

**MM2- UND MNDO-RECHNUNGEN ZUR 1,5-LATICYCLISCHEN
DREIRING-AZO-WECHSELWIRKUNG UND IHR VERGLEICH
MIT KRISTALLSTRUKTURDATEN***

Siegfried HÜNIG^a, Karl PETERS^b, Michael SCHMITT^a und Hans G. VON SCHNERING^b

^a *Institut für Organische Chemie,*

Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg, B.R.D. and

^b *Max-Planck-Institut für Festkörperforschung,*

Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80, B.R.D.

Eingegangen am 16. November 1987

Angenommen am 16. Dezember 1987

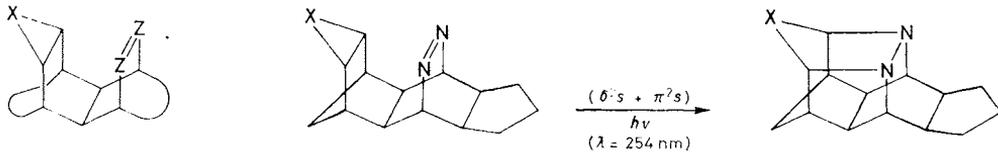
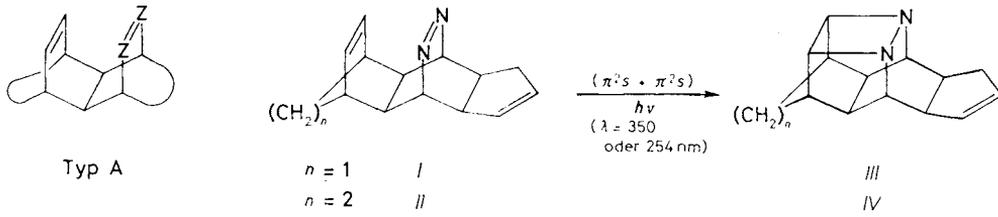
Herrn Dr R. Zahradnik mit herzlichen Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

Die passende Geometrie zur Ausbildung einer laticyclischen 1,5- π , σ -Konjugation in starren Systemen benachbarter Azo- und Dreiringeinheiten des Typs B ist die Voraussetzung für die erstmals an *V–VII* verwirklichte [$\sigma^2s + \pi^2s$]-Photocycloaddition unter Beteiligung von Azogruppen. Anhand der Röntgenstruktur des Azo/Aziridins *XX* sowie von MM2-Kraftfeld- und semiempirischer MNDO-Rechnungen für die Verbindungen *V–VII* werden die geometrischen Erfordernisse einer transannularen Wechselwirkung diskutiert. Diese erfolgt in den Systemen *V–VII* über einen mittleren Transannularabstand von 280 pm; die Geometrie von Azogruppe und Dreiringeinheit erlaubt eine nahezu lineare Annäherung der wechselwirkenden Orbitale. Unterschiede in der [2 + 2]-Reaktivität verschiedener Dreiringkomponenten ($X = CH_2$, N—R, O) sind nicht in geänderten geometrischen Verhältnissen begründet.

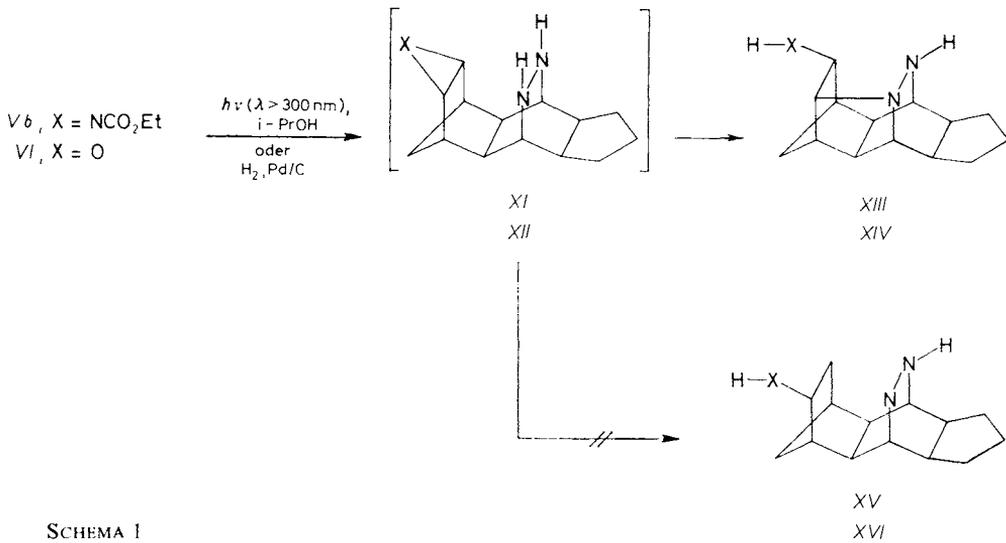
Eine im allgemeinen ausreichende Beschreibung der elektronischen Struktur organischer Moleküle gelingt in erster Näherung als getrennte Systeme lokalisierter σ - und gegebenenfalls delokalisierte π -Bindungen¹.

Nichtkonjugierte Systeme von Doppelbindungen können unter bestimmten strukturellen Voraussetzungen oft in eine deutliche elektronische Wechselwirkung treten². So besitzen die starren Systeme benachbarter C=C/N=N-Bindungen des Typs A eine geeignete Geometrie zur Ausbildung einer laticyclischen 1,5- π_{CC} , π_{NN} -Wechselwirkung³. Hinweise hierfür ergeben sich aus der bathochromen Verschiebung der n,π^* -Azoabsorption im Vergleich zu Systemen mit hydrierter C=C-Bindung (Stabilisierung des π^* -Orbitals). Aus den Photoelektronenspektren läßt sich auf der Grundlage eines ZDO-Modells^{4a} ein die WW charakterisierender β -Parameter ($H_{ij} = \langle \pi_i | \mathbf{H} | \pi_j \rangle$, $\beta_{ij} = \langle 2p_i | \mathbf{H} | 2p_j \rangle$) bestimmen³.

* Teil VIII der Serie Azobrücken aus Azinen; Teil VII: Chem. Ber. 120, 2041 (1987).



	Hexan	MeCN	MeOH	
X = NH	Va	+	+	VIII a
NCO ₂ Et	Vb	+	+	VIII b
O	VI	-	(+)	IX
CH ₂	VII	-	+	X



SCHEMA I

Erratum: In den Strukturen XV und XVI fehlt die Bindung zwischen den Brücken (Z-Verknüpfung).

Als weiterer Ausdruck der nichtbindenden WW ist die glatte $[\pi^2s + \pi^2s]$ -Photocycloaddition im Typ A anzusehen, die für $Z = \text{CH}$ schon länger bekannt ist⁵. Wie inzwischen gezeigt werden konnte, gelingt sie auch an zahlreichen Beispielen des Typs A für $Z = \text{N}$ (z.B. $I \rightarrow III$ und $II \rightarrow IV$) ohne Verlust der Azogruppe⁶, obwohl intermolekulare $[2 + 2]$ -Photocycloadditionen zwischen nicht aktivierten $\text{C}=\text{C}$ - und $\text{N}=\text{N}$ -Bindungen bisher unbekannt sind.

Wir haben uns nun die Frage vorgelegt, ob sich in dem strukturanalogen Typ B ($Z = \text{N}$), in dem die Doppelbindung durch eine carbo- oder heterocyclische Dreiringeinheit ersetzt wird, noch transannulare WW nachweisen lassen. Als Folge einer solchen WW sollte die analoge $[\sigma^2s + \pi^2s]$ -Photocyclisierung möglich sein. Sie ist für Typ B ($Z = \text{CH}$, $\text{X} = \text{CH}_2$) nur an einem Beispiel mit PE-spektroskopisch nachgewiesener transannularer WW literaturbekannt⁷ und wurde kürzlich für $Z = \text{N}$ an den Azo/Dreiringverbindungen V – VII von uns verwirklicht⁸. Diese intramolekulare Photocyclisierung zu den Käfigverbindungen $VIII$ – X erfolgt nur durch Einstrahlung bei 254 nm in die ansteigende Flanke der kurzwelligen Endabsorption. Im Gegensatz zur $[\pi^2s + \pi^2s]$ -Reaktion des Typs A ($Z = \text{N}$) reicht die n, π^* -Anregung ($\lambda > 350 \text{ nm}$) hierzu nicht aus.

Bezüglich der Reaktionszeiten, -ausbeuten und Lösungsmittelabhängigkeit zeigt sich eine deutliche Abstufung der $[2 + 2]$ -Reaktivität von Azo/Dreiringverbindungen: Aziridin $>$ Cyclopropan \gg Oxiran.

Als weitere Folge einer Wechselwirkung zwischen Dreiring und Azogruppe ist die reduktive Transannularreaktion zu bezeichnen, die bei den Derivaten Vb und VI beobachtet wird. Diese erfolgt durch Photoreduktion ($\lambda > 300 \text{ nm}$) in Methanol und Propanol-2 oder durch katalytische Hydrierung (Methanol, Pd/C). Danach sind die Hydrazoverbindungen XI und XII als Zwischenstufen anzunehmen, die sich zu den U-verknüpften Transannularprodukten $XIII$ und XIV stabilisieren. Dabei lassen sich im Rohprodukt die ebenfalls denkbaren Z-verknüpften Isomeren XV und XVI nicht nachweisen (Schema 1).

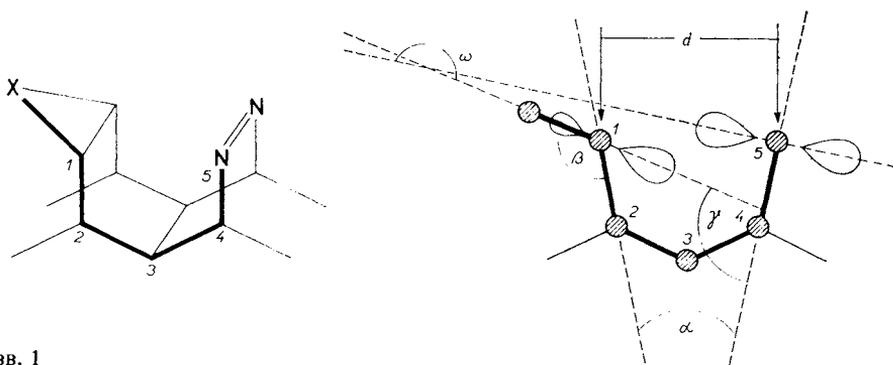


ABB. 1

Geometrieabhängigkeit der 1,5- π, σ -Wechselwirkung im Typ B ($Z = \text{N}$)

Für die erforderliche Überlappung zwischen den Walsh-Orbitalen des Dreirings^{4b} und den π -Orbitalen der Azogruppe sind die geometrischen Verhältnisse zweifellos noch kritischer als für den Typ A. Wie bei diesem^{3a-c} sind nach Abb. 1 sowohl der Transannularabstand d als auch der Interorbitalwinkel ω zu berücksichtigen. Der Winkel ω wird zwischen der Ebene des Dreirings und der Senkrechten zur C—N=N—C-Brücke gebildet. Er errechnet sich aus dem Interplanarwinkel α der C—N=N—C-Ebene zur Dreiringbrücke, dem Anstellwinkel β der Dreiringfläche zur Kohlenstoffbrücke und dem Interplanarwinkel $\gamma = (\beta - \alpha)$ als Anstellwinkel der Dreiringebene zur Azobrücke.

Da sowohl die [2 + 2]-Cycloadditionen als auch die Transannularreaktionen empfindlich von diesen Strukturparametern abhängen, ist eine genaue Kenntnis der Molekülgeometrien wünschenswert. Wir haben daher mit Kraftfeldrechnungen und semiempirischen Methoden die entsprechenden Daten erarbeitet und wenigstens in einem Falle die berechneten Molekülgeometrien mit Kristallstrukturdaten verglichen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Kraftfeld- und MNDO-Rechnungen wurden mit einem Kleinrechner des Typs Olivetti M24 mit arithmetischem Coprozessor (Intell 8087) durchgeführt. Die MM2-Rechnungen erfolgten unter Verwendung des von Kao¹¹ für das Programm MM1 (Vorgänger von MM2) entwickelten Parametersatzes. Die fehlende "out of plane bending"-Konstante wird zu $0.05 \text{ mdy} \text{ \AA} \text{ rad}^{-2}$ abgeschätzt. Die Inkremente der "spannungsfreien"-Bildungsenthalpien wurden dem Parametersatz von Snyder¹² entnommen. Für die MNDO-Rechnungen¹³ wurden die nach MM2-berechneten Strukturen von Va—VII als Startgeometrien eingesetzt.

Darstellung von 1-(p-Tosyl)-(c-1a, t-2a, t-3a, t-6a, t-7a, c-8a)- Δ^4 -Dodecahydro-r-3,c-7-azo-t-2,t-8-methano-cyclopenta[6,7]naphthalino[2,3-b]azirin (XX). Zu einer Lösung von 2.04 g (9.60 mmol) I in 10 ml CHCl_3 werden bei Raumtemperatur 1.9 g (9.63 mmol) Tosylazid zuge tropft. Die entstandene klare Lösung wird 4d im Dunkeln bei Raumtemperatur aufbewahrt, wobei eine leichte Gasentwicklung stattfindet (Blasenzähler). Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der feste Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 3.44 g (94%) XX als farblose Nadeln vom Schmp. $229-231^\circ\text{C}$ (EtOH). IR (KBr): 3 060 (=C—H); 2 980, 2 950, 2 910, 2 860 (=C—H); 1 595; 1 450 (=N=N—); 1 310, 1 155 (=N—SO₂—); 1 090, 1 030, 980, 910, 890, 810, 750, 670 cm^{-1} . UV (EtOH): λ_{max} (lg ϵ) = 383 (2.02); 225 (3.98) r.m. ¹H-NMR (400 MHz, C²HCl₃): 0.83 d, 1 H (H-9, $J(9, 9) = 10.0$); 1.61 d, 1 H (H-9'); 2.19 mc, 2 H (H-2a, H-7a); 2.26 ps.-d, 1 H (H-6, $J(6, 6) = 17.0$); 2.38 bs, 2 H (H-1a, H-8a); 2.42 s, 3 H (CH₃); 2.46 ps.-d, 1 H (H-6'); 2.48 bs, 2 H (H-2, H-8); 2.51 mc, 1 H (6a-H); 2.97 ps.-d, 1 H (H-3a, $J = 8.5$); 5.36, 5.39 2 s, 2 H (H-3, H-7); 5.50 s, 2 H (H-4, H-5); 7.29 AA'BB', 2 H (H-Aromat. $J(A, B) = 8.5$); 7.73 AA'BB', 2 H (H-Aromat.), ¹³C NMR (100.6 MHz, C²HCl₃): 144.01 s, 1 C (C-1'); 135.67 s, 1 C (C-4'); 132.55 d, 2 C (C-3', C-5'); 129.56 d, 3 C (C-2', C-6', C-2); 127.78 d, 1 C (C-1); 68.97, 66.97 d, 2 C (C-4, C-8); 51.45 d, 1 C (C-8a); 42.74 d, 2 C (C-4a, C-7a); 41.18, 41.14 d, 2 C (C-5a, C-7a); 39.91 d, 2 C (C-5, C-7); 39.55 d, 1 C (C-3a); 37.29 t, 1 C (C-3); 30.80 t, 1 C (C-9); 21.58 q, 1 C (CH₃). MS (70 eV): $m/z = 382.3$ (3.45%, M⁺ + 1); 381.3 (13.03, M⁺); 316.3 (3.41%, M⁺ — C₅H₅); 226.4 (22.00%, M⁺ — Tos); 155.1 (24.84%, C₇H₇SO₂⁺); 91.1 (100.0%, C₇H₇⁺); 65.1 (20.60%, C₅H₅⁺). C₂₁H₂₃N₃O₂S (381.5). Ber.: C 66.12%, H 6.03%, N 11.01%, S 8.41%; Gef.: C 66.08%, H 6.07%, N 10.78%, S 8.70%.

*Kristallstrukturanalyse von XX**. Ein geeigneter Einkristall wurde durch Kristallisation aus Ethanol erhalten. Kristallographische Daten: Kristallgröße: $0.6 \times 0.8 \times 0.35$, in mm; Anzahl der gemessenen Intensitäten: 1 955; Anzahl der beobachteten Reflexe $F > 3 \sigma(F)$: 1 938; R, R_w : 0.040, 0.043; Raumgruppe: $Pna2_1$; Kristallklasse: orthorhombisch, Gitterkonstanten (Standardabweichung): a : 1 314.9 (6), b : 1 451.1 (6), c : 980.9 (3), in pm; V : 1 872 (1) $\text{pm}^3 \cdot 10^{-6}$; Moleküle/Elementarzelle: 4; $d_{\text{ber.}}$ 1 353 g cm^{-3} (s. Tabellen I und II).

TABELLE I

Atomparameter x, y und z ($\cdot 10^4$), isotrope (\bar{A} Äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten U ; sie wurden aus den anisotropen berechnet) und anisotrope (die U_{ij} sind definiert für $\exp. [-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$)

Atom	x	y	z	U	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S	2 390(1)	2 793(1)	4 749	49(1)	53(1)	48(1)	44(1)	8(1)	1(1)	-2(1)
O(1)	1 338(2)	2 593(2)	4 994(3)	63(1)	57(1)	59(2)	73(2)	10(2)	14(2)	-4(1)
O(2)	3 018(2)	3 066(2)	5 897(3)	62(1)	81(2)	61(2)	43(1)	4(1)	-6(1)	-6(1)
C(1)	4 834(2)	5 759(2)	3 054(4)	49(1)	45(2)	51(2)	51(2)	-1(2)	11(2)	-1(1)
N(2)	4 741(2)	5 406(2)	4 465(3)	50(1)	45(1)	49(2)	54(2)	2(1)	-3(1)	-3(1)
N(3)	4 013(2)	5 741(2)	5 130(3)	49(1)	50(2)	53(2)	45(2)	-0(1)	2(1)	-9(1)
C(4)	3 408(3)	6 437(3)	4 389(4)	51(1)	43(2)	49(2)	60(2)	-1(2)	10(2)	2(1)
C(5)	2 970(3)	6 048(2)	3 055(5)	52(1)	45(2)	48(2)	64(3)	16(2)	-7(2)	1(1)
C(6)	2 143(3)	5 290(3)	3 110(5)	55(1)	44(2)	52(2)	67(2)	12(2)	-7(2)	-0(2)
C(7)	2 538(3)	4 544(2)	4 055(4)	45(1)	44(2)	46(2)	45(2)	4(2)	2(1)	-3(1)
N(8)	2 400(2)	3 583(2)	3 520(3)	47(1)	50(2)	45(2)	46(2)	8(1)	-4(1)	-5(1)
C(9)	3 376(2)	4 102(2)	3 342(4)	45(1)	42(2)	45(2)	47(2)	4(2)	1(2)	-4(1)
C(10)	3 449(3)	4 606(3)	1 970(4)	53(1)	62(2)	55(2)	41(2)	1(2)	4(2)	-10(2)
C(11)	3 846(3)	5 598(3)	2 252(4)	51(1)	58(2)	51(2)	43(2)	8(2)	5(2)	-8(2)
C(12)	2 335(3)	4 842(3)	1 684(5)	65(1)	76(3)	65(2)	54(2)	20(2)	-22(2)	-22(2)
C(13)	5 018(3)	6 808(3)	3 154(4)	55(1)	61(2)	56(2)	50(2)	4(2)	7(2)	-13(2)
C(14)	5 984(3)	7 075(3)	3 933(5)	66(2)	60(2)	72(3)	67(3)	2(2)	5(2)	-21(2)
C(15)	5 722(3)	7 565(3)	5 107(5)	74(2)	74(3)	72(3)	75(3)	-5(2)	6(3)	-22(2)
C(16)	4 627(4)	7 712(3)	5 237(6)	81(2)	73(3)	79(3)	91(4)	-26(3)	15(3)	-21(2)
C(17)	4 133(3)	7 237(3)	4 007(5)	61(1)	62(2)	45(2)	76(3)	3(2)	5(2)	0(2)
C(18)	2 973(3)	1 841(2)	3 947(4)	47(1)	49(2)	46(2)	45(2)	7(2)	-4(2)	-1(2)
C(19)	2 361(3)	1 189(3)	3 309(4)	53(1)	47(2)	64(2)	49(2)	1(2)	-6(2)	-7(2)
C(20)	2 825(3)	426(3)	2 710(4)	56(1)	55(2)	61(2)	52(2)	-4(2)	-8(2)	-8(2)
C(21)	3 869(3)	328(3)	2 718(4)	54(1)	56(2)	51(2)	54(2)	3(2)	-9(2)	2(2)
C(22)	4 453(3)	995(3)	3 382(5)	58(1)	50(2)	53(2)	71(3)	2(2)	-11(2)	1(2)
C(23)	4 007(3)	1 747(3)	4 003(4)	53(1)	48(2)	49(2)	62(2)	3(2)	-12(2)	-5(2)
C(24)	4 374(3)	-490(3)	2 028(6)	80(2)	75(3)	71(3)	94(4)	-20(3)	-13(3)	6(2)

* Informationen zur Kristallstrukturanalyse von XX können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegnummer CSD-52734, der Autoren oder dieses Zeitschriftenzitats angefordert werden.

TABELLE II
Bindungswinkel (deg) und Bindungsabstände (pm) in der Struktur XX

O(1)—S—O(2)	118.3(2)	O(1)—S—N(8)	105.6(2)	S—O(1)	143.4(3)	S—O(2)	145.1(3)
O(2)—S—N(8)	111.7(2)	O(1)—S—C(18)	109.6(2)	S—N(8)	166.4(3)	S—C(18)	176.5(4)
O(2)—S—C(18)	108.2(2)	N(8)—2—C(18)	102.3(2)	C(1)—N(2)	148.1(5)	C(1)—C(11)	153.8(5)
N(2)—C(1)—C(11)	110.8(3)	N(2)—C(1)—C(13)	107.2(3)	C(1)—C(13)	154.4(5)	N(2)—N(3)	125.6(4)
C(11)—C(1)—C(13)	108.3(3)	C(1)—N(2)—N(3)	114.4(3)	N(3)—C(4)	147.7(5)	C(4)—C(5)	153.7(6)
N(2)—N(3)—C(4)	114.8(3)	N(3)—C(4)—C(5)	111.7(3)	C(4)—C(17)	154.8(5)	C(5)—C(6)	154.8(5)
N(3)—C(4)—C(17)	107.5(3)	C(5)—C(4)—C(17)	107.4(3)	C(5)—C(11)	153.9(5)	C(6)—C(7)	151.7(5)
C(4)—C(5)—C(6)	119.6(4)	C(4)—C(5)—C(11)	108.1(3)	C(6)—C(12)	156.3(6)	C(7)—N(8)	150.1(5)
C(6)—C(5)—C(11)	104.0(3)	C(5)—C(6)—C(7)	106.7(3)	C(7)—C(9)	145.4(5)	N(8)—C(9)	149.9(4)
C(5)—C(6)—C(12)	98.7(3)	C(7)—C(6)—C(12)	101.2(3)	C(9)—C(10)	153.4(5)	C(10)—C(11)	155.6(5)
C(6)—C(7)—N(8)	114.1(3)	C(6)—C(7)—C(9)	106.3(3)	C(10)—C(12)	152.9(6)	C(13)—C(14)	153.3(6)
N(8)—C(7)—C(9)	61.0(2)	S—N(8)—C(7)	112.8(2)	C(13)—C(17)	156.3(6)	C(14)—C(15)	139.6(7)
S—N(8)—C(9)	115.9(2)	C(7)—N(8)—C(9)	58.0(2)	C(15)—C(16)	146.1(7)	C(16)—C(17)	153.4(7)
C(7)—C(9)—N(8)	61.1(2)	C(7)—C(9)—C(10)	105.0(3)	C(18)—C(19)	139.1(5)	C(18)—C(23)	136.7(5)
N(8)—C(9)—C(10)	113.3(3)	C(9)—C(10)—C(11)	107.8(3)	C(19)—C(20)	139.3(6)	C(20)—C(21)	137.9(5)
C(9)—C(10)—C(12)	102.0(3)	C(11)—C(10)—C(12)	98.4(3)	C(21)—C(22)	139.7(6)	C(21)—C(24)	152.0(6)
C(1)—C(11)—C(5)	107.8(3)	C(1)—C(11)—C(10)	121.0(3)	C(22)—C(23)	138.1(5)		
C(5)—C(11)—C(10)	103.4(3)	C(6)—C(12)—C(10)	94.8(3)				
C(1)—C(13)—C(14)	114.2(3)	C(1)—C(13)—C(17)	108.1(3)				
C(14)—C(13)—C(17)	104.5(3)	C(13)—C(14)—C(15)	109.6(4)				
C(14)—C(15)—C(16)	112.9(4)	C(15)—C(16)—C(17)	106.5(4)				
C(4)—C(17)—C(13)	106.8(3)	C(4)—C(17)—C(16)	114.0(4)				
C(13)—C(17)—C(16)	106.5(3)	S—C(18)—C(19)	118.8(3)				
S—C(18)—C(23)	119.4(3)	C(19)—C(18)—C(23)	121.7(3)				
C(18)—C(19)—C(20)	118.4(3)	C(19)—C(20)—C(21)	121.1(4)				
C(20)—C(21)—C(22)	118.5(4)	C(20)—C(21)—C(24)	120.9(4)				
C(22)—C(21)—C(24)	120.6(3)	C(21)—C(22)—C(23)	121.3(3)				
C(18)—C(23)—C(22)	118.9(3)						

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Geometrien von Verbindungen mit Azo- und Dreiringgruppen

Molekülgeometrien nach MM2-Kraftfeldrechnungen. Das MM2-Kraftfeldprogramm von Allinger⁹ hat gegenüber anderen Entwicklungen eine besondere Bedeutung erlangt und steht seit einiger Zeit auch als Kleinrechnerversion zur Verfügung (MMIIPC^{10a} und MM2&P1^{10b}). Der vergleichsweise geringe Rechenaufwand für diese empirische Methode erlaubt die Berechnung der vollen Molekülgerüste von *Va*–*VII*. Die Azogruppe erfordert eine zusätzliche Parametrisierung, wofür das Azokraftfeld von Kao¹¹ eingesetzt wurde. Die wichtigsten Strukturdaten für *Va*–*VII* enthält Tabelle III.

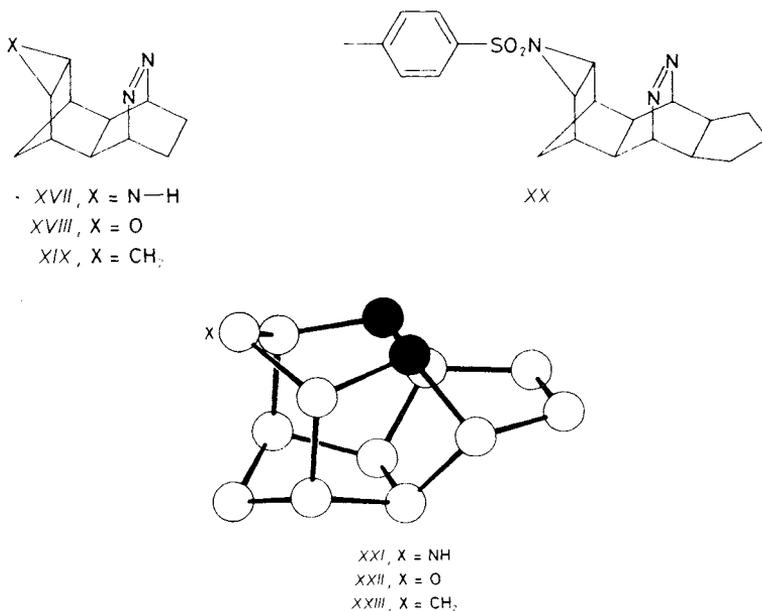
TABELLE III

Charakteristische Strukturdaten von Azo/Dreiringverbindungen nach MM2- und MNDO-Rechnungen sowie Kristallstrukturdaten von *XX*

Struktur- elemente ^a	<i>XX</i>	<i>Va</i>	<i>XVII</i>	<i>VI</i>	<i>XVIII</i>	<i>VII</i>	<i>IXX</i>
	Röntgen	MM2	MNDO	MM2	MNDO	MM2	MNDO
DBO-Einheit							
N(2)—N(3), pm	125·6	125·7	121·8	125·7	121·8	125·7	121·8
C(1)—N(2), pm	147·7/148·1	149·2	149·8	149·2	149·8	149·1	149·7
C(1)—C(11), pm	153·8	153·6	156·0	153·6	156·0	153·6	156·1
∠C—N=, deg	114·8/114·5	114·6	116·2	114·9	116·2	114·9	116·2
∠C(5)—C(4)—N(13), deg	111·7/110·8	110·5	110·1	110·1	110·0	110·6	110·1
Dreiring							
C(7)—X(18), pm	150·1/149·9	142·9	148·6	138·2	142·0	151·2	153·1
C(7)—C(9), pm	145·4	151·8	154·4	149·6	154·2	151·4	156·3
<i>d</i> (π NN—σ X), pm	282·0	282·0	303·2	278·2	301·5	280·9	305·5
α, deg	5·1 ^b	6·8	11·2	5·3	10·7	6·5	12·2
β, deg	108·3	121·3	110·9	112·4	112·1	118·8	118·7
γ, deg	103·7	114·6	99·7	107·1	101·5	112·4	106·7
ω, deg	193·7	204·6	189·7	197·1	191·5	202·4	196·7
<i>H</i> _{fo} kcal/Mol ^c	—	95·72	93·14	57·68	53·92	83·12	81·31
<i>H</i> _{str} kcal/Mol ^c	—	68·47	—	72·65	—	74·14	—

^a Die Numerierung der Atome entspricht der Kristallstruktur von *XX* (Abb. 2); ^b Aufgrund der Unsymmetrie nicht sicher zu bestimmen; ^c 1 kcal/Mol = 4·1868 kJ/Mol.

Molekülgeometrien nach MNDO-Rechnungen. Aufgrund des erheblich höheren Rechenaufwandes für das MNDO-Verfahren¹³ wurden am Kleinrechner die Geometrien der vereinfachten Modelle *Va*, *VI* und *VII* berechnet. Die charakteristischen Strukturdaten sind der Tabelle III zu entnehmen.



Molekülgeometrien durch Kristallstrukturanalyse. Während von den Systemen *V*–*VII* bisher keine Einkristalle gewonnen werden konnten, wurde durch Umsetzung von *I* mit Tosylazid¹⁴ das gut kristallisierende Azo/Aziridin *XX* erhalten. Abb. 2

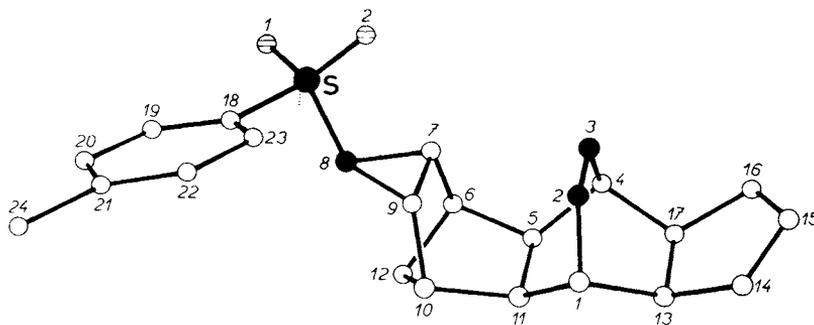


Abb. 2

Stereographische Projektion der Kristallstruktur von *XX* mit Benennung der Atome. *Erratum:* In der Struktur *XX* fehlt die Doppelbindung zwischen C-15 und C-16

zeigt die Kristallstruktur von *XX*, wobei die Chiralität des Moleküls, die durch die Drehung um die N—S-Bindung bedingt ist, vom Kristallgitter hervorgerufen wird. Struktur *XX* kristallisiert azentrisch. Im orthorhombischen Kristallsystem liegen vier Moleküle gleicher Konformation vor. Die für den Vergleich mit berechneten Werten relevanten Daten sind in Tabelle III zusammengefaßt.

Vergleich experimenteller und berechneter Daten. Infolge der großen Ähnlichkeit der zu vergleichenden Modelle ist eine gute Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Werten zu erwarten. Aus Tabelle III lassen sich folgende Beziehungen ablesen:

a) Die für *XX* experimentell gefundene DBO-Teilstruktur wird durch die Kraftfeldrechnung sehr gut reproduziert, deren Genauigkeit das MNDO-Modell bei weitem übertrifft.

b) Für die Aziridineinheit berechnen Kraftfeld- und MNDO-Modell etwas größere Abweichungen von der Röntgenstruktur, wobei die C—C-Bindungslänge und auch der Flächenwinkel β durch das MNDO-Modell etwas besser wiedergegeben werden. Im Falle des Azo/Cyclopropan zeigen beide Modelle vergleichbare Werte. Die Abweichungen im Kraftfeldmodell der Heterodreiringe erklären sich aus der Verwendung „generalisierter Parameter“ (Besonderheit von MM2&P1^{10b}), die nur eine Näherung für fehlende Parameter des Heteroatoms darstellen.

c) Der für *XX* experimentell gefundene Transannularabstand ist durch das Kraftfeldmodell exakt reproduziert. Im MNDO-Modell wird ein c. 7% größerer Abstand gefunden. Dieser wird im wesentlichen durch den Flächenwinkel α bestimmt, der im MNDO-Modell zu groß ausfällt.

Der den Interorbitalwinkel ω bestimmende Winkel γ wird durch das MNDO-Modell besser angenähert, da in dessen Berechnung der Winkel β eingeht, welcher im Kraftfeld zu groß ausfällt. Danach ist die Kraftfeldmethode zur Berechnung der Geometrie von Azoeinheiten sowie Kohlenstoffgerüsten und deshalb zur Bestimmung von Transannularabständen hervorragend geeignet. Dagegen werden die Heterodreiringeinheiten und auch der Interorbitalwinkel ω durch das MNDO-Verfahren etwas besser reproduziert.

Das Azo/Aziridin *XX* besitzt aufgrund seines im Vergleich zu *I* (291 pm, s. Lit.^{3a}) kürzeren Transannularabstands sowie der günstigen Geometrie, die eine nahezu lineare Annäherung ($\omega = 194^\circ$) der in der Dreiringebene lokalisierten Walshorbitale und den π -Orbitalen der Azogruppe ermöglicht, gute Voraussetzungen für eine effektive π, σ -WW. Aufgrund der diskutierten Modellrechnungen sollten die für *XX* experimentell gefundenen geometrischen Verhältnisse auf die entsprechenden Cyclopropan- und Oxiranverbindungen übertragbar sein.

MNDO- und Kraftfeldrechnungen ergeben jeweils vergleichbare Bildungsenthalpien (H_{f_0}). Erwartungsgemäß sind die Azo/Dreiringverbindungen hochgespannt

($H_{\text{str}} = 68 - 74$ kcal/Mol), wobei die dreiringanellierte Norbornaneinheit einen Großteil der Spannungsenergie enthält (Tricyclo[3.2.10.^{2.4}]octan; H_{str} (ber.) = 48.9 kcal/Mol (MM2^{10a}).

[2 + 2]-Photoreaktivität der Azo/Dreiringverbindungen V–VII

Die unterschiedliche [2 + 2]-Photoreaktivität von V–VII sowie deren Lösungsabhängigkeit⁸ könnte mehrere Ursachen haben: Unterschiede in der Geometrie, in den Orbitalenergien, in der Intensität der schwachen, nach längeren Wellen auslaufenden Endabsorption bei 254 nm und in der Energie der Photoprodukte.

Einfluß der Molekülgeometrie. Wie Tabelle III zeigt, bestehen weder für Va–VII noch für XVII–IXX signifikante Unterschiede in der Molekülgeometrie, insbesondere beim Transannularabstand d und beim Interorbitalwinkel ω . Damit kann die Geometrie nicht für die geringe Photoreaktivität des Azo/Oxirans VI verantwortlich sein.

Einfluß der Orbitalenergien. Mit der Einführung der elektronegativeren Heteroatome in die Dreiringkomponente wird die Energie der höchsten besetzten Walsh-Orbitale verändert. So entspricht nach Auskunft der Photoelektronenspektren¹⁵ die Energie der e_s -Orbitale der [2 + 2]-Photoreaktivität V (-8.60 eV) < VII (-9.20 eV) < VI (-9.40 eV). Möglicherweise steht die [$\sigma^2s + \pi^2s$]-Reaktivität dieser Verbindungen in einem Zusammenhang mit der Größe von β , als Maß für die effektive 1,5- π, σ -Wechselwirkung. Nachgewiesen ist diese Wechselwirkung aber nur für die Azo/Cyclopropan-Verbindung (V: $\beta = -0.35$ eV)¹⁵. Für die heterocyclischen Analoga sind jedoch vergleichbare Wechselwirkungen zu erwarten.

Einfluß der Absorptionsbande. Bei der 254nm-Photolyse von III–Vb erfolgt die Einstrahlung in die ansteigende Flanke der kurzwelligen Absorptionsbande. UV-Messungen von Azoverbindungen mit parallel benachbarter C=C/N=N-Bindungen in Ethanol zeigen eindeutig eine bathochrome Verschiebung dieser Flanke gegenüber den Spektren in Acetonitril oder Hexan^{3c}. Obwohl gleiche Effekte bei Azo/Dreiringverbindungen nicht eindeutig nachzuweisen sind, entsprechen die Lösungsmittelleffekte bei der Bestrahlung von Azo/Cyclopropanen und Azo/Oxiran der zu erwartenden Lösungsmittelabhängigkeit für die kurzwellige Absorption. Daraus ist zu schließen, daß in den Lösungsmitteln, in denen diese Verbindungen nicht reagieren, die entscheidende UV-Bande (vermutlich π, π^*) so weit hypsochrom liegt, daß eine Anregung im langwelligen Fuß der Bande mit der 254 nm-Hg-Linie nicht mehr oder mit zu geringer Intensität erfolgen kann.

Einfluß der Energie der Cycloadditionsprodukte VIIIa–X. Eine unterschiedliche Reaktivität der Azo/Dreiringverbindungen könnte aus dem unterschiedlich großen Verlust an Spannungsenergie im Übergangszustand der Photoreaktion resultieren, wenn das Hammond-Prinzip¹⁶ gilt.

Um diese Möglichkeit zu prüfen, werden die Geometrien der $[2 + 2]$ -Photoprodukte nach Kraftfeld- und MNDO-Verfahren berechnet. Als Ergebnisse sind in Tabellen IV und V die Bildungsenthalpien (H_{fo}) und Spannungsenergien (H_{str}) der $[\sigma^2s + \pi^2s]$ -Cycloadditionsprodukte *VIIIa-X* denen der entsprechenden Azoverbindungen *Va-VII* gegenübergestellt.

Besonders die hohe Spannungsenergie der Dreiringe in *Va-VII* läßt erwarten, daß bei der Photocyclisierung zu *VIIIa-X* viel Energie abgegeben wird. Nach Tabellen IV und V ist dies keineswegs der Fall. Die Reaktionsspannungsenergien (ΔH_{str}) der $[\sigma^2s + \pi^2s]$ -Cycloadditionen betragen nur -7 bis 0 kcal/Mol. Es muß also offenbar bei der Cyclisierung neue Spannungsenergie aufgebaut werden. Daß dies der Fall ist, zeigt die Photocycloaddition des wesentlich weniger gespannten Systems *I* zu *III*. Hier macht sich die neu aufgebaute Spannung von $\Delta H_{str} = +38$ kcal/Mol (MM2&P1^{10b}) gravierend bemerkbar (vgl. Tabelle V). Die Reak-

TABELLE IV

Nach MNDO berechnete Bildungsenthalpien H_{fo} (in kcal/Mol) der Azo/Dreiringverbindungen und deren $[\pi^2s + \sigma^2s]$ -Cycloadditionsprodukten

X	Azoverb.	$[2 + 2]$	ΔH_{fo}
NH	93·14	58·56	$-34·58$
O	53·92	9·16	$-44·76$
CH ₂	81·31	48·68	$-32·63$

TABELLE V

Nach MM2 berechnete Bildungsenthalpien H_{fo} und Spannungsenergien H_{str} (in kcal/Mol) der Azo/Dreiringverbindungen und deren $[\pi^2s + \sigma^2s]$ -Cycloadditionsprodukten (s. Schema 1)

X	Azoverb.		$[2 + 2]$		ΔH_{fo}	ΔH_{str}
	H_{fo}	H_{str}	H_{fo}	H_{str}		
$-^{a,b}$	83·30	47·00	77·40	84·90	$-5·90$	37·90
NH	95·72	68·47	72·85	68·02	$-22·87$	$-0·45$
O	57·69	72·65	36·57	72·39	$-21·11$	$-0·26$
CH ₂	83·12	74·14	52·68	66·50	$-30·44$	$-7·64$

^a Benachbarte C=C/N=N-Bindungen (ohne Abb.); ^b mit hydrierter Cyclopentendoppelbindung berechnet.

tionsenthalpien (ΔH_{f_0}) der Azo/Dreiringverbindungen resultieren somit zum größten Teil aus der Umwandlung der Azogruppe in eine Hydrazineinheit. Sie sind für Aziridin und Oxiran nahezu gleich. Der für Cyclopropan gefundene höhere Wert ergibt sich aus der um den gleichen Betrag höheren Reaktionsspannungsenergie (ΔH_{str}).

Wie die Berechnungen zeigen, ist die Sonderstellung des Azo/Oxirans VI bei der $[\sigma^2s + \pi^2s]$ -Reaktion auch nicht auf einen geringeren Abbau an Spannungsenergie zurückzuführen.

Transannularreaktionen der Azo/Dreiringverbindungen Vb und VI

Wie oben beschrieben, hat die Reduktion der Azogruppe in Vb und VI eine Transannularreaktion zur Folge, wobei nur XIII und XIV und nicht die Z-verknüpften Produkte XV und XVI entstehen. Es sollte daher durch Kraftfeldrechnungen (MM2&P1^{10b}) geprüft werden, ob hier Unterschiede in den Bildungsenthalpien (H_{f_0}) und Spannungsenergien (H_{str}) dieser isomeren Transannularprodukte eine Rolle spielen. Wie Tabelle VI zeigt, unterscheiden sich die beiden Produkte XIII und XV (ohne Berücksichtigung von —X—H) nur wenig in ihrer Bildungs- und Spannungsenergie.

Obwohl das Z-verknüpfte Produkt XV eine starke Verdrillung des Kohlenstoffgerüsts aufweist, berechnet sich für diese Verbindung sogar eine geringfügig niedrigere Spannungsenergie als für XIII, was auf eine beachtliche Flexibilität des Kohlenstoffgerüsts schließen läßt. Die alleinige Bildung des Transannularproduktes XIII sollte somit nicht in der thermodynamischen Stabilität dieser Verbindung begründet sein.

Kinetische Gründe lassen sich aus der Geometrie der Azo/Dreiringverbindungen ableiten: Der Angriff des Stickstoffelektronenpaares am Dreiring muß über den Transannularabstand von 280–290 pm erfolgen. Zur Bildung des Z-verknüpften Produktes XV müßte diagonal ein Abstand von etwa 320 pm überbrückt werden, wobei aufgrund der Geometrie des freien Elektronenpaares der intermediären Hydrazo-

TABELLE VI

Nach MM2 berechnete Bildungsenthalpien H_{f_0} und Spannungsenergien H_{str} (in kcal/Mol) der U- und Z-verknüpften Transannularprodukte XIII und XV (ohne Berücksichtigung von -XH)

Struktur	H_{f_0}	H_{str}
XIII	49·63	69·23
XV	44·14	63·73

gruppe eine starke Verdrillung des Gerüsts im Übergangszustand der Reaktion erforderlich ist. Somit dürfte die Reaktion zu den Produkten *XV* und *XVI* mit Z-Verknüpfung eine deutlich höhere Aktivierungsentropie besitzen.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Zum Verständnis der intramolekularen $[2 + 2]$ -Cycloadditionen von *V–VII* zu *VIII–X* sowie der Transannularreaktionen von *Vb* und *VI* zu *XIII* und *XIV* ist eine genaue Kenntnis der Molekülgeometrie von Edukt und Produkt erforderlich. Derartige Geometrien werden, falls Kristallstrukturanalysen nicht möglich sind, in hervorragender Weise durch Kraftfeldrechnungen angenähert. Diese können die wesentlich aufwendigeren MNDO-Rechnungen voll ersetzen, welche bisher mit Erfolg bei Typ A ($Z = N$) angewandt worden waren³. Auf dieser Basis läßt sich zeigen, daß Unterschiede in der Photoreaktivität keine geometrische Ursachen haben. Vielmehr spielen Unterschiede in der Form der Absorptionsbanden⁸ und möglicherweise der Orbitalenergien eine Rolle. Die kinetisch bevorzugte Bildung der U-verknüpften Transannularprodukte erklärt sich aus den geometrischen Verhältnissen in den als Edukte eingesetzten Azoverbindungen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft dem Fond der Chemischen Industrie und der BASF AG (Ludwigshafen) für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

1. Hoffmann R.: *Acc. Chem. Res.* **4**, 1 (1971).
2. Martin H.-D., Mayer B.: *Angew. Chem., Int. Ed.* **22**, 283 (1983).
3. a) Albert B., Berning W., Burschka Ch., Hünig S., Martin H.-D., Prokschy F.: *Chem. Ber.* **114**, 423 (1981). b) Beck K., Hünig S., Kleefeld G., Martin H.-D., Peters K., Prokschy F., von Schnering H. G.: *Chem. Ber.* **119**, 543 (1986). c) Hünig S., Martin H. D., Mayer B., Peters K., Prokschy F., Schmitt M., von Schnering H. G.: *Chem. Ber.* **120**, 195 (1987).
4. Klessinger M.: *Elektronenstruktur Organischer Moleküle*. Verlag Chemie, Weinheim 1982, a) S. 169 f., b) S. 101 f.
5. Osawa E.: *J. Org. Chem.* **42**, 2621 (1977).
6. a) Berning W., Hünig S., Prokschy F.: *Chem. Ber.* **117**, 1455 (1984). b) Albert B., Berning W., Burschka Ch., Hünig S., Prokschy F.: *Chem. Ber.* **117**, 1465 (1984).
7. Prinzbach H., Sedelmeier G., Martin H.-D.: *Angew. Chem.* **89** 111 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed.* **16**, 103 (1977).
8. Hünig S., Schmitt M.: *Tetrahedron Lett.* **28**, 4521 (1987).
9. Allinger N. L.: *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8127 (1977).
10. a) Kleinrechnerversion MMIIIP nach N. L. Allinger und Y. H. Yuh, modifiziert von P. A. Petillo, QCPE Nr. 395. b) Das Programmpaket MM2&P1 (MMPMI Version 1.0) enthält MM2'77 (Allinger QCPE 395) und MMP1Pi (Allinger QCPE 318).
11. Kao J., Huang T. N.: *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5546 (1979); Schmitt M., Schulz A., Rüchardt Ch., Hädicke E.: *Chem. Ber.* **114**, 3533 (1981).
12. Crans D. C., Snyder J. P.: *Chem. Ber.* **113**, 1201 (1980).

13. Dewar M. J. S., Thiel W.: *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977);
Thiel W.: QCPE Nr. 353, modifiziert als Kleinrechnerversion von J. D. Bowden und G. S. Owen.
14. Huisgen R., Möbius L., Müller G., Stangl H., Szeimies G., Vernon J. M.: *Chem. Ber.* **98**, 3992 (1965).
15. Hünig S., Martin H.-D., Mayer B., Schmitt M.: unveröffentlicht.
16. March J.: *Advanced Organic Chemistry*, 2nd Ed., S. 194. McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo 1977.