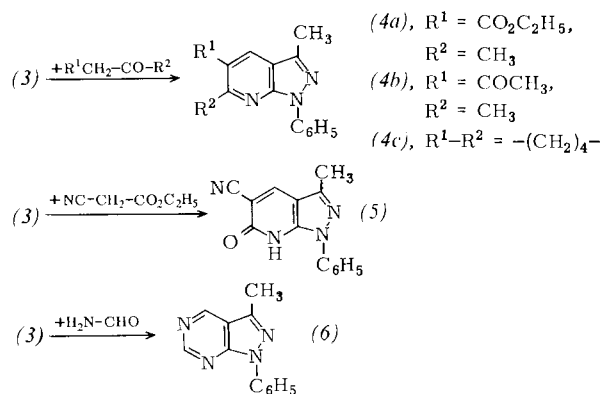


cyclohexanon und (1) dargestellten 5,6,7,8-Tetrahydropyrazolo[3,4-*b*]chinolin (4c)^[4]. Die dargestellten Verbindungen wurden anhand spektroskopischer Daten (IR, UV, MS, ¹H- und ¹³C-NMR) identifiziert.

5-Amino-3-methyl-1-phenylpyrazol-4-carbaldehyd (3)

1.5 mol POCl₃ werden unter Kühlung zu 3.5 mol DMF getropft. Anschließend gibt man 0.5 mol (1) portionsweise zu, rührt den Ansatz 17 h bei 70°C Ölbadtemperatur und gießt



ihn dann vorsichtig in überschüssige Na₂CO₃-Lösung (Kühlung). Die sich nach einiger Zeit abscheidenden Kristalle [(2)] werden mit 500 ml halbkonz. HCl hydrolysiert. Nach 50 h Rühren bei 40°C Ölbadtemperatur. Neutralisation mit Na₂CO₃-Lösung, Extraktion mit Äther und Abziehen des Lösungsmittels erhält man (3) als zähes Öl. Umkristallisieren aus wenig Isopropylalkohol ergibt ein feinkristallines, hellgelbes Produkt; Ausb. 64%, Fp = 97.5°C.

Pyrazolo[3,4-*b*]pyridine (4) und 3-Methyl-6-oxo-1-phenyl-6,7-dihydro-pyrazolo[3,4-*b*]pyridin-5-carbonitril (5)

0.02 mol CH-acide Carbonylverbindung werden mit 0.02 mol (3) in 30 ml Eisessig ca. 30 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wird in überschüssige Na₂CO₃-Lösung gegossen und mit Äther extrahiert. Die Rohprodukte werden aus Äthanol oder Äthanol/Wasser umkristallisiert [(4a), Ausb. 68%, Fp = 79.5°C; (4b), Ausb. 79%, Fp = 96°C; (4c)^[4], Ausb. 46%, Fp = 86°C; (5), Ausb. 81%, Fp = 316°C].

3-Methyl-1-phenylpyrazolo[3,4-*d*]pyrimidin (6)

0.025 mol (3) werden zusammen mit 0.1 mol Formamid 20 h auf 140°C erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird mit 10 ml Wasser versetzt und mit Chloroform extrahiert. Das nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Öl wird aus Isopropylalkohol umkristallisiert; Ausb. 60%, Fp = 84°C.

Eingegangen am 11. Juni 1974 [Z 60]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 1131-18-6 / (3): 52217-35-3 / (4a): 52217-36-4 / (4b): 52217-37-5 / (4c): 51431-29-9 / (5): 52217-38-6 / (6): 52217-39-7 / Äthyl-(3-oxobutanoat): 141-97-9 / 2,4-Pentandion: 123-54-6 / Cyclohexanon: 108-94-1 / Äthyl-cyanacetat: 105-56-6 / Formamid: 75-12-7.

[1] Organikum. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970, S. 358ff.

[2] A. Vilsmeier, Chem.-Ztg. 75, 133 (1951).

[3] E. Mohr, J. Prakt. Chem. 79, 14 (1909).

[4] J. Häufel u. E. Breitmaier, Angew. Chem. 85, 959 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 922 (1973).

Zur Konformation von *trans*-Cycloocten

Von Otto Ermer^[*]

Die bisherigen Kristallstruktur-Untersuchungen von *trans*-Cycloocten-Derivaten^[1] ergaben infolge ungünstiger experimenteller Bedingungen keine genauen Strukturparameter. Zudem ist die stark nichtplanare Doppelbindung von *trans*-Cycloocten in zwei der untersuchten Verbindungen schwermetallkoordiniert^[1], was Aussagen über die Struktur von *trans*-Cycloocten selbst erschwert. Die hier beschriebene Kristallstruktur-Analyse von *trans*-2-Cyclooctenyl-3',5'-dinitrobenzoat (1) (Abb. 1d) ist frei von diesen Nachteilen.

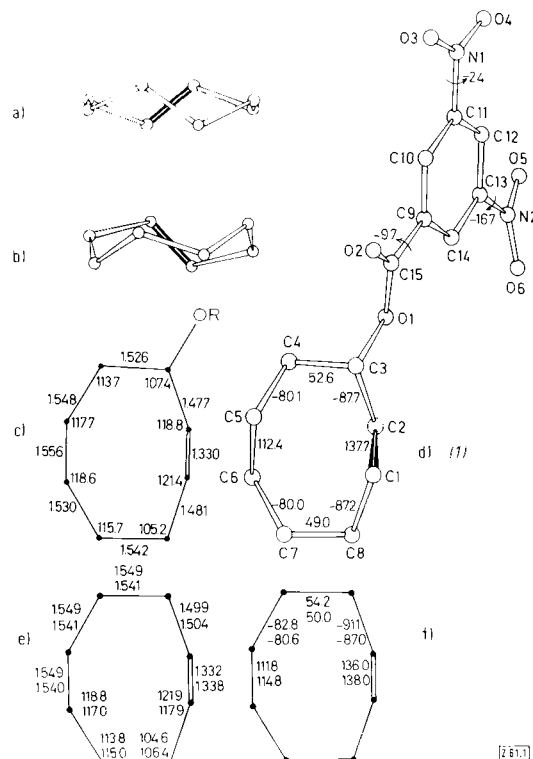


Abb. 1. a) Kronenkonformation und b) verzerrte Sesselkonformation von *trans*-Cycloocten (Symmetrie jeweils C₂). c) Beobachtete Bindungslängen [Å] und -winkel [°] sowie d) Torsionswinkel [°] (Ansicht senkrecht zur besten Ebene durch die Achtring-C-Atome) des Achtrings in (1) (geschätzte mittlere Standardabweichungen: 0.004 Å, 0.3° bzw. 0.3°; R = 3,5-Dinitrobenzoyl). e) und f) Vergleich mit Gas-Elektronenbeugungs-Resultaten [4] (obere Werte) und Ergebnissen unserer Kraftfeldrechnungen (untere Werte): Ringsymmetrie C₂.

Wir unternahmen die Kristallstruktur-Untersuchung zur experimentellen Prüfung unserer Kraftfeldrechnungen^[2], die im Falle von *trans*-Cycloocten den Ergebnissen einer Gas-Elektronenbeugungs-Analyse von Gavin und Wang^[3] widersprachen. Diese Autoren leiteten aus ihren Daten eine verzerrte Sesselkonformation (Symmetrie C₂, Abb. 1b) ab, während nach unseren Rechnungen die Kronenkonformation (Symmetrie C₂, Abb. 1a) um 3.1 kcal mol⁻¹ stabiler ist. Die Daten einer Gas-Elektronenbeugungs-Analyse von Traetteberg^[3] wurden im Sinne der Kronenkonformation interpretiert (Abb. 1a).

Kristalldaten von (1)^[4]: a = 10.963(2), b = 5.656(1), c = 14.873(2) Å; α = 104.91(1), β = 122.75(1), γ = 76.18(1)°; Raumgruppe PT; Z = 2. Es wurden 2774 Reflexintensitäten gemessen (Vierkreisdiffraktometer, sin θ/λ ≤ 0.639 Å⁻¹, MoK_α-

[*] Dr. O. Ermer

Abteilung für Chemie der Universität
463 Bochum, Universitätsstraße 150

[**] Für die Substanz danken wir Dr. G. H. Whitham, Oxford.

Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Die Struktur wurde durch Inspektion einer geschärften Patterson-Funktion des Kristalls gelöst. Die Resultate nach Verfeinerung [1623 Reflexe mit $F_0 \geq 3\sigma(F_0)$; Vollmatrix; C, N, O anisotrop; H isotrop (ein gemeinsamer Temperaturfaktor, Fixierung der Parameter der schwereren Atome, Ausschluß der Reflexe mit $\sin \theta/\lambda \geq 0.45 \text{ \AA}^{-1}$); $R = 0.052$] sind für den achtegliedrigen Ring in Abbildung 1 und 2 wiedergegeben.

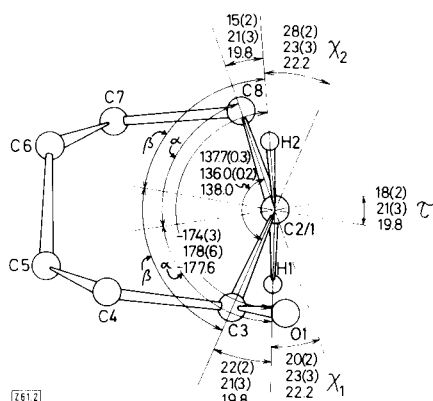


Abb. 2. Torsions- und Biegewinkel [°] an der Doppelbindung (Projektion entlang $C^2=C^1$; τ und χ sind im Text erklärt; α und β sind Hilfswinkel zur Erläuterung der Abb.). Obere Werte: Röntgen-Analyse von (1) (geschätzte Standardabweichungen in Klammern), mittlere: Gas-Elektronenbeugung [4], untere: berechnet [2].

Das Kohlenstoffgerüst von *trans*-Cycloocten besitzt in den Kristallen von (1) die Kronenkonformation mit gut angenäherter C_2 -Symmetrie (Abb. 1c und 1d). Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel stimmen befriedigend mit den Resultaten von Traetteberg^[4] und unseren Rechnungen^[2] überein (Abb. 1e und 1f). Gleiches gilt für die Resultate der drei früheren Kristallstruktur-Untersuchungen^[1], soweit ihre experimentellen Ungenauigkeiten einen Vergleich zulassen. Insbesondere und bemerkenswerterweise sind der in (1) gefundene $C-C=C-C$ -Torsionswinkel [$137.7(0.3)^\circ$; Abb. 1d und 2] und die entsprechenden Werte der Cu- und Pt-Komplexe (134 bzw. 137°) sehr ähnlich. Der aus den Daten von Gavin und Wang^[3] für die verzerrte Sesselkonformation (Abb. 1b) ermittelte $C-C=C-C$ -Torsionswinkel beträgt 157° , unser berechneter Wert für diese Konformation 137.9° . Diese große Diskrepanz spricht gegen die Vorstellung^[3], daß diese älteren Gas-Elektronenbeugungs-Daten an *trans*-Cycloocten in Form der (nach unseren Berechnungen) weniger stabilen verzerrten Sesselkonformation ermittelt worden sind, obwohl die Energiebarriere zwischen beiden Formen möglicherweise groß genug ist, um eine Äquilibrierung zu verhindern.

Die Länge der Doppelbindung im achtegliedrigen Ring ist mit 1.330 \AA trotz der ausgeprägten Nichtplanarität normal. Zur Beschreibung nichtplanarer Verzerrungen von Doppelbindungen sind drei unabhängige Geometrieparameter erforderlich^[2]. Wir wählen den reinen Verdrillungswinkel τ , der $18(2)^\circ$ beträgt, und die beiden Biegewinkel (Biegung = pyramidale Deformation = „out-of-plane bending“) χ_1 und χ_2 [$20(2)^\circ$ an C^1 bzw. $28(2)^\circ$ an C^2 ; Abb. 2]. τ ist definiert als das arithmetische Mittel der beiden $H-C=C-C$ -Torsionswinkel, χ als Supplementwinkel des Diederwinkels zwischen den die $H-C=C$ - und $C-C=C$ -Winkel am gleichen Doppelbindungs-C-Atom aufspannenden Ebenen. Die Abweichung des $C-C=C-C$ -Torsionswinkels von 180° [$42.3(0.3)^\circ$] setzt sich also zu $18(2)^\circ$ aus reiner Verdrillung und zu $24(2)^\circ$ aus Biegedeformationen zusammen (Abb. 2). Die Doppelbindungsparameter lassen sich bekanntlich im Falle der Beteiligung von H-Atomen

aus Röntgen-Daten nicht genau bestimmen, die Biegungen der Doppelbindungs-H-Atome ins Rinnere sind jedoch hochsignifikant. Alle beobachteten geometrischen Details der Doppelbindung stimmen gut mit den neueren Gas-Elektronenbeugungs-Resultaten^[4] und unseren Kraftfeldrechnungen überein (Abb. 2). Die im wesentlichen harmonischen Potentiale für Verdrillung und Biegung einer Doppelbindung^[2] in unserem Olefinkraftfeld scheinen also bis zu Deformationen von mindestens 20° brauchbar zu sein.

Eingegangen am 10. Juni 1974 [Z 61]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 42848-27-1 / *trans*-Cycloocten: 931-89-5.

[1] Komplex mit $CuCl$: P. Ganis, U. Lepore u. E. Martuscelli, J. Phys. Chem. 74, 2439 (1970); Komplex mit $PtCl_2$ und α -Methylbenzylamin: P. C. Manor, D. P. Shoemaker u. A. S. Parkes, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5260 (1970); 3,5-Nitroiodbenzoat von *trans*-2-Cyclooctenol: G. Ferguson u. D. Hawley, persönliche Mitteilung.

[2] O. Ermer u. S. Lifson, J. Amer. Chem. Soc. 95, 4121 (1973).

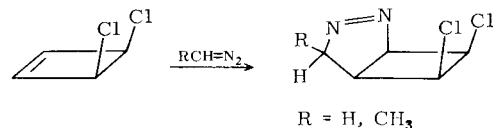
[3] R. M. Gavin u. Z. F. Wang, J. Amer. Chem. Soc. 95, 1425 (1973).

[4] M. Traetteberg, Fifth Austin Symposium on Gas Phase Molecular Structure, Austin, Texas, März 1974; M. Traetteberg, persönliche Mitteilung.

Stereospezifische *endo-anti*-Cycloadditionen von Diazoalkanen an 7-substituiertes Norbornadien: ein $\pi \rightarrow \sigma^*$ -Effekt?

Von Michel Franck-Neumann und Madjid Sedrati^[*]

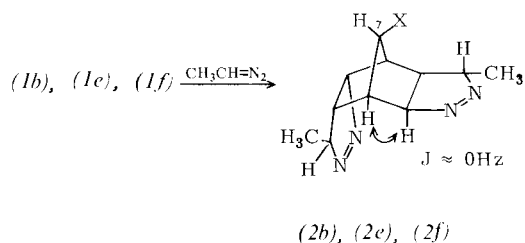
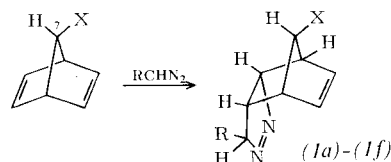
cis-3,4-Dichlorcyclobuten reagiert mit Diazomethan und Diazoäthan quantitativ zu *syn*-Pyrazolinen^[1]. Diese erstaunliche



und stereospezifische Cycloaddition gab uns Anlaß zu ähnlichen Untersuchungen am Norbornadiensystem.

cis-endo- sowie *trans*-5,6-Dichlornorbornen^[2] geben mit Diazoalkanen nur *exo*-Addukte^[3], wie die sehr kleinen Kopplungskonstanten der Brückenkopf- und Pyrazolinprotonen zeigen^[4]. Die Verschiebung des zur Azogruppe *syn*-ständigen C^7 -Protons nach höheren Feldstärken beträgt dagegen 0.8 – 1.0 ppm .

Anders verläuft die Reaktion von 7-Chlornorbornadien^[5] mit Diazomethan oder Diazoäthan: die ausschließlich (NMR) ge-



[*] Dr. M. Franck-Neumann und M. Sedrati
Institut de Chimie de l'Université Louis Pasteur
1 rue Blaise Pascal
F-67000 Strasbourg (Frankreich)