

1,3-Diazabutadiene: Kristallstruktur, quantenmechanische Berechnungen und spektroskopische Untersuchung

P. Luthardt^a, M. H. Möller^b, U. Rodewald^b und Ernst-Ulrich Würthwein^{*a}

Institut für Organische Chemie der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster^a

Institut für Anorganische Chemie der Universität Münster,
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-4400 Münster^b

Eingegangen am 13. März 1989

Key Words: 1,3-Diazabutadienes / ab initio calculations

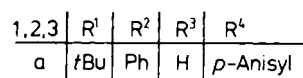
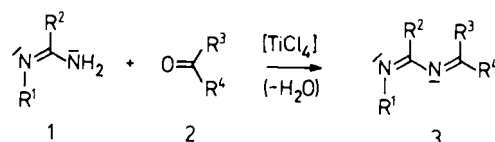
Die Kristallstrukturbestimmung des durch Kondensation des entsprechenden Amidins und Aldehyds unter Titan-tetrachlorid-Zusatz erhältlichen Derivates **3a** zeigt, daß sich der Substituent am Stickstoff-Atom N1 in der (*Z*)-Position befindet. Das Heterobutadien-Gerüst fällt durch seinen großen Torsionswinkel [$\Theta(\text{N}2-\text{C}7-\text{N}1-\text{C}8) = 109.7^\circ$] auf und läßt auf nur schwache konjugative Wechselwirkungen zwischen den beiden C=N-Einheiten schließen. Die dynamischen Eigenschaften von 1,3-Diazabutadien (**4**) (*N*-Methylenformamidin) wurden durch ab-initio-Berechnungen (3-21G, MP2/6-31G*) simuliert. Demnach ist die günstigste Struktur die *s-trans*-Form **4a** mit (*Z*)-Konfiguration an N1=C2; daneben existiert ein *gauche*-Minimum **4c** mit geringfügig höherer Energie. Für die (*E*)-N1=C2-Konfiguration ist die *gauche*-Form **4d** am energieärmsten, die *s-trans*-Struktur **4b** entspricht einem lokalen Minimum ($E_{\text{rel}} \approx 2-3$ kcal/mol). Die berechneten Rotationsbarrieren (2-7 kcal/mol) sind denen von Butadien vergleichbar. Auch Inversionsprozesse an N3 haben niedrige Barrieren: Es konnten Übergangszustände mit linearem, sp-hybridisiertem Stickstoff-Atom N3 und orthogonaler Stellung der N3=C4-Einheiten ermittelt werden ($E_{\text{rel}} \approx 20$ kcal/mol). IR-, ¹H-, ¹³C-NMR- und UV-Daten werden zugeordnet und mit den Strukturergebnissen verglichen.

Die vielseitigen synthetischen Möglichkeiten von Butadien-Derivaten haben seit langem dazu angeregt, auch einige deren Heteroanaloge auf ihre präparativen Eigenschaften hin zu überprüfen (z. B. Acrolein und seine Derivate, α,β -Dicarbonyl-Verbindungen usw.); neuerdings finden solche Heterobutadiene in Diels-Alder-analogen Cyclisierungen zunehmend Anwendung in anspruchsvollen Synthesen¹⁾. Im Rahmen eines größeren, synthetisch und strukturchemisch ausgerichteten Programms haben wir uns mit den wenig untersuchten 2-Azabutadienen²⁾ und 1-Oxa-3-azabutadienen (*N*-Methylencarbonsäureamiden)³⁾ befaßt. Weitgehend unbekannt sind auch 1,3-Diazabutadiene, deren strukturelle Eigenschaften Gegenstand dieser Arbeit sind. 1,3-Diazabutadiene lassen auf Grund ihrer Elektronenstruktur (konjugiertes π -System, dazu zwei freie Elektronenpaare) besondere reaktive und stereochemische Eigenschaften erwarten. Vor allem ihre Ladungsverteilung ist ungewöhnlich, denn die infolge der unterschiedlichen Elektronegativitäten von Kohlenstoff und Stickstoff bedingte Ladungsalternanz wird durch die in 1,3-Diazabutadienen fixierte Kopf-Schwanz-

1,3-Diazabutadienes: Crystal-Structure Analysis, Quantum-Mechanical Calculations, and Spectroscopic Investigation

The X-ray analysis of derivative **3a** (available from the corresponding amidine and aldehyde by titanium tetrachloride assisted condensation) shows, that the substituent at the nitrogen atom N1 prefers the (*Z*) position. The heterobutadiene chain is strongly twisted [$\Theta(\text{N}2-\text{C}7-\text{N}1-\text{C}8) = 109.7^\circ$], indicating only weak conjugative interactions between the two C=N units. The dynamic properties of 1,3-diazabutadiene (**4**) (*N*-methyleneformamidine) were simulated by ab initio calculations (3-21G, MP2/6-31G*). The global minimum corresponds to the *s-trans* isomer **4a** with (*Z*) configuration at N1=C2; a *gauche* form (local minimum) **4c** is slightly higher in energy. For the (*E*)-N1=C2 isomers, *gauche* structure **4d** is lowest in energy, the *s-trans* form **4b** is less favourable by 2-3 kcal/mol. The calculated rotational barriers (2-7 kcal/mol) are similar to those of butadiene. Inversion processes also have low barriers: Transition structures with linear, sp-hybridized nitrogen atoms N3 and orthogonal positions of the N3=C4 unit were found ($E_{\text{rel}} \approx 20$ kcal/mol). IR, ¹H-, ¹³C-NMR, and UV data are given and compared with the results of the structural investigations.

Anordnung der molekularen Imin-Dipole in besonderem Maß verstärkt. Man kann sie auch als Kopf-Schwanz-Dimere von C=N-Einheiten ansehen, also kleine Abschnitte entsprechender langkettiger Aza-Polyene.



In dieser Arbeit wollen wir unsere Ergebnisse zu den Struktureigenschaften von 1,3-Diaza-1,3-butadienen mitteilen. Zur Ermittlung dieser Eigenschaften in festem Zustand dient die Kristallstrukturanalyse des Derivates **3a**; Informationen über die Eigenschaften in Lösung wurden vor al-

lem durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie gewonnen. Zur Interpretation der Ergebnisse und zur Simulation der Gasphaseneigenschaften dienen quantenmechanische ab-initio-Berechnungen. Insbesondere interessiert uns die Elektronenstruktur dieser Verbindungen und ihre Konsequenzen auf Molekülstruktur und Reaktivität. Die mögliche Beteiligung der beiden freien Elektronenpaare an den Stickstoff-Atomen an konjugativen Wechselwirkungen, die Hybridisierung der Stickstoff-Atome und die Beeinflussung der N-C-Rotationsbarriere im Vergleich zu Butadien sind die im Mittelpunkt stehenden Fragen.

1,3-Diazabutadiene mit vier funktionellen Gruppen [2-Amino-1-cyano-4,4-bis(methylmercapto)-1,3-diazabutadiene] wurden von Michalik und Evers⁴⁾ ^1H -NMR-spektroskopisch auf ihre dynamischen Eigenschaften hin untersucht.

Im Gegensatz zu den besser untersuchten Carbonyl-Verbindungen besitzen Imine die triviale, und doch häufig übersehene Möglichkeit, auch das elektronegativere Atom (Stickstoff) mit funktionellen Gruppen oder Molekülgerüsten zu verknüpfen, was bei den entsprechenden Carbonyl-Verbindungen nicht möglich ist.

Für die präparative Darstellung substituierter 1,3-Diazabutadiene finden vor allem drei Syntheserouten Anwendung:

a) die Kondensation von Amidinen mit freier NH_2 -Gruppe unter Anwendung unterschiedlicher Lewis-Säuren⁵⁾, b) die Basen-katalysierte Tautomerisierung von 2,4-Diaza-1,4-pentadienen („Hydrobenzamidin“)⁵⁾ und c) die Umsetzung von *N*-Silyliminen mit Imidoylhalogeniden⁶⁾. Das im Rahmen dieser Arbeit kristallographisch untersuchte Derivat **3a** wurde durch Umsetzung von *N*-(*tert*-Butyl)benzamidin (**1a**) mit 4-Methoxybenzaldehyd (**2a**) unter Zusatz von Triethylamin und Titan-tetrachlorid in Toluol als Lösungsmittel in 58proz. Ausbeute dargestellt⁷⁾. Dieses und andere erstmals hergestellte substituierte 1,3-Diazabutadiene können zu vier- bzw. sechsgliedrigen Heterocyclen umgesetzt werden^{7,8)} und eignen sich auch zur Darstellung von 1-Amino-substituierten 2-Azapropenylium-Salzen⁷⁾, wobei das Stickstoff-Atom in Position 1 von Elektrophilen angegriffen wird.

Kristallstrukturuntersuchung

Zur Ermittlung von Konfiguration und Konformation im festen Zustand wurde eine Kristallstrukturbestimmung von **3a** durchgeführt. Aus synthetischen Gründen war es uns nicht möglich, ein sterisch weniger befrachtetes, kristallines 1,3-Diazabutadien-Derivat darzustellen. Der räumliche Anspruch der Substituenten kann also die durch elektronische

Tab. 1. Atomabstände [Å], Bindungswinkel [°] und einige Torsionswinkel [°] für **3a**

C7 - N1	1.412 (3)	N2 - C15	1.482 (4)	C10 - C9	1.386 (5)	C1 - C6	1.391 (4)
C7 - N2	1.269 (4)	C15 - C16	1.522 (5)	C11 - C12	1.382 (3)	C2 - C3	1.363 (5)
C7 - C6	1.501 (4)	C15 - C17	1.529 (6)	C12 - C13	1.378 (5)	C3 - C4	1.380 (5)
O - C12	1.363 (4)	C15 - C18	1.525 (5)	C13 - C14	1.382 (4)	C4 - C5	1.376 (5)
O - C19	1.424 (3)	C8 - C9	1.457 (4)	C14 - C9	1.382 (3)	C5 - C6	1.386 (4)
N1 - C8	1.268 (4)	C10 - C11	1.371 (4)	C1 - C2	1.381 (5)		
N1 - C7 - N2	125.9 (3)	C17 - C15 - C18	109.8 (3)	C8 - C9 - C14	121.4 (3)		
N1 - C7 - C6	115.6 (2)	N1 - C8 - C9	122.7 (2)	C10 - C9 - C14	118.1 (3)		
N2 - C7 - C6	118.0 (3)	C11 - C10 - C9	120.9 (2)	C2 - C1 - C6	120.2 (3)		
C12 - O - C19	118.0 (3)	C10 - C11 - C12	120.2 (3)	C1 - C2 - C3	121.0 (3)		
C7 - N1 - C8	119.7 (2)	O - C12 - C11	115.2 (3)	C2 - C3 - C4	119.2 (3)		
C7 - N2 - C15	124.0 (2)	O - C12 - C13	124.8 (2)	C3 - C4 - C5	120.7 (3)		
N2 - C15 - C16	104.2 (3)	C11 - C12 - C13	120.0 (3)	C4 - C5 - C6	120.4 (3)		
N2 - C15 - C17	115.3 (3)	C12 - C13 - C14	119.1 (2)	C7 - C6 - C1	121.7 (3)		
N2 - C15 - C18	107.1 (3)	C13 - C14 - C9	121.7 (3)	C7 - C6 - C5	119.7 (3)		
C16 - C15 - C17	111.0 (4)	C8 - C9 - C10	120.5 (2)	C1 - C6 - C5	118.5 (3)		
C16 - C15 - C18	109.1 (4)						
N2 - C7 - N1 - C8	109.7 (4)	C19 - O - C12 - C11	178.1 (3)				
C6 - C7 - N1 - C8	-78.4 (4)	C7 - N1 - C8 - C9	180.0 (4)				
N1 - C7 - N2 - C15	0.2 (5)	C7 - N2 - C15 - C16	-171.5 (4)				
C6 - C7 - N2 - C15	-171.5 (3)	C7 - N2 - C15 - C17	-49.6 (4)				
N1 - C7 - C6 - C1	-0.2 (4)	C7 - N2 - C15 - C18	72.9 (4)				
N1 - C7 - C6 - C5	-176.4 (3)	N1 - C8 - C9 - C10	-170.0 (3)				
N2 - C7 - C6 - C1	172.4 (3)	N1 - C8 - C9 - C14	8.5 (5)				
N2 - C7 - C6 - C5	-4.1 (4)						

Faktoren bestimmte Vorzugsstruktur beeinflussen. Abb. 1 zeigt die ermittelte Molekülstruktur (Tab. 1; in der folgenden Diskussion verwenden wir die kristallographische Numerierung). Auffällig ist die (*Z*)-Stellung des *tert*-Butyl-Restes am Stickstoff-Atom N2, die wahrscheinlich sterisch bedingt, aber auch elektronisch begünstigt ist (s. unten). Die 1,3-Diazabutadien-Kette ist mit 109.7° (Torsionswinkel N2–C7–N1–C8) stark, beinahe orthogonal verdrillt; die zentralen Bindungslängen N2–C7–N1–C8 betragen 1.269(4) Å, 1.412(3) Å und 1.268(4) Å und entsprechen somit den für ein Heterobutadien erwarteten Bindungsordnungen. Die Bindungswinkel um C7 [$125.9(3)^\circ$] und um N1 [$119.7(7)^\circ$] sind typisch für sp^2 -hybridisierte Imin-Stickstoff-Atome. Aus Abb. 1 wird deutlich, daß die beiden Aryl-Reste jeweils koplanare Stellungen zu den ihnen nächsten C=N-Bindungen einnehmen. Optimale Konjugation zwischen Aryl-Rest und C=N-Einheit sind offensichtlich auch im Kristall konformationsbestimmend, nicht jedoch die in Analogie zur Bu-

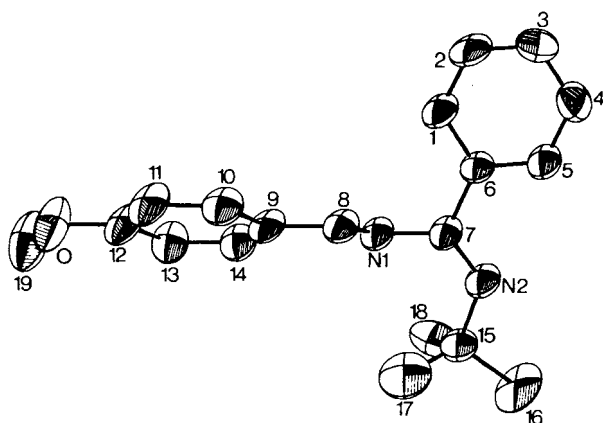


Abb. 1. Molekülgestalt von **3a** mit der verwendeten kristallographischen Atomnumerierung und thermischen Schwingungsparametern (ORTEP-Plot, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit²¹⁾)

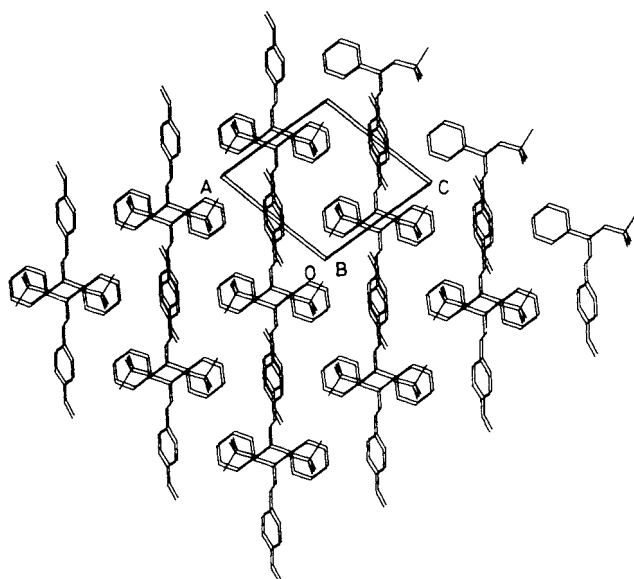


Abb. 2. PLUTO-Plot von zwei Translationsperioden in *b*-Richtung

tadien-Struktur erwartete Konjugation zwischen den beiden „Kopf-Schwanz“-verknüpften Imin-Einheiten.

Die kristallchemische Bedeutung der fast orthogonalen Molekülstruktur wird in Abb. 2 deutlich, in der zwei Translationsperioden in *b*-Richtung abgebildet sind. Man erkennt gut, wie sich die Moleküle zu linearen Ketten anordnen, wobei jeweils eine *tert*-Butyl-Gruppe zwischen zwei Phenyl-Ringe benachbarter Moleküle eingebettet ist. Jeder *p*-Anisyl-Ring legt sich planparallel zu seinen Nachbar-Anisyl-Ringen und erzeugt so in der gezeigten Blickrichtung den Eindruck einer eindimensionalen Kettenstruktur, die jedoch nicht in besonderen intermolekularen Wechselwirkungen begründet ist (zu große intermolekulare Abstände).

Quantenmechanische Berechnungen

Da die Größe der von uns experimentell untersuchten substituierten 1,3-Diazabutadiene eine Ermittlung von Struktureigenschaften in der Gasphase ausschließt, ziehen wir quantenmechanische ab-initio-Berechnungen zur Simulation einzelner unsubstituierter 1,3-Diazabutadien-Moleküle **4** in Abwesenheit anderer Moleküle heran. Die folgenden Studien zu den Grundzustandseigenschaften und zum dynamischen Verhalten beziehen sich also auf das experimentell unbekannte 1,3-Diazabutadien **4** (*N*-Methylenformamidin), wobei die Strukturen innerhalb der angegebenen Punktgruppen vollständig optimiert wurden. Dazu verwenden wir die ab-initio-Basissätze 3-21G⁹⁾ und 6-31G*¹⁰⁾ des GAUSSIAN-82-Programmpaketes¹¹⁾. Die Einflüsse von Elektronenkorrelation wurden für wichtige Konformere zudem noch mit Hilfe der Møller-Plesset-Störungstheorie¹²⁾ (MP2/6-31G**//6-31G*) abgeschätzt (Abb. 3, Tab. 2).

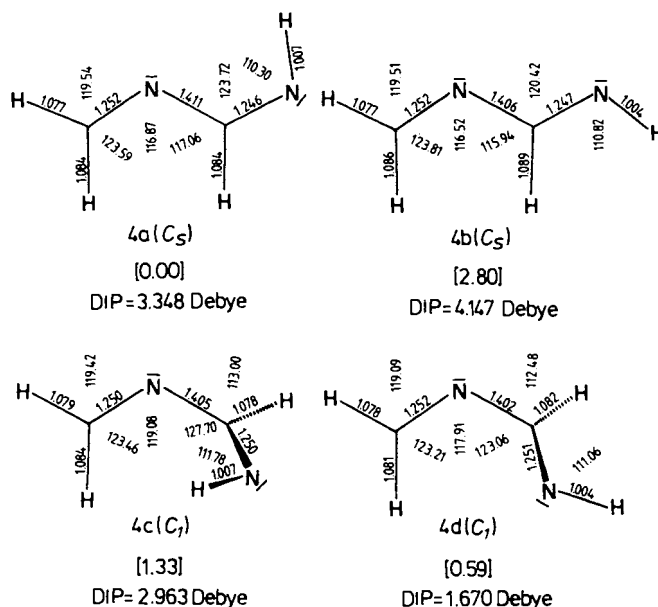


Abb. 3. Ab-initio-optimierte Strukturen der wichtigsten Konformere **4a–4d** von 1,3-Diazabutadien (*N*-Methylenformamidin); Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°], Dipolmomente (6-31G*/6-31G*) und relative Energien E_{rel} [kcal/mol] (MP2/6-31G**//6-31G* ab-initio-Ergebnisse)

Tab. 2. Ab-initio-Energien der Strukturen **4a**–**4g** (E_{tot} [au], E_{rel} [kcal/mol])

Nr.	3-21G//3-21G		6-31G*//6-31G*		MP2/6-31G*//6-31G*	
	E_{tot}	E_{rel}	E_{tot}	E_{rel}	E_{tot}	E_{rel}
4a	-185.85376	0.00	-186.91639	0.00	-187.48125	0.00
4b	-185.84613	4.79	-186.91147	3.09	-187.47679	2.80
4c	-185.84949	2.68	-186.91275	2.18	-187.47913	1.33
4d	-185.85168	1.31	-186.91474	1.04	-187.48031	0.59
4e	-185.82780	16.29	-186.88252	21.25	-187.45065	19.20
4f	-185.82449	18.37	-186.88126	22.04	-187.44910	20.17
4g	-185.81189	26.27	-186.86319	33.38	-187.42892	32.84
4h	-185.80742	29.08	-186.86092	34.81	-187.42672	34.22
4i	-185.81289	25.64	-186.86517	32.14	-187.43213	30.82

In Abhängigkeit von der stereochemischen Stellung des Substituenten am Stickstoff-Atom N1 (hier: Wasserstoff) sind das (*Z*)-Isomer **4a** und das (*E*)-Isomer **4b** zu unterscheiden; dieses Unterscheidungskriterium ist insofern wichtig, als unsere Berechnungen zur Dynamik dieser Moleküle (s.u.) ergeben haben, daß die Inversion am Stickstoff-Atom N1 der dynamische Prozeß mit der höchsten Aktivierungsbarriere bei 1,3-Diazabutadienen ist (Abb. 3).

Als energieärmste Form ergibt die MP2/6-31G*-Methode das (*Z*)-Isomer **4a** mit *s*-(*E*)-Konformation bezüglich der Heterobutadien-Einheit (MP2/6-31G*: $E_{\text{tot}} = -187.48125$ au, $E_{\text{rel}} = 0.00$ kcal/mol). Als zweites Minimum mit (*Z*)-N1=C2-Konfiguration wurde eine *gauche*-Form **4c** (N=C–N=C-Torsionswinkel 60.25°) ermittelt ($E_{\text{rel}} = 1.33$ kcal/mol). Eine *gauche*-Struktur **4d** gehört auch zu einem lokalen Minimum mit (*E*)-N1=C2-Konfiguration (N=C–N=C-Torsionswinkel 42.87° , $E_{\text{rel}} = 0.59$ kcal/mol); ein zweites, energiereicheres Minimum **4b** entspricht der *s*-(*E*)-Form ($E_{\text{rel}} = 2.80$ kcal/mol). Eine gute Übersicht über den Energieinhalt dieser Isomeren vermittelt Abb. 4, in der die rechnerische Simulation der N=C–N=C-Rotation um die C–N-Bindung in Abhängigkeit von der relativen Energie aufgetragen ist (ab-initio-3-21G-, 6-31G*- und MP2/6-31G*-Berechnungen). Die Berechnungen wurden jeweils mit fixiertem N=C–N=C-Torsionswinkel bei ansonsten vollständiger Optimierung durchgeführt. Es wird deutlich, daß die *s*-(*Z*)-Konformationen den Charakter von Übergangszuständen besitzen und daß die *gauche*-Konformer **4c** und **4d** durch deutliche Aktivierungsberge von den *s*-(*E*)-Formen **4a** und **4b** getrennt sind. Die Höhen der Maxima (ca. 2–7 kcal/mol) zeigen, daß Rotationen um die zentrale N–C-Bindung – ähnlich wie bei Butadien¹³ – bei Raumtemperatur rasch ablaufen werden. Für die Unterschiede im Kurvenverlauf im Bereich kleiner Torsionswinkel ist die antibindende H–H-Wechselwirkung beim (*Z*)-Isomeren verantwortlich zu machen, die Unterschiede bei großen Torsionswinkel gehen mit einem deutlich geringeren Dipolmoment des (*Z*)-Isomeren, verglichen mit der entsprechenden (*E*)-Form, einher (Abb. 3). Weiterhin ist das *s*-(*E*)-Konformer **4a** durch seine Möglichkeit zur Hyperkonjugation des freien Elektronenpaares an N1 in das σ^* -Orbital der

N1–C2-Bindung begünstigt, ein Effekt, der bei dem an C2 substituierten Derivat **3a** jedoch nicht strukturbestimmend ist. Die kristallographisch nachgewiesene Struktur von **3a** wird durch diese Berechnungen verständlich: Die (*E*)-Stellung des Substituenten an N1 ist thermodynamisch günstig; die starke Verdrillung um die C2–N3-Bindung spiegelt die molekulare Flexibilität dieser Heterobutadiene wider, denn die Hyperflächen für Rotationsprozesse sind relativ flach. Der Betrag des Torsionswinkels wird im wesentlichen durch Kristallpackungskräfte festgelegt sein.

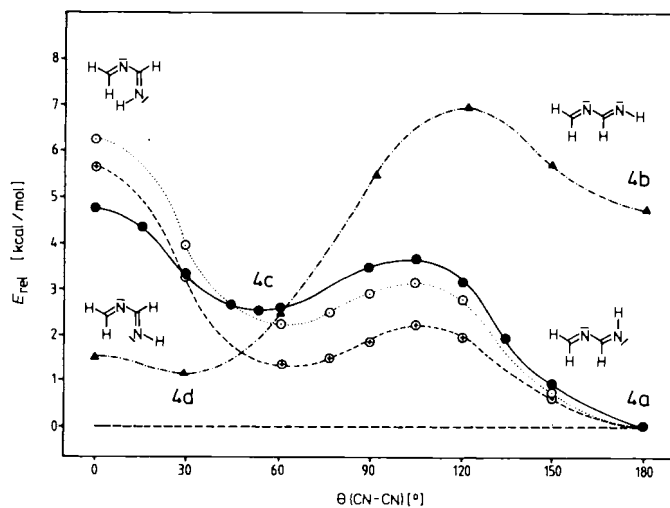
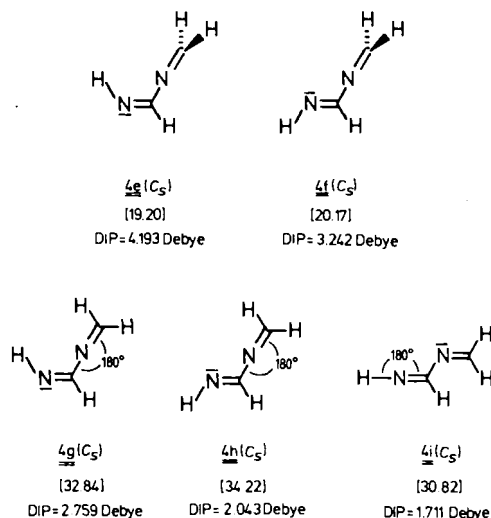


Abb. 4. Berechnete Energien [kcal/mol] in Abhängigkeit von den HN=CH–N=CH₂-Interplanarwinkeln; Simulation der Rotation der C=N-Einheiten um die zentrale C–N-Bindung mit Hilfe von verschiedenen ab-initio-Basissätzen: ● 3-21G//3-21G (Umwandlung von **4c** in **4a**), ▲ 3-21G//3-21G (Umwandlung von **4d** in **4b**), ○ 6-31G*//6-31G*, ⊕ MP2/6-31G*//6-31G*

Ohne Zweifel sind Strukturänderungen von 1,3-Diazabutadienen am leichtesten durch Rotation um die C–N-Bindung möglich; als weiterer dynamischer Prozeß ist eine Inversion am Stickstoff-Atom N3 denkbar, wobei die Formen **4a/4c** in **4b/4d** übergehen, formal also ebenfalls die Produkte der Rotation entstehen. Die Übergangszustände

dieser Inversionsprozesse konnten rechnerisch als Strukturen **4e** und **4f** erhalten werden, wobei die Symmetriestruktur auf die Raumgruppe C_s , die eindeutige Lokalisierung dieser Übergangszustände (NIMAG = 1) ermöglichte. Die relativen Energien [(*Z*)-NH-**4e**: 19.20 kcal/mol; (*E*)-NH-**4f**: 20.17 kcal/mol] deuten an, daß solche Strukturen mit *sp*-hybridisiertem, linearem Stickstoff-Atom schon bei wenig erhöhter Temperatur durchlaufen werden können. Besonders interessant ist bei diesen Strukturen die orthogonale Stellung der C4-Methylen-Gruppe relativ zur N=C-N=C-Ebene, die durch die Überlappung des nun nichthybridisierten freien *p*-Elektronenpaars am Stickstoff-Atom N3 mit dem π -System der Bindung N1=C2 resultiert. Der beschriebene Inversionsprozeß ist also mit einer Rotation um die N-C-Bindung verknüpft. Im Falle zweier unterschiedlicher Substituenten an C4 kann deshalb diese Inversion außer zu den durch Rotation verknüpften Konformeren auch zu Konfigurationsisomeren führen, die sich an der N=C4-Bindung durch ihre sterische Anordnung unterscheiden. *N*-Methylen-carbonsäureamide³⁾ zeigen eine analoge Inversionsmöglichkeit; die besseren Elektronenakzeptoreigenschaften der Carbonyl-Gruppe senken hier die relative Energie des Übergangszustandes sogar auf 13.1 kcal/mol ab¹⁴⁾.

Ein herkömmlicher Inversionsprozeß (in der Ebene des N=C-N=C-Gerüsts ohne Stabilisierungsmöglichkeit für das sich entwickelnde *p*-lone-pair an N3) erfordert deutlich höhere Energie und ist daher für das dynamische Verhalten dieser Substanzklasse von untergeordneter Bedeutung (Übergangszustände **4g** und **4h** mit linearem Stickstoff-Atom N3, $E_{rel} \approx 32-34$ kcal/mol).



Als dritter stereochemischer Prozeß ist eine Inversion am Stickstoff-Atom N1 zu betrachten. Anders als am Stickstoff-Atom N3 kann diese Inversion nicht durch Konjugation erleichtert werden; demzufolge wird für die Form **4i**, bei der der C2-N1-H-Bindungswinkel auf 180° fixiert wurde [*s*-(*Z*)-N=C-N=C-Gerüst], die relative Energie von ca. 31 kcal/mol errechnet, die sich nur wenig von der errechneten Inversionsbarriere am Methylenamin, H₂C=NH, (26.10 kcal/mol) unterscheidet.

Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen **3** in Lösung

Die IR-Spektren der Verbindung **3a** und analoger Verbindungen⁷⁾ zeigen zwei charakteristische Banden für die C=N-Valenzschwingungen. Durch Vergleich mit dem jeweiligen Edukt [für **3a**: *N*-*tert*-Butylbenzamidin $\tilde{\nu}(C=N) = 1610$ cm⁻¹] treffen wir folgende Bandenzuordnung: Bei ca. 1600 cm⁻¹ (hohe Intensität) liegt die C2=N1-Valenzschwingung, die der N3=C4-Schwingung bei ca. 1630 cm⁻¹ (mittlere Intensität). Generell kann man auch bei anderen 1,3-Diazabutadien-Derivaten⁷⁾ eine Erniedrigung der Wellenzahl für die N1=C2-Valenzschwingung um ca. 10 bis 20 cm⁻¹ auf Grund der erweiterten Konjugation beobachten, verglichen mit der entsprechenden Bande des Amidin-Eduktes. Die Bande der N3=C4-Valenzschwingung findet man im Bereich von 1620–1670 cm⁻¹. Die Spektren von Dichlormethan-Lösungen und KBr-Preßlingen ähneln sich weitgehend und lassen keine Rückschlüsse auf Strukturänderungen beim Übergang vom Feststoff zur Lösung zu.

Sowohl ¹H- wie auch ¹³C-NMR-Spektren von **3a** lassen bei Raumtemperatur jeweils nur einen Signalsatz erkennen. Signifikant sind die Absorption für das Imin-Proton an C4 ($\delta = 8.09$, typischer Imin-Bereich; bei anderen Derivaten von **3** $\delta = 6.95-8.37$) und die beiden ¹³C-Signale bei $\delta = 160.3$ und 162.9 für die Kohlenstoff-Atome C4 und C2. Beide ¹³C-Signale dieser Kohlenstoff-Atome sprechen sehr empfindlich auf Substituenteneffekte durch *para*-Substituenten daran befindlicher Aryl-Reste an (Bereich für C2: $\delta = 145.0-175.3$; für C4: $153.6-175.6$). Im allgemeinen (nicht jedoch bei **3a**) findet man das ¹³C-Signal für C4 bei tieferem Feld als das für C2.

Durch Tieftemperaturmessungen wurde versucht, Informationen über die dynamischen Eigenschaften der Substanzen zu gewinnen. Bis -90°C (CD₂Cl₂) jedoch bleiben die ¹³C-NMR-Spektren weitgehend unverändert. Diese Beobachtung läßt sich als rasche Rotation um die zentrale C-N-Bindung deuten; wir neigen jedoch dazu, diese Spektren als Hinweis auf die auch aus sterischen Gründen wahrscheinliche *s-trans*-Struktur zu werten. Die räumliche Lage des N1-Substituenten konnte direkt nicht ermittelt werden; auf Grund der errechneten hohen Inversionsbarriere an N1 (s. oben) gehen wir jedoch von der im Kristall beobachteten (*Z*)-Stellung aus.

Das UV-Spektrum (CHCl₃) von **3a** wird wie erwartet von den Aromatenabsorptionen bei 240 nm ($\lg \epsilon = 4.060$, Phenyl-Gruppe) und 281 nm ($\lg \epsilon = 4.279$, *p*-Methoxyphenyl-Gruppe) bestimmt. Analog substituierte 1,3-Diazabutadiene zeigen ebenfalls Elektronenspektren, die denen entsprechend substituiertem Arylimine (oder auch Arylaldehyde) ähnlich sind¹⁵⁾. π - π^* -Übergänge, verursacht vom 1,3-Diazabutadien-Gerüst¹⁶⁾, konnten wir bei den uns zugänglichen Substitutionsmustern bislang nicht beobachten.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung und der *BASF AG* für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

1-(*tert*-Butyl)-4-(4-methoxyphenyl)-2-phenyl-1,3-diaza-1,3-butadien (**3a**): In einem ausgeheizten 100-ml-Rundkolben mit Schutz-

gasansatz und Tropftrichter werden unter Schutzgasatmosphäre (Ar) 6.00 g (34.1 mmol) **1a**, 4.14 ml (4.64 g, 34.1 mmol) **2a** und 9.46 ml (6.86 g, 68.2 mmol) Triethylamin in 100 ml wasserfreiem Toluol gelöst. Unter Eiskühlung wird tropfenweise eine Lösung von 2.00 ml (17.05 mmol) Titan-tetrachlorid in 30 ml Toluol zugesetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung 14 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird durch eine D3-Glasfilterfritte, die zu 3/4 mit Seesand gefüllt ist, langsam filtriert. Falls das Filtrat noch trübe ist, wird nochmals durch drei Faltenfilter filtriert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt aus Petrolether umkristallisiert; Ausb. 5.85 g (58%) farblose Rhomben, Schmp. 85°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$ (vw), 2950 (m), 1630 (m, C=N), 1600 (s, C=N), 1570 (m), 1510 (s), 1355 (s), 1305 (s). — MS (70 eV): m/z (%) = 294 (4) [M^+], 279 (6) [$M^+ - CH_3$], 57 (100) [tBu^+]. — UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ϵ) = 240 (4.060), 281 (4.279). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.34$ (s, 9H, *t*Bu), 3.85 (s, 3H, OCH₃), 6.99 (m, 2H, arom. H), 7.32 (m, 3H, arom. H), 7.73 (m, 2H, arom. H), 7.80 (m, 2H, arom. H), 8.09 (s, 1H, CH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 30.69$ (*t*Bu), 54.73 (*t*Bu), 55.38 (OCH₃), 114.4 (*o*-C, arom.), 127.8, 128.0 (aromat. C), 128.2, 129.5 (*i*-C, arom.), 130.7 (aromat. C), 137.9 (*i*-C, Anisyl), 160.3 (CH=N), 162.9 (NC=N).

C₁₉H₂₂N₂O (294.4) Ber. C 77.52 H 7.53 N 9.52
Gef. C 77.48 H 7.61 N 9.50

Kristallstruktur von 3a¹⁷: Ein farbloser prismatischer Kristall (aus Petrolether) von 0.3 × 0.35 × 0.4 mm wurde in einer Glaskapillare mit Hilfe eines automatischen Vierkreisdiffraktometers der Fa. Enraf-Nonius im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster bei Raumtemp. (Mo-K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator) unter Verwendung eines Szintillationszählers und eines Pulshöhendiskriminators vermessen. Es wurden insgesamt 7859 Re-

flexe bis $\Theta_{\text{max}} = 27.5^\circ$ gemessen (Meßzeit pro Reflex 3.2°/min bis $\Theta = 25.0^\circ$, dann 0.65°/min bis $\Theta = 27.5^\circ$). Kristalldaten: Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 10.361(2)$, $b = 10.972(2)$, $c = 8.954(2)$ Å; $\alpha = 97.18(1)$, $\beta = 99.43(1)$, $\gamma = 117.69(1)^\circ$; $V = 865.25$ Å³; $D_x = 1.13$ g · cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.7$ cm⁻¹. Nach Korrektur des Intensitätsverlustes der Kontrollreflexe (maximal 23.2%) und Absorptionskorrektur (SDP-Programm¹⁸) wurde mit Hilfe des SHELXS-86-Programms¹⁹ durch direkte Methoden ein Strukturvorschlag aus 1765 unabhängigen Reflexen [$F_o > 4 \cdot \sigma(F_o)$] für die Nicht-H-Atome gefunden und in 5 Rechenzyklen auf einen R -Wert von 0.197 verfeinert (Programm SHELX 76²⁰). Nach geometrischer Bestimmung der H-Atome, deren Positions- und Temperaturparameter an die Parameter der zugehörigen Kohlenstoff-Atome gekoppelt wurden, und der Einführung anisotroper Temperaturfaktoren wurden $R = 0.054$ und $R_w = 0.047$ (Einheitsgewichte) erreicht [1763 Strukturparameter mit $I_o > 1.5 \cdot \sigma(I_o)$, 200 variable Parameter]. In dieser abschließenden Rechnung wurde ein isotroper Extinktionskoeffizient g zu $6.9 \cdot 10^{-7}$ [$g = F_c \cdot 1/(1 + g \cdot I_c)$] verfeinert. Für ein Kohlenstoff-Atom (C16) der *tert*-Butyl-Gruppe ergab sich ein relativ hoher Temperaturfaktor. Die Atomabstände, Winkel und Torsionswinkel sind in Tab. 1 wiedergegeben (Abb. 1 und 2), die endgültigen Atomparameter in Tab. 3.

CAS-Registry-Nummern

1a: 120788-28-5 / **2a**: 123-11-5 / **3a**: 120788-29-6 / (Z)-**4**: 82807-58-7 / (E)-**4**: 82810-12-6

Tab. 3. Atomparameter für **3a**

Atom	X	Y	Z	B _{eq} (Å ²)
C7	0.9340 (3)	0.7705 (3)	0.4538 (3)	3.76 (7)
O	0.2995 (2)	0.7222 (2)	-0.1910 (3)	6.16 (7)
N1	0.8043 (2)	0.7327 (2)	0.3362 (3)	4.03 (6)
N2	0.9392 (2)	0.7697 (3)	0.5962 (3)	4.76 (7)
C15	0.8070 (3)	0.7275 (4)	0.6629 (4)	5.54 (9)
C8	0.7923 (3)	0.8274 (3)	0.2775 (3)	4.04 (7)
C10	0.6638 (3)	0.8988 (3)	0.0786 (4)	4.46 (8)
C11	0.5432 (3)	0.8694 (3)	-0.0388 (4)	4.71 (8)
C12	0.4156 (3)	0.7373 (3)	-0.0790 (3)	4.31 (7)
C13	0.4110 (3)	0.6335 (3)	-0.0041 (4)	4.83 (8)
C14	0.5347 (3)	0.6638 (3)	0.1116 (4)	4.43 (8)
C9	0.6620 (3)	0.7963 (3)	0.1558 (3)	3.82 (7)
C1	1.0702 (3)	0.7820 (3)	0.2417 (3)	4.93 (9)
C2	1.1966 (3)	0.7989 (4)	0.1942 (4)	5.9 (1)
C3	1.3243 (3)	0.8283 (4)	0.2991 (4)	6.0 (1)
C4	1.3265 (3)	0.8414 (4)	0.4550 (4)	5.9 (1)
C5	1.2021 (3)	0.8260 (3)	0.5047 (4)	4.75 (8)
C6	1.0716 (3)	0.7957 (3)	0.3986 (3)	3.84 (7)
C19	0.1664 (4)	0.5874 (4)	-0.2413 (5)	7.5 (1)
C16	0.8735 (4)	0.7656 (6)	0.8378 (4)	11.0 (2)
C17	0.7129 (4)	0.7979 (4)	0.6211 (5)	7.8 (1)
C18	0.7089 (4)	0.5673 (4)	0.6079 (5)	9.1 (1)

- Z. B.: D. L. Boger, S. N. Weinreb, *Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Academic Press, San Diego 1987.
- E.-U. Würthwein, E. Wilhelm, B. Seitz, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 581.
- R. Allmann, R. Kupfer, M. Nagel, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1597.
- M. Michalik, R. Evers, *J. Prakt. Chem.* **322** (1980) 730.
- D. H. Hunter, S. K. Sim, *Can. J. Chem.* **50** (1972) 669.
- I. Matsuda, S. Yamamoto, Y. Ishii, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**, 1528.
- P. Luthardt, geplante *Dissertation*, Universität Münster, 1989.
- P. Luthardt, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 921.
- J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 939.
- P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theoret. Chim. Acta (Berlin)* **28** (1973) 213.
- J. S. Binkley, R. A. Whiteside, K. Raghavachari, R. Seeger, D. J. DeFrees, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, J. A. Pople, L. A. Khan, Carnegie-Mellon University 1982.
- C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46** (1934) 618.
- G. R. DeMare, D. Neisius, *J. Mol. Struct.* **109** (1984) 103; J. Breulet, T. J. Lee, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6250; J. J. Fisher, J. Michl, *ibid.* **109** (1987) 1056.
- E.-U. Würthwein, unveröffentlichte Berechnungen.
- D. H. Williams, I. Fleming, *Strukturaufklärung in der Organischen Chemie*, 5. Aufl., Thieme, Stuttgart 1985.
- S. D. Nandi, *Tetrahedron* **28** (1972) 845, insbes. S. 850.
- Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53661, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- Frenz & Assoc., Inc. College Station, Texas and Enraf Nonius, Delft, Holland: SDP Version 3.0, 1986.
- G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg. G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), S. 175ff., Oxford University Press, 1985.
- G. Sheldrick, *SHELX 76, Programmsystem zur Kristallstrukturbestimmung*, 1976.
- C. K. Johnson, *ORTEP*, Report ORNL-3794, Oak Ridge, National Laboratory, Tennessee, 1965.