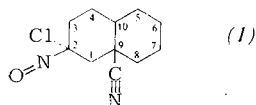


Röntgenstrukturanalyse von *r*-9,*t*-2-Chlor-*c*-2-nitroso-*trans*-dekalin-9-carbonitril

Von Alfred Gieren und Hans-Jörg Siebels^[*]

Die Umsetzung des Oxims von 2-Oxo-*trans*-dekalin-9-carbonitril mit *tert*-Butylhypochlorit liefert als Hauptprodukt konfigurativer einheitliches 2-Chlor-2-nitroso-*trans*-dekalin-9-carbonitril (1), das mit 1,3-Dienen stereoselektiv zu Diels-Alder-Addukten reagiert^[1]. Um den Mechanismus dieser Reaktion aufzuklären, war es notwendig, die Konfiguration und Konformation von (1) röntgenographisch zu ermitteln.



Da (1) stark lichtempfindlich ist, mußte die Substanz unter weitgehendem Lichtausschluß gehandhabt werden, auch bei der Vermessung der Reflexintensitäten. Blaue monokline Einkristalle konnten aus *n*-Hexan und Petroether gewonnen werden^[2]. Raumgruppe: $P2_1/n$ mit $a=13.27$, $b=15.08$, $c=11.71$ Å, $\gamma=84.85^\circ$; $D_{\text{exp}}=1.28$ g·cm⁻³; $Z=8$ (2 Moleküle/asymmetrische Einheit), $D_{\text{R0}}=1.29$ g·cm⁻³. Mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer wurden mit Cu-K α -Strahlung (Ni-Filter) in einem θ -Bereich von 0 bis 70° 4436 unabhängige Reflexe ($\theta/2\theta$ -Abtastung, 5-Wert-Messung) vermessen; 1404 Reflexe waren unbeobachtet ($I \leq 2\sigma_I$). Gelöst wurde die Struktur mit direkten Methoden unter Verwendung des Programms PHASDT^[3]. Eine E-Fourier-Synthese mit den 300 größten E-Werten bildete alle auf Grund der Konstitutionsformel zu erwartenden Atome (außer H) ab. Im Laufe der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate – zunächst mit isotropen, dann anisotropen Temperaturparametern – konnte unter anderem anhand einer Differenz-Fourier-Synthese, welche auch alle H-Positionen lieferte, festgestellt werden, daß jedes Molekül noch eine zweite O-Lage der Nitrosogruppe mit unterschiedlichen Besetzungsdichten aufwies. Das Verhältnis der Besetzungsdichten der beiden O-Lagen betrug für ein Molekül 8:2, für das andere 7:3. Die Verfeinerung konvergierte bei einem R-Wert von 5.9%.

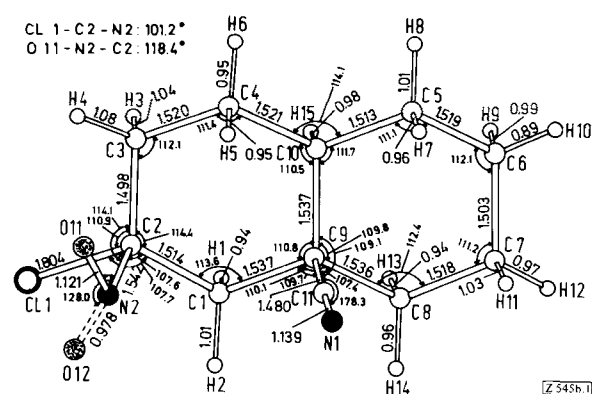


Abb. 1. Molekülstruktur von *r*-9,*t*-2-Chlor-*c*-2-nitroso-*trans*-dekalin-9-carbonitril. Die angegebenen Bindungslängen und Winkel sind über beide Moleküle der asymmetrischen Einheit gemittelt. Die gemittelten Standardabweichungen der Abstände betragen 0.01 Å [außer C—H: 0.03 Å, O(12)—N(2): 0.02 Å], diejenigen der Winkel 0.3° [außer O(12)—N(2)—C(2): 1°].

[*] Dr. habil. A. Gieren, Dipl.-Phys. H.-J. Siebels
Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforschung I
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried

Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von (1). Die Cyan-Gruppe an C-9 und die Nitrosogruppe an C-2 sind *cis*-ständig. Durch die sterische Wechselwirkung zwischen diesen Substituenten ist das *trans*-Dekalinsystem etwas deformiert: der sesselförmige Sechsring C-1 bis C-9 ist an C-1 und C-2 deutlich abgeflacht, wie die Innenwinkel 113.6 und 114.4° an diesen Atomen zeigen. Die NO- und C \equiv N-Gruppe streben voneinander weg, was in Abbildung 1 an der Nichtparallelität der Bindungen C(2)—N(2) und C(9)—C(11) zu erkennen ist.

Die Nitrosogruppe kann zwei Konformationen einnehmen, die durch eine Drehung um C(2)—N(2) ineinander übergehen. In der Hauptlage des Sauerstoffes (O-11) stehen die Bindungen N=O und C(2)—C(3) annähernd verdeckt, in der Nebenlage des Sauerstoffes (O-12) die Bindungen N=O und C(2)—Cl(1). Die im kristallinen Zustand gefundene Hauptkonformation der Nitrosogruppe erlaubt eine sterische Beschreibung des Übergangszustandes der Diels-Alder-Reaktion von (1) und liefert die Erklärung für die gefundene Stereoselektivität^[1].

Die Bindung C(2)—N(2) vom Typ sp^3-sp^2 ist mit 1.54 Å ungewöhnlich lang, wogegen die Länge der C \equiv N-Bindung mit 1.14 Å der Erwartung entspricht.

Eingegangen am 17. September 1976 [Z 545b]

CAS-Registry-Nummern:
(1): 60686-63-7.

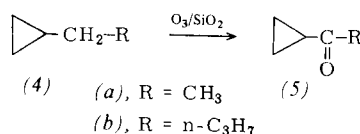
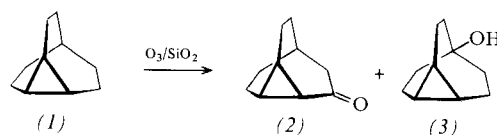
- [1] H. Nitsch u. G. Kresze, Angew. Chem. 88, 801 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 12 (1976).
[2] Professor G. Kresze und Dr. H. Nitsch danken wir für die Substanz.
[3] K. Zechmeister u. W. Hoppe, Z. Kristallogr. 132, 458 (1970).

Oxidation von Cyclopropyl-Kohlenwasserstoffen mit Ozon^[**]

Von Ehrhardt Proksch und Armin de Meijere^[*]

Cyclopropylcarbonyl-Verbindungen sind wichtige Zwischenstufen in der synthetischen organischen Chemie. Wir fanden in der „trockenen Ozonisierung“^[1] eine Methode zur gezielten Funktionalisierung von Cyclopropyl-Kohlenwasserstoffen in α -Stellung zur Cyclopropylgruppe. Sie bietet bequemen Zugang auch zu solchen Cyclopropylcarbonyl-Verbindungen, für die Vorstufen bisher nicht bekannt oder schwer zugänglich sind.

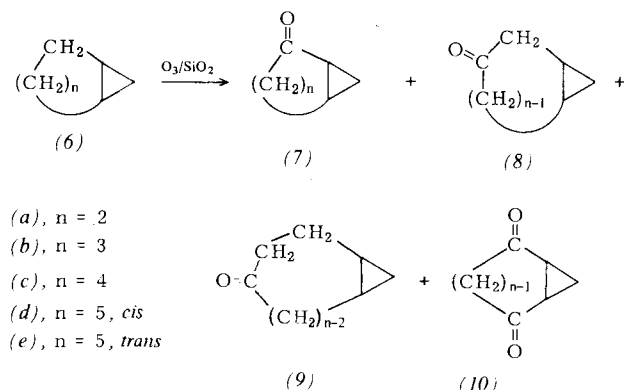
Bei der Umsetzung von Cycloalkanen mit Ozon, das an Kieselgel adsorbiert ist, werden tertiäre Positionen bevorzugt hydroxyliert^[1]. Tricyclo[3.3.2.0^{2,8}]decan (Hexahydrobullvalen) (1) reagiert jedoch überwiegend (87% Anteil am Produktgemisch) zum Tricyclo[3.3.2.0^{2,8}]decan-3-on (2)^[2] und (mit 9% Ausbeute) zum Tricyclo[3.3.2.0^{2,8}]decan-5-ol (3). Diese Bevorzugung der zur Cyclopropylgruppe α -ständigen sekundären C—H-Bindungen ist allgemein.



[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. E. Proksch
Organisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Me 405/8) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

So liefern die *n*-Alkylcyclopropane (4) als Hauptprodukte die *n*-Alkylcyclopropylketone (5) (siehe Tabelle 1). Aus den Bicyclo[*n*.1.0]alkanen (6) sind mit guten Ausbeuten die Bicyclo[*n*.1.0]alkan-2-one (7) zugänglich; als Nebenprodukte entstehen die Bicyclo[*n*.1.0]alkan-3-one (8) und die Bicyclo[*n*.1.0]alkan-4-one (9), außerdem in Spuren die Diketone (10).



Ausnahmen bilden das Bicyclo[2.1.0]pentan (6), *n* = 1, aus dem man unter anderem Cyclopropylessigsäure erhält^[9], und die Verbindung (6e) (siehe Tabelle 1). Daß (6d) und (6e) unterschiedlich reagieren, entspricht der Beobachtung, daß bei der Solvolyse von 3,5-Dinitrobenzoaten der *cis*- und *trans*-Bicyclo[6.1.0]nonan-2-ole energetisch verschiedene Carbenium-Ionen als Zwischenstufen auftreten^[10]. Offenbar wird der eigentlich radikalische Angriff des Ozons an einer C—H-Bindung^[11] von einem polaren Effekt^[12] mitbestimmt, wodurch bevorzugt solche Positionen angegriffen werden, an

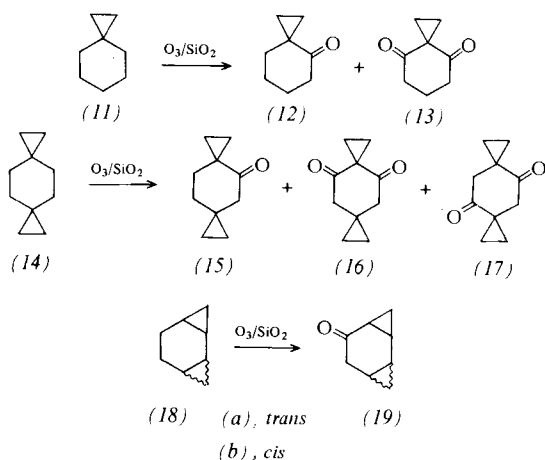


Tabelle 1. Zusammensetzung der durch „trockene Ozonisierung“ von Cyclopropyl-Kohlenwasserstoffen erhaltenen Produktgemische.

Edukt	Produktanteile (%) [a]										Lit.
(4a)	(4a)	5	(5a)	95							[3]
(4b)	(4b)	5	(4b)	87							[4]
(6a)	(6a)	2	(7a)	93	(8a)	5	—	(10a)	0		[3, 5]
(6b)	(6b)	3	(7b)	95	(8b)	1	—	(10b)	1		[2, 3]
(6c)	(6c)	2	(7c)	85	(8c)	0	(9c)	11	(10c)	2	[3, 6]
(6d)	(6d)	3	(7d)	88	(8d)	0	(9d)	7	(10d)	2	[7]
(6e)	(6e)	10	(7e)	36	(8e)	10	(9e)	40	(10e)	4	[7]
(11)	(11)	9	(12)	64	(13)	27					[2, 3]
(14)	(14)	45	(15)	23	(16)	18	(17)	14			[2, 8]
(18a)	(18a)	4	(19a)	96							[2]
(18b)	(18b)	27	(19b)	73							[2]

[a] In der Regel wurden 200 bis 500 mg des Kohlenwasserstoffs ozonisiert. In einem Experiment mit 500 mg (6b) betrug die Ausbeute an gaschromatographisch isoliertem (7b) 60%. Bei anderer Isolierung und größeren Ansätzen sind die Ausbeuten um 20 bis 30% höher.

denen eine positive Partialladung durch die Cyclopropyl-Nachbargruppe stabilisiert werden kann. Dementsprechend ist die Selektivität der Ketonisierung beim Spiro[2.5]octan (11) noch größer als bei (6): Es tritt ausschließlich α -Oxidation zum Spiro[2.5]octan-4-on (12) und zum Dion (13) ein. Das Dispiro[2.2.2]decan (14) liefert etwa gleiche Mengen des Monoketons (15) und der isomeren Diketone (16) und (17).

Aus den *trans*- und *cis*-Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octanen (18a) und (18b) sind die Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan-6-one (19a) und (19b) erstmals zugänglich geworden, die als Vorstufen für das *trans*-^[13] und das bisher unbekannte *cis*-Tris- σ -homobenzol Bedeutung haben.

Eingegangen am 1. September 1976 [Z 549]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 283-49-8 / (2): 1746-95-8 / (3): 60582-63-0 / (4a): 1191-96-4 / (4b): 930-57-4 / (5a): 765-43-5 / (5b): 6705-46-0 / (6a): 285-58-5 / (6b): 286-08-8 / (6c): 286-43-1 / (6d): 13757-43-2 / (6e): 39124-79-3 / (7a): 4160-49-0 / (7b): 5771-58-4 / (7c): 16335-43-6 / (7d): 16739-31-0 / (7e): 16739-33-2 / (8a): 1755-04-0 / (8b): 60582-64-1 / (8c): 22562-45-4 / (9c): 49565-06-2 / (9d): 22562-46-5 / (9e): 22562-47-6 / (10b): 60582-65-2 / (10c): 37621-43-5 / (10d): 60582-66-3 / (10e): 60582-67-4 / (11): 185-65-9 / (12): 2205-98-3 / (13): 60582-68-5 / (14): 24518-94-3 / (15): 60582-69-6 / (16): 60582-70-9 / (17): 36262-35-8 / (18a): 50895-58-4 / (18b): 50695-42-6 / (19a): 60582-71-0 / (19b): 60619-15-0 / Ozon: 10028-15-6.

- [1] Z. Cohen, E. Keinan, Y. Mazur u. T. H. Varkony, J. Org. Chem. 40, 2141 (1975).
- [2] Die Strukturen neuer Verbindungen wurden anhand der Massen-, IR- und ¹H-NMR-Spektren ermittelt. Für alle bekannten Verbindungen stimmten diese Spektren mit publizierten [3–6] Daten oder mit denen authentischer Proben [7] überein.
- [3] Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 4/3, Thieme, Stuttgart 1971, und dort zitierte Literatur.
- [4] M. Hanack u. H. M. Ensslin, Justus Liebigs Ann. Chem. 697, 100 (1966).
- [5] L. D. Hess u. J. N. Pitts jr., J. Am. Chem. Soc. 89, 1973 (1967).
- [6] A. C. Cope, S. Moon u. C. H. Park, J. Am. Chem. Soc. 84, 4848 (1962).
- [7] K. B. Wiberg u. A. de Meijere, Tetrahedron Lett. 1969, 59.
- [8] T. Tsuji, S. Nishida u. H. Tsubomura, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 284.
- [9] Hier wird offenbar die gegenüber Elektrophilen reaktive zentrale C—C-Bindung angegriffen. Untersuchungen über den Mechanismus dieser Reaktion sind im Gange.
- [10] K. B. Wiberg u. T. Nakahira, J. Am. Chem. Soc. 93, 5193 (1971).
- [11] F. E. Story, D. E. Enge u. R. W. Murray, J. Am. Chem. Soc. 98, 1880 (1976).
- [12] Vgl. C. Rüchardt, Angew. Chem. 82, 845 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 830 (1970).
- [13] M. Engelhardt u. W. Lüttke, Angew. Chem. 84, 346 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 310 (1972).

Kupplungsreaktionen doppelt allylständig halogenerter Vinylidencyclopropane – eine ergiebige Synthese für Trispiro[2.0.2.0.2.0]nonan ([3]-Rotan)^[**]

Von Lutz Fitjer^[*]

Doppelt allylständig halogenierte und metallierte Vinylidencyclopropane (1) waren bisher nicht bekannt. Sie enthalten ein Tricyclopropyl-Synthon und sollten als 1,3-difunktionelle Moleküle vielseitige Möglichkeiten zum Aufbau cyclischer Systeme bieten. Eine Prüfung ihrer Verwendbarkeit zur Syn-

[*] Dr. L. Fitjer

Organisch-Chemisches Institut der Universität
 Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.