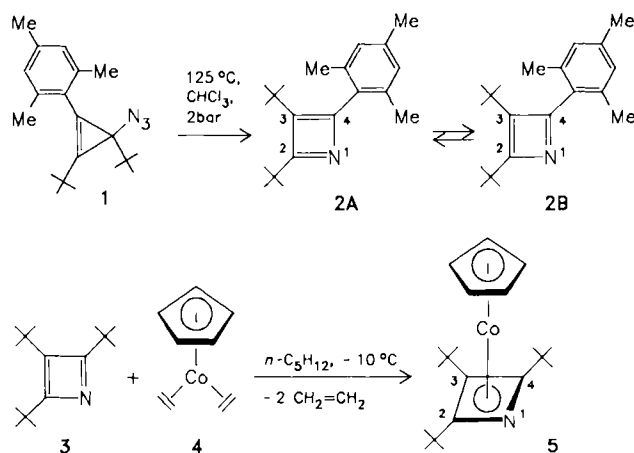


Erste strukturanalytische sowie photoelektronenspektroskopische Untersuchung eines Azetes und eines Azet-Cobaltkomplexes**

Von Martin Ledermann, Manfred Regitz*, Klaus Angermund, Paul Binger, Carl Krüger, Richard Mynott, Rolf Gleiter und Isabella Hyla-Kryspin
Professor Robert Carrié zum 60. Geburtstag gewidmet

Anders als von Cyclobutadienen^[1] gibt es bisher keine kristallstrukturanalytischen Untersuchungen von Azeten (Azacyclobutadienen). Mit der Synthese von **3**^[2], dem ersten kinetisch stabilisierten Azet, bot sich uns die Chance, den Einfluß des Ringstickstoffatoms auf die Struktur des Moleküls zu studieren. Die Kristallstrukturanalyse von **3** (Fp = 37°C) konnte aber wegen einer Phasenumwandlung bei -75°C nur bei darüberliegenden Temperaturen ausgeführt werden und lieferte aufgrund von Fehlordnungseffekten im Bereich der Methylgruppen keine befriedigenden Resultate. Um dennoch zu genauen Aussagen über Azetstrukturen zu gelangen, haben wir den ungleich substituierten antiaromatischen Heterocyclen **2** sowie den Cobaltkomplex **5** hergestellt und untersucht.

Das neue Azet **2** entsteht in Anlehnung an die Synthese von **3**^[2] durch Thermolyse des Cyclopropenylazides **1**^[3] in einem Druck-Schlenk-Rohr in Form extrem sauerstoffempfindlicher rotbrauner Kristalle (80%, Fp = 59°C, aus Pentan bei -78°C). Die Ringaufweitung ist hochselektiv; NMR-Hinweise auf die Bildung des isomeren 2,4-Di-*tert*-butyl-3-mesitylazetes gibt es nicht.



Den Komplex **5** erhält man durch Reaktion von **3**^[2] mit Cyclopentadienyl-bis(ethylen)cobalt **4**^[4] als hellbraune Kristalle (79%, Fp = 117°C, aus Pentan bei -78°C)^[5]; **5** ist der erste Metallkomplex eines Azetes^[6].

Die Kristallstrukturanalyse des Azetes **2** (Abb. 1, oben) zeigt eindeutig, daß die antiaromatische Verbindung als Valenzisomer **2A** kristallisiert. Der Vierring hat eine ebe-

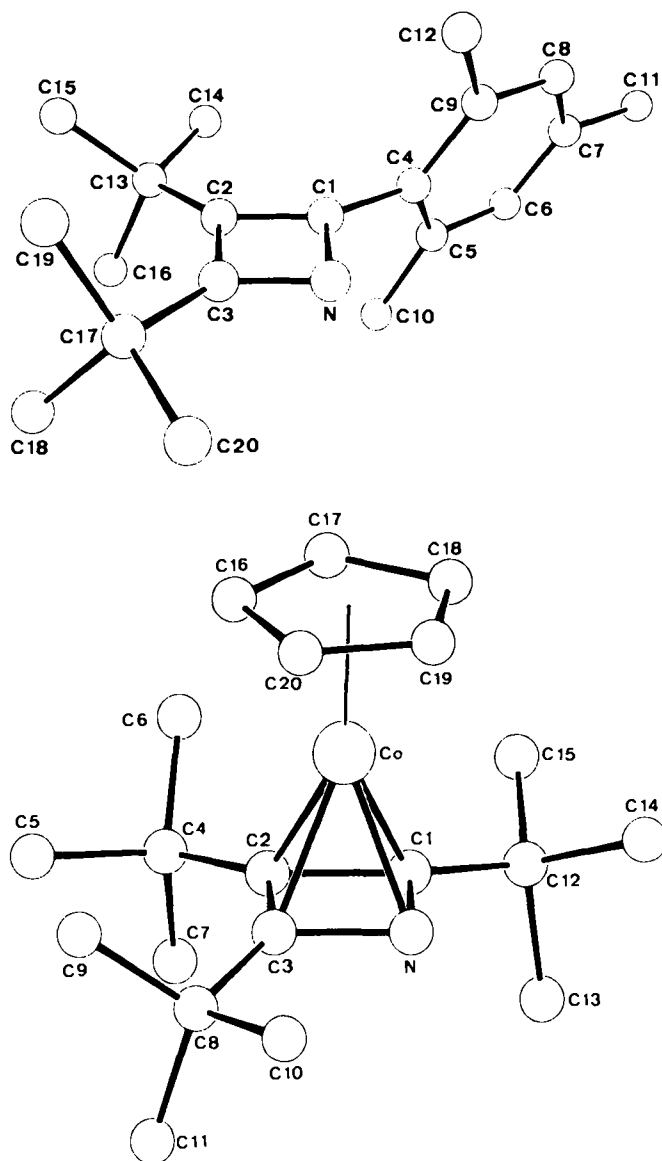


Abb. 1. Oben: Struktur von **2** im Kristall. $C_{20}H_{20}N$; $P2_1/c$, $a = 14.256(3)$, $b = 8.222(1)$, $c = 16.078(4)$ Å, $\beta = 93.06(2)^\circ$, $T = 20^\circ\text{C}$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.00$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.53$ cm⁻¹. Enraf-Nonius-Diffraktometer CAD-4; 4686 gemessene Reflexe, gemittelt zu 4242, davon 1043 beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$); $R = 0.076$, $R_w = 0.071$ ($w = 1/\sigma^2(F_o)$) für 190 Parameter [8]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N-C1 1.58(1), N-C3 1.28(1), C1-C2 1.35(1), C2-C3 1.59(1), C1-C4 1.48(1), C2-C13 1.49(1), C3-C17 1.48(1); C1-N-C3 87.4(6), N-C1-C2 92.6(6), C1-C2-C3 84.9(6), C2-C3-N 95.1(6), N-C1-C4 124.3(7), C2-C1-C4 143.1(8), C1-C2-C13 134.5(7), C3-C2-C13 140.6(7), C2-C3-C17 137.7(7), N-C3-C17 127.3(8). - Unten: Struktur von **5** im Kristall. $C_{20}H_{12}CoN$; $Pbca$, $a = 14.179(5)$, $b = 16.82(1)$, $c = 15.939(6)$ Å, $T = -162^\circ\text{C}$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 1.21$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 8.98$ cm⁻¹. Enraf-Nonius-Diffraktometer CAD-4; 25564 gemessene Reflexe, gemittelt zu 11622 ($R_{\text{int}} = 0.06$), davon 4516 beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$); $R = 0.046$, $R_w = 0.040$ ($w = 1/\sigma^2(F_o)$) für 327 Parameter [8]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N-Co 1.958(2), C2-Co 2.027(2), C3-Co 1.958(2), C1-Co 1.960(2), N-C3 1.433(2), N-C1 1.424(3), C2-C3 1.462(3), C2-C1 1.478(3); N-C3-C2 92.8(2), N-C1-C2 92.5(2), C3-C2-C1 85.8(2), C3-N-C1 88.9(1).

[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. M. Ledermann
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern
Dr. K. Angermund, Prof. Dr. P. Binger, Prof. Dr. C. Krüger,
Dr. R. Mynott
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr
Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. I. Hyla-Kryspin
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Antiaromaten, 25. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk gefördert. - 24. Mitteilung: U. Hees, U.-J. Voglbacher, G. Michels, M. Regitz, *Tetrahedron* 44 (1988), im Druck.

ne, verzerrte Rechteckstruktur mit langen C2-C3- und N-C1-Einfachbindungen (1.59(1) bzw. 1.58(1) Å)^[7]; die Doppelbindungen C1-C2 und N-C3 (1.35(1) bzw. 1.28(1) Å) sind dagegen normal lang. Sterische Wechselwirkung des Mesitylrestes mit dem benachbarten *t*Bu-Rest erzwingt einen Interplanarwinkel beider Ringe von 70°, so daß eine π -Wechselwirkung mit dem Vierring kaum in Frage kommt (siehe hierzu auch das Photoelektronen(PE)-Spektrum). Die voluminösen Ringsubstituenten sind für die teils starke Aufweitung der exocyclischen Winkel C2-C1-C4, C3-C2-C13 und C2-C3-C17 verantwortlich.

Vergleicht man diese Befunde mit den Strukturdaten kinetisch stabilisierter Cyclobutadiene^[11], so findet man bezüglich Vierringgeometrie, bisektischer Substituentenanordnung und der sterischen Effekte auf die exocyclischen Bindungswinkel manche Parallelen zum Tri-*tert*-butylcyclobutadiencarbonsäure-methylester^[9]. Die enge Verwandtschaft zeigt sich auch beim Vergleich der ersten Bande im He(I)-PE-Spektrum dieses Cyclobutadiens mit der von **3**^[10] oder **2**^[10].

Das für **2** bei 40°C (75.5 MHz, [D₈]Toluol) gemessene ¹³C-NMR-Spektrum weist für den Vierring drei scharfe Singulett-Signale auf ($\delta = 200.9, 141.2, 151.2$)^[11]. Diese weitgehend temperaturunabhängigen Resonanzen^[12] sind den Kohlenstoffatomen C-2, C-3 und C-4 des Valenzisomers **2A** zuzuordnen, das auch im kristallinen Zustand vorliegt. Ein Valenzisomeriegleichgewicht **2A** \rightleftharpoons **2B** ist damit, anders als bei **3**^[2], nicht unmittelbar nachzuweisen; das Isomer **2B** ist bestenfalls mit 5% beteiligt. Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe eines 2D-¹³C, ¹H-korrelierten Spektrums (optimiert für Fernkopplungen ⁿ $J_{(C,H)}$), anhand von Abschätzungen der chemischen Verschiebungen und durch einen Vergleich der Signallage des Azomethin-Kohlenstoffatoms C-2 mit den Signalen im Tieftemperaturspektrum von **3**.

Der Vergleich der PE-Spektren von **2** und **3** zeigt eine sehr große Ähnlichkeit bezüglich Lage und Form der Banden im äußeren Valenzbereich^[10]. Dies läßt sich am besten durch eine geringe elektronische Wechselwirkung zwischen Mesityl- und Azetrest erklären. Das PE-Spektrum von **3** (Abb. 2 oben) zeigt im äußeren Valenzbereich zwei Banden (① und ②), die wir der Ionisation aus den beiden MOs 2b₁(π) und 5a₁(σ) zuordnen (siehe unten). Die Ionisationsenergie für 1b₁(π) ergibt sich aus dem PE-Spektrum zu 10.7 eV (Bande ③). Der Vergleich der PE-Ionisationsenergien mit Ergebnissen von MO-Rechnungen (semiempirische und ab-initio-Verfahren^[13]) bestätigen dies.

Die Kristallstrukturanalyse des Cobaltkomplexes **5** (Abb. 1, unten) läßt als Folge der Elektronendelokalisierung eine markante Annäherung der Bindungslängen im planaren Vierring (1.478(3) und 1.462(3) Å für C-C sowie 1.424(3) und 1.433(2) Å für N-C) erkennen. Die Abstände von N, C1 und C3 zum Metallatom sind nahezu gleich, nur der C2-Co-Abstand ist etwas größer. Ein analoger Gang der Co-C_{Cyclopentadien}-Abstände zeigt die Coplanarität beider Ringe (Interplanarwinkel: 2°). Die Bindung der quartären *t*Bu-C-Atome C4, C8 und C12 zu den Azet-C-Atomen ist um 9, 10 bzw. 11° gegenüber der Vierringebene in die dem Co-Atom entgegengesetzte Richtung abgewinkelt^[14].

Nach Berechnungen mit der INDO-Methode^[15] lassen sich die beiden höchsten besetzten MOs des Cyclopentadienyl(trimethylazet)cobaltkomplexes (**5**, Me statt *t*Bu) als Linearkombinationen von 1a₂(π^*) und 2b₁(π) des Azets mit dem CpCo-Fragment beschreiben (siehe Abb. 2 unten sowie Tabelle 1). Durch diese Wechselwirkung wird die

Tabelle 1. Nach der INDO-Methode berechnete Orbitalsequenz von **5**, Me statt *t*Bu.

MO	ϵ_1 [eV]	% Co	% L	% Cp	MO-Typ
36	- 8.74	8	37	55	Cp(π), L(1a ₂), d _{xz} , d _{yz}
35	- 9.02	3	51	46	L(2b ₁), Cp(π), d _{xz} , d _{yz}
34	- 10.70	40	45	15	L(1b ₁), d _{z²} , d _{xz} , d _{yz}
33	- 11.25	47	35	18	d _{z²} , d _{xz} , d _{yz} , L(1b ₁), Cp(π)
32	- 11.40	34	26	40	Cp(π), d _{xz} , d _{yz}
31	- 11.62	22	61	17	L(5a ₁), d _{xz} , d _{yz} , d _{z²}
30	- 11.96	88	8	4	d _{x²-y²}
29	- 12.10	80	13	7	d _{xy}

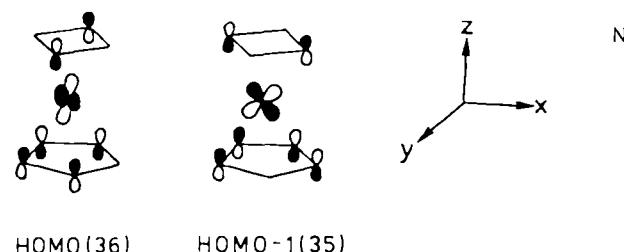
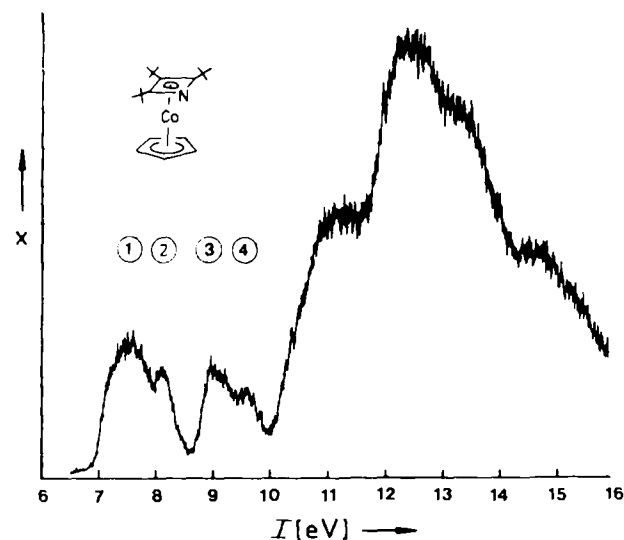
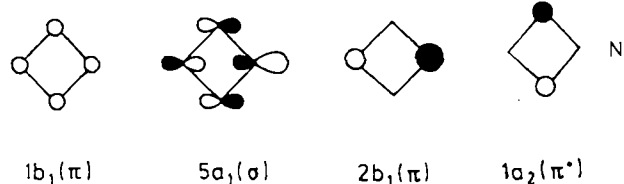
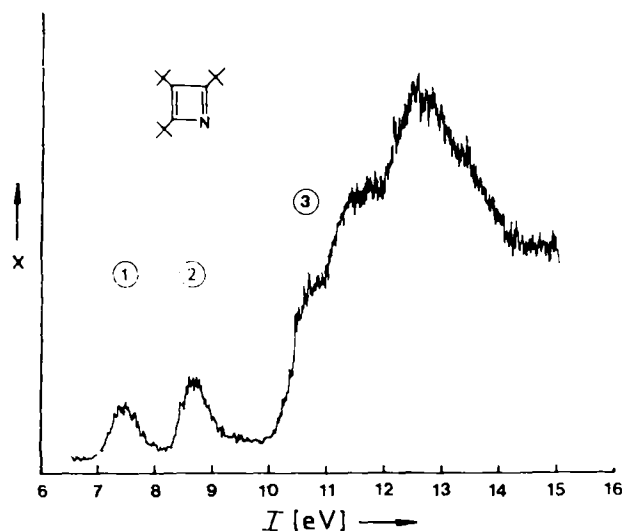


Abb. 2. PE-Spektren von **3** (oben) und **5** (unten). x = Zählrate. Unter den beiden Spektren sind die zu den Banden gehörenden MOs angegeben.

Elektronendichte im Vierring von **5** gegenüber **3** erhöht. Dies erklärt die beobachtete Angleichung der Bindungslängen in **5**. Im PE-Spektrum von **5** (Abb. 2 unten) werden die Ionisationen aus den beiden HOMO's von anderen Banden überlagert, die wir Ionisationen aus MOs, die stark am Metallatom lokalisiert sind, zuordnen^[16].

Eingegangen am 27. Juli 1988 [Z 2889]

- [1] Vergleichende Übersicht: H. Irngartinger, M. Nixdorf, N. H. Riegler, A. Krebs, H. Kimling, J. Pocklington, G. Maier, K.-D. Malsch, K. A. Schneider, *Chem. Ber.* 121 (1988) 673.
- [2] U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, R. Mynott, *Angew. Chem.* 98 (1986) 835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 842.
- [3] Das Azid wird durch Reaktion von Di-*tert*-butylcyclopropanon mit Mesityllithium in Ether bei 0°C und nachfolgender Umsetzung mit Stickstoffwasserstoffsäure als farblose Kristalle vom Fp=88°C erhalten. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ =2100 cm⁻¹ (N₃); ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ =0.92, 1.23 (jeweils s, leicht verbreitert, jeweils 9H, *t*Bu); 2.29, 2.41 (jeweils s, 3H bzw. 6H, Mesityl-Me), 6.90 (s, 2H, Aren-H).
- [4] K. Jonas, E. Defense, D. Habermann, *Angew. Chem.* 95 (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 716.
- [5] ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]Toluol): δ =1.18, 1.23 (jeweils s, 9 bzw. 18H, *t*Bu), 4.95 (s, 5H, Cyclopentadienyl-H); ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 40°C): δ =29.9 [s, C(CH₃)₃-3], 30.5 [q, ¹J(C,H)=125 Hz, C(CH₃)₃-2,4], 32.1 [q, ¹J(C,H)=126 Hz, C(CH₃)₃-3], 32.5 [s, C(CH₃)₃-2,4], 80.0 [d, ¹J(C,H)=175 Hz, C₅H₅], 89.9 (s, C-3), 104.2 (s, C-2/C-4); MS (70 eV): *m/z* 345 (*M*⁺, 17%).
- [6] Übersicht zu Cyclobutadien-Metallkomplexen: A. Efraty, *Chem. Rev.* 77 (1977) 691.
- [7] Der Standardwert für C(sp²)-C(sp²)-Einfachbindungen ist 1.47–1.48 Å: D. R. Lide, *Tetrahedron* 17 (1962) 125.
- [8] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53306, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] L. T. J. Delbaere, M. N. G. James, N. Nakamura, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1973.
- [10] Ionisierungsenergien [eV] und Zuordnungen, 2: 7.6 (π_2 , Azet), 8.4 (π_1 , Aryl), 8.9 (5a₁, Azet), 10.6 (π_1 , Azet); 3: 7.5 [2b₁, (π)], 8.7 [5a₁, (σ)], 10.7 [1b₁, (π)]; Tri-*tert*-butylcyclobutadiencarbonsäure-methylester (3, C-CO₂Me statt N): 7.1 (π_2 , Cyclobutadien), 8.8 (σ), 9.5 (n, Ester).
- [11] Weitere Resonanzen: δ =20.5, 21.2 (Mesityl-CH₃-2,6,4), 26.0, 28.5 (C(CH₃)₃-2,3), 31.8, 36.7 (C(CH₃)₃-2,3), 128.1, 130.3, 136.8, 137.8 (Aren-C). Messungen bei höherer Temperatur sind problematisch, da das Azet über die C/N-Doppelbindung dimerisiert; dabei wird ein farbloses Pulver vom Fp=198°C (Zers.) erhalten.
- [12] Bei -110°C erscheinen sie – nur geringfügig verschoben – bei δ =202.2, 140.9 und 150.0.
- [13] Wir danken Herrn Prof. P. von R. Schleyer für eine 3-21G-21G- und 6-31G*-Rechnung am unsubstituierten Azet.
- [14] Siehe hierzu D. M. P. Mingos, *Adv. Organomet. Chem.* 15 (1977) 33.
- [15] M. C. Böhm, R. Gleiter, *Theor. Chim. Acta* 59 (1981) 127.
- [16] Ionisierungsenergien [eV] und Zuordnung (Nr. der MOs in Tabelle 1) der Banden ①–④ im PE-Spektrum von 5: ① 7.5 (29, 30, 34); ② 8.1 (36); ③ 8.9 (35); ④ 9.5 (33).

Die Umsetzung von Tropon mit einem Homopyrrol als Ergebnis einer computerunterstützten Suche nach präzedenzlosen chemischen Reaktionen**

Von Dietmar Forstmeier, Johannes Bauer, Eric Fontain, Rainer Herges, Rudolf Herrmann und Ivar Ugi*

Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Die computerunterstützte Entdeckung neuartiger Moleküle und chemischer Reaktionen ist eine besondere Herausforderung im Zusammenhang mit der Verwendung von Computern in der Chemie.

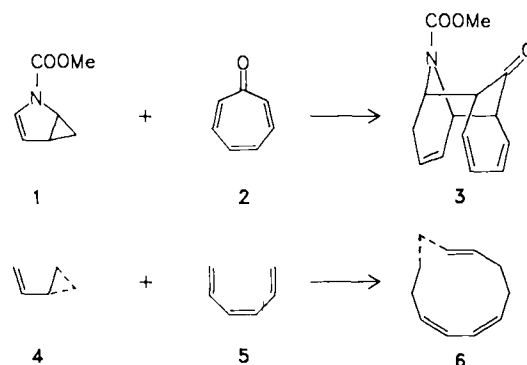
Das von Bauer und Ugi 1982^[1] erstmals beschriebene Computerprogramm IGOR (Interactive Generation of Organic Reactions) beruht auf der Theorie der *B/E*- und *R*-Matrizen (die Matrizen *B* und *E* beschreiben die chemi-

schen Konstitutionen der Ausgangsverbindungen bzw. Produkte, die Matrix *R* entspricht dem der Reaktion zugrundeliegenden Elektronenverschiebungsschema^[2] und kann mit einem Reaktionsgenerator^[3,4] beliebige Moleküle und chemische Reaktionen erzeugen.

Aus der Theorie der *B/E*- und *R*-Matrizen läßt sich auch eine hierarchische Klassifizierung chemischer Reaktionen^[5] ableiten, die es ermöglicht, den Neuheitsgrad einer präzedenzlosen Reaktion zu bestimmen^[6,7]. Bei der Suche nach Reaktionen von hohem Neuheitsgrad wurde die irreduzible Matrix *R*_{10,10}^C der Resonanz von 10- π -Arenen in IGOR2^[4], eine verbesserte, PC-fähige FORTRAN-77-Version von IGOR, eingegeben.

$$R_{10,10}^C = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

Eines der Resultate (*B*, *E*) der IGOR2-Analyse von *R*, die Umsetzung 1 + 2 → 3, entspricht der präzedenzlosen Basisreaktion^[3] 4 + 5 → 6.



Als Homodienkomponente hat sich das Homopyrrol 1 bereits bei Cycloadditionen bewährt^[8,9]. Als Trienkompo-

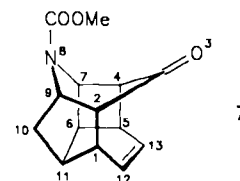


Tabelle 1. NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Daten von 7.

¹ H-NMR [a] (CDCl ₃ , 360 MHz, TMS): δ =1.92 (s, 2H; H ¹⁰), 2.18 (m, 1H; H ¹¹), 2.95 (m, 1H; H ¹), 3.05 (m, 1H; H ⁹), 3.15 (m, 1H; H ⁵), 3.23 (m, 1H; H ²), 3.45 (m, 1H; H ⁴), 3.65 (s, 3H; OCH ₃), 4.77 (m, 1H; H ⁷), 4.88 (m, 1H; H ⁹), 6.15 (t, 1H, <i>J</i> _{1,2} =7.9 Hz; H ¹³), 6.31 (t, 1H, <i>J</i> _{12,13} =7.9 Hz; H ¹²)
¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 90.56 MHz, TMS): δ =29.56 (1C), 36.29 (1C), 38.48 (2C), 45.47 (1C), 48.18 (1C), 52.48 (1C), 56.44 (1C), 57.17 (1C), 59.51 (1C), 130.86 (1C), 132.91 (1C), 153.39 (1C), 207.40 (1C)
MS (70 eV): <i>m/z</i> 246 (100%, <i>M</i> ⁺), 214 (5), 154 (3), 138 (3), 107 (1), 80 (1)

[a] Zuordnung der Signale über NOE-Differenz-Messungen.