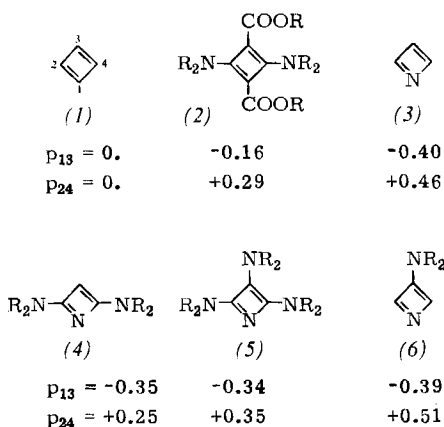


- [15] R. Gompper, E. Kutter u. W. Töpfl, Chem. Ber. 95, 2871 (1962).  
 [16] R. Kunz, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart 1964, S. 28.  
 [17] C. L. Stevens u. J. C. French, J. Amer. Chem. Soc. 75, 658 (1953).  
 [18] G. Pifferi, P. Cousonni, G. Pelizza u. E. Testa, J. Heterocycl. Chem. 4, 619 (1967).  
 [19] H.-U. Wagner, Angew. Chem. 85, 920 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 10 (1973).  
 [20] H. Quast, E. Schmitt u. R. Frank, Angew. Chem. 83, 728 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 651 (1971).

## Zur Struktur des Triamino-azacyclobutadiens<sup>[\*\*]</sup>

Von Hans-Ulrich Wagner<sup>[\*]</sup>

Cyclobutadien (1) ist antiaromatisch und durch „push-pull“-Substitution stabilisierbar<sup>[1]</sup>, wobei sich eine Substitution wie z. B. in (2) als besonders vorteilhaft erweist<sup>[2]</sup>. Analog läßt sich Azacyclobutadien (3), das durch den Einbau des als Acceptor wirkenden Ringstickstoffs gegenüber (1) energetisch begünstigt ist, durch zwei Donorgruppen in Position 2 und 4 (siehe (4)) zusätzlich stabilisieren. Eine dritte Donorgruppe wie in (5) hat nach diesem Konzept einen ungünstigen Effekt. Einführung einer Donorgruppe in 3-Stellung zur Acceptorposition, wie in (6), fördert aber eine Verzerrung des Rings zu einer Raute<sup>[3]</sup> durch Erhöhung der bindenden Wechselwirkung bei Annäherung der Positionen 2 und 4.



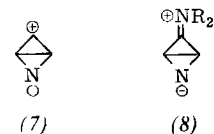
Die transannuläre Wechselwirkung der diagonalen Zentren ist im Vierring sicherlich nicht mehr zu vernachlässigen, da sich ihr Abstand mit etwa 2 Å normalen Bindungsabständen annähert. Die Energieänderung bei Berücksichtigung der diagonalen Wechselwirkung läßt sich im HMO-Schema in erster Ordnung anhand der Bindungsordnungen abschätzen (siehe die Werte unter den Formeln)<sup>[4]</sup>.

Schon im „push-pull“-substituierten Cyclobutadien (2) sollte eine Annäherung der Zentren 2 und 4 und Entfernung der Zentren 1 und 3 einen Energiegewinn bringen. Wie die in der Röntgen-Strukturanalyse<sup>[5]</sup> von (2) gemessenen Winkel ( $1-2-3=93^\circ$ ,  $2-3-4=87^\circ$ ) und Abstände ( $2-4=2.00$ ,  $1-3=2.11$  Å) zeigen, wird der Vierring tatsächlich zur Raute verzerrt<sup>[6]</sup>.

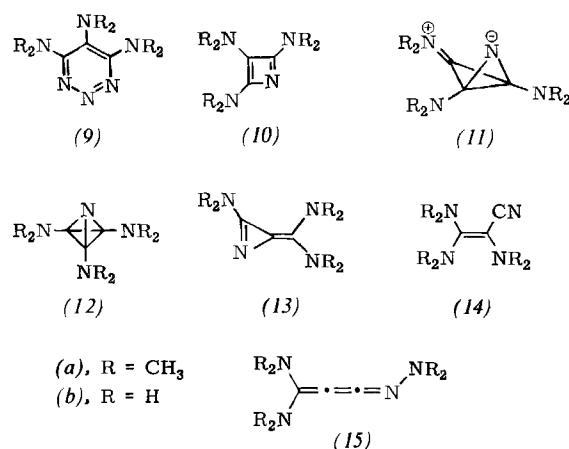
[\*] Dr. H.-U. Wagner  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 8 München 2, Karlstraße 23

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Besonderer Dank gilt dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Während beim unsubstituierten Cyclobutadien (1) eine solche Verzerrung zu keinem Energiegewinn führt<sup>[7]</sup>, ist für (3) aufgrund der angegebenen Bindungsordnungen eine beträchtliche Stabilisierung zu erwarten. Im Sinne der Resonanztheorie begünstigt diese Verzerrung die polare Grenzstruktur (7).



An (7) wird deutlich, wie die Einführung einer Donorgruppe in Position 3 die transannuläre Wechselwirkung zwischen 2 und 4 durch Stabilisierung der positiven Ladung unterstützen kann (Grenzstruktur (8)). Den HMO-Bindungsordnungen ist dieser Effekt beim Übergang von (3) nach (6) sowie von (4) nach (5) ebenfalls zu entnehmen. Dem bei der Blitzthermolyse von 4,5,6-Tris(dimethylamino)-1,2,3-triazin (9a) entstehenden roten, instabilen Produkt<sup>[8]</sup> der Summenformel  $C_3H_3N_4$  kann eine der Strukturen (10a) bis (15a) zukommen. Zur Unterstützung der



Strukturaufklärung wurden nach einem CNDO-CI-Verfahren<sup>[9]</sup> die für (10) bis (15) zu erwartenden Elektronenspektren berechnet (Tabelle 1). Da anzunehmen ist, daß die Methylgruppen zum Chromophor der roten Verbindung nicht wesentlich beitragen, wurde bei den Rechnungen  $CH_3$  durch H ersetzt<sup>[10]</sup>.

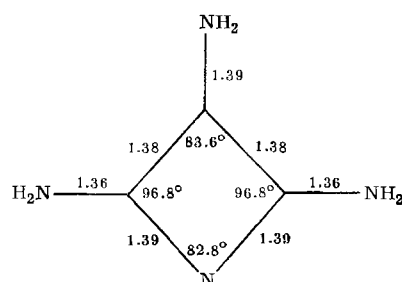
Tabelle 1. Berechnete Wellenlänge  $\lambda$  des längstwelligen Elektronenübergangs für verschiedene Strukturen von  $C_3H_3N_4$  ( $C_3H_{18}N_6$ ).

Struktur	(9b)	(10b)	(11b)	(12b)	(13b)	(14b)	(15b)
$\lambda$ [nm]	386	670	737	194	393	282	440

In Hexan-Lösung erscheint das längstwellige Absorptionsmaximum des als Testmolekül einbezogenen Triazins (9a) bei 352 nm<sup>[11]</sup>. Der berechnete Wert ist demgegenüber langwellig verschoben<sup>[12]</sup>. Aufgrund dieses Trends kommen nach Tabelle 1 für die fragliche rote Verbindung ( $\lambda_{\text{max}}^{CH_2Cl_2} = 527$  nm) nur die Strukturen (10) oder (11) in Betracht.

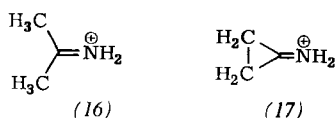
Die Strukturen (10) und (11) sind topologisch eng verwandt. Bei Minimierung der Energie von (10) und (11) in Abhängigkeit von allen Koordinaten nach dem MINDO/2-Verfahren<sup>[13]</sup> ergibt sich als günstigste Struktur in der Nähe der Topologie von (10) ein symmetrischer ebener

Vierring mit den eingangs geforderten stark verschiedenen Diagonalabständen (1–3 = 2.07, 2–4 = 1.84 Å), bei ungefähr gleich langen Kanten:



Geht man bei der Minimierung von der Geometrie der instabilen Struktur (11) aus, so zeigt sich eine Tendenz zur Einebnung zur planaren Raute (10). Auch eine ebene Struktur (10) mit lokalisierten Einfach- und Doppelbindungen ist energetisch ungünstiger als eine symmetrische delokalisierte Struktur. Die Bindungsfixierung zweiter Ordnung spielt für (10) offenbar keine Rolle<sup>[14]</sup>.

Nach diesen Ergebnissen sollte der roten, instabilen Verbindung die Struktur (10) zukommen, wie sie auch aufgrund der physikalischen Daten zugeordnet wird<sup>[8]</sup>. Für die Bindung  $C=NH_2^+$  von (11b) ergibt die MINDO/2-



Rechnung jedoch einen erstaunlich kleinen Bindungsindex von 0.962. Vergleicht man diesen Wert mit den Bindungsindizes für (16) mit 1.507 und (17) mit 1.537, so erkennt man, daß für (11) nicht unbedingt eine ähnlich hohe IR-

Wellenzahl der  $C=N$ -Valenzschwingung wie bei (16) und (17) zu erwarten ist.

Eingegangen am 28. Juni 1973 [Z 886b]

- [1] J. D. Roberts, zit. in J. Chem. Soc. Spec. Publ. Nr. 12, 111 (1958).
- [2] R. Gompper u. G. Seybold, Angew. Chem. 80, 804 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 824 (1968); M. Neuenschwander u. A. Niederhauser, Helv. Chim. Acta 53, 519 (1970); R. Hoffmann, Chem. Commun. 1969, 240.
- [3] Bei ungleichen Kantenlängen  $C-N$  und  $C-C$  entspricht die Verzerrung der Form eines Drachens.
- [4] Für die Summanden erster Ordnung gilt  $\delta E = 2 p_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu}$ , vgl. z. B. E. Heilbronner u. H. Bock: Das HMO-Modell und seine Anwendung. Verlag Chemie, Weinheim 1968, S. 146.
- [5] H. J. Lindner u. B. von Gross, Angew. Chem. 83, 489 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 490 (1971).
- [6] Im Cyclobutadien (2) ist die antibindende Wechselwirkung zusätzlich dadurch vermindert, daß die Acceptor-Substituenten aus der Ringebeine abgewinkelt sind und so durch Umhybridisierung die 2–4-Überlappung abgebaut wird.
- [7] Für alternierende Kohlenwasserstoffe sind alle Bindungsordnungen zum übernächsten Nachbarn gleich null.
- [8] G. Seybold, U. Jersak u. R. Gompper, Angew. Chem. 85, 918 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 10 (1973).
- [9] R. L. Ellis, G. Kuehnlenz u. H. H. Jaffé, Theor. Chim. Acta 26, 131 (1972); J. Kroner u. D. Proch, Tetrahedron Lett. 1972, 2537 und dort zit. Lit.
- [10] Für alle Moleküle wurden Standardkoordinaten verwendet. Bei (10) zeigte sich, daß sich die Lage der längstwelligen Bande auch bei Verwendung von Minimumskordinaten nicht wesentlich ändert. Die Berechnungen sollen als analytische Methode lediglich eine qualitative Aussage über die zu erwartenden Spektren bringen.
- [11] R. Gompper, U. Jersak u. K. Schönafinger, persönliche Mitteilung.
- [12] Eine genaue Analyse dieses Elektronenspektrums ist in Arbeit.
- [13] MINDO/2: N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget u. E. Haselbach, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3854 (1970). Minimierung mit dem QCPE-Programm von A. Komornicki u. J. W. Mc Iver Jr., Chem. Phys. Lett. 10, 303 (1971).
- [14] Der von uns berechnete größte Eigenwert der Bindungs-Bindungs-Polarisierbarkeitsmatrix ist relativ klein. Zur Theorie siehe: G. Binsch, I. Tamir u. R. D. Hill, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2445 (1969).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Reaktionen an koordinativ ungesättigten Chrom(II)-Oberflächenverbindungen

Von Hans-Ludwig Krauss<sup>[\*]</sup>

Für den Katalysator der Phillips-Polyäthylen-Synthese läßt sich zeigen, daß die katalytisch aktiven Zentren aus koordinativ ungesättigten Metall-Ionen niedriger Oxidationszahl bestehen (Analogie zum Ziegler-Natta-Prozeß)<sup>[1]</sup>. Die Annahme einer einheitlichen Spezies dieser Zentren ist jedoch eine zu grobe Vereinfachung. Bereits am Träger Silicagel konnten zwei Arten von OH-Gruppen nachgewiesen werden, wodurch sich für die zunächst herzustellende  $Cr^{VI}$ -Oberflächenverbindung zwei topologisch verschiedene Haftstellen ergeben. Für die geringen Mengen  $Cr^V$ , die bei der Herstellung der  $Cr^{VI}$ -Oberflächenverbindung auftreten, war schon früher die Existenz zweier ste-

risch verschiedener Arten nachgewiesen worden<sup>[2]</sup>. Nach der Reduktion zu  $Cr^{II}$  – der nunmehr koordinativ ungesättigten Oberflächenverbindung – findet man auch verschiedene  $Cr^{II}$ -Sorten: durch Modifizierung des Verfahrens gelingt es, überwiegend, wenn auch nicht vollständig, die eine oder die andere Spezies darzustellen. Die Produkte unterscheiden sich in der Farbe (grün bzw. blau), in der Reaktion mit  $O_2$  (mit bzw. ohne Chemilumineszenz), im Verhalten gegenüber  $CO$  (verschiedene IR-Banden, verschiedene Vakuum-Beständigkeit). Es ist wahrscheinlich, daß nur eine der beiden Arten an der Polymerisation von Äthylen beteiligt ist.

Bei Absättigung des  $Cr^{II}$ -Zentrums mit fest haftenden Liganden kann das Metall durch protonenhaltige Lösungsmittel unter Erhaltung der Ligandenbindung vom Träger abgelöst werden. Auf diese Weise lassen sich neue Komplexe durch Reaktion des ungesättigten Zentrums und anschließende Überführung in eine homogene Phase isolieren. Es ist möglich, die Bindung zwischen Ligand und Chrom

[\*] Prof. Dr. H. L. Krauss  
Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität  
1 Berlin 33, Fabeckstraße 34–36