

Synthese mittlerer und großer Ringe, XXX¹⁾

Regioselektive Thermolyse von Oligomethylen-oxaquadricyclan-dicarbonsäureestern zu 3,6-Alkanooxepindicarbonsäureestern – Röntgenstrukturanalysen und semiempirische Rechnungen

Werner Tochtermann^{*a}, Carola Vogt^a, Eva-Maria Peters^b, Karl Peters^b, Hans Georg von Schnering^b und Ernst-Ulrich Würthwein^c

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel^a,
Olshausenstraße 40, W-2300 Kiel 1

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster^c,
Orléansring 23, W-4400 Münster

Eingegangen am 5. Juni 1991

Key Words: Oxaquadricyclanes / Donor-acceptor cyclopropanes / Calculations, AM1, MNDO

Synthesis of Medium and Large Rings, XXX¹⁾. – Regioselective Thermolysis of Oligomethylene Oxaquadricyclanedicarboxylic Esters to 3,6-Alkanooxepinedicarboxylic Esters – X-ray Structural Analyses and Semiempirical Calculations

X-ray structural analyses and semiempirical calculations for the oxaquadricyclanes **1–3** are discussed. The regioselectivity observed for the thermolyses of **1–3** (exclusive formation of 3,6-alkanooxepines **6**) is in line with the assumption that pref-

erential cleavage of the long C–C bonds between the donor and acceptor substituents of the cyclopropane rings determines the reaction course.

1966 beschrieben Prinzbach und Mitarbeiter²⁾ das erste Heteroquadricyclan, den 3-Oxaquadricyclan-1,5-dicarbonsäure-dimethylester, und dessen regioselective Thermolyse zu Oxepin-4,5-dicarbonsäure-dimethylester. Seitdem ist diese Klasse hochgespannter Verbindungen Gegenstand zahlreicher Studien gewesen, worüber 1989 zusammenfassend berichtet wurde³⁾.

Ab 1980 haben wir im besonderen Nutzen aus der Thermolyse von Oligomethylenquadricyclanestern des Typs **1–3** gezogen, die regioselectiv zu verbrückten 3,6-Alkanooxepinen **6** ($n = 5, 6, 7, 10$) führt, welche ihrerseits wertvollen Abwandlungen zugänglich sind³⁾. Die isomeren 4,5-anellierten Oxepine **9** werden entweder überhaupt nicht oder bei anderen Substitutionsmustern nur als Nebenprodukte gefunden^{3,4)}.

Experimentelle Befunde und theoretische Betrachtungen sprechen dafür, daß die $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung der Oxaquadricyclane mit einer 1,3-dipolaren Cycloreversion zu Carbonylyliden (**5**, **8**) beginnt, die dann eine 1,5-elektrocyclische Ringöffnung^{3,6)} zum Siebenring eingehen. 1,3-Dipole dieses Typs konnten von Prinzbach und Mitarbeiter durch Cycloadditionen abgefangen werden³⁾. In unseren Fällen bedeutet dies einen bevorzugten Verlauf über die Dipole **5**, d. h. eine Folge **1–3** \rightarrow **5** \rightarrow **6** und eine Benachteiligung der Alternative **1–3** \rightarrow **8** \rightarrow **9**.

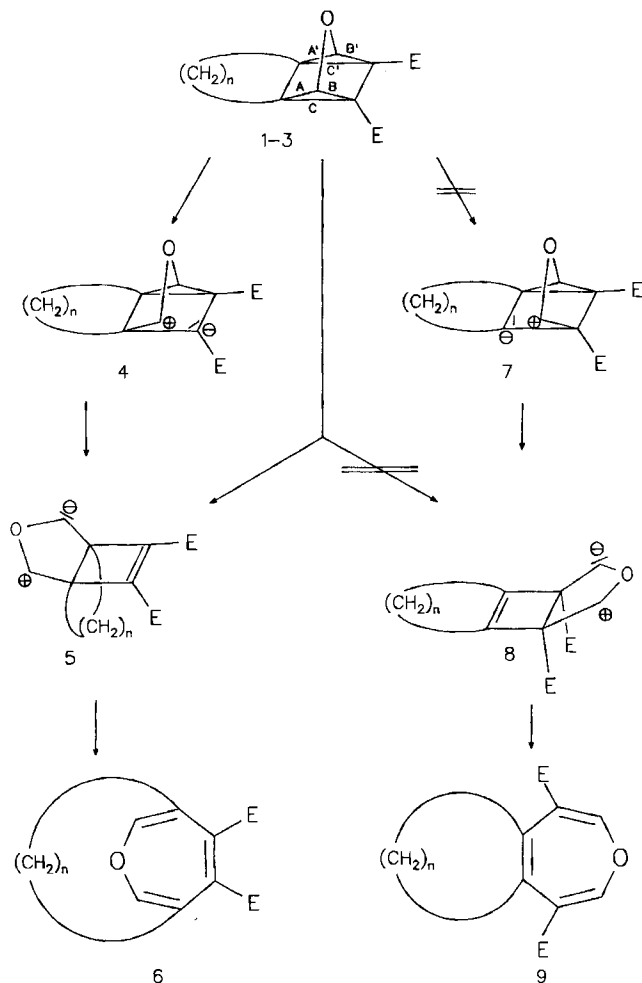
Die Pentacyclen **1–3** enthalten zweimal die Partialstruktur eines Donor-Acceptor-substituierten Cyclopropan⁷⁾, was zu einer Schwächung der Bindungen **B** und **B'** führen

sollte. Außerdem können die Estergruppen als π -Acceptoren die gegenüberliegenden Bindungen **A** und **A'** verkürzen^{8–10)}. Ein Zusammenwirken dieser Effekte würde die beobachtete Regioselectivität der Thermolyse von **1–3** zwanglos erklären. Zur Beantwortung der Frage, inwieweit diese Faktoren die Oxaquadricyclan-Strukturen beeinflussen, waren Kristallstrukturanalysen von **1–3** wünschenswert. Da Cycloreversionen des Typs **1–3** \rightarrow **5/8** erheblich exotherm sind (Huisgen⁶⁾ schätzt einen Gewinn an Spannungsenergie von 63 kcal/mol), werden frühe Übergangszustände postuliert und für letztere die Geometrie der Startmoleküle als plausible Modelle herangezogen.

Außerdem sind viele einfache Donor-Acceptor-Cyclopropane flüchtig¹¹⁾, somit wären Daten über Bindungslängen in **1–3** auch in diesem Zusammenhang von Interesse. Wir berichten hier über die Röntgenstrukturanalysen der Oxaquadricyclane **1–3** und über semiempirische Berechnungen dieser Moleküle.

Röntgenstrukturanalysen

Bereits 1978 war die Röntgenstrukturanalyse eines verwandten Oxaquadricyclandiesters von Spek¹²⁾ publiziert worden. Dieses Derivat besitzt im Unterschied zu **1–3** eine Octanobrücke zwischen den Oxa-substituierten Brückenköpfen. Wohl aufgrund der begrenzten Qualität ($R = 0.129$) wurden damals die gefundenen unterschiedlichen Bindungslängen nicht diskutiert.



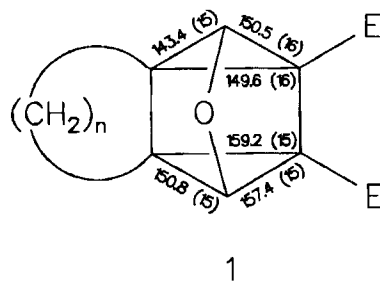
Erst kürzlich gelang Prinzbach und Mitarbeitern¹³ die Strukturanalyse eines weiteren Oxaquadracyclandiester, in dem ein polycyclisches Gerüst an den Pentacyclus angegliedert ist.

Befriedigende Gütefaktoren waren auch bei den von uns zunächst vermessenen Hexamethylen-Derivaten **1**¹⁴ und **2** (s. Experimenteller Teil) nicht erreichbar; die Strukturanalysen konnten nur bis zu $R = 0.098$ ($R_w = 0.093$) bzw. $R = 0.136$ ($R_w = 0.104$) verfeinert werden (Abb. 1, 2). Hier stören Restschwingungen in den Oligomethylenketten. Zu erwähnen ist, daß der Diethylester **1** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$, der Dimethylester **2** dagegen in der tetragonalen Raumgruppe $P4_12_12$ kristallisiert. Erst der Wechsel zum Pentamethylenoxaquadracyclan **3**¹⁵ führte zu einer deutlichen Verbesserung des Gütefaktors ($R = 0.052$, $R_w = 0.051$).

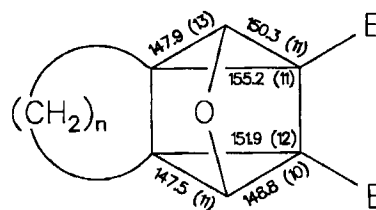
Die nachfolgende Diskussion wird daher schwerpunktmäßig am Beispiel von **3** durchgeführt. Dieses Derivat ist hierfür auch deshalb geeignet, weil seine Thermolyse immerhin noch in 24proz. Ausb. zum 3,6-Pentanooxepin **6** ($n = 5$, $E = \text{COOCH}_3$) führt, während das 4,5-Pentamethylen-Isomere nicht gefunden wurde¹⁶. Die Pentamethylenkette ist die kürzeste derzeit bekannte 3,6-Überbrückung des Oxepinringes^{15,16}. Die darin wirksame hohe Ringspannung wird durch die Röntgenstrukturanalyse eines Folgeprodukts von **6** ($n = 5$) belegt¹⁷.

Die Röntgenstrukturdaten von **3** bestätigen die oben diskutierten Erwartungen. Die Bindungsverhältnisse in den beiden Cyclopropanringen sind sehr ähnlich (s. dazu Formel **3** und Abb. 3). Dabei sind die Bindungen B'/B am Donor/Acceptor-System und C'/C im Vergleich zu A'/A deutlich verlängert. Die Differenzen B' - A' und B - A betragen 6.4 bzw. 4.4 pm. Die beiden Ester-carbonylgruppen sind in nahezu bisektischer Konformation^{8,9} zu den Cyclopropanringen angeordnet. Die Interplanarwinkel betragen 105.1° [$\text{C}(16)=\text{O}(16)$] und 92° [$\text{C}(13)=\text{O}(13)$].

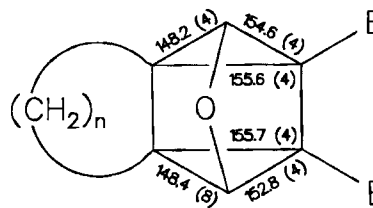
Die verkürzten Längen der distalen Bindungen A' und A liegen in dem von Allen⁸ an zahlreichen Beispielen angegebenen Bereich. Ähnliche Verhältnisse findet man grundsätzlich sowohl bei **1** und **2** (s. dazu die Formeln **1** und **2** sowie die Abb. 1 und 2) als auch in dem von Spek untersuchten Octano-Derivat¹². In **1** betragen z.B. die oben diskutierten, analogen Interplanarwinkel 86.2 und 85.9° . Außerdem besteht eine vorzügliche Übereinstimmung mit dem



1



2



3

	n	E
1	6	COOC ₂ H ₅
2	6	COOCH ₃
3	5	COOCH ₃

von Prinzbach und Mitarbeitern¹³⁾ analysierten polycyclischen Diester.

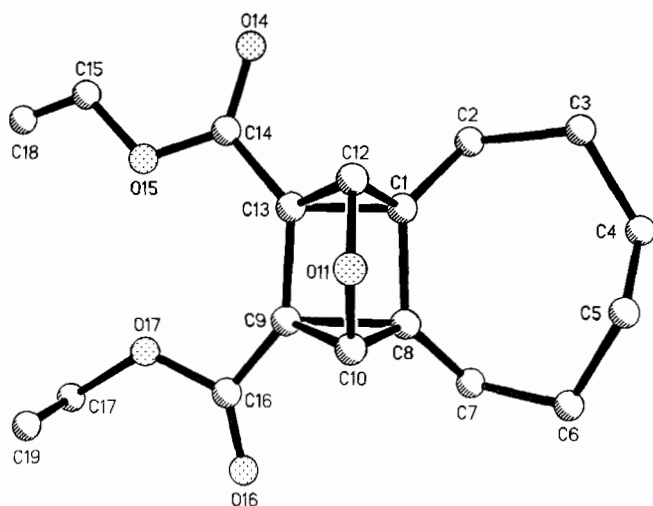


Abb. 1. Darstellung eines Moleküls 1. Die Bezifferung bei 1–3 erfolgt in Anlehnung an die Polycyclen-Nomenklatur. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in 1 (Standardabweichungen) C(1)–C(12) 143.4(15), C(8)–C(9) 159.2(5), C(1)–C(13) 149.6(16), C(8)–C(10) 150.8(15), C(12)–C(13) 150.5(16), C(9)–C(10) 157.4(15), C(1)–C(8) 155.6(14), C(9)–C(13) 152.7(12); C(12)–C(1)–C(13) 61.8(8), C(10)–C(8)–C(9) 61.0(7), C(1)–C(13)–C(12) 57.1(7), C(8)–C(9)–C(10) 56.9(7), C(1)–C(12)–C(13) 61.2(7), C(8)–C(10)–C(9) 62.2(7)

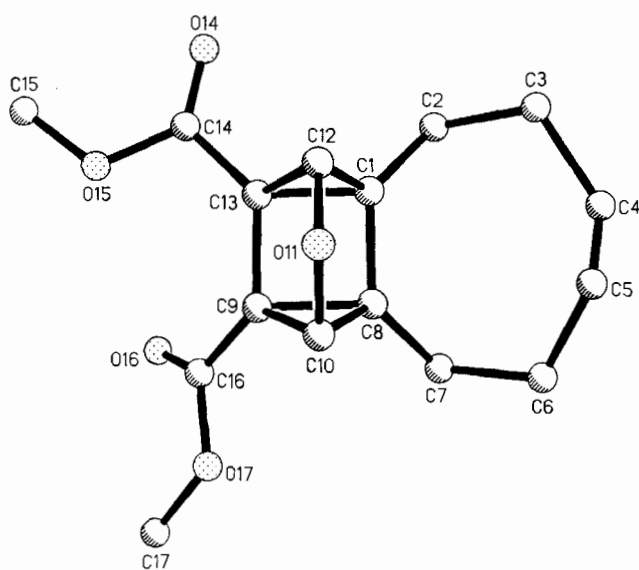


Abb. 2. Darstellung eines Moleküls 2

Semiempirische Rechnungen

Nach den zuvor besprochenen Röntgenstrukturanalysen war es reizvoll, vergleichend zu prüfen, ob zuverlässige Molekülgeometrien dieser Verbindungen auch aus semiempirischen Rechnungen abgeleitet werden können. Dies wäre z. B. für nicht-kristalline Vertreter wichtig. Erste MNDO-Rechnungen hatten ergeben¹¹⁾, daß in *cis*-2-Hydroxycyclopropan-carbonsäure, einem relevanten Donor-Acceptor-Sy-

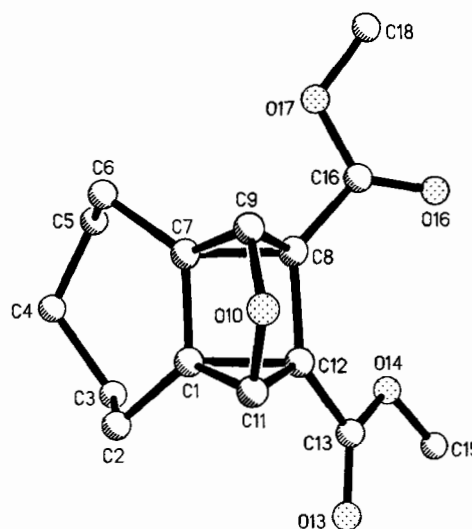


Abb. 3. Darstellung eines Moleküls 3

stem, die von diesen Substituenten flankierte C–C-Bindung die längste und damit auch die schwächste ist.

Die Moleküle 2 und 3 wurden mit Hilfe der semiempirischen Programme MNDO¹⁸⁾ und AM1¹⁹⁾ (Programmpaket MOPAC 5.0²⁰⁾ quantenmechanisch mit vollständiger Geometrieoptimierung berechnet. In den Tabellen 4 und 6 sind die berechneten Bildungswärmen, Bindungslängen und Bindungswinkel der Minimumstrukturen zusammengestellt, wobei dieselbe Atomnummerierung wie in den Kristallstrukturen verwendet wird. Ein Vergleich der berechneten und experimentellen Bindungslängen zeigt, daß MNDO die Bindungslängen in diesem gespannten Ringsystem überschätzt²¹⁾; die AM1-Ergebnisse kommen den experimentellen Daten näher. Im folgenden konzentriert sich daher die Diskussion auf die AM1-Berechnung von Verbindung 3, für die gute Kristallstrukturdaten vorliegen. Abb. 4 zeigt eine Konformation von 3, die der Kristallstruktur (Abb. 3) besonders nahe kommt. Nach AM1 entspricht diese bezüglich der Estergruppe um C(16) näherungsweise bisektische Konformation (anti-bisektisch bezüglich der C=O-Gruppe) einem lokalen Minimum auf der sehr flachen Energiehyperfläche, das um ca. 0.4 kcal/mol über dem globalen Minimum mit ebenfalls annähernd bisektischer Konformation (jedoch syn-bisektisch bezüglich der C=O-Gruppe) liegt; semiempirische Methoden unterschätzen allerdings bekanntermaßen Rotationsbarrieren²¹⁾. Die errechneten Torsionswinkel O(16)–C(16)–C(8)–C(7) = 164.3° (Kristallstruktur: 167.0°) und O(13)–C(13)–C(12)–C(1) = 81.1° (Kristallstruktur: 57.7°) sind gut mit den experimentellen Daten vergleichbar. Die rechnerische Simulation der Rotationen der beiden vicinalen Estergruppen um die C(12)/C(13)- bzw. C(8)/C(16)-Bindungen zeigt, daß diese Bewegungen in komplizierter Weise miteinander gekoppelt sind, wobei eine Estergruppe der anderen um ca. 90° phasenversetzt nachläuft. Die in den Kristallstrukturanalysen gefundenen, überraschend variablen und meist unsymmetrischen Konformationen bestätigen die berechnete flache Energiehyperfläche²²⁾.

Die für die thermolytische Ringöffnungsreaktion bedeutsamen Bindungen B bzw. B' und C bzw. C' sind nach AM1 deutlich länger als die Bindungen A, A', wenn auch die Differenzen B – A und B' – A' mit maximal 1.2 pm geringer ausgeprägt sind als in der Kristallstruktur.

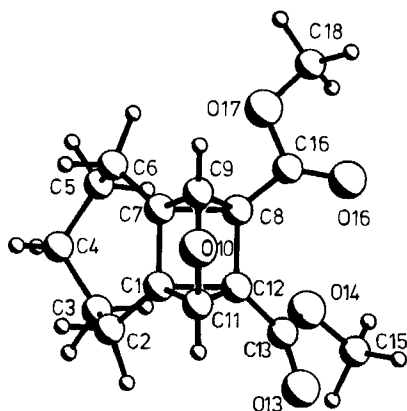


Abb. 4. Berechnete Molekülgestalt nach AM1

Die berechnete AM1-Gesamtladungsverteilung spiegelt die elektronischen Einflüsse des Brückensauerstoffatoms

O(10) und der Estergruppe wider: C(9) und C(11) sind positiviert (ca. 0.02 e), während C(8) und C(12) negative Teiladungen (ca. –0.14 e) tragen; C(1) und C(7) sind geringer negativiert (–0.06 bis –0.07 e). Diese Ladungsverteilung deutet die heterolytische Ringöffnung zwischen Atom C(8) und C(9) [bzw. C(11) und C(12)] an und steht in Einklang mit dem experimentell gefundenen Reaktionsweg 1 – 3 → 4 → 5 → 6.

Die AM1-Methode scheint demnach ein geeignetes Werkzeug zu sein, um die durch elektronische Wechselwirkungen in diesem Donor-Acceptor-System verursachten Änderungen der Strukturparameter qualitativ und tendenziell zuverlässig zu beschreiben. Da auch eine Simulation des dynamischen Verhaltens der Estergruppierungen relativ zum Tetracyclus möglich ist, können somit auch Konformationen untersucht werden, die nicht Energieminima entsprechen, die aber für Reaktionen bei hohen Temperaturen oder in Lösung wichtig sein können.

Diskussion

Im Unterschied zu den carbocyclischen Quadricyclanen, die insbesondere unter Übergangsmetallkatalyse – durch Spaltung der Bindungen C' und C – zu Norbornadienen isomerisiert werden²³, stabilisieren sich zahlreiche Oxa- und

Tab. 1. Kristallstrukturdaten von 1, 2 und 3

	1	2	3
Kristallisation aus	Ether	Ether/Pentan	Ether
Schmp. [°C]	63	82	63
Formel	C ₁₈ H ₂₄ O ₅	C ₁₆ H ₂₀ O ₅	C ₁₅ H ₁₈ O ₅
Molmasse	320.4	292.3	278.3
Kristallgröße [mm]	0.45x0.7x0.3	0.4x0.75x0.3	0.3x0.3x0.2
Gitterkonstanten (Standardabweichungen)			
a [pm]	1057.2(2)	819.3(2)	904.7(2)
b [pm]	1473.0(2)		1047.3(3)
c [pm]	1103.1(2)	4476(1)	798.7(2)
α [°]			92.10(2)
β [°]			108.71(2)
γ [°]			105.49(2)
d (ber) [g·cm ⁻³]	1.239	1.292	1.350
Kristallklasse	orthorhombisch	tetragonal	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P4 ₁ 2 ₁ 2	P1
Z	4	8	2
Anzahl gemessener Intensitäten	1775	3211	2438
Anzahl beobachteter Reflexe F>3σ(F)	1390	1345	1968
R, R _w	0.098, 0.093	0.136, 0.104	0.052, 0.051

Azaquadricyclane³⁾ bei thermischer Aktivierung unter einheitlicher Bildung von Oxepinen bzw. Azepinen.

Dieser Prozeß, der den Bruch der Bindungen A'/A oder B'/B beinhaltet, beginnt mit einer Cycloreversion zu einem Carbonyl(azomethin)-Ylid (**5**, **8**) bzw. polaren 1,3-Diradikal^{3,5,6,24)}.

Die Bildung dieser Zwischenstufen muß dabei nicht notwendigerweise in allen Fällen konzentriert erfolgen: Bei bestimmten Substitutionsmustern haben wir andere Isomerisierungsprodukte von Oxaquadricyclanestern gefunden, deren Bildung man plausibel mit der Intervention von Primärdipolen des Typs **4** bzw. **7** formuliert²⁵⁾, nachdem nur eine der oben diskutierten Cyclopropanbindungen gespalten wird. Die zuvor diskutierten Röntgenstrukturanalysen zeigen, daß die den Estergruppen gegenüberliegenden Cyclopropanbindungen A'/A durch den π -Acceptor verkürzt sind, während die benachbarten Bindungen B'/B aufgrund des Donor-Acceptor-Effekts im Vergleich dazu länger sind. Bei allen Beispielen ist von den relevanten vier Bindungen immer ein Abstand B' oder B der jeweils längste. Die Regioselektivität der thermolytischen Spaltung der Oxaquadricyclane **1–3** ist mit der simplifizierenden Hypothese im Einklang, daß deren $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung mit der Spaltung der längsten Bindung(en) beginnt.

Die AM1-Rechnungen stützen die Formulierung polarer Intermediate. Kristallstrukturanalysen von solchen Oxa- und Azaquadricyclanen, die das jeweils andere Isomere mit polaren Substituenten in der 3,6-Position liefern^{3,10,26)}, könnten zur weiteren Abklärung unserer Hypothese bezüglich der für den Thermolyseverlauf in Heteroquadricyclanen maßgeblichen Faktoren beitragen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für gewährte Unterstützung.

Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 283 B. – UV: Zeiss DMR 10. – ¹H-NMR: Varian EM 390, TMS als interner Standard. – MS: Finnigan MAT 8230. Angegeben sind nur der Molekül- und der Basis-Peak; weitere Einzelheiten siehe Lit.¹⁵⁾. – Schmelzpunkt (Büchi nach Dr. Tottoli): unkorrigiert. – Die Oxaquadricyclane **1** und **3** wurden wie beschrieben^{14,15)} hergestellt.

11-Oxapentacyclo[6.5.0.0^{1,12}.0^{8,10}.0^{9,13}]tridecan-9,13-dicarbon-säure-dimethylester (**2**): 32 mg (1.39 mmol) Natrium werden in 3.2 ml trockenem Methanol gelöst und 320 mg (1.00 mmol) Oxaquadricyclan **1**¹⁴⁾ zugegeben. Nach 3stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird das Methanol i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man durch Kristallisation aus Ether/Pentan 175 mg (60%) **2** vom Schmp. 82°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3090 \text{ cm}^{-1}$ (Cyclopropan-H), 1725 (C=O), 1605. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = Endabsorption. – ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): $\delta = 1.10\text{--}2.10$ (m, 12H, 6 CH₂), 3.80 (s, 6H, 2 OCH₃), 4.88 (s, 2H, 2 OCH). – MS (70 eV): m/z (%) = 292 (1) [M⁺], 260 (5) [M⁺ – CH₃OH], 233 (12) [M⁺ – CO₂CH₃], 232 (37), 231 (36), 57 (100). – MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 293 (34) [M⁺ + H], 261 (3), 234 (13), 233 (100), 232 (15), 185 (11).

C₁₆H₂₀O₅ (292.3) Ber. C 65.79 H 6.90 Gef. C 65.85 H 6.74

Röntgenstrukturanalysen (Tabellen 1–6)²⁷⁾: Vermessen wurden farblose, transparente Einkristalle der in Tab. 1 angegebenen Größen, die durch langsames Kristallisieren aus den in Tab. 1 angegebenen Lösungsmitteln erhalten wurden. Die Zellparameter wurden auf der Basis von 22 Reflexen auf einem Nicolet-R3m/V-Vierkreisdiffraktometer bestimmt. Die Reflexintensitäten wurden nach dem Wyckoff-Verfahren (Molybdänstrahlung, Graphitmonochromator) mit einem Scanbereich von 1.5° und einer Scangeschwindigkeit zwischen 0.5 und 19.3 Grad · min⁻¹ in Abhängigkeit von der Höhe der Reflexintensität gemessen. Bei $2\Theta_{\text{max}} = 50^\circ$ wurde die in Tab. 1 angegebene Anzahl beobachteter Reflexe hkl [$F > 3\sigma(F)$] erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Auswertung: Rechenanlage Micro VAX II. Die Strukturen wurden mit Hilfe Direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerungen der Parameter wurden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate vor-

Tab. 2. Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **1** (Standardabweichungen). Die isotropen Temperaturkoeffizienten U_{eq} wurden aus den anisotropen Temperaturkoeffizienten berechnet (U definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors)

	x	y	z	U
C(1)	-401(9)	1977(7)	4071(10)	58(3)
C(2)	-947(14)	1333(8)	5037(12)	87(5)
C(3)	-41(16)	1242(11)	6192(15)	111(7)
C(4)	-134(11)	2125(11)	7007(9)	134(8)
C(5)	663(11)	2859(9)	6544(11)	121(6)
C(6)	-132(13)	3737(9)	6144(14)	89(5)
C(7)	964(42)	3590(7)	5118(10)	67(4)
C(8)	-441(10)	3032(6)	4145(9)	52(3)
C(9)	-715(10)	3018(6)	2726(10)	52(3)
C(10)	631(11)	3215(7)	3276(10)	62(3)
O(11)	1464(4)	2524(8)	3114(4)	70(2)
C(12)	633(10)	1756(7)	3284(11)	65(3)
C(13)	-629(11)	1983(6)	2732(10)	56(3)
C(14)	-1379(12)	1283(8)	2017(13)	71(4)
O(14)	-1396(11)	497(6)	2299(11)	120(5)
C(15)	-2404(23)	905(9)	277(16)	203(12)
O(15)	1677(16)	1553(6)	1022(12)	195(8)
C(16)	-1303(11)	3720(7)	2073(12)	67(4)
O(16)	-1511(12)	4452(6)	2326(11)	131(5)
C(17)	-3186(23)	3856(10)	151(22)	225(16)
O(17)	-1889(14)	3369(8)	1097(11)	154(6)
C(18)	2871(25)	1161(11)	-476(16)	279(18)
C(19)	-2089(23)	4106(13)	-300(27)	389(27)

Tab. 3. Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **2** (Standardabweichungen). U_{eq} wie in Tab. 2

	x	y	z	U
C(1)	-3209(10)	4017(10)	797(1)	37(3)
C(2)	-4781(10)	3032(11)	825(2)	57(4)
C(3)	-6060(11)	3796(15)	1022(2)	82(5)
C(4)	-6713(21)	5486(17)	933(4)	161(10)
C(5)	-6303(24)	6537(19)	846(4)	221(11)
C(6)	-5434(12)	7339(11)	604(2)	78(4)
C(7)	-4248(11)	6356(11)	417(2)	59(4)
C(8)	-2931(11)	5557(11)	621(2)	46(3)
C(9)	-1151(10)	5041(10)	550(2)	38(3)
C(10)	-1538(12)	6392(11)	765(2)	51(3)
O(11)	-1385(7)	5781(7)	1064(1)	53(2)
C(12)	-1930(10)	4156(11)	1028(2)	43(3)
C(13)	-1468(11)	3499(10)	729(2)	42(3)
C(14)	-687(11)	1836(10)	703(2)	36(3)
O(14)	-1329(8)	607(8)	791(1)	67(3)
O(15)	796(8)	1953(8)	579(1)	61(2)
C(15)	1702(11)	447(11)	551(2)	72(4)
C(16)	-329(12)	5194(12)	257(2)	49(3)
O(16)	11(9)	4126(7)	84(1)	74(3)
O(17)	-71(10)	6801(8)	201(1)	70(3)
C(17)	779(14)	7128(11)	-79(2)	134(7)

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [pm], Bindungswinkel [°] und Bildungswärmen [kcal/mol] aus Kristallstrukturbestimmung, MNDO- und AM1-Berechnungen in 2 (Standardabweichungen)

	Kristallstruktur	MNDO	AM1
C(1)-C(12)	147.5(11)	156.6	153.4
C(1)-C(13)	151.9(12)	157.3	156.3
C(12)-C(13)	148.8(10)	157.4	154.2
C(1)-C(8)	150.5(11)	156.1	155.9
C(8)-C(9)	155.2(12)	156.8	155.4
C(8)-C(10)	147.9(13)	157.2	154.1
C(9)-C(10)	150.3(11)	156.9	153.6
C(9)-C(13)	152.0(11)	155.2	154.8
C(12)-C(1)-C(13)	59.6(5)	60.2	59.8
C(1)-C(13)-C(12)	58.7(5)	59.7	59.2
C(1)-C(12)-C(13)	61.7(5)	60.1	61.1
C(10)-C(8)-C(9)	59.4(6)	60.0	59.5
C(8)-C(9)-C(10)	57.9(5)	60.2	59.8
C(8)-C(10)-C(9)	62.7(6)	59.9	60.7
Bildungswärme	-	-131.3	-103.9

Tab. 5. Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 3 (Standardabweichungen). U_{eq} wie in Tab. 2

	x	y	z	U
C(1)	8510(3)	8248(3)	7614(3)	38(1)
C(2)	8773(4)	7239(3)	8860(4)	47(1)
C(3)	7571(4)	5846(3)	8096(4)	52(1)
C(4)	5842(4)	5669(3)	8081(5)	57(1)
C(5)	4795(4)	6330(3)	6700(5)	54(1)
C(6)	5312(3)	7852(3)	6995(4)	46(1)
C(7)	6860(3)	8490(3)	6660(3)	37(1)
C(8)	7276(3)	8587(3)	4916(3)	36(1)
C(9)	7384(3)	9826(3)	6115(4)	43(1)
O(10)	9008(2)	10536(2)	7093(3)	51(1)
C(11)	9703(3)	9483(3)	7461(4)	47(1)
C(12)	8932(3)	8375(3)	5874(4)	39(1)
C(13)	9906(3)	7609(3)	5388(4)	44(1)
O(13)	11261(3)	7660(3)	6320(3)	70(1)
O(14)	9087(3)	6799(2)	3851(3)	53(1)
C(15)	9999(5)	6081(4)	3227(5)	71(2)
C(16)	6282(3)	8370(3)	3029(4)	39(1)
O(16)	6747(3)	8267(2)	1793(3)	57(1)
O(17)	4741(2)	8328(2)	2822(3)	54(1)
C(18)	3669(4)	8217(4)	1021(4)	65(2)

Tab. 6. Ausgewählte Bindungslängen [pm], Bindungswinkel [°] und Bildungswärmen [kcal/mol] aus Kristallstrukturbestimmung, MNDO- und AM1-Berechnungen in 3 (Standardabweichungen)

	Kristallstruktur	MNDO	AM1
C(1)-C(11)	148.4(4)	156.7	153.2
C(1)-C(12)	155.7(4)	156.6	155.8
C(1)-C(7)	153.5(4)	155.8	155.6
C(11)-C(12)	152.8(4)	157.2	154.4
C(7)-C(9)	148.2(4)	156.4	153.4
C(7)-C(8)	155.6(4)	157.0	155.9
C(8)-C(9)	154.6(4)	157.4	154.1
C(8)-C(12)	152.8(4)	155.3	154.7
C(1)-C(12)-C(11)	57.5(2)	59.9	59.2
C(12)-C(1)-C(11)	60.3(2)	60.2	60.0
C(1)-C(11)-C(12)	62.2(2)	59.9	60.9
C(7)-C(8)-C(9)	57.1(2)	59.7	59.3
C(8)-C(7)-C(9)	61.2(2)	60.3	59.8
C(7)-C(9)-C(8)	61.8(2)	60.0	60.9
Bildungswärme	-	-133.8	-102.1

genommen und führten bei anisotroper Beschreibung zu den in Tab. 1 angegebenen *R*-Werten. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt.

CAS-Registry-Nummern

1: 77733-73-4 / 2: 106710-81-0 / 3: 99081-96-6 / 6: 135761-65-8

- ¹⁾ XXIX. Mitteilung: J. Molckentin, A. Goepfert, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1875.
- ²⁾ H. Prinzbach, M. Arguelles, E. Druckrey, *Angew. Chem.* **78** (1966) 1057; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 1039.
- ³⁾ Übersicht: W. Tochtermann, G. Olsson, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1203.
- ⁴⁾ A. Göpfert, geplante *Dissertation*, Univ. Kiel, 1991.
- ⁵⁾ Eine eingehende Diskussion aller grundsätzlich möglichen Mechanismen findet sich bei W. Eberbach, M. Perroud-Arguelles, H. Achenbach, E. Druckrey, H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **54** (1971) 2579.
- ⁶⁾ Übersicht: R. Huisgen, *Angew. Chem.* **92** (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 947.
- ⁷⁾ Übersichten: H.-U. Reissig in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group* (Z. Rappoport, Ed.), Kap. 8, Wiley, Chichester 1987; H.-U. Reissig, *Top. Curr. Chem.* **144** (1988) 73.
- ⁸⁾ F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36** (1980) 81.
- ⁹⁾ A. Greenberg, T. A. Stevenson, *Structures and Energies of Substituted Strained Organic Molecules in Molecular Structures and Energetics* (J. F. Liebman, A. Greenberg, Eds.) Vol. 3, S. 193, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986.
- ¹⁰⁾ H. Prinzbach, H. Bingmann, J. Markert, G. Fischer, L. Knothe, W. Eberbach, J. Brokatky-Geiger, *Chem. Ber.* **120** (1987) 617.
- ¹¹⁾ Vgl. C. Brückner, H.-U. Reissig, *Chem. Ber.* **120** (1987) 617.
- ¹²⁾ A. L. Spek, *Cryst. Struct. Commun.* **7** (1978) 159.
- ¹³⁾ M. Wollenweber, H. Fritz, G. Rihs, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **124** (1991) 2465. Wir danken Herrn Prof. Prinzbach für das vorab zugesandte Manuskript.
- ¹⁴⁾ W. Tochtermann, P. Rösner, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3725.
- ¹⁵⁾ J. L. Jessen, G. Schröder, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3287; C. Vogt, *Dissertation*, Univ. Kiel, 1990.
- ¹⁶⁾ Ein Sila-Derivat ist beschrieben: L. W. Jenneskens, G. B. M. Kostermans, H. J. tenBrink, W. H. De Wolf, F. J. Bickelhaupt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1985**, 2119.
- ¹⁷⁾ Th. Möller, *Dissertation*, Univ. Kiel, 1989.
- ¹⁸⁾ M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899, 4907.
- ¹⁹⁾ M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3902.
- ²⁰⁾ QCPE 581, *Quantum Chemistry Program Exchange*, Bloomington, Indiana, adaptiert für PC-486.
- ²¹⁾ T. Clark, *A Handbook of Computational Chemistry*, Wiley, New York 1985.
- ²²⁾ Einzelheiten zu den Berechnungen sind auf Anfrage von E.-U. Würthwein erhältlich.
- ²³⁾ A. Greenberg, J. F. Liebman, *Strained Organic Molecules*, S. 228, 268ff, Academic Press, New York 1978.
- ²⁴⁾ S. R. Tanny, F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 7320; E. Haselbach, H.-D. Martin, *Helv. Chim. Acta* **57** (1974) 472.
- ²⁵⁾ H. Glombik, C. Wolff, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **120** (1987) 775.
- ²⁶⁾ H. Prinzbach, H. Bingmann, H. Fritz, J. Markert, L. Knothe, W. Eberbach, J. Brokatky-Geiger, J. C. Sektowski, C. Krüger, *Chem. Ber.* **119** (1986) 616.
- ²⁷⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54677, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[225/91]