

Strahlung,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ). Die Struktur wurde durch Inspektion einer geschärften Patterson-Funktion des Kristalls gelöst. Die Resultate nach Verfeinerung [1623 Reflexe mit  $F_0 \geq 3\sigma(F_0)$ ; Vollmatrix; C, N, O anisotrop; H isotrop (ein gemeinsamer Temperaturfaktor, Fixierung der Parameter der schwereren Atome, Ausschluß der Reflexe mit  $\sin \theta/\lambda \geq 0.45 \text{ \AA}^{-1}$ );  $R = 0.052$ ] sind für den achtegliedrigen Ring in Abbildung 1 und 2 wiedergegeben.

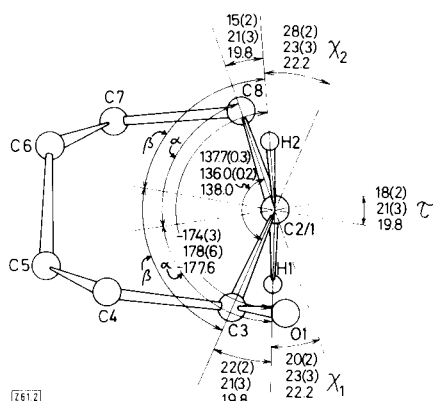


Abb. 2. Torsions- und Biegewinkel [°] an der Doppelbindung (Projektion entlang  $C^2=C^1$ ;  $\tau$  und  $\chi$  sind im Text erklärt;  $\alpha$  und  $\beta$  sind Hilfswinkel zur Erläuterung der Abb.). Obere Werte: Röntgen-Analyse von (1) (geschätzte Standardabweichungen in Klammern), mittlere: Gas-Elektronenbeugung [4], untere: berechnet [2].

Das Kohlenstoffgerüst von *trans*-Cycloocten besitzt in den Kristallen von (1) die Kronenkonformation mit gut angenäherter  $C_2$ -Symmetrie (Abb. 1c und 1d). Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel stimmen befriedigend mit den Resultaten von Traetteberg<sup>[4]</sup> und unseren Rechnungen<sup>[2]</sup> überein (Abb. 1e und 1f). Gleiches gilt für die Resultate der drei früheren Kristallstruktur-Untersuchungen<sup>[1]</sup>, soweit ihre experimentellen Ungenauigkeiten einen Vergleich zulassen. Insbesondere und bemerkenswerterweise sind der in (1) gefundene  $C-C=C-C$ -Torsionswinkel [ $137.7(0.3)^\circ$ ; Abb. 1d und 2] und die entsprechenden Werte der Cu- und Pt-Komplexe ( $134$  bzw.  $137^\circ$ ) sehr ähnlich. Der aus den Daten von Gavin und Wang<sup>[3]</sup> für die verzerrte Sesselkonformation (Abb. 1b) ermittelte  $C-C=C-C$ -Torsionswinkel beträgt  $157^\circ$ , unser berechneter Wert für diese Konformation  $137.9^\circ$ . Diese große Diskrepanz spricht gegen die Vorstellung<sup>[3]</sup>, daß diese älteren Gas-Elektronenbeugungs-Daten an *trans*-Cycloocten in Form der (nach unseren Berechnungen) weniger stabilen verzerrten Sesselkonformation ermittelt worden sind, obwohl die Energiebarriere zwischen beiden Formen möglicherweise groß genug ist, um eine Äquilibrierung zu verhindern.

Die Länge der Doppelbindung im achtegliedrigen Ring ist mit  $1.330 \text{ \AA}$  trotz der ausgeprägten Nichtplanarität normal. Zur Beschreibung nichtplanarer Verzerrungen von Doppelbindungen sind drei unabhängige Geometrieparameter erforderlich<sup>[2]</sup>. Wir wählen den reinen Verdrillungswinkel  $\tau$ , der  $18(2)^\circ$  beträgt, und die beiden Biegewinkel (Biegung = pyramidale Deformation = „out-of-plane bending“)  $\chi_1$  und  $\chi_2$  [ $20(2)^\circ$  an  $C^1$  bzw.  $28(2)^\circ$  an  $C^2$ ; Abb. 2].  $\tau$  ist definiert als das arithmetische Mittel der beiden  $H-C=C-C$ -Torsionswinkel,  $\chi$  als Supplementwinkel des Diederwinkels zwischen den die  $H-C=C$ - und  $C-C=C$ -Winkel am gleichen Doppelbindungs-C-Atom aufspannenden Ebenen. Die Abweichung des  $C-C=C-C$ -Torsionswinkels von  $180^\circ$  [ $42.3(0.3)^\circ$ ] setzt sich also zu  $18(2)^\circ$  aus reiner Verdrillung und zu  $24(2)^\circ$  aus Biegedeformationen zusammen (Abb. 2). Die Doppelbindungsparameter lassen sich bekanntlich im Falle der Beteiligung von H-Atomen

aus Röntgen-Daten nicht genau bestimmen, die Biegungen der Doppelbindungs-H-Atome ins Rinnere sind jedoch hochsignifikant. Alle beobachteten geometrischen Details der Doppelbindung stimmen gut mit den neueren Gas-Elektronenbeugungs-Resultaten<sup>[4]</sup> und unseren Kraftfeldrechnungen überein (Abb. 2). Die im wesentlichen harmonischen Potentiale für Verdrillung und Biegung einer Doppelbindung<sup>[2]</sup> in unserem Olefinkraftfeld scheinen also bis zu Deformationen von mindestens  $20^\circ$  brauchbar zu sein.

Eingegangen am 10. Juni 1974 [Z 61]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 42848-27-1 / *trans*-Cycloocten: 931-89-5.

[1] Komplex mit  $CuCl$ : P. Ganis, U. Lepore u. E. Martuscelli, J. Phys. Chem. 74, 2439 (1970); Komplex mit  $PtCl_2$  und  $\alpha$ -Methylbenzylamin: P. C. Manor, D. P. Shoemaker u. A. S. Parkes, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5260 (1970); 3,5-Nitroiodbenzoat von *trans*-2-Cyclooctenol: G. Ferguson u. D. Hawley, persönliche Mitteilung.

[2] O. Ermer u. S. Lifson, J. Amer. Chem. Soc. 95, 4121 (1973).

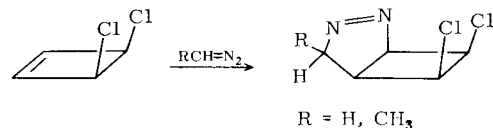
[3] R. M. Gavin u. Z. F. Wang, J. Amer. Chem. Soc. 95, 1425 (1973).

[4] M. Traetteberg, Fifth Austin Symposium on Gas Phase Molecular Structure, Austin, Texas, März 1974; M. Traetteberg, persönliche Mitteilung.

## Stereospezifische *endo-anti*-Cycloadditionen von Diazoalkanen an 7-substituiertes Norbornadien: ein $\pi \rightarrow \sigma^*$ -Effekt?

Von Michel Franck-Neumann und Madjid Sedrati<sup>[\*]</sup>

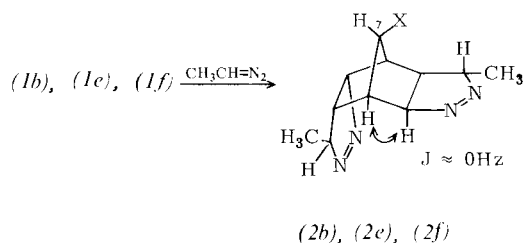
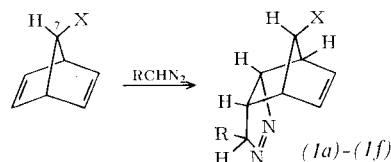
*cis*-3,4-Dichlorcyclobuten reagiert mit Diazomethan und Diazoäthan quantitativ zu *syn*-Pyrazolinen<sup>[1]</sup>. Diese erstaunliche



und stereospezifische Cycloaddition gab uns Anlaß zu ähnlichen Untersuchungen am Norbornadiensystem.

*cis-endo*- sowie *trans*-5,6-Dichlornorbornen<sup>[2]</sup> geben mit Diazoalkanen nur *exo*-Addukte<sup>[3]</sup>, wie die sehr kleinen Kopplungskonstanten der Brückenkopf- und Pyrazolinprotonen zeigen<sup>[4]</sup>. Die Verschiebung des zur Azogruppe *syn*-ständigen  $C^7$ -Protons nach höheren Feldstärken beträgt dagegen  $0.8$ – $1.0 \text{ ppm}$ .

Anders verläuft die Reaktion von 7-Chlornorbornadien<sup>[5]</sup> mit Diazomethan oder Diazoäthan: die ausschließlich (NMR) ge-



[\*] Dr. M. Franck-Neumann und M. Sedrati  
Institut de Chimie de l'Université Louis Pasteur  
1 rue Blaise Pascal  
F-67000 Strasbourg (Frankreich)

bildeten 1-Pyrazoline (1a) bzw. (1b) [ $\nu(\text{N}=\text{N}) \approx 1550 \text{ cm}^{-1}$ ] besitzen die *endo*-Stereochemie, wie aus den Kopplungskonstanten der Brückenkopf- und Pyrazolinprotonen ( $\approx 4.5 \text{ Hz}$ ) hervorgeht<sup>[4]</sup>. In Gegenwart eines großen Überschusses an Diazoäthan erfolgt ausgehend von (1b) eine zweite Cycloaddition, die zum *endo-exo*-Bispyrazolin (2b) führt [isoliert 24%; 75% bezogen auf umgesetztes (1b)]. Da die chemische Verschiebung des C<sup>7</sup>-Protons dabei fast unverändert bleibt [(1b):  $\delta = 3.87 \text{ ppm}$ ; (2b):  $3.78 \text{ ppm}$ ], muß angenommen werden, daß die *exo*-Azogruppe *anti* zu diesem Proton steht und daß folglich die vorhergehende *endo*-Cycloaddition an der zum 7-Chlorsubstituenten *anti*-ständigen Doppelbindung stattgefunden hat (Tabelle 1).

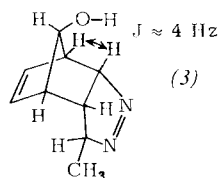
Tabelle 1. Dargestellte Cycloaddukte vom Typ (1) und (2).

Verb.	R	X	(1) Fp [°C]	(1) Ausb. [%]	(2) Zers. [°C]
(a)	H	Cl	64	35	
(b)	CH <sub>3</sub>	Cl	71	80	110
(c)	CH <sub>3</sub>	Br	86	80	
(d)	CH <sub>3</sub>	I	53	75	
(e)	CH <sub>3</sub>	OAc	90 (Zers.)	[a]	140
(f)	CH <sub>3</sub>	OH		[a]	150

[a] Siehe Text.

Die entsprechenden 7-Brom-<sup>[6]</sup> und 7-Jodnorbornadiene<sup>[7]</sup> geben mit Diazoäthan die gleichen stereospezifischen *endo-anti*-Cycloadditionen zu (1c) bzw. (1d). Bei 7-Norbornadienylacetat<sup>[8]</sup> verläuft die zweite Cycloaddition ungefähr gleich schnell wie die erste, so daß ein 1:1-Gemisch aus (1e) und (2e) entsteht (56%).

7-Norbornadienol<sup>[5a]</sup> gibt neben dem *endo-anti*-Addukt (1f) das Bisaddukt (2f) und das *endo-syn*-Pyrazolin (3) (Fp = 87°C, Verhältnis 1.3:1:1; Gesamtausbeute 50%). 7-tert.-Butoxynorbornadien<sup>[9]</sup> bildet dagegen mit Diazoäthan nur ein *exo*-Addukt – wahrscheinlich das *syn*-Isomere.



Diese „kontrathermodynamischen“<sup>[10]</sup> *endo-anti*-Cycloadditionen können nicht mehr durch eine attraktive Wechselwirkung im Übergangszustand zwischen den Stickstoffatomen der Diazoalkane und dem Chloratom<sup>[11]</sup> oder allgemein dem C<sup>7</sup>-Substituenten erklärt werden. Nun ist aber eine direkte Wechselwirkung zwischen dem obersten besetzten, relativ hochliegenden  $\pi$ -Orbital des Norbornadiens und dem tiefliegenden antibindenden  $\sigma^*$ -Orbital der C—X-Bindung (X elektronegativer) denkbar, wobei die *anti*-Doppelbindung elektronärmer wird und dadurch die Orientierung der Reaktion beeinflußt (Abb. 1).

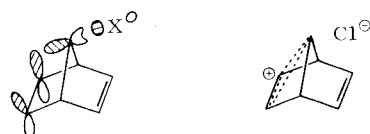


Abb. 1.  $\pi \rightarrow \sigma^*$ -Wechselwirkung und entsprechende VB-Resonanzdarstellung.

Die *endo-syn*-Cycloaddition an 7-Norbornadienol kann ihrerseits durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke<sup>[5a, 8]</sup>, bei

der die *syn*-Doppelbindung ebenfalls dativ wirkt, erklärt werden.

Ab-initio-Rechnungen zeigen, daß beim 7-Chlornorbordien das höchste besetzte MO hauptsächlich auf der Chlorseite lokalisiert ist, aber ohne Teilnahme eines antibindenden  $\sigma^*$ -C—Cl-Orbitals<sup>[11]</sup>. Da im Grenzorbitalmodell die Reaktivität der 1,3-dipolaren Cycloadditionen mit Diazoalkanen hauptsächlich durch die HOMO-Dipol-LUMO-Dipolarophil-Wechselwirkung bestimmt wird<sup>[12]</sup>, ist unserer Ansicht nach eine weitere Wechselwirkung in diesem Orientierungskomplex mit dem  $\sigma^*$ -Orbital eine bessere Erklärung für diese *endo-anti*-Addition. Eine formale Ähnlichkeit mit der anionischen Hyperkonjugation<sup>[13]</sup> oder dem anomeren Effekt<sup>[14]</sup> wird erkennbar, wenn man einen Übergangszustand mit lokalisierten Teil-

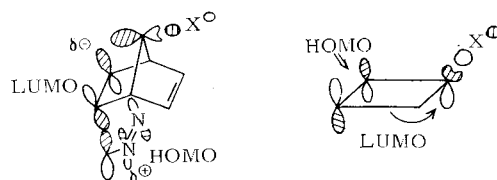


Abb. 2.  $p \rightarrow \sigma^*$ -Wechselwirkungen.

Diese Betrachtungen gelten auch für die Additionen von Diazoalkanen<sup>[1]</sup> sowie für die stereospezifischen Diels-Alder-Additionen mit *cis*-3,4-Dichlorcyclobuten<sup>[15]</sup> (Abb. 2). Wahrscheinlich sind auch andere stereospezifische Reaktionen, meist Cycloadditionen, durch Wechselwirkungen mit tiefliegenden antibindenden Orbitalen zu erklären.

Eingegangen am 20. Juni 1974 [Z 62]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 52217-24-0 / (1b): 52217-25-1 / (1c): 52217-26-2 / (1d): 52217-27-3 / (1e): 52217-28-4 / (1f): 52217-29-5 / (2b): 52217-30-8 / (2e): 52217-31-9 / (2f): 52217-32-0 / (3): 52248-52-9 / Diazomethan: 334-88-3 / Diazoäthan: 1117-96-0 / 7-Chlornorbordien: 1609-39-8 / 7-Bromnorbordien: 52217-33-1 / 7-Jodnorbordien: 52217-34-2 / 7-Norbordienylacetat: 13426-49-8 / 7-Norbordienol: 822-80-0.

[1] M. Franck-Neumann, Angew. Chem. 81, 189 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 210 (1969).

[2] K. Alder u. H. F. Rickert, Liebigs Ann. Chem. 543, 1 (1940); P. D. Bartlett, R. Helgesson u. O. A. Wersel, Pure Appl. Chem. 16, 187 (1968).

[3] M. Sedrati, Dissertation, Strasbourg 1974; M. Franck-Neumann u. M. Sedrati, Org. Magn. Resonance 5, 217 (1973).

[4] P. Lazlo u. P. von R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1171 (1964).

[5] a) S. Winstein u. C. Ordonneau, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2084 (1960); b) P. R. Story u. M. Saunders, ibid. 84, 4876 (1962).

[6] 7-Bromnorbordien wurde über 7-Norbordienol mit Dibromtriphenylphosphoran in 26% Ausbeute hergestellt [3].

[7] 7-Jodnorbordien wurde aus 7-Chlornorbordien und Natriumjodid in 46% Ausbeute gewonnen [3].

[8] P. R. Story, J. Org. Chem. 26, 287 (1961).

[9] P. R. Story u. S. R. Fahrenholtz, Org. Synth. 44, 12 (1964); vgl. Addition mit Phenylazid: G. W. Klumpp, A. H. Veefkind, W. L. de Graaf u. F. Bickelhaupt, Liebigs Ann. Chem. 706, 47 (1967).

[10] R. Huisgen, R. Grashy u. J. Sauer in S. Patai: The Chemistry of Alkenes, Interscience, New York 1964, S. 739; P. von R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 89, 701 (1967).

[11] G. Wipff, Strasbourg, noch unveröffentlicht.

[12] R. Sustmann, Tetrahedron Lett. 1971, 2717.

[13] R. Hoffmann, L. Radom, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, W. J. Hehre u. L. Salem, J. Amer. Chem. Soc. 94, 6221 (1972).

[14] C. Romers, C. Altona, H. R. Bugs u. E. Havinga, Top. Stereochem. 4, 73 (1969).

[15] M. Aram, I. G. Dinulescu, G. M. D. Mateescu u. C. D. Nenitzescu, Rev. Roumaine Chim. 13, 505 (1968).