

Substituenteneinflüsse auf die Struktur von 1-Azaspriropent-1-en

Hermann Irngartinger* und Stefan Gries

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

Eingegangen am 6. April 1992

Key Words: 1-Azaspriropent-1-ene, 2-phenyl, and dimer, molecular structures of

Substituent Effects on the Structure of 1-Azaspriropent-1-ene

Low-temperature (199 K) X-ray structure analyses of the azaspriropentene **1** and its dimer **2** have been undertaken. The peripheral bonds of **1** (C–C 1.544, C=N 1.278 Å) are elongated because of steric strain and conjugation with the phenyl ring

(for C=N). The distal bond (C–C 1.485 Å) in the three-membered ring of **2** is shortened by the substituent effects of the N=C and C=N groups.

Nachdem Substituenteneffekte trotz höherer Spannung bei Spiropentanen nicht signifikant größer sind als bei Cyclopropanen^[1], haben wir die Struktur eines höhergespannten Spiropentenderivats bestimmt, von dem auch eine Differenzelektronendichte-Bestimmung durchgeführt wurde^[2]. Diese Untersuchungen haben wir auf das Aza-analoge 1-Azaspriropent-1-en ausgedehnt.

Molekülstruktur von 2-Phenyl-1-azaspriropent-1-en (**1**)

Das als Öl beschriebene^[3] Azaspriropenten **1** kristallisiert aus Pentan bei –20 bis –30 °C in farblosen Plättchen vom Schmp. 0 °C. Die Röntgenbeugungsdaten wurden bei –74 °C gemessen. Das Molekül liegt mit dem Azirinning und dem coplanaren Phenylring auf einer kristallographischen Spiegelebene (*Pnma*, *Z* = 4, Tab. 1).

In Spiropentanen ergeben sich wegen der höheren Winkelspannung am zentralen C-Atom längere periphere (1.532 Å) und kürzere zentrale (1.481 Å) Bindungen^[1] als in Cyclopropan (1.510 Å)^[4]. Durch die Einführung einer Doppelbindung in **1** steigt die Spannung im Spirosystem. Daraus folgt eine noch stärkere Beeinflussung der Bindungslängen. Im Cyclopropanteil von **1** findet man daher eine Länge von 1.544(3) und 1.468(3) Å für die periphere bzw. zentrale Bindung (Abb. 1). Auch im Azirinteil ist dieser Trend sichtbar, wird dort jedoch von der typischen Asymmetrie der Bindungslängen von Azirinen überlagert. Die zum Stickstoff distale Bindung in **1** beträgt 1.438(3) Å, die vicinale Einfachbindung 1.532(3) Å (Abb. 1). Die vergleichbaren Mittelwerte aus Azirinderivaten belaufen sich auf 1.446(9) und

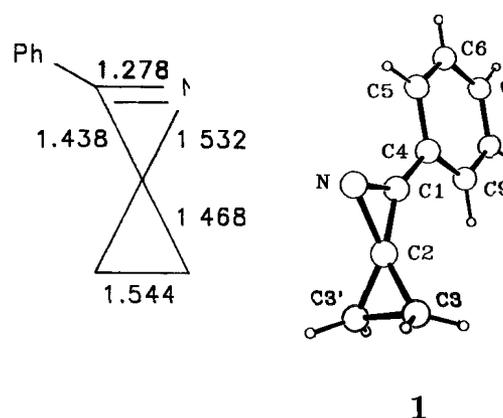


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** mit Atomnumerierung und ausgewählten Bindungslängen [Å]. Die Standardabweichungen betragen 0,003 Å

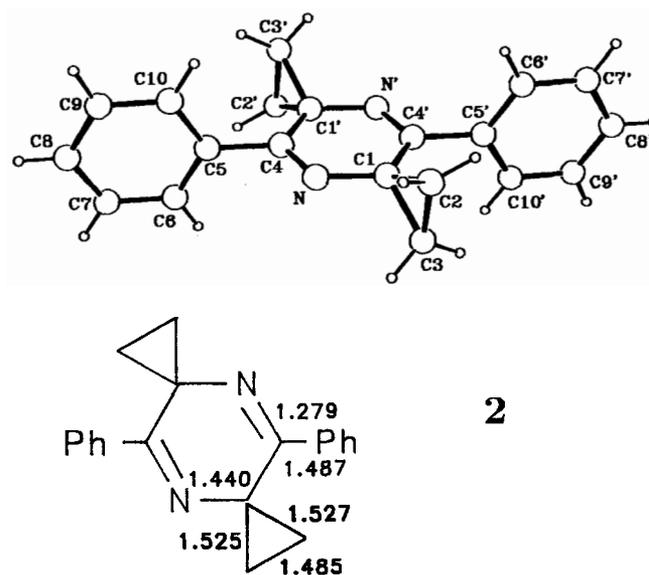
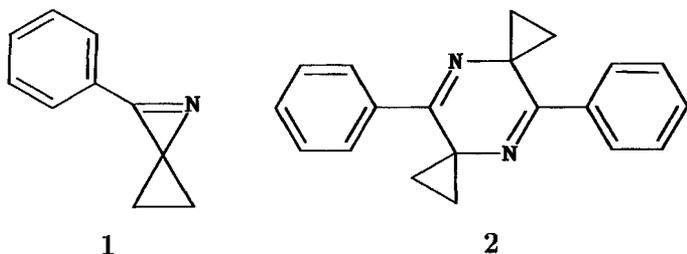


Abb. 2. Molekülstruktur von **2** mit Atomnumerierung und ausgewählten Bindungslängen [Å]. Die Standardabweichungen betragen 0,002 Å



1.560(20) Å^[5]. Die C=N-Bindung ist mit 1.278(3) Å gegenüber dem entsprechenden Mittelwert von 1.268(7) Å^[5] für Azirin verlängert. Dieser Effekt wird nicht allein durch die erhöhte Spannung im Molekül, sondern auch durch die Konjugation mit der coplanaren Phenylgruppe verursacht.

Molekülstruktur des Dimeren 2

Bei der thermolytischen Erzeugung von **1**^[3] entsteht in geringen Mengen auch das noch nicht beschriebene Dimer **2**, das sich durch fraktionierte Kristallisation abtrennen ließ. Das Molekül liegt auf einem kristallographischen Symmetriezentrum ($P2_1/c$, $Z = 2$, Tab. 1). Die Cyclopropan- und die Phenylringe stehen praktisch senkrecht auf dem zentralen Sechsringheterocyclus (Abb. 2, Torsion nur etwa 1°). Für den Dreiring bestehen somit optimale Wechselwirkungsmöglichkeiten mit den π -Akzeptorgruppen C=N und N=C. Die Abweichungen δ vom Mittelwert der Cyclopropanbindungen (1.512 Å) betragen für die geminalen Bindungen C1–C2 [1.527(2) Å] und C1–C3 [1.525(2) Å] $\delta = 0.015$ und 0.013 Å (Abb. 2). Für die distale Bindung C2–C3 [1.485(2) Å] findet man $\delta = 0.027$ Å (Abb. 2). Der Mittelwert der Einflüsse einer N=C-Gruppe auf die distale Dreiringbindung beträgt $\delta(\text{NC}) = -0.018$ Å^[4]. Für die C=N-Gruppe sollte der entsprechende Effekt zwischen dem einer

Carbonylgruppe [$\delta = -0.026(5)$ Å] und einer Vinylgruppe [$\delta = -0.022(4)$ Å]^[4] zu erwarten sein. Da die Doppelbindungen des zentralen Sechsrings jeweils mit zwei Dreiringen in Wechselwirkung treten, könnte man von jeder Gruppe die halbe Wirkung auf die Bindungslängen der Cyclopropanringe erwarten. Die beobachteten Bindungslängenänderungen der Dreiringe in **2** liegen tatsächlich in der Größenordnung der Mittelwerte^[4].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Analysengeräte sind in der vorstehenden Publikation^[1] aufgeführt. Die Röntgenstrukturanalysen von **1** und **2** wurden nach den schon früher beschriebenen Verfahren^[1] durchgeführt. Die kristallographischen Daten und Parameter der Verfeinerung findet man in Tab. 1. Die Atomkoordinaten der Schweratome und ihre äquivalenten Auslenkungsparameter sind in Tab. 2 angegeben. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-320476 für **1** und 320477 für **2**, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 1. Kristallographische Daten und Parameter der Verfeinerung von **1** und **2**

Verbindung	1	2
Summenformel	C ₁₀ H ₉ N	C ₂₀ H ₁₈ N ₂
Molmasse [g]	143.2	286.4
Lösungsmittel	Pentan	Pentan
Kristallgröße [x10mm]	5x5x4	4x4x3
Kristallfarbe	farblos	farblos
Kristallform	flache Platten	Prismen
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	Pnma	P2 ₁ /c
a[Å]	9.291(6)	5.343(1)
b[Å]	7.124(6)	8.164(1)
c[Å]	12.202(5)	17.417(3)
β [°]	90	92.73 (1)
V[Å ³]	807.7(15)	758.9(4)
D _{ber} [Mg/m ³]	1.18	1.25
Z	4	2
F(000)	304	304
Meßtemperatur[K]	199	199
h _{min} - h _{max}	0-12	0-7
k _{min} - k _{max}	0-16	0-10
l _{min} - l _{max}	0-9	-23-23
(sin θ / λ) _{max} [Å ⁻¹]	0.66	0.66
μ [cm ⁻¹]	0.647	0.69
gemessene Reflexe	1166	2137
unabhängige	1053	1810
beobachtete [$I > 2.5\sigma(I)$]	551	1386
Anzahl der Variablen	87	136
(Δ/σ) _{max}	0.01	0.01
R	0.040	0.040
R _w	0.045	0.055
S	2.04	2.55
(Δ/ρ) _{max} [eÅ ⁻³]	0.15	0.24

Tab. 2. Atomkoordinaten für **1** und **2** und thermische Parameter U_{eq} ($\times 10^3$ Å² für **1**; $\times 10^4$ Å² für **2**). U_{eq} ist ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

1				
Atom	x	y	z	U _{eq}
N	0.3434(2)	0.2500	0.0659(2)	37(1)
C1	0.2260(3)	0.2500	0.0113(2)	27(1)
C2	0.3496(3)	0.2500	-0.0595(2)	28(1)
C3	0.4295(2)	0.3584(3)	-0.1418(1)	37(1)
C4	0.0708(2)	0.2500	0.0255(2)	25(1)
C5	-0.0188(3)	0.2500	-0.0656(2)	31(1)
C6	-0.1669(3)	0.2500	-0.0528(2)	35(1)
C7	-0.2276(3)	0.2500	0.0514(2)	35(1)
C8	-0.1378(3)	0.2500	0.1428(2)	38(1)
C9	0.0098(3)	0.2500	0.1312(2)	32(1)
2				
Atom	x	y	z	U _{eq}
N	0.92708(19)	0.11697(13)	0.05670(5)	290(5)
C1	0.84363(21)	0.12927(15)	-0.02295(6)	265(5)
C2	0.58380(23)	0.20530(18)	-0.03564(7)	354(6)
C3	0.80840(25)	0.30564(16)	-0.05018(7)	366(6)
C4	1.07182(19)	-0.00183(15)	0.07695(6)	244(5)
C5	1.16001(20)	-0.00871(15)	0.16029(6)	252(5)
C6	1.37558(22)	0.07608(17)	0.18542(6)	327(6)
C7	1.45184(23)	0.07502(19)	0.26263(7)	371(6)
C8	1.31653(24)	-0.01076(17)	0.31527(7)	342(6)
C9	1.10273(25)	-0.09533(18)	0.29083(7)	360(6)
C10	1.02406(22)	-0.09424(16)	0.21358(7)	318(5)

5,10-Diphenyl-4,9-diazadispiro[2.2.2]deca-4,9-dien (**2**) wurde aus Pentan durch fraktionierende Kristallisation aus dem Rohmaterial von **1** gewonnen, Ausb. < 1%; Schmp. 233–235°C. – IR (CCl₄): $\tilde{\nu} = 2960$ cm⁻¹, 1680 (C=N), 1260, 1100, 1020. – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.3$ (m, 8H), 7.2–8.1 (m, 10H). – MS (hochaufgelöst, m/z (%): 286.1436 (31, M⁺, berechnet; 286.1470), 285.1349 (100, M⁺ – H, berechnet; 285.1393).

Substituenteneinflüsse auf die Struktur von 1-Azaspiropent-1-en

- ^[1] H. Irngartinger, S. Gries, P. Klaus, R. Gleiter, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2503–2512, voranstehend.
- ^[2] H. Irngartinger, S. Gries, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 595–596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 565.
- ^[3] H. J. Bestmann, R. Kunstmann, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1816–1832.

^[4] F. H. Allen, *Acta. Crystallogr., Sect. B*, **1980**, *36*, 81–96.

^[5] F. H. Allen, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2843–2853.

[155/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 20355-91-3 / 2: 142809-91-4