

## Transanulare Wechselwirkung des Azo-Chromophors in isodrinanalogen Systemen<sup>1)</sup>

Bernhard Albert<sup>a</sup>, Wilfried Berning<sup>a</sup>, Christian Burschka<sup>b</sup>, Siegfried Hünig<sup>a</sup>, Hans-Dieter Martin<sup>\*a</sup>, und Frank Prokschy<sup>a</sup>

Institut für Organische Chemie<sup>a</sup> und Institut für Anorganische Chemie<sup>b</sup> der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 9. Mai 1980

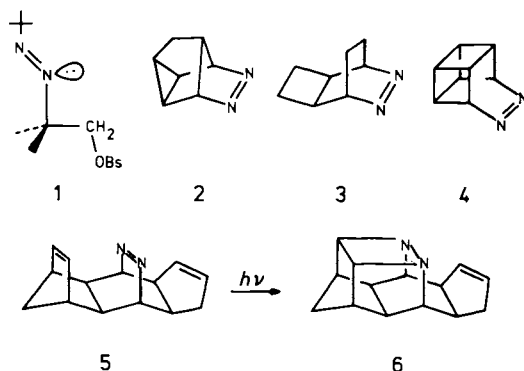
Die ungewöhnliche transanulare Photoreaktivität der Azoverbindung **5** spiegelt sich auch im Photoelektronenspektrum wider. Die Untersuchung der Verbindungen **5**, **13** und **14** läßt eine effektive Wechselwirkung (through-bond und through-space) von  $H_{ij} = -0.62$  eV zwischen  $\pi_{NN}$  und  $\pi_{CC}$  in **5** erkennen. Dieser experimentelle Wert steht in ausgezeichnete Übereinstimmung mit bekannten Parametern analoger isodrinartiger Systeme. An den Modellverbindungen **17** und **19** werden die angeregten Zustände mit Hilfe semiempirischer Rechnungen untersucht. Sowohl der  $n \rightarrow \pi^*$ - als auch der kurzwellige  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang sind einer intramolekularen Photocycloaddition förderlich. Durch Röntgenbeugung wird der  $\pi_{NN}, \pi_{CC}$ -Transanularabstand zu 2.91 Å ermittelt.

### Transanular Interactions of the Azo Chromophore in Isodrin-type Systems<sup>1)</sup>

The unusual transanular photoreactivity of the azo-compound **5** is also reflected in its photoelectron spectrum. The investigation of compounds **5**, **13** and **14** reveals an effective interaction in **5** (through-bond and through-space) with  $H_{ij} = -0.62$  eV between  $\pi_{NN}$  and  $\pi_{CC}$ . This experimental value fits in well with known parameters of analogous isodrin-type systems. The excited states are looked into by means of semiempirical calculations with model compounds **17** and **19**. Both the  $n \rightarrow \pi^*$  and (at shorter wavelength) the  $\pi \rightarrow \pi^*$  transition are conducive to an intramolecular photocycloaddition. X-ray diffraction has been used to determine the  $\pi_{NN}, \pi_{CC}$ -transanular distance (2.91 Å).

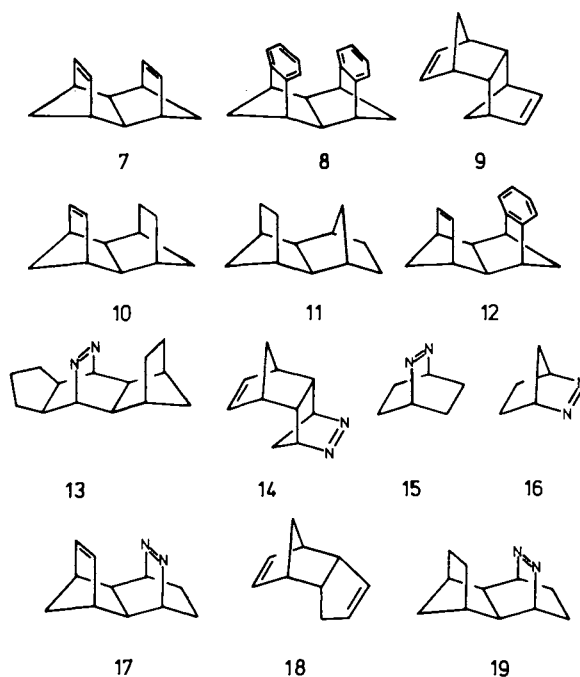
Spektroskopische Untersuchungen der Azo-Gruppe haben sich bislang hauptsächlich mit dem Studium von Wechselwirkungen im Chromophor selbst befaßt, wie  $n, n$ - oder  $n, \sigma$ -Interaktionen<sup>2)</sup>. Prinzipiell sollten aber sowohl das  $\pi_{NN}$ -Orbital als auch die  $n_+$ - bzw.  $n_-$ -Kombinationen zur Nachbargruppenbeteiligung und transanularen Wechselwirkung befähigt sein. Diese Erwartungen wurden bei der Untersuchung der Azoverbindungen **13**<sup>3)</sup>, **24**<sup>4)</sup>, **35**<sup>5)</sup> und **45**<sup>5)</sup> bestätigt, in denen folgende homokonjugierte Wechselwirkungen zu erkennen sind:  $n - \sigma^*$  (**1**);  $n_+ - e_s$  (**2**, **3**, **4**);  $\pi_{NN} - e_s$  (**2**, **3**);  $n_- - \sigma$  (**4**).

Eine  $\pi_{NN} - \pi_{CC}$ -Homokonjugation mit ungewöhnlichen Konsequenzen liegt in der pentacyclischen Azoverbindung **5** vor, die lichtinduziert zu der Käfigverbindung **6** cyclisiert<sup>6)</sup>. Da gewöhnlich die Photoeliminierung von  $N_2$  dominiert, und die Einbeziehung des Azochromophors in das Photoprodukt eher die Ausnahme ist<sup>7)</sup>, muß die hohe Effizienz der Photoreaktion **5** → **6** auf eine intensive Wechselwirkung zwischen Azogruppe und CC-Doppelbindung bereits im vertikalen angeregten Zustand (mit der Grundzustandsgeometrie) zurückgeführt werden. Die in den Isodrinabkömmlingen **7** und **8**<sup>8,9)</sup> beobachteten, beträchtlichen, quantitativ erfaßbaren transanularen Wechselwirkungen legten ähnliche Messungen für **5** nahe. Wir berichten hier über photoelektronenspektroskopische und strukturanalytische Untersuchungen.



### He(I)-Photoelektronenspektren

In Tab. 1 sind die vertikalen Ionisierungsenergien von **5**, **13**, **14**, **15** und **16** angegeben.



**Azoverbindung 13:** Das in **13** enthaltene Strukturelement **15** ist bereits untersucht worden<sup>2d,5</sup>. Bei  $IE_{1,v} = 8.32$  eV wird das  $n_-$ -Orbital und bei 10.70 eV das  $\pi_{NN}$ -Orbital zugeordnet. Das  $n_+$ -Niveau kann bei etwa 11.20–11.40 eV nur vermutet werden. Im Gegensatz zu **15** ist den Banden von **13** jedoch keinerlei Schwingungsfeinstruktur zu entnehmen. Die 7.95 eV-Ionisation von **13** ist zweifellos dem  $n_-$ -Niveau zuzuordnen.

Tab. 1. Vertikale Ionisierungsenergien  $IE_{i,v}$  von **5**, **13**, **14**, **15** und **16** in eV ( $\pm 0.03$  eV, geschätzter Fehler)

	$IE_{1,v}$	$IE_{2,v}$	$IE_{3,v}$	$IE_{4,v}$	$IE_{5,v}$	$IE_{6,v}$	Lit.
<b>5</b>	7.90	8.65	9.10	10.15	10.60	10.95	
<b>13</b>	7.95	9.90	—	11.0	—	—	
<b>14</b>	8.80	9.25	10.70	11.40	—	11.70	
<b>15</b>	8.32	10.70	11.20	—	11.45	12.70	2d, 5)
<b>16</b>	8.80	9.20	10.40	—	—	—	2d, 5)

Die höheren Ionisationsereignisse können experimentell nicht mehr hinreichend genau bestimmt werden, vermutlich treten sie bei  $IE_{2,v} \approx 9.9$ ,  $IE_{3,v} \approx 10.1$  und  $IE_{4,v} \approx 10.4$  eV ein. Mit Hilfe folgender empirisch abgeleiteter Regeln können jedoch einige Aussagen über die Lage der stabileren Orbitale gemacht werden.

(1) Die Separierung von  $n_-$  und  $\pi_{NN}$ -Niveau in einer größeren Zahl von *cis*-Azoverbindungen ist bemerkenswert konstant und beträgt etwa 2.5 eV<sup>2d</sup>.

(2) Das  $\pi_{NN}$ -Orbital wird gewöhnlich um 1.6–2.6 eV stabiler gefunden als das  $\pi_{CC}$ -Orbital im entsprechenden Alken. Im Fall des Bicyclo[2.2.2]-Gerüsts werden 1.7 eV, bei Bicyclo[2.2.1]heptenen 2.5 eV beobachtet<sup>2d, 5)</sup>.

(3) Die Aufspaltung zwischen der symmetrischen ( $n_+$ ) und antisymmetrischen ( $n_-$ ) lone-pair-Kombination ist beträchtlichen strukturabhängigen Schwankungen unterworfen und zeigt eine parabolische Abhängigkeit vom  $N=N-C$ -Winkel<sup>10)</sup>. Für **15** wird  $\Delta n \approx 2.9-3.2$  eV, für **16**  $\Delta n = 2.95$  eV gefunden<sup>2d)</sup>.

(4) Die auf den Einbau einer Azogruppe zurückgehende induktive Stabilisierung von  $\sigma$ -Systemen hängt von der Größe des Systems ab. Sie beträgt bei kleineren, gesättigten, bicyclischen Kohlenwasserstoffen (Ersatz von  $CH_2-CH_2$  durch  $N=N$ ) 1.5–2.5 eV<sup>5)</sup> und bei bicyclischen Olefinen (Ersatz von  $CH=CH$  durch  $N=N$ ) 1.0–1.6 eV. Wie weiter unten gezeigt wird, kann dieser Wert bei größeren Polycyclen auf 0.5–1 eV absinken.

Somit kann das  $\pi$ -Orbital von **13** nach (1) bei  $-7.95 - 2.5 = -10.45$  eV bzw. nach (2) bei  $-8.60 - 1.7 = -10.30$  eV (hier wird das  $IP_{1,v} = 8.60$  eV von **10**<sup>8)</sup> als Referenz benutzt) vorausgesagt werden. Die gute Übereinstimmung der nach beiden Regeln erhaltenen Werte stützt diese Annahme. Das  $n_+$ -Niveau wird gemäß (3) bei etwa  $-7.95 - 3.0 = -10.95$  eV zu erwarten sein, so daß die verbleibende Ionisation bei 9.90 eV einem Orbital mit dominierendem  $\sigma$ -Charakter zuzuordnen ist. Dies erscheint vernünftig, wenn man das  $\sigma$ -Ionisationspotential von **10** zugrunde legt (9.7 eV<sup>8)</sup>) und die aus **14** abgeleitete induktive  $\sigma$ -Stabilisierung von etwa 0.5 eV anwendet. Die Zuordnung für **13** ist also:  $-7.95$  ( $n_-$ ),  $-9.90$  bis  $-11.00$  eV ( $\sigma > \pi_{NN} > n_+$ ).

**Azoverbindung 14:** **14** kann in bezug auf zu erwartende induktive Effekte der Azogruppe als brauchbare Referenz für **5** und **13** angesehen werden, zumal der entsprechende Kohlenwasserstoff **9** ebenfalls bekannt und untersucht worden ist<sup>9)</sup>. Das  $n_-$ -Niveau in **16** ionisiert bei 8.96 eV<sup>2d)</sup>, so daß  $IE_{1,v}$  (**14**) = 8.80 eV ebenfalls dem  $n_-$ -Orbital entstammen wird. Somit bleibt für das  $\pi_{CC}$ -Niveau die Ionisation bei 9.25 eV, in guter Übereinstimmung mit einer induktiv stabilisierten Norbornen- $\pi$ -Ionisation. Für das  $\pi_{NN}$ -Niveau können folgende Vorhersagen gemacht werden: Regel (1):  $-8.8 - 2.5 = -11.3$  eV, Regel (2):  $-9.0 - 2.5 = -11.5$  eV. Nach (3) sollte die symmetrische  $n_+$ -

Kombination bei  $-8.8 - 2.9 = -11.7$  eV erscheinen. Da die Anwesenheit hochliegender  $\sigma$ -Niveaus in **7** ( $-10.0$  eV), **9** ( $-10.1$  eV), **10** ( $-9.7$  eV) und **11** ( $-9.5$  eV) experimentell belegt ist, und der stabilisierende Einfluß der Azogruppe gemäß (4) (Ersatz von CH = CH durch N = N) bei  $C_7 - C_9$ -Olefinen etwa  $1 - 1.5$  eV beträgt, ist beim Übergang **9** ( $C_{12}$ )  $\rightarrow$  **14** mit einer induktiven Stabilisierung von  $0.5 - 1$  eV, also von  $-10.1$  eV auf  $-10.6$  bis  $-11.1$  eV zu rechnen.  $IE_{3,v}$  (**14**) wird deshalb einem  $\sigma$ -Niveau zugeordnet. *Folgende Sequenz resultiert aus dieser Diskussion für **14**:  $-8.80$  ( $n_-$ ),  $-9.25$  ( $\pi_{CC}$ ),  $-10.70$  ( $\sigma$ ),  $-11.40$  bis  $-11.70$  eV ( $\pi_{NN} > n_+$ ).*

**Azoverbindung 5:** In **5** lassen sich die ersten sechs Ionisierungsenergien problemlos bestimmen und zum Teil ohne Schwierigkeiten zuordnen. Das  $n_-$ -Niveau wird bei der gleichen Energie beobachtet wie in **13** und zeigt an, daß aus Gründen unterschiedlicher lokaler Symmetrie bzw. zu geringer Überlappung eine Wechselwirkung mit den beiden  $\pi_{CC}$ -Orbitalen nicht erfolgt. Diese beiden  $\pi$ -Bindungen geben Anlaß zu den beiden Ionisierungsvorgängen bei  $8.65$  und  $9.10$  eV. Eine Zuordnung zu  $\pi_{CC}^{Cy}$  (Cyclopenten) und  $\pi_{CC}^{Nor}$  (Norbornen) ist mit Hilfe der Verbindungen **7**, **10** und **18** möglich. Die  $\pi$ -Ionisierungsenergie des Cyclopentens ( $9.10$  eV) verändert ihre Position durch Anellierung nur unwesentlich, wie  $IE_{2,v} = 9.20$  von **18** belegt. Die ungestörte  $\pi$ -Bindung des Norbornens ( $8.95$  eV) kann sowohl durch Transanularspannung (**10**,  $8.60$  eV) als auch durch Homokonjugation beträchtlich destabilisiert werden (**7**,  $8.08$  eV). Es folgt daher, daß  $IE_{2,v}$  (**5**) =  $8.65$  eV dem durch Azo- $\pi, \pi$ -Wechselwirkung destabilisierten  $\pi_{CC}^{Nor}$ -Orbital (korrekter:  $\pi_{CC}^{Nor} - \lambda \cdot \pi_{NN}$ ) zuzuordnen ist. Das ungestörte  $\pi_{NN}$ -Orbital kann nach (1) bei  $-10.4$  eV oder gemäß (2) bei  $-10.3$  eV (Referenz **10**) erwartet werden. Da die transanulare Homokonjugation stabilisierend wirken wird, kann die Ionisation bei  $10.60$  eV mit dem  $\pi_{NN}$ -Niveau ( $\pi_{NN} + \lambda \cdot \pi_{CC}^{Nor}$ ) in Verbindung gebracht werden. Die Bande bei  $10.95$  eV läßt sich mittels (3) als  $n_+$ -Niveau erkennen. Die Ionisation bei  $10.15$  eV wird als  $\sigma$ -Niveau interpretiert, das durch den induktiven Effekt der beiden CC-Doppelbindungen von  $-9.90$  eV in **13** um  $0.25$  eV stabilisiert wird. Diese Stabilisierung liegt in der für ein  $C_{14}$ -System zu erwartenden Größenordnung, wenn man mit dem  $C_{12}$ -Paar **11**  $\rightarrow$  **9** vergleicht (Stabilisierung  $0.5$  eV). *Die Orbitalsequenz in **5** ist demnach:  $-7.90$  ( $n_-$ ),  $-8.65$  ( $\pi_{CC}^{Nor} - \lambda \pi_{NN}$ ),  $-9.10$  ( $\pi_{CC}^{Cy}$ ),  $-10.15$  ( $\sigma$ ),  $-10.60$  ( $\pi_{NN} + \lambda \pi_{CC}^{Nor}$ ),  $-10.95$  eV ( $n_+$ ).*

### Homokonjugation in **5**

Die oben getroffenen Zuordnungen erlauben nun eine semiquantitative Abschätzung der Wechselwirkung in **5** und einen Vergleich mit den strukturverwandten Kohlenwasserstoffen **7**, **8** und **12**. Aus den ungestörten Niveaus  $\pi_{NN}$  ( $-10.4$  eV in **13**) und  $\pi_{CC}^{Nor}$  ( $-8.9$  eV, Basis- $\pi$ -Energie in **10** ohne Transanularspannung<sup>9)</sup>, vgl. Norbornen  $-8.97$  eV) ergibt sich mit den Werten aus **5** ( $-8.65$ ,  $-10.60$  eV) ein Wechselwirkungsterm  $H_{ij} = \beta = \langle \pi_{NN} | \mathcal{H} | \pi_{CC}^{Nor} \rangle = -0.62$  eV. Dieser Wert ist ein effektiver Parameter und beinhaltet keine Trennung von möglichen through-bond-Anteilen. Zwei mögliche Interpretationen bieten sich für die Aufspaltung der ersten beiden Ionisierungsenergien ( $8.08$ ,  $9.34$  eV) von **7** an<sup>9)</sup>: a) Die Aufspaltung  $-8.08 - (-9.34) = 1.26$  eV wird durch einen empirischen, effektiven Parameter  $H_{ij} = -0.63$  eV verursacht, der sowohl through-bond- als auch through-space-Effekte enthält. Dieses  $H_{ij}$  ist identisch mit dem  $B_{ab} = B_{ab}^0 + (\tau_+ - \tau_-)/2$  aus Lit.<sup>13)</sup> (zur Bedeutung der einzelnen Größen siehe dort);

b) eine Aufspaltung mit  $-8.9 \text{ eV}$  als Basis- $\pi$ -Energie (Norboren) ergibt einen empirischen Wechselwirkungsparameter  $H_{ij} = -0.45 \text{ eV}$ , dem die spezifische Isodrin-through-bond-Komponente<sup>9)</sup> fehlt und welche diesem zusätzlich mit  $0.37 \text{ eV}$  für die  $\pi$ -Kombination überlagert werden muß. Dieses Vorgehen wurde in Lit.<sup>8)</sup> gewählt. Wie es auch die Überlappungsintegrale erwarten lassen, entspricht dieses  $H_{ij} = -0.45 \text{ eV}$  recht gut dem vergleichbaren Wert des Norbornadiens ( $-0.42 \text{ eV}$ ). Es ist sicher vernünftig, den oben abgeleiteten effektiven Wert  $H_{ij}(5) = \beta(5) = -0.62 \text{ eV}$  mit dem effektiven Parameter von Fall a) zu vergleichen; die Übereinstimmung ist erstaunlich gut. Für **12** wurde ein effektives  $\beta = \sqrt{2} H_{ij} = -0.64 \text{ eV}$  gefunden, wieder ausgezeichnet in Einklang mit  $\beta = H_{ij}$  von **5**<sup>11)</sup>. Schließlich ergab die PE-Analyse von **8** einen durchschnittlichen Wechselwirkungsterm (wegen der drei verschiedenen Resonanzintegrale in **8**)  $H_{ij} = \beta^{AV} = -0.5 \text{ eV}$  oder aufgeschlüsselt  $\beta' = (3/2) H_{ij} = -0.75 \text{ eV}$ ,  $\beta'' = H_{ij} = -0.5 \text{ eV}$  und  $\beta''' = (1/2) H_{ij} = -0.25 \text{ eV}$  (Bezeichnungen wie in Lit.<sup>11)</sup>). In Tab. 2 sind diese Parameter zusammengefaßt.

Tab. 2. ZDO-Wechselwirkungsparameter der isodrinartigen Moleküle **5**, **7**, **8** und **12** in eV. Die Werte stellen effektive Größen dar (siehe  $B_{ab}$  in Lit.<sup>13)</sup>); eine Separation verschiedener Effekte wurde in der Regel nicht durchgeführt, das negative Vorzeichen soll dominierende through-space-Kopplung dokumentieren. Lediglich in **7** wurde der Versuch einer Trennung von Isodrin-through-bond- und Rest-Anteilen unternommen (siehe dazu Text).  $H_{ij} = \langle \pi_i | \mathcal{H} | \pi_j \rangle$ ,  $\beta_{ij} = \langle 2p_i | \mathcal{H} | 2p_j \rangle$

	$H_{ij}$ (eff.)	$\beta_{ij}$ (eff.)	$\beta_{ij}$ (separ.)	Lit.
<b>5</b>	-0.62	-0.62		
<b>7</b>	-0.63	-0.63	-0.45	8,9)
<b>8</b>	-0.50	-0.50 ( $\beta^{AV}$ ) -0.75 ( $\beta'$ )		11)
<b>12</b>	-0.45	-0.64		11)

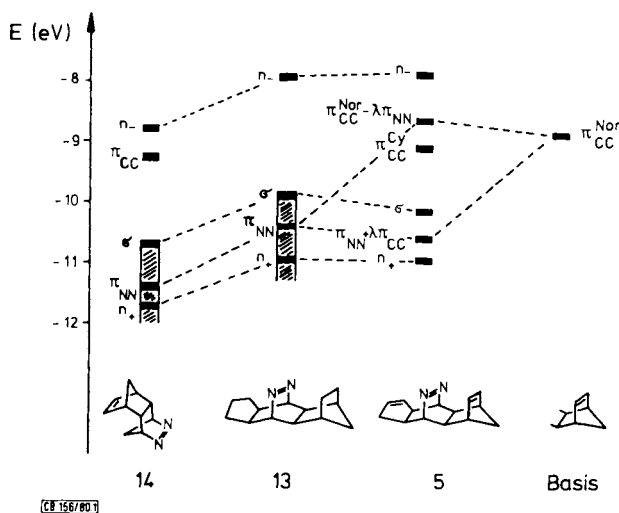
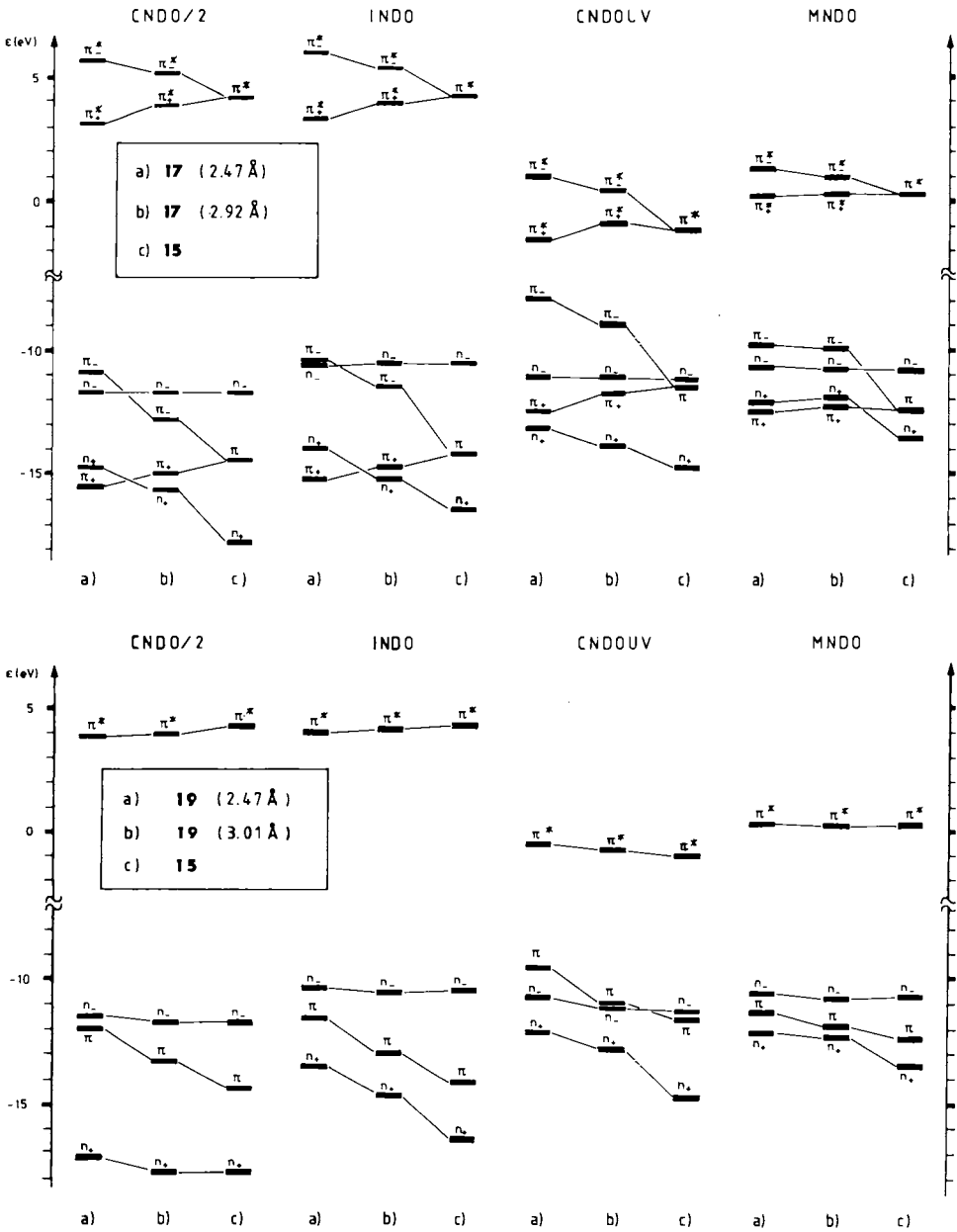


Abb. 1. Orbitalkorrelationsdiagramm der Verbindungen **5**, **13** und **14**. Die Niveaus entsprechen experimentellen Energien in eV

Semiempirische Rechnungen und Elektronenspektren

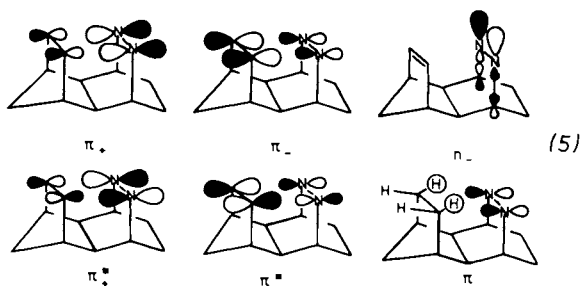


55/04

Abb. 2. Mit vier verschiedenen semiempirischen Methoden berechnete Orbitalsequenzen von 15, 17 und 19

Weiteren Einblick in die Elektronenstruktur einschließlich der virtuellen Orbitale sollten semiempirische Rechnungen ergeben. Abb. 2 enthält die Resultate von CNDO-, INDO- und MNDO-Rechnungen an den bislang unbekanntenen Modellen **17** und **19**, welche die entscheidenden Strukturelemente von **5** und **13** enthalten.

Die experimentell abgeleitete Sequenz ( $n_- > \pi_- > \pi_+$ ) wird am besten durch CNDO/2- und INDO-Rechnungen (beobachteter Transanularabstand 2.92 Å, Abb. 2, Spalte b)) reproduziert. Das MNDO-Modell<sup>14)</sup> gibt zwar die Homokonjugation korrekt wieder, stabilisiert  $n_-$ -Kombinationen jedoch zu stark. Dieses Verhalten wurde schon von den Autoren des Modells beschrieben, und in dieser Hinsicht unterscheidet sich MNDO unwesentlich von CNDO und INDO (siehe Abb. 2). Die Homokonjugation nimmt erwartungsgemäß bei transanularer Abstandsverringering zu. Eine nicht realistische Distanz von 2.47 Å führt in allen Modellen zum  $\pi_-$ -HOMO. Allen Methoden gemäß erweist sich die  $\pi_+$ -Kombination unabhängig vom Abstand als das LUMO von **17**. Dies ist für die Photoreaktivität bedeutsam. Die Modellrechnungen an **19** sollten u. a. auch den Einfluß transanularer C-H-Kompressionen auf  $\pi$ - und  $n_-$ -Energien prüfen. Offensichtlich sprechen, wie Abb. 2 zeigt,  $\pi_+$ - und  $n_-$ -Orbitale im Bereich von 3.0 bis 2.5 Å praktisch nicht auf die benachbarte Ethanobrücke an. Das  $\pi$ -Niveau hingegen wird beträchtlich destabilisiert. Dieser Transanulareinfluß auf die  $\pi$ -Ionisierungsenergie ist experimentell noch zu wenig untersucht, um die Aussage der Rechenmodelle bestätigen oder widerlegen zu können. Es scheint jedoch, wie die Untersuchungen an **10**<sup>8)</sup> gezeigt haben, daß diese Voraussagen realistisch sind. In (5) sind einige MO's mit ihren wichtigsten Atomkomponenten abgebildet.



In Analogie zu **7** sollte die  $\pi_- \rightarrow \pi_+$ -Anregung zu einer sehr effizienten intramolekularen Photocycloaddition Anlaß geben, andererseits ist der langwelligste Singulettübergang in cyclischen Azoverbindungen vom  $n_- \rightarrow \pi^*$ -Typ<sup>12)</sup>, und dies trifft sicherlich auch für die 396-nm-Bande ( $\epsilon = 126$ ) von **5** zu. Die Franck-Condon-Struktur der  $n\pi^*$ -Bande von **5** gleicht der von **13** und **15**, d. h. das Elektron wird aus einem überwiegend nichtbindenden Orbital ohne signifikante Strukturveränderung angeregt.

CNDO-UV-Rechnungen<sup>15)</sup> mit begrenzter CI-Basis ergeben folgende Anregungsenergien: **15**: 385 nm ( $\log \epsilon$  1.70) [90%  $n_- \pi^*$ , 10%  $n_- / \sigma \pi^*$ ], exp. 377 ( $\log \epsilon$  2.75); **19** (3.01 Å): 341 nm ( $\log \epsilon$  1.85) [62%  $(n_-)_1 \pi^*$ , 21%  $(n_-)_2 \pi^*$ , 15%  $(n_-)_3 \pi^*$ ], 171 nm ( $\log \epsilon$  4.02) [99%  $\pi \pi^*$ ]; **19** (2.47 Å): 309 nm ( $\log \epsilon$  1.93) [48%  $(n_-)_1 \pi^*$ , 38%  $(n_-)_2 \pi^*$ ]; **17** (2.92 Å): 341 nm ( $\log \epsilon$  2.11) [72%  $(n_-)_1 \pi_+^*$ ], 257 nm ( $\log \epsilon$  0.76) [99%  $\pi_- \pi_+^*$ ]; **17** (2.47 Å): 424 nm ( $\log \epsilon$  0.86) [99%  $\pi_- \pi_+^*$ ], 353 ( $\log \epsilon$  2.03) [78%  $(n_-)_1 \pi_+^*$ ]. Die Ergebnisse dieser Rechnungen für **17** und **19** stehen in vergleichsweise befriedigender Über-

einstimmung mit dem Experiment, für **15** ist sie ausgezeichnet. Was die Photocycloaddition **5** → **6** betrifft, so zeigen die Befunde an **17**, daß die Anregung eines Elektrons aus dem nichtbindenden  $n_-$ -Orbital in das transanular-bindende  $\pi^*$ -Orbital einen Ringschluß zu induzieren vermag. In hohem Maß wird die Cycloaddition durch die intensitätsarme  $\pi_- \pi^*$ -Anregung verursacht, die allerdings erst bei kleineren Abständen als dem experimentellen bathochrom in den Bereich des  $n_- \pi^*$ -Übergangs verschoben wird und dann sogar zur energieärmsten werden kann. Andererseits dürfte die Cycloaddition zusätzlich davon profitieren, daß die Quantenausbeute für die Stickstoffspaltung bei Diazabicyclo[2.2.2]octanen (z. B. **15**) außerordentlich gering ist<sup>12)</sup>.

Auch die Grundzustandsenergie der Modellverbindungen **17** und **19** ist in diesem Zusammenhang von Interesse. Da das MNDO-Verfahren die Bildungswärme etlicher Azoverbindungen mit mäßigem bis gutem Erfolg reproduziert<sup>14)</sup>, wurde der Energieinhalt mit dieser Methode in Abhängigkeit vom Transanularabstand untersucht (Abb. 3). Dabei wird ein erstaunliches Resultat erhalten. Das Minimum von **17** wird für den Abstand berechnet, der experimentell für **5** gefunden wurde! Die entsprechende Kurve von **19** erreicht ihren tiefsten Wert bei einer Distanz von 3.20 Å, die sich vorteilhaft mit den beobachteten 3.21 Å eines Derivates des hydrierten **10**<sup>16)</sup> vergleicht.

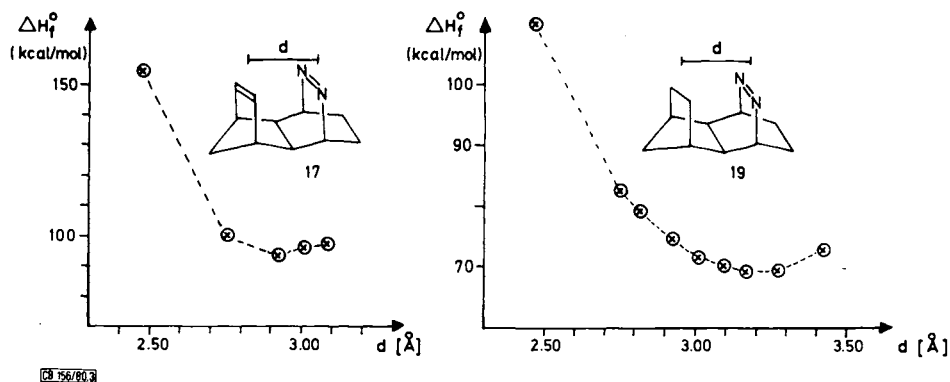


Abb. 3. MNDO-Bildungswärmen von **17** und **19** in Abhängigkeit vom Transanularabstand

### Aufklärung der Kristallstruktur mit Röntgenbeugung

Farblose Plättchen der Verbindung **5** konnten bei Kristallisation aus Ether erhalten werden. Das  $0.4 \times 0.4 \times 0.1$  mm große Bruchstück eines Einkristalls wurde auf einem Syntex-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer vermessen (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\lambda = 71.069$  pm). Eine least-squares-Rechnung mit 16 zentrierten Reflexen dieses Kristalls lieferte für die Abmessungen der triklinen Elementarzelle folgende Werte:  $a = 990.2(3)$  pm,  $b = 1103.1(4)$  pm,  $c = 1202.7(4)$  pm,  $\alpha = 64.73(2)^\circ$ ,  $\beta = 72.75(2)^\circ$ ,  $\gamma = 70.84(2)^\circ$ ,  $V = 1.103(1)$  nm<sup>3</sup>. Da systematische Auslöschungen nicht auftraten, wurde das Vorliegen der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) angenommen. Die Zelle bietet Raum für 4 Moleküle ( $\rho_{\text{ber}} = 1.28$  g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{exp}} = 1.19$  g/cm<sup>3</sup>) mit 2 Molekülen in der asymmetrischen Einheit ( $Z = 4$ ). Im Bereich  $5^\circ < 2\theta < 40^\circ$  wurden 2195 Reflexintensitäten vermessen ( $\omega$ -scan,  $\Delta\omega = 1^\circ$ ), von denen 2062 symmetrieeunabhängig waren (1788 als beobachtet klassifiziert,  $I > 1.96\sigma(I)$ ). Ein  $\Psi$ -scan mehrerer Reflexe diente als Basis



Tab. 3. Atomparameter und isotrope Temperaturkoeffizienten (in  $10^4 \text{ pm}^2$ ) von 5

	x	y	z	B
C-1A	0.0081(5)	0.1804(4)	0.8577(4)	3.50(1)
C-2A	0.1365(5)	0.2473(4)	0.7891(4)	3.36(1)
C-3A	0.2958(5)	0.1576(5)	0.7797(5)	4.13(1)
C-4A	0.3089(5)	0.8554(6)	0.7287(5)	4.76(1)
C-5A	0.2980(6)	0.1299(5)	0.6825(5)	4.94(1)
C-6A	0.2740(5)	0.2763(5)	0.5781(5)	4.59(1)
C-7A	0.1206(5)	0.3291(5)	0.6497(4)	3.40(1)
C-8A	-0.0163(5)	0.3898(4)	0.6322(4)	3.42(1)
C-9A	-0.1461(5)	0.3745(5)	0.7122(4)	3.65(1)
C-10A	-0.2920(6)	0.2616(6)	0.7897(5)	5.13(1)
C-11A	-0.3572(7)	0.2981(6)	0.8222(5)	6.03(1)
C-12A	-0.2722(6)	0.2450(6)	0.9193(6)	5.71(1)
C-13A	-0.1309(5)	0.2955(5)	0.8519(4)	3.79(1)
N-14A	-0.0049(4)	0.0951(4)	0.7940(3)	3.89(1)
N-15A	-0.0160(4)	0.1597(4)	0.6066(3)	3.83(1)
C-16A	0.3686(6)	0.2639(6)	0.6656(5)	5.21(1)
C-1B	0.9864(5)	0.3273(5)	0.1364(4)	3.56(1)
C-2B	1.1243(5)	0.2145(4)	0.1310(4)	3.45(1)
C-3B	1.2736(5)	0.2516(5)	0.0580(5)	4.00(1)
C-4B	1.3002(5)	0.3399(6)	0.1095(5)	4.69(1)
C-5B	1.3344(6)	0.2620(5)	0.2237(5)	5.04(1)
C-6B	1.3167(5)	0.1202(5)	0.2516(5)	4.89(1)
C-7B	1.1535(5)	0.1265(5)	0.2662(4)	3.58(1)
C-8B	1.0352(5)	0.1082(4)	0.3549(4)	3.53(1)
C-9B	0.8090(5)	0.1710(5)	0.3403(4)	3.79(1)
C-10B	0.7503(6)	0.2270(6)	0.4306(5)	5.42(1)
C-11B	0.6627(7)	0.3322(6)	0.3588(6)	6.22(1)
C-12B	0.7899(7)	0.3500(7)	0.2292(6)	6.09(1)
C-13B	0.8593(5)	0.2572(5)	0.2129(4)	3.92(1)
N-14B	0.9966(4)	0.4093(4)	0.2039(3)	4.00(1)
N-15B	1.0220(4)	0.3397(4)	0.3120(3)	4.12(1)
C-16B	1.3741(6)	0.1121(6)	0.1221(5)	5.26(1)
H-1A	0.0143(46)	0.1140(43)	0.9520(40)	5.02(11)
H-2A	0.1255(40)	0.3167(38)	0.8320(35)	4.26(10)
H-3A	0.3274(45)	0.1143(43)	0.8644(39)	5.60(11)
H-4A	0.3102(40)	-0.0451(45)	0.7750(41)	6.41(11)
H-5A	0.2850(52)	0.0924(49)	0.5395(45)	7.75(13)
H-6A	0.2000(50)	0.3377(47)	0.4061(43)	7.00(13)
H-7A	0.1053(42)	0.4337(39)	0.6214(36)	4.75(10)
H-8A	-0.0251(40)	0.3497(38)	0.5300(35)	4.89(10)
H-9A	-0.1446(40)	0.4796(45)	0.6026(42)	6.52(12)
H-10A	-0.3041(49)	0.3051(46)	0.6332(42)	6.70(12)
H-11A	-0.4521(64)	0.2594(60)	0.8089(55)	12.20(17)
H-12A	-0.2491(45)	0.1476(43)	0.9390(39)	5.66(11)
H-122A	-0.3239(61)	0.2903(50)	0.9065(53)	10.04(17)
H-13A	-0.1161(43)	0.3620(41)	0.0082(37)	5.34(10)
H-161A	0.4757(56)	0.2211(53)	0.6390(49)	8.67(15)
H-162A	0.3472(40)	0.3531(46)	0.6033(42)	6.54(12)
H-1B	0.9650(44)	0.3979(41)	0.0460(39)	5.33(11)
H-2B	1.1033(42)	0.1522(40)	0.0931(36)	4.79(10)
H-3B	1.2015(46)	0.2917(43)	-0.0411(40)	5.64(11)
H-4B	1.2091(40)	0.4435(46)	0.0644(42)	6.62(12)
H-5B	1.3405(50)	0.2931(55)	0.2903(50)	9.61(16)
H-6B	1.3573(50)	0.0410(40)	0.3301(47)	7.19(13)
H-7B	1.1425(44)	0.0279(41)	0.2099(38)	5.36(10)
H-8B	1.0532(44)	0.1440(42)	0.4494(38)	5.34(11)
H-9B	0.9000(50)	0.0643(47)	0.3652(44)	7.23(13)
H-10B	0.7602(51)	0.2214(49)	0.5023(44)	7.16(13)
H-11B	0.5093(63)	0.3090(60)	0.4040(55)	11.90(17)
H-121B	0.7006(63)	0.4505(60)	0.1055(55)	11.63(17)
H-122B	0.6700(55)	0.3407(52)	0.1040(40)	8.60(14)
H-13B	0.0601(41)	0.1954(39)	16.76(36)	4.65(10)
H-161B	1.4000(55)	0.1150(52)	0.0920(40)	8.27(14)
H-162B	1.3470(40)	0.0316(45)	0.1160(41)	6.29(12)

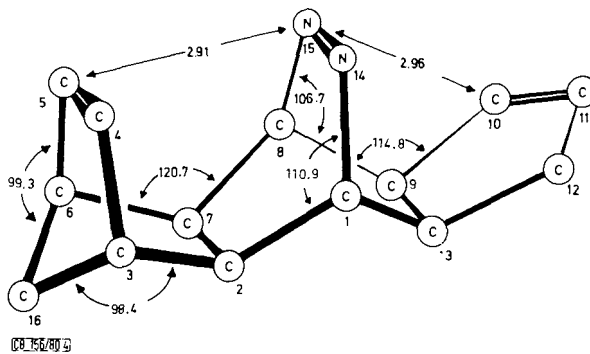


Abb. 4. Durch Röntgenbeugung ermittelte Struktur von 5. Transannularabstände in Å = 0.1 nm

für die Absorptionskorrektur. Die Aufklärung der Struktur gelang mit direkten Methoden (Programm Multan 78), ausgehend von 228 E-Werten, die über eine K-Kurve normiert waren. Nach Permutation von 6 Startphasen konnte der richtige Vorzeichensatz auf Grund des kleinsten  $\Psi_0$ -Wertes erkannt werden. In der entsprechenden E-Fourier-Karte ließen sich alle Stickstoff- und Kohlenstoffatome lokalisieren. Nach Verfeinerung mit least-squares-Methoden ließ eine Differenz-Fourier-Synthese die Position der H-Atome erkennen, die daraufhin in die Strukturfaktorrechnungen eingegeben und mitverfeinert wurden. Für die Restelektronendichte ergaben sich die Werte  $< 0.3 \cdot 10^6$  e/pm<sup>3</sup>. Nach Verfeinerung mit Einheitsgewichten ergab sich für sämtliche 2062 Reflexe ein *R*-Wert von 0.078 (*R*<sub>w</sub> = 0.063).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung, Herrn Prof. Dr. R. Gleiter für die Aufnahme der PE-Spektren, Herrn H. J. Schiwiek für die Anfertigung eines Computer-Zeichenprogramms.

### Experimenteller Teil

Die Photoelektronenspektren wurden mit einem PS-18-Spektrometer (Perkin-Elmer) aufgenommen. Die Verbindungen 5, 13 und 14 sind in der Literatur beschrieben<sup>6,17)</sup>.

- 1) Kleine und mittlere Ringe, 38. Mitteil.; 37. Mitteil.: H.-D. Martin, M. Eckert-Maksić und B. Mayer, *Angew. Chem.* **92**, 833 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 807 (1980).
- 2) <sup>2a)</sup> E. Haselbach und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **53**, 684 (1970). – <sup>2b)</sup> M. B. Robin, H. Basch, N. A. Kuebler, K. B. Wiberg und G. B. Ellison, *J. Chem. Phys.* **51**, 45 (1969). – <sup>2c)</sup> E. Haselbach, E. Heilbronner, A. Mannschreck und W. Seitz, *Angew. Chem.* **82**, 879 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 902 (1970). – <sup>2d)</sup> R. J. Boyd, J. C. Bünzli, J. P. Snyder und M. L. Heyman, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6478 (1973).
- 3) E. L. Allred, J. E. Oberlander und P. F. Ranken, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4980 (1978); E. L. Allred, B. K. Stevenson und T. Chou, ebenda **101**, 1181 (1979).
- 4) H. Schmidt, A. Schweig, B. M. Trost, H. B. Neubold und P. H. Saudder, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 622 (1974).
- 5) R. J. Boyd, J. C. Bünzli und J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2398 (1976).
- 6) W. Berning und S. Hünig, *Angew. Chem.* **89**, 825 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 777 (1977).
- 7) <sup>7a)</sup> G. L. Closs, W. A. Böll, H. Heyn und V. Dev, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 173 (1968); W. J. Leigh und D. R. Arnold, *Can. J. Chem.* **57**, 1186 (1979). – <sup>7b)</sup> P. G. Gassman und W. J. Greenlee, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 980 (1973). – <sup>7c)</sup> H. Dürr und L. Schrader, *Chem. Ber.* **103**, 1334 (1970). – <sup>7d)</sup> A. A. Reid, J. T. Sharp und S. J. Murray, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 827.
- 8) H. Prinzbach, G. Sedelmeier und H.-D. Martin, *Angew. Chem.* **89**, 111 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 103 (1977).
- 9) H.-D. Martin und R. Schwesinger, *Chem. Ber.* **107**, 3143 (1974).
- 10) F. Brogli, W. Eberbach, E. Heilbronner, E. Haselbach, V. Hornung und D. M. Lemal, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1933 (1973).
- 11) H. Prinzbach, G. Sedelmeier, C. Krüger, R. Goddard, H.-D. Martin und R. Gleiter, *Angew. Chem.* **90**, 297 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 271 (1978).
- 12) B. S. Solomon, T. F. Thomas und C. Steel, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2249 (1968); H. Meier und K. P. Zeller, *Angew. Chem.* **89**, 876 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 835 (1977); P. S. Engel und C. Steel, *Acc. Chem. Res.* **6**, 275 (1973).
- 13) E. Heilbronner, *Isr. J. Chem.* **10**, 143 (1972).
- 14) M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899, 4907 (1977); M. J. S. Dewar und G. P. Ford, ebenda **101**, 5558 (1979).
- 15) H. Baumann, *Quantum Chemistry Program Exchange* Nr. 333.
- 16) O. Ermer, *Angew. Chem.* **89**, 833 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 798 (1977); E. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5523 (1979).
- 17) Wir danken Prof. H. Prinzbach und Dr. G. Sedelmeier, Universität Freiburg i. Br., für die Überlassung einer Probe von 14.

[156/80]