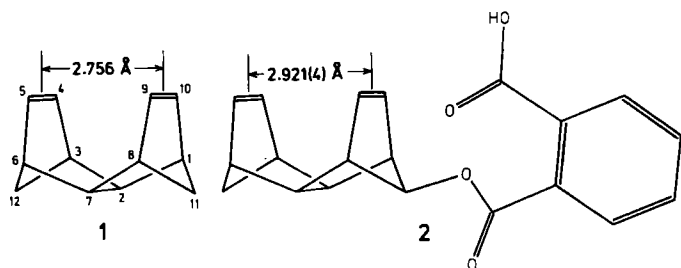


Struktur von Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodeca-4,9-dien: Ein Diolefin mit nahe benachbarten Doppelbindungen**

Von Otto Ermer*, Claus-Dieter Bödecker und Hans Preut

Mit unserem konsistenten Kraftfeld errechneten wir für Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodeca-4,9-dien **1** eine C_{2v} -symmetrische Struktur, in der die Doppelbindungen nur 2.756 Å voneinander entfernt und ihre Ebenen nahezu parallel sind^[1]. Wir berichten hier über die Ergebnisse einer Kristallstrukturanalyse des Derivats **2**, die wir zur Prüfung der Rechnungen durchgeführt haben (Abb. 1)^[2].



Das tetracyclische Kohlenstoffgerüst hat in den Kristallen von **2** gut angenäherte C_{2v} -Symmetrie. Der gemessene Abstand zwischen den Doppelbindungen beträgt 2.921(4) Å (librationskorrigiert 2.933 Å) und übertrifft damit den errechneten um 0.165 Å (korr. 0.177 Å). Entsprechend ist der beobachtete (C_{2v} -gemittelte) Winkel C1-C2-C3 größer als der berechnete (125.4(0.3) gegenüber 121.3°).

Der Vergleich von Rechnung und Experiment ergibt also, daß sich die nahe benachbarten Doppelbindungen in **1** stärker abstoßen als mit unserem Kraftfeld berechnet. Der naheliegende Schluß, die Funktion für nichtbindende C...C-Wechselwirkungen in unserem Potential sei bei kurzen Abständen zu schwach abstoßend, läßt sich hieraus jedoch *nicht allgemein* ziehen. Der in Wirklichkeit längere Abstand zwischen den Doppelbindungen in **1** ist eher eine Folge von Orbitalsymmetrie-Einflüssen, wie sie in den Regeln von Woodward und Hoffmann^[3] beschrieben werden. Die Annäherung zweier paralleler Doppelbindungen, wie in **1** weitgehend realisiert, ist Bestandteil eines im elektronischen Grundzustand energetisch besonders ungünstigen (symmetrieverbotenen) Prozesses, der mit speziellen zusätzlichen nichtbindenden Abstoßungen verbunden ist. Solche Effekte gibt unser Kraftfeld nicht wieder, da für seine Kalibrierung keine Daten von Olefinen mit nahe benachbarten Doppelbindungen verwendet wurden. Auch das MM2-Kraftfeld von Allinger^[4] liefert für **1** mit 2.787 Å einen kleineren Abstand der Doppelbindungen als für **2** beobachtet.

Es ist zu erwarten, daß in **1** die Abstoßung zwischen den Doppelbindungen auch dadurch geschwächt wird, daß π -Elektronendichte von den *endo*-Seiten der Norborneneinheiten auf die *exo*-Seiten verschoben wird, und zwar stärker als in Norbornen^[5] selbst. In der Struktur sollte sich dies durch besonders große – größer als für **1** oder Norbornen mit unserem Kraftfeld berechnet – Pyramidalisierungen an den C(sp²)-Atomen (symmetrisches „out-of-plane bending“^[1]) bemerkbar machen, unter Annäherung der H-Atome beider Doppelbindungen. In **2** ist die Dop-

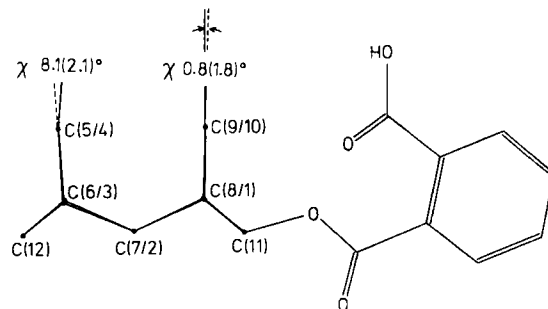
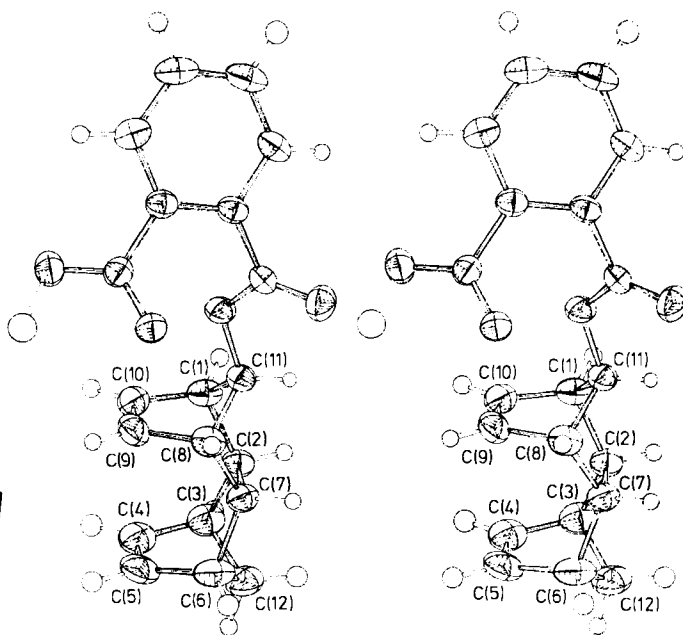


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Oben: Stereoskopische Ansicht mit Schwingungsellipsoiden (35%) für die Schweratome; isotrope Temperaturfaktoren der H-Atome aus Darstellungsgründen um gemeinsamen Faktor reduziert. Unten: Newman-Projektion entlang C7–C2.

pelbindung C4=C5 nun in der Tat relativ stark (um $\chi = 8.1(2.1)^\circ$) nach innen abgeknickt (Abb. 1, unten); mit unserem Kraftfeld berechnen wir für **1** lediglich 3.1^[1] und für Norbornen 4.5°. Interessanterweise ist die Doppelbindung C9=C10 in **2** nur sehr schwach nach innen abgeknickt ($\chi = 0.8(1.8)^\circ$). Dies dürfte mit dem elektronegativen Sauerstoffatom an C11 zusammenhängen, das einer größeren π -Elektronendichte auf der *exo*-Seite der C9-C10-Doppelbindung entgegenwirkt. Quantenmechanische Rechnungen für analog C7-substituierte Norbornene ergaben einen ähnlichen Effekt^[5]. Diese Deutungen bedürfen der Absicherung durch eine zuverlässigere Lokalisierung der H-Atome in **2**, als dies mit Röntgen-Methoden möglich ist.

Unsere kristallographischen Ergebnisse führen zu dem bemerkenswerten Schluß, daß bei der orbitalsymmetrieverbotenen synchronen Dimerisierung von Ethylen im elektronischen Grundzustand (Erhaltung von D_{2h} -Gesamtsymmetrie, parallele Doppelbindungsebenen) zunächst symmetrische out-of-plane-bending-Deformationen unter Wanderung der H-Atome *nach innen* stattfinden. Erst bei weiterer Annäherung der Ethylenmoleküle kehrt sich diese Bewegung um, bis schließlich Cyclobutan gebildet ist (Abb. 2). Eine gute quantenmechanische Rechnung wäre zur Prüfung dieser Voraussage von Interesse. Das Tetracyclododecadien **1** ist also mit seinen annähernd parallelen Doppelbindungen ein Modell für eine „eingefrorene“

[*] Priv.-Doz. Dr. O. Ermer, Dr. C.-D. Bödecker

Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Dr. H. Preut

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

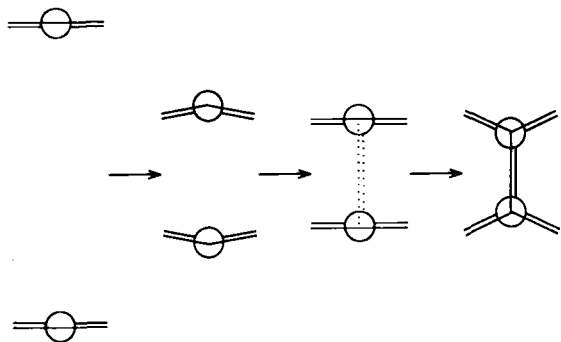


Abb. 2. Erwartete qualitative Geometrieänderungen (Newman-Projektionen) bei der orbitalsymmetrieverbotenen Dimerisierung von Ethylen (elektronischer Grundzustand, D_{2h} -Gesamtsymmetrie).

Eduktgeometrie im Anfangsstadium der symmetrieverbotenen Cyclobutanbildung aus zwei Ethylenmolekülen.

Die in den Kraftfeldrechnungen ermittelte Spannung von **1** ist wegen der unterschätzten Abstoßung zwischen den Doppelbindungen zu niedrig; dies läßt sich auch an der berechneten Hydrierwärme ($-27.90 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[1], Schwingungskorrekturen eingeschlossen; Hydrierung einer Doppelbindung) erkennen, die um gut 6 kcal mol^{-1} geringer ist als der gemessene Wert ($-34.15 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[6a]). Ein weiteres Indiz für die beträchtliche destabilisierende Wechselwirkung zwischen den Doppelbindungen ist der PE-spektroskopische Befund, daß **1** um 0.52 eV leichter ionisierbar ist als das Monoolefin Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodec-4-en^[6b]. Auch für das Dibenzoderivat von **1** wurden mit Kraftfeldverfahren aus ähnlichen Gründen kleinere Abstände zwischen den Benzolringen errechnet^[1] als kristallstrukturanalytisch bestimmt^[6c].

Eingegangen am 8. August,
ergänzt am 13. Oktober 1983 [Z 509]

- [1] O. Ermer: *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, Wolfgang Baur Verlag, München 1981.
- [2] Monokline Kristalle (Aceton); $F_p = 157^\circ\text{C}$; Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 9.985(2)$, $b = 12.394(2)$, $c = 13.618(2) \text{ \AA}$, $\beta = 108.49(2)^\circ$; Intensitätsmessungen bei Raumtemperatur auf Vierkreisdiffraktometer; Strukturlösung mit direkten Methoden; Verfeinerung unter Verwendung von 2406 Reflexen mit $|F_o| > 0$; $R = 0.069$, $R_w = 0.065$ (0.052 bzw. 0.058 bei Berücksichtigung der 1905 Reflexe mit $|F_o| > 3\sigma(F_o)$); alle kristallographischen Rechnungen mit dem Programm SHELX76. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50606, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [3] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81** (1969) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 781.
- [4] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8127.
- [5] Siehe: N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row, P. Caramella, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2436.
- [6] a) R. B. Turner, A. D. Jarrett, P. Goebel, B. J. Mallon, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 790. b) H.-D. Martin, B. Mayer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 283. c) H. Prinzbach, G. Sedelmeier, C. Krüger, R. Goddard, H.-D. Martin, R. Gleiter, *ibid.* **90** (1978) 297 bzw. **17** (1978) 271.

1,3-Bis(tri-*tert*-butylsilyl)triazen**

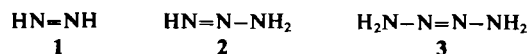
Von Nils Wiberg*, Gerd Fischer und Petros Karampatses

Während Silylderivate von Diazen **1**^[1] und 2-Tetrazen **3**^[2] wohlbekannt sind, blieben unsere Versuche zur Synthese von Silylderivaten des Triazens **2**, eines bisher nicht

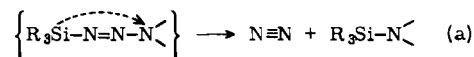
* Prof. Dr. N. Wiberg, Dr. G. Fischer, P. Karampatses
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] 56. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums. – 55. Mitteilung: N. Wiberg, G. Wagner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1027; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 1005.

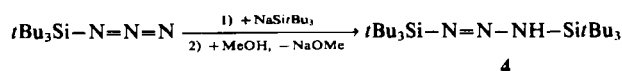
isolierten Stickstoffwasserstoffs der Reihe N_nH_n („Polyazene“), lange erfolglos^[3].



Statt eines Silyltriazens wurden jeweils nur dessen Thermolyseprodukte, Distickstoff und Silylamine, gefunden^[4].



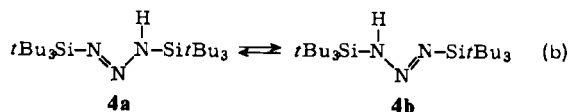
Wir konnten nunmehr durch Umsetzung von Tri-*tert*-butylsilylazid in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur zunächst mit Tri-*tert*-butylsilylnatrium^[5] und dann mit Methanol erstmals ein bis 150°C stabiles silyliertes Triazen – 1,3-Bis(tri-*tert*-butylsilyl)triazen **4** – herstellen.



Offenbar ist die Triazenzerersetzung im Falle von **4** wegen der außergewöhnlichen Sperrigkeit der beiden Silylsubstituenten gehemmt.

Die neue Verbindung **4** läßt sich als blaßgelbe Kristalle ($F_p = 139-140^\circ\text{C}$, Subl. $110^\circ\text{C}/\text{Hochvakuum}$) isolieren. Sie wurde durch Elementaranalyse, Massenspektrum (Molekülion: m/z 441) und ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, C_6D_6 ; $\delta = 1.15, 1.28$ ($\text{Si}t\text{Bu}_3$), 8.49 (NH); Flächenverhältnis 27:27:1) identifiziert. Das UV-Spektrum zeigt eine auch im Falle anderer Triazene beobachtete, intensive $\pi_n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande bei $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ (Hexan) = 38600 cm^{-1} ($\epsilon = 15900$); zusätzlich erscheint aber eine längerwellige, schwache Bande bei $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ (Hexan) = 26050 cm^{-1} ($\epsilon = 60$), die auf einen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zurückzuführen ist und für einen vergleichsweise hohen Energiegehalt des n -Niveaus in **4** spricht – in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen^[1], wonach das obere n -Niveau einer Azogruppe beim Ersatz von an diese Gruppe gebundenen Alkyl- durch Silylsubstituenten energetisch beachtlich angehoben wird.

Aus der Koaleszenz der Protonenresonanzsignale der beiden $t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Gruppen von **4** bei 55°C (THF) folgt, daß das N -gebundene Wasserstoffatom im Sinne von (b) wandert



und daß die freie Aktivierungsenthalpie dieser 1,3-Verschiebung 78 kJ bei 55°C beträgt, entsprechend einer mittleren Lebensdauer der Tautomere von ca. $1/8 \text{ s}$. Oberhalb 150°C zersetzt sich **4** unter N_2 -Eliminierung gemäß (a) zu Bis(tri-*tert*-butylsilyl)amin.

Eingegangen am 18. August,
in veränderter Fassung am 6. Oktober 1983 [Z 519]

CAS-Registry-Nummern:

4: 88211-13-6 / $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$: 69322-38-9.

- [1] N. Wiberg, *Angew. Chem.* **83** (1971) 379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 374.
- [2] N. Wiberg, S. K. Vasisht, H. Bayer, R. Meyers, *Chem. Ber.* **112** (1979) 2718; **113** (1980) 2916.
- [3] Vgl. H. J. Pracht, Dissertation, Universität München 1971, S. 71–80; N. Wiberg, W.-C. Joo, *J. Organomet. Chem.* **22** (1970) 333, 341, 349.
- [4] Silylierte Methyl- oder Phenyltriazene des Typs $\text{MeN}=\text{N}-\text{NMe}(\text{SiR}_3)$ bzw. $\text{PhN}=\text{N}-\text{N}(\text{SiR}_3)_2$ konnten jedoch gewonnen werden: N. Wiberg,