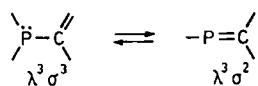


lung von $\lambda^3\sigma^3$ - und $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor in pericyclischen Reaktionen möglich ist (Schema 2).



Schema 2.

Eingegangen am 5. Juni 1987 [Z 2287]

- [1] Siehe beispielsweise G. Maier, *Angew. Chem.* 79 (1967) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 402.
- [2] Siehe beispielsweise C. Wentrup, *Adv. Heterocycl. Chem.* 28 (1981) 231.
- [3] G. Märkl, H. J. Beckh, K. K. Mayer, M. L. Ziegler, T. Zahn, *Angew. Chem.* 99 (1987) 255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 236.
- [4] G. Märkl, H. J. Beckh, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 3475.
- [5] Kristalldaten von **1b**: Raumgruppe $C_1\cdot P\bar{1}$ (2), $a = 10.116(4)$, $b = 16.133(7)$, $c = 16.595(8)$ Å, $\alpha = 116.12(4)$, $\beta = 94.18(4)$, $\gamma = 98.83(4)$ °, $V = 2372.6$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{theor}} = 1.76$ g cm⁻³, $F_{000} = 1208$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.57$ cm⁻¹. Im vermessenen Bereich ($h/0/14$, $k -23/23$, $l -23/23$; $3^\circ < 2\theta < 60^\circ$) 7313 vermessene Reflexe (ω -Scans; $J > 2\sigma(J)$), 6603 unabhängige ($R_{\text{merge}} = 0.026$), Lp und Absorptionskorrektur (empirisch, sechs Reflexe ($9.7^\circ < 2\theta < 36.6^\circ$), ψ -Scans), Transmissionsfaktoren: min. 0.75, max. 1.0, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71069$ Å), Graphit-Monochromator, AED-II-Siemens-Stoe. Die Struktur wurde durch direkte Methoden (SHELXTL-Programm) gelöst; Restelektronendichte: max. 0.86, min. -0.77 e/Å³; es befinden sich zwei unabhängige Moleküle in der triklinen Zelle; $R = 0.037$, $R_w = 0.030$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52487, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] R. Appel, V. Barth, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 91 (1979) 936; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 873; R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *ibid.* 93 (1981) 771 bzw. 20 (1981) 731.
- [7] R. Appel, V. Barth, F. Knoll, *Chem. Ber.* 116 (1983) 938.

Eine C_{sp^3} -gebundene Methylgruppe in ekliptischer Konformation; experimenteller und theoretischer Nachweis von C—H···O-Wasserstoffbrücken**

Von Paul Seiler, Gary R. Weisman*, Eric D. Glendening, Frank Weinhold*, Van B. Johnson und Jack D. Dunitz*

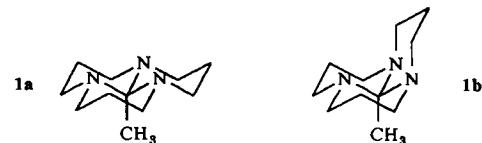
Obwohl die Methylkonformationen in tausenden kristallinen Verbindungen durch Röntgenstruktur- und Neutronenbeugungsanalysen bestimmt worden sind, kennen wir nicht ein einziges Beispiel für eine ekliptische Anordnung entlang einer C_{sp^3} —CH₃-Bindung (im Gegensatz zu C_{sp^3} —CH₃-Bindungen, bei denen die ekliptische Stellung einer C—H-Bindung zur C=X-Bindung – wie bei Propen^[1], Acetaldehyd^[2] und zahlreichen anderen Beispielen – die Regel ist). Wir berichten hier über eine nahezu ekliptisch orientierte Methylgruppe im tricyclischen Orthoamid **1a**, die durch Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse seines kristallinen Trihydrats^[3] nachgewiesen wurde; alle H-Posi-

[*] Prof. Dr. J. D. Dunitz, P. Seiler
Laboratorium für Organische Chemie der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Prof. G. R. Weisman, Dr. V. B. Johnson
Department of Chemistry
University of New Hampshire
Durham, NH 03824 (USA)

Prof. F. Weinhold, E. D. Glendening
Theoretical Chemistry Institute and Department of Chemistry
University of Wisconsin, Madison
Madison, WI 53706 (USA)

[**] G. R. W. dankt für die Förderung durch den Petroleum Research Fund (verwaltet von der American Chemical Society). Teile dieser Arbeit wurden an einer Cray-X-MP (San Diego Supercomputer Center) ausgeführt und von der National Science Foundation gefördert. Wir danken Dr. T. Laube für seine Hilfe bei der Herstellung des wasserfreien Materials.



tionen konnten eindeutig bestimmt werden. Das tricyclische Orthoamid (Abb. 1) hat all-trans-Konfiguration und befindet sich auf einer kristallographischen dreizähligen Achse; die drei freien N-Elektronenpaare sind antiperiplanar (app) zur C—CH₃-Bindung (die C—C-Bindung ist auf 1.561(1) Å verlängert). Zu unserer Überraschung beträgt der Torsionswinkel N-C-C-H nur 8.0(9)°. N und H stehen also nahezu ekliptisch zueinander.

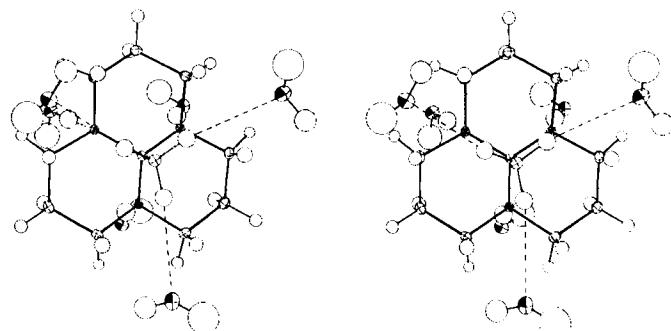


Abb. 1. Stereobild des Orthoamid-Trihydrats in der kubischen Kristallmodifikation mit Wasserstoffbrücken zwischen drei Wassermolekülen und den Stickstoffatomen (unten) sowie drei Wassermolekülen und den Wasserstoffatomen der Methylgruppe (oben, gestrichelte Linien). Die Atome sind als Ellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) dargestellt (Wasserstoffatome als Kugeln).

Im Kristall ist jedes N-Atom an einer Wasserstoffbrückenbindung zu einem Wassermolekül beteiligt (N···O 2.855 Å; N···H—O-Winkel 162°). Die Wassermoleküle bilden zusätzliche Wasserstoffbrücken untereinander und zwar so, daß die beiden Triaden, die durch das kristallographische Inversionszentrum miteinander verbunden sind, einen sesselförmigen (H₂O)₆-Ring mit O···O-Abständen von 2.770 Å und O—H···O-Winkel von 171° bilden^[4]. Auf der Seite des tricyclischen Orthoamids, die von den freien N-Elektronenpaaren abgewandt ist, weist jede C—H-Bindung der Methylgruppe in etwa auf ein Sauerstoffatom der benachbarten Triade (H···O 2.67 Å, C—H···O-Winkel 170°). Wenn man berücksichtigt, daß röntgenographisch ermittelte C—H-Abstände von ca. 1.0 Å prinzipiell zu klein sind, und eine entsprechende Korrektur vornimmt, verringert sich der fragliche H···O-Abstand um ungefähr 0.1 Å. Obwohl der korrigierte Abstand für eine C—H···O-Wasserstoffbrücke immer noch etwas lang ist^[7], ist die nahezu lineare Anordnung doch höchst suggestiv. Zudem beträgt der N—C—C···O-Torsionswinkel nur 0.6°, der N—C—C—H-Torsionswinkel dagegen 8.0°. Alle diese Beobachtungen legen nahe, daß die ungewöhnliche Methylkonformation größtenteils durch die C—H···O-Wasserstoffbrücken verursacht wird.

Im übrigen haben wir eindeutige Anhaltspunkte dafür, daß die ekliptische Stellung der Methylgruppe kein eigentliches Merkmal dieses Moleküls ist. Nach großen Anstrengungen konnten wir einen einzigen Einkristall der wasserfreien Verbindung erhalten und seine Struktur wiederum bei 81 K bestimmen (Abb. 2)^[8]. Hier enthält die asymmetrische Einheit im Kristall zwei unabhängige Moleküle des tricyclischen Orthoamids. Eines hat die gleiche all-trans-Konfiguration wie das Trihydrat, das andere die

cis,cis,trans-Konfiguration **1b**, die NMR-Messungen zu folge in kleinen Anteilen auch in verdünnter Lösung vorliegt^[9]. In beiden Molekülen ist die Stellung der Methylgruppen gestaffelt^[10]. Die Länge der C—CH₃-Bindung beträgt in **1a** 1.555(1) Å und in **1b** 1.539(1) Å; beide Bindungen sind kürzer als die entsprechenden im **1a**-Trihydrat.

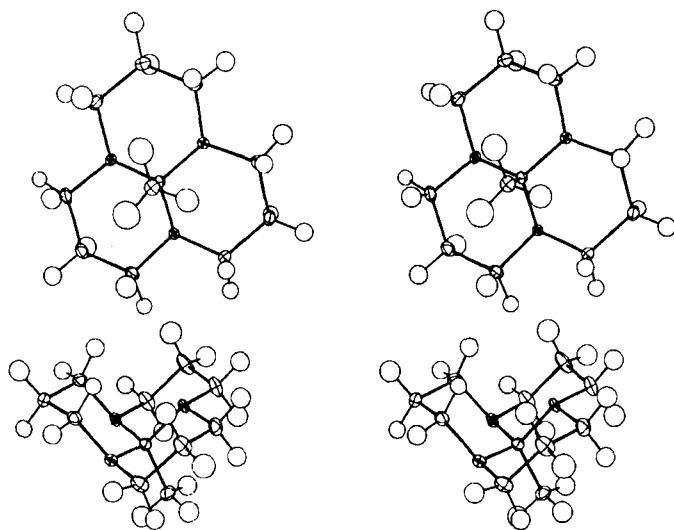


Abb. 2. Stereobild der beiden unabhängigen cyclischen Orthoamide **1a** und **1b** in der monoklinen Kristallmodifikation. Die Atome sind als Ellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) dargestellt (Wasserstoffatome als Kugeln).

Da die Wasserstoffbrücken zu den drei *app*-Elektronenpaaren den stereoelektronischen Effekt auf die C—CH₃-Bindung sicherlich abschwächen, muß die leicht längere Bindung im Trihydrat auf den Einfluß der ekliptischen Methylkonformation zurückgeführt werden.

Diese unerwarteten Ergebnisse haben uns veranlaßt, einige Eigenheiten an geeigneten Modellsystemen rechnerisch zu überprüfen. Nach ab-initio-6-31G*-SCF-Rechnungen an 1,1,1-Triaminoethan als Modell (freie N-Elektronenpaare *app* zur C—C-Bindung, geometrische Parameter des Kristalls) ist die gestaffelte Konformation 5.52 kcal mol⁻¹ stabiler als die ekliptische. Wird das Torsionspotential angenähert als $V = (V_{\max}/2)(1 + \cos 3\theta)$ mit $V_{\max} = 5.52$ kcal mol⁻¹ und $\theta = 8^\circ$, so beträgt die minimale Bindungsstärke, die erforderlich ist, um zur ekliptischen Konformation zu gelangen, ca. 1.8 kcal mol⁻¹ pro C—H···O-Brücke, was weit größer ist als die Stärke der mit ähnlichen Basisätzen berechneten H₃C—H···OH₂-Wechselwirkung (ca. 0.5 kcal mol⁻¹)^[11]. Tatsächlich erhielten wir mit dem Basissatz 6-31G* eine Wechselwirkungsenergie von nur -0.63 kcal mol⁻¹ für das CH₄···OH₂-Supermolekül in einer Konformation, die der im Hydrat gefundenen C—H···O-Anordnung entspricht. Dieses Versagen von SCF-Rechnungen, die experimentell gesicherte Struktur zu bestätigen, veranlaßte uns, größere Basissätze zu testen sowie den Einfluß der Elektronenkorrelation auf die C—H···O-Wasserstoffbrückenbindung im System CH₄···OH₂ zu un-

tersuchen. Wie man Tabelle 1 entnehmen kann, erhöht ein Korrelationseffekt die Stärke der Wechselwirkung auf allen Niveaus der Näherung um 0.7 bis 1.0 kcal mol⁻¹ – ein für Wasserstoffbrücken beispielloser Betrag. Der physikalische Grund dafür ist wahrscheinlich nicht die typische Dispersionsanziehung, sondern eher eine allgemeine Kontraktion der Elektronendichte, durch die der effektive van-der-Waals-Radius der C—H-Gruppe verkleinert wird, so daß sich die Hyperkonjugationswechselwirkung $n_O \cdot \sigma_{CH}^*$ von ca. 2 kcal mol⁻¹ voll auswirkt^[12]. Wir haben auch den kooperativen Effekt auf die C—H···O-Wasserstoffbrücke im Modellkomplex CH₄···O(H)H···NH₃ untersucht. Auf dem MP2/6-31G*-Niveau wurde für die C—H···O-Wechselwirkungsenergie ein Wert von -1.98 kcal mol⁻¹ berechnet; danach ist sie 0.5 kcal mol⁻¹ negativer als im CH₄···OH₂-Komplex und liegt in der Größenordnung, die notwendig ist, um die Orthoamid-Methyl-Rotationsbarriere auf den Kopf zu stellen. Erweiterungen des theoretischen Modells führten zu ähnlichen Nettowerten für die Stärke der C—H···O-Wechselwirkung^[13]. Wir meinen, daß die berechneten Werte insgesamt die Vorstellung bestätigen, daß gerichtete C—H···O-Wasserstoffbrücken von genügender Stärke die Ursache der anomalen Methylkonformation im Orthoamid-Trihydrat-Kristall sind. Ferner glauben wir, daß die Wasserstoffbrücken und die ekliptische Stellung der Methylgruppe nicht signifikant von stereoelektronischen Faktoren (Orientierung der freien N-Elektronenpaare) abhängen, da sich diese Faktoren hauptsächlich auf die C—CH₃-Bindung auswirken.

Die Tatsache, daß geeignet angeordnete Wassermoleküle die Rotationsbarriere einer Methylgruppe durch Wasserstoffbrückenbindungen umkehren können, hat offensichtliche Konsequenzen für Wechselwirkungen zwischen „hydrophoben“ Bereichen von Molekülen in wässriger Umgebung. Die Anordnung der Wassermoleküle wird im allgemeinen von den gerichteten Kräften der stärkeren O—H···O- und N—H···O-Wasserstoffbrücken bestimmt. Diese Anordnung könnte dann aber die Konformation aliphatischer Ketten etc. durch die Bildung schwächerer, aber immer noch gerichteter C—H···O-Wasserstoffbrücken beeinflussen. Deshalb sollten konformativ Regelmäßigkeiten, die bei aliphatischen Molekülbestandteilen in nichtwässriger Umgebung beobachtet werden, nicht vorbehaltlos auf Moleküle in einer Matrix aus Wassermolekülen übertragen werden.

Eingegangen am 19. Juni 1987 [Z 2304]

- [1] I. Tokue, T. Fukujama, K. Kuchitsu, *J. Mol. Struct.* **17** (1973) 207.
- [2] R. W. Kilb, C. C. Lin, E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.* **26** (1957) 1695.
- [3] Erhalten durch langsames Abkühlen der (scheinbar reinen) Flüssigkeit in einer geschlossenen Kapillare, die direkt auf das Diffraktometer montiert war. Raumgruppe *Pa3* (Nr. 205), $a = 13.719$ Å (bei 81 K), $Z = 8 \times C_{11}H_{21}N_3 \cdot 3H_2O$, Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.7107$ Å), Intensitätsmessungen bis $\theta = 40^\circ$, $R = 0.032$ [14].
- [4] Ähnliche sesselförmige Ringe sind z.B. von Eis II [5] und dem kristallinen Trihydrat von 1,3,5-Triaza-2,4,6-trimethylcyclohexan [6] bekannt.
- [5] B. Kamb, W. C. Hamilton, S. J. LaPlaca, A. Prakash, *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 1934.
- [6] E. W. Lund, *Acta Chem. Scand.* **5** (1951) 678; **12** (1958) 1768.
- [7] R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5063; Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **40** (1984) 159; J. A. R. P. Sarma, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **19** (1986) 222.
- [8] Erhalten durch Destillation des Orthoamid-Trihydrats in Gegenwart von CaH₂ und langsames Abkühlen eines Tropfens des flüssigen Destillats in einer auf das Diffraktometer montierten Kapillare. Raumgruppe *P2₁/c*, $a = 17.502$, $b = 8.537$, $c = 17.674$ Å, $\beta = 125.89^\circ$ (bei 81 K), $Z = 8 \times C_{11}H_{21}N_3$, Intensitätsmessungen wie beim Trihydrat, $R = 0.034$ [14].
- [9] G. R. Weisman, V. B. Johnson, M. B. Coolidge, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 4365.

Tabelle 1. Berechnete Wechselwirkungsenergien $E(\text{int})$ im Komplex CH₄···OH₂ [kcal mol⁻¹]. $E(\text{int}) = E(\text{Komplex}) - E(\text{CH}_4) - E(\text{H}_2\text{O})$.

Basis	SCF	MP2	MP4
6-31G*	-0.634	-1.447	-1.359
6-31G**	-0.936	-1.872	-1.698
6-31G(2d,p)	-0.919	-1.935	-1.726

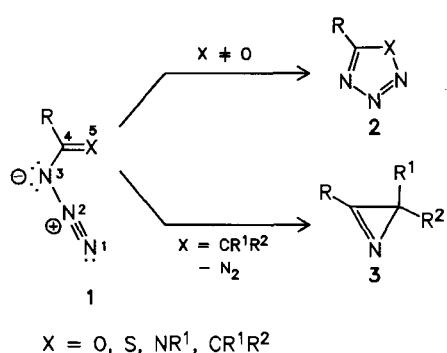
- [10] Vorläufige Differenzelektronendichte-Karten des wasserfreien Kristalls zeigen kleine diffuse Restdichtepeaks (0.05 bis 0.10 eÅ⁻³) in der Nähe der Positionen, die für H-Atome in der alternativen ekliptischen Methylenkonformation des all-trans-Moleküls zu erwarten sind. Diese Peaks könnten von der Unzulänglichkeit des Formalismus der isotropen Temperaturfaktoren herrühren, der auf die H-Atome bei der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angewendet wurde.
- [11] Verschiedene ab-initio-Rechnungen des Systems Methan-Wasser stimmen darin überein, daß die C-H···O-Wasserstoffbrückenbindung signifikant ist, unterscheiden sich jedoch im Detail. Siehe beispielsweise S. R. Umgemach, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7898; H. Umeyama, K. Morokuma, *ibid.* 99 (1977) 1316; P. Ruelle, G. Leroy, G. Louberman-Leloup, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 87 (1978) 867.
- [12] A. E. Reed, F. Weinhold, L. A. Curtiss, D. J. Pochatko, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 5687.
- [13] Zwei Erweiterungen sind besonders wichtig: Die Aufnahme diffuser (,+)Funktionen reduziert die C-H···O-Wechselwirkung um ca. 1 kcal mol⁻¹. Die Aufnahme kooperativer Effekte höherer Ordnung (beispielsweise im Modellkomplex H₂NCH₂CH₃···O(H)H···NH₃) verstärkt die Wechselwirkung um annähernd den gleichen Betrag.
- [14] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England) unter Angabe der Autoren und des Literaturzitats angefordert werden.

(E)-2-(1-Aryl-4,5-dihydro-1H-tetrazol-5-yliden)-2-cyanessigsäure-methylester aus 3,3-Diazido-2-cyanacrylsäure-methylester und primären aromatischen Aminen**

Von Rolf W. Saalfrank*, Michael Fischer, Uwe Wirth und Helmuth Zimmermann*

Professor Ulrich Schöllkopf zum 60. Geburtstag gewidmet

Offenkettige Systeme der allgemeinen Struktur **1***** können prinzipiell zu den korrespondierenden cyclischen Systemen **2** isomerisieren. Ob **1** oder **2** die stabilere Form



[*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dipl.-Chem. M. Fischer,
Dipl.-Chem. U. Wirth
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen
Priv.-Doz. Dr. H. Zimmermann
Institut für Angewandte Physik (Kristallographie)
der Universität Erlangen-Nürnberg
Bismarckstraße 10, D-8520 Erlangen

[**] Geminale Vinyldiazide, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. H. Fritz, Ciba-Geigy (Basel), danken wir für ein ¹⁵N-NMR-Spektrum, Prof. Dr. R. Carrié und Dr. D. Danion, Universität Rennes, für anregende Diskussionen. – 4. Mitteilung: [1].

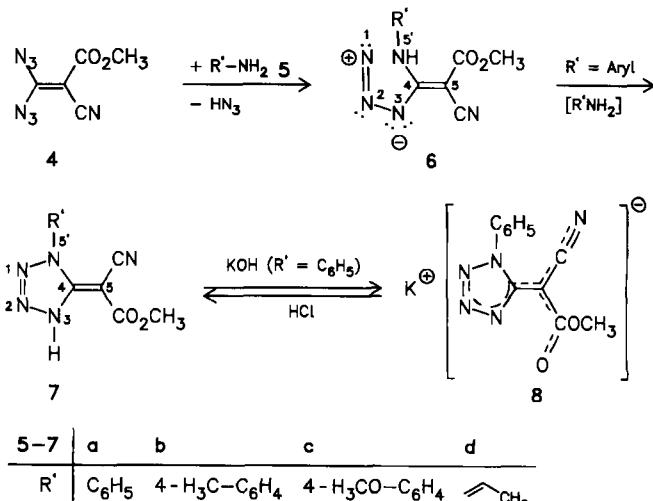
[***] Die (unsystematische) Numerierung der Verbindungen **1**, **6** und **7** dient der Diskussion von Substituenteneinflüssen sowie der Zuordnung spektroskopischer Daten.

ist, hängt von den Substituenten X und R ab^[2]. Beispielsweise treten Acylazide **1**, $X = O$, ausschließlich in der offenkettigen Form auf^[2,3], während Thioacylazide **1**, $X = S$, zu 1,2,3,4-Thiatriazolen **2**, $X = S$, cyclisieren^[2,4]. Bei Iminoaziden **1**, $X = NR^1$, vermögen nur Elektronenacceptor-Substituenten R^1 die Azidform zu stabilisieren, andernfalls erhält man Tetrazole **2**, $X = NR^1$ ^[2,5]. Während diese Iminoazid-Tetrazol-Isomerisierung^[6] durch zahlreiche Beispiele dokumentiert ist, sind zur Vinylazid-4H-Triazol-Isomerisierung (**1** → **2** für $X = CR^1R^2$) bislang nur wenige Arbeiten bekannt^[1,7].

In der 4-Position donorsubstituierte Vinylazide **1** [$R = NR^3R^4$, $X = CCN(CO_2CH_3)$] können sowohl einen 1,5- als auch einen 3,5-Ringschluß eingehen. Dadurch entstehen in Abhängigkeit von R und den Reaktionsbedingungen entweder über die 4H-1,2,3-Triazole **2**, $R = NR^3R^4$, $X = CCN(CO_2CH_3)$, stabile 1,2,3-Triazole oder unter Eliminierung von Stickstoff 2H-Azirine **3**, $R = NR^3R^4$, $R^1 = CN$, $R^2 = CO_2CH_3$ ^[1]. Bei der thermischen Umwandlung von Vinylaziden **1**, $X = CR^1R^2$, mit $R, R^1, R^2 = H$, Alkyl, Aryl entstehen ausschließlich 2H-Azirine **3**. Für deren Bildung wird ein 3,5-Ringschluß von **1** unter gleichzeitiger Stickstoffeliminierung gegenüber einer Route über freie Nitrene oder einen 1,5-Ringschluß zu 4H-1,2,3-Triazolen mit anschließender Stickstoffeliminierung favorisiert^[2a,8].

Ein eingehendes Studium der Vinylazide **6***** [= **1** mit $R = NHR'$, $X = CCN(CO_2CH_3)$] ergab, daß diese durch Einbeziehung des Substituenten in 4-Position weitere, neuartige intramolekulare Reaktionen (1,5'-Ringschluß zu **7*****, Nitrenaddition an C=C-Bindung zu **9**) eingehen können.

Die Umsetzung von 3,3-Diazido-2-cyanacrylsäure-methylester **4** mit primären Arylaminen **5a-c** bei -25°C führt zunächst zu donorsubstituierten Vinylaziden **6a-c** (experimentelle Daten siehe Tabelle 1), deren basenkatalysierte Isomerisierung in Dichlormethan die Dihydro-tetrazolylidencyanessigsäure-methylester **7a-c** liefert (Tabelle 1)^[9,12].



7a löst sich in wässriger Kalilauge als Salz **8** (Ausbeute 74%, $F_p = 263^\circ\text{C}$ (aus Wasser/Aceton)), das mit Salzsäure in **7a** zurückverwandelt werden kann.

Die Konstitution der Heterocyclen **7** geht nicht eindeutig aus den spektroskopischen Daten hervor. Diese wären auch mit den zu **7** isomeren *N*-Aryl-*N*-(5-cyan-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-carbamidsäure-methylestern vereinbar. Des-