

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse des Diels-Alder-Addukts von 4-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-3,5-dion an Octavalen

Manfred Christl^{*a}, Reinhard Lang^a, Wolfgang Reimann^b und Hermann Irngartinger^{*b}

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, D-8700 Würzburg, und
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^b,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 16. Mai 1983

Aus Octavalen (**1**) und 4-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-3,5-dion bildet sich das Diels-Alder-Addukt **2**. Seine Röntgenstrukturanalyse ergab für das Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüst, dessen 2- und 4-Stellung durch vier Atome überbrückt sind, einen Interplanarwinkel von 122.7°. Die Brückenbindung C1–C3 hat eine Länge von 1.487 Å.

Preparation and X-Ray Structure Analysis of the Diels-Alder Adduct of 4-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazole-3,5-dione with Octavalene

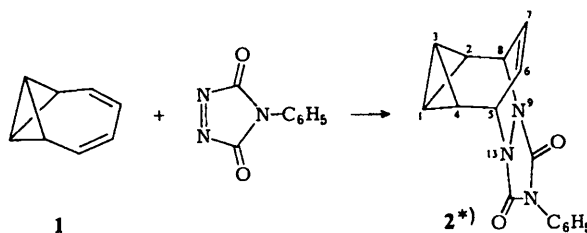
In the reaction of 4-phenyl-4*H*-1,2,4-triazole-3,5-dione with octavalene (**1**) the Diels-Alder adduct **2** is formed. From its X-ray structure analysis the dihedral angle for the bicyclo[1.1.0]butane group, the 2- and 4-positions of which are spanned by four atoms, has been determined to be 122.7°. The bridging bond C1–C3 has a length of 1.487 Å.

A. Darstellung und ¹³C-NMR-Spektrum

Kürzlich gelang die erstmalige Darstellung von Octavalen¹⁾, das seit den theoretischen Arbeiten von Balaban²⁾ attraktives Synthesziel war. Anders als beim vollständig charakterisierten 4-Bromoctavalen^{1,3)} brachten Versuche, **1** in reiner Form zu isolieren oder auch nur von mitentstandenen Cyclooctatetraen abzutrennen, bisher keinen Erfolg. Wir strebten daher einen Strukturbe- weis anhand eines Diels-Alder-Addukts an das Diensystem von **1** an.

Wahrscheinlich sorgt die Überbrückung durch das Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüst im 1,3-Butadien- Strukturelement für eine Aufweitung der CCC-Bindungswinkel und damit für eine Vergrößerung des Abstandes zwischen den Dientermini. Andererseits können die besetzten π -Orbitale (1b₁ und 1a₂) mit je einem von der Symmetrie her geeigneten σ -Orbital der Bicyclo[1.1.0]butan-Einheit (3b₂ bzw. 1a₂) wechselwirken⁴⁾. Der sterische Effekt müßte die Reaktivität von **1** als Dien in einer normalen Diels-Alder-Addition erniedrigen, der elektronische dagegen fördern⁵⁾.

Das vorzügliche Dienophil 4-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-3,5-dion wandelte **1** mit 67% Ausbeute in das Addukt **2** um. Nach **1** und seinem 4-Bromderivat ist **2** der dritte Bicyclo[1.1.0]butan-Abkömmling mit einer Brücke von mehr als drei Atomen über den Positionen 2 und 4. Die Identität von **2** ergibt sich aus der Röntgenstrukturanalyse (siehe unten). ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zeigen die erwarteten Signale, jedoch verdienen die ¹³C-chemischen Verschiebungen von C-1 und C-3 einen Kommentar. Mit $\delta = 11.5$



und 20.2 absorbieren sie im Vergleich zu den entsprechenden C-Atomen von **1** ($\delta = -13.4^{11}$) um 24.9 bzw. 33.6 ppm bei tieferem Feld. Daraus folgt, daß die Hochfeldverschiebung bei **1** durch dessen spezielle geometrische – Aufweitung des Bicyclo[1.1.0]butan-Interplanarwinkels über den Normalwert von 122.7° ⁶⁾ hinaus – und elektronische Situation – Konjugation von σ - und π -System – hervorgerufen sein muß. Die Differenz von 8.7 ppm zwischen den chemischen Verschiebungen von C-1 und C-3 beruht vermutlich nicht auf einem Anisotropieeffekt der Brückenglieder C-6, -7 bzw. N-9, -13, da 1-H und 3-H nur wenig unterschiedlich absorbieren ($\delta = 2.18, 2.24$). Vielmehr dürfte ein γ -*anti*-Effekt von N-9, -13 auf C-3 in ähnlicher Weise wirken, wie er in 5-substituierten Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-enen⁷⁾ beobachtet worden ist. Dementsprechend wäre C-3 das Tieffeldsignal bei $\delta = 20.2$ zuzuordnen.

B. Kristall- und Molekularstruktur

Im Rahmen einer Untersuchungsreihe über Bicyclo[1.1.0]butane interessieren die Einflüsse der Stereochemie des Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüsts auf die Länge und die Elektronendichteverteilung der Brückenbindung⁸⁾. Die Länge der Brückenbindung ist abhängig von der Größe des Interplanarwinkels, den die beiden Dreiringe miteinander bilden^{8,9)}. Dieser Winkel ist in **2** als besonders groß zu erwarten, weil die Positionen 2 und 4 mit mehr als drei Atomen überbrückt sind. Wir haben daher von **2** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Der Interplanarwinkel zwischen den Dreiringen im Bicyclo[1.1.0]butan-System beträgt $122.7 (2)^\circ$ (C2 ... C4 2.239 (3) Å). Dieser Öffnungswinkel liegt zwar im oberen Bereich der Werte weiterer Bicyclo[1.1.0]butan-Derivate⁸⁾, stellt aber keinen aus der Reihe fallenden Extremwert dar, da die öffnende Wirkung der Viererverbrückung (C5 bis C8) durch die zusätzliche Diazaverklammerung (N9–N13) von **2** beeinträchtigt wird. Tatsächlich bleibt daher der C5 ... C8 Abstand mit 2.638 (3) Å relativ kurz. Außerdem sind die Bindungswinkel C6–C7–C8 und C5–C6–C7 an den sp^2 -hybridisierten C-Atomen mit 116.4° und 116.3° (Tab. 1) relativ klein. Die vergleichsweise lange Brückenbindung C1–C3 1.487 Å (Abb. 1) ergänzt und bestätigt sehr gut das experimentelle Datenmaterial, aus dem eine Verlängerung dieser Bindung im Bicyclo[1.1.0]butan-System mit zunehmendem Interplanarwinkel hervorgeht^{8a,d)}. In Abhängigkeit von diesem Winkel sind die C1–C3–H3- und C3–C1–H1-Bindungswinkel an der Brücke auf 129° und 125° (Tab. 1) aufgeweitet^{8,9)}. Als weitere Folge sind die

^{*)} Aus Vergleichsgründen wurde diese nichtsystematische Bezifferung gewählt; die systematische folgt aus dem Namen von **2** im experimentellen Teil.

Tab. 1. Bindungswinkel und Torsionswinkel (°) von 2

C1 - C2 - C3	60.5(2)	C7 - C8 - N9	106.0(2)
C1 - C4 - C3	60.5(2)	C8 - N9 - C10	121.4(2)
C1 - C4 - C5	119.7(2)	C8 - N9 - N13	114.3(1)
C1 - C2 - C8	120.2(2)	N9 - C10 - N11	106.4(2)
C2 - C3 - C1	60.0(2)	N9 - N13 - C12	108.1(1)
C2 - C1 - C4	98.4(2)	N9 - C10 - O15	126.4(2)
C2 - C3 - C4	98.8(2)	C10 - N11 - C12	110.3(2)
C2 - C8 - C7	112.3(2)	C10 - N9 - N13	108.1(1)
C2 - C8 - N9	109.8(2)	C10 - N11 - C16	123.8(2)
C3 - C1 - C2	59.6(2)	N11 - C12 - N13	105.9(1)
C3 - C1 - C4	59.7(2)	N11 - C12 - O14	127.4(2)
C3 - C4 - C5	121.5(2)	N11 - C10 - O15	127.1(2)
C3 - C2 - C8	121.1(2)	N11 - C16 - C17	119.3(2)
C4 - C3 - C1	59.9(2)	N11 - C16 - C21	119.9(2)
C4 - C5 - C6	111.7(2)	C12 - N11 - C16	124.6(2)
C4 - C5 - N13	110.5(2)	N13 - C12 - O14	126.6(2)
C5 - C6 - C7	116.3(2)	C16 - C17 - C18	119.6(2)
C5 - N13 - N9	114.2(1)	C16 - C21 - C20	118.9(2)
C5 - N13 - C12	121.8(2)	C17 - C18 - C19	120.4(2)
C6 - C7 - C8	116.4(2)	C17 - C16 - C21	120.8(2)
C6 - C5 - N13	106.9(2)	C18 - C19 - C20	120.3(2)
C1 - C3 - H3	129(1)	C19 - C20 - C21	120.0(2)
C3 - C1 - H1	125(1)		
C6 - C7 - C8 - N9	52.0(2)	C10 - N9 - N13 - C12	0.1(2)
C1 - C2 - C8 - N9	-24.7(3)	C10 - N11 - C12 - N13	10.9(2)
C7 - C6 - C5 - N13	-50.7(2)	N11 - C10 - N9 - N13	6.4(2)
C7 - C8 - N9 - N13	-50.7(2)	C3 - C2 - C8 - C7	21.4(3)
C1 - C4 - C5 - N13	24.0(3)	C3 - C4 - C5 - C6	-23.3(3)
C2 - C1 - C3 - C4	122.7(2)	C5 - C6 - C7 - C8	-1.0(3)
N9 - C10 - N11 - C12	-10.9(2)	C5 - N13 - N9 - C8	0.7(2)
N9 - N13 - C12 - N11	-6.6(2)	C6 - C5 - N13 - N9	49.6(2)

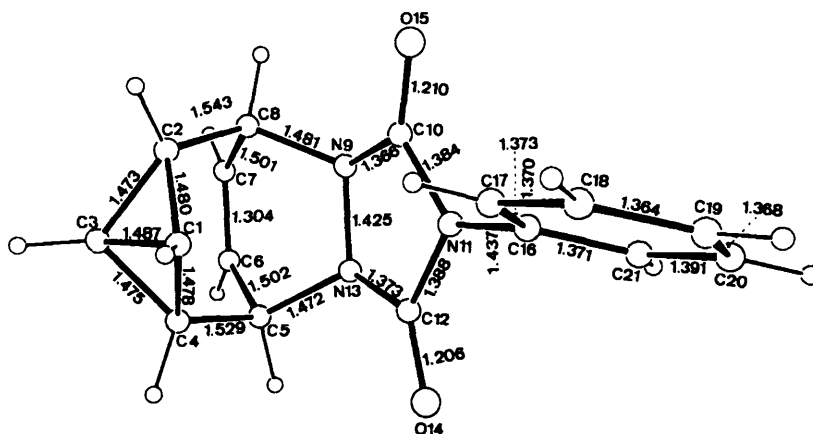


Abb. 1. Bindungslängen (Å) von (2), eingetragen in eine ORTEP-Zeichnung¹⁴⁾. Die Standardabweichungen haben die Werte 0.002–0.004 Å. Die Atomnumerierung entspricht nicht der IUPAC-Konvention

übrigen Dreiringbindungen mit einem Mittelwert von 1.477 Å (Abb. 1) im Vergleich mit anderen Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten kurz und erreichen den Bereich der Brückenbindung. Die Kohlenstoffatome C1 und C3 sind invertierte C-Atome¹⁰⁾. Aus der Ebene durch C2, C4, H1 weicht C1 um 0.130 Å in die entgegengesetzte Richtung ab wie C3 (-0.958 Å). Auf der Seite von C3 lauten die entsprechenden Werte für die Ebene C2, C4, H3 0.096 (C3) und -0.962 Å (C1). Damit weisen sämtliche Bindungen ausgehend von C1 bzw. C3 nach einer Hemisphäre.

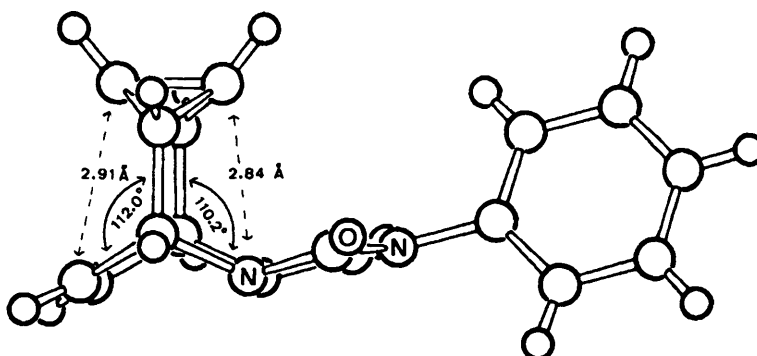


Abb. 2. Seitenansicht von 2, gezeichnet mit SCHAKAL¹⁵⁾

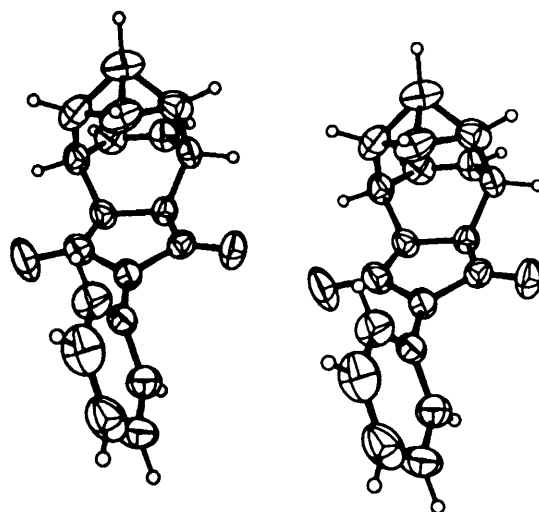


Abb. 3. Stereoskopische Zeichnung von 2 mit thermischen Ellipsoiden¹⁴⁾

Die Bicyclo[1.1.0]butan-Gruppe überspannt das Sechsringsystem des Diazacyclohexens (C5 bis C8, N9, N13) in 1,4-Stellung und erzwingt eine stark ausgeprägte Bootform mit durchschnittlichen Torsionswinkeln von $\pm 0.9^\circ$ und $\pm 50.9^\circ$ (Tab. 1) im Vergleich zu den theoretisch ermittelten Werten von 0° und $38-40^\circ$ für bootförmiges Cyclohexen¹¹⁾ (Abb. 2). Auf Grund des kleineren van der Waals-Radius der Stickstoff-

atome im Vergleich zu den Kohlenstoffatomen ist die Bicyclo[1.1.0]butan-Gruppe geringfügig zur Seite der Stickstoffatome geneigt (siehe Abb. 2).

Wie in anderen Addukten¹²⁾ des 4-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-3,5-dions zeigt der Triazolinfünfring eine Briefumschlag-Konformation mit mittleren Torsionswinkeln von 0.1° , $\pm 6.5^\circ$ und $\pm 10.9^\circ$ (Tab. 1). Das Atom N11 ist von C1 weggeklappt (C1 ... N11 3.403 (3) Å; Interplanarwinkel C10, N9, N13, C12/C10, N11, C12: 11.0°). Die Stickstoffatome N9 und N13 sind pyramidal substituiert (Winkelsumme ϑ an den beiden Stickstoffatomen 343.7° und 344.1°), die Substituenten an N11 weichen nur geringfügig aus einer planaren Anordnung ab ($\vartheta = 358.7^\circ$, Tab. 1). Der Phenylring ist um 70.3° gegenüber der Ebene C10, N11, C12 verdreht (Abb. 2). Eine stereoskopische Zeichnung ist in Abb. 3 dargestellt.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

4-Phenyl-2,4,6-triazapentacyclo[5.4.2.0^{2,6}.0^{8,10}.0^{9,11}]tridec-12-en-3,5-dion (2): Zu 80 mg (0.77 mmol) eines 4:1-Gemisches aus Octavalen (1) und Cyclooctatetraen in 5 ml absol. Dichlormethan tropfte man unter Eiskühlung innerhalb von 20 min 106 mg (0.61 mmol) 4-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-3,5-dion in 5 ml absol. Dichlormethan. Die zunächst rosafarbene Lösung war nach 15 h ausgebleicht. Man engte bei 20 Torr ein und löste den gelblichen kristallinen Rückstand aus Ethanol um, wobei 114 mg (67 %) 2 als farblose Kristalle mit Schmp. 199–201 °C anfielen. – IR (KBr, Beckman AccuLab 4): 3103 (w), 3062 (w), 3010 (w), 1760 (m), 1710 (s), 1700 (s), 1498 (m), 1425 (s), 1275 (m), 1184 (m), 1177 (m), 1150 (m), 1140 (m), 1120 (w), 1112 (w), 1070 (w), 773 (m), 762 (m), 749 (w), 730 (m), 715 (m), 691 (w), 675 (w), 650 (w) cm^{-1} . – MS (70 eV, Varian MAT CH 7): $m/e = 279$ (M^+ , 67%), 119 (76), 118 (53), 117 (60), 104 (75), 103 (63), 102 (44), 95 (38), 91 (72), 90 (36), 86 (49), 84 (80), 81 (32), 80 (100), 78 (61), 77 (38), 71 (34), 69 (32), 57 (65), 55 (38), 52 (49), 51 (35), 49 (45), 43 (44), 41 (35), 39 (38). – Die Zuordnung im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum erfolgt anhand der Bezifferung in Formel 2 und Abb. 1 und stimmt nicht mit dem systematischen Namen überein. ¹H-NMR (CDCl₃, Bruker WM 400): $\delta = 2.18, 2.24$ (1-H, 3-H; jeweils dt, $J_{1,3} = 10.5$ Hz, Kopplungen zu 2-H, 4-H 2.7 bzw. 3.2 Hz), 3.07 (2-H, 4-H; m), 4.86 (5-H, 8-H; m), 6.34 (6-H, 7-H; m), 7.30–7.52 (C₆H₅, m). – ¹³C-NMR (CDCl₃, Bruker WH 90): $\delta = 11.5$ (C-1; d, 209 Hz), 20.2 (C-3; d, 207 Hz), 48.7 (C-2, C-4; d, 160 Hz), 53.7 (C-5, C-8; d, 146 Hz), 125.5 (C-17, C-21; d, 163 Hz), 127.9 (C-19; d, 163 Hz), 129.0 (C-18, C-20; d, 161 Hz), 131.0 (C-6, C-7; d, 172 Hz), 131.9 (C-16; s), 153.1 (C-10, C-12; s).

C₁₆H₁₃N₃O₂ (279.3) Ber. C 68.81 H 4.69 N 15.04 Gef. C 68.74 H 4.76 N 14.85

Kristalle von 2 wurden aus *n*-Pentan in farblosen Blättchen gezüchtet. Sie kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit $Z = 8$ Molekülen in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen: $a = 11.466$ (1), $b = 15.123$ (2), $c = 15.511$ (2) Å; $D_c = 1.38$ Mg/m³. Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (AED-Siemens, Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\omega - 2\theta$ -Abtastung) wurden mit einem Kristall der Größe $0.51 \times 0.48 \times 0.27$ mm³ bis zu einem Bereich von $\sin \Theta/\lambda = 0.66$ Å⁻¹ 3268 unabhängige Reflexe vermessen, von denen 1808 als beobachtet ($F_o^4 > 5\sigma^2(F_o^2)$) angesehen wurden. Die Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde vorgenommen. Auf Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die Kristallstruktur haben wir mit Direkten Methoden (MULTAN¹³⁾) gelöst. Die Verfeinerung im Vollmatrix-Verfahren mit anisotropen Temperaturfaktoren für die C-, N- und O-Atome und isotropen Temperaturfaktoren für

die H-Atome ergab einen endgültigen *R*-Wert von 0.052 (ohne nicht beobachtete Reflexe) bzw. 0.062 (einschließlich nicht beobachteter Reflexe). In die Verfeinerung wurden 378 nicht beobachtete Reflexe ($|F_c| > kF_o$) miteinbezogen. Wegen Extinktion erhielten 11 Reflexe Nullgewicht. Die Atomkoordinaten stehen in Tab. 2. Sämtliche Rechnungen wurden im Rechenzentrum (IBM 370) der Universität Heidelberg durchgeführt¹⁶⁾.

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$ für die C,N,O-Atome; $\times 10^3$ für die H-Atome) und äquivalente Temperaturfaktoren von **2** ($\times 10^3$ für U_{eq} ; $\times 10^2$ für U_{iso} der H-Atome) mit den Standardabweichungen. $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}/U_{iso}
C1	7801(2)	1815(1)	4609(2)	61(2)
C2	8751(2)	1192(1)	4389(2)	58(1)
C3	8011(2)	1017(2)	5147(2)	68(2)
C4	8042(2)	1905(1)	5541(2)	54(1)
C5	9187(2)	2323(1)	5840(1)	42(1)
C6	10101(2)	1636(1)	6023(1)	51(1)
C7	10527(2)	1222(1)	5355(1)	51(1)
C8	10037(2)	1475(1)	4493(1)	47(1)
N9	10130(1)	2450(1)	4440(1)	43(1)
C10	9807(2)	2898(1)	3713(1)	52(1)
N11	9267(1)	3666(1)	3990(1)	44(1)
C12	9058(2)	3629(1)	4870(1)	39(1)
N13	9663(1)	2906(1)	5166(1)	38(1)
O14	8495(1)	4140(1)	5298(1)	56(1)
O15	10006(2)	2682(1)	2977(1)	85(1)
C16	8774(2)	4313(1)	3417(1)	41(1)
C17	7863(2)	4078(2)	2891(1)	56(2)
C18	7400(2)	4689(2)	2336(2)	70(2)
C19	7842(3)	5525(2)	2302(2)	69(2)
C20	8752(3)	5763(2)	2823(2)	64(2)
C21	9228(2)	5152(1)	3394(1)	51(1)
H1	710(2)	194(1)	432(1)	7(1)
H2	862(2)	83(1)	390(1)	7(1)
H3	749(2)	51(2)	525(2)	9(1)
H4	739(2)	207(1)	591(1)	6(1)
H5	901(1)	272(1)	634(1)	4(0)
H6	1032(2)	155(1)	661(1)	6(1)
H7	1110(2)	79(1)	538(1)	6(1)
H8	1053(2)	127(1)	402(1)	4(1)
H17	758(2)	352(1)	290(1)	6(1)
H18	678(2)	452(2)	196(2)	8(1)
H19	748(2)	595(2)	192(1)	7(1)
H20	907(2)	634(2)	282(2)	9(1)
H21	986(2)	529(1)	376(1)	6(1)

¹⁾ M. Christl und R. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4494 (1982).

²⁾ A. T. Balaban, *Rev. Roum. Chim.* **11**, 1097 (1966); **17**, 883 (1972).

³⁾ Dissertation R. Lang, Univ. Würzburg 1983.

⁴⁾ W. L. Jorgensen und L. Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals*, Academic Press, New York, San Francisco, London 1973.

⁵⁾ J. Sauer und R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92**, 773 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 779 (1980).

- 6) *K. W. Cox, M. D. Harmony, G. Nelson und K. B. Wiberg*, *J. Chem. Phys.* **50**, 1976 (1969).
- 7) *M. Christl und W. Buchner*, *Org. Magn. Reson.* **11**, 461 (1978).
- 8) ^{8a)} *H. Irngartinger und K. L. Lukas*, *Angew. Chem.* **91**, 750 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 694 (1979). – ^{8b)} *P. Dowd, P. Garner, R. Schappert, H. Irngartinger und A. Goldmann*, *J. Org. Chem.* **47**, 4240 (1982). – ^{8c)} *H. Irngartinger und A. Goldmann*, *Angew. Chem.* **94**, 786 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 775 (1982). – ^{8d)} *M. Eisenstein und F. L. Hirshfeld*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **39**, 61 (1983).
- 9) ^{9a)} *P. Bischof, R. Gleiter und E. Müller*, *Tetrahedron* **32**, 2769 (1976). – ^{9b)} *M. Eisenstein und F. L. Hirshfeld*, *Chem. Phys.* **54**, 159 (1981). – ^{9c)} *M. N. Paddon-Row, K. N. Houk, P. Dowd, P. Garner und R. Schappert*, *Tetrahedron Lett.* **22**, 4799 (1981).
- 10) *K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier, K.-W. Shen, S. J. La Placa, W. C. Hamilton und M. D. Newton*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7402 (1972).
- 11) *R. Bucourt und D. Hainaut*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 1366.
- 12) ^{12a)} *M. Kaftory*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **36**, 597 (1980). – ^{12b)} *F. H. Allen, W. T. Cruse und O. Kennard*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **36**, 2337 (1980); dort weitere Zitate.
- 13) *J. P. Declercq, G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson*, *Acta Crystallogr., Sect. A* **29**, 231 (1973).
- 14) *C. K. Johnson*, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn. 1965.
- 15) *E. Keller*, *Chem. Unserer Zeit* **14**, 56 (1980).
- 16) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50468, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[176/83]