *E*- und *Z*-Form vorliegen, so müßte sich dieses spektroskopisch nachweisen lassen. Wir konnten aber weder im <sup>1</sup>H- noch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **2d** und **2e** doppelte Signale fest-

stellen. Man findet in beiden Verbindungen einen NOE zwischen dem Proton der NH-Gruppe und dem tieffeldigen 4-H (**2d**: 16.8%; **2e**: 24.4%), so daß damit sichergestellt ist,

Tab. 1. Ausgewählte Torsionswinkel [°] von **2d** und **2e**

				<b>2d</b>	<b>2e</b>			
O1	-	C6	-	C7	-	C1	-119.8(3)	105.0(2)
O1	-	C6	-	C5	-	C8	151.7(3)	-73.5(2)
O1	-	C6	-	C5	-	C4	34.9(4)	169.4(1)
O2	-	N3	-	C13	-	C12	-2.1(4)	-0.4(4)
O2	-	N3	-	C13	-	C14	179.1(3)	-179.3(3)
O3	-	N3	-	C13	-	C12	178.3(3)	179.3(3)
O3	-	N3	-	C13	-	C14	-0.5(4)	0.5(4)
O4	-	N4	-	C15	-	C14	-0.4(4)	2.0(5)
O4	-	N4	-	C15	-	C16	-179.8(3)	-177.7(3)
O5	-	N4	-	C15	-	C14	-179.4(3)	-179.4(3)
O5	-	N4	-	C15	-	C16	1.2(4)	0.9(4)
N1	-	N2	-	C12	-	C13	-174.8(3)	-178.1(2)
N1	-	N2	-	C12	-	C17	5.0(4)	1.3(4)
N1	-	C3	-	C2	-	C1	129.4(3)	135.5(2)
N1	-	C3	-	C2	-	C9	3.0(4)	9.0(3)
N1	-	C3	-	C4	-	C5	-129.4(3)	-138.3(2)
N2	-	N1	-	C3	-	C2	-175.8(3)	179.5(2)
N2	-	N1	-	C3	-	C4	0.3(5)	-0.6(3)
N2	-	C12	-	C13	-	N3	1.2(4)	-0.1(3)
N2	-	C12	-	C13	-	C14	179.9(2)	178.7(2)
N2	-	C12	-	C17	-	C16	-178.8(3)	-179.2(2)
N3	-	C13	-	C12	-	C17	-178.6(3)	-179.5(2)
N3	-	C13	-	C14	-	C15	177.8(3)	179.5(2)
N4	-	C15	-	C14	-	C13	-178.7(3)	-179.7(3)
N4	-	C15	-	C16	-	C17	179.7(3)	179.3(3)
C1	-	C2	-	C3	-	C4	-47.2(4)	-44.5(2)
C1	-	C7	-	C6	-	C5	-5.4(3)	-9.3(2)
C1	-	C7	-	C6	-	C10	115.5(4)	-135.3(2)
C1	-	C8	-	C5	-	C6	-48.8(4)	-50.0(2)
C1	-	C8	-	C5	-	C4	69.6(4)	69.3(2)
C2	-	C3	-	C4	-	C5	46.7(4)	41.6(2)
C2	-	C1	-	C7	-	C6	93.8(4)	95.9(2)
C2	-	C1	-	C8	-	C5	-72.9(3)	-75.0(2)
C3	-	N1	-	N2	-	C12	178.3(3)	172.8(2)
C3	-	C2	-	C1	-	C7	-51.4(4)	-50.3(2)
C3	-	C2	-	C1	-	C8	62.3(4)	62.9(2)
C3	-	C4	-	C5	-	C6	54.3(4)	57.7(2)
C3	-	C4	-	C5	-	C8	-58.2(4)	-55.0(2)
C4	-	C3	-	C2	-	C9	-173.6(3)	-171.0(2)
C4	-	C5	-	C6	-	C7	-84.0(3)	-80.7(2)
C4	-	C5	-	C6	-	C10	154.9(3)	43.7(2)
C5	-	C6	-	O1	-	C11	-175.0(3)	-63.2(2)
C5	-	C8	-	C1	-	C7	45.1(3)	43.6(2)
C6	-	C7	-	C1	-	C8	-24.5(3)	-21.1(2)
C7	-	C6	-	O1	-	C11	-62.3(4)	-172.6(2)
C7	-	C6	-	C5	-	C8	32.8(4)	36.5(2)
C7	-	C1	-	C2	-	C9	75.4(4)	76.7(2)
C8	-	C1	-	C2	-	C9	-171.0(3)	-170.1(2)
C8	-	C5	-	C6	-	C10	-88.3(4)	160.8(2)
C10	-	C6	-	O1	-	C11	63.7(5)	65.7(2)

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **2d** und **2e**

			<b>2d</b>	<b>2e</b>
O1	-	C6	1.431(4)	1.455(2)
O1	-	C11	1.412(6)	1.414(3)
O2	-	N3	1.228(4)	1.235(2)
O3	-	N3	1.228(3)	1.212(2)
O4	-	N4	1.225(4)	1.208(2)
O5	-	N4	1.226(4)	1.208(2)
N1	-	N2	1.387(3)	1.388(2)
N1	-	C3	1.285(4)	1.280(2)
N2	-	C12	1.346(4)	1.345(2)
N3	-	C13	1.452(4)	1.450(2)
N4	-	C15	1.469(4)	1.458(3)
C1	-	C2	1.539(5)	1.541(3)
C1	-	C7	1.550(5)	1.542(3)
C1	-	C8	1.496(7)	1.536(3)
C2	-	C3	1.510(4)	1.520(2)
C2	-	C9	1.516(6)	1.528(3)
C3	-	C4	1.512(5)	1.516(3)
C4	-	C5	1.533(5)	1.540(3)
C5	-	C6	1.545(5)	1.545(3)
C5	-	C8	1.525(5)	1.528(2)
C6	-	C7	1.553(6)	1.561(2)
C6	-	C10	1.525(5)	1.519(2)
C12	-	C13	1.417(4)	1.419(2)
C12	-	C17	1.421(5)	1.422(2)
C13	-	C14	1.385(4)	1.391(3)
C14	-	C15	1.356(5)	1.369(3)
C15	-	C16	1.397(4)	1.389(2)
C16	-	C17	1.363(4)	1.361(3)

daß **2d** und **2e** auch in Lösung in *E*-Konfiguration vorliegen.

Ein konformativer Unterschied von **2d** und **2e** konnte ebenfalls spektroskopisch ausgeschlossen werden. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Daten (Tab. 3 und 4) wurden durch kombinierte Auswertung von H,H-, CH-COSY und Doppelresonanz-Experimenten erhalten. Die geringen Veränderungen der <sup>1</sup>H-NMR-chemischen Verschiebungen lassen sich mit sterischen Wechselwirkungen erklären. Das Signal der Methyl-Protonen wird, wie erwartet, bei der Umkehr der Methyl-Gruppe an C-6 von der *endo*-Stellung (**2e**) in die *exo*-Stellung (**2d**) von  $\delta = 1.04$  zu  $\delta = 1.29$  nach tieferem Feld verschoben. Ebenso wird für das Proton 4-H eine deutliche Tieffeldverschiebung um 0.4 ppm beobachtet; dadurch steigt der  $\Delta\delta$ -Wert für 4-H/4'-H von 0.48 für **2e** auf 1.14 ppm für **2d** an.

Tab. 3. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) für **2d** und **2e** in CDCl<sub>3</sub> bei 300.133 bzw. 75.469 MHz

H	<b>2d</b>	<b>2e</b>	C	<b>2d</b>	<b>2e</b>
1	2.21	2.24	1	46.28	41.49
2	2.66	2.61	2	45.27	44.97
			3	163.99	161.42
4	3.08	2.68	4	29.96	30.09
4'	1.94	2.20			
5	2.30	2.39	5	42.20	42.72
			6	84.00	84.52
7	1.64	1.84	7	38.11	38.73
7'	1.47	1.36			
8	2.02	2.26	8	36.47	37.59
8'	1.82	1.65			
9	1.17	1.15	9	14.88	19.11
10	1.29	1.04	10	25.41	15.18
OCH <sub>3</sub>	3.51	3.12	OCH <sub>3</sub>	51.42	49.45
			1'	145.51	145.42
			2'	128.51	128.80
3''	9.15	9.12	3'	123.40	123.31
			4'	137.52	136.90
5''	8.26	8.32	5'	129.60	129.90
6''	7.88	7.96	6'	116.26	116.39

Tab. 4. Kopplungskonstanten  $J_{ij}$  [Hz] für **2d** und **2e**

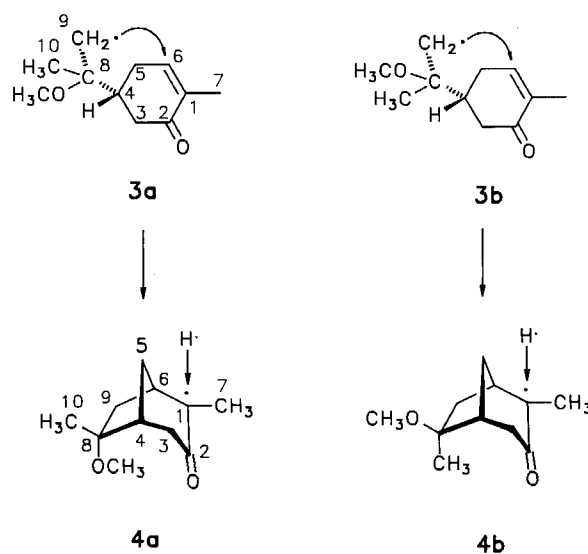
Koppelnde Protonen	<b>2d</b>	<i>J</i> -Werte für <b>2e</b>
1,2	1.7	< 1
1,7	6.9	7.0
1,7'	< 1	1.8
2,7	< 1	< 1
2,7'	< 1	1
2,9	6.5	6.6
4,4'	14.5	16.9
4,5	3.1	2.2
4,8	2.1	2.2
4',5	3.1	4.3
5,8	1.9	1.8
5,8'	1	< 1
7,7'	13.9	15.0
8,8'	12.2	10.8

Für die Protonen der Methoxy-Gruppe beobachtet man diese Effekte nicht, die Signale werden bei der Konfigurationsumkehr an C-6 von  $\delta = 3.51$  (*endo*-Stellung für **2d**) nach  $\delta = 3.12$  (*exo*-Stellung für **2e**) verschoben. Auch die Kopplungskonstanten (Tab. 4) ändern sich nur geringfügig, so daß nach den NMR-chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten zu schließen ist, daß die Moleküle **2d** und **2e** in Lösung die gleiche Konformation einnehmen.

Die C=N-Gruppe gehört zu den symmetrischen Chromophoren, die durch die außerhalb des Chromophors gelegenen Molekülteile chiral gestört werden. Da in **2d** durch die Röntgenstrukturanalyse eine Charge-Transfer-Wechselwirkung zwischen der Methoxy- und Dinitrophenylhydrazon-Gruppe nachgewiesen wurde und bei **2e** nicht auftreten kann, muß der C=N-Chromophor in den beiden Verbindungen unterschiedlich beeinflußt werden. Nur dadurch läßt sich die große Differenz in den spezifischen Drehwerten erklären.

(*R*)-(-)-Carvon (**1**) besitzt nur ein Chiralitätszentrum (C-4), während die Cyclisierungsprodukte **2a** und **2b** vier Chiralitätszentren (C-1, C-2, C-5, C-6) aufweisen. Da die absolute Konfiguration an C-4 von **1** vorgegeben ist und sich der Cyclopentanring C-1/C-5 bis C-8 nur in *cis*-Stellung bilden kann, liegt auch die absolute Konfiguration an C-1 von **2a** und **2b** fest. Aber durch die beiden Chiralitätszentren an C-2 und C-6 von **2a** und **2b** wäre die Bildung von vier Diastereomeren (CH<sub>3</sub>-Gruppen in *2-endo/6-endo*-, *2-exo/6-exo*-, *2-exo/6-endo*- und *2-endo/6-exo*-Stellung) möglich gewesen. Da aber nur **2a** (*2-endo/6-exo*) und **2b** (*2-endo/6-endo*) entstehen, lassen sich über die Regio- und Stereoselektivität des von uns aufgestellten Mechanismus<sup>2)</sup> für die radikalische Cyclisierung von Dienen folgende Aussagen machen: Bei dem Merkurierungsschritt erfolgt der intermolekulare nucleophile Angriff von Methanol an C-8 von **1** von beiden Seiten und zwar regio-, aber nicht stereoselektiv. Die aus **1** entstehenden Radikale **3a** und **3b** (Schema 2) greifen aber regio- und stereoselektiv C-6 an. Es werden die Radikale **4a**

Schema 2. Radikalische Bildung von **2a** und **2b**



und **4b** (zum besseren Verständnis sind die C-Atome nach denen von **1** beziffert) gebildet, an die sich die H-Atome stereoselektiv von der *exo*-Seite zu **2a** und **2b** anlagern. Damit ist bewiesen, daß nur der Angriff von Methanol nicht stereoselektiv erfolgt, aber die weiteren Reaktionsschritte sowohl regio- als auch stereoselektiv verlaufen.

Wegen der leichten Ausführbarkeit könnte die Reaktion zur Herstellung von enantiomerenreinen Bicyclo[3.2.1]octan-3-onen bei Verwendung der entsprechenden optisch aktiven Ausgangsverbindungen von Bedeutung werden, wie sie z. B. zur Synthese von Homofenchon<sup>5)</sup> benötigt werden.

Für ihre Mitarbeit bei der Kristallpräparation und Auswertung der Röntgendaten wird Frau U. Huber-Patz, Frau U. Wiesinger und Herrn S. Gries gedankt. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Bestimmung in Kapillaren. –  $R_f$ -Werte: DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck). Sprühreagenz: konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Formalin (9:1). Entwicklung: 120°C. – Spezif. Drehwerte: Polarimeter 241 (Perkin-Elmer); „Uvasol“-Lösungsmittel (Merck). – NMR-Spektren: Bruker AC-200.

(1*R*,2*S*,5*R*,6*R*)-(+)- und (1*R*,2*S*,5*R*,6*S*)-(–)-6-Methoxy-2,6-dimethylbicyclo[3.2.1]octan-3-on (**2a** und **2b**): Eine Lösung von 20 g (133 mmol) (R)-(–)-Carvon (**1**) in 700 ml wasserfreiem Methanol werden unter Stickstoff nacheinander mit 51.1 g (160 mmol) Quecksilber(II)-acetat und 4.5 g (80 mmol) Calciumoxid versetzt. Nach 2.5 h Rühren bei Raumtemp. kühlt man die Lösung auf 0°C ab und fügt 6.05 g (160 mmol) Natriumborhydrid in 100 ml wasserfreiem Methanol zu. Infolge der Wasserstoff-Entwicklung er-

folgt ein Aufschäumen der Lösung. Das ausgefallene Quecksilber wird abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Man wäscht die Lösung mit Wasser, 2 N Natronlauge, Wasser, ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und Wasser. Nach dem Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit *n*-Hexan/Essigester (4:1) als Elutionsmittel getrennt. Die Fraktionen werden DC-chromatographisch ermittelt (Fließmittel: *n*-Hexan/Essigester, 7:3).

Fraktion 1:  $R_f = 0.56$ , 1.75 g (9%) Ausgangsverbinding **1**.

Fraktion 2:  $R_f = 0.39$ , 7.53 g (31%) **2b** und **2c**. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus *n*-Hexan erhält man reines **2b**;  $[\alpha]_{589}^{20} = +28.4$  ( $c = 1$  in CHCl<sub>3</sub>), Schmp. 43.5°C.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (182.3) Ber. C 72.49 H 9.95 Gef. C 72.57 H 10.12

Fraktion 3:  $R_f = 0.36$ , 8.72 g (36%) Öl, reines **2a**,  $[\alpha]_{589}^{20} = +54.3$  ( $c = 1$  in CHCl<sub>3</sub>).

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (182.3) Ber. C 72.49 H 9.95 Gef. C 72.34 H 10.06

(1*R*,2*S*,5*R*,6*R*)-(–)- und (1*R*,2*S*,5*R*,6*S*)-(+)–6-Methoxy-2,6-dimethylbicyclo[3.2.1]octan-3-on-(2,4-dinitrophenylhydrazon) (**2d** und **2e**): Zu einer Lösung von 2.5 g (12.6 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 13 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt man tropfenweise unter Rühren 19 ml Wasser. Die warme Lösung wird mit 65 ml Ethanol (95%) versetzt, und 2.0 g (11.0 mmol) **2a** oder **2b** in 20 ml Ethanol wird zugegeben. Nach kurzer Zeit fallen die Dinitrophenylhydrazone **2d** und **2e** aus. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zweimal aus Essigester umkristallisiert.

**2d**: Orangegelbe Kristalle, Ausb. 3.0 g (76%), Schmp. 162°C,  $R_f = 0.56$  (*n*-Hexan/Essigester, 7:3),  $[\alpha]_{589}^{20} = -555.4$  ( $c = 1.2$  in CHCl<sub>3</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (362.4) Ber. C 56.35 H 6.12 N 15.46  
Gef. C 56.41 H 6.18 N 15.41

**2e**: Orangerote Kristalle, Ausb. 3.3 g (83%), Schmp. 165°C,  $R_f = 0.45$  (*n*-Hexan/Essigester, 7:3),  $[\alpha]_{589}^{20} = +34.5$  ( $c = 1$  in CHCl<sub>3</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (362.4) Ber. C 56.35 H 6.12 N 15.46  
Gef. C 56.18 H 6.34 N 15.36

Röntgenstrukturanalyse von **2d** und **2e**: Die Messung der Röntgenreflexe erfolgte mit einem CAD4-Diffraktometer der Firma En-

Tab. 5. Kristallographische Daten und Parameter der Verfeinerung von **2d** und **2e**

Verbindung	<b>2d</b>	<b>2e</b>
Chemische Formel	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>
Molmasse [g/mol]	362.4	362.4
Meßtemperatur [°C]	20	20
Kristallgröße [mm]	0.5 × 0.5 × 0.2	0.5 × 0.5 × 0.2
Kristallfarbe	gelb-orange	rot-orange
Kristallform	Platten	Platten
Lösungsmittel	Ethanol	Essigester
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P 2 <sub>1</sub>
Z	4	2
a [Å]	6.601(2)	8.165(1)
b [Å]	11.292(3)	6.662(1)
c [Å]	24.499(9)	16.971(3)
α [°]	90	90
β [°]	90	100.28(1)
γ [°]	90	90
D <sub>ber</sub> [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.32	1.33
V [Å <sup>3</sup> ]	1826.2(17)	908.3(4)
R/R <sub>w</sub> <sup>a)</sup>	0.043/0.048	0.036/0.046
Unabhängige Reflexe	2517	2356
Beobachtete Reflexe <sup>b)</sup>	1371	1886
Variable	235	322
Max. Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]	0.29	0.16

a) Wichtungsschema:  $w = \frac{1}{\sigma(F_o)^2} = \frac{4 \times F_o^2}{\sigma(F_o^2)}$ . – b) Kriterium:  $I \geq 2.5 \sigma(I)$

Tab. 6. Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren von **2d**

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub> × 10 <sup>3</sup> [Å <sup>2</sup> ]
O1	0.2264(4)	-0.1270(2)	0.4692(1)	64(1)
O2	0.3661(4)	-0.3882(2)	0.3753(1)	82(2)
O3	0.2547(4)	-0.5641(2)	0.3617(1)	85(2)
O4	-0.3605(4)	-0.6441(2)	0.2737(1)	93(2)
O5	-0.5556(4)	-0.5019(2)	0.2461(1)	81(2)
N1	0.1041(4)	-0.0848(2)	0.3421(1)	53(1)
N2	0.1574(4)	-0.2035(2)	0.3448(1)	51(1)
N3	0.2367(4)	-0.4563(2)	0.3576(1)	59(2)
N4	-0.4009(4)	-0.5389(2)	0.2679(1)	68(2)
C1	0.2065(7)	0.1646(3)	0.4208(2)	80(2)
C2	0.1691(6)	0.1178(3)	0.3626(1)	65(2)
C3	0.2325(5)	-0.0106(3)	0.3617(1)	51(2)
C4	0.4363(5)	-0.0368(3)	0.3872(1)	61(2)
C5	0.4549(6)	0.0256(3)	0.4426(2)	73(2)
C6	0.2767(6)	-0.0062(3)	0.4807(1)	69(2)
C7	0.1071(7)	0.0813(3)	0.4633(1)	81(2)
C8	0.4269(8)	0.1586(3)	0.4348(2)	96(3)
C9	-0.0451(7)	0.1390(3)	0.3425(2)	85(2)
C10	0.3331(9)	0.0072(4)	0.5407(2)	121(4)
C11	0.0555(8)	-0.1748(4)	0.4960(2)	117(3)
C12	0.0259(5)	-0.2850(2)	0.3261(1)	46(2)
C13	0.0581(5)	-0.4087(2)	0.3308(1)	46(2)
C14	-0.0801(5)	-0.4907(2)	0.3113(1)	52(2)
C15	-0.2531(5)	-0.4514(3)	0.2875(1)	52(2)
C16	-0.2951(5)	-0.3308(3)	0.2816(1)	54(2)
C17	-0.1572(5)	-0.2504(3)	0.3001(1)	53(2)

Tab. 7. Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren von **2e**

Atom	x	y	z	$U_{eq} \times 10^3 [\text{\AA}^2]$
O1	0.3231(2)	0.9900(0)	0.5927(1)	57(1)
O2	0.5498(2)	0.4088(4)	0.9123(1)	79(1)
O3	0.6102(2)	0.4083(5)	1.0398(1)	93(1)
O4	0.2089(2)	0.4337(6)	1.2073(1)	115(1)
O5	-0.0491(2)	0.4343(6)	1.1583(1)	96(1)
N1	0.1084(2)	0.4309(3)	0.7756(1)	46(1)
N2	0.2385(2)	0.4202(3)	0.8404(1)	48(1)
N3	0.5078(2)	0.4103(4)	0.9786(1)	58(1)
N4	0.0953(2)	0.4302(4)	1.1509(1)	65(1)
C1	0.0424(2)	0.6343(4)	0.5801(1)	46(1)
C2	0.0058(2)	0.4620(4)	0.6351(1)	48(1)
C3	0.1478(2)	0.4521(3)	0.7063(1)	41(1)
C4	0.3214(2)	0.4688(3)	0.6868(1)	45(1)
C5	0.3330(2)	0.6296(3)	0.6228(1)	41(1)
C6	0.2802(2)	0.8396(3)	0.6478(1)	39(1)
C7	0.0862(2)	0.8303(4)	0.6276(1)	44(1)
C8	0.2027(2)	0.5868(4)	0.5482(1)	50(1)
C9	-0.1661(2)	0.4775(5)	0.6583(1)	64(1)
C10	0.3465(2)	0.9005(4)	0.7338(1)	51(1)
C11	0.4941(3)	1.0149(5)	0.5902(2)	78(1)
C12	0.2054(2)	0.4200(4)	0.9153(1)	41(1)
C13	0.3327(2)	0.4153(4)	0.9842(1)	44(1)
C14	0.2962(2)	0.4190(4)	1.0611(1)	49(1)
C15	0.1330(2)	0.4255(4)	1.0701(1)	47(1)
C16	0.0039(2)	0.4286(4)	1.0046(1)	48(1)
C17	0.0389(2)	0.4263(4)	0.9291(1)	46(1)

raf-Nonius, mit graphitmonochromatisierter Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung und  $\omega$ -2 $\Theta$ -Abtastung im Bereich bis  $\sin\Theta/\lambda = 0.661 \text{ \AA}^{-1}$ . Die kristallographischen Daten stehen in Tab. 5. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und im Vollmatrixverfahren verfeinert [C, O, N, anisotrop (Tab. 6 und 7), Wasserstoffatomlagen bei **2d**

nach stereochemisch berechneten Positionen festgehalten und bei **2e** nach Differenzfouriersynthesen lokalisiert und anschließend verfeinert]. Alle Rechnungen wurden mit dem SDP-Programmpaket<sup>6)</sup> durchgeführt, bei **2e** wurde bei der Lösung das Programm SHELX-86<sup>7)</sup> verwendet<sup>8)</sup>.

## CAS-Registry-Nummern

**1**: 6485-40-1 / **2a**: 124127-69-1 / **2b**: 124222-36-2 / **2c**: 85788-68-7 / **2d**: 124127-70-4 / **2e**: 124222-37-3

<sup>1)</sup> II. Mitteilung: K. Weinges, W. Sipos, *Chem. Ber.* **121** (1988) 363.

<sup>2)</sup> K. Weinges, W. Sipos, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1152.

<sup>3)</sup> van-der-Waals-Radien, C: 1.70 Å [A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441], O: 1.54 Å, N: 1.60 Å [S. C. Nyberg, C. H. Faerman, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **41** (1985) 274].

<sup>4)</sup> J. Dale, Stereochemie und Konformationsanalyse, Verlag Chemie, Weinheim, 1978.

<sup>5)</sup> W. Kreiser, P. Below, L. Ernst, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 194; W. Kreiser, P. Below, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 203.

<sup>6)</sup> B. A. Frenz und Ass., Inc. College Station, Texas, USA und Enraf-Nonius, Delft, Holland, 1982.

<sup>7)</sup> G. M. Sheldrick, *SHELX-86, Programs for Crystal Structure Solution*, Göttingen, 1986.

<sup>8)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54153, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.