

- [12] N. S. BHACCA & D. H. WILLIAMS, «Applications of NMR.-Spectroscopy in Organic Chemistry», Holden-Day, New York 1964, S. 49–50.  
[13] E. H. WHITE & J. P. ANHALT, *Tetrahedron Letters* 1965, 3937.  
[14] M. T. ROGERS, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 2545 (1947).  
[15] H. PRINZBACH, H. HAGEMANN, J. H. HARTENSTEIN & R. KITZING, *Chem. Ber.* 98, 2201 (1965).  
[16] H. PRINZBACH & W. EBERBACH, unveröffentlicht.  
[17] H. PRINZBACH, *Chimia* 21, 194 (1967).  
[18] R. A. BAYLOUNY & R. JARET, *Abstr. of Papers* 149, Meeting ACS 1965, S. 24.  
[19] R. J. ELLIS & H. M. FREY, *J. chem. Soc. A*, 1966, 553.  
[20] R. F. BORKMANN & D. R. KEARNS, *J. chem. Physics* 44, 945 (1966).  
[21] H. PRINZBACH & D. HUNKLER, *Angew. Chem.* 79, 232 (1967).  
[22] E. WISCOOTH & P. v. R. SCHLEYER, *Angew. Chem.* 79, 680 (1967).

### 53. Die Strukturen der mittleren Ringverbindungen XV. 6-Ketononanolid (Oxacyclodeca-2,7-dion)

von Walter Fedeli<sup>1)</sup> und J. D. Dunitz

Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

(2. IX. 67)

*Summary.* Crystals of 6-ketononanolide (oxacyclodeca-2,6-dione) are orthorhombic,  $a = 8.886$ ,  $b = 16.407$ ,  $c = 11.965$  Å, space group *Pbca*, with 8 molecules in the unit cell. The structure has been solved with the help of direct methods and refined by full-matrix least-squares analysis of three-dimensional intensity data. The conformation of the ring is similar to that previously observed in several cyclodecane derivatives, with the ring oxygen and carbonyl groups so situated as to minimize the number of transannular H ... H contacts. Evidence for transannular O(ether) ... C(carbonyl) donor-acceptor attraction is discussed.

Die energetisch begünstigte Konformation des Cyclodecanrings, wie sie in einer Reihe substituierter Derivate [1] vorliegt, kann als Modell für die Erörterung anderer Zehnrings-Systeme benutzt werden, die z. B. Trigonal- oder Heteroring-Atome enthalten. Nimmt man an, dass die allgemeine Form des Ringes (Fig. 1A) erhalten bleibt, d. h., dass die Einführung von Trigonal- oder Hetero-Atomen lediglich geringfügige Veränderungen der internen Parameter (Bindungslängen, Bindungswinkel, Torsionswinkel) hervorruft, so gelangt man durch einfache Spannungsbetrachtungen zu einer Reihe einleuchtender Schlussfolgerungen.

Im Cyclodecanring beträgt der transannulare H ... H-Abstand zwischen zwei Methylengruppen vom Typus III etwa 1,85 Å und ist damit 0,10–0,15 Å kürzer als der H ... H-Abstand zwischen Methylengruppen vom Typus III und I. Das ergibt sich aus Berechnungen, die sich auf «beste» Strukturparameter für das Kohlenstoffgerüst – Mittelwerte der Ergebnisse mehrerer RÖNTGEN-Analysen von substituierten Cyclodecan-Derivaten – stützen [1]. Man kann daher annehmen, dass ein trigonales Ringglied (Carbonium-Ion, Carbonylgruppe) vorzugsweise eine Stellung vom Typus III

<sup>1)</sup> Centro di studio per la strutturistica chimica del C.N.R. Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica – Università di Roma, Italia.

einnimmt, da hier die Entfernung eines intraannularen Wasserstoffatoms mit der grössten Entspannung verbunden ist<sup>2)</sup>. Der Ersatz eines intraannularen Wasserstoffatoms durch ein einsames Elektronenpaar sollte ebenfalls zu einer Spannungsverminderung führen – es ist also zu erwarten, dass –NH- oder –O-Gruppen im Zehnring ebenfalls Stellungen vom Typus III einnehmen. Bei einem Lacton ist ebenfalls zu erwarten, dass die Carbonylgruppe und der Ester-Sauerstoff zwei benachbarte Typus-III-Stellungen besetzen. Bei dieser Anordnung wird nicht nur die durch transannulare H...H-Abstossungen hervorgerufene Spannung wesentlich herabgesetzt, sondern auch der Torsionswinkel um die Esterbindung liegt nahezu beim günstigen Wert von 180°. Die gleichen Überlegungen gelten für ein Lactam.

Das kürzlich von BOROWITZ & GONIS [2] synthetisierte 6-Ketononanolid (Oxacyclodeca-1,7-dion) ermöglicht die Prüfung einiger dieser Vorstellungen<sup>3)</sup>. Nach den obigen Überlegungen sollte die bevorzugte Konformation der Molekel die in Fig. 1 B dargestellte sein, bei der fünf der sechs transannularen H...H-Abstossungen ausgeschaltet sind. Wir haben nun durch eine RÖNTGEN-Analyse der Verbindung festgestellt, dass die Konformation im Kristall tatsächlich durch Fig. 1 B gut wiedergegeben ist.

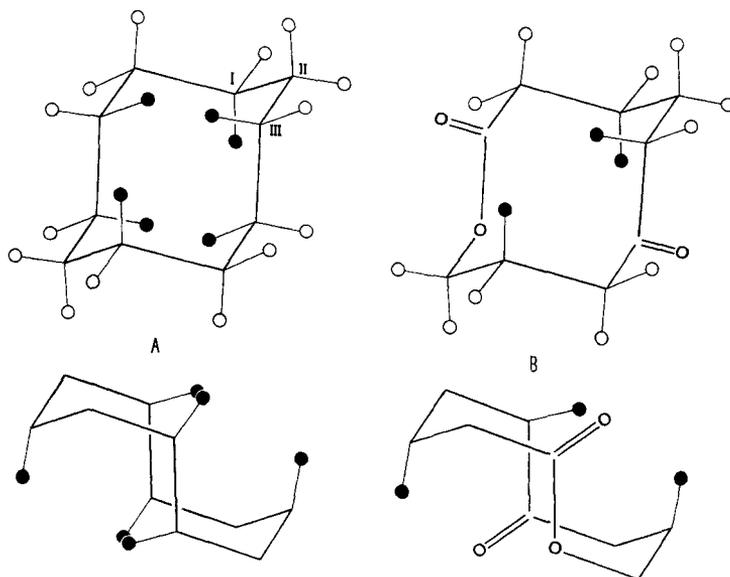


Fig. 1. (A) Schematische Darstellung der energetisch günstigen Konformation des Cyclodecans  
Die «intraannularen» Wasserstoffatome sind durch schwarze Kreise gekennzeichnet.

(B) Erwartete Konformation des 6-Ketononanolids, in dem die transannularen H...H-Abstossungen auf ein Minimum reduziert wurden

<sup>2)</sup> Eine kürzlich durchgeführte RÖNTGEN-Analyse von 1,6-Cyclodecadien (G. GERMAIN, persönliche Mitteilung) ergab die erwartete Konformation, d. h. die Carbonylgruppen befinden sich in Stellungen vom Typus III.

<sup>3)</sup> Wir möchten Herrn Prof. I. J. BOROWITZ für seine Anregungen zu diesem Problem und die grosszügige Überlassung der Substanz herzlich danken.

*Kristalldaten.* 6-Ketononanolid (Oxacyclodeca-2,7-dion),  $C_9H_{14}O_3$ , Molekulargewicht 170,2. Orthorhombisch,  $a = 8,886$ ,  $b = 16,407$ ,  $c = 11,965$  Å,  $V = 1744$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_x = 1,296$ . Raumgruppe  $Pbca$  ( $D_{2h}^{16}$ ). Absorptionskoeffizient für  $MoK_{\alpha}$ -Strahlung:  $1,0$  cm<sup>-1</sup>. Geeignete Kristalle erhielt man durch langsame Verdampfung einer Lösung in Cyclohexan.

Die Gitterkonstanten wurden aus Messungen auf 30°-Präzessionsaufnahmen ( $CuK_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 1,5418$  Å) bestimmt. Ihre Genauigkeit beträgt unter Einschluss apparativer Fehlerquellen etwa 0,15%.

*Intensitätsmessungen.* Die Intensitätsmessungen erfolgten auf dem «Linear Diffractometer» der Firma HILGER & WATTS. Es wurden die Schichten  $0kl$  bis  $9kl$  bis  $\sin \theta/\lambda = 0,65$  mit  $MoK_{\alpha}$ -Strahlung ausgemessen. Absorptionskorrekturen wurden nicht für notwendig erachtet (Kristallabmessungen: etwa  $0,5 \times 0,4 \times 0,3$  mm). Von den insgesamt 1733 gemessenen unabhängigen Reflexen hatten 828 Reflexe Intensitäten, die grösser waren als ihre fünffache Standardabweichung. Näherungswerte für die Maßstabs- und Temperatur-Faktoren wurden mit Hilfe einer WILSON-Statistik berechnet [3]. Strukturanalyse und Verfeinerung stützten sich nur auf die  $F_0$ -Werte der 828 «zuverlässigen» Reflexe.

*Strukturanalyse und Verfeinerung.* Ungefähre Lagen der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome wurden mit Hilfe direkter Methoden ermittelt<sup>4)</sup>. Bei einem ersten Versuch wurden Vorzeichen für 130 Reflexe mit  $E > 1,8$  bestimmt, jedoch wies die resultierende  $E$ -FOURIER-Synthese 24 Maxima pro asymmetrische Einheit auf, entsprechend zweier fast genau durch eine Translation von  $a/9$  verknüpfter Molekeln. Durch Vergleich von  $F_0$  mit  $F_c$  verschiedener Modelle liess sich feststellen, dass die Molekel tatsächlich in der Mitte zwischen den beiden Bildern der  $E$ -FOURIER-Synthese lag. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Verdoppelung der Maxima in der  $E$ -FOURIER-Synthese dadurch verursacht wurde, dass einem der im symbolischen Additionsverfahren benutzten Buchstaben ein falsches Vorzeichen zugeordnet worden war. Die Anordnung der Wasserstoff- und Sauerstoffatome im Ring ist aus der in Fig. 2 dargestellten Elektronendichteverteilung ersichtlich.

Der Verlauf der folgenden Verfeinerung ist in Tabelle 1 dargestellt.

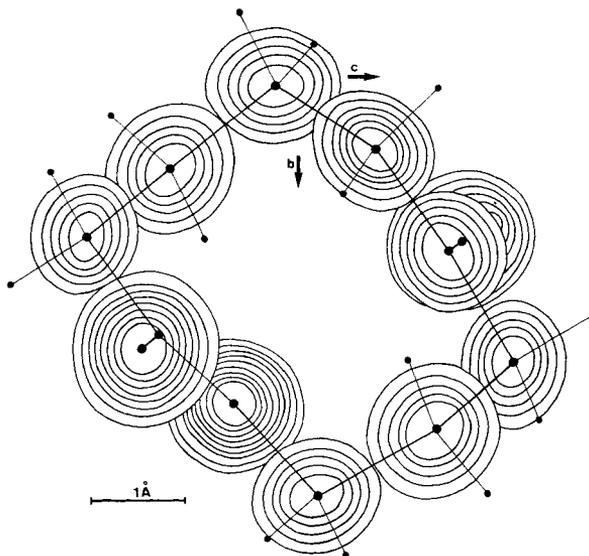


Fig. 2. Zusammenfassung der letzten  $F_0$ -FOURIER-Synthese zur Veranschaulichung der Anordnung der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome

Konturen in Abständen von  $1e \cdot A^{-3}$  beginnend mit  $1e \cdot A^{-3}$

<sup>4)</sup> DIMOR-Programm: dieses wurde von H. C. MEZ aufgestellt und von M. DOBLER für den CDC-1604 A-Computer angepasst.

Tabelle 1. *Ablauf der Kleinste-Quadrate-Verfeinerung<sup>a)</sup>*  
(mit den 828 zuverlässigsten *F*-Werten)

Runde	<i>R</i> (%)	$\Sigma W \Delta^2$	Erläuterungen
Anfangs-SF	19,9	–	C, O-Koordinaten aus
1.	16,1	53477	<i>F</i> <sub>0</sub> -FOURIER-Synthese, <i>B</i> = 2,3 Å <sup>2</sup>
2.	13,2	37999	Individuelle, isotrope <i>B</i>
3.	13,2	37456	
4.	11,3	5839	Berechnete H-Atomlagen in SF
5.	7,5	3580	( <i>B</i> = 4 Å <sup>2</sup> ; anisotrope <i>B</i> für
6.	5,6	5568 <sup>b)</sup>	C-, O-Atome
7.	4,9	3443	
Differenz-FOURIER-Synthese nur mit C, O-Beiträgen in <i>F</i> <sub>c</sub> . Alle H-Atome erkannt (Fig. 3).			
8.	4,4	3138	Beobachtete H-Atomlagen in SF
9.	4,3	3108	( <i>B</i> = 4 Å <sup>2</sup> )
10.	3,6	3693 <sup>b)</sup>	H-Lagekoordinaten und übrige Parameter verfeinert ( <i>B</i> = 4 Å <sup>2</sup> )
Abschliessende Differenz-FOURIER-Synthese mit C, H- und O-Beiträgen in SF; $\sigma(\rho) \sim 0,04 e/\text{Å}^3$ .			
<sup>a)</sup> Voll-Matrix-Kleinste-Quadrate-Programm UCLALS 4: P. K. GANTZEL, R. A. SPARKS und K. N. TRUEBLOOD (von H. C. MEZ und M. DOBLER für Gebrauch auf dem CDC 1604 A Computer modifiziert.			
<sup>b)</sup> Änderung am Gewichtssystem.			

*Resultate.* Die Resultate der Voll-Matrix-Kleinste-Quadrate-Verfeinerung sind in den Tabellen zusammengestellt. Tabelle 2 enthält die Lagekoordinaten (mit ihren Standardabweichungen, die durch Inversion der Normalgleichungsmatrix ermittelt wurden) für die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome. Die anisotropen Temperaturfaktoren *b*<sub>*ij*</sub> dieser Atome sowie die isotropen *B*-Werte (aus dem dritten Verfeinerungszyclus) sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Die in der letzten Verfeinerungsrunde erhaltenen Koordinaten der Wasserstoffatome sind in Tabelle 4 aufgeführt. Diese Koordinaten stimmen mit den Werten der Differenz-FOURIER-Synthese (Fig. 3) innerhalb

Tabelle 2. *Kristallkoordinaten von C, O-Atomen mit geschätzten Standardabweichungen* × 10<sup>-4</sup>

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C(2)	0,3890 (3)	0,1548 (2)	– 0,1226 (2)
C(3)	0,2976 (4)	0,0920 (2)	– 0,1832 (2)
C(4)	0,1761 (3)	0,0509 (2)	– 0,1135 (3)
C(5)	0,2330 (4)	– 0,0038 (2)	– 0,0203 (3)
C(6)	0,3263 (3)	0,0387 (2)	0,0697 (2)
C(7)	0,2407 (3)	0,1029 (2)	0,1342 (2)
C(8)	0,3260 (4)	0,1719 (2)	0,1888 (2)
C(9)	0,4431 (4)	0,2161 (2)	0,1181 (3)
C(10)	0,3801 (4)	0,2582 (2)	0,0174 (3)
O(1)	0,3030 (2)	0,2004 (1)	– 0,0550 (2)
O(2)	0,5220 (2)	0,1639 (1)	– 0,1332 (2)
O(3)	0,1061 (2)	0,0965 (1)	0,1469 (2)

Tabelle 3. *Anisotrope Temperaturfaktorkoeffizienten*  
(mit ihren geschätzten Standardabweichungen);  
 $b_{ij}$  definiert durch  $T = \exp [-10^{-4} (b_{11} h^2 + b_{22} k^2 + b_{33} l^2 + b_{12} h k + b_{13} h l + b_{23} k l)]$

	$B(\text{Å}^2)$	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{33}$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{24}$
C(2)	2,8	95 (4)	31 (1)	40 (2)	0 (3)	6 (4)	12 (2)
C(3)	3,5	123 (5)	43 (1)	52 (2)	- 8 (5)	- 16 (5)	- 12 (3)
C(4)	3,4	87 (4)	39 (1)	74 (2)	- 12 (4)	- 23 (5)	- 24 (3)
C(5)	3,3	105 (5)	27 (1)	89 (3)	- 5 (3)	37 (5)	- 3 (3)
C(6)	2,9	96 (4)	28 (1)	62 (2)	19 (4)	21 (5)	22 (2)
C(7)	2,9	91 (4)	35 (1)	47 (2)	8 (3)	25 (4)	18 (3)
C(8)	3,5	118 (5)	47 (1)	51 (2)	- 2 (4)	1 (6)	- 11 (3)
C(9)	3,3	106 (5)	39 (1)	71 (3)	- 13 (4)	- 11 (6)	- 26 (3)
C(10)	3,4	130 (5)	27 (1)	83 (3)	- 21 (4)	4 (6)	- 15 (3)
O(1)	2,7	106 (3)	28 (1)	55 (1)	2 (2)	- 9 (4)	3 (2)
O(2)	3,8	97 (3)	49 (1)	75 (2)	- 25 (3)	42 (4)	- 5 (2)
O(3)	4,4	100 (3)	49 (1)	110 (2)	- 14 (3)	86 (4)	- 20 (2)

Tabelle 4. *Verfeinerte Koordinaten der Wasserstoffatome*

1. *Kristallkoordinaten der H-Atome*

	$x$	$y$	$z$		$x$	$y$	$z$
H(3A)	0,373	0,051	- 0,213	H(6B)	0,357	0,001	0,124
H(3B)	0,239	0,121	- 0,248	H(8A)	0,235	0,209	0,211
H(4A)	0,112	0,018	- 0,162	H(8B)	0,377	0,145	0,258
H(4B)	0,114	0,091	- 0,081	H(9A)	0,526	0,176	0,096
H(5A)	0,148	- 0,031	0,014	H(9B)	0,488	0,256	0,165
H(5B)	0,292	- 0,049	- 0,051	H(10A)	0,296	0,296	0,035
H(6A)	0,413	0,062	0,039	H(10B)	0,462	0,288	- 0,019
$\bar{\sigma}(x) \sim 5 \cdot 10^{-3}$			$\bar{\sigma}(y) \sim 2 \cdot 10^{-3}$				$\bar{\sigma}(z) \sim 3 \cdot 10^{-3}$

2. *C-H-Bindungslängen*

C(3)-H(3A) 1,02 Å	C(5)-H(5A) 0,96 Å	C(8)-H(8A) 1,05 Å	C(10)-H(10A) 0,99 Å
C(3)-H(3B) 1,05 Å	C(5)-H(5B) 0,97 Å	C(8)-H(8B) 1,05 Å	C(10)-H(10B) 0,98 Å
C(4)-H(4A) 0,98 Å	C(6)-H(6A) 0,93 Å	C(9)-H(9A) 1,02 Å	
C(4)-H(4B) 0,94 Å	C(6)-H(6B) 0,94 Å	C(9)-H(9B) 0,94 Å	
$\bar{\sigma}(\text{CH}) \sim 0,06 \text{ Å}$			

3. *Bindungswinkel für >CH<sub>2</sub>-Gruppen (in Grad)*

	$\widehat{\text{C}}\widehat{\text{C}}\widehat{\text{C}}$	$\widehat{\text{H}}\widehat{\text{C}}\widehat{\text{H}}$	$\widehat{\text{C}}\widehat{\text{H}}$		$\widehat{\text{C}}\widehat{\text{C}}\widehat{\text{C}}$	$\widehat{\text{H}}\widehat{\text{C}}\widehat{\text{H}}$	$\widehat{\text{C}}\widehat{\text{H}}$
C(3)	115,1	112	105, 106, 109, 111	C(8)	117,3	112	99, 104, 110, 113
C(4)	115,4	107	107, 108, 109, 110	C(9)	114,3	107	107, 108, 109, 111
C(5)	115,3	103	109, 109, 110, 111	C(10)	110,8	110	101, 108, 113, 114
C(6)	113,9	108	105, 109, 110, 111				

4. *Intermolekulare Abstände*

O(3) ... C(8) H <sub>2</sub> 3,40 Å (1/2 + x) - 1, y, 1/2 - z	O(2) ... C(6) H <sub>2</sub> 3,67 Å 1 - x, $\bar{y}$ , $\bar{z}$
O(2) ... C(3) H <sub>2</sub> 3,49 Å 1/2 + x, y, (1/2 - z) - 1	C(8) H <sub>2</sub> ... C(2) 3,67 Å x, 1/2 - y, 1/2 + z
O(3) ... C(4) H <sub>2</sub> 3,51 Å $\bar{x}$ , $\bar{y}$ , $\bar{z}$	O(3) ... C(10) H <sub>2</sub> 3,69 Å (1/2 + x) - 1, 1/2 - y, $\bar{z}$
O(1) ... C(9) H <sub>2</sub> 3,56 Å (1/2 + x) - 1, 1/2 - y, $\bar{z}$	O(3) ... C(5) H <sub>2</sub> 3,70 Å $\bar{x}$ , $\bar{y}$ , $\bar{z}$
O(2) ... C(9) H <sub>2</sub> 3,64 Å x, 1/2 - y, (1/2 + z) - 1	

Tabelle 5. Molekulargeometrie

1. Bindungslängen mit geschätzten Standardabweichungen  $\times 10^{-3}$ 

O(1)–C(2)	1,341 (3) Å	C(4)–C(5)	1,519 (5) Å	C(7)–C(8)	1,510 (4) Å
C(2)–O(2)	1,198 (3) Å	C(5)–C(6)	1,527 (4) Å	C(8)–C(9)	1,525 (5) Å
C(2)–C(3)	1,499 (4) Å	C(6)–C(7)	1,511 (4) Å	C(9)–C(10)	1,498 (5) Å
C(3)–C(4)	1,521 (4) Å	C(7)–O(3)	1,211 (3) Å	C(10)–O(1)	1,455 (4) Å

## 2. Bindungswinkel mit geschätzten Standardabweichungen (in Grad)

O(1)–C(2)–O(2)	123,8 (0,2)	C(4)–C(5)–C(6)	115,3 (0,3)	O(3)–C(7)–C(8)	120,4 (0,3)
O(1)–C(2)–C(3)	111,5 (0,2)	C(5)–C(6)–C(7)	113,9 (0,2)	C(7)–C(8)–C(9)	117,3 (0,3)
O(2)–C(2)–C(3)	124,6 (0,3)	C(6)–C(7)–O(3)	120,0 (0,2)	C(8)–C(9)–C(10)	114,3 (0,3)
C(2)–C(3)–C(4)	115,1 (0,3)	C(6)–C(7)–C(8)	119,4 (0,2)	C(9)–C(10)–O(1)	110,8 (0,3)
C(3)–C(4)–C(5)	115,4 (0,3)				

## 3. Torsionswinkel mit geschätzten Standardabweichungen (in Grad)

O(1)–C(2)–C(3)–C(4)	– 40,2 (0,8)	C(6)–C(7)–C(8)–C(9)	47,8 (0,8)
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	– 67,7	C(7)–C(8)–C(9)–C(10)	62,1
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	61,9	C(8)–C(9)–C(10)–O(1)	– 58,5
C(4)–C(5)–C(6)–C(7)	62,8	C(9)–C(10)–O(1)–C(2)	– 79,9
C(5)–C(6)–C(7)–C(8)	– 154,8	C(10)–O(1)–C(2)–C(3)	173,8
C(5)–C(6)–C(7)–O(3)	29,2	C(10)–O(1)–C(2)–O(2)	– 6,5
O(3)–C(7)–C(8)–C(9)	– 136,2	O(2)–C(2)–C(3)–C(4)	140,1

4. Transannulare Abstände mit geschätzten Standardabweichungen  $\times 10^{-3}$ 

C(7) ... O(1)	2,826 (3) Å	H(4B) ... O(3)	2,725 (30) Å
C(7) ... C(2)	3,450 (4) Å	H(6A) ... C(2)	2,467 (40) Å
C(6) ... O(1)	3,051 (3) Å	H(6A) ... O(2)	2,825 (30) Å
C(6) ... C(2)	3,039 (4) Å	H(6A) ... H(9A)	2,231 (60) Å

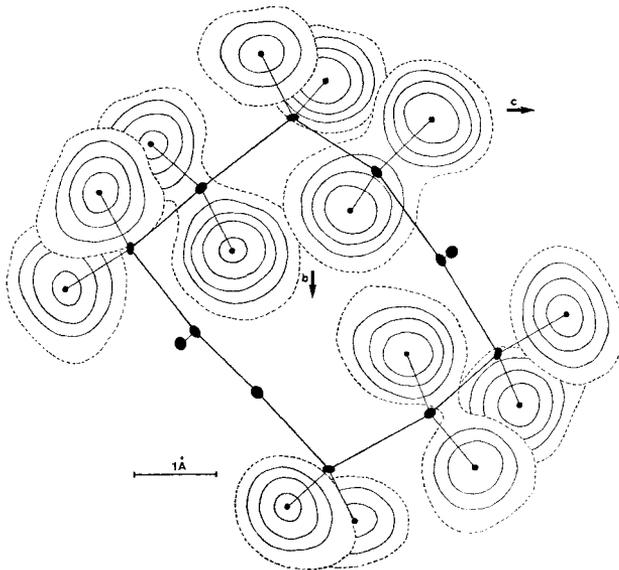


Fig. 3. Zusammenfassung der letzten  $F_0$ - $F_c$ -FOURIER-Synthese, wobei nur die Beiträge der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome in  $F_c$  eingeschlossen sind

Die Restdichte entspricht den Wasserstoffatomen. Konturen im Abstand von  $0,1e \cdot \text{Å}^{-3}$  beginnend mit  $0,1e \cdot \text{Å}^{-3}$  (gestrichelte Linie). Die geschätzte Standardabweichung in der Elektronendichte beträgt etwa  $0,04e \cdot \text{Å}^{-3}$  und die (nicht eingezeichneten) stärksten überzähligen Maxima betragen weniger als  $0,1e \cdot \text{Å}^{-3}$ .

Tabelle 6.  $F_0$ - und  $F_c$ -Werte

H K L  KFOB  FCAL				H K L  KFOB  FCAL				H K L  KFOB  FCAL				H K L  KFOB  FCAL							
<b>6-KETONANOLIDE</b>																			
0 0 2	81.0	83.0		1 3 7	24.3	23.4		2 1 7	11.5	-11.4		2 14 3	11.7	-17.7		3 14 1	6.1	-6.8	
0 0 4	123.8	-129.9		1 3 8	14.0	-13.6		2 1 8	9.0	-10.7		2 14 4	14.6	-15.0		3 14 2	5.2	-5.7	
0 0 6	44.3	43.2		1 3 9	13.1	-13.0		2 1 9	11.1	-11.7		2 14 9	7.5	8.2		3 14 5	7.1	6.9	
0 0 8	28.2	26.3		1 3 10	11.1	-11.1		2 1 10	6.9	7.8		2 15 4	12.4	-12.6		3 15 2	19.6	16.5	
0 0 10	8.6	-8.3		1 3 11	9.5	-9.6		2 2 1	19.5	-19.5		3 15 7	6.3	6.1					
0 0 12	25.5	-23.8		1 3 13	11.3	-11.7		2 2 2	27.4	-26.3		3 16 4	9.1	-9.1					
0 2 0	24.0	-23.5		1 4 1	16.7	-17.1		2 2 3	10.6	10.6		3 16 7	8.2	-8.8					
0 2 2	4.3	3.4		1 4 2	24.4	24.0		2 2 4	39.5	37.8		3 17 1	13.0	-13.4					
0 2 4	5.1	-5.2		1 4 3	40.0	41.3		2 2 5	39.9	-38.1		3 17 4	6.0	-6.0					
0 2 6	30.2	28.4		1 4 4	3.9	-3.4		2 2 6	12.8	-12.4		3 17 8	6.2	-5.8					
0 2 8	15.7	13.4		1 4 5	18.7	18.0		2 2 7	14.4	-14.2		3 17 9	6.0	5.1					
0 2 10	8.8	-8.7		1 4 6	6.8	-6.9		2 2 8	31.0	-31.2		3 20 1	6.8	-6.8					
0 2 11	4.1	8.1		1 4 7	20.3	-21.1		2 2 9	13.9	-13.7		4 1 10	8.5	-8.4					
0 2 12	11.2	11.1		1 4 8	14.9	15.0		2 2 10	7.4	-8.2		4 1 11	12.0	-11.8					
0 4 0	8.5	-8.4		1 4 9	8.6	-8.9		2 2 13	7.4	-8.3		4 1 3	23.8	-22.8					
0 4 3	93.7	-99.1		1 4 10	8.5	8.8		2 3 0	91.3	-98.1		4 1 4	8.4	-9.1					
0 4 4	92.5	97.3		1 5 1	58.8	-60.9		2 3 1	19.4	20.2		4 1 6	6.5	-6.3					
0 4 5	21.1	-19.8		1 5 2	61.9	61.0		2 3 2	37.6	-36.8		4 1 7	11.9	11.8					
0 4 6	19.0	-18.9		1 5 3	56.1	56.1		2 3 3	70.7	70.7		4 1 8	32.5	-32.7					
0 4 8	12.8	-12.3		1 5 4	26.8	26.2		2 3 4	31.5	29.4		4 1 10	8.4	8.6					
0 4 9	32.0	-31.8		1 5 5	36.8	35.9		2 3 5	14.3	15.3		4 2 0	5.5	-2.1					
0 4 10	9.1	-7.6		1 5 6	36.2	-36.6		2 3 6	16.3	-16.4		4 2 2	24.7	24.1					
0 4 11	17.8	17.5		1 5 7	13.1	-13.4		2 3 7	6.6	-6.3		4 2 2	28.4	25.8					
0 4 12	9.1	8.8		1 5 10	20.4	20.9		2 3 8	23.7	-23.6		4 2 3	10.2	-8.7					
0 6 0	19.1	-19.2		1 5 11	13.0	13.0		2 3 9	97.3	97.3		4 2 3	23.8	-22.8					
0 6 2	11.4	11.4		1 6 1	35.1	-37.8		2 3 13	6.3	-6.3		4 2 5	18.1	-16.1					
0 6 4	4.8	5.1		1 6 2	21.9	23.2		2 4 0	25.0	-24.4		4 2 6	16.2	16.7					
0 6 6	14.4	14.0		1 6 3	18.6	-17.6		2 4 1	34.6	-33.7		4 2 7	18.9	18.9					
0 6 8	13.3	13.3		1 6 4	40.9	40.4		2 4 2	34.6	-36.3		4 2 8	16.4	16.4					
0 6 6	13.4	-14.4		1 6 5	25.5	25.0		2 4 3	41.9	38.8		4 2 10	10.4	6.4					
0 6 7	8.9	9.0		1 6 6	15.6	-16.5		2 4 4	15.9	-15.2		4 2 11	6.4	-10.7					
0 6 8	14.6	14.6		1 6 7	16.4	16.4		2 4 5	56.7	54.8		4 2 11	10.7	10.7					
0 6 12	15.6	-15.9		1 6 8	17.0	18.3		2 4 6	7.9	6.7		4 3 0	20.2	-21.6					
0 8 0	28.2	-26.1		1 6 9	11.1	11.1		2 4 10	6.0	5.1		4 3 2	18.3	17.6					
0 8 1	42.0	42.6		1 6 10	23.8	24.7		2 4 11	8.4	-8.4		4 3 3	58.2	-58.1					
0 8 2	15.6	15.6		1 6 12	7.4	7.4		2 4 13	6.2	-7.1		4 3 4	22.2	22.2					
0 8 3	36.6	37.1		1 7 1	14.5	-14.6		2 5 0	6.7	6.0		4 3 6	12.8	-12.6					
0 8 4	31.8	32.1		1 7 2	5.6	4.9		2 5 1	61.3	60.4		4 3 7	5.9	5.0					
0 8 6	27.0	27.0		1 7 3	23.7	23.8		2 5 2	47.1	-47.1		4 3 8	33.8	33.4					
0 8 8	52.6	-53.0		1 7 4	13.6	13.6		2 5 4	37.1	36.5		4 3 9	6.4	6.8					
0 8 8	24.4	23.1		1 7 5	4.9	4.3		2 5 5	53.0	-51.8		4 4 1	5.3	-4.8					
0 8 9	38.7	39.2		1 7 6	6.3	6.1		2 5 6	8.1	-7.2		4 5 0	29.5	28.0					
0 8 11	15.5	15.7		1 7 7	20.1	-20.0		2 5 12	8.6	9.0		4 5 1	5.5	5.6					
0 8 13	10.4	-9.8		1 7 9	6.7	-6.8		2 5 14	6.3	5.6		4 5 4	10.6	-19.2					
0 10 0	23.3	23.3		1 7 10	13.5	-13.6		2 6 0	14.3	14.9		4 5 5	6.7	6.9					
0 10 2	15.7	-16.4		1 8 0	48.3	47.7		2 6 1	28.4	-27.4		4 5 6	6.6	6.7					
0 10 3	28.3	-28.7		1 8 3	22.4	-21.8		2 6 2	37.1	-35.9		4 5 7	13.3	-13.6					
0 10 4	5.9	6.2		1 8 4	20.0	20.0		2 6 3	46.4	-44.3		4 5 8	14.4	13.6					
0 10 6	8.9	8.4		1 8 5	5.4	6.9		2 6 4	54.6	54.6		4 5 9	8.3	8.3					
0 10 6	16.1	17.0		1 8 6	8.5	8.7		2 6 5	5.4	5.8		4 5 10	10.1	-6.8					
0 10 7	16.0	15.2		1 8 7	13.8	13.2		2 6 6	15.9	15.6		4 5 13	9.6	-9.2					
0 10 9	14.8	-14.1		1 8 10	6.2	-5.2		2 6 8	13.8	-14.4		4 6 2	20.2	29.1					
0 10 9	8.5	-8.2		1 8 11	7.7	-7.7		2 6 13	7.5	7.5		4 6 3	12.9	11.5					
0 12 0	20.0	20.0		1 9 1	31.0	29.9		2 7 8	39.3	38.9		4 6 4	12.0	12.4					
0 12 1	20.3	-19.6		1 9 2	11.1	-11.9		2 7 9	10.8	10.1		4 6 4	13.1	16.3					
0 12 2	14.6	14.6		1 9 3	18.5	18.5		2 7 10	49.6	-48.9		4 6 8	8.6	7.5					
0 12 3	13.3	-13.6		1 9 4	6.9	7.4		2 7 13	13.0	-12.9		4 7 0	21.9	-23.0					
0 12 5	25.1	24.4		1 9 6	16.4	16.3		2 7 14	19.6	-20.7		4 7 1	17.1	-16.6					
0 12 6	36.7	36.7		1 9 7	14.4	14.2		2 7 15	14.1	-14.1		4 7 2	17.4	17.4					
0 12 7	8.4	7.9		1 9 8	8.1	8.0		2 7 16	6.0	-5.9		4 7 3	15.6	-14.4					
0 12 8	12.9	12.5		1 9 10	6.6	-6.4		2 7 17	36.5	36.9		4 7 4	9.3	-9.3					
0 12 9	18.0	-17.2		1 10 1	6.4	-6.3		2 7 18	14.4	-14.4		4 7 5	16.4	-15.7					
0 12 10	13.3	13.3		1 10 2	9.8	9.8		2 7 19	10.2	-10.2		4 7 6	8.5	8.0					
0 14 0	13.0	-13.4		1 10 3	5.5	-6.3		2 7 11	9.0	-9.2		4 7 7	14.6	-14.6					
0 14 5	9.4	9.4		1 10 4	27.6	27.6		2 8 0	4.1	4.0		4 7 8	14.6	15.1					
0 14 6	7.9	7.4		1 10 5	21.3	21.1		2 8 1	40.0	41.8		4 7 8	9.0	9.0					
0 14 6	16.9	-17.3		1 10 6	53.7	53.9		2 8 3	26.7	27.1		4 9 0	22.5	22.4					
0 16 1	7.3	6.9		1 10 8	7.2	7.2		2 8 6	13.9	-14.4		4 9 1	10.3	-10.2					
0 16 2	12.6	12.5		1 10 10	16.3	-16.4		2 8 7	33.5	32.3		4 9 3	14.2	14.1					
0 16 3	6.3	6.3		1 10 11	7.5	7.7		2 8 8	19.5	-19.8		4 9 8	9.3	-9.1					
0 16 4	26.1	26.1		1 13 2	15.9	15.7		2 9 0	19.1	20.0		4 9 9	10.6	-10.7					
0 16 7	6.9	6.8		1 11 3	6.8	-6.1		2 9 1	23.4	-24.2		4 10 0	31.9	33.5					
0 16 9	7.8	7.8		1 11 4	9.4	9.2		2 9 7	36.5	36.5		4 10 1	11.8	-11.9					
0 18 0	7.8	7.8		1 11 5	11.9	-11.7		2 9 13	7.1	-7.7		4 10 2	21.1	21.6					
0 18 4	10.8	-10.4		1 11 6	23.1	-23.6		2 9 16	6.3	-6.3		4 10 8	8.0	8.7					
0 18 6	12.2	11.8		1 11 10	7.4	6.9		2 9 17	13.0	-12.4		4 10 8	6.2	-6.2					
0 18 8	14.8	14.8		1 12 1	16.4	-16.8		2 9 18	15.0	-15.0		4 10 7	8.4	-7.2					
0 20 2	8.8	9.0		1 12 2	5.8	-5.3		2 10 0	43.0	-43.1		4 10 8	7.0	8.3					
0 20 4	17.4	-16.9		1 12 5	8.3	-8.4		2 10 1	11.2	-11.5		4 10 9	6.2	-6.2					
1 0 0	31.1	30.1		1 12 9	11.8	11.8		2 10 3	5.3	-4.3		4 11 1	5.8	5.4					
1 0 0 12	6.3	8.1		1 13 2	19.7	-20.2		2 10 4	5.6	-5.9		4 11 2	17.7	-18.4					
1 1 0	24.6	-26.2		1 13 3	18.5	18.9		2 10 5	9.8	10.9		4 11 3	5.8	5.8					
1 1 1	37.0	-38.1		1 13 4	5.7	5.8		2 10 6	14.3	-14.4		4 11 4	7.6	-7.4					
1 1 1 3	11.1	11.3		1 13 5	11.9	11.7		2 10 7	8.6	8.6		4 11 6	7.5	7.7					
1 1 1 4	14.7	13.7		1 13 6	26.5	26.8		2 10 10	16.4	-16.4		4 11 6	8.4	8.5					
1 1 1 6	9.9	9.9		1 13 7	9.2	-9.1		2 11 1	17.9	-18.9		4 11 9	6.4	-5.8					
1 1 1 6	28.3	28.3		1 1															



Die Unterschiede sind selbstverständlich in hohem Mass signifikant und im Zusammenhang mit den genauen Molekelparametern (Tab. 5 und Fig. 4) im Detail zu erörtern. Im allgemeinen stimmen die beobachteten Bindungslängen mit früher für die verschiedenen Bindungstypen mitgeteilten Werten überein. Die Lactongruppe ist fast koplanar mit antiplanarer Partialkonformation um die Esterbindung O(1)-C(2). Die Länge dieser Bindung (1,341 Å) ist wesentlich kürzer als die der Bindung O(1) bis C(10) (1,455 Å) und in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen an anderen Lactonsystemen [4].

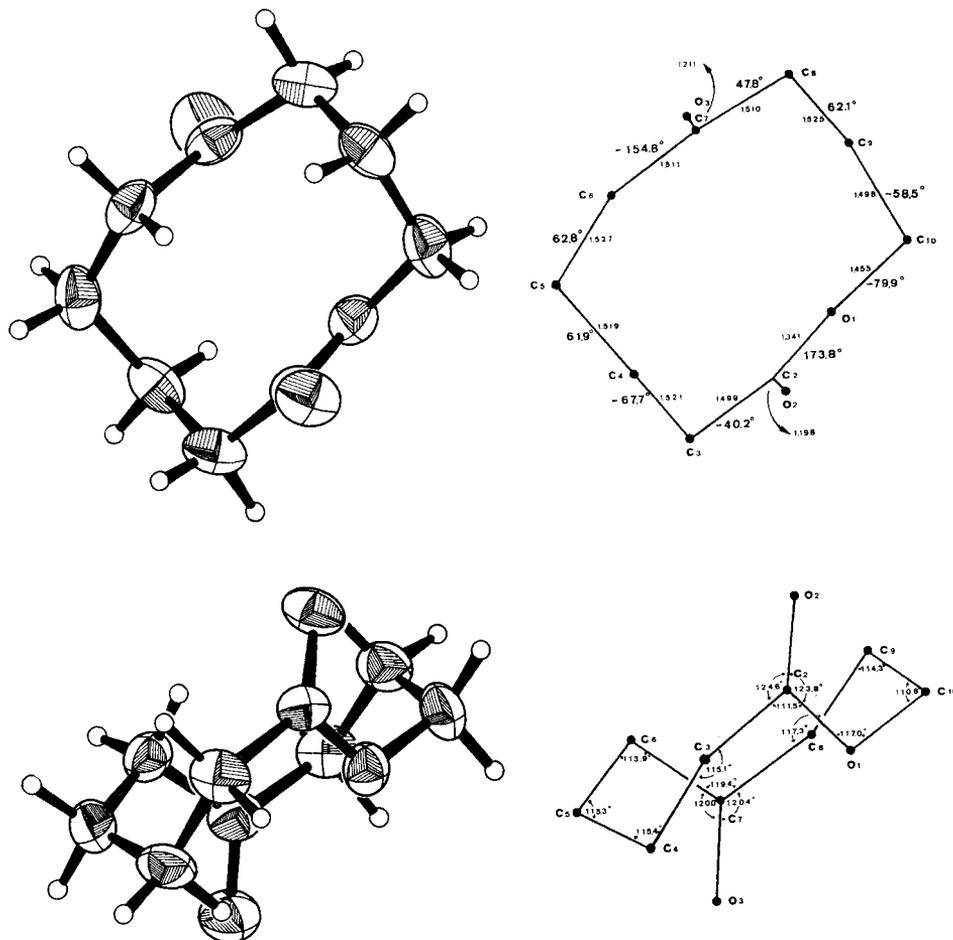


Fig. 4. 6-Ketononanolid

Links: [100]- und [001]-Projektionen mit Darstellungen der thermischen Ellipsoide. Oben rechts: Bindungsabstände (in Å) und Torsionswinkel. Unten rechts: Bindungswinkel.

Der nahezu planare Charakter der Lactongruppe bringt die zwei gegenüberliegenden Seiten des Ringes in wesentlich engeren Kontakt als im Cyclodecanring. In den untersuchten Cyclodecanderivaten [1] betragen die kürzesten transannularen C...C-(1,5)-Abstände 3,28–3,32 Å; die kürzesten transannularen H...H-Abstände (durch

Modellberechnungen ermittelt) betragen etwa 1,85 Å. Im 6-Ketononolid beträgt der kürzeste transannulare C ... C(1,5)-Abstand 3,04 Å; der C ... O(1,5)-Abstand ist mit 2,83 Å sogar noch kürzer. Zum Vergleich betragen die Summen der entsprechenden VAN DER WAALS'schen Radien 3,4 Å für C ... C und 3,1 Å für C ... O. Die enge Nachbarschaft der beiden gegenüberliegenden Ringseiten geht aus Fig. 5 hervor und wird durch das Verschwinden der kurzen transannularen H ... H-Wechselwirkungen, die im Cyclodecanring auftreten, ermöglicht. Die Beobachtung, dass die Lactongruppe fast planar bleibt ( $\tau$  (C(3) – C(2) – O(1) – C(10)) = 174°), während das gegenüberliegende Ringsegment beträchtlich aus der antiplanaren Anordnung herausgedreht ist ( $\tau$  (C(5) – C(6) – C(7) – C(8)) = 155°), weist auf eine grössere Rotationsbarriere im ersten Fall hin und ist vereinbar mit den veröffentlichten Barrieren von 3,4 (oder 5,9) kcal/Mol<sup>-1</sup> für Rotation um die Esterbindung [5] und von 0,7 kcal/Mol<sup>-1</sup> für Rotation um die C–CO-Bindung von Ketonen [6]. Die charakteristische Spreizung der C–C–C-Winkel der Methylengruppen, die bereits in anderen Cyclodecan-Derivaten beobachtet wurde, kann auch hier festgestellt werden (Mittelwert von C–CH<sub>2</sub>–C, 114,6°: Bereich 110,8–117,3°).

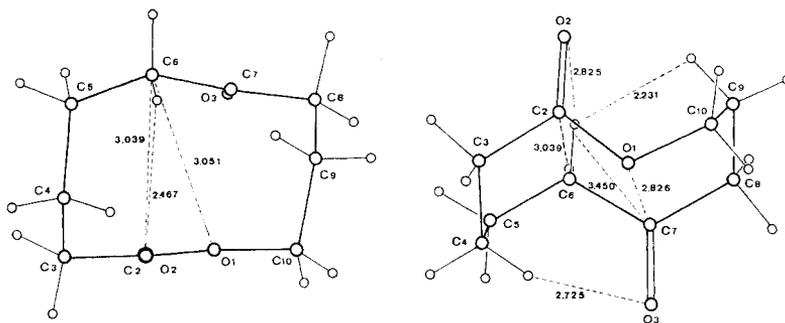
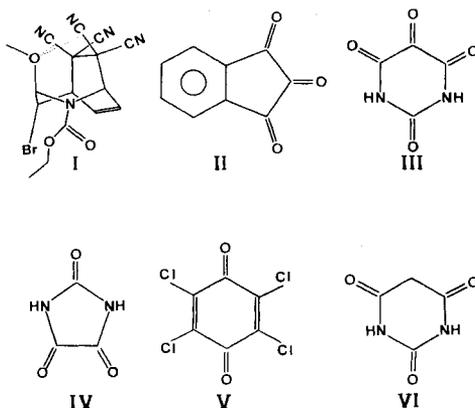


Fig. 5. 6-Ketononolid, Projektion parallel und senkrecht zur besten Ebene durch die fünf Atome C(3), C(2), O(2), O(1) und C(10), die die Lactongruppe umfassen

Einige interessante transannulare Abstände (in Å) sind eingetragen.

Der kurze transannulare C ... O-Abstand von 2,83 Å kann nicht mit einer grossen Abstossungsenergie verknüpft sein, da er durch geeignete Veränderungen der Bindungswinkel (besonders C(8) – C(9) – C(10)) oder Torsionswinkel (um die Bindungen C(8) – C(9) und C(9) – C(10)) vergrössert werden könnte, auf Kosten von nur geringfügig erhöhter BAEYER- und PITZER-Spannung sowie leicht erhöhter Abstossung zwischen den nichtgebundenen Wasserstoffatomen H(6A) und H(9A). Unseres Wissens liegt der kürzeste bisher nachgewiesene Abstand für C ... O in der Verbindung I vor, wo das Methoxysauerstoffatom nur 2,72 Å von jedem der beiden nächsten Nitrilkohlenstoffatome entfernt ist [7]. Auch hier liessen sich diese kurzen Abstände durch Konformationsänderung im 2-Aza-bicyclo[3.2.2]nonen-Gerüst vermeiden, ohne neue schwerwiegende Wechselwirkungen zwischen nichtgebundenen Atomen einzuführen. Es scheint also, dass so kurze Abstände wie 2,7–2,8 Å zwischen nichtgebundenen C- und O-Atomen nicht notwendigerweise von unannehmbar starken Abstossungskräften begleitet sind, sondern eventuell sogar schwachen Anziehungskräften entspre-

chen, die zwischen den elektronegativen Sauerstoffatomen und den positiven Partialladungen der C-Atome der Carbonyl- und Nitril-Gruppen auftreten könnten.



Es bestehen triftige Anhaltspunkte für eine spezifische intermolekulare Anziehung zwischen dem Kohlenstoffatom einer Carbonylgruppe und dem Sauerstoffatom einer anderen, zu einer andern Molekel gehörenden Carbonylgruppe. Beispiele lassen sich in der Kristallstruktur von Triketoindan (II) ( $C \cdots O$ , 2,83 Å) [8], Alloxan (III) ( $C \cdots O$ , 2,79 Å) [9], Parabansäure (IV) ( $C \cdots O$ , 2,77 Å) [10], Chloranil (V) ( $C \cdots O$ , 2,85 Å) [11] und Barbitursäure (VI) ( $C \cdots O$ , 2,80 Å) [12] finden. Im kristallinen Alloxan könnte man das Auftreten von Wasserstoffbrücken erwarten; die tatsächliche Struktur [9] zeigt jedoch keine solchen Wasserstoffbrücken, sondern die Hauptrolle beim Aufbau der Molekelanordnung schienen  $C \cdots O$ -Wechselwirkungen zu spielen. Die kurzen  $C \cdots O$ -Abstände sind der Anziehung zwischen der positiven Partialladung des Kohlenstoffatoms und der Überschuss-Elektronendichte am Sauerstoffatom zuzuschreiben. In diesem Zusammenhang ist bezeichnend, dass in den oben erwähnten  $\alpha, \beta, \gamma$ -Triketosystemen die kürzesten Abstände zwischen dem Kohlenstoffatom einer *zentralen* Carbonylgruppe und den Sauerstoffatomen seitliche Carbonylgruppen auftreten. Hierbei gleicht die geometrische Beziehung der zentralen Carbonylgruppe und der beiden koordinierten Sauerstoffatome stark der eines  $S_N2$ -Übergangskomplexes. Diese strukturellen Besonderheiten wurden schon von BOLTON [8] [9] [13] im Sinne von Wechselwirkungen zwischen lokalen Dipolen erörtert. Die Kristallstruktur von 6-Ketononanolid weist keine ungewöhnlich kurzen Abstände zwischen C- und O-Atomen verschiedener Molekeln auf; an deren Stelle tritt der kurze transannulare Abstand von 2,83 Å, der offensichtlich von einer sehr ähnlichen Wechselwirkung herührt.

Die Packung der 6-Ketononanolid-Molekeln im Kristall ist in Fig. 6 und 7 dargestellt. Die kürzeren intermolekularen Abstände sind in Tabelle 4(5) zusammengefasst. Es ist klar, dass die für Carbonylgruppen enthaltende Verbindungen charakteristischen kurzen intermolekularen Kontakte völlig fehlen. Die nächsten Nachbarn der Carbonyl-Sauerstoffatome O(2) und O(3) sind nicht Carbonyl-Kohlenstoffatome, sondern  $CH_2$ -Gruppen in Abständen von mindestens 3,4 Å. Alle kürzeren Abstände als 3,7 Å gehören zu diesem Typ, ausser einem Abstand, an dem das Ester-Sauerstoff-

atom O(1) beteiligt ist ( $O(1) \cdots C(9)$ , 3,56 Å) und einem mit Beteiligung des Carbonyl-Kohlenstoffatoms C(2) ( $C(2) \cdots C(8)$ , 3,67 Å).

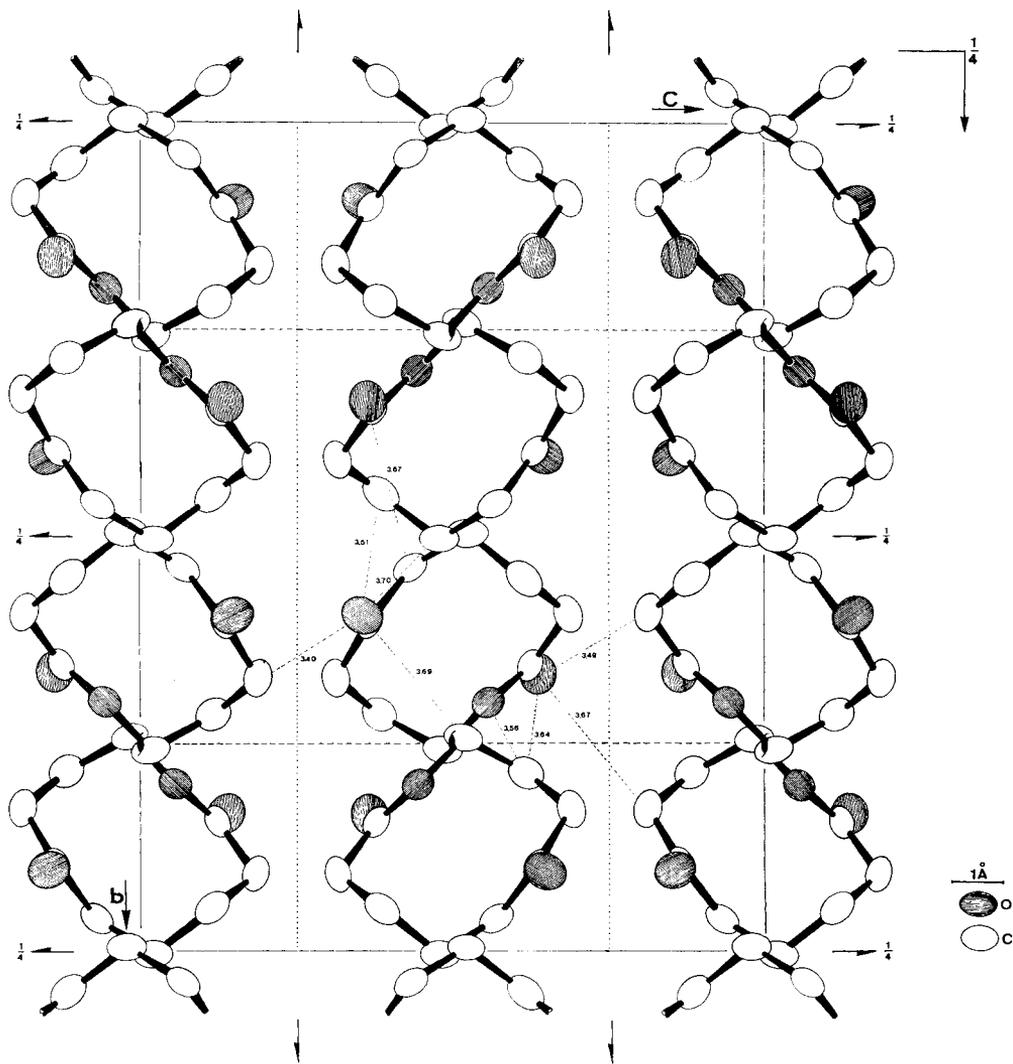


Fig. 6. Packung der Molekeln in der [100]-Projektion  
(Abstände in Å)

Es ist bemerkenswert, dass die Wasserstoffatom-Lagen in dieser Analyse wahrscheinlich genauer bestimmt wurden als in irgendeiner früher durchgeführten Analyse einer mittleren Ringverbindung. Die erhöhte Genauigkeit rührt teils von besseren Daten (Diffraktometermessungen, gegenüber photographischen Messungen), teils vom Fehlen schwerer Atome her. Obwohl nicht versucht wurde, die Wasserstofflagen zu optimieren, z. B. durch spezielle Gewichte für Reflexe niedriger Ordnung, haben



die Lagen aus der Kleinste-Quadrate-Analyse geschätzte Standardabweichungen von ungefähr 0,04 Å. Der Mittelwert der beobachteten 14 C–H-Bindungslängen beträgt 0,99 Å mit einer mittleren Abweichung von 0,045 Å. Die scheinbare Verkürzung der C–H-Bindungen um etwa 0,1 Å ist charakteristisch für das RÖNTGEN-Verfahren und wurde bei zahlreichen anderen Analysen beobachtet. Die mittlere geschätzte Standardabweichung der Wasserstofflagen von 0,04 Å entspricht Standardabweichungen von etwa 2,5 und 3,5° für die CCH- und HCH-Winkel. Innerhalb dieses ziemlich grossen Unsicherheitsbereiches weichen die CH<sub>2</sub>-Gruppen nicht signifikant von lokaler Symmetrie *mm* 2 (C<sub>2v</sub>) ab (Tab. 4). Wie bereits erwähnt, fehlen fünf der sechs transannularen H ... H-Wechselwirkungen des Cyclodecanrings im 6-Ketononanolid. Der Abstand zwischen den zwei verbleibenden intraannularen Wasserstoffatomen ist 2,23 Å. Der entsprechende Abstand im Cyclodecanring ist wahrscheinlich wesentlich kürzer.

Für die Durchführung dieser Arbeit standen Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG zur Verfügung. Wir danken Herrn Prof. I. J. BOROWITZ, der uns das 6-Ketononanolid zur Verfügung gestellt hat, und Herrn Dr. H. C. MEZ für seine wertvollen Diskussionen. Auch für die Mithilfe des Rechenzentrums der ETH soll an dieser Stelle gedankt werden. Einer der Autoren (W. F.) ist ferner dem italienischen CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE für die Gewährung eines NATO-Stipendiums zu Dank verpflichtet.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. HUBER-BUSER & J. D. DUNITZ, *Helv.* **43**, 760 (1960); **44**, 2027 (1961); **49**, 1821 (1966); J. D. DUNITZ & K. VENKATESAN, *Helv.* **44**, 2033 (1961); J. D. DUNITZ & H. P. WEBER, *Helv.* **47**, 951 (1964); M. H. MLADECK & W. NOWACKI, *Helv.* **47**, 1280 (1964).
  - [2] I. J. BOROWITZ & G. GONIS, *Tetrahedron Letters* Nr. **19**, 1151 (1964).
  - [3] A. J. C. WILSON, *Nature* **150**, 152 (1942).
  - [4] A. McL. MATHIESON & J. C. TAYLOR, *Tetrahedron Letters* Nr. **17**, 590 (1961); A. McL. MATHIESON, *ibid.* Nr. **46**, 4137 (1965).
  - [5] D. TABUCHI, *J. chem. Physics* **28**, 1014 (1958).
  - [6] D. SWALEN & C. C. COSTAIN, *J. chem. Physics* **31**, 1562 (1959); W. G. FATELEY & F. A. MILLER, *Spectrochim. Acta* **18**, 977 (1962).
  - [7] H. VAN DEN HENDE & A. S. KENDE, *Chem. Commun.* Nr. **16**, 384 (1965).
  - [8] W. BOLTON, *Acta crystallogr.* **18**, 5 (1965).
  - [9] W. BOLTON, *Acta crystallogr.* **17**, 147 (1964).
  - [10] D. R. DAVIES & J. J. BLUM, *Acta crystallogr.* **8**, 129 (1955).
  - [11] S. C. CHU, G. A. JEFFREY & T. SAKURAI, *Acta crystallogr.* **15**, 661 (1962).
  - [12] W. BOLTON, *Acta crystallogr.* **16**, 166 (1963).
  - [13] W. BOLTON, *Nature* **201**, 987 (1964).
-