

Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe, III¹⁾

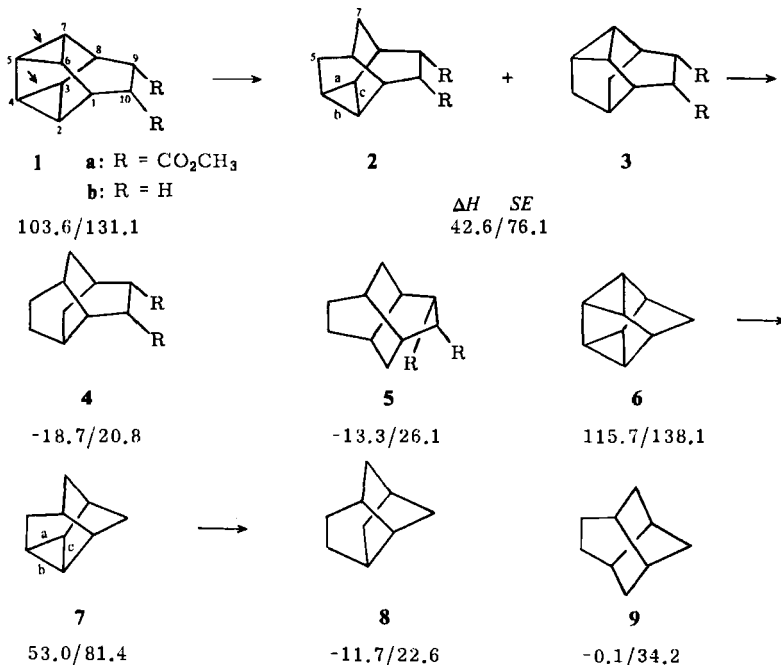
Notiz zur Struktur des *cis*-Dihydrosnoutanesters (Tetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,8}]decan-9-*endo*,10-*endo*-dicarbonsäure- dimethylester)

Bertold Deppisch^{*)}, Helmut Guth^{*)}, Hans Musso^{*} und Eiji Ōsawa²⁾

Institut für Kristallographie^{*)} und Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
Richard-Willstätter-Allee, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 22. Dezember 1975

cis-Snoutanester **1a** wird in Methanol über Pd/C zunächst zu zwei isomeren Dihydrostufen **2a** und **3a** und weiter ausschließlich zu *cis*-Isotwistanester **4a** hydriert. Die beiden Cyclopropanringe werden dabei von der gleichen Molekülseite a geöffnet, auch wenn die isolierte Dihydroverbindung **2a** getrennt weiter hydriert wird. Würde der zweite Dreiring in **2a** und **3a** von der entgegengesetzten Seite b angegriffen, so müßte *cis*-Twistanester **5a** entstehen. Dieser konnte jedoch gaschromatographisch im Produkt nicht nachgewiesen werden¹⁾. Das gleiche gilt für die *trans*-Ester¹⁾ und die Kohlenwasserstoffe **1b**, **2b** \cong **3b**, **4b** und **5b**^{1,3)}.



¹⁾ II. Mitteil.: H. Musso, Chem. Ber. 108, 337 (1975).

²⁾ Jetzige Anschrift: Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Sapporo 060, Japan.

³⁾ M. Tichy und J. Sicher, Tetrahedron Lett. 1969, 4609; Collect. Czech. Chem. Commun. 1972, 3106; M. Tichy, Tetrahedron Lett. 1972, 2001.

Nach molekülmechanischen (MM-)Berechnungen⁴⁾ ist Twistan **5b** um 5 kcal/mol energiereicher als Isotwistan **4b**. Obwohl das thermodynamisch stabilere Produkt alleine gebildet wird, dürfte die Ursache dafür kinetisch bedingt sein. Offenbar wird nach Öffnen einer seitlichen Bindung eines Dreiringes in **1** die parallel dazu liegende Bindung zwischen C-3 und C-4 im zweiten Dreiring in **2** durch das Auseinanderrücken der C-Atome 5 und 7 am stärksten vorgespannt. Sie sollte dadurch länger werden und deshalb bei der weiteren Hydrierung schneller aufgehen als die Bindungen zwischen C-2 und C-4 oder C-2 und C-3.

MM-Rechnungen sind in den letzten Jahren so verfeinert worden, daß sie den Energieinhalt (ΔH), die Spannungsenergie (SE), die Atomabstände und Bindungswinkel auch bei recht komplizierten polycyclischen Kohlenwasserstoffen sehr genau wiedergeben⁵⁾. Mit dieser Methode erhält man für **1–9** die unter den Formeln angegebenen Energiebeträge (kcal/mol) und für **2b** sowie dessen norhomologes Tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,8}]nonan (Dihydro-homo-cunaeen **7**) die in Tab. 1 angegebenen Bindungslängen. Die Rechnung führt zum Ergebnis, daß in den Cyclopropanringen die Bindung **a** in **2b** und **7** tatsächlich die längste ist.

Tab. 1. Gefundene und berechnete Bindungslängen von **2a**, **2b** und **7** in Å

Bindung	2a gef.	2b ber.	7 ber.	Bindung	2a gef.	2b ber.	7 ber.
a C3–C4	1.516(2)	1.538	1.541	C4–C5	1.503(3)	1.524	1.526
b C2–C4	1.505(2)	1.515	1.509	C5–C6	1.527(2)	1.528	1.530
c C2–C3	1.507(2)	1.530	1.528	C3–C8	1.522(2)	1.543	1.541
a – \bar{bc}	0.010	0.015	0.022	C6–C7	1.533(2)	1.538	1.533
C1–C2	1.517(2)	1.531	1.523	C7–C8	1.522(3)	1.535	1.526
C1–C6	1.558(2)	1.543	1.540	C8–C9	1.558(2)	1.537	1.523
C1–C10	1.536(2)	1.535	C1–C9 1.520	C9–C10	1.551(2)	1.541	

Tab. 2. Vergleich gefundener und berechneter Bindungswinkel um die C-Atome in **2** in °

	2a gef.	2b ber. ⁴⁾		2a gef.	2b ber.
C10–C1–C6	109.8(1)	112.2	C4–C5–C6	101.8(2)	103.4
C10–C1–C2	111.2(1)	108.5	C1–C6–C5	103.9(1)	102.4
C6–C1–C2	103.0(1)	102.3	C1–C6–C7	108.4(1)	109.2
C1–C2–C3	107.9(1)	110.5	C5–C6–C7	107.5(1)	107.3
C1–C2–C4	107.6(1)	109.6	C6–C7–C8	106.6(1)	107.0
C3–C2–C4	60.4(1)	60.6	C3–C8–C7	110.1(1)	110.1
C2–C3–C4	59.7(1)	59.2	C3–C8–C9	107.1(1)	107.9
C2–C3–C8	112.2(1)	109.0	C7–C8–C9	106.9(1)	107.2
C4–C3–C8	123.8(1)	121.9	C8–C9–C10	107.3(1)	109.4
C3–C4–C5	118.0(1)	119.2	C1–C10–C9	109.3(1)	109.5
C2–C4–C5	107.2(1)	103.2			
C2–C4–C3	59.8(1)	60.2			

Um diese Voraussage zu prüfen, wurde eine Röntgenstrukturbestimmung von **2a** vorgenommen⁶⁾. Die mit direkten Methoden erhaltene und bis zu einem R-Wert von 0.037 (gewichtet 0.034) verfeinerte Struktur (Abb., Tab. 1 und 2) bestätigt nicht nur die NMR-spektroskopisch ermittelte

⁴⁾ E. M. Engler, J. D. Andose und P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 8005 (1973).

⁵⁾ E. Ōsawa, P. v. R. Schleyer und H. Musso, in Vorbereitung für Angew. Chem.

⁶⁾ Atomparameter, Zelldimensionen sowie weitere Einzelheiten zur Struktur siehe: H. Guth, B. Deppisch und H. Musso, Crystal Structure Commun., im Druck.

9-*endo*,10-*endo*-Konfiguration für **2a**¹⁾, sondern auch die längste Bindung a im Dreiring (Tab. 1). Man mag darüber streiten, ob die gefundenen geringen Differenzen signifikant sind; die qualitative Vorstellung über die Ursachen des Hydrierungsverlaufes, die MM-Rechnung und die Röntgenanalyse beantworten die Frage nach der längsten Bindung im Dreiring von **2** übereinstimmend.

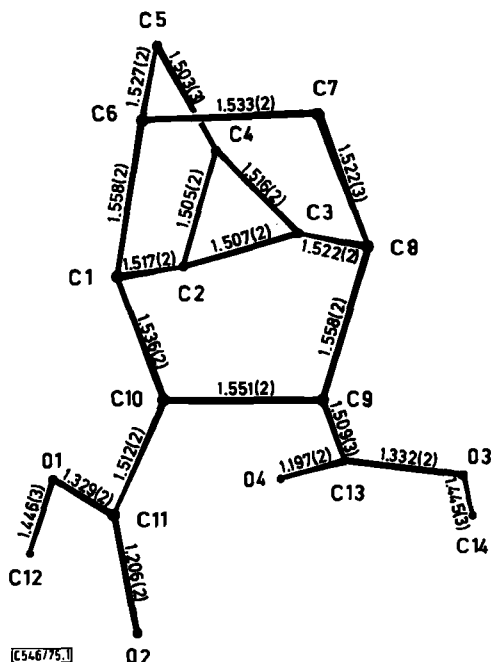
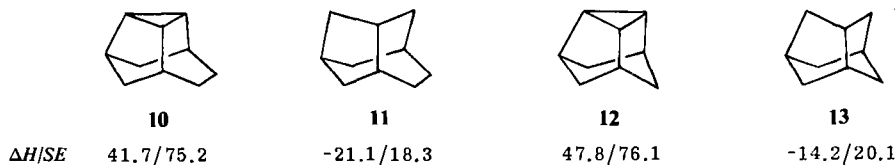


Abb.: Struktur und Bindungslängen von **2a**

Die Rechnung mit dem Kraftfeld von Engler⁴⁾ liefert um 0.01–0.02 Å zu lange Bindungen, mit dem Kraftfeld von Allinger⁷⁾ dagegen um 0.03–0.04 Å zu kurze, und die Unterschiede kommen damit nicht richtig heraus. Auch die Bindungswinkel werden durch die Rechnung befriedigend erfaßt (Tab. 2). Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Differenzen in den Bindungslängen a – \overline{bc} (Tab. 1) bei **7** deutlich größer sind als bei **2**, das gilt auch für die Differenzen in den ΔH - und SE-Werten der möglichen Hydrierungsprodukte **5**–**4** ($\Delta\Delta H$ 5.4) und **9**–**8** ($\Delta\Delta H$ 11.6 kcal/mol). Die Hydrierung von **6** sollte nur **8** und kein **9** ergeben. Diesbezügliche Versuche wurden begonnen.



⁷⁾ N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller und D. H. Wertz, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1637 (1971).

Es sei nicht verschwiegen, daß die Öffnung der symmetrischen Bindung C2–C3 in **1** und der Bindung c in **2** zu noch energieärmeren Produkten **10** und **11** (Protoadamantan⁴⁾) führen würde als es **2** und **4** sind. Das gleiche gilt für die entsprechenden Bindungen in **6** und **7**, wobei **12** und **13** (Noradamantan⁴⁾) nach der MM-Rechnung stabiler sind als **7** und **8**. Bei **1a** und **2a** kann man als Ursache für das Ausbleiben dieser Hydrogenolyse eine sterische Hinderung durch die Estergruppen bei der Adsorption am Katalysator verantwortlich machen, bei **3a** und **2b** ist das aber nicht so recht einzusehen. Hier ist vermutlich nicht allein die thermodynamische Stabilität der Produkte entscheidend, sondern die Spannung in der zu öffnenden Bindung. Der Übergangszustand liegt offenbar näher zum Edukt als zum Produkt.

E. Ōsawa dankt der *Alexander von Humboldt-Stiftung* für ein Stipendium. Herrn Prof. *H. Wondratschek* danken wir für die Möglichkeit der Zusammenarbeit.

[546/75]
