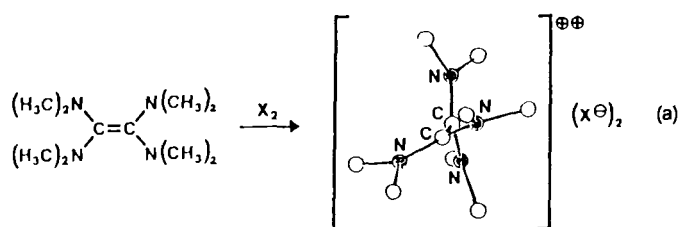


Tetrakis(dimethylamino)ethen:
Ein extrem elektronenreiches Molekül
mit ungewöhnlicher Struktur sowohl im Festkörper
als auch in der Gasphase**

Von Hans Bock*, Horst Borrmann, Zdenek Havlas,
 Heinz Oberhammer*, Klaus Ruppert und Arndt Simon*

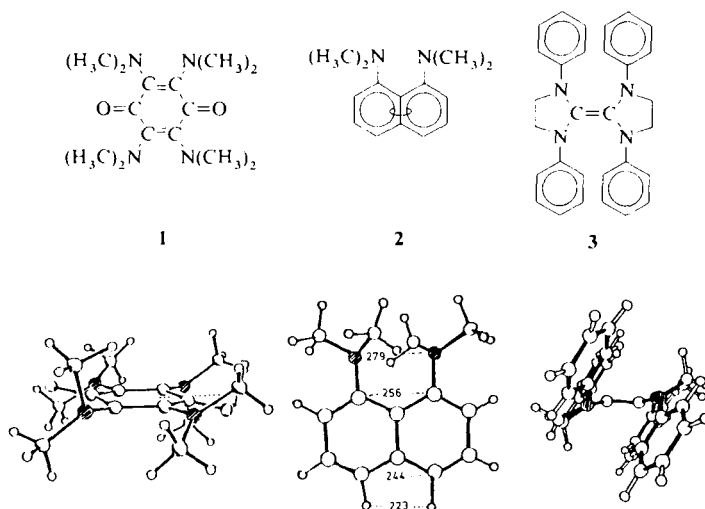
Hans Georg von Schnering zum 60. Geburtstag gewidmet

Auf die Frage: „Welche organischen Moleküle haben so niedrige erste Ionisierungsenergien, daß sie denen der Alkalimetall-Atome Li (5.40 eV) oder Na (5.14 eV) nahe kommen?“ gibt es nur wenige Antworten, und eine davon ist „Tetrakis(dimethylamino)ethen“ ($IE_1^V = 6.13 \text{ eV}^{[1a, b]}$). Beim Lösen in sauerstofffreiem Wasser entsteht daher vermutlich unter H_2 -Entwicklung nach $M_{\text{solv.}} + H_{\text{solv.}}^{\oplus} \rightarrow 1/2 H_2 + M_{\text{solv.}}^{\oplus}$ sein Radikalkation^[1c]. Zweielektronen-Oxidation^[1d] mit Halogenen X_2 liefert das Dikation-Salz, dessen Struktur durch eine 150 pm lange zentrale CC-Einfachbindung und zwei bis zu 76 gegeneinander verdrehte, cyaninartige Molekülhälften gekennzeichnet ist^[1e] [Gl. (a)].



Den Elektronenreichtum der leicht oxidierbaren Titelverbindung^[1f] verdeutlicht ein Vergleich mit dem isovalenzelektronischen Kohlenwasserstoff-Derivat, dem Tetraanion von Tetraisopropylethen ($(H_3C)_2C^{\ominus}C=C(C^{\ominus}(CH_3)_2)_2$), wobei die unterschiedlichen effektiven Kernladungen ($Z_{\text{eff}}(N) > Z_{\text{eff}}(C)$) zu berücksichtigen sind. Hierbei tritt zugleich die Umhüllung mit raumerfüllenden Substituenten hervor, welche Ladungen in Molekülonen durch Delokalisation stabilisieren und in den Neutramolekülen die Bindungsgerüste erheblich verzerren kann^[2]. Dies gilt insbesondere für Verbindungen, die an CC-Mehrfachbindungen vicinale Dialkyl- oder Alkylarylaminogruppen tragen^[3] (Schema 1). So wird in Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinon **1** eine Sesselkonformation erzwungen^[3a], im Protonenschwamm 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin **2** ist der $N \cdots N$ -Abstand um etwa 35 pm(!) auf 279 pm gedehnt^[3b] und im Tetraphenylaminoethen-Derivat **3** finden sich die Ringe in zwei Schichten angeordnet^[3c].

Welche Struktur weist die Titelverbindung mit ihren extremen Redoxseigenschaften auf? Eine vollständig geometrieoptimierte Berechnung des 38atomigen Moleküls mit dem



Schema 1. Ausgewählte Strukturen räumlich überfüllter ungesättigter Stickstoff-Verbindungen (N-Zentren schraffiert; Abstände in pm; vgl. Text).

bewährten semiempirischen AM1-Verfahren^[4a], welche trotz Bedenken wegen möglicherweise überschrittener Parameter-Grenzen^[4b] und wegen der beträchtlichen Anzahl von 108 Freiheitsgraden durchgeführt wurde^[4c], sagt ein planares $N_2C=CN_2$ -Gerüst mit 138 pm langer $C=C$ -Bindung und in der zentralen Molekülebene liegenden N-Elektronenpaaren^[3d] der abgeflacht pyramidalen $(H_3C)_2N$ -Gruppen voraus. Die um 2.7 eV zu hoch berechnete erste Ionisierungsenergie^[3e] legt jedoch nahe, daß nur eines der zahlreichen lokalen Minima gefunden worden ist.

Die Struktur des erst bei 273 K erstarrenden und sich bereits oberhalb von 373 K unter Abspaltung von $(H_3C)_2NH$ zersetzenden, luftempfindlichen (!) Tetrakis(dimethylamino)ethens^[1f] wurde sowohl durch Einkristall-Strukturanalyse^[5] als auch – um Artefakte durch Packungseffekte^[5] auszuschließen – durch Elektronenbeugung in der Gasphase^[6] bestimmt (Abb. 1). Letztere erwies sich für das Verständnis einer strukturell unauffälligen, chemisch jedoch bedeutsamen Fehlordnung im Kristall^[7] als essentiell.

Die zunächst ermittelte Festkörperstruktur von Tetrakis(dimethylamino)ethen^[5] (Abb. 1a) belegt ein ungewöhnliches und chirales Bindungsgerüst: Die Molekülhälften beiderseits der auf 135 pm gestreckten $C=C$ -Achse sind um 28° gegeneinander verdreht und jeweils zwei gegenüberliegende $(H_3C)_2N$ -Gruppen entweder nahezu eingeebnet oder scheinbar völlig planar ($\sum \angle CNC = 354^\circ$ und 360°). Analyse der durch Fourier-Transformation der Streuintensitäten berechneten Radialverteilungsfunktion^[6b] aus der Elektronenbeugung (Abb. 1b) führt zu einer Molekülstruktur mit zweizähliger Achse entlang der CC -Bindung. Wesentliche Festkörperstruktur-Daten werden bestätigt: Die Verdrehung der beiden $(R_2N)_2C$ -Molekülhälften gegeneinander beträgt auch in der Gasphase 28° , und die Dimethylaminogruppen sind relativ zu den CN_2 -Ebenen um 55° gedreht. Im Unterschied zur Struktur im Kristall sind in der Gasphase alle Dimethylaminogruppen mit einer Winkelsumme von jeweils 351° pyramidal. Ein anschließend für den Kristall gerechnetes Fehlorderungsmodell^[7] führt auch hier zu pyramidalen R_2N -Substituenten mit Winkelsummen zwischen 351° und 353° . Tetrakis(dimethylamino)ethen weist sowohl im Festkörper^[5] als auch in der Gasphase^[6] eine weitgehend durch sterische Überfüllung bedingte ungewöhnliche Molekülstruktur auf, in der die vier Stickstoff-Elektronenpaare der erheblich eingeebneten Dimethylaminosubstituenten mit Torsionswinkeln $\omega(CC-NC_2)$ von 55° aus den optimalen π -Wechselwirkungspositionen ausgelenkt sind.

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. Z. Havlas[*], Dipl.-Chem. K. Ruppert
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt am Main 50

Prof. Dr. H. Oberhammer
 Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität
 Auf der Morgenstelle 8, W-7400 Tübingen

Prof. Dr. A. Simon, Dr. H. Borrmann
 Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
 Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

[†] Ständige Address: Institut für Organische Chemie und Biochemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag

[**] Strukturen sterisch überfüllter und ladungsgestörter Moleküle. 12. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Hessen gefördert.
 11. Mitteilung: H. Bock, *GIT Fachz. Lab.* 35 (1991) 557.

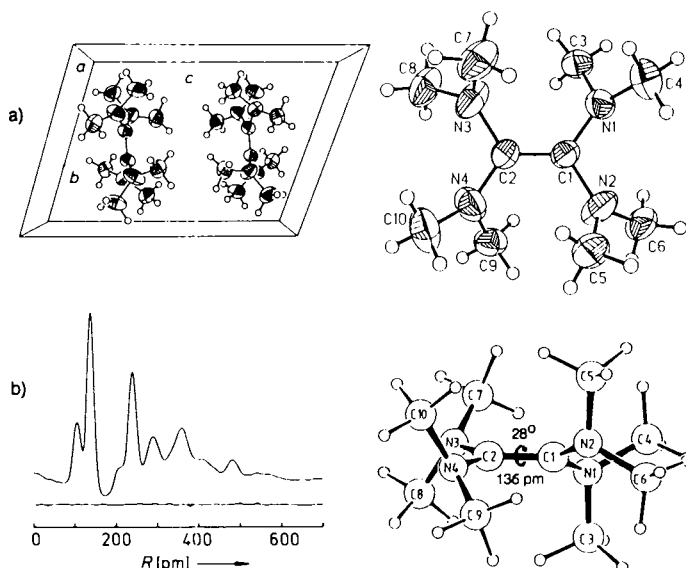


Abb. 1. Struktur von $((\text{H}_3\text{C})_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$. a) Ergebnis der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse [5]. Links: Einheitszelle mit zwei Molekülen (intermolekulare Abstände $\text{H} \cdots \text{H} > 243 \text{ pm}$); rechts: gemittelte Molekülstruktur. Wichtige Abstände [pm] für die gemittelte Struktur sowie, in geschweiften Klammern, nach dem Fehlordnungmodell [7]: $\text{C1}-\text{C2}$ 135.1(2) {135.0(2)}, $\text{C1}/\text{C2}-\text{N}$ 139.9(2) bis 140.8(3) {141.7(3)}, $\text{N}-\text{C}(\text{H})$ 141.1(4) bis 145.1(4) {144.0(3)}. Winkel $\text{N}_2\text{C}-\text{CN}_2$ 28.3 (bei Verdrehung der Dimethylaminogruppen um die C-N-Bindungen stehen für $\omega = 0^\circ$ die N-Elektronenpaare senkrecht zur CN_2 -Ebene). Weitere Angaben siehe [5, 7]. b) Strukturanalyse durch Elektronenbeugung in der Gasphase [6]. Links: Radialverteilungsfunktion; rechts: Molekülstruktur. Wichtige Abstände [pm] und Winkel $^\circ$: $\text{C1}-\text{C2}$ 136, $\text{C1}/\text{C2}-\text{N}$ 140, $\text{N}-\text{C}$ 145, $\text{C}-\text{H}$ 111; $\text{C2}-\text{C1}-\text{N}$ 121, $\text{N}-\text{C1}-\text{C2}-\text{N}$ 118, $(\text{H})\text{C}-\text{N}-\text{C}(\text{H})$ 113, $\Sigma \angle \text{CNC}$ 351, $\text{N}_2\text{C}-\text{CN}_2$ 28, $\text{C2C1}-\text{NC}$ 55. Weitere Angaben siehe [6b].

Für die Diskussion der Struktur von Tetrakis(dimethylamino)ethen ergeben Literaturvergleiche, daß sogar angesichts der derzeitigen Rekordwerte^[8] für sterisch überfüllte Fulven- und Bis(fluorenylidene)-Derivate mit $\text{C}=\text{C}$ -Bindungslängen bis 141 pm und Diederwinkeln bis 40° die Titelverbindung zu den am stärksten deformierten einfachen Ethenen $(\text{R}_n\text{E})_2\text{C}=\text{C}(\text{ER}_n)_2$ gehört. So weisen die dem noch unbekannten Tetrakis(*tert*-butyl)ethen am nächsten kommenden, vierfach 1-Methylcyclopropyl- oder Trimethylsilyl-substituierten Kohlenwasserstoffe eine 135 pm lange und nur um 20° bzw. 29.5° verdrehte $\text{C}=\text{C}$ -Bindung^[8] auf. Demgegenüber ist das zu $((\text{H}_3\text{C})_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ isovalenzelektronische $((\text{H}_3\text{C})_2\text{HC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ mit $d_{\text{C}=\text{C}} = 135 \text{ pm}$ und $\omega = 0^\circ$ in etwa „normal“^[8]. Letztere Gegenüberstellung verdeutlicht die Raumbeanspruchung durch die N-Elektronenpaare (Schema 1), welcher in Tetrakis(dimethylamino)ethen durch die Verdrehung des C_2N_4 -Molekülgerüsts, die weitgehende Einebnung der Dialkylaminosubstituenten^[2, 3a] und ihre Torsion um die C-N-Bindung ausgewichen wird^[3a, 9].

Mit den ungewöhnlichen Strukturdaten (Abb. 1) lassen sich – teils auch quantenchemisch gestützt^[9] – wesentliche Eigenschaften des extrem elektronenreichen Tetrakis(dimethylamino)ethens plausibel erläutern: So kann die niedrige vertikale erste Ionisierungsenergie ohne Widerspruch zu der durch die Verdrehung $\omega(\text{CC}-\text{NR}_2)$ erheblich verringerten ($\cos^2 55^\circ = 0.33$) π -Wechselwirkung^[1b] großteils auf die weitgehend abgeflachten Dimethylamino-Pyramiden zurückgeführt werden. Diese Interpretation läßt sich beispielsweise dadurch stützen, daß auch Triisopropylamin mit nahezu planarem NC_3 -Gerüst^[2] eine extrem niedrige erste vertikale Ionisierungsenergie von nur 7.18 eV aufweist, welche 1.26 eV unter der des pyramidalen $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$ mit einer CNC-Winkelsumme von 333 $^\circ$ liegt^[2]. Mit den Festkörper- und Gasphasen-Strukturdaten durchgeführte weitere AM1-

Berechnungen von Tetrakis(dimethylamino)ethen^[9] führen erwartungsgemäß in unterschiedliche lokale Gesamtenergieminima und nähern seine erste Ionisierungsenergie via Koopmans-Korrelation, $\text{IE}_1^v = -\epsilon_1^{\text{SCF}}$, mit bis zu 7.2 eV zufriedenstellend an. Der Befund^[1f], daß $((\text{H}_3\text{C})_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ nur ein ^1H -NMR-Signal aufweist, wird insbesondere angesichts der niedrigen Inversionsbarriere^[10] weitgehend eingeebener Dimethylaminogruppen verständlich, die zusammen mit den CN_2 -Librationen (Abb. 1a) im zeitlichen Mittel äquivalente Positionen der Methyl-C-Zentren ermöglicht. Durch die Moleküldynamik ist auch die beträchtliche Strukturänderung bei der Oxidation zum Dikation [Gl. (a)] „vorprogrammiert“.

Abschließend sei nicht verhehlt, daß das extrem elektronenreiche Titelmolekül trotz seiner nunmehr bekannten Grundzustandsstruktur noch zahlreiche Probleme zu lösen aufgibt: So legen Berechnungen für sein Radikalkation^[10] nahe, daß die positive Ladung auf beide Molekülhälften ungleich verteilt sein könnte – in Übereinstimmung mit den ESR- wie insbesondere ENDOR-spektroskopisch^[1c, f] nachgewiesenen unterschiedlichen ^1H -Kopplungskonstanten von 0.284 und 0.328 mT.

Eingegangen am 6. Juli 1991 [Z 4779]

CAS-Registry-Nummer:
Tetrakis(dimethylamino)ethen, 996-70-3.

- [1] a) Mit einem Hochleistungs-Photoelektronen(PF)-Spektrometer Leybold Heraeus UPG 200 wurden 6.13 eV gemessen: H. Bock, B. Solouki, unveröffentlicht. b) Literaturwert: 5.95 eV (B. Cetinkaya, G. H. King, S. S. Krishnamurthy, M. F. Lappert, J. B. Pedley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 1370). c) H. Bock, B. Hierholzer, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1069. d) H. Bock, D. Jaculi, *ibid.* 96 (1984) 298 bzw. 23 (1984) 305; Das Cyclovoltammogramm in aprotischer Dimethylformamid(DMF)-Lösung zeigt zwischen $E_{\text{pc}} = -0.63 \text{ V}$ und $E_{\text{pa}} = -0.52 \text{ eV}$ eine unstrukturierte (Zweielektronen)-Welle. e) H. Bock, K. Ruppert, K. Merzweiler, D. Fenske, H. Goesmann, *ibid.* 101 (1989) 1715 bzw. 28 (1989) 1684. f) Vgl. die Übersicht N. Wiberg, *ibid.* 80 (1968) 809 bzw. 7 (1968) 766, zit. Lit., insbesondere: N. Wiberg, J. W. Buchler, *Z. Naturforsch. B19* (1964) 5; H. E. Winberg, D. R. Downing, D. D. Coffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 2054 (^1H -NMR).
- [2] Vgl. beispielsweise: H. Bock, I. Göbel, Z. Havlas, S. Liedle, H. Oberhammer, *Angew. Chem.* 103 (1991) 193; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 187.
- [3] a) H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, *Angew. Chem.* 103 (1991) 1194, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 1180; b) H. Einspar, J.-B. Robert, R. E. Marsh, J. D. Roberts, *Acta Crystallogr. Sect. B29* (1973) 1611; c) P. B. Hitchcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1314. d) Eine Ausnahme ist Hexakis(dimethylamino)benzol, dessen $\text{C}_6(\text{NC}_2)_6$ -Gerüst gegenüber C_{6h} -Symmetrie aufweist: J. M. Chance, B. Kahr, A. B. Buda, J. P. Toscano, K. Mislow, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 3226.
- [4] a) M. J. C. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902; vgl. z. B. auch M. J. S. Dewar, K. M. Dieter, *ibid.* 108 (1986) 8075. b) Zur gleichzeitigen Optimierung der C/H/N/O-Parameter sind über 120(!) Moleküle ausgewählt worden [4a], keines davon jedoch unter dem Gesichtspunkt sterischer Überfüllung und keines mit mehr als einer sowie stets pyramidalen $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}$ -Gruppe. c) Verwendet wurde die SCAMP-Version 4.10 (Dr. T. Clark, Universität Erlangen) und eine Work Station IBM RISC 6000/320 mit 32 Mb CPU-Einheit; die Rechenzeit betrug etwa 8 h. Ausgewählte berechnete Strukturparameter [pm] bzw. $^\circ$: $\text{C}=\text{C}$ 138, CN 144, CH 112, CCN 119 und 125, $\Sigma \angle \text{CNC}$ 338 und 344. Weitere Resultate: $\Delta H_f = 225 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\epsilon_{43} = -8.7 \text{ eV}$; $q_{\text{C}} = 0.04$; $q_{\text{N}} = -0.26$. Vgl. hierzu auch die MNDO-Resultate ausgehend von als pyramidal angenommenen $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}$ -Substituenten [1e] sowie die Berechnungen mit vorgegebenen Strukturen [10].
- [5] Kristallstruktur $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4$. Eine 2 cm lange Säule der luftempfindlichen, durch mehrfaches Umkondensieren bei 10^{-5} mbar gereinigten Verbindung wurde in einem Markröhrchen langsam unter den Schmelzpunkt von 0°C abgekühlt. Durch Antauen und erneutes langsames Abkühlen ließ sich ein Einkristall züchten (vgl. A. Simon, H. Borrmann, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1386; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1339). Bei weiterem Abkühlen des Kristalls treten nach Guinier-Untersuchungen mehrere Phasentransformationen auf. Von der Hochtemperatur-Phase wurden bei 218 K und 243 K Beugungsdaten gemessen, die nach Strukturverfeinerungen keine nennenswerten Abweichungen erkennen ließen. Daten: $a = 771.4(2)$, $b = 826.8(2)$, $c = 1138.3(3) \text{ pm}$, $\alpha = 106.73(2)$, $\beta = 92.11(2)$, $\gamma = 108.44(2)^\circ$, $V = 653.02 \times 10^6 \text{ pm}^3$; Meßtemperatur 218 K, $M_r = 200.33$, $\rho(\text{ber.}) = 1.02 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.06 \text{ mm}^{-1}$, triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2

- Int. Tab.), $Z = 2$; Vierkreisdiffraktometer Syntex P₂, 3018 gemessene Reflexe im Bereich von $40 < 2\theta < 55^\circ$ ($\omega/2\theta$ -Scan), davon 2263 unabhängige mit $F > 2\sigma(F)$, Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXTL-Plus), 239 Parameter, $R = 0.061$, $R_w = 0.063$ ($w = 1/\sigma^2(F) + 0.0001 F^2$). Goof = 1.311, Restelektronendichte $+0.19/-0.15 \text{ e}/\text{\AA}^3$, C- und N-Atome einschließlich Splitlagen [7] anisotrop verfeinert. H-Atomlagen gefunden und mit gemeinsamem C-H-Abstand und pro CH_3 -Gruppe gleichem Temperaturfaktor isotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55907, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] Elektronenbeugung in der Gasphase. a) Das luftempfindliche $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4$ wird durch Destillation bei 10^{-4} mbar gereinigt und unter Ar sowie Lichtausschluß aufbewahrt. Die Streuintensitäten wurden bei zwei Kameraabständen (25 und 50 cm) und bei einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV mit einem Gasdiffraktographen KD-G2 aufgenommen. Die Temperatur des Probenbehälters betrug 345 K (Dampfdruck ca. 2–3 mbar), und die der Zuleitung und Düse 350 K; eine Zersetzung wurde nicht beobachtet. b) Zur Strukturbestimmung wurde eine Reihe von Modellen mit unterschiedlichen Orientierungen der vier Dimethylaminogruppen und planarem oder verdrilltem C_2N_4 -Gerüst getestet. Zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen berechneter und experimenteller Radialverteilungsfunktion (Abb. 1 b) kann nur mit einem der Festkörperstruktur ähnlichen Modell mit C_2 -Symmetrie (Symmetrieachse entlang der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung) erreicht werden. Der Kleinste-Quadrate-Anpassung liegen folgende Annahmen zugrunde: lokale C_3 -Symmetrie für die CH_3 - sowie C_2 -Symmetrie für die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen mit jeweils gleichen geometrischen Parametern. Der C-C-Abstand ist im Elektronenbeugungsexperiment nur ungenügend bestimmt und wurde deshalb dem Wert der Röntgenstrukturanalyse angenähert. Es ergeben sich folgende Abstände [pm] und Winkel [°] (Fehlergrenzen sind 3σ -Werte und beziehen sich auf die letzte Stelle): C-H 111.0(4), C=C 136 (angenommen), C-N 140.3(4), N-C 145.2(3); N-C-N 118.4(8), C-N-C(H) 119.2, (H)C-N-C(H) 112.8(15), H-C-H 108.3(8), $\omega(\text{C}=\text{C})$ 28(2), $\omega(\text{C}-\text{N})$ 55(2) (Verdrehung der Dimethylaminogruppen um die C-N-Bindung: für $\omega = 0$ würden die N-Elektronenpaare senkrecht zur CN_2 -Ebene stehen). Die Methylgruppen befinden sich auf Lücke zur gegenüberliegenden N-C-Bindung.
- [7] Restelektronendichte in etwa 50 pm Abstand von N4 (Abb. 1a) deutet eine partielle Inversion der Pyramide an. Die Elongation der „Schwungsellipsoide“ für N2 und N3 senkrecht zur NC_3 -Ebene weist gleichfalls auf eine Lagefehlordnung hin, welche auf dem teilweisen Vorliegen von Molekülen in invertierter Orientierung beruhen könnte. Gegen diese Annahme spricht, daß N1 keinerlei Fehlordnung zeigt. Für eine individuelle Fehlordnung der R_2N -Gruppen liefert eine Rechnung mit Splitpositionen für N2 (0.5:0.5), N3 (0.65:0.35) und N4 (0.85:0.15) eine geringfügige Verbesserung des R -Wertes von 0.064 auf 0.061 und führt zu pyramidalen Strukturen aller N-Zentren mit Winkelsummen von 353 (N1), 352° (N2), 351° (N3) und 352° (N4). An dieser Stelle möchten wir auch dem strukturkundigen Gutachter für seine hilfreichen, kritischen Anmerkungen bestens danken.
- [8] Vgl. die Zusammenfassung: W. Luef, R. Keese (Nonplanar Carbon-Carbon Double Bonds), *Top. Stereochem.* 20 (1991) 231–318. Die längsten C=C-Bindungen finden sich hiernach mit 141 pm in 1-(*N*-Benzyl-1,2-dihydropyridinyliden)fulvenen, gefolgt von der in Bis(1-isopropoxycarbonylfluorenyliden) mit 139 pm, welches zugleich mit einem Diederwinkel von 40° die stärkste Verdrillung aufweist. Unter den zahlreichen beschriebenen Ethenderivaten (vgl. beispielsweise J. Deuter, H. Rodewald, H. Irngartinger, T. Loerzer, W. Lüttke, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1031) seien hier noch 1,1-Di-*tert*-butyl-2,2-diphenylethen ($d_{\text{C}=\text{C}} = 136 \text{ pm}$, $\omega = 24^\circ$) und als Beispiel mit zusätzlichem Knickwinkel φ das Oktabrompentalen ($d_{\text{C}=\text{C}} = 139 \text{ pm}$, $\omega = 37^\circ$, $\varphi = 3^\circ$) angeführt. Hingewiesen sei auch auf die Struktur von Tetrakis(trimethylsilyl)ethen (A. Sekiguchi, T. Nakanishi, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3748), dessen Molekülhälften um 29.5° gegeneinander verdrillt sind.
- [9] Erneute AM1-Berechnungen ausgehend von den Kristall- oder Gasphasenstrukturdaten belegen, daß je nach vorgegebener Ausgangsgeometrie verschiedenartige lokale Minima erreicht werden. So werden beispielsweise nach AM1 ausgehend von den Kristallstrukturdaten (Abb. 1a und [5]) berechnet: $\epsilon_{\text{H}_2} = -7.19 \text{ eV}$; $q_{\text{C}} = +0.07$, $q_{\text{N}} = -0.25$ und die resultierende Bildungsenthalpie $\Delta H_f = 303 \text{ kJ mol}^{-1}$ liegt etwa 80 kJ mol^{-1} höher als die für vollständige AM1-Geometrieoptimierung ausgehend von Standard-Strukturdaten [4]. Demgegenüber liefert die C_2 -Gasphasenstruktur als Startpunkt eine geometrieoptimierte Struktur mit $\omega(\text{N}_2\text{C}=\text{CN}_2) = 13^\circ$, $\epsilon^{\text{AM1}} = -8.2 \text{ eV}$ sowie $q_{\text{C}_1} = 0.12$ und $q_{\text{C}_2} = 0.03$, $q_{\text{N}_{1/2}} = -0.28$ und $q_{\text{N}_{3/4}} = -0.31$, welche sich zu einem Dipolmoment von 1.9 D summieren. Zugleich weicht der berechnete Enthalpiwert nur noch um $+20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ab. Die Enthalpiedifferenzen beruhen auf zahlreichen Änderungen des Molekülgerüsts, die sich anhand zusätzlich berechneter Kraftkonstanten ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ pm}^{-1}$ oder $\text{kJ mol}^{-1} \text{ Grad}^{-2}$) analysieren und in die C=C-Streckung (0.7) sowie die Reihenfolge CNC-Winkelaufweitung (5.0) > N-Pyramidalisierung (1.0) > C=C-Rotation \approx C-NC₂-Rotation (0.1) ordnen lassen. Alle Kraftkonstanten sind positiv und belegen daher, daß die durch sie beschriebenen Bewegungen jeweils aus einem (lokalen) Minimum der Gesamtenergie heraus erfolgen. Eine zusätzliche ab-initio-SCF-

Modellberechnung mit 4-31G-Basisatz ergibt für eine Verdrillung von Ethen um 28° eine Energiedifferenz um $+48 \text{ kJ mol}^{-1}$, welche das Ausmaß der sterischen Überfüllung im Tetrakis(dimethylamino)ethen weiter verdeutlicht.

- [10] Eine vollständig geometrieoptimierte AM1-Berechnung (H. Bock, Z. Havlas, unveröffentlicht) sagt voraus: $d_{\text{C}=\text{C}} = 151 \text{ pm}$, $\omega(\text{N}_2\text{C}=\text{CN}_2) = 61^\circ$ oder $\Sigma \pm \text{CNC}$ 360° und 349°. Für die Molekülhälfte mit den cyaninartig eingebneten ($\text{H}_3\text{C})_2\text{N}$ -Gruppen (vgl. (a)) wird eine Gesamtladung von $+0.85$ berechnet. Versuche zur Isolierung eines Tetrakis(dimethylamino)ethen-Radikalkationsalzes $[(\text{R}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NR}_2)_2]^+\text{X}^-$ sind begonnen worden (H. Bock, I. Göbel, unveröffentlicht).

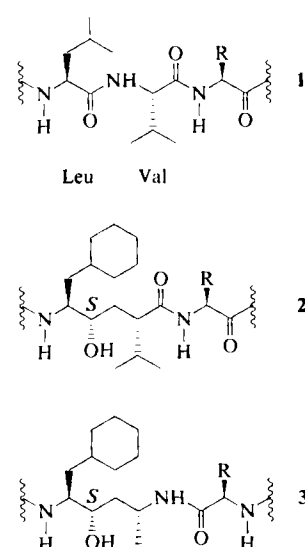
1,3-Dipolare Cycloaddition als Schlüsselreaktion für die Synthese potenter Renin-Inhibitoren

Von Günter Benz*, Rolf Henning und Johannes-Peter Stasch

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Renin-Angiotensin-System spielt eine zentrale Rolle bei der Pathogenese des Bluthochdrucks, unter anderem über den zirkulierenden Vasokonstriktor Angiotensin II. Angiotensin-Converting-Enzyme (ACE)-Inhibitoren wie Captopril und Enalapril^[1] werden bereits in der Therapie eingesetzt. Daneben werden Renin-Inhibitoren aufgrund ihrer vermuteten größeren Selektivität in den letzten Jahren intensiv erforscht; neue Synthesen finden dabei besonderes Interesse^[2].

Die wichtigste Reaktion des Renins ist die *N*-terminale Proteolyse des globulären Proteins Angiotensinogen zum Decapeptid Angiotensin I. Wird die bei diesem Prozeß gespaltene Leu-Val-Peptidbindung (siehe 1) durch eine (*S*)-Hydroxyethylengruppe ersetzt, werden Übergangszustandsanaloge Renin-Inhibitoren zum Typ 2 erhalten^[3], die aufgrund ihrer Ähnlichkeit zum Übergangszustand von sauren Aspartasen eine hohe Affinität zum Enzym aufweisen^[4], aufgrund ihrer chemischen Struktur von Renin aber nicht gespalten werden können. Viele Renin-Inhibitoren werden in vivo enzymatisch sehr schnell abgebaut. Dieser proteolytische Prozeß sollte behindert werden, wenn die C-terminale



* Dr. G. Benz
Miles Research Center, Department of Chemistry
400 Morgan Lane, West Haven, CT 06516 (USA)
Dr. R. Henning, Dr. J.-P. Stasch
Bayer AG, PH-FE, Postfach 101709, W-5600 Wuppertal 1