

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/227729410>

Transanulare Wechselwirkung des Azo-Chromophors in isodrinanalogen Systemen¹⁾

ARTICLE *in* BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT · FEBRUARY 1981

Impact Factor: 2.94 · DOI: 10.1002/cber.19811140203

CITATIONS

24

READS

5

6 AUTHORS, INCLUDING:



Christian Burschka

University of Wuerzburg

210 PUBLICATIONS 2,557 CITATIONS

SEE PROFILE

Transanulare Wechselwirkung des Azo-Chromophors in isodrinanalogen Systemen¹⁾

Bernhard Albert^a, Wilfried Berning^a, Christian Burschka^b, Siegfried Hünig^a, Hans-Dieter Martin^{*a}, und Frank Prokschy^a

Institut für Organische Chemie^a und Institut für Anorganische Chemie^b der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 9. Mai 1980

Die ungewöhnliche transanulare Photoreaktivität der Azoverbindung **5** spiegelt sich auch im Photoelektronenspektrum wider. Die Untersuchung der Verbindungen **5**, **13** und **14** läßt eine effektive Wechselwirkung (through-bond und through-space) von $H_{ij} = -0.62$ eV zwischen π_{NN} und π_{CC} in **5** erkennen. Dieser experimentelle Wert steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit bekannten Parametern analoger isodrinartiger Systeme. An den Modellverbindungen **17** und **19** werden die angeregten Zustände mit Hilfe semiempirischer Rechnungen untersucht. Sowohl der $n \rightarrow \pi^*$ - als auch der kurzwellige $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang sind einer intramolekularen Photocycloaddition förderlich. Durch Röntgenbeugung wird der π_{NN}, π_{CC} -Transanularabstand zu 2.91 Å ermittelt.

Transanular Interactions of the Azo Chromophore in Isodrin-type Systems¹⁾

The unusual transanular photoreactivity of the azo-compound **5** is also reflected in its photoelectron spectrum. The investigation of compounds **5**, **13** and **14** reveals an effective interaction in **5** (through-bond and through-space) with $H_{ij} = -0.62$ eV between π_{NN} and π_{CC} . This experimental value fits in well with known parameters of analogous isodrin-type systems. The excited states are looked into by means of semiempirical calculations with model compounds **17** and **19**. Both the $n \rightarrow \pi^*$ and (at shorter wavelength) the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition are conducive to an intramolecular photocycloaddition. X-ray diffraction has been used to determine the π_{NN}, π_{CC} -transanular distance (2.91 Å).

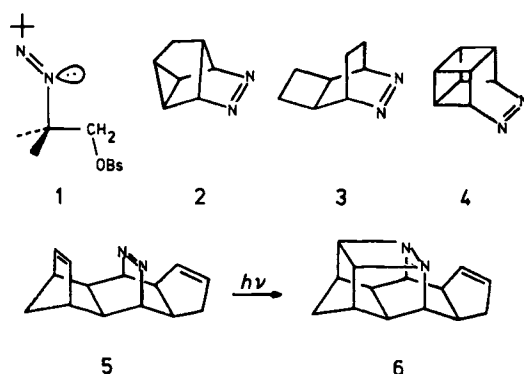
Spektroskopische Untersuchungen der Azo-Gruppe haben sich bislang hauptsächlich mit dem Studium von Wechselwirkungen im Chromophor selbst befaßt, wie n, n - oder n, σ -Interaktionen²⁾. Prinzipiell sollten aber sowohl das π_{NN} -Orbital als auch die n_+ - bzw. n_- -Kombinationen zur Nachbargruppenbeteiligung und transanularen Wechselwirkung befähigt sein. Diese Erwartungen wurden bei der Untersuchung der Azoverbindungen **13**), **24**), **35**) und **45**) bestätigt, in denen folgende homokonjugierte Wechselwirkungen zu erkennen sind: $n - \sigma^*$ (**1**); $n_+ - e_s$ (**2**, **3**, **4**); $\pi_{NN} - e_s$ (**2**, **3**); $n_- - \sigma$ (**4**).

Eine $\pi_{NN}-\pi_{CC}$ -Homokonjugation mit ungewöhnlichen Konsequenzen liegt in der pentacyclischen Azoverbindung **5** vor, die lichtinduziert zu der Käfigverbindung **6** cyclisiert⁶⁾. Da gewöhnlich die Photoeliminierung von N_2 dominiert, und die Einbeziehung des Azochromophors in das Photoprodukt eher die Ausnahme ist⁷⁾, muß die hohe Effizienz der Photoreaktion **5** \rightarrow **6** auf eine intensive Wechselwirkung zwischen Azogruppe und CC-Doppelbindung bereits im vertikalen angeregten Zustand (mit der Grundzustandsgeometrie) zurückgeführt werden. Die in den Isodrinabkömmlingen **7** und **8**^{8,9)} beobachteten, beträchtlichen, quantitativ erfaßbaren transanularen Wechselwirkungen legten ähnliche Messungen für **5** nahe. Wir berichten hier über photoelektronenspektroskopische und strukturanalytische Untersuchungen.

Chem. Ber. 114 (1981)

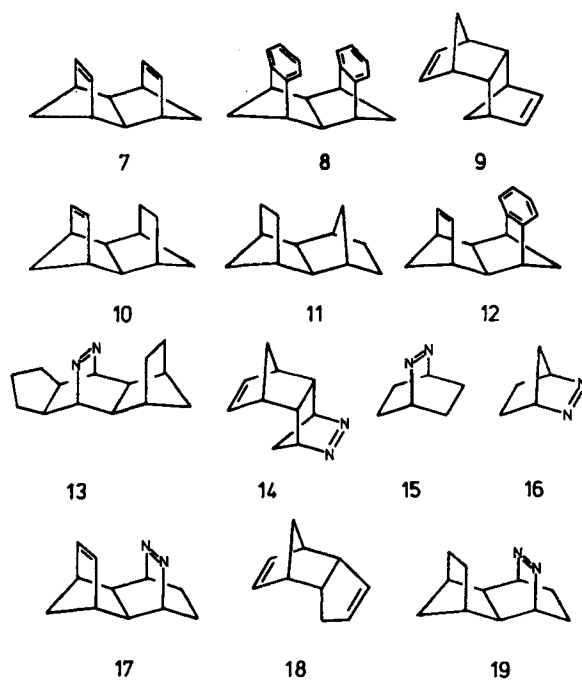
© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1981

0009 – 2940/81/0202 – 0423 \$ 02.50/0



He(I)-Photoelektronenspektren

In Tab. 1 sind die vertikalen Ionisierungsenergien von 5, 13, 14, 15 und 16 angegeben.



Azoverbindung 13: Das in 13 enthaltene Strukturelement 15 ist bereits untersucht worden^{2d,5}. Bei $IE_{1,v} = 8.32$ eV wird das n_- -Orbital und bei 10.70 eV das π_{NN} -Orbital zugeordnet. Das n_+ -Niveau kann bei etwa 11.20–11.40 eV nur vermutet werden. Im Gegensatz zu 15 ist den Banden von 13 jedoch keinerlei Schwingungsfineinstruktur zu entnehmen. Die 7.95 eV-Ionisation von 13 ist zweifellos dem n_- -Niveau zuzuordnen.

Tab. 1. Vertikale Ionisierungsenergien $IE_{i,v}$ von 5, 13, 14, 15 und 16 in eV (± 0.03 eV, geschätzter Fehler)

	$IE_{1,v}$	$IE_{2,v}$	$IE_{3,v}$	$IE_{4,v}$	$IE_{5,v}$	$IE_{6,v}$	Lit.
5	7.90	8.65	9.10	10.15	10.60	10.95	
13	7.95	9.90		11.0			
14	8.80	9.25	10.70	11.40	11.70		
15	8.32	10.70	11.20	11.45	12.70		2d, 5)
16	8.80	9.20	10.40				2d, 5)

Die höheren Ionisationsereignisse können experimentell nicht mehr hinreichend genau bestimmt werden, vermutlich treten sie bei $IE_{2,v} \approx 9.9$, $IE_{3,v} \approx 10.1$ und $IE_{4,v} \approx 10.4$ eV ein. Mit Hilfe folgender empirisch abgeleiteter Regeln können jedoch einige Aussagen über die Lage der stabileren Orbitale gemacht werden.

(1) Die Separierung von n_- - und π_{NN} -Niveau in einer größeren Zahl von *cis*-Azoverbindungen ist bemerkenswert konstant und beträgt etwa 2.5 eV^{2d)}.

(2) Das π_{NN} -Orbital wird gewöhnlich um 1.6–2.6 eV stabiler gefunden als das π_{CC} -Orbital im entsprechenden Alken. Im Fall des Bicyclo[2.2.2]-Gerüsts werden 1.7 eV, bei Bicyclo[2.2.1]heptenen 2.5 eV beobachtet^{2d, 5)}.

(3) Die Aufspaltung zwischen der symmetrischen (n_+) und antisymmetrischen (n_-) lone-pair-Kombination ist beträchtlichen strukturabhängigen Schwankungen unterworfen und zeigt eine parabolische Abhängigkeit vom $N=N-C$ -Winkel¹⁰⁾. Für 15 wird $\Delta n \approx 2.9-3.2$ eV, für 16 $\Delta n = 2.95$ eV gefunden^{2d)}.

(4) Die auf den Einbau einer Azogruppe zurückgehende induktive Stabilisierung von σ -Systemen hängt von der Größe des Systems ab. Sie beträgt bei kleineren, gesättigten, bicyclischen Kohlenwasserstoffen (Ersatz von CH_2-CH_2 durch $N=N$) 1.5–2.5 eV⁵⁾ und bei bicyclischen Olefinen (Ersatz von $CH=CH$ durch $N=N$) 1.0–1.6 eV. Wie weiter unten gezeigt wird, kann dieser Wert bei größeren Polycyclen auf 0.5–1 eV absinken.

Somit kann das π -Orbital von 13 nach (1) bei $-7.95 - 2.5 = -10.45$ eV bzw. nach (2) bei $-8.60 - 1.7 = -10.30$ eV (hier wird das $IP_{1,v} = 8.60$ eV von 10⁸⁾ als Referenz benutzt) vorausgesagt werden. Die gute Übereinstimmung der nach beiden Regeln erhaltenen Werte stützt diese Annahme. Das n_+ -Niveau wird gemäß (3) bei etwa $-7.95 - 3.0 = -10.95$ eV zu erwarten sein, so daß die verbleibende Ionisation bei 9.90 eV einem Orbital mit dominierendem σ -Charakter zuzuordnen ist. Dies erscheint vernünftig, wenn man das σ -Ionisationspotential von 10 zugrunde legt (9.7 eV⁸⁾) und die aus 14 abgeleitete induktive σ -Stabilisierung von etwa 0.5 eV anwendet. Die Zuordnung für 13 ist also: -7.95 (n_-), -9.90 bis -11.00 eV ($\sigma > \pi_{NN} > n_+$).

Azoverbindung 14: 14 kann in bezug auf zu erwartende induktive Effekte der Azogruppe als brauchbare Referenz für 5 und 13 angesehen werden, zumal der entsprechende Kohlenwasserstoff 9 ebenfalls bekannt und untersucht worden ist⁹⁾. Das n_- -Niveau in 16 ionisiert bei 8.96 eV^{2d)}, so daß $IE_{1,v}$ (14) = 8.80 eV ebenfalls dem n_- -Orbital entstammen wird. Somit bleibt für das π_{CC} -Niveau die Ionisation bei 9.25 eV, in guter Übereinstimmung mit einer induktiv stabilisierten Norbornen- π -Ionisation. Für das π_{NN} -Niveau können folgende Vorhersagen gemacht werden: Regel (1): $-8.8 - 2.5 = -11.3$ eV, Regel (2): $-9.0 - 2.5 = -11.5$ eV. Nach (3) sollte die symmetrische n_+ -

Kombination bei $-8.8 - 2.9 = -11.7$ eV erscheinen. Da die Anwesenheit hochliegender σ -Niveaus in **7** (-10.0 eV), **9** (-10.1 eV), **10** (-9.7 eV) und **11** (-9.5 eV) experimentell belegt ist, und der stabilisierende Einfluß der Azogruppe gemäß (4) (Ersatz von $\text{CH}=\text{CH}$ durch $\text{N}=\text{N}$) bei C_7 - C_9 -Olefinen etwa $1-1.5$ eV beträgt, ist beim Übergang **9** (C_{12}) \rightarrow **14** mit einer induktiven Stabilisierung von $0.5-1$ eV, also von -10.1 eV auf -10.6 bis -11.1 eV zu rechnen. $IE_{3,v}$ (**14**) wird deshalb einem σ -Niveau zugeordnet. Folgende Sequenz resultiert aus dieser Diskussion für **14**: -8.80 (n_-), -9.25 (π_{CC}), -10.70 (σ), -11.40 bis -11.70 eV ($\pi_{NN} > n_+$).

Azoverbindung 5: In **5** lassen sich die ersten sechs Ionisierungsenergien problemlos bestimmen und zum Teil ohne Schwierigkeiten zuordnen. Das n_- -Niveau wird bei der gleichen Energie beobachtet wie in **13** und zeigt an, daß aus Gründen unterschiedlicher lokaler Symmetrie bzw. zu geringer Überlappung eine Wechselwirkung mit den beiden π_{CC} -Orbitalen nicht erfolgt. Diese beiden π -Bindungen geben Anlaß zu den beiden Ionisierungsvorgängen bei 8.65 und 9.10 eV. Eine Zuordnung zu π_{CC}^{Cyc} (Cyclopenten) und π_{CC}^{Nor} (Norbornen) ist mit Hilfe der Verbindungen **7**, **10** und **18** möglich. Die π -Ionisierungsenergie des Cyclopentens (9.10 eV) verändert ihre Position durch Anellierung nur unwesentlich, wie $IE_{2,v} = 9.20$ von **18** belegt. Die ungestörte π -Bindung des Norbornens (8.95 eV) kann sowohl durch Transanularspannung (**10**, 8.60 eV) als auch durch Homokonjugation beträchtlich destabilisiert werden (**7**, 8.08 eV). Es folgt daher, daß $IE_{2,v}$ (**5**) = 8.65 eV dem durch Azo- π, π -Wechselwirkung destabilisierten π_{CC}^{Nor} -Orbital (korrekter: $\pi_{CC}^{\text{Nor}} - \lambda \cdot \pi_{NN}$) zuzuordnen ist. Das ungestörte π_{NN} -Orbital kann nach (1) bei -10.4 eV oder gemäß (2) bei -10.3 eV (Referenz **10**) erwartet werden. Da die transanulare Homokonjugation stabilisierend wirken wird, kann die Ionisation bei 10.60 eV mit dem π_{NN} -Niveau ($\pi_{NN} + \lambda \cdot \pi_{CC}^{\text{Nor}}$) in Verbindung gebracht werden. Die Bande bei 10.95 eV läßt sich mittels (3) als n_+ -Niveau erkennen. Die Ionisation bei 10.15 eV wird als σ -Niveau interpretiert, das durch den induktiven Effekt der beiden CC-Doppelbindungen von -9.90 eV in **13** um 0.25 eV stabilisiert wird. Diese Stabilisierung liegt in der für ein C_{14} -System zu erwartenden Größenordnung, wenn man mit dem C_{12} -Paar **11** \rightarrow **9** vergleicht (Stabilisierung 0.5 eV). Die Orbitalsequenz in **5** ist demnach: -7.90 (n_-), -8.65 ($\pi_{CC}^{\text{Nor}} - \lambda \pi_{NN}$), -9.10 (π_{CC}^{Cyc}), -10.15 (σ), -10.60 ($\pi_{NN} + \lambda \pi_{CC}^{\text{Nor}}$), -10.95 eV (n_+).

Homokonjugation in 5

Die oben getroffenen Zuordnungen erlauben nun eine semiquantitative Abschätzung der Wechselwirkung in **5** und einen Vergleich mit den strukturverwandten Kohlenwasserstoffen **7**, **8** und **12**. Aus den ungestörten Niveaus π_{NN} (-10.4 eV in **13**) und π_{CC}^{Nor} (-8.9 eV, Basis- π -Energie in **10** ohne Transanularspannung³⁾, vgl. Norbornen -8.97 eV) ergibt sich mit den Werten aus **5** (-8.65 , -10.60 eV) ein Wechselwirkungsterm $H_{ij} = \beta = \langle \pi_{NN} | \mathcal{H} | \pi_{CC}^{\text{Nor}} \rangle = -0.62$ eV. Dieser Wert ist ein effektiver Parameter und beinhaltet keine Trennung von möglichen through-bond-Anteilen. Zwei mögliche Interpretationen bieten sich für die Aufspaltung der ersten beiden Ionisierungsenergien (8.08 , 9.34 eV) von **7** an⁹⁾: a) Die Aufspaltung $-8.08 - (-9.34) = 1.26$ eV wird durch einen empirischen, effektiven Parameter $H_{ij} = -0.63$ eV verursacht, der sowohl through-bond- als auch through-space-Effekte enthält. Dieses H_{ij} ist identisch mit dem $B_{ab} = B_{ab}^0 + (\tau_+ - \tau_-)/2$ aus Lit.¹³⁾ (zur Bedeutung der einzelnen Größen siehe dort);

b) eine Aufspaltung mit -8.9 eV als Basis- π -Energie (Norbornen) ergibt einen empirischen Wechselwirkungsparameter $H_{ij} = -0.45$ eV, dem die spezifische Isodrin-through-bond-Komponente⁹⁾ fehlt und welche diesem zusätzlich mit 0.37 eV für die π -Kombination überlagert werden muß. Dieses Vorgehen wurde in Lit.⁸⁾ gewählt. Wie es auch die Überlappungsintegrale erwarten lassen, entspricht dieses $H_{ij} = -0.45$ eV recht gut dem vergleichbaren Wert des Norbornadiens (-0.42 eV). Es ist sicher vernünftig, den oben abgeleiteten effektiven Wert $H_{ij}(5) = \beta(5) = -0.62$ eV mit dem effektiven Parameter von Fall a) zu vergleichen; die Übereinstimmung ist erstaunlich gut. Für 12 wurde ein effektives $\beta = \sqrt{2} H_{ij} = -0.64$ eV gefunden, wieder ausgezeichnet in Einklang mit $\beta = H_{ij}$ von 5¹¹⁾. Schließlich ergab die PE-Analyse von 8 einen durchschnittlichen Wechselwirkungsterm (wegen der drei verschiedenen Resonanzintegrale in 8) $H_{ij} = \beta^{AV} = -0.5$ eV oder aufgeschlüsselt $\beta' = (3/2) H_{ij} = -0.75$ eV, $\beta'' = H_{ij} = -0.5$ eV und $\beta''' = (1/2) H_{ij} = -0.25$ eV (Bezeichnungen wie in Lit.¹¹⁾). In Tab. 2 sind diese Parameter zusammengefaßt.

Tab. 2. ZDO-Wechselwirkungsparameter der isodrinartigen Moleküle 5, 7, 8 und 12 in eV. Die Werte stellen effektive Größen dar (siehe B_{ab} in Lit.¹³⁾); eine Separation verschiedener Effekte wurde in der Regel nicht durchgeführt, das negative Vorzeichen soll dominierende through-space-Kopplung dokumentieren. Lediglich in 7 wurde der Versuch einer Trennung von Isodrin-through-bond- und Rest-Anteilen unternommen (siehe dazu Text). $H_{ij} = \langle \pi_i | \mathcal{H} | \pi_j \rangle$, $\beta_{ij} = \langle 2p_i | \mathcal{H} | 2p_j \rangle$

	H_{ij} (eff.)	β_{ij} (eff.)	β_{ij} (separ.)	Lit.
5	-0.62	-0.62		
7	-0.63	-0.63	-0.45	8,9)
8	-0.50	-0.50 (β^{AV}) -0.75 (β')		11)
12	-0.45	-0.64		11)

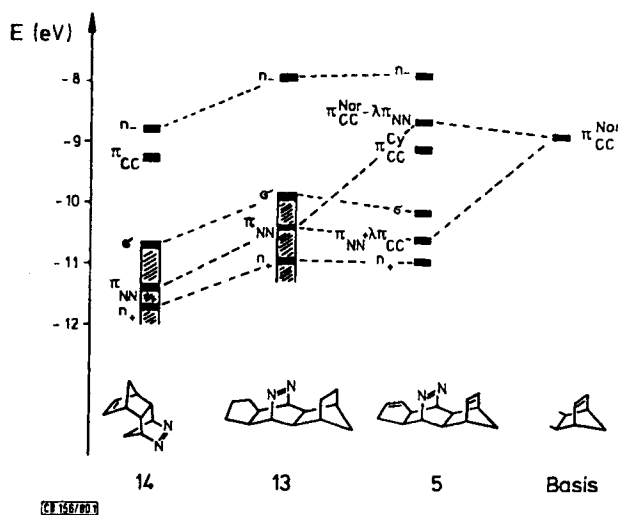


Abb. 1. Orbitalkorrelationsdiagramm der Verbindungen 5, 13 und 14. Die Niveaus entsprechen experimentellen Energien in eV

Semiempirische Rechnungen und Elektronenspektren

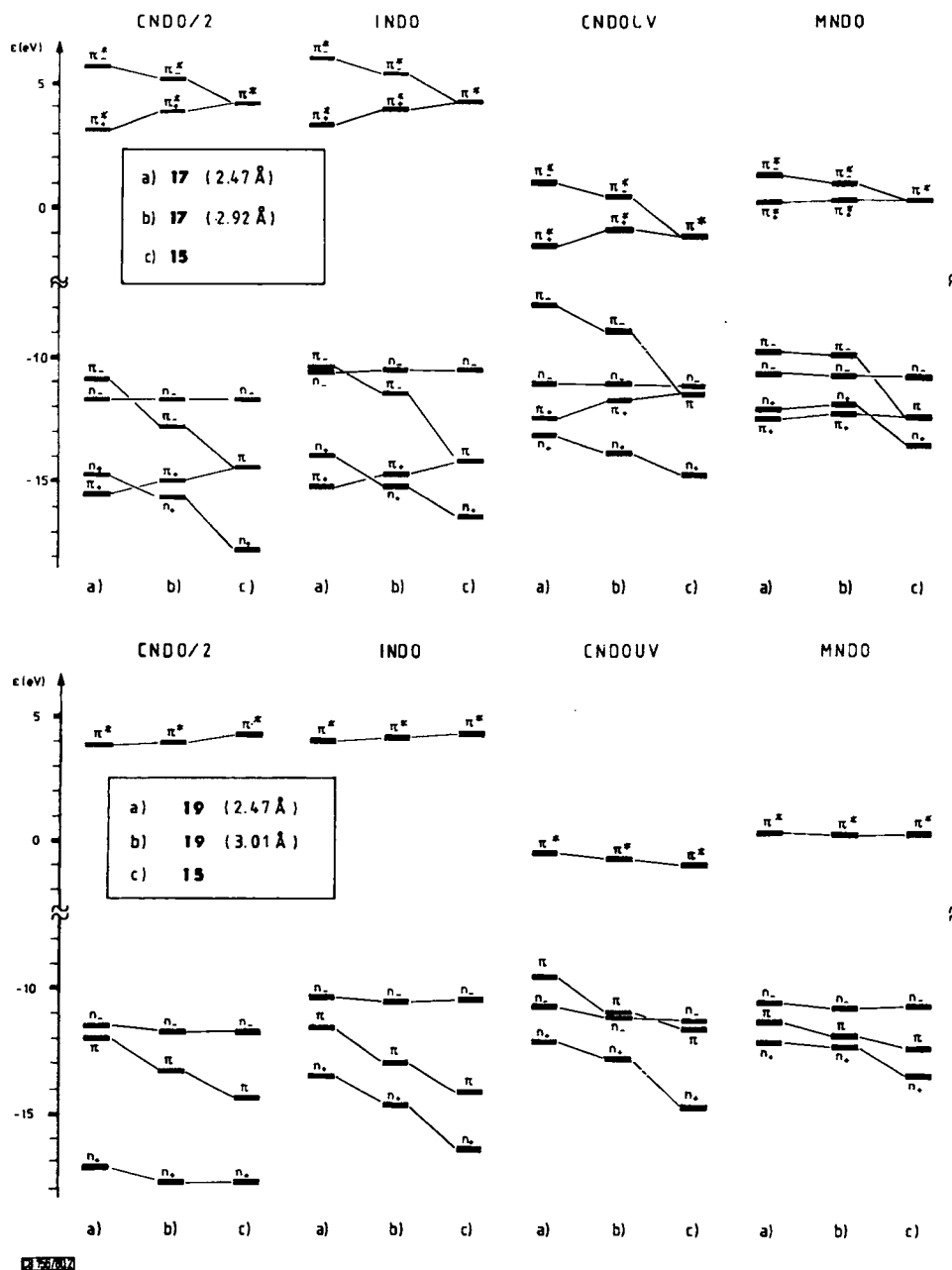
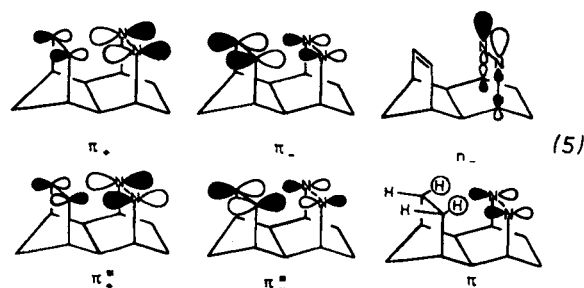


Abb. 2. Mit vier verschiedenen semiempirischen Methoden berechnete Orbitalsequenzen von 15, 17 und 19

Weiteren Einblick in die Elektronenstruktur einschließlich der virtuellen Orbitale sollten semiempirische Rechnungen ergeben. Abb. 2 enthält die Resultate von CNDO-, INDO- und MNDO-Rechnungen an den bislang unbekannten Modellen 17 und 19, welche die entscheidenden Strukturelemente von 5 und 13 enthalten.

Die experimentell abgeleitete Sequenz ($n_- > \pi_- > \pi_+$) wird am besten durch CNDO/2- und INDO-Rechnungen (beobachteter Transanularabstand 2.92 Å, Abb. 2, Spalte b)) reproduziert. Das MNDO-Modell¹⁴⁾ gibt zwar die Homokonjugation korrekt wieder, stabilisiert n_- -Kombinationen jedoch zu stark. Dieses Verhalten wurde schon von den Autoren des Modells beschrieben, und in dieser Hinsicht unterscheidet sich MNDO unwesentlich von CNDO und INDO (siehe Abb. 2). Die Homokonjugation nimmt erwartungsgemäß bei transanularer Abstandsverringering zu. Eine nicht realistische Distanz von 2.47 Å führt in allen Modellen zum π_- -HOMO. Allen Methoden gemäß erweist sich die π_+^* -Kombination unabhängig vom Abstand als das LUMO von 17. Dies ist für die Photoreaktivität bedeutsam. Die Modellrechnungen an 19 sollten u. a. auch den Einfluß transanularer C-H-Kompressionen auf π - und n_- -Energien prüfen. Offensichtlich sprechen, wie Abb. 2 zeigt, π_+^* - und n_- -Orbitale im Bereich von 3.0 bis 2.5 Å praktisch nicht auf die benachbarte Ethanobrücke an. Das π -Niveau hingegen wird beträchtlich destabilisiert. Dieser Transanulareinfluß auf die π -Ionisierungsenergie ist experimentell noch zu wenig untersucht, um die Aussage der Rechenmodelle bestätigen oder widerlegen zu können. Es scheint jedoch, wie die Untersuchungen an 10⁸⁾ gezeigt haben, daß diese Voraussagen realistisch sind. In (5) sind einige MO's mit ihren wichtigsten Atomkomponenten abgebildet.



In Analogie zu 7 sollte die $\pi_- \rightarrow \pi_+^*$ -Anregung zu einer sehr effizienten intramolekularen Photocycloaddition Anlaß geben, andererseits ist der langwelligste Singulettübergang in cyclischen Azoverbindungen vom $n_- \rightarrow \pi_+^*$ -Typ¹²⁾, und dies trifft sicherlich auch für die 396-nm-Bande ($\epsilon = 126$) von 5 zu. Die Franck-Condon-Struktur der $n\pi^*$ -Bande von 5 gleicht der von 13 und 15, d. h. das Elektron wird aus einem überwiegend nichtbindenden Orbital ohne signifikante Strukturveränderung angeregt.

CNDO-UV-Rechnungen¹⁵⁾ mit begrenzter CI-Basis ergeben folgende Anregungsenergien: 15: 385 nm ($\log \epsilon 1.70$) [90% $n_- \pi_+^*$, 10% $n_- / \sigma \pi_+^*$], exp. 377 ($\log \epsilon 2.75$); 19 (3.01 Å): 341 nm ($\log \epsilon 1.85$) [62% $(n_-)_1 \pi_+^*$, 21% $(n_-)_2 \pi_+^*$, 15% $(n_-)_3 \pi_+^*$], 171 nm ($\log \epsilon 4.02$) [99% $\pi \pi_+^*$]; 19 (2.47 Å): 309 nm ($\log \epsilon 1.93$) [48% $(n_-)_1 \pi_+^*$, 38% $(n_-)_2 \pi_+^*$]; 17 (2.92 Å): 341 nm ($\log \epsilon 2.11$) [72% $(n_-)_1 \pi_+^*$], 257 nm ($\log \epsilon 0.76$) [99% $\pi_- \pi_+^*$]; 17 (2.47 Å): 424 nm ($\log \epsilon 0.86$) [99% $\pi_- \pi_+^*$], 353 ($\log \epsilon 2.03$) [78% $(n_-)_1 \pi_+^*$]. Die Ergebnisse dieser Rechnungen für 17 und 19 stehen in vergleichsweise befriedigender Über-

einstimmung mit dem Experiment, für 15 ist sie ausgezeichnet. Was die Photocycloaddition $5 \rightarrow 6$ betrifft, so zeigen die Befunde an 17, daß die Anregung eines Elektrons aus dem nichtbindenden n -Orbital in das transanular-bindende π^* -Orbital einen Ringschluß zu induzieren vermag. In hohem Maß wird die Cycloaddition durch die intensitätsarme $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung verursacht, die allerdings erst bei kleineren Abständen als dem experimentellen bathochrom in den Bereich des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs verschoben wird und dann sogar zur energieärmsten werden kann. Andererseits dürfte die Cycloaddition zusätzlich davon profitieren, daß die Quantenausbeute für die Stickstoffabspaltung bei Diazabicyclo[2.2.2]octanen (z. B. 15) außerordentlich gering ist¹²⁾.

Auch die Grundzustandsenergie der Modellverbindungen 17 und 19 ist in diesem Zusammenhang von Interesse. Da das MNDO-Verfahren die Bildungswärme etlicher Azoverbindungen mit mäßigem bis gutem Erfolg reproduziert¹⁴⁾, wurde der Energieinhalt mit dieser Methode in Abhängigkeit vom Transanularabstand untersucht (Abb. 3). Dabei wird ein erstaunliches Resultat erhalten. Das Minimum von 17 wird für den Abstand berechnet, der experimentell für 5 gefunden wurde! Die entsprechende Kurve von 19 erreicht ihren tiefsten Wert bei einer Distanz von 3.20 Å, die sich vorteilhaft mit den beobachteten 3.21 Å eines Derivates des hydrierten 10¹⁶⁾ vergleicht.

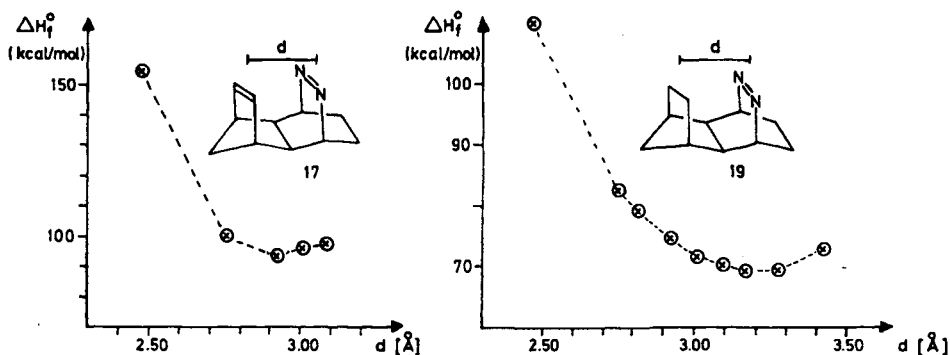


Abb. 3

Abb. 3. MNDO-Bildungswärmen von 17 und 19 in Abhängigkeit vom Transanularabstand

Aufklärung der Kristallstruktur mit Röntgenbeugung

Farblose Plättchen der Verbindung 5 konnten bei Kristallisation aus Ether erhalten werden. Das $0.4 \times 0.4 \times 0.1$ mm große Bruchstück eines Einkristalls wurde auf einem Syntex-P2₁-Diffraktometer vermessen (Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm). Eine least-squares-Rechnung mit 16 zentrierten Reflexen dieses Kristalls lieferte für die Abmessungen der triklinen Elementarzelle folgende Werte: $a = 990.2(3)$ pm, $b = 1103.1(4)$ pm, $c = 1202.7(4)$ pm, $\alpha = 64.73(2)^\circ$, $\beta = 72.75(2)^\circ$, $\gamma = 70.84(2)^\circ$, $V = 1.103(1)$ nm³. Da systematische Auslöschungen nicht auftraten, wurde das Vorliegen der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) angenommen. Die Zelle bietet Raum für 4 Moleküle ($\rho_{\text{ber}} = 1.28$ g/cm³, $\rho_{\text{exp}} = 1.19$ g/cm³) mit 2 Molekülen in der asymmetrischen Einheit ($Z = 4$). Im Bereich $5^\circ < 2\theta < 40^\circ$ wurden 2195 Reflexintensitäten vermessen (ω -scan, $\Delta\omega = 1^\circ$), von denen 2062 symmetrieunabhängig waren (1788 als beobachtet klassifiziert, $I > 1.96\sigma(I)$). Ein Ψ -scan mehrerer Reflexe diente als Basis

Tab. 3. Atomparameter und isotrope Temperaturkoeffizienten (in 10^4 pm^2) von 5

	x	y	z	B
C-1A	0.0001(5)	0.1004(4)	0.8577(4)	3.50(1)
C-2A	0.1365(5)	0.2473(4)	0.7891(4)	3.36(1)
C-3A	0.2958(5)	0.1576(5)	0.7797(5)	4.13(1)
C-4A	0.3089(5)	0.0554(6)	0.7287(5)	4.76(1)
C-5A	0.2970(6)	0.1259(5)	0.6825(5)	4.94(1)
C-6A	0.2740(5)	0.2763(5)	0.5781(5)	4.59(1)
C-7A	0.1206(5)	0.3291(5)	0.6497(4)	3.40(1)
C-8A	-0.0163(5)	0.3898(4)	0.6322(4)	3.42(1)
C-9A	-0.1461(5)	0.3745(5)	0.7122(4)	3.65(1)
C-10A	-0.2920(6)	0.3616(6)	0.7897(5)	5.13(1)
C-11A	-0.3572(7)	0.2981(6)	0.8222(5)	6.03(1)
C-12A	-0.2722(6)	0.2458(6)	0.9193(6)	5.71(1)
C-13A	-0.1309(5)	0.2955(5)	0.8519(4)	3.79(1)
N-14A	-0.0049(4)	0.0951(4)	0.7940(3)	3.09(1)
N-15A	-0.0160(4)	0.1597(4)	0.6966(3)	3.83(1)
C-16A	0.2686(6)	0.2639(6)	0.6656(5)	5.21(1)
C-1B	0.9864(5)	0.2573(5)	0.1364(4)	3.56(1)
C-2B	1.1243(5)	0.2145(4)	0.1310(4)	3.45(1)
C-3B	1.2736(5)	0.2516(5)	0.0586(5)	4.00(1)
C-4B	1.3082(5)	0.1399(6)	0.1095(5)	4.69(1)
C-5B	1.3344(6)	0.2620(5)	0.2237(5)	5.04(1)
C-6B	1.3167(5)	0.1202(5)	0.2516(5)	4.40(1)
C-7B	1.1335(5)	0.1265(5)	0.2662(4)	3.50(1)
C-8B	1.0352(5)	0.1002(4)	0.3549(4)	3.53(1)
C-9B	0.8898(5)	0.1710(5)	0.3403(4)	3.79(1)
C-10B	0.7583(6)	0.2278(6)	0.4306(5)	5.42(1)
C-11B	0.6627(7)	0.3325(6)	0.3588(6)	6.22(1)
C-12B	0.7899(7)	0.3580(7)	0.2522(6)	6.09(1)
C-13B	0.8593(5)	0.2572(5)	0.2129(4)	3.92(1)
N-14B	0.9966(4)	0.4093(4)	0.2039(3)	4.00(1)
N-15B	1.0220(4)	0.3397(4)	0.3120(3)	4.12(1)
C-16B	1.2741(6)	0.1121(6)	0.1221(5)	5.26(1)
H-1A	0.0143(46)	0.1140(43)	0.9520(40)	5.02(11)
H-2A	0.1253(40)	0.3167(38)	0.8330(35)	4.26(10)
H-3A	0.3274(45)	0.1143(43)	0.8644(39)	5.60(11)
H-4A	0.3102(40)	-0.0451(45)	0.7750(41)	6.41(11)
H-5A	0.2058(52)	0.0924(49)	0.5395(45)	7.75(13)
H-6A	0.2000(50)	0.3177(47)	0.4061(43)	7.00(13)
H-7A	0.1053(42)	0.4337(39)	0.3214(36)	4.75(10)
H-8A	-0.0251(40)	0.3497(38)	0.5300(35)	4.00(10)
H-9A	-0.1446(40)	0.4796(45)	0.6026(42)	6.52(12)
H-10A	-0.3041(49)	0.3051(46)	0.6332(42)	6.70(12)
H-11A	-0.4521(64)	0.2594(60)	0.8309(55)	12.20(17)
H-12A	-0.2491(45)	0.1476(43)	0.9590(39)	5.66(11)
H-122A	-0.3219(64)	0.2903(50)	0.9065(53)	10.04(17)
H-13A	-0.1161(43)	0.3620(41)	0.0002(37)	5.34(10)
H-161A	0.4757(56)	0.2211(53)	0.6390(49)	8.67(15)
H-162A	0.3472(40)	0.3531(46)	0.6033(42)	6.54(12)
H-1B	0.9658(44)	0.3979(41)	0.0460(39)	5.33(11)
H-2B	1.1039(42)	0.1522(40)	0.0931(36)	4.79(10)
H-3B	1.2015(46)	0.2917(43)	-0.0411(40)	5.64(11)
H-4B	1.2091(40)	0.4435(46)	0.0644(42)	6.62(12)
H-5B	1.3405(50)	0.2931(55)	0.2903(50)	9.61(16)
H-6B	1.3573(50)	0.0410(40)	0.3301(47)	7.19(13)
H-7B	1.1425(44)	0.0279(41)	0.2099(38)	5.36(10)
H-8B	1.0532(44)	0.1440(42)	0.4494(38)	5.34(11)
H-9B	0.9000(50)	0.0643(47)	0.3652(44)	7.23(13)
H-10B	0.7602(51)	0.2214(49)	0.5023(44)	7.16(13)
H-11B	0.5893(62)	0.3090(60)	0.4040(55)	11.90(17)
H-121B	0.7006(63)	0.4505(60)	0.1055(55)	11.63(17)
H-122B	0.6700(59)	0.3407(52)	0.1040(40)	8.60(14)
H-13B	0.0601(44)	0.1954(39)	0.1676(36)	4.65(10)
H-161B	1.4000(55)	0.1150(52)	0.0920(40)	8.27(14)
H-162B	1.3470(40)	0.0316(45)	0.1160(41)	6.29(12)

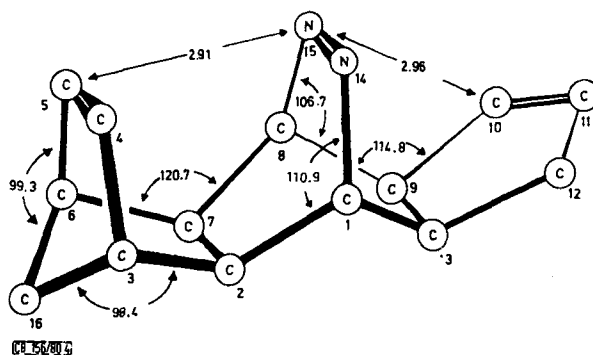


Abb. 4. Durch Röntgenbeugung ermittelte Struktur von 5. Transanularabstände in Å = 0.1 nm

für die Absorptionskorrektur. Die Aufklärung der Struktur gelang mit direkten Methoden (Programm Multan 78), ausgehend von 228 E-Werten, die über eine K-Kurve normiert waren. Nach Permutation von 6 Startphasen konnte der richtige Vorzeichensatz auf Grund des kleinsten Ψ_0 -Wertes erkannt werden. In der entsprechenden E-Fourier-Karte ließen sich alle Stickstoff- und Kohlenstoffatome lokalisieren. Nach Verfeinerung mit least-squares-Methoden ließ eine Differenz-Fourier-Synthese die Position der H-Atome erkennen, die daraufhin in die Strukturfaktorrechnungen eingegeben und mitverfeinert wurden. Für die Restelektronendichte ergaben sich die Werte $< 0.3 \cdot 10^6$ e/pm³. Nach Verfeinerung mit Einheitsgewichten ergab sich für sämtliche 2062 Reflexe ein R-Wert von 0.078 ($R_w = 0.063$).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung, Herrn Prof. Dr. R. Gleiter für die Aufnahme der PE-Spektren, Herrn H. J. Schiwiek für die Anfertigung eines Computer-Zeichenprogramms.

Experimenteller Teil

Die Photoelektronenspektren wurden mit einem PS-18-Spektrometer (Perkin-Elmer) aufgenommen. Die Verbindungen 5, 13 und 14 sind in der Literatur beschrieben^{6,17}.

- ¹) Kleine und mittlere Ringe, 38. Mitteil.; 37. Mitteil.: H.-D. Martin, M. Eckert-Maksić und B. Mayer, *Angew. Chem.* **92**, 833 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 807 (1980).
- ²) ^{2a}) E. Haselbach und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **53**, 684 (1970). – ^{2b}) M. B. Robin, H. Basch, N. A. Kuebler, K. B. Wiberg und G. B. Ellison, *J. Chem. Phys.* **51**, 45 (1969). – ^{2c}) E. Haselbach, E. Heilbronner, A. Mannschreck und W. Seitz, *Angew. Chem.* **82**, 879 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 902 (1970). – ^{2d}) R. J. Boyd, J. C. Bünzli, J. P. Snyder und M. L. Heyman, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6478 (1973).
- ³) E. L. Allred, J. E. Oberlander und P. F. Ranken, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4940 (1978); E. L. Allred, B. K. Stevenson und T. Chou, *ebenda* **101**, 1181 (1979).
- ⁴) H. Schmidt, A. Schweig, B. M. Trost, H. B. Neubold und P. H. Saudder, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 622 (1974).
- ⁵) R. J. Boyd, J. C. Bünzli und J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2398 (1976).
- ⁶) W. Berning und S. Hünig, *Angew. Chem.* **89**, 825 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 777 (1977).
- ⁷) ^{7a}) G. L. Closs, W. A. Böll, H. Heyn und V. Dev, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 173 (1968); W. J. Leigh und D. R. Arnold, *Can. J. Chem.* **57**, 1186 (1979). – ^{7b}) P. G. Gassman und W. J. Greenlee, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 980 (1973). – ^{7c}) H. Dürr und L. Schrader, *Chem. Ber.* **103**, 1334 (1970). – ^{7d}) A. A. Reid, J. T. Sharp und S. J. Murray, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 827.
- ⁸) H. Prinzbach, G. Sedelmeier und H.-D. Martin, *Angew. Chem.* **89**, 111 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 103 (1977).
- ⁹) H.-D. Martin und R. Schwesinger, *Chem. Ber.* **107**, 3143 (1974).
- ¹⁰) F. Brogli, W. Eberbach, E. Heilbronner, E. Haselbach, V. Hornung und D. M. Lemal, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1933 (1973).
- ¹¹) H. Prinzbach, G. Sedelmeier, C. Krüger, R. Goddard, H.-D. Martin und R. Gleiter, *Angew. Chem.* **90**, 297 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 271 (1978).
- ¹²) B. S. Solomon, T. F. Thomas und C. Steel, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2249 (1968); H. Meier und K. P. Zeller, *Angew. Chem.* **89**, 876 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 835 (1977); P. S. Engel und C. Steel, *Acc. Chem. Res.* **6**, 275 (1973).
- ¹³) E. Heilbronner, *Isr. J. Chem.* **10**, 143 (1972).
- ¹⁴) M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899, 4907 (1977); M. J. S. Dewar und G. P. Ford, *ebenda* **101**, 5558 (1979).
- ¹⁵) H. Baumann, Quantum Chemistry Program Exchange Nr. 333.
- ¹⁶) O. Ermer, *Angew. Chem.* **89**, 833 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 798 (1977); E. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5523 (1979).
- ¹⁷) Wir danken Prof. H. Prinzbach und Dr. G. Sedelmeier, Universität Freiburg i. Br., für die Überlassung einer Probe von 14.

[156/80]

Chem. Ber. **114** (1981)