

95. Nichtplanare Doppelbindung in einem kristallinen Derivat von *anti*-Sesquinornen (*anti*-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodec-2(7)-en

von Otto Ermer und Claus-Dieter Bödecker

Abteilung für Chemie, Ruhr-Universität, Universitätsstr. 150, D-4630 Bochum

Herrn Prof. Jack Dunitz zum 60. Geburtstag gewidmet

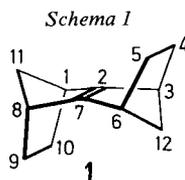
(28. I. 83)

Non-Planar Double Bond in a Crystalline Derivative of *anti*-Sesquinornene (*anti*-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodec-2(7)-ene)

Summary

The olefinic double bond of the title compound **2** has been observed by X-ray techniques to deviate from planarity by 13.2 (0.3)° (symmetric out-of-plane bending). Empirical force field calculations for the parent hydrocarbon **1** (*anti*-sesquinornene) give a much larger corresponding deviation of 35.6°. The calculated non-planar double bond deformations in *anti*-sesquinornene **1** as well as in the *syn*-isomer **4** and other related olefins are a consequence of substantial widenings of the exocyclic C(sp³)-C(sp²)-C(sp³) angles when keeping the double bond planar. The considerable computational exaggeration of this novel out-of-plane bending mechanism is attributed to various possible force field deficiencies.

Einleitung, Kraftfeldrechnungen. – Nichtplanare olefinische Doppelbindungen können normalerweise dann vorliegen, wenn die Doppelbindung Bestandteil eines *trans*-Cycloalkensystems ist oder wenn sich in ihrer Nähe voluminöse Substituenten befinden [1]. Wir berichten im folgenden über einen Vertreter einer Klasse von Olefinen mit nichtplanaren Doppelbindungen, die nach Aussage von empirischen Kraftfeldrechnungen aufgrund eines neuartigen Mechanismus zustandekommen. Die Nichtplanarität der Doppelbindung hat hierbei ihre Ursache in Verzerrungen von Bindungswinkeln an den Doppelbindungs-C-Atomen [1]. Wir diskutieren zunächst den ungewöhnlichen strukturellen Effekt, wie er sich aus den Kraftfeldrechnungen ergibt, am Beispiel des *anti*-Sesquinornens **1** (Tetracyclo-



[6.2.1.1^{3,6,02,7}]dodec-2 (7)-en und berichten anschliessend über die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse eines Derivats von **1**.

Das Sesquinorbornen **1** [2] besteht aus zwei an der Doppelbindung kondensierten Norborneneinheiten. Bei planarer Doppelbindung hat dies erheblich aufgeweitete exocyclische (C(sp³)-C(sp²)-C(sp³))-Winkel θ zur Folge. Der Grund hierfür liegt darin, dass das relativ starre Norbornengerüst infolge geometrischer Einschränkungen gestauchte (C=C=C)-Winkel besitzt; mit unserem Kraftfeld [3] ergibt sich ein Wert von lediglich 107,3° [4]. Fügt man also zwei Norborneneinheiten mit diesen (C=C=C)-Winkeln zu **1** zusammen und hält dabei die Doppelbindung planar, so resultieren θ -Winkel von 145,4°, die den zugehörigen Referenzwert unseres Kraftfelds von 115,4° um 30,0° überschreiten. Eine Verringerung dieser enormen Winkeldehnungen ist nur begrenzt durch Aufweitung der (C=C=C)-Winkel möglich, da infolge der erwähnten geometrischen Beschränkungen in den Norbornensystemen zwangsläufig ungünstige Kompressionen sowieso schon ziemlich kleiner (C-C-C)-Brückenkopfwinkel stattfinden müssten.

Eine zweite Möglichkeit zur Verringerung der θ -Winkeldehnungen in **1** besteht in einer nichtplanaren, symmetrischen *out-of-plane bending*-Deformation der Doppelbindung, d. h. in einer *syn*-Pyramidalisierung bzw. Abknickung dieser Bindung [1]. Als Abknickwinkel χ betrachten wir hierbei die Abweichung von der Koplanarität der beiden durch die *cis*-(C=C=C-C)-Segmente definierten Ebenen (Fig. 1; senkrecht zur Doppelbindung in **1** verläuft eine Spiegelebene, so dass die jeweils vier Atome dieser Segmente koplanar sind und eine unverdrillte Doppelbindung vorliegt). Es stellt sich also die Frage, ob beim Abknickvorgang die Winkelspannung schneller abnimmt als die nichtplanare Deformationsenergie V_χ der Doppelbindung zunimmt. Falls dies zuträfe, würde eine Minimumsstruktur mit abgeknickter Doppelbindung resultieren. Empirische Kraftfeldrechnungen mit unserem früher beschriebenen Potential [3] ergeben nun tatsächlich als günstigste Struktur für **1** ein spiegelsymmetrisches Minimum mit stark abgeknickter Doppelbindung [1]. Die berechneten Winkel χ und θ betragen 35,6 bzw. 130,4° (Fig. 3b).

Die Inversion der Abknickung im berechneten Minimum von **1** führt zu einer äquivalenten Struktur. Beide äquivalenten spiegelsymmetrischen Minima werden nach unseren Rechnungen durch einen Übergangszustand mit C_{2h} -Symmetrie (zweizählige Achse entlang der Doppelbindung) und infolgedessen exakt planarer Doppelbindung¹⁾ verknüpft. Dieser Übergangszustand weist θ -Winkel von 140,7° auf und errechnet sich um 8,08 kcal mol⁻¹ (vibratorisch korrigiert 7,35) energiereicher als die Minima (Fig. 3c). Der berechnete Abbau der Gesamtwinkelspannung

¹⁾ Die triviale Bedingung für eine exakt planare olefinische Doppelbindung ist eine molekulare Spiegelebene, die die sechs Atome der Doppelbindungseinheit enthält. Wagner & Schleyer *et al.* (Fussnote 2c in [5]) haben gefolgert, dass nur unter dieser Bedingung eine exakt planare Doppelbindung vorliegen kann. Planarität liegt indessen auch dann vor, wenn eine zweizählige Achse entlang der Doppelbindung verläuft und senkrecht zu dieser Achse eine Spiegelebene die Doppelbindung in deren Mitte durchschneidet bzw. ein Symmetriezentrum mit der Doppelbindungsmitte zusammenfällt. Diese zweite, nichttriviale Planaritätsbedingung verlangt also molekulare C_{2h} -Symmetrie, wobei die zweizählige Achse durch die beiden C-Atome der Doppelbindung gehen muss [1]. Die molekulare Spiegelebene enthält in diesem Fall keines der sechs Atome, die die Doppelbindung definieren. Der berechnete Übergangszustand von **1** besitzt eine derartige C_{2h} -Symmetrie, und seine Doppelbindung ist infolgedessen exakt planar.

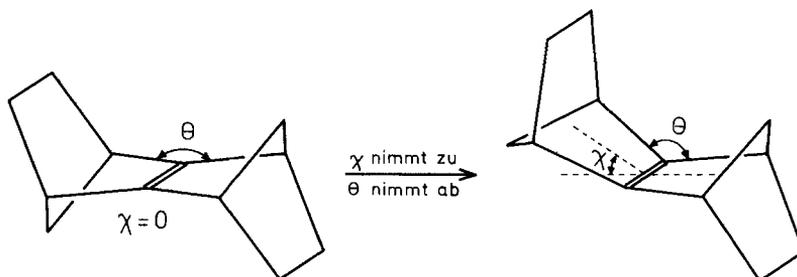
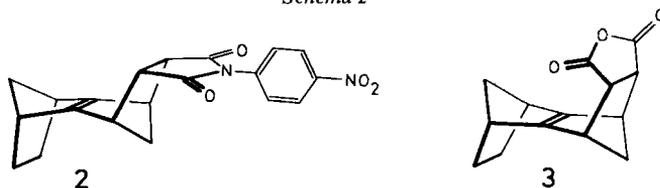


Fig. 1. Abknickvorgang der Doppelbindung in anti-Sesquinorbornen 1

beim Übergang vom C_{2h} -Sattelpunkt zum C_s -Minimum beläuft sich auf 16,10, der mit der Abknickung verbundene Anstieg der nichtplanaren Deformationsenergie V_χ der Doppelbindung auf 10,13 kcal mol⁻¹. Unser Kraftfeld ergibt also in der Tat bei Abknickung eine schnellere Winkelspannungsabnahme als eine Zunahme von V_χ .

Mit unseren symmetrienerhaltenden Stärkste-Abstieg- und *Newton-Raphson*-Verfahren lässt sich der C_{2h} -Übergangszustand besonders einfach optimieren, da er Symmetrieelemente aufweist, die den verknüpften Minima fehlen [6]. Erforderlich ist lediglich eine Startgeometrie mit exakter C_{2h} -Symmetrie. Es gilt übrigens ganz allgemein, dass sich Übergangszustände, die äquivalente Minima verknüpfen, häufig durch Symmetrieelemente auszeichnen, die die Minima nicht besitzen. Solche Übergangszustände können demzufolge leicht mit symmetrienerhaltenden Optimierungsverfahren berechnet werden. Derart symmetrierausgezeichnete Übergangszustände besitzen antisymmetrische Übergangskordinaten, was ausdrückt, dass beim Übergang zu den Minima Symmetrieelemente verloren gehen. Übergangszustände, die nichtäquivalente Minima verknüpfen, können sich unter keinen Umständen durch charakteristische Symmetrieelemente auszeichnen und besitzen symmetrische Übergangskordinaten. Die Berechnung solcher Übergangszustände gestaltet sich dementsprechend umständlicher als die von symmetrierausgezeichneten Sattelpunkten. (Äquivalente Minima besitzen Strukturen, die sich durch Symmetrieelemente ineinander überführen lassen, und sind äquieenergetisch. Nicht-äquivalente Minima sind strukturell und energetisch verschieden. Als Übergangskordinate bezeichnen wir die Normalkordinate der imaginären Frequenz eines Übergangszustands). Eigenschaften (insbesondere Symmetriekriterien) und Berechnungsmöglichkeiten konformationeller Umwandlungen haben wir kürzlich anderswo ausführlich beschrieben [1].

Schema 2



Die erstaunlich grosse berechnete Abknickung der Doppelbindung in **1** weckte Zweifel an der Zuverlässigkeit unseres Kraftfelds im vorliegenden Zusammenhang und liess uns eine experimentelle Überprüfung geboten erscheinen. Wir berichten im folgenden über die Kristallstruktur des Derivats **2**. Die Ergebnisse dieser Röntgenstrukturanalyse zeigen in der Tat, dass unser Kraftfeld den Abknickungseffekt stark übertreibt.

Während unserer eigenen experimentellen Untersuchungen veröffentlichten *Watson, Bartlett et al.* [7] die Resultate einer Kristallstrukturanalyse des *anti*-Tetracyclododecenderivats **3** und fanden eine praktisch planare Doppelbindung. Wir kommen hierauf in der Diskussion im Rahmen eines umfassenderen Vergleichs zwischen experimentellem und rechnerischem Material zurück, das für das vorliegende Doppelbindungs-Knickproblem von Interesse ist.

Kristallstrukturanalyse von 2. – Das *anti, exo*-konfigurierte *p*-Nitrophenylimid **2** wurde aus einem Stereoisomerengemisch zugrundeliegender Anhydride durch Umsetzung mit *p*-Nitroanilin in Gegenwart von Pyridin hergestellt. Das Anhydridgemisch entstammte einer *Diels-Alder*-Reaktion von Isodicyclopentadien mit Maleinsäureanhydrid. Präparative Einzelheiten sowie eine kurze Darstellung der Isomerieprobleme dieser Sesquinorbinderivate sind im *Experimentellen Teil* zu finden.

Monokline Kristalle von **2** wurden aus Aceton erhalten. Die Zellkonstanten und Intensitäten wurden bei Raumtemperatur auf einem *Syntex-R3*-Vierkreisdiffraktometer gemessen²⁾. Die Strukturbestimmung gelang ohne Schwierigkeiten mit direkten Methoden. Das verfeinerte Strukturmodell umfasste anisotrope Temperaturfaktoren für C, N, O sowie isotrope Temperaturfaktoren für die H-Atome. Die Funktion $\Sigma w \cdot AF^2$ wurde minimiert, mit $w(F_0) = 1/\sigma^2(F_0)$. Die grösste Restelektronendichte nach Abschluss der Verfeinerung betrug $0,26 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Für die Schweratome fanden die Streufaktorkurven von *Cromer & Waber* [8] Verwendung, für H die von *Stewart et al.* [9]. Alle kristallographischen Rechnungen erfolgten mit dem Programmsystem SHELX 76 [10]. Zellkonstanten und weitere kristallographische Einzelheiten der Strukturbestimmung von **2** sowie die verfeinerten Lage- und Temperaturbewegungsparameter sind in *Tabelle 1* zu finden. Atomnumerierung und Schwingungsellipsoide gehen aus *Figur 2* hervor. Beobachtete Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel sind in *Figur 3a* wiedergegeben und in *Figur 3b* und *3c* den Ergebnissen der Kraftfeldrechnungen gegenübergestellt.

Resultate und Diskussion. – *Beobachtete Struktur von 2.* Als gesamte Molekel besitzt **2** in seinen Kristallen keine Symmetrie, während das Tetracyclododecengerüst in guter Näherung spiegelsymmetrisch ist. Die olefinische Doppelbindung ist nicht planar und der gemessene Abknickwinkel χ beträgt $13,2 (0,3)^\circ$ ($\chi_2 = 13,3 (0,3)$, $\chi_7 = 13,2 (0,3)^\circ$ ³⁾). Die beiden exocyclischen (C(sp³)-C(sp²)-C(sp³))-Bindungswinkel θ liegen bei $141,9 (0,2)$ bzw. $142,7 (0,2)^\circ$ und sind angesichts der nicht allzu starken Abknickungen also immer noch erheblich aufgeweitet. Die Doppelbin-

²⁾ Wir danken Herrn Dr. *W. Gebert*, Bochum, für seine Unterstützung bei den Diffraktometermessungen.

³⁾ Alle hier besprochenen Olefinstrukturen (mit Ausnahme der Struktur von **7** (siehe *Fussnote 4*)) besitzen entweder eine exakte oder gut angenäherte (gegebenenfalls lokale) Spiegelebene senkrecht zur Doppelbindung, so dass als Mass für die nichtplanare Deformation ein Geometrieparameter, d. h. der Abknickwinkel χ , ausreicht. Wir berechnen den Abknickwinkel als Mittelwert der beiden individuellen Knickparameter an den C(sp²)-Atomen (*out-of-plane-bending*-Winkel χ_i). Beide Winkel χ_i sind beim Vorliegen einer exakten Spiegelebene gleich. Am Beispiel von **2** sind die Winkel χ_2 und χ_7 als die Abweichungen der Diederwinkel C(1), C(2), C(7)/C(3), C(2), C(7) bzw. C(6), C(7), C(2)/C(8), C(7), C(2) von der Planarität definiert (Atomnumerierung in *Fig. 2*) [1] [3].

Tabelle 1. *Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse (Raumtemperatur) von 2. N_{tot}, Anzahl gemessener unabhängiger Reflexe; R-Werte für die in den Verfeinerungen berücksichtigten N_{ref} Reflexe; Parameter der schweren Atome mit 10⁴, der H-Atome mit 10³ multipliziert; geschätzte Standardabweichungen in Klammern.*

Formel	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₄	Raumgruppe	P2 ₁ /c
Smp.	205 °C	Z	4
a	14.801 (4) Å	d _m , d _x	1,35, 1,368 gem ⁻³
b	6,475 (2)	λ	0,71069 (MoKα)
c	17,747 (4)	sin θ _{max} /λ	0,70 Å ⁻¹
β	91,41 (2)°	N _{tot}	5026
V	1700,3 Å ³	N _{ref}	3294 (F ₀ > 3 σ(F ₀))
		R, R _w	0,062, 0,061

	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	8923 (1)	10846 (5)	6888 (1)	512 (12)	1826 (29)	738 (15)	306 (18)	-74 (11)	-121 (16)
C(2)	7965 (1)	10427 (4)	6634 (1)	501 (11)	1143 (18)	714 (13)	127 (14)	0 (10)	-45 (12)
C(3)	7247 (1)	8745 (3)	6622 (1)	518 (11)	812 (14)	735 (13)	156 (11)	9 (10)	67 (10)
C(4)	6390 (1)	9807 (3)	6924 (1)	504 (10)	737 (12)	472 (10)	29 (9)	-7 (8)	-58 (10)
C(5)	6146 (1)	11413 (3)	6318 (1)	531 (10)	533 (11)	590 (10)	16 (9)	-13 (9)	-39 (9)
C(6)	6876 (1)	11089 (3)	5724 (1)	513 (10)	907 (15)	552 (11)	142 (11)	21 (9)	5 (11)
C(7)	7749 (1)	11811 (4)	6098 (1)	528 (11)	1027 (17)	739 (13)	137 (13)	46 (10)	-90 (11)
C(8)	8552 (1)	13143 (4)	5980 (1)	598 (12)	1101 (19)	830 (15)	44 (14)	71 (12)	-163 (13)
C(9)	9246 (2)	11731 (5)	5600 (1)	681 (15)	1528 (25)	869 (17)	26 (18)	136 (13)	-78 (16)
C(10)	9501 (2)	10162 (5)	6210 (2)	561 (13)	1688 (28)	1148 (21)	142 (21)	126 (14)	124 (17)
C(11)	8933 (2)	13217 (5)	6781 (2)	873 (18)	1452 (26)	922 (18)	-115 (18)	47 (15)	-348 (18)
C(12)	7004 (1)	8758 (3)	5777 (1)	570 (12)	928 (16)	692 (13)	-159 (12)	84 (10)	111 (11)
C(13)	5592 (1)	8391 (3)	6943 (1)	524 (10)	692 (12)	522 (10)	79 (10)	-2 (9)	1 (9)
C(14)	5215 (1)	10846 (3)	6041 (1)	489 (9)	444 (9)	538 (10)	-39 (8)	49 (8)	34 (8)
C(15)	4101 (1)	8059 (3)	6290 (1)	483 (9)	476 (9)	482 (9)	16 (8)	-7 (8)	-1 (8)
C(16)	3312 (1)	9065 (3)	6449 (1)	567 (11)	517 (10)	623 (11)	-63 (9)	43 (9)	18 (9)
C(17)	2492 (1)	8062 (3)	6344 (1)	479 (10)	685 (13)	659 (12)	-34 (10)	52 (9)	16 (9)
C(18)	2504 (1)	6050 (3)	6094 (1)	510 (10)	608 (11)	576 (11)	21 (9)	10 (8)	-102 (9)
C(19)	3283 (1)	5043 (3)	5927 (1)	616 (11)	508 (10)	611 (11)	-42 (9)	38 (9)	-45 (9)
C(20)	4090 (1)	6053 (3)	6018 (1)	518 (10)	531 (10)	586 (11)	-16 (9)	36 (8)	27 (9)
N(1)	4949 (1)	9057 (2)	6410 (1)	452 (7)	493 (8)	503 (8)	11 (7)	-6 (6)	7 (7)
N(2)	1640 (1)	4935 (3)	6016 (1)	619 (11)	796 (13)	884 (13)	-16 (11)	59 (9)	-171 (11)
O(1)	5495 (1)	6895 (2)	7333 (1)	700 (9)	930 (11)	889 (10)	439 (9)	-119 (8)	-112 (8)
O(2)	4756 (1)	11708 (2)	5567 (1)	580 (7)	524 (7)	685 (8)	74 (6)	-36 (6)	64 (6)
O(3)	945 (1)	5882 (3)	6098 (1)	523 (9)	1073 (13)	1282 (14)	5 (11)	38 (9)	-97 (9)
O(4)	1671 (1)	3101 (3)	5875 (1)	866 (12)	848 (13)	2198 (23)	-342 (14)	211 (14)	-340 (10)

$$f = f^0 \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}kh^2c^* + \dots)]$$

	x	y	z	U _{iso}		x	y	z	U _{iso}
H(1)	911 (1)	1032 (3)	734 (1)	107 (7)	H(102)	1011 (2)	1042 (4)	640 (1)	135 (8)
H(3)	738 (1)	732 (3)	682 (1)	73 (5)	H(111)	844 (2)	1377 (4)	716 (1)	147 (9)
H(4)	651 (1)	1036 (2)	741 (1)	67 (5)	H(112)	959 (2)	1377 (3)	680 (1)	133 (8)
H(5)	616 (1)	1278 (2)	647 (1)	67 (5)	H(121)	744 (1)	831 (3)	552 (1)	85 (6)
H(6)	671 (1)	1165 (2)	523 (1)	79 (5)	H(122)	647 (1)	783 (2)	566 (1)	62 (5)
H(8)	838 (1)	1454 (3)	576 (1)	121 (8)	H(16)	332 (1)	1037 (2)	664 (1)	61 (5)
H(91)	892 (1)	1096 (4)	514 (1)	125 (8)	H(17)	190 (1)	869 (3)	644 (1)	83 (6)
H(92)	978 (2)	1263 (4)	543 (1)	132 (8)	H(19)	333 (1)	369 (3)	571 (1)	81 (6)
H(101)	925 (2)	868 (4)	612 (2)	171 (11)	H(20)	466 (1)	545 (2)	588 (1)	63 (5)

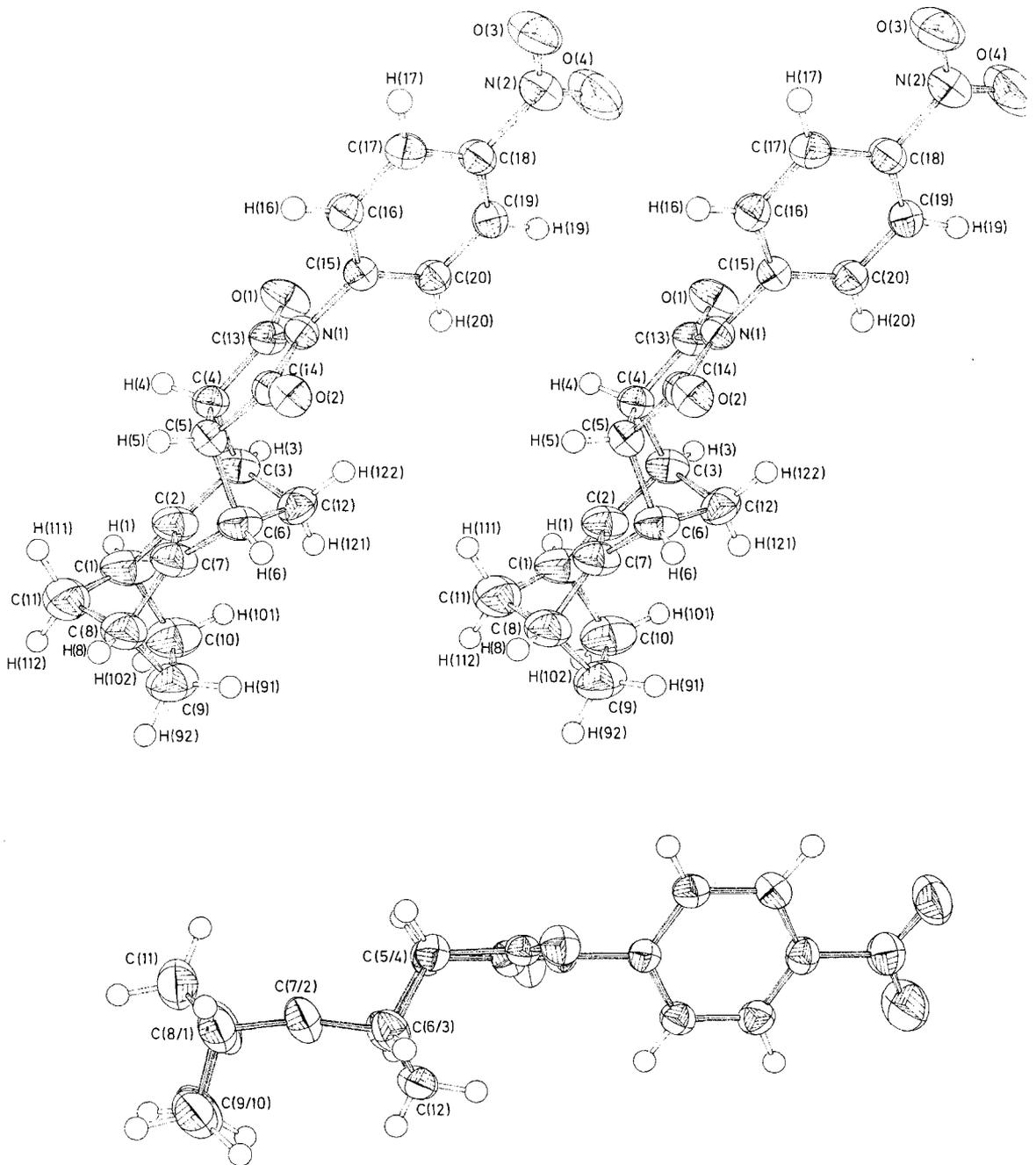


Fig. 2. Beobachtete Struktur von 2. Oben: Stereoskopische Molekelansicht mit Schwingungsellipsoiden (35%) und Atomnumerierung. Unten: *Newman*-Projektion entlang der Doppelbindung C(7), C(2).

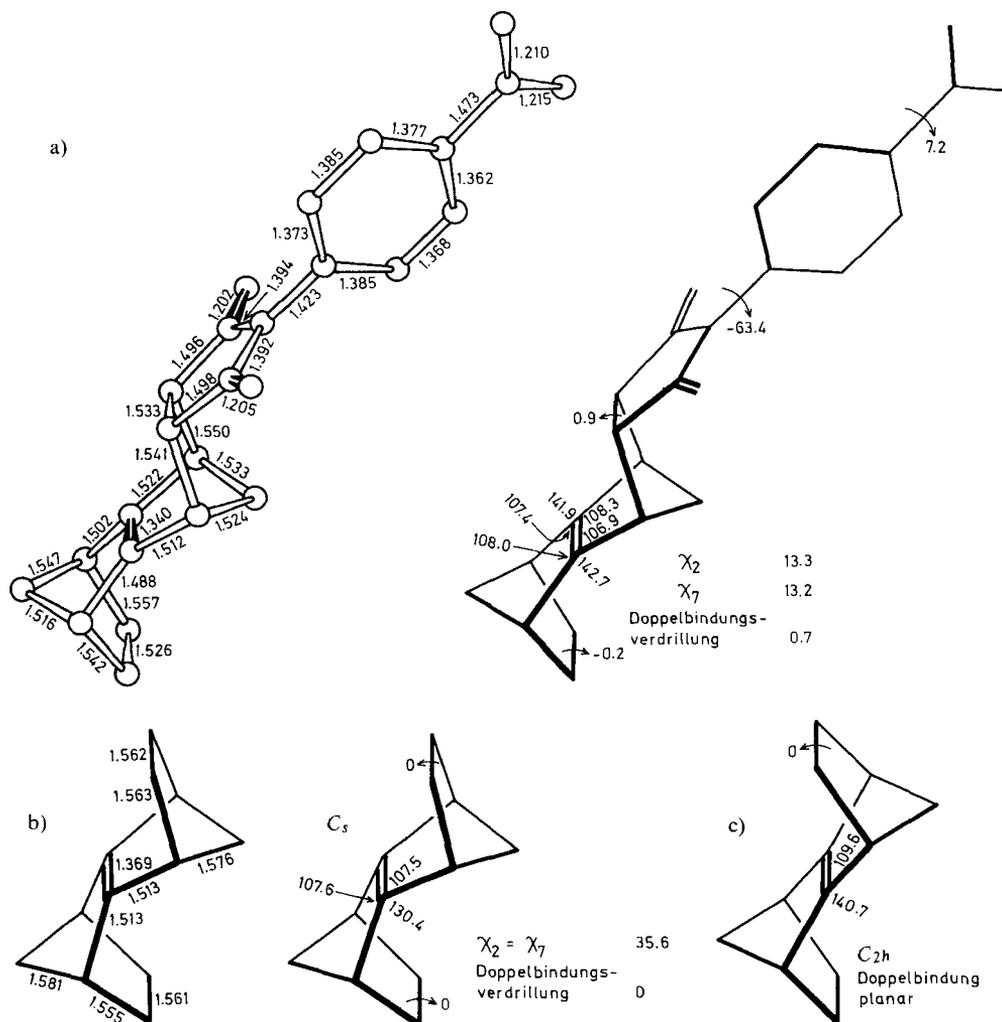


Fig. 3. a) *Beobachtete Bindungslängen* (links, in Å), *Bindungswinkel und Torsionswinkel* (Grad) in **2**. Geschätzte mittlere Standardabweichungen: C, C 0,004, C, N 0,002, C, O 0,002, N, O 0,003 Å, Bindungswinkel 0,2, Torsionswinkel 0,3°; b) c) *Korrespondierende berechnete Geometriedaten für das gasförmige anti-Sesquiorbornen 1* (C_s -Minimum bzw. C_{2h} -Übergangszustand; Kraftfeld von [3]). χ_2 und χ_7 sind definiert als die Abweichungen der Diederwinkel C(1), C(2), C(7)/C(3), C(2), C(7) bzw. C(6), C(7), C(2)/C(8), C(7), C(2) von der Planarität (s. *Fussnote 3*), der Doppelbindungs-Verdrillungswinkel als arithmetisches Mittel der beiden *cis*-(C=C=C)-Torsionswinkel. Atomnumerierung wie in *Fig. 2*.

bindungslänge ist mit 1,340 (3) Å normal (*Fig. 3a*). Der fünfgliedrige Ring der Imidgruppierung und der Benzolring des Substituenten sind praktisch planar. Beide Ringebenen sind um 63,4 (0,2)° gegeneinander verdreht (Mittelwert der Beträge der Torsionswinkel C(13)–N(1)–C(15)–C(20) und C(14)–N(1)–C(15)–C(16); *Fig. 2* und *3a*). Diese starke Verdrillung dürfte davon herrühren, dass bei Koplana-

narität ungünstige nichtbindende Abstossungen zwischen den Imid-O-Atomen und H(16) sowie H(20) auftreten. Die Nitrogruppe ist um $7,2 (0,3)^\circ$ aus der Ebene des Benzolrings herausgedreht.

Die Temperaturbewegung in den Kristallen von **2** ist durch eine Zunahme der atomaren Schwingungsamplituden gekennzeichnet, je weiter man vom polaren Substituenten in Richtung des unpolaren Molekelendes fortschreitet (Fig. 2, Tab. 1). Ähnliche Verhältnisse trifft man bei vielen analogen Derivaten an, in denen ein Kohlenwasserstoffrest einseitig mit einem polaren Substituenten verknüpft ist. Selbstverständlich haben die relativ hohen Temperaturbewegungsparameter im besonders interessierenden Tetracyclododecenrest von **2** eine unerwünschte Beeinträchtigung der Zuverlässigkeit der Atomlagen zur Folge.

Die Kristallpackung ist im wesentlichen durch antiparallel orientierte Ketten charakterisiert, wobei die Kettenachse in etwa mit der langen Molekelachse zusammenfällt. Innerhalb der Ketten sind die Molekeln im Sinne einer Kopf-Schwanz-Anordnung aneinandergereiht. Die räumliche Annäherung der Ketten wird dadurch erleichtert, dass der Nitrophenylrest aus der Ebene des Imidsystems herausgedreht ist (Fig. 4; siehe oben).

In den Kristallen unseres *anti, exo*-Derivats **2** erfährt also die olefinische Doppelbindung eine merkliche Abknickung von $13,2 (0,3)^\circ$, während in dem kristallinen *anti, endo*-Anhydrid **3** eine praktisch planare Doppelbindung mit einem χ -Winkel von lediglich $1,3 (0,3)^\circ$ [7] vorliegt. Es ist bemerkenswert, dass die Verhältnisse nicht umgekehrt liegen: Wenn schon mit einer abgelenkten Doppelbindung zu rechnen gewesen wäre, hätte man sie doch aus sterischen Gründen eher für das

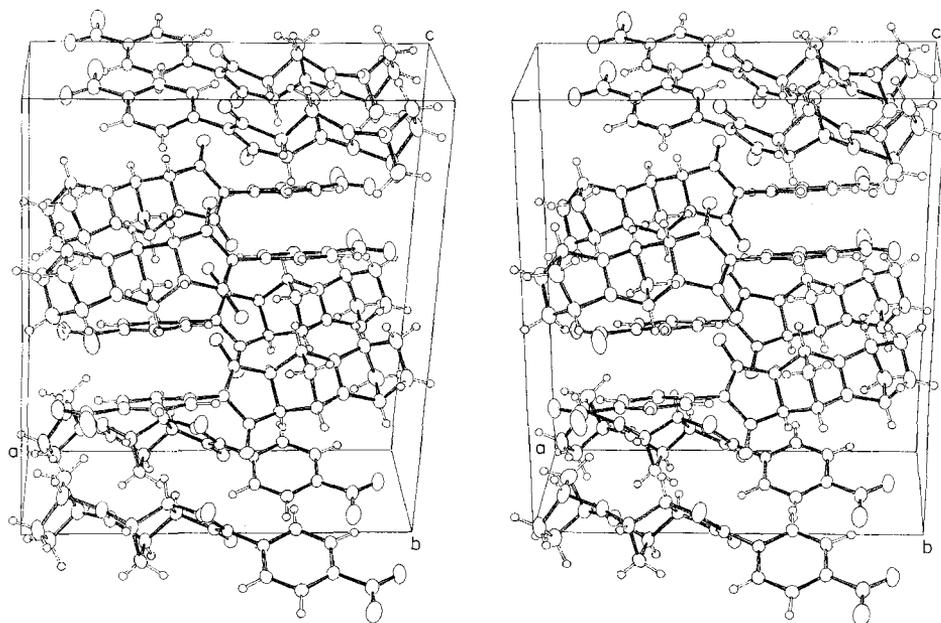


Fig. 4. Stereoskopische Ansicht der Kristallstruktur von **2**

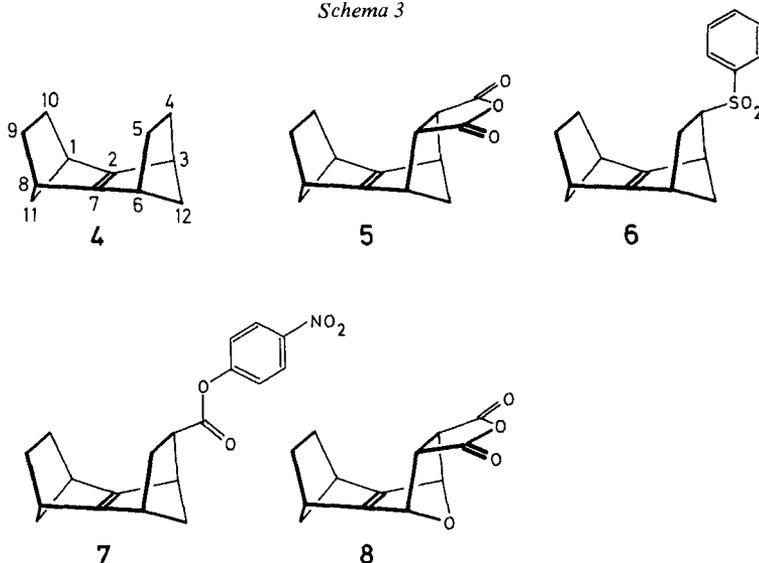
endo-substituierte Anhydrid **3** vorausgesehen als für unser *exo*-Imid **2**! Da sich in **3** gegenüber **2** schwerlich spezielle intramolekulare Effekte für die Planarität der Doppelbindung verantwortlich machen lassen, stellt sich die Frage nach dem Einfluss von Kristallpackungskräften. Zur Beurteilung solcher Faktoren sind in den vorliegenden Fällen qualitative Packungsbetrachtungen nicht ausreichend, sondern es wären Kristall-Kraftfeldrechnungen vonnöten, die jedoch mangels geeigneter Kraftfeldparameter für die Substituenten vorerst nicht in Frage kommen. Als Ausweg bleibt nur die Kristallstrukturanalyse weiterer Derivate von **1**, nach Möglichkeit bei tiefer Temperatur. Auch **1** selbst kommt unter solchen Bedingungen für eine Kristallstrukturbestimmung in Betracht (Smp. 65° [2]).

Kristallstrukturen von syn-Sesquinorbornen-Derivaten. Bevor wir die experimentellen Ergebnisse für **2** und **3** unseren Kraftfeldrechnungen im einzelnen gegenüberstellen, wollen wir kurz die *syn*-Sesquinorbornenderivate **5–7** sowie das *syn*-Oxa-sesquinorbornenderivat **8** besprechen, für die seit kurzem Kristallstrukturanalysen (Raumtemperatur) vorliegen. Unsere Rechnungen liefern für den zugrundeliegenden Kohlenwasserstoff **4** aus den gleichen Gründen wie für **1** eine nichtplanare Doppelbindung (siehe weiter unten). In den Kristallen von **5–8** liegen sämtlich nichtplanare olefinische Doppelbindungen vor, die in ähnlichem Umfang stets so abgeknickt sind, wie dies die Formeldiagramme andeuten, d. h. so, dass sich die Äthylenbrücken einander nähern. Die gemessenen Knickungswinkel χ betragen für **5** und **6** 16,4 (0,3) bzw. 18,0 (0,5)° [7], für **7** 15,9 (0,8)°⁴⁾ und für **8** 16,8 (0,4)° [11] (Tab. 2). Aus der Ähnlichkeit der χ -Winkel in diesen vier verschiedenen Derivaten lässt sich schliessen, dass auch der gasförmige Kohlenwasserstoff **4** eine nichtplanare Doppelbindung besitzt, die in vergleichbarem Umfang abgeknickt ist wie in den Derivatkristallen.

Rückschlüsse auf Kraftfeldmängel. Der mit unserem Kraftfeld für gasförmiges *anti*-Sesquinorbornen **1** berechnete Abknickwinkel von 35,6° übersteigt also den in den Kristallen von **2** gemessenen χ -Wert von 13,2 (0,3)° um beträchtliche 22,4° und den in kristallinem **3** mit fast planarer Doppelbindung gar um 34,3°. Entsprechend fällt der berechnete exocyclische Bindungswinkel θ mit 130,4° deutlich kleiner

⁴⁾ Wir haben die Kristallstruktur von **7** bei Raumtemperatur röntgenanalytisch bestimmt, verzichten jedoch hier auf eine ausführliche Beschreibung, da die Struktur im Bereich der Sesquinorborneneinheit partielle Fehlordnungerscheinungen zeigt und wir keine klare Vorstellung von der Ursache dieser Effekte besitzen. Der aus einer konventionellen Verfeinerung (1546 Reflexe, $R=0,086$) resultierende Abknickwinkel χ beträgt 15,9 (0,8)° und stellt das Mittel der individuellen *out-of-plane*-bindungs-Winkel χ_2 und χ_7 (siehe Fussnote 3) von 20,2 (0,8) und 11,7 (0,8)° dar (Abknickung im Sinne einer Annäherung der Äthylenbrücken). Die beiden ebenfalls stark differierenden Winkel θ_2 und θ_7 liegen bei 135,1 (0,5) bzw. 141,2 (0,6)°. Man erkennt also, dass das Sesquinorbornengerüst in dieser verfeinerten Struktur keine gut angenäherte Spiegelsymmetrie besitzt. Dies dürfte der erwähnten Fehlordnung zuzuschreiben sein, die sich ansonsten in übergrossen Längendifferenzen zwischen ähnlichen C,C-Bindungstypen sowie unvernünftigen anisotropen Temperaturbewegungsparametern niederschlägt. Die wesentlichen Kristalldaten von **7** sind: orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*, $Z=8$; $a=10,590$ (3), $b=19,961$ (6), $c=15,247$ (3) Å. Wir danken Herrn Prof. C. Krüger, Mülheim, für die Intensitätsmessungen an **7**. Es sei im Zusammenhang mit den Angaben zur Chronologie unserer Arbeiten im *Exper. Teil* noch angemerkt, dass wir die Strukturanalyse von **7** vor der von **2** unternahmen. Die Fehlordnungseffekte in den Kristallen von **7** veranlassten uns anschliessend, weitere Derivate herzustellen und schliesslich die Kristallstruktur von **2** zu bestimmen.

Schema 3



aus als in 2 und 3 gemessen (Mittelwerte 142,3 (0,2) bzw. 143,8 (0,2)°; Tab. 2; Fig. 3a und 3b). Die wesentlichen Ursachen für diese grossen Abweichungen dürften kaum in Substituenten- und/oder Kristallpackungseinflüssen, sondern hauptsächlich in Kraftfeldmängeln zu suchen sein. Im wesentlichen kommen drei Fehlerquellen in Frage.

Zunächst ist zu bezweifeln, ob unsere einfache quadratische Energiefunktion $V_\chi = 11,5 \chi^2$ (χ in rad, V_χ in kcal mol⁻¹) für *out-of-plane* (*oop*)-*bending*-Deformationen an olefinischen Doppelbindungen bis zu χ -Werten von nahezu 40° verwendbar ist. Dieses harmonische Potential V_χ beruht im wesentlichen auf den *oop-bending*-Deformationsfrequenzen von (D₀)- und (D₄)Äthylen [3] und dürfte bis zu Deformationen von etwa 20° brauchbar sein, wie wir aus einem Vergleich von experi-

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete χ - und θ -Winkel (in Grad) in einer Reihe von Sesquiorbornenen (geschätzte zehnfache Standardabweichungen in Klammern). X: Raumtemperatur-Röntgenanalysen, FF: Kraftfeldrechnungen (Kraftfeld von [3]), EHMO: *Extended-Hückel*-MO-Rechnungen

$$\chi = \frac{1}{2} (\chi_2 + \chi_7), \theta = \frac{1}{2} (\theta_2 + \theta_7) \text{ (s. Fussnote 3)}$$

	χ_2	χ_7	χ	θ_2	θ_7	θ	Herkunft	Ref.
2	13,3 (3)	13,2 (3)	13,2	141,9 (2)	142,7 (2)	142,3	X	Diese Arbeit
3	1,0 (3)	1,7 (3)	1,3	144,1 (2)	143,4 (2)	143,8	X	[7]
5	16,7 (3)	16,2 (3)	16,4	140,3 (2)	139,9 (2)	140,1	X	[7]
6	18,1 (5)	17,9 (5)	18,0	139,3 (3)	140,4 (4)	139,8	X	[7]
7	20,2 (8)	11,7 (8)	15,9	135,1 (5)	141,2 (6)	138,2	X	Diese Arbeit
8	17,1 (4)	16,5 (4)	16,8	141,9 (3)	142,4 (3)	142,1	X	[11]
1	35,6	35,6	35,6	130,4	130,4	130,4	FF	[1], Diese Arbeit
4	26,2	26,2	26,2	134,9	134,9	134,9	FF	[1], Diese Arbeit
	13	13	13				EHMO	[21]

menteller und berechneter Geometrie der nichtplanaren Doppelbindung in *trans*-Cycloocten abgeschätzt haben [1] [12]. Eine weitergehende Prüfung des quadratischen V_χ -Potentials an Hand experimenteller Strukturdaten ist nicht möglich, da solche Messungen für geeignete Olefine mit grösseren *oop-bending*-Deformationen nicht vorliegen. Entsprechend den stark übertriebenen, berechneten Doppelbindungsknickungen in den vorliegenden Tetracyclen drängt sich der Verdacht auf, dass das V_χ -Potential mit zunehmendem χ -Winkel steiler ansteigt, als durch den quadratischen Ausdruck gegeben. Ein verbessertes V_χ -Potential würde sich dann durch Einführung eines positiven kubischen Anharmonizitätsterms ergeben. Die Resultate quantenmechanischer Rechnungen an Äthylen von *Volland et al.* [13] liefern nun in der Tat einen Anhaltspunkt dafür, dass ein solcher Term eine Rolle spielen könnte. Für *oop-bending*-Deformationen ϕ von 18 und 36° (bei konstantem (H–C–H)-Winkel) errechneten diese Autoren Energieanstiege von 2,5 und 10,2 kcal mol⁻¹. (Der in diesen Rechnungen verwendete *oop-bending*-Parameter ϕ ist der Winkel, den die Doppelbindung und die Winkelhalbierende des (H–C–H)-Bindungswinkels in Äthylen einschliessen; χ und ϕ sind über die Beziehung

$$\operatorname{tg} \frac{\chi}{2} = \sin \phi \operatorname{ctg} \frac{\sphericalangle (\text{HCH})}{2}$$

verknüpft. Man beachte, dass in [13] *oop-bending*-Deformationen an beiden C(sp²)-Atomen zusammen betrachtet werden, während unser obiges V_χ -Potential für eine solche Deformation gilt. Die hier wiedergegebenen Energien von [13] sind deshalb halbiert). Wie man sieht, werden beide quantenmechanisch berechneten Deformationsenergien gut durch eine quadratische Funktion wiedergegeben, wenn man ϕ als geometrischen *oop-bending*-Parameter verwendet. Benutzt man jedoch hierfür wie in der vorliegenden Arbeit den Abknickwinkel χ , so ist zur Wiedergabe der berechneten obigen Deformationsenergien die Funktion $V_\chi = 14,1 \chi^2 + 11,2 \chi^3$ mit beträchtlichem positiven kubischen Term erforderlich. Normierung auf korrekte Wiedergabe der harmonischen *oop-bending*-Schwingungsfrequenzen von Äthylen ergibt dann $V_\chi = 11,5 \chi^2 + 9,1 \chi^3$. Bei Berücksichtigung eines *oop-bending/oop-bending*-Kreuzterms, der bei symmetrischem *oop-bending* zu einer effektiven Erhöhung der quadratischen Konstante um 1,7 kcal mol⁻¹ rad⁻² führt [1] [3], resultiert eine kubische Konstante von 10,4 kcal mol⁻¹ rad⁻³. (Wir haben in dieser Abschätzung vernachlässigt, dass die *oop-bending*-Deformationen von kleineren Bindungswinkel-Deformationen begleitet sind, so dass der sich hier ergebende Anharmonizitätskoeffizient etwas zu hoch ausfällt). Für einen χ -Winkel von 35,6°, wie er sich für **1** mit unserem unveränderten Kraftfeld berechnet, lässt sich dann also zusätzlich zu der gesamten harmonischen *oop-bending*-Deformationsenergie von 10,1 kcal mol⁻¹ (siehe oben) ein relativ hoher kubischer Energiebeitrag von 5,0 kcal mol⁻¹ abschätzen. Es liegt auf der Hand, dass sich bei Berücksichtigung eines positiven, kubischen V_χ -Terms in unserem Kraftfeld von vergleichbarer Grösse, wie hier diskutiert, geringere Doppelbindungsknickungen in den Sesquinorbornenen errechnen würden.

Eine weitere mögliche Fehlerquelle in unserem Kraftfeld, die im vorliegenden Zusammenhang zu überhöhten Doppelbindungsknickungen führen könnte, betrifft

die harmonische Deformationskonstante für den exocyclischen ($C(sp^3)-C(sp^2)-C(sp^3)$)-Winkel θ . Für diese Konstante resultierte aus der Kleinste-Quadrate-Optimierung des Kraftfelds der relativ hohe Wert von $104,3 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$ (zugehöriges Potential $V_\theta = 52,2 \theta^2$). Gleichzeitig ergab sich indessen eine beträchtliche Standardabweichung von $16,4 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$ [3]. Die Ursache für diese grosse Unsicherheit liegt darin, dass in den Kraftfeldoptimierungsprozess nur drei experimentelle Daten eingingen, die auf die (in [3] mit H_σ bezeichnete) Deformationskonstante zwar einen merklichen, jedoch keinen besonders starken Einfluss hatten. Dabei handelte es sich um die ($C(sp^3)-C(sp^2)-C(sp^3)$)-Winkeldeformationsfrequenz von (D_0)- und (D_8)Isobutylen, sowie um den entsprechenden beobachteten Bindungswinkel. Die Übereinstimmung mit den zugehörigen berechneten Grössen würde sich durch eine Erniedrigung der θ -Winkeldeformationskonstante nicht wesentlich verschlechtern, während andererseits die Planarisierung der Doppelbindung in den Sesquinorbornenen erleichtert würde.

Ein dritter Faktor, der an der Übertragbarkeit unseres Kraftfelds auf die vorliegenden Molekelstrukturen zweifeln lässt, besteht in der Ungewissheit, bis zu welchem Ausmass Bindungswinkeldehnungen mit Hilfe einfacher quadratischer Potentiale beschrieben werden können. Der exocyclische Winkel θ ist in den Sesquinorbornenen bis zu *ca.* 30° grösser als der zugehörige Referenzwinkel unseres Kraftfelds ($115,4^\circ$ [3]). Wir haben früher aus einem Vergleich zwischen berechneten und beobachteten Winkeldehnungen in einem stark gespannten Tetracyclododecan geschlossen, dass ($C-C-C$)-Winkelaufweitungen an $C(sp^3)$ -Atomen, die nicht grösser sind als *ca.* 18° , befriedigend durch ein quadratisches Deformationspotential beschrieben werden können [1] [14]. In einer ähnlichen Studie an einem gespannten Bicyclodecatrien haben wir gefolgert, dass dies auch für ($C-C=C$)-Winkeldehnungen vergleichbarer Grösse gelten sollte [1] [15]. Aus einer Reihe von neueren Untersuchungen gehen indessen Hinweise hervor, dass für Winkelspreizungen grösseren Umfangs harmonische Deformationspotentiale zu geringe Winkeldehnungen und überhöhte Winkelspannungen ergeben. Dies sind also Anhaltspunkte dafür, dass für solche Winkelbereiche Deformationspotentiale mit negativen (z. B. kubischen) Anharmonizitätstermen erforderlich sind, die Winkelaufweitungen erleichtern. *Wiberg et al.* [16] haben bei Kraftfeldrechnungen an Systemen mit kleinen Kohlenstoffringen gefunden, dass ($C-C-C$)-Winkeldehnungen unterschätzt werden. Ähnliche Beobachtungen haben wir im Falle von Diadamantylmethan [17] und bei einem gespannten Pentacyclododecan [1] [18] gemacht. Es sei festgehalten, dass auch die berechneten hohen Winkeldehnungen des oben erwähnten Tetracyclododecans etwas kleiner ausfallen als beobachtet [1] [14]. Der Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts der Racemisierung von *trans*-Cycloocten enthält einen extrem aufgeweiteten ($C-C=C$)-Winkel und wird von unserem unveränderten Kraftfeld energetisch beträchtlich überschätzt; die Berücksichtigung eines negativen Anharmonizitätsterms für die Dehnung dieses Winkels mildert die berechnete Spannungsüberschätzung des Übergangszustands [1]. Auch der geschwindigkeitsbestimmende Übergangszustand der konformationellen Inversion von *all-cis*-Cyclonona-1,4,7-trien ist durch stark aufgeweitete ($C-C=C$)- (und ($C-C-C$))-Winkel charakterisiert und Kraftfeldrechnungen liefern eine zu hohe Inversionsbarriere [1] [19]. Negative Winkelanharmozitätskorrekturen verringern

auch hier die Spannungsüberschätzung [1]. (Es sei festgehalten, dass in diesen Fällen eine Verringerung der zugehörigen, im Rahmen unserer Kraftfeldoptimierung wohl definierten quadratischen Winkeldeformationskonstanten [3], nicht für eine Winkelspannungsmilderung in Frage kommt, da dies erheblich zu klein berechnete Winkeldeformationsfrequenzen zur Folge hätte; die oben geschilderten Verhältnisse für die harmonische $(C(sp^3)-C(sp^2)-C(sp^3))$ -Deformationskonstante stellen einen Sonderfall dar). Es liegt nahe, anzunehmen, dass auch für die energetische Beschreibung grosser $(C(sp^3)-C(sp^2)-C(sp^3))$ -Winkeldehnungen negative Anharmonizitätskorrekturen erforderlich sind. Sollte diese Vermutung zutreffen, so ergibt sich also ein weiterer Faktor, der die übertriebenen berechneten Doppelbindungsknickungen in den vorliegenden gespannten Olefinen verständlich macht.

Aus unserem Vergleich der berechneten und beobachteten Doppelbindungsgeometrien des Sesquinorborens **1** (und auch von **4**; siehe unten) ziehen wir also das Fazit, dass die zu grossen berechneten Doppelbindungsknickungen im wesentlichen die Folge dreier einzelner Kraftfeldmängel sind, die sämtlich in gleichsinniger Weise eine Planarisierung der Doppelbindung erschweren. Das vorliegende Beispiel zeigt auf recht eindrückliche Weise, wie im Rahmen eines empirischen, extrapolativen Rechenverfahrens durch «kooperative Mängelanhäufung» schlechte Voraussagen zustandekommen können. Zukünftige Untersuchungen müssen zeigen, inwieweit die geschilderten Vorstellungen quantitativ zutreffen.

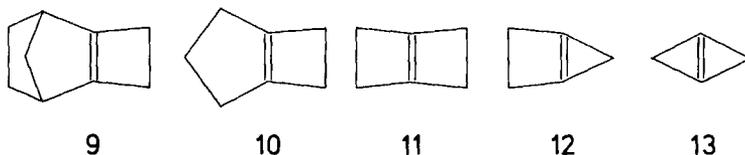
Kraftfeldrechnungen für syn-Sesquinorborenen. Für das *syn*-Sesquinorborenen **4** ergeben sich mit unserem Kraftfeld zwei nicht äquivalente Minima mit abgknickter Doppelbindung, je nachdem, ob sich beim Abknickvorgang die Äthylen- oder die Methylenbrücken einander nähern. Wir bezeichnen das dem ersten Fall entsprechende Minimum als *endo,endo*-, das andere als *exo,exo*-Konformation. Die *endo,endo*-Konformation errechnet sich um $2,18 \text{ kcal mol}^{-1}$ (vibratorisch korrigiert 2,45) weniger günstig als die *exo,exo*-Geometrie. Beide Minima werden durch einen Übergangszustand mit fast planarer Doppelbindung verknüpft, dessen berechnete optimale Energie $5,85 \text{ kcal mol}^{-1}$ über der des *endo,endo*-Minimums liegt (potentielle Aktivierungsenergie ΔV^\ddagger ; $\Delta H^\ddagger = 4,92 \text{ kcal mol}^{-1}$) [1]. Der Übergangszustand lässt sich im Falle des *syn*-Sesquinorborenen **4** nicht ganz so einfach wie beim *anti*-Isomeren **1** durch Ausnutzung von Symmetrieeigenschaften berechnen, da hier der Abknickvorgang ohne Symmetrieänderung abläuft (Erhaltung von C_{2v} -Symmetrie; vgl. die diesbezüglichen Erläuterungen in der Einleitung). Trotzdem kommt man auch in diesem Fall ohne Probleme schnell ans Ziel, indem man sich durch Optimierung mit einer künstlich stark erhöhten *oop-bending*-Deformationskonstanten eine geeignete Startgeometrie mit nahezu planarer Doppelbindung erzeugt, von der aus gewöhnliche *Newton-Raphson*-Iterationen mit wieder normalem *oop-bending*-Potential zum exakten Übergangszustand führen [1].

Die berechneten Doppelbindungsabknickungen χ der *exo,exo*- und *endo,endo*-Minima von **4** betragen $36,7$ bzw. $26,2^\circ$, die exocyclischen $(C(sp^3)-C(sp^2)-C(sp^3))$ -Bindungswinkel θ $128,8$ bzw. $134,9^\circ$. Die geringere Abknickung der *endo,endo*-Konformation rührt daher, dass beim Abknickvorgang in Richtung auf dieses Minimum nichtbindende H...H-Abstossungen zwischen inneren H-Atomen früher auf den Plan gerufen werden als bei der entgegengesetzten Knickung zum *exo,exo*-Minimum [1]. Die Ursache hierfür ist wiederum im wesentlichen darin zu suchen,

dass die sechsgliedrigen Ringe der Norbornensysteme aus Winkelspannungsgründen stärker gefaltet sind als die fünfgliedrigen. In diesen wesentlich durch geometrische Faktoren mitverursachten Unterschieden zwischen den beiden Minimumkonformationen von **4** liegt auch der Grund für die berechnete energetische Bevorzugung der *exo,exo*-Konformation um *ca.* 2 kcal mol⁻¹; dies steht im Widerspruch zu den oben erwähnten Kristallstruktur-Befunden für die vier Derivate **5–8**, die alle eine *endo,endo*-Konformation aufweisen. Potentialänderungen im Sinne einer Behebung der oben diskutierten Kraftfeldmängel, die zu einer weniger geknickten Doppelbindung führen, würden auch die berechnete energetische Benachteiligung der *endo,endo*- gegenüber der *exo,exo*-Konformation verringern.

Der berechnete χ -Wert von 26,2° für die *endo,endo*-Konformation des *syn*-Sesquinorbornens **4** liegt zwar ebenfalls deutlich über den in den Derivatkristallen gemessenen Werten von 16–18°, der Vergleich zwischen Rechnung und Experiment sieht hier jedoch günstiger aus als im Falle des *anti*-Isomeren **1**, auch dies aufgrund der vergleichsweise stärkeren Behinderung der Doppelbindungsabknickung im *endo,endo*-Minimum von **4** durch die erwähnten nichtbindenden H...H-Abstossungen. Es sei schliesslich festgehalten, dass für **4** im Gegensatz zu **1** eine exakt planare Doppelbindung unter keinen Umständen in Frage kommt, da die Symmetrievoraussetzungen hierfür nicht gegeben sind (siehe *Fussnote 1*). In *Tabelle 2* sind alle für die vorliegende Diskussion wichtigen beobachteten und berechneten Strukturdaten der Sesquinorbornene nochmals zusammengestellt.

Schema 4



Andere Arbeiten; Knickproblem in extremen, verwandten Fällen. Versuche, die aus den Kristallstrukturanalysen von **5–8** folgende Nichtplanarität der Doppelbindung im *syn*-Sesquinorbornen **4** mit Hilfe qualitativer MO-Modelle zu erklären [7] [11] [20], gründen sich letzten Endes darauf, dass Ober- und Unterseite der Doppelbindung in **4** auch bei Planarität strukturell nicht äquivalent sind. Dies gilt ebenso für die Interpretation der Ergebnisse von *Extended-Hückel-MO-Berechnungen* des Potentials der Doppelbindungsknickung in **4** [21]. Unser Kraftfeldmodell ist nicht an diese Bedingung geknüpft, wie wir gesehen haben, und ergibt auch für das *anti*-Sesquinorbornen **1** eine nichtplanare Doppelbindung, obwohl sich deren Ober- und Unterseite bei Planarität nicht unterscheiden.

Die Olefine **9** [22], **10** [23] und **11** [24] besitzen bei planarer Doppelbindung noch stärker aufgeweitete exocyclische (C(sp³)-C(sp²)-C(sp³))-Winkel θ als die Sesquinorbornene **1** und **4**. Unser Kraftfeld sollte also für **9–11** Doppelbindungen mit noch grösseren Abknickungen liefern als für **1** und **4** und die expliziten Rechnungen bestätigen dies. Angesichts der extremen Spannungen in diesen Systemen mit viergliedrigen Ringen und der daraus folgenden zusätzlichen Kraftfeld-Übertrag-

barkeitsprobleme verzichten wir jedoch auf die Wiedergabe quantitativer Rechen-
ergebnisse und verweisen auf die obige Diskussion möglicher Kraftfeldmängel im
Zusammenhang mit den Rechnungen für die weniger extremen Sesquinorbornene.
Es ist festzuhalten, dass nach *Bragin et al.* die Tieftemperatur-IR.- und -Raman-
Spektren von Bicyclo[2.2.0]-1(4)-hexen (**11**) auf ein molekulares Symmetriezentrum
deuten und deshalb mit D_{2h} -Symmetrie, d.h. mit einer planaren Doppelbindung,
vereinbar sind [25]. (Eine nichtplanare Geometrie mit C_{2h} -Symmetrie, d.h. mit
einer entsprechend antisymmetrischem *oop-bending*-deformierten Doppelbindung,
ist zwar unwahrscheinlich, käme jedoch prinzipiell ebenfalls in Betracht!). Diese
spektroskopischen Daten dürften indessen als definitiver Strukturbeweis für **11**
nicht ausreichen. Umgekehrt lässt sich aus der Tatsache, dass **11** in einem Pt(O)-
Komplex eine stark abgelenkte Doppelbindung besitzt [26], nicht auf eine nicht-
planare Geometrie des freien Olefins schliessen, da auch in ähnlichen Komplexen
anderer Olefine, die in freier Form nachweislich planare Doppelbindungen haben,
starke Abknickungen festzustellen sind [27].

Quantenmechanische *ab-initio*-Rechnungen von *Wagner et al.* lieferten für
die überaus winkelgespannten Olefine **12** und **13** abgelenkte Doppelbindun-
gen [5]. Für **11** ergeben diese Rechnungen eine planare Doppelbindung, je-
doch mit einem weicherem Knickungspotential als für Äthylen mit dem gleichen
Rechenverfahren ermittelt. Die Autoren führen ihre berechneten Abknickungen
auf die extremen (C=C=C)-Winkelkompressionen in diesen Olefinen zurück [5],
die ja die exocyclischen (C(sp³)-C(sp²)-C(sp³))-Winkeldehnungen nach sich
ziehen, die in unserem Kraftfeldmodell für die symmetrischen *oop-bending*-Doppel-
bindungsdeformationen verantwortlich sind.

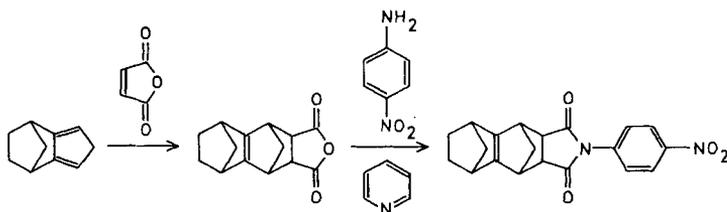
Schlussbemerkung. Wir folgern also abschliessend, dass der aus unseren ein-
fachen Kraftfeldrechnungen resultierende Doppelbindungs-Knickeffekt tatsächlich
eine reale Grundlage besitzt. Unser empirisches Rechenmodell übertreibt zwar
diesen Effekt offenbar beträchtlich, hat uns jedoch letzten Endes in qualitativ
richtiger Weise den Weg zu einem ungewöhnlichen strukturellen Phänomen ge-
wiesen, das uns andernfalls verborgen geblieben wäre.

Finanzielle Unterstützung durch den *Fonds der Chemischen Industrie* und die *Deutsche Forschungs-
gemeinschaft* wird dankbar anerkannt.

Experimenteller Teil

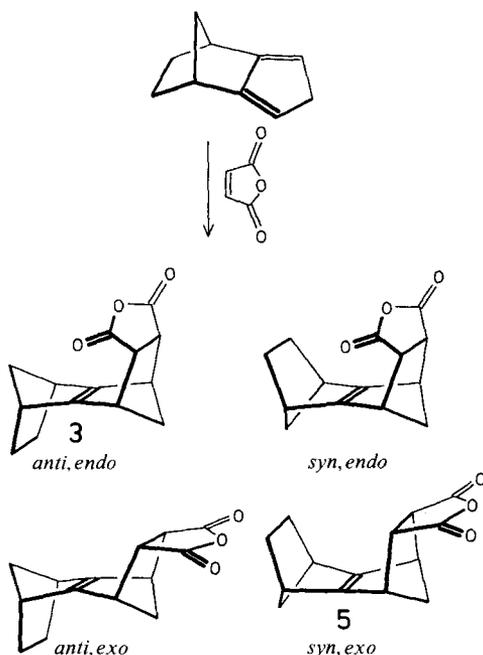
Herstellung von N-(p-Nitrophenyl)-4,5-anti-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]-dodec-2(7)-en-dicarboximid (2). Die Verbindung **2** wurde aus dem Gemisch stereoisomerer Anhydride, das bei der *Diels-Alder*-
Reaktion von Isodicyclopentadien mit Maleinsäureanhydrid anfällt, durch Umsetzung mit *p*-Nitroanilin
in Gegenwart von Pyridin erhalten.

Schema 5



Das rohe Anhydridgemisch wurde nach einer Vorschrift von *Paquette et al.* [28] hergestellt, über eine Kieselgelsäule filtriert (Laufmittel: Hexan/Äther 4:1), (0,5 g in 50 ml Toluol) in Gegenwart von Pyridin (5 ml) mit *p*-Nitroanilin (0,3 g) versetzt und 6 Std. unter Rückfluss gehalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde mit Aceton aufgenommen und Pentan hinzugefügt. Der ausgefallene Niederschlag wurde mit kaltem wässrigem Aceton gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Die Kristallite bestanden aus einem Gemisch von nadelförmigen Individuen sowie hellgelben, relativ grossen derben Prismen; der röntgenanalytisch untersuchte Kristall entsprach letzterem Typus (Smp. 205°).

Schema 6



Bei der *Diels-Alder*-Addition von Maleinsäureanhydrid an Isodicyclopentadien ist im Prinzip mit vier Stereoisomeren zu rechnen: *Alder et al.* [29], die diese Reaktion zuerst untersuchten, isolierten ein Addukt und wiesen ihm die *anti,endo*-Konfiguration zu. *Paquette et al.* [28] fanden unter etwas anderen Reaktionsbedingungen, dass bei der Umsetzung zwei isomere Addukte entstehen und ordneten ihnen die Konfigurationen *syn,endo* und *syn,exo* zu. Schliesslich fanden *Watson et al.* [7] wenig später (unter den ursprünglichen Reaktionsbedingungen von *Alder et al.* [29]) ebenfalls zwei Addukte und zeigten kristallstrukturanalytisch, dass ihnen die *anti,endo*- bzw. *syn,exo*-Konfiguration zukommt. Zum Zeitpunkt unserer eigenen präparativen und kristallographischen Bemühungen zur Struktur von **2** hatten wir nur Kenntnis von den Arbeiten von *Paquette et al.* [28] und erwarteten infolgedessen ein Gemisch der *syn,endo*- und *syn,exo-p*-Nitrophenylimide. Wir waren seinerzeit lediglich an einem beliebigen dieser beiden Derivate interessiert (vgl. *Fussnote* 4) und nahmen an, dass der für die Strukturanalyse aus dem kristallinen Isomerengemisch herausgesuchte Kristall aus einem reinen Isomeren besteht. Seine überraschende, kristallographisch nachgewiesene Identität als das *anti,exo-p*-Nitrophenylimid **2** lässt daran denken, dass das Anhydridgemisch, aus dem es hergestellt wurde, das *anti,exo*-Anhydrid enthielt. Dieser Schluss ist indes nicht zwingend: Es ist ebenfalls denkbar, dass das *anti,endo*-Anhydrid bzw. das *anti,endo-p*-Nitrophenylimid sich unter dem Einfluss des anwesenden Pyridins basenkatalysiert zu den *anti,exo*-Verbindungen isomerisieren.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *O. Ermer*, «Aspekte von Kraftfeldrechnungen», Wolfgang Baur Verlag, München 1981.
- [2] *P. D. Bartlett, A. J. Blakeney, M. Kimura & W. H. Watson*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1383 (1980).
- [3] *O. Ermer & S. Lifson*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4121 (1973).
- [4] *O. Ermer*, *Tetrahedron* **30**, 3103 (1974).
- [5] *H.-U. Wagner, G. Szeimies, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople & J. S. Binkley*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1210 (1978).
- [6] *O. Ermer*, *Tetrahedron* **31**, 1849 (1975).
- [7] *W. H. Watson, J. Galloy, P. D. Bartlett & A. A. M. Roof*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2022 (1981).
- [8] *D. T. Cromer & J. T. Waber*, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
- [9] *R. F. Stewart, E. R. Davidson & W. T. Simpson*, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965).
- [10] SHELX 76 – Program for Crystal Structure Determination. *G. M. Sheldrick*, 1976.
- [11] *J.-P. Hagenbuch, P. Vogel, A. A. Pinkerton & D. Schwarzenbach*, *Helv. Chim. Acta* **64**, 1818 (1981).
- [12] *O. Ermer*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **13**, 604 (1974); *O. Ermer & S. A. Mason*, *Acta Crystallogr. B* **38**, 2200 (1982).
- [13] *W. V. Volland, E. R. Davidson & W. T. Borden*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 533 (1979).
- [14] *O. Ermer*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **16**, 798 (1977).
- [15] *O. Ermer*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **16**, 658 (1977).
- [16] *K. B. Wiberg, L. K. Olli, N. Golembeski & R. D. Adams*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7467 (1980); *K. B. Wiberg & J. J. Wendoloski*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5679 (1982).
- [17] *O. Ermer & C.-D. Bödecker*, *Chem. Ber.* **114**, 652 (1981).
- [18] *O. Ermer & C.-D. Bödecker*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] *F. A. L. Anet & M. Ghiaci*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2528 (1980).
- [20] *P. D. Bartlett, A. A. M. Roof & W. J. Winter*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6520 (1981).
- [21] *R. Gleiter & J. Spanget-Larsen*, *Tetrahedron Letters* **23**, 927 (1982).
- [22] *W. Kirmse & K. H. Pook*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **5**, 594 (1966).
- [23] *D. H. Aue & R. N. Reynolds*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2027 (1973).
- [24] *K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier & P. Warner*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 246 (1971).
- [25] *J. Casanova, J. Bragin & F. D. Cottrell*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2264 (1978).
- [26] *M. E. Jason & J. A. McGinney*, *Inorg. Chem.* **14**, 3025 (1975).
- [27] *G. Bombieri, E. Forsellini, C. Panattoni, R. Graziani & G. Bandoli*, *J. Chem. Soc. A*, 1313 (1970); *J. P. Visser, A. J. Schippereijn, J. Lukas, D. Bright & J. J. de Boer*, *Chem. Commun.* **1971**, 1266; *J. M. Baraban & J. A. McGinney*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4232 (1975).
- [28] *M. C. Böhm, R. V. C. Carr, R. Gleiter & L. A. Paquette*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7218 (1980).
- [29] *K. Alder, F. H. Flock & P. Janssen*, *Chem. Ber.* **89**, 2689 (1956).