

JOHN D. ROBERTS

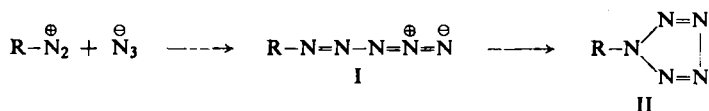
Betrachtungen über die Biagsamkeit der Stickstoffketten in Aziden und Diazo-aziden auf der Grundlage der einfachen Molecular Orbital-Theorie^{*)}

Aus den Gates and Crellin Laboratories, California Institute of Technology, Pasadena, California (USA)

(Eingegangen am 28. April 1960)

Im Zusammenhang mit der Bildung des Phenyl-pentazols aus Benzol-diazoazid verdienen die unterschiedlichen Konfigurationen des Diazoazid-Systems und ihre Energiewerte Aufmerksamkeit. Die Berechnungen mit der einfachen Molecular Orbital-Theorie (LCAO) gestatten Aussagen über Vorzugskonfigurationen und Biagsamkeit der Diazoazid-Kette und die Leichtigkeit obigen Ringschlusses. Die Frage einer Winkelung des linearen Azidsystems besitzt Bedeutung für die Interpretation von 1.3-Dipolaren Additionen.

In den letzten Jahren wurde gezeigt, daß Diazoniumsalze mit Azid-Ion unter Bildung offenkettiger Diazoazide^{1,2)} (I) und cyclischer Pentazole²⁾ (II) reagieren. Einer der von R. HUISGEN und I. UGI²⁾ für die Schließung des Pentazolrings diskutierten Mechanismen nimmt das Einrollen der offenen Stickstoffkette in I zu II an:



Kann ein solcher Ringschluß wirklich mit dem sehr raschen Zerfall von I in Arylazid und Stickstoff konkurrieren? Die Stickstoffkette in I muß in ungewöhnlichem Maß verbogen werden, um die Bildung der neuen N.N- σ -Bindung zu ermöglichen. Der Widerstand gegen eine solche Verbiegung hängt mit der Änderung der Konjugationsverhältnisse zwischen den Stickstoffatomen bei Verformung der Bindungswinkel zusammen. Die vorliegende Untersuchung soll zeigen, daß die einfache Molecular Orbital-Theorie³⁾ (LCAO) konkrete Aussagen ermöglicht.

Auf den ersten Blick läßt die Betrachtung der Mesomeriemöglichkeiten eine durchgehend lineare Konfiguration der Diazoazid-Kette bevorzugt erscheinen. Sollte doch die Mesomerie zwischen Grenzformeln des Typus Ia–Ic allen N.N-Bindungen

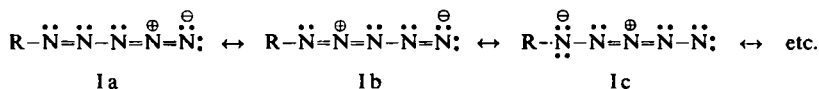
^{*)} Contribution No. 2555 from the Gates and Crellin Laboratories.

¹⁾ K. CLUSIUS und H. HÜRZELER, *Helv. chim. Acta* **37**, 798 [1954].

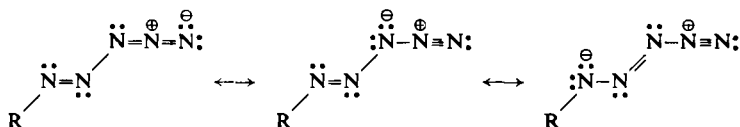
²⁾ R. HUISGEN und I. UGI, *Angew. Chem.* **68**, 705 [1956]; I. UGI, R. HUISGEN, K. CLUSIUS und M. VECCHI, *Angew. Chem.* **68**, 753 [1956]; R. HUISGEN und I. UGI, *Chem. Ber.* **90**, 2914 [1957]; I. UGI und R. HUISGEN, *ebenda* **91**, 531 [1958]; I. UGI, H. PERLINGER und L. BEHRINGER, *ebenda* **91**, 2324 [1958]; *ebenda* **92**, 1864 [1959].

³⁾ J. E. LENNARD-JONES, *Trans. Faraday Soc.* **25**, 668 [1929]; F. HUND, *Z. Physik* **51**, 759 [1928]; **73**, 1 [1931]; R. S. MULLIKEN, *Physic. Rev.* **41**, 49 [1932]; E. HÜCKEL, *Z. Physik* **70**, 204 [1931]; **76**, 628 [1932]; R. S. MULLIKEN, *J. chem. Physics* **46**, 497, 675 [1949].

erheblichen Doppelbindungscharakter verleihen! Ob die Kette tatsächlich linear oder gewinkelt vorliegt, hängt vom relativen Beitrag der einzelnen Grenzformeln ab. Ein Vor-

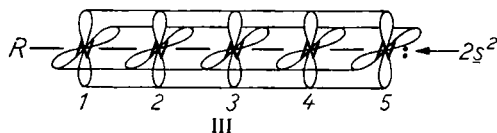


herrschen von Ia etwa sollte zu einer Konfiguration führen, die an den Stickstoffatomen 1, 2, 3 gewinkelt ist, während Ib eine Winkelung in 1, 3 und 4 erwarten läßt. Die erheblichen Unterschiede in der Geometrie der Vorzugskonfiguration schränken den Aussagewert der einfachen Resonanztheorie hier empfindlich ein. Wenn man fordert, daß an den möglichen Konfigurationen nur solche Grenzformeln nennenswert beteiligt sind, die PAULINGS Regeln⁴⁾ erfüllen, dann muß die Ia entsprechende Konfiguration die stabilste sein. L. PAULING (Priv.-Mittel.) nimmt an, daß die folgenden drei Grenzformeln gleichwertig in die Hybridisierung eingehen, wobei die Resonanzenergie in der Größenordnung von 50 kcal liegen sollte. Eine solche Diazoazid-Kette sollte wegen des



beachtlichen Doppelbindungscharakters der 1.2- und 2.3-Bindungen mindestens in zwei, möglicherweise in vier, geometrischen Isomeren existieren können. Die anderen Konfigurationen des Diazoazid-Systems (Ib, Ic) sollten nicht in vergleichbarem Maß durch Resonanz stabilisiert sein.

Nichtsdestoweniger läßt sich die einfache LCAO-Theorie anwenden, wobei einige vereinfachende Annahmen den Vergleich der verschiedenen Konfigurationen erleichtern. Im völlig linearen Diazoazid-System ist jedes der Stickstoffatome (mit Ausnahme des endständigen) durch sp -Hybridbindung mit seinen Nachbarn verknüpft. Senkrecht zu den σ -Bindungen stehen je zwei p -Orbitale für das π -Bindungssystem zur Verfügung.



Daraus resultieren für III zwei zueinander senkrechte Systeme von π -Orbitalen, die aus zwei Gruppen von bindenden, nichtbindenden und antibindenden Orbitalen bestehen. Deren Energiewerte und Ladungsverteilung sind in der Tabelle unter A angegeben. Bei der Rechnung⁵⁾ wurde davon ausgegangen, daß sich das freie Elektronenpaar des endständigen Stickstoffatoms in einem $2s$ -Orbital befindet und nicht nennenswert mit den $2p$ -Elektronen des benachbarten Stickstoffatoms in Wechselwirkung tritt;

⁴⁾ L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl.; Cornell University Press, 1960, Kap. 6 und 8.

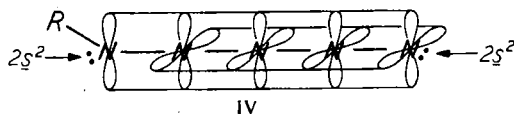
⁵⁾ B. PULLMAN und A. PULLMAN, *Les Theories Electroniques de la Chimie Organique*, Masson et Cie, Paris 1952, S. 176–201.

dazu müßte es erst in ein $2p$ -Orbital übergeführt werden. Die Coulomb- und Austauschintegrale wurden für alle Stickstoffatome gleichgesetzt, unter Vernachlässigung der Unterschiede in Position und Hybridisierung; auch die Mesomeriebeziehung mit dem Rest R wurde vernachlässigt.

Diese Elektronenanordnung erscheint von vornherein ungünstig, da zwei der zur Verfügung stehenden 14π -Elektronen in antibindenden Orbitalen untergebracht werden müßten, womöglich unter Bildung eines Diradikals. Die gesamte π -Elektronenenergie für eine solche Anordnung beträgt $14 \alpha + 8.93 \beta$.

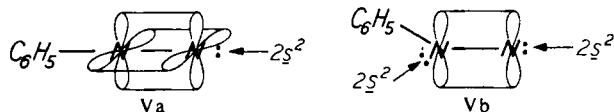
Von III unterscheiden sich die anderen Konfigurationen in zweierlei Hinsicht: Die Stickstoffatome an Knickstellen sind nicht mehr durch lineare sp - σ -Bindungen gebunden, sondern durch gewinkelte p -Bindungen. Die Zahl der den π -Bindungssystemen zur Verfügung stehenden Elektronen sinkt pro Knickstelle um je zwei ab.

Beispielsweise ist in IV die Zahl der σ -Bindungen zwar noch die gleiche wie in III, jedoch umfaßt das π -Bindungssystem nur noch 12 Elektronen. Wie aus B in der Tab. zu ersehen, ist diese Anordnung günstiger: Zwei Elektronen befinden sich hier in einem



weniger ausgeprägten antibindenden Orbital als im höchsten besetzten Orbital von III. Dafür ist aber hier die Zahl der π -Elektronen und damit auch die gesamte π -Bindungsenergie niedriger ($14 \alpha + 8.93 \beta$ für III gegenüber $12 \alpha + 8.70 \beta$ für IV). Bedeutet dies nun, daß III um den Energiebetrag $2 \alpha + 0.23 \beta$ stabiler ist? Das ist nicht der Fall. Es wurde nämlich vernachlässigt, daß in einem Fall das Stickstoffatom N-1 durch lineare sp - σ -Bindung gebunden ist, im anderen Falle aber durch p -Bindungen. Der bei diesem Wechsel der Hybridisierung freiwerdende Energiebetrag Q entspricht gleichsam der Tendenz des einsamen Elektronenpaars, aus dem π -Elektronensystem auszutreten. Für Q läßt sich auf folgende Weise eine untere und eine obere Grenze abschätzen:

Aus Röntgen-Interferenzmessungen⁶⁾ geht hervor, daß Diazonium-Ionen in linearer Konfiguration vorliegen. Unter Vernachlässigung von Q ergibt die LCAO-Rech-

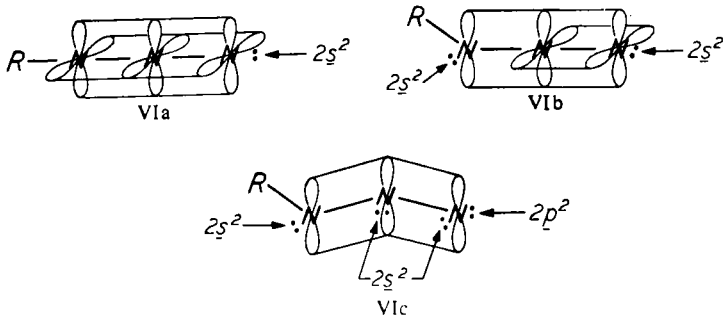


nung für das Benzol-diazonium-Ion in der Konfiguration Va einen Energiewert von $4 \alpha + 4 \beta$, während für Vb $2 \alpha + 2 \beta$ resultieren. Da nun Va stabiler ist, darf man schließen, daß $Q < (4 \alpha + 4 \beta) - (2 \alpha + 2 \beta)$ und somit $(2 \alpha + 2 \beta)$ die obere Grenze für Q darstellt.

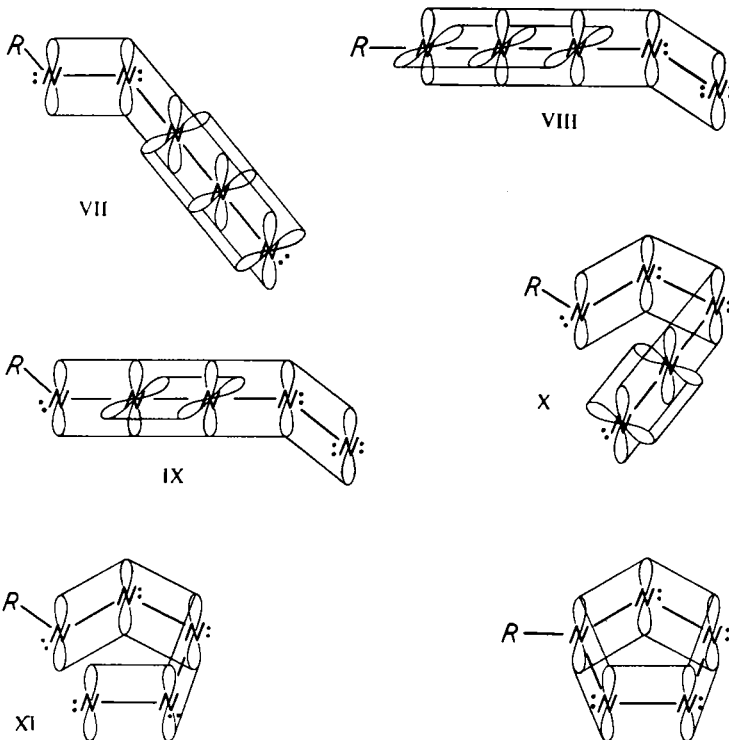
Die untere Grenze von Q ergibt sich aus der Tatsache, daß organische Azide in der Konfiguration VIb vorliegen⁷⁾. Die berechneten Energien für die drei Konfigurationen

⁶⁾ CHR. ROMMING, Acta chem. scand. 13, 1260 [1959].

⁷⁾ L. PAULING und L. O. BROCKWAY, J. Amer. chem. Soc. 59, 13 [1937].



sind $8\alpha + 5.66\beta$, $6\alpha + 4.83\beta + Q$ bzw. $4\alpha + 2.83\beta + 2Q$ ⁸⁾. Daraus ergibt sich für Q als untere Grenze $2\alpha + 0.83\beta$ und als obere $2\alpha + 2\beta$. Im nachfolgenden wird für Q ein Näherungswert von $2\alpha + (1.4 \pm 0.4)\beta$ eingesetzt.



⁸⁾ Es ist zu beachten, daß VIc sich von VIb wegen des freien Elektronenpaares an N-3, einem $2p^2$ Elektronenpaar der Energie 2α , nur um eine Q -Einheit unterscheidet. Somit findet an N-3 beim Übergang von VIb nach VIc kein Hybridisierungswechsel statt. Als Alternative können die $2p^2$ Elektronen in einem nichtbindenden Orbital untergebracht werden, das sich über N-1 und N-2 ausdehnt. Die einfache Theorie sieht für diese Konfiguration die gleiche π -Elektronen-Energie und die gleichen Q -Einheiten voraus.

Termenschemata der verschiedenen Konfigurationen des Benzol-diazoazids

Formel	III	IV	VII	VIII	IX	X	XI
Berechnete Elektronen-Energie	$14\alpha + 8.93\beta$	$12\alpha + 8.70\beta$	$10\alpha + 8.28\beta$	$12\alpha + 8.29\beta$	$10\alpha + 7.46\beta$	$8\alpha + 7.46\beta$	$6\alpha + 5.46\beta$
Zahl der Q-Einheiten	0	1	2	1	2	3	4
Korrigierte Elektronen-Energie, abzüglich 14α	8.93β	$(10.1 \pm 0.4)\beta$	$(11.1 \pm 0.8)\beta$	$(9.8 \pm 0.4)\beta$	$(10.3 \pm 0.8)\beta$	$(11.7 \pm 1.2)\beta$	$(11.1 \pm 1.6)\beta$
Berechnete Ladungen							
N-1	-0.17	-0.33	-0.33	-0.17	-0.33	-0.33	-0.33
N-2	+0.50	+0.28	0.00	+1.00	+1.00	0.00	0.00
N-3	+0.33	+0.39	+0.17	+0.17	+0.67	-0.33	-0.33
N-4	+0.50	+0.72	+1.00	0.00	+1.00	+1.00	0.00
N-5	-1.16	-1.05	-0.83	-1.33	-1.33	-0.33	+0.67

Energieniveau	A	B	C	D	E	F	G
-1.73 β	○	○	○	○	○	○	○
-1.62 β	○	○	○	○	○	○	○
-1.41 β	○	○	○	○	○	○	○
-1.00 β	↑	○	○	○	○	○	○
-0.62 β	○	↑	○	○	○	○	○
$\alpha + 0\beta$	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑
+0.62 β	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑
+1.00 β	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑
+1.41 β	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑
+1.62 β	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑
+1.73 β	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑

Daraus folgt, daß IV um den Energiebetrag $[2\alpha + (1.4 \pm 0.4)\beta] - (2\alpha + 0.23\beta)$, also um $(1.2 \pm 0.4)\beta$ gegenüber III begünstigt ist. Da nun β für N–N-Bindungen in der Größenordnung von 10–30 kcal liegt, ist IV sicher bevorzugt vor III!

Mit Hilfe der entwickelten Vorstellungen können wir nun die Energieniveaus für Diazoazide der Konfigurationen VII–XI berechnen. Jede der Konfigurationen VII–XI hat die gleiche Zahl von σ -Bindungen⁹⁾. Die für VII–XI errechneten Energien (mit und ohne Berücksichtigung von Q) sind in der Tab. (Termschemata C–G) enthalten. Es ist interessant, daß die Rechnung trotz der Fehlergrenzen für die herkömmliche Diazoazid-Konfiguration X (vgl. S. 274) die größte Stabilität ergibt. Das Ungewöhnliche an den Ergebnissen ist der nur geringe Unterschied der für VII, X und XI berechneten Energieniveaus. Falls die Energieschwellen zwischen den einzelnen Konfigurationen nicht zu hoch sind, würde somit die Stickstoffkette eher einem biegsamen Seil als einem starren Spieß ähneln, da jede der Konfigurationen auf verschiedene Weise abgewinkelt ist. Von besonderem Interesse ist XI, die schon fast cyclisierte Form des Diazoazids; das berechnete Energieniveau dieser Konfiguration liegt sehr günstig. Die Ladungsverteilung fordert einen Ringschluß geradezu heraus; N-1 und N-5 tragen nämlich entgegengesetzte Ladungen!

Somit lassen es einfache LCAO-Berechnungen in Kombination mit einem vernünftigen Wert für den Hybridisierungswechsel am Stickstoff durchaus möglich erscheinen, daß der Ringschluß von Diazoaziden und deren Zersetzung zu Azid und Stickstoff mit vergleichbarer Geschwindigkeit ablaufen²⁾.

Des weiteren erscheint bedeutungsvoll, daß sich die beiden Azid-Konfigurationen VIb und VIc nur um $(0.6 \pm 0.4)\beta$ unterscheiden. Vermutlich bedarf das Verbiegen der linearen Stickstoffkette in VIb somit keiner großen Energiezufuhr. R. HUISGEN¹⁰⁾ nimmt an, daß sich die Addition organischer Azide an gespannte und konjugierte Alkene in einem einstufigen Mehrzentrenprozeß vollzieht, wobei die abgebeugte Azid-Konfiguration VIc in den Übergangszustand eingeht. Da es sich bei dieser Azid-Addition um den Prototyp einer großen Klasse von Cycloadditionen (1.3-Dipolare Additionen¹⁰⁾) handelt, kommt dem Ergebnis unserer Berechnung auch in dieser Hinsicht Interesse zu. Möglicherweise geht nach I. UGI¹¹⁾ auch der Pentazolkern nicht aus dem Ringschluß des Benzol-diazoazids, sondern aus der 1.3-Addition des Azid-Anions an das Benzol-diazonium-Ion hervor.

Herrn Dr. I. UGI, München, danke ich für die Übersetzung des Manuskriptes ins Deutsche. Den Anlaß zu vorliegender Untersuchung bot eine Vermutung von Prof. R. HUISGEN, München, daß ein spezieller Energieterm (hier Q) berücksichtigt werden muß, wenn man die relativen Stabilitäten der Diazoazid-Konfigurationen betrachtet.

⁹⁾ Wegen der zusätzlichen σ -Bindung wurde kein Versuch unternommen, die MO-Energie des Pentazol-Systems mit den verschiedenen Konfigurationen der Diazoazide zu vergleichen.

¹⁰⁾ Privatmittel. und Vortrag „Theoretische Chemie und Organische Synthese“; Festschrift des Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf 1960.

¹¹⁾ Privatmittel.