

Notizen

Bicyclofulvene, X¹⁾

Sterische Situation der Doppelbindung in 8-Methylenetricyclo-[3.2.1.0^{2,4}]octan-Derivaten

Werner Massa, Matthias Birkhahn, Bernd Landmann und
Reinhard W. Hoffmann*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg an der Lahn

Eingegangen am 6. April 1982

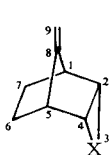
Bicyclofulvenes, X¹⁾

Steric Situation of the Double Bond in 8-Methylenetricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octane Derivatives

It is shown by an X-ray structure analysis that the access to the double bond of **1a** is slightly more favourable from the *syn*-side.

Bei der Addition an die Doppelbindung von 8-Methylenetricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-Derivaten (**1**) fanden wir wechselnde *anti*-/ *syn*-Produktverhältnisse¹⁾. Diese können sowohl durch sterische als auch durch elektronische Wechselwirkungen bedingt sein. Bei den untersuchten Verbindungen **1** dürfte in **1a** die elektronische Wechselwirkung zwischen Dreiring und Doppelbindung am geringsten sein. Deswegen müßte das Verhältnis von *anti*- zu *syn*-Addition dort in erster Linie sterisch bedingt sein. Da **1a** kristallin war, bot es sich an, durch eine Röntgenstrukturanalyse die sterische Situation der Doppelbindung zu klären.

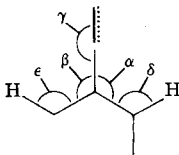
Die Fragestellung wird anhand der Projektion **2** deutlich: So interessierte es, ob die Brücke symmetrisch über dem Sechsring liegt, $\alpha = \beta$?, ob die Doppelbindung abgewinkelt ist, $\gamma = 180^\circ$?, ob die Wasserstoffatome an C-2,4 und die an C-6,7 die Doppelbindung in gleicher Weise abschirmen, $\delta = \epsilon$?



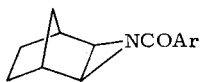
1a: X = NSO₂C₆H₅

b: X = O

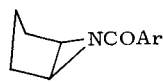
c: X = CH₂



2



3



4

Röntgenstrukturanalyse bei $-80 \pm 3^\circ\text{C}$

Untersucht wurde ein leicht gelblicher Quader von **1a**, ca. $0.2 \times 0.35 \times 0.45 \text{ mm}^3$, der nach Filmaufnahmen (Präzessions-Methode, Mo-K α -Strahlung) die Laue-Symmetrie *mmm* aufwies

Chem. Ber. **116**, 404–408 (1983)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983

0009–2940/83/0101–0404 \$ 02.50/0

Tab. 1. Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **1a***Kristalldaten bei $-80 \pm 3^\circ\text{C}$*

Raumgruppe:	$Pnma$, $Z = 4$
Gitterkonstanten:	$a = 1141.9(7)$, $b = 1061.1(4)$, $c = 1075.6(4)$ pm
Dichte:	$d_c = 1.391 \text{ g cm}^{-3}$

Intensitätsmessung

Gerät:	4-Kreis-Diffraktometer CAD 4 (Enraf-Nonius)
Strahlung:	Mo- K_α , graphit-monochromatisiert
Meßbereich:	$2^\circ < \Theta < 27^\circ$, h : 0–14, k : 0–12, l : 0–13
Scan-Modus:	$\omega/2\Theta$ -Scan über $(1.0 + 0.35 \text{ tg } \Theta)^\circ$ und jeweils 25% vor und nach dem Reflex zur Untergrundmessung
Meßzeit:	variabel, max. 60 s/Reflex
Meßtemperatur:	$-80 \pm 3^\circ\text{C}$
Reflexzahl:	Gesamt: 1421 unabhängige, davon 1131 mit $F_o > 3\sigma$ zur Verfeinerung verwandt. Zusätzlich wurden die Reflexe 020 und 14 / 0 wegen Intensitätsschädigung eliminiert

Auswertung

Rechenanlage:	TR 440, Rechenzentrum der Universität Marburg
Programme:	System STRUX ⁵⁾ mit CADLP ⁶⁾ , MULTAN 80 ²⁾ , SHELX 76 ³⁾ und ORTEP ⁷⁾

Tab. 2. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren^{a)} für **1a**.
In Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale

Atom	x/a	y/b	z/c	U11/U	U22	U33	U23	U13	U12
N	0.0226 (2)	0.25	0.6092 (2)	0.0240 (9)	0.0300 (11)	0.0210 (9)	0	-0.0019 (8)	0
C1	-0.1156 (2)	0.1376 (2)	0.4552 (2)	0.0299 (8)	0.0316 (10)	0.0252 (8)	-0.0016 (7)	-0.0011 (6)	-0.0060 (8)
C2	-0.0893 (1)	0.1767 (2)	0.5911 (2)	0.0233 (9)	0.0323 (9)	0.0235 (7)	0.0028 (7)	-0.0007 (7)	-0.0034 (7)
C7	-0.0108 (2)	0.1735 (2)	0.3706 (2)	0.0316 (9)	0.0357 (10)	0.0247 (8)	-0.0036 (7)	0.0028 (7)	0.0021 (8)
C8	-0.1989 (2)	0.25	0.4231 (2)	0.0286 (12)	0.0434 (15)	0.0179 (11)	0	0.0006 (10)	0
C9	-0.3084 (2)	0.25	0.3827 (3)	0.0317 (14)	0.0683 (22)	0.0352 (15)	0	-0.0058 (11)	0
S	0.0883 (1)	0.25	0.7469 (1)	0.0224 (2)	0.0306 (3)	0.0225 (2)	0	-0.0015 (3)	0
O	0.1508 (1)	0.1275 (1)	0.7543 (1)	0.0313 (6)	0.0391 (6)	0.0328 (6)	0.0002 (7)	-0.0027 (6)	0.0098 (5)
C1'	-0.0200 (2)	0.25	0.8655 (2)	0.0235 (11)	0.0302 (13)	0.0211 (10)	0	-0.0019 (9)	0
C2'	-0.0604 (2)	0.3688 (2)	0.9129 (2)	0.0340 (9)	0.0347 (9)	0.0285 (8)	-0.0011 (8)	-0.0029 (7)	0.0017 (8)
C3'	-0.1407 (2)	0.3682 (2)	1.0098 (2)	0.0354 (10)	0.0534 (13)	0.0330 (10)	-0.0102 (10)	-0.0026 (8)	0.0091 (10)
C4'	-0.1799 (2)	0.25	1.0584 (3)	0.0260 (13)	0.0798 (25)	0.0243 (13)	0	0.0010 (11)	0
1-H	-0.1448 (17)	0.0473 (23)	0.4450 (18)	0.0403 (57)					
2-H	-0.1205 (15)	0.1287 (18)	0.6585 (18)	0.0266 (46)					
7x-H	-0.0243 (15)	0.1405 (18)	0.2888 (18)	0.0302 (34)					
7n-H	0.0614 (17)	0.1381 (19)	0.4004 (17)	0.0302 (34)					
9-H	-0.3461 (19)	0.3301 (23)	0.3665 (22)	0.0532 (65)					
2'-H	-0.0348 (19)	0.4440 (24)	0.8809 (19)	0.0458 (39)					
3'-H	-0.1662 (19)	0.4495 (24)	1.0416 (20)	0.0458 (39)					
4'-H	-0.2325 (27)	0.25	1.1292 (29)	0.0458 (39)					

^{a)} Definiert anisotrop nach $\exp\{-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)\}$, isotrop nach $\exp\{-2\pi^2Ud^{*2}\}$, und in Einheiten von 10^{-20} m^2 angegeben.

und aufgrund der Auslöschungen für $0kl:k+l \neq 2n$ und $hk0:h \neq 2n$ die Raumgruppe $Pnma$ oder $Pn2_1a$ besitzen sollte. Die zentrosymmetrische, $Pnma$, die mit $Z = 4$ Molekülen pro Elementarzelle eine Spiegelebene für das Molekül **1a** bedingt, erwies sich im Verlauf der Strukturbestimmung als richtig.

Die wichtigsten Kristalldaten und Meßbedingungen sind in Tab. 1 aufgeführt. Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden²⁾. Eine Verfeinerung³⁾ unter Verwendung isotroper Temperaturfaktoren und ohne H-Atome führte auf $R = \sum \Delta / \sum |F_o| = 0.098$ ($\Delta = ||F_o| - |F_c||$). Nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren ließen sich alle H-Atome in einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisieren und verfeinern. Mit einer Wichtung der F_o -Werte nach $w = 2.156/\sigma^2$ ergaben sich abschließend $R_w = \sum \sqrt{w} \Delta / \sum \sqrt{w} |F_o| = 0.033$ und $R_g = [\sum w \Delta^2 / w |F_o|^2]^{1/2} = 0.034$. Die erhaltenen Atomparameter sind in Tab. 2 zusammengestellt⁴⁾.

Tab. 3. Bindungsabstände und Bindungswinkel in 8-Methylen-3-(phenylsulfonyl)-3-aza-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (**1a**)^{a)}. Weitere Werte ergeben sich aus der Spiegelsymmetrie

Bindungsabstände [pm]		Bindungswinkel [°]	
C-1 - C-2	154.5(2)	C-2 - C-1 - C-7	110.2(1)
C-2 - N	149.2(2)	C-2 - C-1 - C-8	98.2(1)
		C-7 - C-1 - C-8	99.9(2)
C-2 - C-4	148.9(3)	N - C-2 - C-1	114.7(1)
C-5 - C-6	154.7(2)	N - C-2 - C-4	60.1(1)
		C-1 - C-2 - C-4	104.9(1)
C-6 - C-7	155.5(4)	C-2 - N - C-4	59.9(2)
		C-2 - N - S	120.2(1)
C-1 - C-8	152.6(2)	C-1 - C-7 - C-6	103.6(1)
C-8 - C-9	132.4(4)	C-1 - C-8 - C-5	96.9(1)
N - S	166.0(2)	C-1 - C-8 - C-9	131.5(1)
S - O	143.7(1)	N - S - C-1'	109.0(1)
S - C-1'	177.7(2)	O - S - O	140.6(1)
C-1' - C-2'	139.0(2)	C-2' - C-1' - C-6'	120.7(2)
C-2' - C-3'	138.8(3)	C-1' - C-2' - C-3'	119.4(2)
		C-2' - C-3' - C-4'	120.1(2)
C-3' - C-4'	138.4(3)	C-3' - C-4' - C-5'	120.4(2)

a) Zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 1.

Tab. 4. Interplanarwinkel zwischen verschiedenen Ebenen^{a)} in **1a**

Ebene A	C-1,	C-5,	C-8		A, B = α^b	= 121.5
B	C-2,	C-4,	C-1,	C-5	A, C = β	= 122.8
C	C-6,	C-7,	C-1,	C-5	A, F = γ	= 180.7
D	2-H,	4-H,	C-2,	C-4	B, D = δ	= 142.8
E	6x-H,	7x-H,	C-6,	C-7	C, E = ϵ	= 117.3
F	C-8,	C-9,	H-9			

a) Zur Bezeichnung der Atome s. Abb. 1. — b) Zur Definition der Winkel vgl. 2.

Diskussion

Bei den in Tab. 3 aufgeführten Bindungslängen zeigen sich keine ungewöhnlichen Werte, wenn man die erhaltenen Daten mit denen von **3**⁸⁾ und **4**⁹⁾ vergleicht. Die Werte für die C-1 - C-2-Bindung liegen mit 154 pm zwischen den Mittelwerten entsprechender Bindungen bei **3** (150 pm) und

4 (161 pm). In Tab. 4 sind die Interplanarwinkel zwischen verschiedenen Ebenen des Moleküls aufgeführt. Man erkennt, daß sich die Winkel α und β (vgl. 2) nicht nennenswert unterscheiden. Die Brücke weicht also nach keiner Seite hin aus. Ebensovienig unterscheidet sich der Winkel γ mit 180.7° nennenswert von 180° . Die Doppelbindung ist also nicht abgewinkelt. Dennoch ist sie auf der *syn*-Seite leichter zugänglich als von der *anti*-Seite, weil der Öffnungswinkel der H-Atome an C-2 und C-4 mit $\delta = 142.8^\circ$ größer als der an C-6 und C-7 mit $\epsilon = 117.3^\circ$ ist.

Es interessierte weiterhin, ob diese Situation in gleicher Weise für die Verbindungen **1b** und **c** gilt. Da diese nicht kristallin gewonnen werden konnten, führten wir MNDO-Rechnungen unter teilweiser Optimierung der Geometrie¹⁰⁾ aus. Dabei ergaben sich für **1b** mit $\alpha = 120.9^\circ$ und $\delta = 143.3^\circ$ Werte, die denen aus der Röntgenstrukturanalyse von **1a** sehr ähnlich sind. Für **1c** ergaben die Rechnungen $\alpha = 120.7^\circ$ und $\delta = 132.8^\circ$. Man kann also davon ausgehen, daß auch bei **1b** und **c** $\alpha = \beta$ ist und daß $\delta > \epsilon$ ist, so daß bei allen Verbindungen **1** aus sterischen Gründen der *syn*-Angriff auf die Doppelbindung bevorzugt sein müßte.

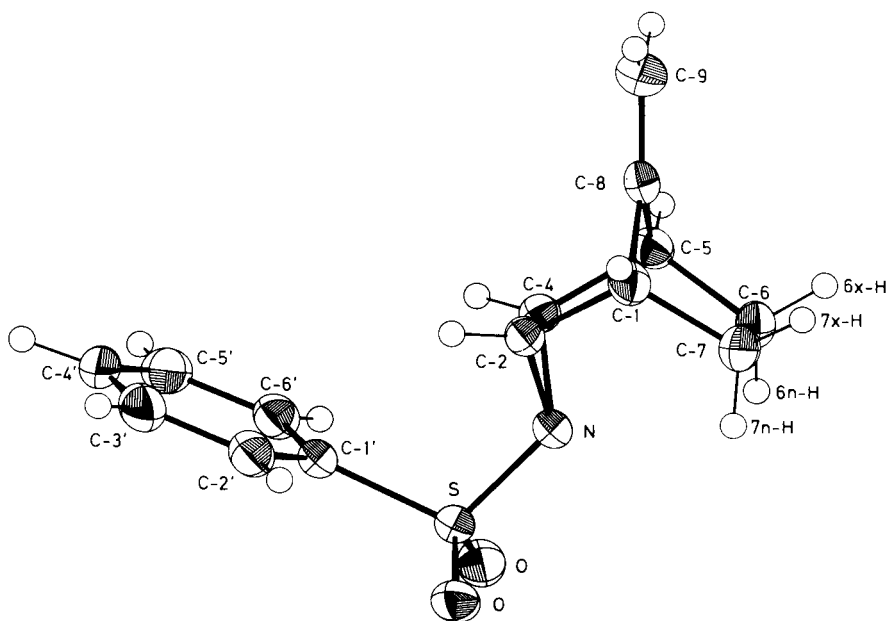


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung⁷⁾ von 8-Methylen-3-(phenylsulfonyl)-3-aza-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]-octan (**1a**). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die gewährte Unterstützung. R. W. H. dankt der *University of California*, Berkeley, und Prof. A. Streitwieser für die Finanzierung von Rechnerzeit.

¹⁾ IX. Mitteil.: R. W. Hoffmann, N. Hauel und B. Landmann, Chem. Ber. **116**, 389 (1983), vorstehend.

²⁾ P. Main, MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data, York 1980.

³⁾ G. M. Sheldrick, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.

- 4) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50203, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 5) R. Schmidt, M. Birkhahn und W. Massa, STRUX, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Marburg 1980.
- 6) U. Müller, R. Schmidt und W. Massa, CADLP, Programm zur LP-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg 1979.
- 7) C. K. Johnson, ORTEP, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structures Illustrations, ORNL, 1965.
- 8) E. P. Gopalakrishna, *Acta Crystallogr., Sect. B* **28**, 2754 (1972).
- 9) H. M. Zacharis und L. M. Trefonas, *J. Heterocycl. Chem.* **5**, 343 (1968).
- 10) Optimierte wurde die relative Lage der Atome C-1 bis C-8 und X sowie von 2- und 4-H, zur Bezeichnung vgl. 1.

[106/82]

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983 – Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Dr. Helmut Grünwald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54(2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt. Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach (Bergstraße).