

Photoelektronenspektroskopische Konformationsanalyse  
aliphatischer Hydrazine, 2<sup>1)</sup>

## Cyclische und bicyclische Hydrazine<sup>2)</sup>

Paul Rademacher\* und Heinrich Koopmann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
D-4400 Münster, Orléans-Ring 23

Eingegangen am 4. November 1974

Die Konformationen der cyclischen *N,N'*-Dimethylhydrazine 1–10, der cyclischen bzw. bicyclischen Hydrazine 11–17 und der 1,1'-Bicycloamine 18–20 werden anhand ihrer Photoelektronenspektren analysiert. Die ermittelten Torsionswinkel zwischen den einsamen Elektronenpaaren liegen zwischen 45 und 180°. Mit ihrer Hilfe lassen sich 1–20 bestimmte Konformationen zuordnen. Die Befunde werden mit den Ergebnissen anderer Methoden verglichen.

### Conformational Analysis of Aliphatic Hydrazines by Photoelectron Spectroscopy, 2<sup>1)</sup> Cyclic and Bicyclic Hydrazines<sup>2)</sup>

The conformations of the cyclic *N,N'*-dimethylhydrazines 1–10, of the cyclic or bicyclic hydrazines 11–17, and of the 1,1'-bicycloamines 18–20 are analysed from their photoelectron spectra. The dihedral angles between the electron lone-pairs are found to vary from 45 to 180°. By means of these angles certain conformations can be assigned to 1–20. The results are discussed with reference to literature data.

In der vorangegangenen Mitteilung<sup>1)</sup> wurde ein allgemeines Verfahren zur Konformationsanalyse von Hydrazinen anhand ihrer Photoelektronen(PE)-Spektren entwickelt und auf einige acyclische Verbindungen angewendet. Da die Aufspaltung  $\Delta\epsilon$  der n-Orbitale bei diesen Substanzen sich nur geringfügig mit der Substitution änderte, wurden gemäß

$$\Delta\epsilon = A \cos \varphi + B \quad (1)$$

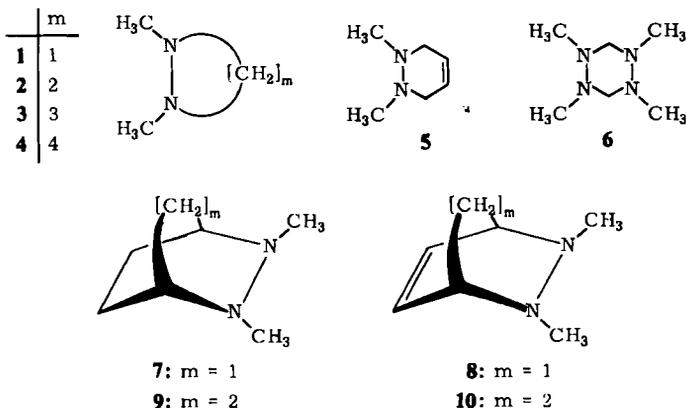
mit  $A = 2.20 \text{ eV}$  und  $B = -0.15 \text{ eV}$  nur kleinere Unterschiede der Torsionswinkel  $\varphi$  zwischen den einsamen Elektronenpaaren beobachtet. Größere Änderungen sind für cyclische und bicyclische Verbindungen zu erwarten, da hier die Konformation außer durch die Wechselwirkung der einsamen Elektronenpaare maßgeblich durch das jeweilige Ringsystem festgelegt wird.

<sup>1)</sup> 1. Mittel.: P. Rademacher, Chem. Ber. 108, 1548 (1975), vorstehend.

<sup>2)</sup> Teil der Habilitationsschrift P. Rademacher, Univ. Münster 1974.

### Cyclische $N,N'$ -Dimethylhydrazine<sup>3)</sup>

Um den Einfluß der Ringgröße auf die Konformation cyclischer Hydrazine zu untersuchen, wurden die methylierten Verbindungen **1**–**10** gewählt, da diese wesentlich stabiler sind als die unsubstituierten Grundkörper. Die gemessenen Ionisationspotentiale und die nach Gl. (1) ermittelten konformativen Winkel sind in Tab. 1 zusammengestellt. Abb. 1 zeigt die PE-Spektren von **1**–**10**.



1,2-Dimethyldiaziridin (**1**) besitzt im Bereich von 6.0 bis 12.0 eV des PE-Spektrums, der für die Ionisation von Elektronen aus den n-Orbitalen infrage kommt, drei Banden. Haselbach et al.<sup>4)</sup> ordneten aufgrund von MINDO/2-Rechnungen für unsubstituiertes Diaziridin die beiden niedrigsten vertikalen Ionisationspotentiale den n-Orbitalen zu. Die für Diaziridin berechnete Aufspaltung der n-Orbitale von  $|\Delta\epsilon| = 0.54$  eV steht jedoch im Widerspruch zu den ab initio-Ergebnissen für dieses Molekül von Basch et al.<sup>5)</sup>, nach denen das oberste und das drittoberste besetzte MO als n-Orbitale aufzufassen sind, deren Aufspaltung zu  $\Delta\epsilon = -4.64$  eV berechnet wurde. Daß die Ergebnisse beider Untersuchungen derartig stark von einander abweichen, ist zumindest teilweise auf die Unterschiede der verwendeten Strukturparameter zurückzuführen.

Um eine gesicherte Zuordnung des PE-Spektrums von **1** treffen zu können, wurden auch für 1 MINDO/2-Rechnungen unter Verwendung von Standardgeometrien<sup>6)</sup> ausgeführt. Diese bestätigen mit einer berechneten Aufspaltung der n-Orbitale von  $\Delta\epsilon = -0.26$  eV die Zuordnung von Haselbach et al.<sup>4)</sup>. Damit ergeben sich aus dem PE-Spektrum von **1** für  $n_-$  und  $n_+$  die Energien  $-10.01$  und  $-9.42$  eV.

Der aus  $\Delta\epsilon = -0.59$  eV nach Gl. (1) resultierende Torsionswinkel zwischen den einsamen Elektronenpaaren ist mit  $102^\circ$  eindeutig zu klein. Wie die MINDO/2-Ergebnisse für **1** zeigen, liegt eine starke Wechselwirkung von  $n_-$  mit der unsymmetrischen Kombination der beiden  $\sigma(\text{CH})$ -Orbitale der Methylengruppe und dem obersten besetzten Dreiring-Orbital, das in etwa dem Walsh- $e_A$ -Orbital des Cyclopropanes entspricht, vor, die eine Anhebung von  $n_-$  bewirkt. Der Winkel von  $102^\circ$

<sup>3)</sup> Vgl. P. Rademacher, Tetrahedron Lett. 1974, 83.

<sup>4)</sup> E. Haselbach, A. Mannscheck und W. Seitz, Helv. Chim. Acta 56, 1614 (1973).

<sup>5)</sup> H. Basch, M. B. Robin und N. A. Kuebler, J. Chem. Phys. 51, 52 (1969); vgl. auch R. Bonaccorsi, E. Scrocco und J. Tomasi, Theor. Chim. Acta 21, 17 (1971).

<sup>6)</sup> L. E. Sutton (Hrsg.), Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Supplement 1956–1959, The Chemical Society, London 1965.

ist daher lediglich als untere Grenze des tatsächlichen Torsionswinkels anzusehen. Außerdem ist für 1 zu berücksichtigen, daß Substanzen mit kleinen Ringen größere Winkel zwischen den einsamen Elektronenpaaren und der NN-Bindung aufweisen als Verbindungen mit mittlerer Ringgröße. Auch dieser Umstand führt bei 1 zu einem zu kleinen Wert von  $\varphi$  nach Gl. (1)<sup>7)</sup>. Die aufgrund anderer Untersuchungen<sup>8)</sup> zu erwartende *trans*-Anordnung der Methylgruppen wird dadurch jedoch nicht beeinträchtigt.

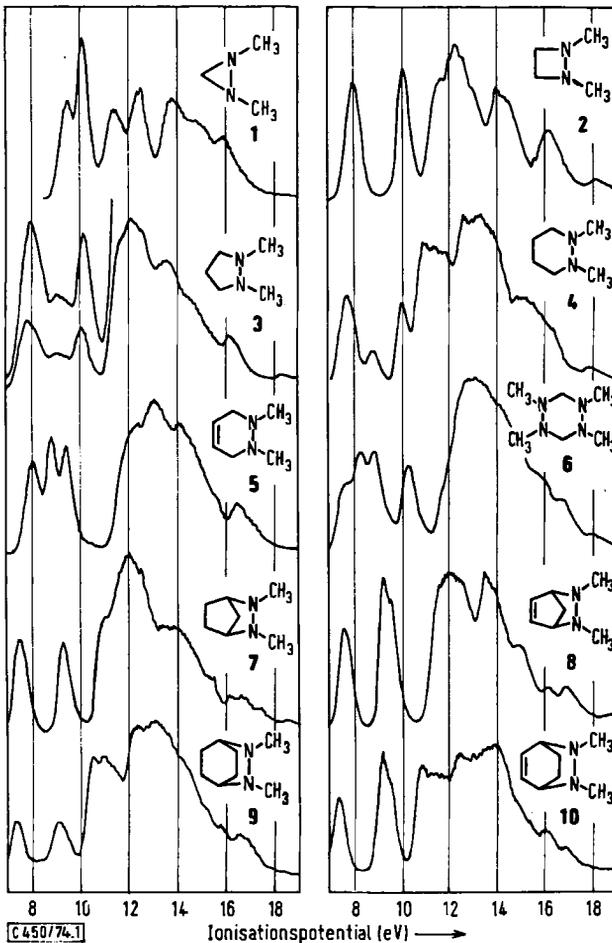


Abb. 1. PE-Spektren der Verbindungen 1 bis 10

Die Zuordnung der PE-Spektren der übrigen Substanzen 2–10 ist weniger problematisch. Bei den ungesättigten Verbindungen 5, 8 und 10 liegen im Bereich der n-Orbitale

<sup>7)</sup> Die Zuordnung der 3. Ionisationsbande (11.44 eV) zu n. (vgl. L.R.<sup>3)</sup>) ergäbe nach Gl. (1) mit  $148^\circ$  zwar einen wesentlich besseren Wert für  $\varphi$ , erscheint nach den MINDO/2-Ergebnissen für 1 jedoch nicht gerechtfertigt.

<sup>8)</sup> A. Mannscheck, R. Radeglia, E. Gründemann und R. Ohme, Chem. Ber. **100**, 1778 (1967); A. Mannscheck und W. Seitz, Angew. Chem. **81**, 224 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 212 (1969).

außerdem die  $\pi$ -Orbitale. Ihre Ionisationsbanden lassen sich in Analogie zu entsprechenden Kohlenwasserstoffen<sup>9)</sup> leicht identifizieren. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammen mit den nach Gl. (1) ermittelten Torsionswinkeln aufgeführt.

Tab. 1. Vertikale Ionisationspotentiale  $I_v$ (eV), Orbitalenergiedifferenz  $\Delta\varepsilon$  (eV) und Torsionswinkel  $\varphi$  (°) von cyclischen  $N,N'$ -Dimethylhydrazinen

Substanz	$I_v(n_+)$	$I_v(n_-)$	$I_v(\pi)$	$\Delta\varepsilon$	$\varphi$
1,2-Dimethyldiaziridin (1) <sup>9)</sup>	9.42	10.01		-0.59	102
1,2-Dimethyl-1,2-diazetidid (2)	7.95	10.07		-2.12	154
1,2-Dimethylpyrazolidin (3)	7.90	10.12		-2.22	160
	9.05	8.35 <sup>a)</sup>		0.70	67
1,2-Dimethylhexahydro- pyridazin (4) <sup>10)</sup>	7.78	10.10		-2.32	170
	8.87	8.1 <sup>a)</sup>		0.77	65
1,2-Dimethyl-1,2,3,6- tetrahydropyridazin (5)	8.89	8.13	9.47	0.76	65
1,2,4,5-Tetramethylhexahydro- 1,2,4,5-tetrazin (6)	7.90	10.37		-2.47	180
	9.00	8.45		0.55	71
2,3-Dimethyl-2,3-diazabi- cyclo[2.2.1]heptan (7) <sup>11)</sup>	7.48	9.30		-1.82	139
2,3-Dimethyl-2,3-diazabicyclo- [2.2.1]hept-5-en (8) <sup>11)</sup>	7.63	9.55	9.22	-1.92	143
2,3-Dimethyl-2,3-diazabicyclo- [2.2.2]octan (9)	7.45	9.18		-1.73	136
2,3-Dimethyl-2,3-diaza- bicyclo[2.2.2]oct-5-en (10) <sup>11)</sup>	7.51	9.52	9.30	-2.01	148

<sup>a)</sup> Schulter.

<sup>a)</sup> Vgl. 4).

Beim Übergang von 1 zu 4 beobachtet man eine deutliche Zunahme von  $\varphi$  mit der Ringgröße. Dieser Befund ergibt sich aus der zunehmenden Faltung des Ringsystems: Während die Substituenten (Methylgruppen und einsame Elektronenpaare) beim Dreiring in etwa symmetrisch zur Ringebene angeordnet sein müssen, können sie im Sechsring axiale und äquatoriale Positionen einnehmen.

Bei 1,2-Dimethylpyrazolidin (3) und bei 1,2-Dimethylhexahydropyridazin (4) beobachtet man jeweils ein Paar intensiver und schwacher Banden im n-Ionisationsbereich, von denen eine als Schulter der stärksten Bande erscheint. Bei diesen Substanzen liegt demnach neben einem dominierenden Konformer mit  $\varphi = 160$  bzw.  $170^\circ$  noch jeweils eine zweite Form mit  $\varphi \approx 70^\circ$  vor (siehe Tab. 1). Unter der Annahme, daß sich die Ionisationsquerschnitte der n-Orbitale mit  $\varphi$  nicht wesentlich ändern, ergibt sich aus der Intensität der Ionisationsbanden ein Konformerenverhältnis von etwa 3 : 1.

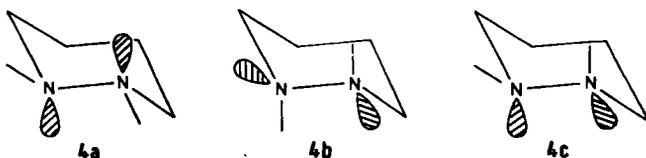
Wie Cyclohexan selbst bevorzugen auch substituierte Cyclohexane und die entsprechenden heterocyclischen Verbindungen im allgemeinen die Sesselkonformation<sup>12)</sup>. Daher ist es naheliegend, auch für die Konformeren von 4 Sesselformen anzunehmen.

<sup>9)</sup> P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, *Helv. Chim. Acta* **52**, 1745 (1969).

<sup>10)</sup> Vgl. S. F. Nelsen, J. M. Buschek und P. J. Hintz, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 2013 (1973).

<sup>11)</sup> Vgl. S. F. Nelsen und J. M. Buschek, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 2011 (1973).

<sup>12)</sup> E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison, *Conformational Analysis*, Interscience Publ., New York 1965; M. Hanack, *Conformation Theory*, Academic Press, New York 1965.

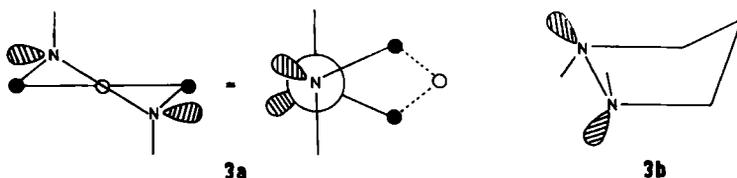


Das Studium von **4** mithilfe der dynamischen Kernresonanz-Spektroskopie durch *Anderson*<sup>13)</sup> ergab, daß die bevorzugte Konformation zwei identische Methylgruppen besitzen muß, was für **4a** (äquatoriale Methylgruppen) und **4b** (axiale Methylgruppen) zutrifft. Hier läßt sich mithilfe des PE-Spektrums leicht eine Entscheidung zugunsten von **4a** treffen, da der Torsionswinkel von  $170^\circ$  nur zu dieser Form paßt.

Der für die weniger stabile Form von **4** gefundene Torsionswinkel  $\varphi = 65^\circ$  paßt sowohl auf **4b** als auch auf **4c** (eine axiale und eine äquatoriale Methylgruppe), so daß hier eine Unterscheidung nicht möglich ist.

Nach unseren Befunden liegt gasförmiges **4** also bei Raumtemperatur zu ca. 75% in der Konformation **4a** vor. Demgegenüber finden *Katritzky et al.*<sup>14)</sup> für gelöstes **4** ein Überwiegen von **4b** (62%) und etwa gleiche Anteile von **4a** und **c**.

Für die homologe Fünfringverbindung **3** sind die beiden Basiskonformationen „Halbsesselform“ (**3a**) und „Briefumschlagform“ (**3b**) zu betrachten, die allerdings wegen eventueller Pseudorotation des Fünfringes nicht unbedingt stabile Konformationen darstellen müssen<sup>15,16)</sup>. In **3a** stehen die einsamen Elektronenpaare äquatorial und die Methylgruppen axial, während sie in **3b** bisectionale Positionen einnehmen. Der Torsionswinkel  $\varphi = 160^\circ$  der dominierenden Konformation deutet auf eine Form, die sich durch eine Verdrillung von **3b** ergibt, während der Torsionswinkel des zweiten Konformeren ( $\varphi \approx 70^\circ$ ) zu **3a** paßt.



Die stabilste Konformation des einfach ungesättigten Sechsrings ist die Halbsesselform<sup>12,15)</sup>. Der für 1,2-Dimethyl-1,2,3,6-tetrahydropyridazin (**5**) gefundene Torsionswinkel von  $66^\circ$  zeigt, daß die einsamen Elektronenpaare und die Methylgruppen je eine axiale und eine äquatoriale Position einnehmen. Dieses Ergebnis stimmt mit den NMR-Befunden für **5** überein<sup>13,14)</sup>.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchung von *Anderson und Roberts*<sup>17)</sup> zeigten, daß 1,2,4,5-Tetra-methylhexahydro-1,2,4,5-tetrazin (**6**) in einer Konformation mit zwei axialen und zwei äquatorialen Methylgruppen vorliegt. Von den drei Möglichkeiten (**6a**–**c**) schließen die Autoren **6a** aus sterischen Gründen (Wechselwirkung der axialen Methylgruppen) aus und geben **6c** den Vorzug, da hier zwei identische *N,N'*-Dimethylhydrazin-Fragmente

<sup>13)</sup> J. E. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 6374 (1969).

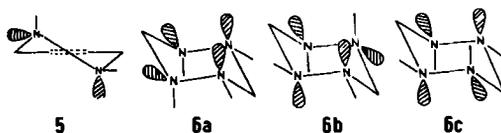
<sup>14)</sup> R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky, K. A. F. Record und R. Scattergood, J. C. S. Perkin II **1974**, 406.

<sup>15)</sup> O. Bastiansen, H. M. Seip und J. E. Boggs, Perspec. Struct. Chem. **4**, 60 (1971).

<sup>16)</sup> C. Altona in G. Chiurdoglu (Hrsg.), Conformational Analysis: Scope and Present Limitations, S. 1, Academic Press, New York 1971.

<sup>17)</sup> J. E. Anderson und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 4186 (1968).

vorliegen. *Katritzky et al.*<sup>18)</sup> wiesen darauf hin, daß das beobachtete Dipolmoment von 1.45 D nicht mit der zentrosymmetrischen Form **6c** vereinbar ist, und schätzten für **6b** eine gegenüber **6c** um 1.2 kcal/mol niedrigere Konformationsenergie. Demnach sollte die mit etwa 90% dominierende Konformation (**6b**) über je ein Paar benachbarter axialer und äquatorialer Methylgruppen verfügen.

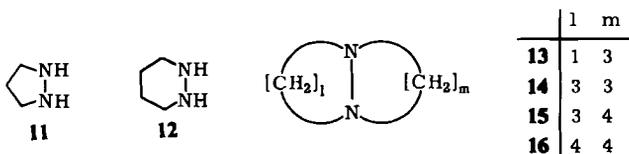


Diese Voraussage wird sehr schön durch das PE-Spektrum von **6** bestätigt: Ordnet man das Bandenpaar bei 7.90 und 10.37 eV dem diäquatorialen und das Paar bei 8.45 und 9.00 eV dem diaxialen *N,N'*-Dimethylhydrazin-Fragment zu, so ergeben sich Torsionswinkel von 180 und 71°. Hierbei wird vorausgesetzt, daß die Wechselwirkung zwischen den vicinalen einsamen Elektronenpaaren wesentlich größer ist als zwischen einander gegenüberliegenden.

In Übereinstimmung mit NMR-Befunden<sup>19)</sup> müssen aufgrund der in Tab. 1 aufgeführten Torsionswinkel bei den bicyclischen Substanzen **7–10** die einsamen Elektronenpaare sowie die Methylgruppen *trans*-ständig angeordnet sein. Der Ersatz der Methylbrücke in **7** und **8** durch die Äthylbrücke in **9** und **10** bewirkt keine wesentliche Änderung von  $\varphi$ , jedoch scheinen die ungesättigten Verbindungen **8** und **10** etwas größere Torsionswinkel aufzuweisen als die entsprechenden gesättigten **7** und **9**. Allerdings ist anzunehmen, daß für die beobachtete Änderung von  $\Delta\epsilon$  eine geringe Wechselwirkung von  $n_-$  mit dem  $\pi$ -Orbital mitverantwortlich ist, die zu einer Stabilisierung von  $n_-$  führt.

### Cyclische und bicyclische Hydrazine<sup>20)</sup>

Interessante konformative Eigenschaften lassen Substanzen erwarten, bei denen das Hydrazin-Fragment Teil eines bicyclischen Systems ist. Hier dürften sehr große Änderungen des Torsionswinkels mit der Größe von *l* und *m* erfolgen.



Die untersuchten Substanzen sind in Tab. 2 zusammen mit den Monocyclen Pyrazolidin (**11**) und Hexahydropyridazin (**12**), deren 1,2-Dimethylderivate bereits im vorigen Abschnitt behandelt wurden, und dem Hexaazadecalin **17** aufgeführt. Die PE-Spektren sind in Abb. 2 wiedergegeben.

<sup>18)</sup> R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky und A. C. Richards, J. C. S. Chem. Commun. 1969, 708.

<sup>19)</sup> J. E. Anderson und J. M. Lehn, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 81 (1967).

<sup>20)</sup> Teil der Diplomarbeit H. Koopmann, Univ. Münster 1974.

Tab. 2. Vertikale Ionisationspotentiale  $I_v$  (eV), Orbitalenergie­differenz  $\Delta\epsilon$  (eV) und Torsionswinkel  $\varphi$  ( $^\circ$ ) von cyclischen und bicyclischen Hydrazinen

Substanz	$I_v(n_-)$	$I_v(n_+)$	$\Delta\epsilon$	$\varphi$
Pyrazolidin (11)	9.18 10.1 <sup>*)</sup>	9.62 8.65 <sup>*)</sup>	0.44 -1.45	74 126
Hexahydropyridazin (12)	8.75	9.45	0.70	67
1,5-Diazabicyclo[3.1.0]hexan (13)	9.02	10.42	1.40	45
1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octan (14) <sup>10)</sup>	7.90	9.47	1.57	38
1,6-Diazabicyclo[4.3.0]nonan (15)	9.92	7.61	-2.31	169
1,6-Diazabicyclo[4.4.0]decan (16) <sup>10)</sup>	9.95	7.60	-2.35	180
1,3,4,6,8,9-Hexaazabicyclo[4.4.0]- decan (17)	9.65 11.05 <sup>*)</sup>	10.75 8.65	1.10 -2.40	55 180

<sup>\*)</sup> Schulter.

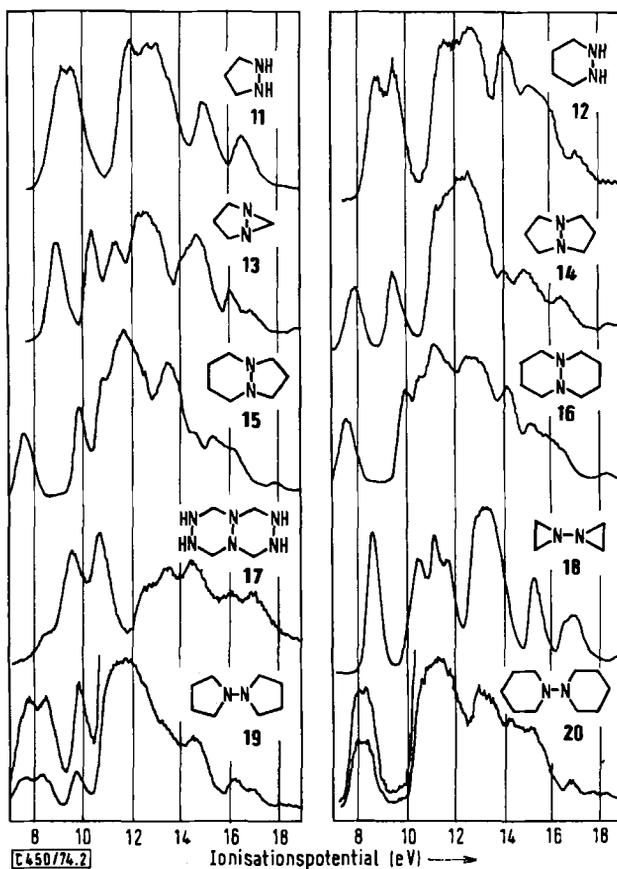


Abb. 2. PE-Spektren der Verbindungen 11–20

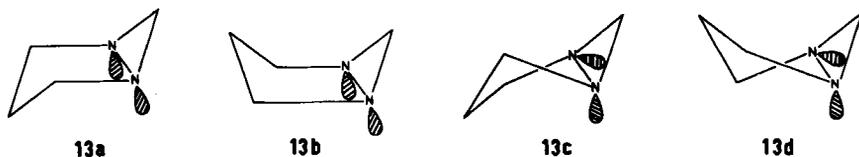
Die aus den Maxima der ersten beiden Ionisationsbanden von Pyrazolidin (11) und Hexahydropyridazin (12) bestimmten Werte von  $\varphi$  ähneln denen der weniger stabilen

Konformeren ihrer 1,2-Dimethylderivate **3** und **4**. Bei **11** und **12** besetzen demnach die einsamen Elektronenpaare äquatoriale Positionen, während die Wasserstoffatome axial stehen.

Vergleicht man die PE-Spektren von **11** und **12** miteinander, so fällt der wesentlich flachere Anstieg und Abfall des Bandenpaares der  $n$ -Elektronen von **11** auf. Dies deutet auf zwei schwächere breite Ionisationsbanden mit Maxima bei etwa 8.65 und 10.1 eV, die zu Konformeren mit  $\varphi \approx 120^\circ$  gehören könnten. Demnach bildet **11** wahrscheinlich ein Gemisch aus Halbsesselform ( $\varphi = 74^\circ$ ) mit äquatorialen einsamen Elektronenpaaren und axialen Wasserstoffatomen und einem oder mehreren weiteren Konformeren, die in etwa die Briefumschlagform ( $\varphi \approx 120^\circ$ ) besitzen, wobei die einsamen Elektronenpaare und die Wasserstoffatome bisectionale Positionen einnehmen (vgl. Formel **3b**). Eine andere plausible Erklärung für die Gestalt der  $n$ -Ionisationsbanden von **11** wäre das Vorliegen einer Pseudorotation<sup>15,16</sup>, d. h. eines weitgehend ungehinderten Übergangs zwischen Halbsessel- und Briefumschlagform, bei welcher die Konformationen mit  $\varphi \approx 75^\circ$  das stärkste Gewicht besitzen.

Während die Sechsring-Verbindung **12** im Gegensatz zu ihrem Dimethylderivat **4** in nur einer Konformation vorliegt, bilden die entsprechenden Fünfring-Verbindungen **3** und **11** jeweils Konformerengemische.

1,5-Diazabicyclo[3.1.0]hexan (**13**) wurde kürzlich von *Malone*<sup>21</sup> synthetisiert und zusammen mit einigen Methylderivaten NMR-spektroskopisch untersucht. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **13** ist für eine Konformationsbestimmung zu kompliziert. Insbesondere aufgrund des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums des *meso*-2,4-Dimethylderivats von **13**, das für die Methylgruppen zwei Dubletts bei  $\tau = 8.72$  und 8.92 ppm zeigt, lassen sich die Formen mit  $C_s$ -Symmetrie, Sesselform (**13a**) und Wannenförmigkeit (**13b**), ausschließen. Von den demnach wahrscheinlichen Konformationen, verdrillte Sesselform (**13c**) und verdrillte Wannenförmigkeit (**13d**), gibt *Malone*<sup>21</sup> in Analogie zu der bei einigen Derivaten des Bicyclo[3.1.0]hexans gefundenen Wannenförmigkeit<sup>22</sup> **13d** den Vorzug.



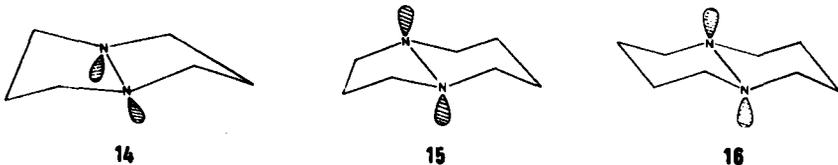
Das PE-Spektrum von **13** zeigt bei 9.02 und 10.42 eV Ionisationsbanden, die den beiden  $n$ -Orbitalen,  $n_-$  und  $n_+$ , zuzuordnen sind (siehe Tab. 2). Der aus ihrer Differenz nach Gl. (1) resultierende Torsionswinkel deutet auf die Konformation **13c** bzw. **d**, ist aber mit  $45^\circ$  etwas zu groß. Wahrscheinlich liegt bei **13**, ähnlich wie bei 1,2-Dimethyldiaziridin (**1**), eine Wechselwirkung des zweitobersten besetzten MO ( $n_+$ ) mit einem C–H-Orbital der Dreiring-Methylengruppe vor, die eine Destabilisierung von  $n_+$  und damit eine Verkleinerung von  $\Delta\epsilon$  bewirkt, was zu einer Vergrößerung des nach Gl. (1) berechneten Winkels  $\varphi$  führt.

<sup>21</sup> H. P. Malone, Dissertation, Univ. of Illinois, Chicago, Illinois/USA 1971; vgl. C. A. 76, 71 880s (1972).

<sup>22</sup> Siehe z. B. A. F. Cameron, G. Ferguson und J. M. Robertson, J. Chem. Soc. B 1969, 692, und dort angegebene Literatur.

Beim Übergang von **11** zu 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octan (**14**) erfolgt der Aufbau des Bicyclus in der Weise, daß der zweite Ring eine axiale mit einer äquatorialen Position des ersten Ringes verbindet. Einzelheiten der Struktur von **14** wurden an anderer Stelle<sup>23)</sup> beschrieben.

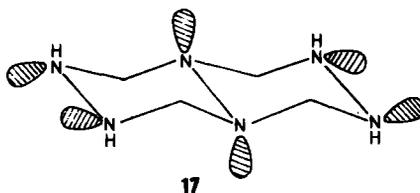
Bei den Homologen **15** und **16** werden dagegen durch die zweite Brücke zwei äquatoriale Positionen des ersten Ringes miteinander verknüpft, so daß die einsamen Elektronenpaare jeweils axial stehen.



Diese Befunde ergeben sich zwanglos aus den PE-Spektren von **15** und **16** (siehe Tab. 2). Demnach entspricht die Konformation von **15** derjenigen des *trans*-Hydrindans<sup>12)</sup>, und **16** besitzt eine dem *trans*-Decalin<sup>12)</sup> analoge, zentrosymmetrische Struktur<sup>1)</sup>.

Vergleicht man die PE-Spektren von **11** und **12** mit denen der Bicyclen **14**–**16**, so fällt auf, daß die den *n*-Orbitalen zugehörigen Ionisationsbanden bei **11** und **12** relativ zu den  $\sigma$ -Banden wesentlich intensiver sind als bei **14**–**16**. Dieser Umstand erleichtert die Interpretation des PE-Spektrums von **17**, das über zwei intensive Banden bei 9.65 und 10.75 eV sowie eine schwache Bande bei 8.65 eV verfügt. Eine weitere schwache Bande gibt sich als Schulter bei etwa 11.05 eV zu erkennen.

In Analogie zu **12** werden die beiden intensiven Banden den äußeren Hydrazingruppen von **17** zugeordnet und in Analogie zu **16** die beiden schwachen Banden dem inneren Hydrazinfragment. Für **17** folgt dann ebenfalls eine dem *trans*-Decalin<sup>12)</sup> entsprechende Konformation, bei der die äußeren einsamen Elektronenpaare wie bei **12** äquatorial stehen. Die diaxiale Anordnung des inneren vicinalen *n*-Elektronenpaares folgt aus der Größe der Aufspaltung der beiden schwachen Ionisationsbanden (Tab. 2). Diese Konformation wurde auch von Kintzinger et al.<sup>24)</sup> aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **17** abgeleitet.

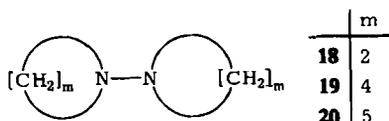


## 1,1'-Bicycloamine

Recht vielfältige konformative Eigenschaften läßt mit zunehmender Ringgröße die Reihe *N,N'*-verknüpfter cyclischer Amine **18**–**20** erwarten, da neben der Torsion um die zentrale NN-Bindung bei  $m \geq 3$  auch unterschiedliche Faltungen und Verknüpfungsarten der Ringe zu berücksichtigen sind. 1,1'-Biazetidid ( $m = 3$ ) ist bislang unbekannt. Die PE-Spektren von **18**–**20** sind in Abb. 2 dargestellt.

<sup>23)</sup> P. Rademacher, J. Mol. Struct., im Druck.

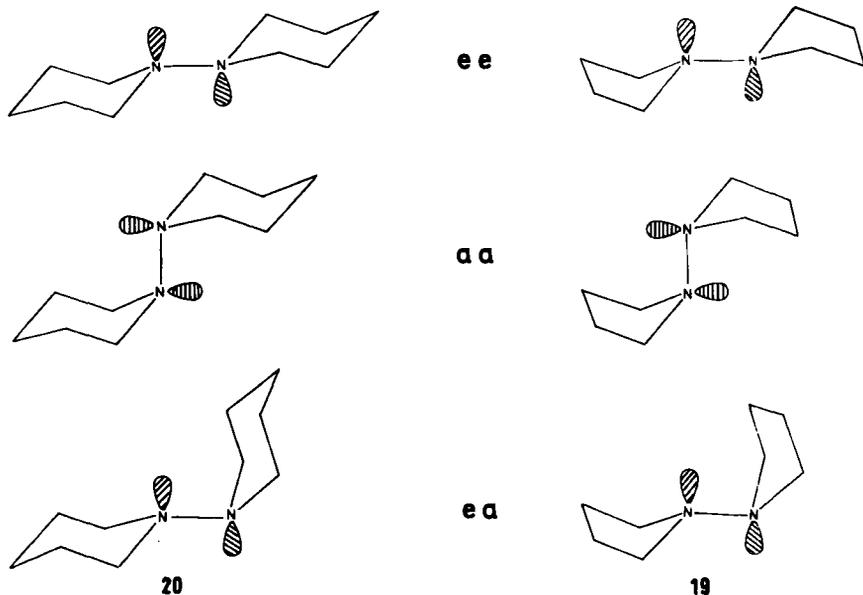
<sup>24)</sup> J. P. Kintzinger, J. M. Lehn und J. Wagner, J. C. S. Chem. Commun. 1967, 206.



1,1'-Biaziridin (**18**) existiert ausschließlich in der *trans*-Form ( $\varphi = 180^\circ$ )<sup>25)</sup>. Das PE-Spektrum von **18** besitzt im n-Isolationsbereich vier Banden ( $I_v = 8.59, 10.53, 11.16$  und  $11.70$  eV). MINDO/2-Rechnungen sowie ein Vergleich mit den PE-Spektren von Aziridin, 1-Methylaziridin und 1-Chloraziridin [ $I_v(n) = 9.90, 9.21$  bzw.  $9.93$  eV] führen zur Zuordnung der ersten Bande zu  $n_+$  und der dritten zu  $n_-$ . Mit  $-2.57$  eV (Tab. 3) ist  $\Delta\varepsilon$  von **18** etwa  $0.2$  eV kleiner als für eine *trans*-Anordnung der beiden einsamen Elektronenpaare zu erwarten wäre (vgl. **16** und **17**). Dies erklärt sich aus einer Destabilisierung von  $n_+ = 8a_g$  aufgrund einer Wechselwirkung mit dem zweitobersten besetzten MO  $7a_g$ , das überwiegend  $\sigma(NN)$ -Charakter besitzt.

Tab. 3. Vertikale Ionisationspotentiale  $I_v$  (eV), Orbitalenergie-differenz  $\Delta\varepsilon$  (eV) und Torsionswinkel  $\varphi$  ( $^\circ$ ) von 1,1'-Bicycloaminen

Substanz	$I_v(n_-)$	$I_v(n_+)$	$\Delta\varepsilon$	$\varphi$
1,1'-Biaziridin ( <b>18</b> )	11.16	8.59	-2.57	180
1,1'-Bipyrrolidin ( <b>19</b> )	8.55 9.93	8.05? 7.87	-0.50 -2.06	99 150
1,1'-Bipiperidin ( <b>20</b> )	8.35	8.05	-0.30	94



<sup>25)</sup> P. Rademacher, Spectrochim. Acta **28A**, 987 (1972); Acta Chem. Scand. **26**, 1981 (1972).

Unter der Annahme, daß in 1,1'-Bipyrrolidin (**19**) die Fünfringe in der Briefumschlagform und in 1,1'-Bipiperidin (**20**) die Sechsringe in der Sesselform vorliegen<sup>12)</sup>, gibt es jeweils drei Verknüpfungsmöglichkeiten für **19** und **20**:

- a) über zwei äquatoriale Positionen (ee)
- b) über zwei axiale Positionen (aa)
- c) über eine äquatoriale und eine axiale Position (ea)

Modellstudien zeigen, daß von diesen Möglichkeiten a) die geringste und b) die größte sterische Wechselwirkung der Ringe miteinander aufweist, die zudem stark mit dem Torsionswinkel  $\varphi$  variiert.

Das PE-Spektrum von **20** zeigt zwei eng benachbarte Banden bei 8.05 und 8.35 eV. **20** liegt demnach in nur einer Konformation vor, in der die einsamen Elektronenpaare senkrecht zueinander stehen und die Ringe wahrscheinlich ee-verknüpft sind.

Dagegen besitzt **19** vier etwa gleich intensive Banden im n-Ionisationsbereich: 7.87, 8.05 (?), 8.55 und 9.93 eV. Es liegen also zumindest zwei Konformere in vergleichbarer Menge nebeneinander vor. Die Banden lassen sich, wie in Tab. 3 angegeben, kombinieren. Eine Konformation dürfte wiederum die ee-Form mit etwa rechtwinkliger Verdrillung der Ringe sein. Bei der anderen handelt es sich wahrscheinlich um eine ea-Form, in der beide Ringe stärker gegeneinander verdrillt sind.

Da bislang keine Konformationsuntersuchungen für Pyrrolidin bekannt sind, lassen sich Konformere, in denen einer oder beide Ringe in der Halbsesselform vorliegen, nicht ausschließen. Pseudorotation<sup>15, 16)</sup> der beiden Fünfringe ist ebenfalls zu berücksichtigen.

Die Tatsache, daß **20** ausschließlich oder zumindest überwiegend in einer den acyclischen Hydrazinen entsprechenden Konformation<sup>1)</sup> mit  $\varphi \approx 90^\circ$  vorliegt, unterstreicht das Bestreben der  $>N-N<$ -Gruppe, die *gauche*-Konformation einzunehmen. Bei kleinen Ringen (**18** und wahrscheinlich auch bei 1,1'-Biazetidid) ist die *gauche*-Form gegenüber anderen Konformationen wegen starker sterischer Wechselwirkungen der  $\alpha$ -Methylenprotonen benachteiligt, so daß ein größerer Torsionswinkel erforderlich wird. Dafür spricht auch, daß bei **19** die *gauche*-Form ( $\varphi = 99^\circ$ ) neben einer zweiten Konformation mit größerer Verdrillung ( $\varphi = 150^\circ$ ) auftritt.

## Diskussion und Ausblick

Das in der vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> entwickelte Verfahren zur Konformationsanalyse aliphatischer Hydrazine konnte erfolgreich auf acyclische<sup>1)</sup> sowie cyclische und bicyclische Verbindungen angewendet werden. Nach diesen Untersuchungen tritt bei Hydrazinen im Einklang mit theoretischen Befunden<sup>26)</sup> nur bei cyclischen und bicyclischen Verbindungen eine von der *gauche*-Form abweichende Konformation auf.

Die Korrelation der PE-spektroskopisch ermittelten Aufspaltung  $\Delta\varepsilon$  der n-Ionisationsbanden mit dem Torsionswinkel  $\varphi$  zwischen den einsamen Elektronenpaaren gemäß Gl. (1) bietet einen relativ einfachen Zugang zur Konformation dieser sonst nur mühsam zu analysierenden Substanzklasse<sup>14)</sup>, der sich direkt auf das charakteristische Strukturmerkmal dieser Verbindungen, nämlich die vicinalen einsamen Elektronenpaare, gründet. Ähnliche Untersuchungen wurden von Wagner und Bock<sup>27)</sup> sowie von Baker et al.<sup>28)</sup> an

<sup>26)</sup> L. Radom, W. J. Hehre und J. A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 2371 (1972).

<sup>27)</sup> G. Wagner und H. Bock, Chem. Ber. **107**, 68 (1974).

<sup>28)</sup> A. D. Baker, M. Brisk und M. Gellender, J. Electron Spectrosc. **3**, 227 (1974).

aliphatischen Disulfiden ausgeführt. Das Verfahren sollte sich auch auf Peroxide RO—OR, Hydroxylamine R<sub>2</sub>N—OR, Oxime R<sub>2</sub>C=N—OR u. a. ausdehnen lassen.

Die Genauigkeit der auf diesem Wege ermittelten konformativen Winkel  $\varphi$  läßt sich nur schwer abschätzen, da keine hinreichend exakten Vergleichsdaten anderer Verfahren vorliegen. Mit ca.  $\pm 10^\circ$  dürften die Ergebnisse aber ähnlich zuverlässig sein wie z. B. die entsprechenden Daten von Elektronenbeugungs-Strukturbestimmungen. Größere Fehler sind dann zu erwarten, wenn die n-Orbitale in stärkerem Ausmaß mit anderen Orbitalen in Wechselwirkung stehen, wie z. B. bei **1** und **18**.

Da die Anwendung von Gl. (1) eine richtige Zuordnung des PE-Spektrums im n-Ionisationsbereich voraussetzt, können sich gewisse Schwierigkeiten beim Auftreten zusätzlicher Banden (z. B. von  $\pi$ - oder Dreiringelektronen) und bei starker Überlagerung mehrerer Banden ergeben.

Fräulein J. Kaczmierzak und U. Pfeiffer danken wir für präparative Arbeiten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen gedankt.

## Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der PE-Spektren diente ein Photoelektronenspektrometer PS 16 der Firma Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield, England. Die sorgfältig getrockneten und entgasteten Proben wurden bei Raumtemp. über ein Nadelventil in die Ionisationskammer eingelassen, so daß dort ein Substanzdruck von 50 bis 100 Millitorr herrschte. Die Eichung der Spektren erfolgte mit Sauerstoff und einem Argon/Xenon-Gemisch. Die Genauigkeit der gemessenen Ionisationspotentiale beträgt etwa  $\pm 0.05$  eV.

Sämtliche Substanzen wurden mit einem präparativen Gaschromatographen A 700 der Firma Varian-Aerograph an Carbowax 20M bei Temperaturen um 20°C unterhalb ihres Siedepunktes gereinigt.

Für die NMR-Spektren wurde ein Varian A 56/60-Spektrometer, für die IR-Spektren ein Perkin-Elmer-Modell 257 und für die Massenspektren ein SM-1 der Firma Varian-MAT bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV verwendet. Elementaranalysen führte das Mikroanalytische Labor Alfred Bernhardt, Elbach, aus.

Alle bereits in der Literatur beschriebenen Verbindungen wurden anhand ihrer physikalischen Konstanten sowie ihrer IR- und NMR-Spektren charakterisiert.

1,2-Dimethyldiaziridin (**1**) und 1,2,4,5-Tetramethylhexahydro-1,2,4,5-tetrazin (**6**) wurden nach Schmitz et al.<sup>29</sup>, Pyrazolidin (**11**) und 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octan (**14**) nach Buhle et al.<sup>30</sup>, Hexahydropyridazin (**12**), 1,6-Diazabicyclo[4.3.0]nonan (**15**) und 1,6-Diazabicyclo[4.4.0]decan (**16**) nach Stetter und Spangenberg<sup>31</sup>, 1,5-Diazabicyclo[3.1.0]hexan (**13**) nach Malone<sup>21</sup>, Hexazadecalin **17** nach Hofmann und Storm<sup>32</sup>, 1,1'-Biaziridin (**18**) und 1-Chloraziridin nach Graefe und Meyer<sup>33</sup>, 1,1'-Bipyrrolidin (**19**) nach Hedaya et al.<sup>34</sup>, 1,1'-Bipiperidin (**20**) nach Rink et al.<sup>35</sup> und

<sup>29</sup> R. Ohme, E. Schmitz und P. Dolge, Chem. Ber. **99**, 2104 (1966); E. Schmitz, Liebigs Ann. Chem. **635**, 73 (1960).

<sup>30</sup> E. L. Buhle, A. M. Moore und F. Y. Wiselogle, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 29 (1943).

<sup>31</sup> H. Stetter und H. Spangenberg, Chem. Ber. **91**, 1982 (1958).

<sup>32</sup> K. A. Hofmann und D. Storm, Ber. Deut. Chem. Ges. **45**, 1725 (1912).

<sup>33</sup> A. F. Graefe und R. E. Meyer, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3939 (1958).

<sup>34</sup> E. Hedaya, R. L. Hinman und S. Theodoropoulos, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 3052 (1963).

<sup>35</sup> M. Rink, M. Metha und R. Lux, Arch. Pharm. (Weinheim) **294**, 640 (1961).

1-Methylaziridin nach *Searles* et al.<sup>36)</sup> dargestellt. Die Synthese von 1,2-Dimethyl-1,2-diazetidid (2) ist bei *Müller*<sup>37)</sup> beschrieben.

Die Verbindungen 4, 5 und 7–10 wurden über die *Diels-Alder*-Addukte von Azodicarbonsäure-diäthylester mit 1,3-Butadien, 1,3-Cyclopentadien bzw. 1,3-Cyclohexadien erhalten<sup>13, 19, 38)</sup>.

1,2-Dimethylpyrazolidin (3): Zu einer Lösung von 20.0 g (0.278 mol) 11 in 100 ml Äthanol läßt man unter Rühren bei 15–20°C 65.0 g (0.600 mol) Chlorameisensäure-äthylester und anschließend 35.0 g Natriumcarbonat in 100 ml Wasser tropfen. Das entstandene Natriumchlorid wird abfiltriert und die wäßrige Lösung viermal mit jeweils 25 ml Äther extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat werden Äther und Äthanol bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand i. Ölpumpenvak. fraktioniert. Sdp. 105–107°C/0.1 Torr, Ausb. 35.2 g (58%).

33.8 g (0.156 mol) des 1,2-Pyrazolidindicarbonsäure-diäthylesters in 30 ml absol. Äther werden unter Rühren zu einer Suspension von 19.0 g (0.500 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml absol. Äther getropft. Nach beendeter Zugabe erhitzt man noch 6 h zum Sieden. Den entstandenen Komplex und überschüss. Lithiumaluminiumhydrid zersetzt man mit 100 ml 20proz. wäßriger Ammoniumchloridlösung. Das Aluminiumhydroxid wird abfiltriert und gründlich mit Äther gewaschen. Die ätherische Lösung destilliert man nach Trocknen mit Magnesiumsulfat über eine 25-cm-Füllkörperkolonne. Sdp. 104–105°C/760 Torr, Ausb. 6.45 g (40%).  $n_D^{20} = 1.4372$ .

Massenspektrum (70 eV):  $m/e = 100$  (78%, M<sup>+</sup>), 85 (100, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 71 (37). – NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = 7.29$  (t, NCH<sub>2</sub>), 7.70 (s, CH<sub>3</sub>), 8.07 (m, 4-H). – IR (Film): 2950, 2833, 2775 (νCH); 1450 (δCH); 1178, 1139, 1118, 1019, 928 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (100.2) Ber. C 59.95 H 12.08 N 27.97 Gef. C 60.18 H 12.07 N 27.73

*Oxalat*: 300 mg (3.00 mmol) 3 werden in 5 ml absol. Äthanol mit 280 mg (3.10 mmol) wasserfreier Oxalsäure in 5 ml absol. Äthanol vermischt. Farblose Kristalle, aus absol. Äthanol Schmp. 162°C.

<sup>36)</sup> *S. Searles, M. Tamres, F. Block und L. A. Quarterman, J. Amer. Chem. Soc.* 78, 4917 (1956).

<sup>37)</sup> *E. Müller in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. X/2, S. 14, Thieme, Stuttgart 1967.

<sup>38)</sup> *H. S. Snyder und J. G. Michels, J. Org. Chem.* 28, 1144 (1963); *R. Askani, Chem. Ber.* 98, 2551 (1965).