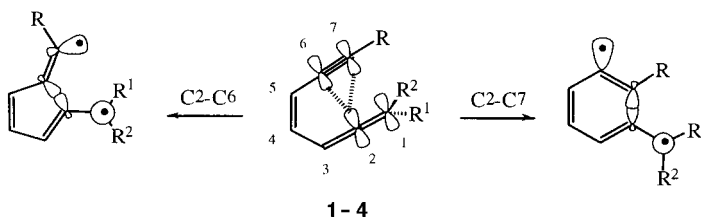


- [1] M. Komiyama, *J. Biochem.* **1995**, *118*, 665–670.  
 [2] B. Meunier, *DNA and RNA Cleavers and Chemotherapy of Cancer or Viral Diseases*, Kluwer Academic, Boston, **1996**.  
 [3] Cyclische, superspiralisierte („supercoiled“) Plasmid-DNA ist durch intrinsische Spannung aktiviert<sup>[1]</sup> und wird auch durch Übergangsmetall- und Lanthanoid(III)-Ionen hydrolysiert, besonders effizient durch Cobalt(III)-Komplexe: a) R. Hettig, H.-J. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5638–5647; b) N. E. Dixon, R. J. Geue, J. N. Lambert, S. Moghaddas, D. A. Pearce, A. M. Sargeson, *Chem. Commun.* **1996**, 1287–1288.  
 [4] a) M. Komiyama, T. Shiiba, T. Kodama, N. Takeda, J. Sumaoka, M. Yashiro, *Chem. Lett.* **1994**, 1025–1028; b) B. K. Tagasaki, J. Chin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1121–1122; c) N. Takeda, T. Imai, M. Irisawa, J. Sumaoka, M. Yashiro, H. Shigekawa, M. Komiyama, *Chem. Lett.* **1996**, 599–600.  
 [5] a) M. Komiyama, N. Takeda, Y. Takahashi, H. Uchida, T. Shiiba, T. Kodama, M. Yashiro, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 269–274. Das radiotoxische Th<sup>IV</sup> spaltet DNA bei pH 4 und 70 °C etwa viermal langsamer als Ce<sup>IV</sup>: T. Ihara, H. Shimura, K. Ohmori, H. Tsuji, J. Takeuchi, M. Tagaki, *Chem. Lett.* **1996**, 687–688.  
 [6] Eu<sup>III</sup> beschleunigt die Hydrolyse von DNA-Dinucleotiden bei 70 °C ca.  $3 \times 10^7$  fach: R. Hettich, H.-J. Schneider, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 2069–2072. Siehe auch: T. Shiiba, K. Yonezawa, N. Takeda, Y. Matsumoto, M. Yashiro, M. Komiyama, *J. Mol. Catal.* **1993**, *84*, L21–L25; M. Irisawa, M. Komiyama, *J. Biochem.* **1995**, *117*, 465–466. Über die Spaltung linearer DNA durch Co<sup>III</sup>-Komplexe wurde ebenfalls berichtet,<sup>[3b]</sup> es wurden aber keine kinetischen Daten angegeben.  
 [7] Vor kurzem beschrieben Moss et al. eine Phosphodiester-Hydrolyse durch ZrCl<sub>4</sub> (R. A. Moss, J. Zhang, K. G. Ragunathan, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1529–1532). Die Untersuchungen beschränken sich auf aktivierte Substrate wie **1**, sind weniger detailliert und wurden über einen Monat nach der vorliegenden Arbeit zur Publikation eingereicht. Die Reaktivität von ZrCl<sub>4</sub> bei der Hydrolyse eines RNA-Oligonucleotids in acetatgepufferter Lösung (J. Visscher, A. W. Schwartz, *Nucleic Acid Res.* **1992**, *20*, 5749–5752) ist geringer als die von Lanthanoid(III)-Verbindungen.  
 [8] J. Chin, M. Banaszczak, V. Jubian, X. Zou, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 186–190.  
 [9] R. C. Fay in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 364, 384–387, zit. Lit.; A. Singhal, L. M. Toth, J. S. Lin, K. Affholter, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11529–11534.  
 [10] Die kinetischen Messungen zur Spaltung von **1** durch ZrCl<sub>4</sub> wurden 20–30 s nach dem Mischen der Reagentien gestartet. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist im Zeitintervall 10–60 s in guter Näherung konstant.  
 [11] H.-J. Schneider, J. Rammo, R. Hettich, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1773–1776; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1716–1719.  
 [12] K. Bracken, R. A. Moss, K. G. Ragunathan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9323–9324.

## Regioselektivität der Diradikal-Cyclisierung von Eninallenen: Einfluß der Substituenten auf den Wechsel von der Myers-Saito- zur C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung\*\*

Bernd Engels,\* Christian Lennartz, Michael Hanrath, Michael Schmittel\* und Marc Strittmatter

Die Myers-Saito-C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>-Cyclisierung von Eninallenen<sup>[1]</sup> wurde in letzter Zeit intensiv untersucht, da die dabei aus **1** entstehenden diradikalischen  $\alpha,3$ -Didehydrotoluole (Schema 1) an DNA-Strangbruchreaktionen<sup>[2]</sup> und an für Synthes Zwecke interessanten Folgereaktionen<sup>[3]</sup> beteiligt sind.



Schema 1. Thermische Reaktionen von Eninallenen: C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung (links) und Myers-Saito-C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>-Cyclisierung (rechts). **1**: R = H, **2**: R = Ph, **3**: R = *t*Bu, **4**: R = NH<sub>2</sub>; R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H.

Die Einsatzmöglichkeiten der thermischen Eninallen-Reaktionen für die Synthese wurden erweitert, als Schmittel und Mitarbeiter einen vollständigen Wechsel von der Myers-Saito-C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>-Cyclisierung zu einer C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung entdeckten, die auf der linken Seite von Schema 1 dargestellt ist.<sup>[4]</sup> Diese neue C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung wird für verschiedene Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> erhalten, wenn das Wasserstoffatom der Acetylengruppe (R = H) durch eine Arylgruppe (R = Ph) oder sterisch anspruchsvolle Gruppen (R = *t*Bu, SiMe<sub>3</sub>) substituiert ist. Später fanden Gillmann et al.<sup>[5]</sup> sowie Rodriguez et al.<sup>[6]</sup> ähnliche Reaktionswechsel, was darauf hindeutet, daß die neue C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung ein allgemeines Reaktionsprinzip ist.

Wie auf der rechten Seite von Schema 1 angedeutet ist die Bildung des ( $\sigma, \pi$ )-Diradikals der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Myers-Saito-Reaktion. Experimentelle Untersuchungen<sup>[7, 8]</sup> deuten darauf hin, daß bei der neuen C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung die Bildung des Diradikals ebenfalls der

[\*] Priv.-Doz. Dr. B. Engels, Dipl.-Chem. C. Lennartz, Dipl.-Ing. M. Hanrath  
 Institut für Physikalische und  
 Theoretische Chemie der Universität  
 Wegelerstraße 12, D-53115 Bonn  
 Fax: (+49) 228-73-9066  
 E-mail: bernd@rs5.thch.uni-bonn.de  
 Prof. Dr. M. Schmittel, Dipl.-Chem. M. Strittmatter  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Am Hubland, D-97074 Würzburg  
 Fax: (+49) 931-888-4606  
 E-mail: mjls@chemie.uni-wuerzburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 344; Projekt Schm 647/7-1) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken dem Rechenzentrum der Universität Köln und dem HRLZ Jülich für ihre Unterstützung sowie für die Bereitstellung von Rechenzeit.

geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Bislang fehlte jedoch der eindeutige Nachweis des diradikalischen Intermediates. Obwohl der Wechsel von der C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>- zur C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung experimentell eindeutig nachgewiesen wurde, sind die Gründe, die zu diesem Wechsel führen, noch unklar.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die erste quantenchemische Untersuchung,<sup>[9]</sup> die sich mit dem Einfluß unterschiedlicher Substituenten (R = H (**1**), Ph (**2**), *t*Bu (**3**), NH<sub>2</sub> (**4**)) an der Alkylgruppe (mit R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H) auf die Regioselektivität diradikalischer Cyclisierungen von Eninalenen beschäftigt. Zusätzlich konnte das bisher nur postulierte diradikalische Intermediat der neuen C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung durch Hydrierung abgefangen werden, was den Beweis für seine diradikalische Natur liefert.

Die Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die geometrieoptimierten Strukturen der Edukte sowie der Übergangszustände sind in Abbildung 1 dargestellt. Zunächst werden wir die Ergebnisse für R = H (**1**) und R = Ph (**2**) vergleichen.<sup>[10]</sup> Während die Aktivierungsenergie der C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>-Cyclisierung durch den Ersatz

Tabelle 1. Zusammenfassung der theoretischen Ergebnisse. Die Energiedifferenzen (in kcal mol<sup>-1</sup>) sind relativ zum jeweiligen Edukt angegeben. Thermochemische Korrekturen wurden bei einer Temperatur von 298 K bestimmt.

		R =			
		H	Ph	<i>t</i> Bu	NH <sub>2</sub>
<b>C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>-Cyclisierung</b>					
ÜZ <sup>[a]</sup>	<i>R</i> <sub>C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup></sub> <sup>[c]</sup>	2.07	2.06	2.07	2.08
	$\Delta E^\ddagger$	22.4	28.0	29.0	20.9
	$\Delta H^\ddagger$	21.4	26.7	27.9	19.8
	$\Delta G^\ddagger$	24.0	29.8	31.1	22.7
Produkt <sup>[b]</sup>	<i>R</i> <sub>C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup></sub> <sup>[c]</sup>	1.43	1.41		1.50
	$\Delta E_r$	-21.3	-23.3		-34.7
<b>C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung</b>					
ÜZ <sup>[a]</sup>	<i>R</i> <sub>C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup></sub> <sup>[c]</sup>	1.90	1.96	1.90	2.13
	$\Delta E^\ddagger$	30.8	27.2	33.0	16.9
	$\Delta H^\ddagger$	29.0	25.1	31.4	15.4
	$\Delta G^\ddagger$	31.4	28.7	33.3	17.8
Produkt <sup>[b]</sup>	<i>R</i> <sub>C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup></sub> <sup>[c]</sup>	1.51	1.50		1.47
	$\Delta E_r$	12.0	1.3		-37.0

[a] DFT(B3LYP) in Kombination mit einem 6-31G\*-Basissatz. [b] MR-CI in Kombination mit einem DZP-Basissatz. [c] Abstand in Å.

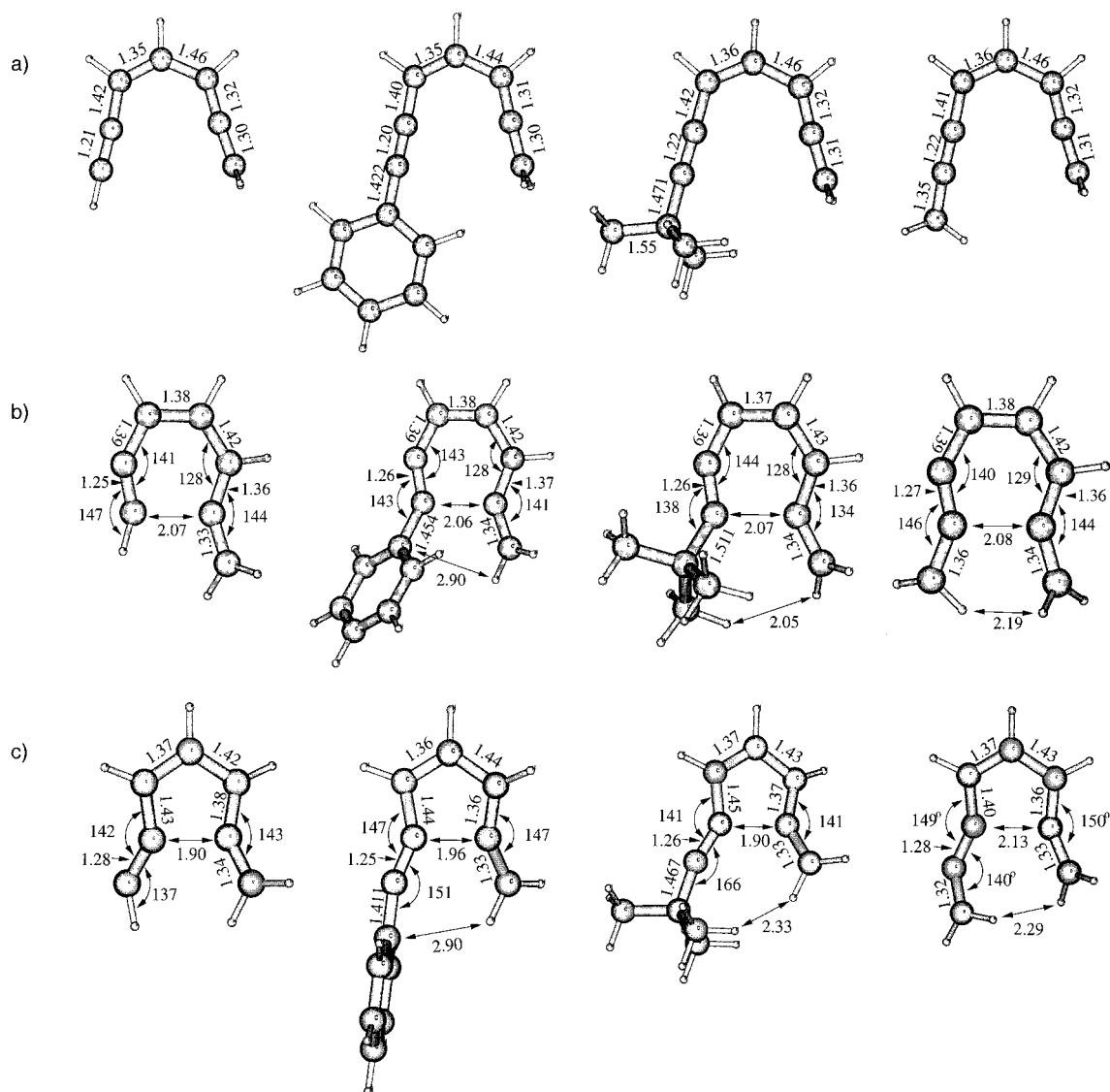
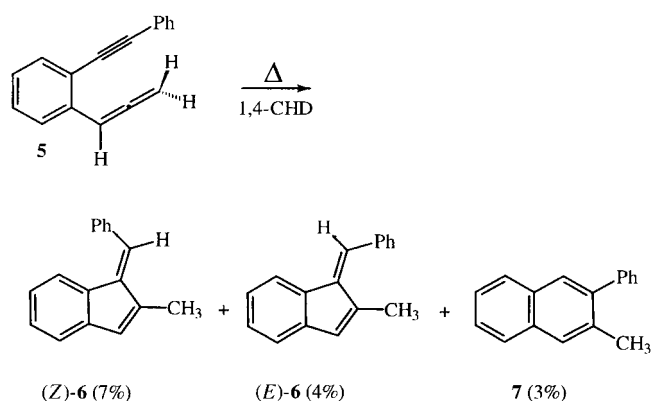


Abb. 1. Geometrieoptimierte Strukturen (DFT/6-31G\*) für die thermische Diradikal-Cyclisierung der Eninalene **1–4**. a) Edukte; b) Übergangszustände für die Myers-Saito-Reaktion; c) Übergangszustände für die neue C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] sind angegeben.

des terminalen Wasserstoffatoms (**1**) gegen einen Phenylrest (**2**) um ca. 6 kcal mol<sup>-1</sup> zunimmt, nimmt die Aktivierungsenergie der C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung um ca. 3 kcal mol<sup>-1</sup> ab. Rechnungen am System **2** ergeben, daß die Aktivierungsbarriere der C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung ( $\Delta G^\ddagger \approx 29$  kcal mol<sup>-1</sup>) etwas kleiner ist als die der C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>-Cyclisierung ( $\Delta G^\ddagger \approx 30$  kcal mol<sup>-1</sup>).

Eine solche, auf theoretischer Basis gefundene Bevorzugung der C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung konnte experimentell bei der Thermolyse des neuen Eninallens **5** nachgewiesen werden (Schema 2). Durch 18stündiges Erhitzen von **5** in 1,4-Cyclo-



Schema 2. Bevorzugte Bildung der Produkte der C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung bei der Thermolyse von **5**. 1,4-CHD = 1,4-Cyclohexadien.

hexadien wurde ein Produktgemisch der Benzofulvene (*Z*)-**6** (7%) und (*E*)-**6** (4%) erhalten, das auch das C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>-Cyclisierungsprodukt **7** (3%) enthielt. Offensichtlich werden die Produkte (*Z*)-**6** und (*E*)-**6** durch Wasserstoffabstraktion vom Fulven-Diradikal gebildet (Schema 1), was ebenfalls die diradikalische Natur des Intermediats der C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung unterstreicht.

Die Analyse der theoretischen Daten zeigt, daß die Unterschiede der Aktivierungsenergien von **1** und **2** aus elektronischen Wechselwirkungen zwischen der Alkingruppe und dem Phenylring resultieren. Im Eninallen **2** beträgt die Bindungslänge zwischen dem C<sup>7</sup>-Kohlenstoffatom und dem Phenylring 1.422 Å. Im Übergangszustand der C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>-Cyclisierung ist die Bindung auf 1.454 Å aufgeweitet, während sie im Übergangszustand der C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung auf 1.411 Å verkürzt ist. Dies zeigt, daß die mesomere Wechselwirkung zwischen der Alkingruppe und dem Phenylrest entlang des Reaktionsweges der C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung zunimmt, im Verlauf der Myers-Saito-Reaktion jedoch abnimmt. Offensichtlich ist nur im Falle der C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung eine Stabilisierung des sich an der Alkingruppe bildenden Radikalzentrums über mesomere Wechselwirkungen möglich, da dieses in  $\alpha$ -Position zum Phenylring steht. Bei der C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>-Cyclisierung hingegen ist keine Mesomeriestabilisierung des Radikalzentrums durch den Phenylrest möglich.

Sterische Wechselwirkungen sind von untergeordneter Bedeutung, weil in beiden Übergangszuständen die räumliche Orientierung des Phenylrestes (Abb. 1b, c) einen großen Abstand zwischen den beiden Molekülen ermöglicht. Da allerdings in Verbindungen mit substituierter Allengruppe ( $R^1 \neq H$ ,  $R^2 \neq H$ ) nur C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierungsprodukte erhalten

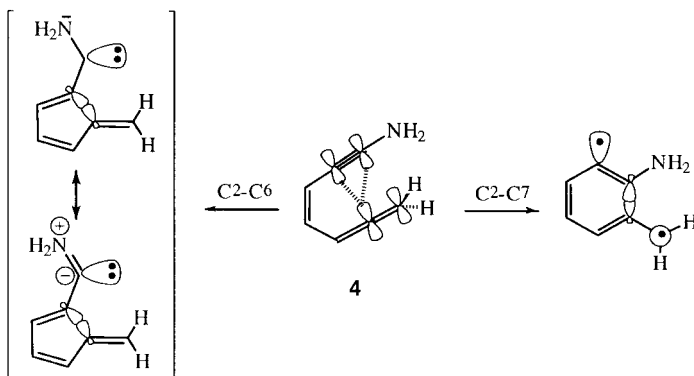
werden, könnten die durch diese Substituenten bewirkten sterischen Wechselwirkungen die C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung zusätzlich begünstigen.

Sterische Effekte werden relevant, wenn man die Resultate der Rechnungen für Cyclisierungen mit  $R = H$  mit denen mit  $R = tBu$  vergleicht. Die Substitution von  $H$  gegen  $tBu$  führt zu einem Anstieg der Aktivierungsenergie bei beiden Reaktionstypen. Obwohl die Zunahme bei der C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>-Cyclisierung (ca. 7 kcal mol<sup>-1</sup>) viel stärker ist als bei der C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung (ca. 2 kcal mol<sup>-1</sup>), hat erstere für  $R = tBu$  immer noch eine geringere Aktivierungsenergie. Zunächst scheint diese Aussage den experimentellen Ergebnissen zu widersprechen, da der Wechsel von der C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>- zur C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung in Gegenwart einer *tert*-Butylgruppe experimentell eindeutig nachgewiesen ist.<sup>[11]</sup> Dieses Verhalten kann anhand der Strukturen der Übergangszustände bei den Reaktionen von **3** mit unterschiedlichen sterischen Effekten erklärt werden. Vergleicht man die Übergangszustände der C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>-Cyclisierung für **1–3**, so weicht die Alleneinheit aufgrund zunehmender sterischer Wechselwirkungen immer stärker von einer linearen Anordnung ab ( $\angle(C^1C^2C^3) = 144^\circ$  (**1**),  $141^\circ$  (**2**),  $134^\circ$  (**3**)). Im gleichen Maße findet eine Deformation am Alkinylen statt ( $\angle(C^6C^7R) = 147^\circ$  (**1**),  $143^\circ$  (**2**),  $138^\circ$  (**3**)). Dies zeigt, daß sich die beiden endständigen Gruppen aufgrund der sterischen Wechselwirkungen für  $R = tBu$  gegenseitig abstoßen.

Im Unterschied dazu ergibt sich aus den geometrischen Parametern des Übergangszustands der C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung eindeutig, daß die sterischen Wechselwirkungen hier schwächer sind als bei der C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>-Cyclisierung. Basierend auf dem geringeren Abstand zwischen den sich abstoßenden Alkin- und Allensubstituenten im Falle der C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>-Cyclisierung im Vergleich zur C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung ist zu erwarten, daß die Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten am Allen-terminus den Wert der Aktivierungsenergie für die C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>-Cyclisierung über den für die C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung erhöhen wird. Unsere Ergebnisse stimmen mit neueren Resultaten von Gillman et al.<sup>[12]</sup> überein, der zeigte, daß ein Wechsel von der C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>- zur C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung nur dann stattfindet, wenn sowohl das Alkin- als auch das Allenende voluminöse Substituenten tragen. Elektronische Effekte, wie für  $R = Ph$  diskutiert, scheinen ebenfalls die Aktivierungsbarriere für die C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>-Cyclisierung anzuheben. So verlängert sich die Bindung zwischen der Alkin- und der *t*Bu-Gruppe um 0.04 Å beim Übergang vom Edukt zum Übergangszustand der C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>-Cyclisierung.

Für beide Reaktionswege von **1** und **2** wurden die Reaktionsenergien  $\Delta E_r$  berechnet.<sup>[13]</sup> Bemerkenswerterweise findet für beide Substituenten am Alkinende unter thermodynamischen Bedingungen bevorzugt die C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>-Cyclisierung statt, was darauf hinweist, daß der Wechsel von der C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>- zur C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung kinetisch kontrolliert ist.

Um den Einfluß von Substituenten mit größerem +M-Effekt auf die Aktivierungsenergie zu untersuchen, wurde als weiterer Substituent  $R = NH_2$  (**4**) betrachtet. Unsere Untersuchungen ergaben, daß durch die Einführung von  $R = NH_2$  die Aktivierungsenergie für die C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung erheblich abgesenkt wird (um ca. 17 kcal mol<sup>-1</sup>), während die Aktivierungsenergie für die C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>-Cyclisierung nur um etwa 1 kcal mol<sup>-1</sup> abnimmt. Zudem verlaufen beide Cyclisierungen



Schema 3. Die Intermediate der C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>- (links) und der C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>-Cyclisierung (rechts) von **4**.

nun stark exotherm (C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>:  $\Delta E_r = -37$  kcal mol<sup>-1</sup>; C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>:  $\Delta E_r = -35$  kcal mol<sup>-1</sup>). Die Gründe für solche drastischen Änderungen gehen aus Schema 3 und den Abbildungen 1b und c hervor: Durch den Einfluß der Aminogruppe handelt es sich bei dem Produkt der C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung nicht mehr um ein Diradikal, sondern um ein Carben, in dem die C<sup>6</sup>-C<sup>7</sup>-N-Ebene in einem Winkel von ca. 40° zur Fulvenebene steht. Die Planarität der NH<sub>2</sub>-Gruppe weist auf die starke mesomere Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar der NH<sub>2</sub>-Gruppe und dem am C<sup>7</sup>-Zentrum lokalisierten p-Orbital hin, das senkrecht zur Fulvenebene steht (a''-Symmetrie). Im Unterschied dazu ist das Intermediat der C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>-Cyclisierung weiterhin ein Diradikal. Die Absenkung der Reaktionsenergie der C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>-Cyclisierung resultiert aus den mesomeren Wechselwirkungen zwischen der Aminogruppe und dem Benzolring.

Zusammenfassend erklärt unsere Studie den Wechsel zwischen zwei diradikalischen Cyclisierungen anhand sterischer (R = *t*Bu) oder elektronischer Effekte (R = Ph). Darüber hinaus zeigen die Resultate für R = NH<sub>2</sub>, daß die Aktivierungsenergie für die C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung im Vergleich mit der für andere Substituenten erheblich herabgesetzt wurde, was mit einem Wechsel des Reaktionsmechanismus einhergeht.

Eingegangen am 29. September 1997,  
veränderte Fassung am 6. April 1998 [Z10984]

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen • Cycloaromatisierungen • Diradikale • Eninallene • Reaktionsmechanismen

- [1] A. G. Myers, E. Y. Kuo, N. S. Finney, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8057; R. Nagata, H. Yamanaka, E. Okazaki, I. Saito, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4995.
- [2] M. E. Maier, *Synlett* **1995**, 13.
- [3] J. W. Grissom, G. U. Gunawardena, D. Klingberg, D. Huang, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 6453; K. K. Wang, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 207.
- [4] M. Schmittel, M. Strittmatter, S. Kiau, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4975; M. Schmittel, S. Kiau, *Liebigs Ann.* **1997**, 733; M. Schmittel, M. Keller, S. Kiau, M. Strittmatter *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 807, zit. Lit.
- [5] T. Gillmann, T. Hülsen, W. Massa, S. Wocadlo, *Synlett* **1995**, 1257.
- [6] J. G. Garcia, B. Ramos, L. M. Pratt, A. Rodriguez *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7391.
- [7] M. Schmittel, M. Strittmatter, S. Kiau, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1952; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1843.
- [8] M. Schmittel, M. Maywald, M. Strittmatter, *Synlett* **1997**, 165.
- [9] Eine korrekte Beschreibung der diradikalischen Intermediate erfordert einen Multireference-configuration-interaction(MR-CI)-Ansatz. Da sich der diradikalische Charakter der Wellenfunktion erst nach der Überschreitung des Übergangszustandes entwickelt, d.h., für alle Übergangszustände wurde  $\langle S^2 \rangle = 0$  berechnet (B. Engels, M. Hanrath, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck), kann der Einfluß auf die Aktivierungsenergie beider Prozesse durch weniger aufwendige Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen bestimmt werden. Infolgedessen wurde in dieser Arbeit der Einfluß der Substituenten am Alkinterminus auf die Aktivierungsenergie beider Cyclisierungen mit DFT(B3LYP)-Methoden in Kombination mit einem 6-31G\*-AO-Basisatz untersucht. Ein individuell selektierendes MR-CI-Verfahren in Kombination mit einem Double-zeta-polarization(DZP)-Basisatz (T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2823) wurde für die Berechnung der Reaktionsenergien  $\Delta E_r$  verwendet. Der Referenzraum der individuell selektierenden MR-CI-Rechnungen bestand aus bis zu 15 Konfigurationen, was zu Konfigurationsräumen von mehr als  $500 \times 10^6$  Konfigurations-Zustandsfunktionen (CSF = configuration state function) führte. Die Größenordnung der zu lösenden Säkulargleichung lag bei  $4 \times 10^6$  CSFs. Der Beitrag der vernachlässigten CSFs wurde mit der Bueker-Peyerimhoff-Extrapolation abgeschätzt (R. J. Bueker, S. D. Peyerimhoff, *Theor. Chim. Acta* **1975**, *39*, 217; R. J. Bueker, S. D. Peyerimhoff, W. Butscher, *Mol. Phys.* **1978**, *35*, 771; R. J. Bueker, R. A. Phillips, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1985**, *123*, 291, zit. Lit.). Der Einfluß höherer Anregungen wurde durch die normalisierte Form der Davidson-Korrektur berücksichtigt (J. E. Del Bene, E. A. Stahlberg, I. Shavitt, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* **1990**, *24*, 455). In diesen Rechnungen, die im folgenden als MR-CI + Q abgekürzt sind, wurden alle Valenzelektronen korreliert. Die Rechnungen wurden mit dem DIESEL-MR-CI-Programmpaket durchgeführt (B. Engels, M. Hanrath, DIESEL-MR-CI(Direct Internal separated individually SElecting MR-CI)-Programmpaket, Universität Bonn, **1997**; M. Hanrath, B. Engels, *Chem. Phys.* **1997**, 225, 197). Die Übergangszustände wurden explizit optimiert und durch Frequenzrechnungen charakterisiert. Hierzu wurde der DFT(B3LYP)-Ansatz verwendet (A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785). Die Rechnungen wurden mit dem Gaussian-94- (M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez und J. A. Pople, Gaussian, Pittsburgh, PA, **1995**) und dem TurboMol-Programmpaket (R. Ahlrichs, M. Baer, M. Haeser, H. Horn, C. Koelmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165; O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346) durchgeführt.
- [10] Experimentelle Studien<sup>[7]</sup> ergeben eine Aktivierungsenergie von 24–25 kcal mol<sup>-1</sup> für die C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung mit R = Ph, R<sup>1</sup> = *n*Bu, R<sup>2</sup> = POPh<sub>2</sub> (Schema 1), während mit R = H, R<sup>1</sup> = *n*Bu, R<sup>2</sup> = POPh<sub>2</sub> für die C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>-Cyclisierung eine Aktivierungsenergie von ca. 22 kcal mol<sup>-1</sup> gemessen wird. Testrechnungen für R = H zeigten, daß die POPh<sub>2</sub>-Gruppe die Aktivierungsbarriere um ca. 3–4 kcal mol<sup>-1</sup> senkt.
- [11] M. Schmittel, S. Kiau, T. Siebert, M. Strittmatter, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7691.
- [12] S. Heckhoff, W. Dolle, D. Spickermann, T. Gillmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] Unsere Rechnungen für R = H und R = Ph identifizieren beide diradikalischen Intermediate als lokale Minima auf der Potentialfläche. Ein zwitterionischer Mechanismus konnte ausgeschlossen werden, da der erste angeregte Singulettzustand des diradikalischen Intermediats, das eine zwitterionische Struktur hat, oberhalb des Grundzustands liegt.