

Beim Erhitzen (36 Std.) von (1) im zugeschmolzenen Rohr auf 200 °C entsteht (3) in 75 % Ausbeute, $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ wird abgespalten.

Die Struktur von (3) ($\text{Fp} = 208^\circ\text{C}$) wurde durch IR- und ^1H -NMR-Spektrum gesichert (interner Standard: Dioxan); $\delta[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N} = 0,19 \text{ ppm}$, $\delta(\text{CH}_3)_3\text{SiN} = 0,15 \text{ ppm}$, beide Werte umgerechnet auf Tetramethylsilan als Standard. Die Signale standen im Verhältnis 1,96:1. Das NMR-Spektrum zeigt, daß die N-Atome im Ring die Elektronendichte an den H-Atomen weniger wirkungsvoll verringern als die exocyclischen N-Atome. Daraus wird geschlossen, daß das freie Elektronenpaar des Stickstoffs nur wenig delokalisiert ist.

Ähnliches wurde auch für $[\text{t.C}_4\text{H}_9\text{NBN}(\text{H})\text{t.C}_4\text{H}_9]_2$ [5] angenommen, der einzigen außer (3) bekannten dimeren Borazin-Verbindung. Eingegangen am 24. April 1964 [Z 731]

[1] Diese Arbeit wurde von der Advanced Research Projects Agency, Office of the U.S. Secretary of Defense gefördert.

[2] P. Geymayer, E. G. Rochow u. U. Wannagat, Angew. Chem. 76, 499 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3 (1964), im Druck.

[3] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Angew. Chem. 71, 574 (1959).

[4] V. J. Goubeau u. J. Jiménez-Barberá, Z. anorg. allg. Chem. 303, 217 (1960).

[5] M. F. Lappert u. M. K. Majumdar, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 88.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Moderne Probleme der Stereochemie

Am 29. Februar 1964 fand in Bern die Jahrestagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes statt.

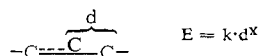
A. Dreiding (Zürich) hatte für sein einleitendes Referat zwei aktuelle Problemkreise gewählt: Die Konformationsanalyse und die Stereoelektronik. Im ersten Teil seines Berichtes behandelte er die Möglichkeiten zur Berechnung intramolekularer Spannungen. Für die vier Arten intramolekularer Wechselwirkung gibt es befriedigende Potentialansätze:

Bayersche Spannung (Verbiegung von Valenzwinkeln)

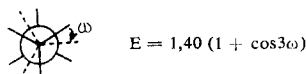


Bindungsspannung (Änderung von Bindungsabständen)

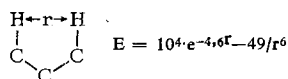
(wegen des steilen Potentialanstieges bei Berechnungen zu vernachlässigen)



Pitzersche Spannung (Verdrehung der gestaffelten Anordnung)



Prelogsche Spannung (Intramolekulare Van-der-Waalsche Kräfte)



Ausgehend von diesen Ansätzen kann man mit elektronischen Rechenmaschinen die Energieinhalte der Konformationen einfacher Moleküle, z. B. des Cyclohexans, berechnen [1]. Diese Berechnungen führen zu qualitativ befriedigenden Aussagen, die quantitativ in den meisten Fällen wegen der Ungenauigkeit der Potentialansätze jedoch noch nicht genügen. Ausführlich behandelte der Vortragende neuere Ergebnisse der Konformationsanalyse an einfachen ringförmigen Verbindungen, wobei er auf die wachsende Bedeutung einer sogenannten molekular-topologischen Betrachtungsweise hinwies [*]. Für Cyclohexan ist bei Konformationsbetrach-

[1] J. B. Hendrickson, J. Amer. chem. Soc. 83, 4537 (1961).

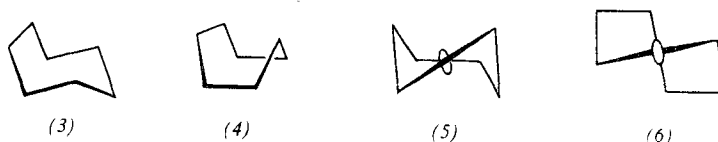
[*] Unter dieser Bezeichnung versteht der Vortragende anscheinend eine rein geometrische Betrachtungsweise, die sich durchaus nicht so eng an dem in der Mathematik gebräuchlichen Begriff der Topologie orientiert wie der Gebrauch des gleichen Namens durch Wassermann für einen etwas anderen Begriff in der Chemie [J. Amer. chem. Soc. 83, 3789 (1961)] (Anmerkung des Referenten).

tungen neben der „starren“ Sesselform als zweites Konformer die *Twist-Form* (Symmetrie D_2) (1) zu berücksichtigen. Diese ist die energieärmste Konformation der „beweglichen“ Form, die Wanne (Symmetrie C_{2v}) dagegen die energie-reichste Übergangsform zwischen zwei Twist-Formen.



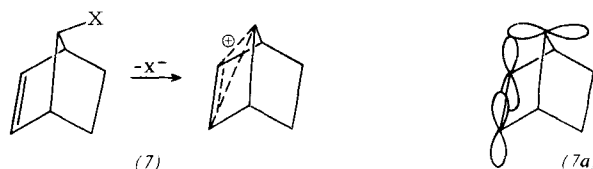
Die Befunde der Konformationsanalyse regten zur Synthese des Kohlenwasserstoffes „Twistan“ (2) an (eines Isomeren des Adamantans), der aus insgesamt vier kondensierten Sechsringen in Twist-Form besteht [2].

Erste Ergebnisse brachte in jüngster Zeit die Konformationsanalyse des gesättigten Siebenrings. Wie beim Sechsring gibt es zwei Formen, Sessel (3) und Wanne (4); im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Sechsring sind beim Siebenring jedoch beide Formen flexibel (Flexomere) und können in einer großen Zahl von Konformationen vorliegen, deren energieärmste die Twist-Wanne (6) bzw. der Twist-Sessel (5) sind. Von diesen soll der Twist-Sessel um ca. 2,5 kcal energieärmer sein und somit die stabilste Konformation des Cycloheptans darstellen [1].



Ein neuer Zweig der Stereochemie ist die *Stereoelektronik*. Unter diesem Begriff werden diejenigen Phänomene zusammengefaßt, die sich aus der Wechselwirkung sterisch geeignet angeordneter Elektronen-Orbitale ergeben. Er wurde an zwei Beispielen, der *Homoaromatizität* und der *Valenztautomerie*, erläutert.

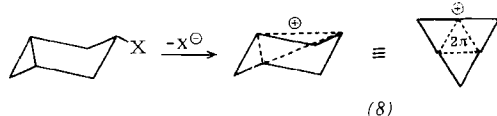
Anti-7-norbornenylderivate (7) solvolysieren bis zu 10^{11} -mal schneller als die entsprechenden gesättigten Verbindungen. Die sterisch günstig angeordneten π -Elektronen der Doppelbindung (7a) ermöglichen, indem sie sich etwas zum C-7 ver-



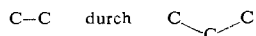
[2] H. W. Whitlock, jr., J. Amer. chem. Soc. 84, 3412 (1962).

lagern, unter zweifacher Homoallyl-Beteiligung eine Delokalisierung der positiven Ladung über drei C-Atome.

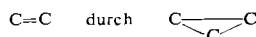
Eine ähnliche Delokalisierung der Ladung ist auch dann möglich, wenn die Doppelbindung durch einen Cyclopropanring ersetzt wird (8).



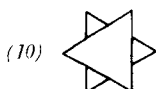
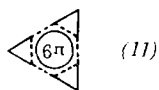
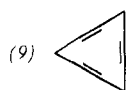
Systeme, die man sich [wie das symmetrische Kation (8)] aus aromatischen Verbindungen durch Ersetzen der Gruppierungen



und

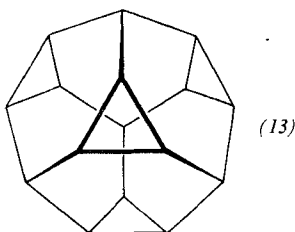


entstanden denken kann, bezeichnet man nach *Winstein* [3] als homoaromatisch, (8) somit als Trishomo-cyclopropenyl-Kation. Nach Synthese der Kohlenwasserstoffe Cyclonona-1,4,7-trien (9) [4] und Tetracyclo[9.1.0.0^{3,5}.0^{7,9}]dodecan (10) [5] konnte jedoch gezeigt werden, daß bei diesen Systemen keine „homoaromatische“ Delokalisierung der Bindungselektronen zum Trishomo-benzol (11) bzw. Hexahomo-benzol (12) erfolgt [*].



Die *Valenztautomerie* als stereoelektronisches Problem wurde am Beispiel der *Copeschen Umlagerung* erläutert. Diese tritt nur dann ein, wenn die Möglichkeit zu sterisch spezifischer Wechselwirkung der Elektronenorbitale der beteiligten Bindungen gegeben ist.

Der Vortragende schloß eine Zusammenfassung der Arbeiten über das „Bullvalen“-Problem an und beendete sein Referat mit einem Hinweis auf eigene, nicht abgeschlossene Versuche zur Synthese eines kugelähnlichen polycyclischen Systems, des „Chemophans“ (13), das auf Grund der möglichen homoaromatischen Delokalisierung der Bindungen interessante Eigenschaften erwarten läßt.



R. F. Zürcher (CIBA AG., Basel) referierte über „Konfigurations- und Konformationsanalyse mit Hilfe der Protonen-spinresonanz“. Der Vortragende erläuterte die Prinzipien solcher Untersuchungen am Beispiel der Steroide, bei denen Struktur- und Konfigurationsbestimmung meist nur aus der Lage der Signale der Protonen der beiden angulären Methyl-

[3] S. Winstein u. J. Sonnenberg, J. Amer. chem. Soc. 83, 3244 (1961).

[4] [a] P. R. Radlick u. S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 85, 344 (1963); [b] K. G. Untch, J. Amer. chem. Soc. 85, 345 (1963).

[*] Sprachlich korrekter wäre Hexakishomobenzol (Anmerkung des Referenten).

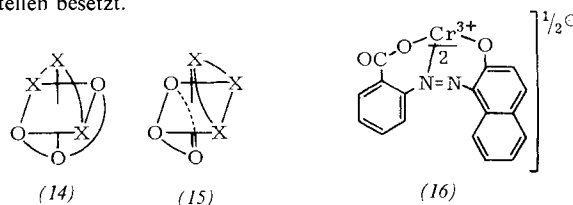
[5] [a] R. S. Boikess u. S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 85, 343 (1963); [b] W. R. Roth, Angew. Chem. 75, 682 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 556 (1936).

gruppen möglich sind. Substituenten am Grundgerüst verändern die magnetische Abschirmung der Methylprotonen und verschieben deren Signale. Diese „zusätzliche chemische Verschiebung“ $\Delta\delta$ ist für die Art und die Position der Substituenten im Molekül charakteristisch [6]. Substituenten in äquivalenten Positionen, bezogen auf eine Methylgruppe, verschieben das Signal dieser Methylgruppe um etwa den gleichen Betrag. Bei mehreren Substituenten findet man angenähert additives Verhalten.

Eine Änderung der Konfiguration des Grundgerüsts äußert sich ebenfalls in einer zusätzlichen chemischen Verschiebung. So macht sich beispielsweise der Unterschied zwischen trans-Verknüpfung (bei 5 α -Steroiden) und cis-Verknüpfung (bei 5 β -Steroiden) der Ringe A und B im NMR-Spektrum durch die unterschiedliche Lage des C-19-Methylsignals bemerkbar. Die Methylgruppe C-19 steht im ersten Fall axial zu beiden Ringen, im zweiten Fall dagegen äquatorial zum Ring A.

Durch Anwendung der Karplusschen Gleichung, die für vicinale Protonen den Zusammenhang zwischen Torsionswinkel ω und Kopplungskonstante J beschreibt, können nur in einigen Sonderfällen Informationen über die Konformation der Steroide gewonnen werden, nämlich dann, wenn einzelne Protonen durch die Nachbarschaft von Substituenten in ihrer chemischen Verschiebung wesentlich von allen anderen abweichen, so daß man aus der Aufspaltung ihrer Signale die Kopplungskonstante bestimmen kann.

„Über den sterischen Aufbau der 1:2-Metallkomplexfarbstoffe“ berichtete G. Schetty (Geigy AG., Basel) [7]. o,o'-Disubstituierte Azofarbstoffe bilden mit den dreiwertigen Metallen Cr und Co 1:2-Metall-Farbstoff-Komplexe, wobei jeweils ein Farbstoffmolekül drei der sechs Koordinationsstellen besetzt.



Bei oktaedrischer Koordination der Liganden ergeben sich dadurch zwei grundsätzlich verschiedene Anordnungen der Farbstoffmoleküle im Komplex, nämlich:

1. die „Drew-Pfitznersche“ Anordnung mit zueinander senkrecht orientierten Farbstoffmolekülen (14),
2. die „Pfeiffersche“ oder „Sandwich“-Anordnung, in der die beiden Farbstoffmoleküle zueinander parallel liegen (15). Bei dieser Anordnung sind fünf Formen denkbar [*].

Der aus Anthranilsäure durch Diazotieren und Kuppeln mit β -Naphthol entstehende Azofarbstoff bildet mit dreiwertigem Cr einen 1:2-Komplex (16), der durch Chromatographie an Al_2O_3 in vier Fraktionen getrennt werden kann. Dies wird als Beweis dafür angesehen, daß der Komplex die „Sandwich“-Anordnung besitzt. Die Fraktionen lassen sich durch Erhitzen in Wasser leicht isomerisieren. Das Mengenverhältnis der Isomeren ist pH-abhängig.

Die systematische Untersuchung von Komplexverbindungen verschiedener Azofarbstoffe, auch solcher mit Pyrazolon-derivaten als Kupplungskomponenten, ergab, daß sowohl die „Drew-Pfitznersche“ Anordnung als auch die „Sandwich“-Anordnung verwirklicht werden kann. Bestimmend für die Bildung der einen oder anderen Form sind die geometrischen Abmessungen der Farbstoffmoleküle, insbesondere der gegenseitige Abstand derjenigen Atome, die im Komplex als Liganden dienen.

[VB 813]

[6] R. F. Zürcher, Helv. chim. Acta 44, 1380, 1755 (1961).

[7] G. Schetty, Helv. chim. Acta 46, 1132 (1963); siehe auch Angew. Chem. 75, 1140 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 155 (1964).

[*] Eine symmetrische Form und vier Enantiomerenpaare, insgesamt also neun Isomere, nicht zehn, wie ursprünglich von Pfeiffer, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 935 (1941), angenommen wurde (Anmerkung des Referenten).