

Ein MO-Modell für die bimolekulare nucleophile Substitution an Cyclopropanen

Wolf-Dieter Stohrer

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main, Laboratorium Niederrad, D-6000 Frankfurt/Main, Theodor-Stern-Kai 7

Eingegangen am 20. Dezember 1973

Mit Hilfe der erweiterten Hückel-Methode wird ein Modell für die S_N2 -Reaktion an Cyclopropanen entwickelt, nach dem die Reaktion unter Retention ablaufen sollte.

A MO Model for the Bimolecular Nucleophilic Substitution on Cyclopropanes

Extended Hückel calculations are utilized to develop a model for the S_N2 -reaction on cyclopropanes; according to this model the reaction should occur with retention.

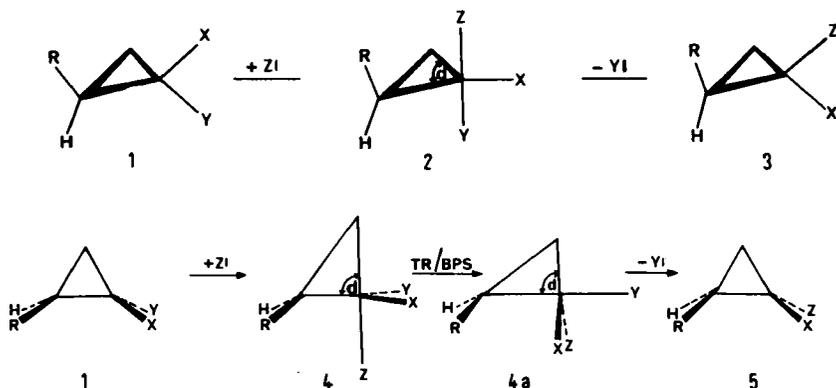
Die nucleophile Substitution an gesättigten C-Atomen ist eine der bekanntesten Reaktionen in der organischen Chemie. Die Zahl der Untersuchungen zum Einfluß struktureller und elektronischer Faktoren auf den Reaktionsmechanismus ist Legion. Trotzdem sind nur verhältnismäßig wenig nucleophile Substitutionen an Cyclopropanen (unter Erhaltung des Dreiringes) bekannt¹⁾, die mit guten Gründen meist als monomolekulare Reaktionen interpretiert werden. Wenig Beachtung hat die prinzipiell mögliche bimolekulare nucleophile Substitution am Dreiring und insbesondere der Einfluß der spezifischen Bindungsverhältnisse im kleinen Ring auf diesen Reaktionstyp gefunden. Dies ist umso erstaunlicher, als das Pendant dieser Reaktion, der Angriff eines Elektrophils auf Cyclopropan, im Lichte der besonderen Bindungsverhältnisse im Dreiring vielfaches theoretisches und experimentelles Interesse gefunden hat²⁾.

Zu Beginn der Fünfziger Jahre haben *Brown* und Mitarb.³⁾ in einer Reihe grundlegender Arbeiten über den Einfluß der Winkelspannung auf die chemische Reaktivität darauf aufmerksam gemacht, daß die bimolekulare nucleophile Substitution an kleinen Ringen, wie Cyclopropan **1**, stark benachteiligt sein sollte, da der Dreiring dem Aufspreizen des Winkels δ im Übergangszustand **2** auf den Idealwert 120° entgegenwirkt („I-strain“).

¹⁾ *W. Kirmse, W. J. Baron und U. Seipp*, *Angew. Chem.* **85**, 994 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 924 (1973); *F. R. Jensen und D. H. Buchanan*, *J. C. S. Chem. Commun.* **1973**, 153; *U. Schöllkopf, E. Ruban, P. Tonne und K. Riedel*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 5077; *D. Seebach, M. Braun und N. Du Preez*, ebenda **1973**, 3509, und dort zitierte Literatur.

²⁾ *W. A. Lathan, L. Radom, P. C. Hariharan, W. J. Hehre und J. A. Pople*, *Fortschr. Chem. Forsch.* **40**, 1 (1973); *C. H. DePuy*, ebenda **40**, 47 (1973); *M. Saunders, P. Vogel, E. L. Hagen und J. Rosenfeld*, *Accounts Chem. Res.* **6**, 53 (1973), und dort zitierte Literatur.

³⁾ *H. C. Brown und M. Gerstein*, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 2926 (1950); *H. C. Brown und M. Borkowski*, ebenda **74**, 1894 (1952).



Zwei Jahrzehnte später haben *Ugi* und Mitarb.⁴⁾ darauf hingewiesen, daß die generell beobachtete Inversion⁵⁾ bei der bimolekularen nucleophilen Substitution am gesättigten C-Atom nicht zwingend auch bei kleinen gespannten Ringen eintreten muß, sondern daß vielmehr — wieder am Beispiel des Cyclopropanes gezeigt — über den Reaktionskomplex 4 mit anschließender *Turnstile*-Rotation oder *Berry*-Pseudorotation zu 4a die Substitution unter Retention verlaufen kann, wobei die relativen Stabilitäten der verschiedenen möglichen Permutationsprodukte für Art und Stereochemie des Substitutionsproduktes von entscheidender Bedeutung sein sollten. Aufgrund der geringeren Aufweitung des Winkels d ist der *Ugische* Komplex 4 bzw. 4a dem *Brown*-schen Komplex 2 gegenüber energetisch begünstigt.

Im folgenden werden die Einflüsse der besonderen Bindungsverhältnisse im Cyclopropan auf den Mechanismus einer bimolekularen nucleophilen Substitution am Ring MO-theoretisch untersucht. Zuerst wird die Annäherung eines Nucleophils an Cyclopropan betrachtet, dann die Stabilität und Stereochemie des entstehenden Komplexes diskutiert, und schließlich wird durch „konzertierte“ Betrachtung der beiden erstgenannten Punkte ein einfaches Modell für den dynamischen Verlauf der Reaktion entwickelt, das im grundsätzlichen die *Ugischen* Vorstellungen bestätigt.

1. Die Annäherung eines Nucleophils an den Ring

Nach *Fukui*⁶⁾ wird bei der Substitution $6 \rightarrow 8$ die Annäherung des Nucleophils Z an das gesättigte C-Atom dadurch gesteuert, daß das hochliegende besetzte Orbital am Nucleophil eine möglichst große stabilisierende Überlappung mit dem unbesetzten Orbital σ^* der zu substituierenden Bindung C—Y anstrebt. Deshalb nähert sich — wie schon verschiedentlich ausführlich diskutiert worden ist^{6,7)} — das Nucleophil Z dem Y-substituierten Methan 6 in der rückwärtigen Verlängerung der Bindung C—Y

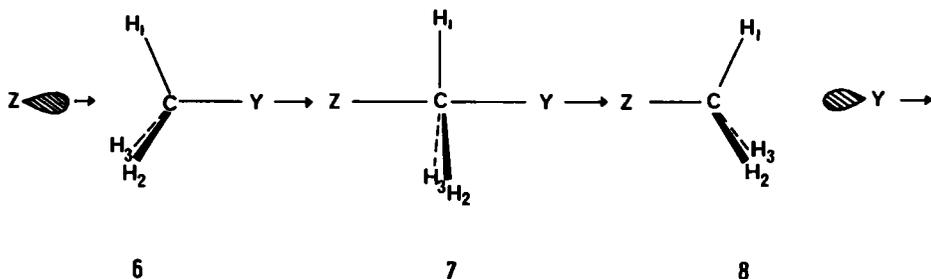
⁴⁾ P. Gillespie und I. Ugi, *Angew. Chem.* **83**, 493 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 503 (1971); D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi und P. Gillespie, *Angew. Chem.* **85**, 99 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 91 (1973), und weitere dort zitierte Arbeiten.

⁵⁾ L. Tenud, S. Farooq, J. Seibl und A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **53**, 2059 (1970).

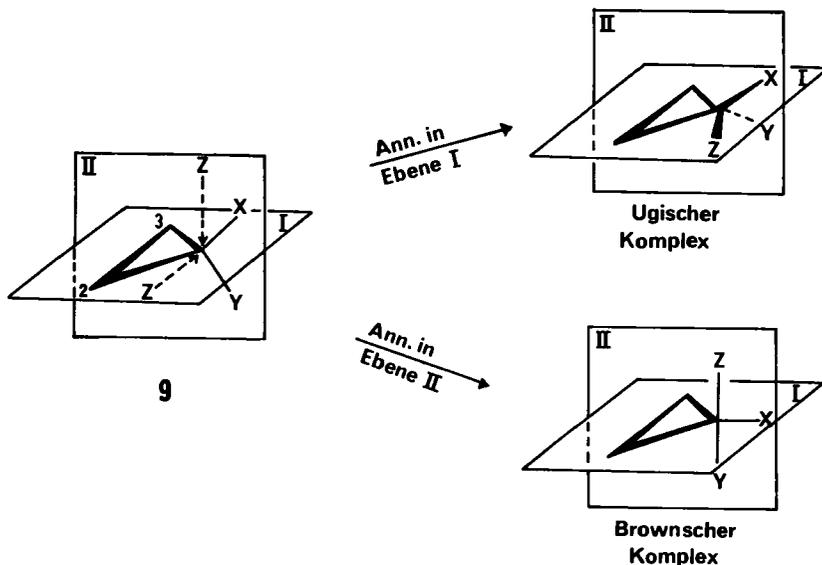
⁶⁾ K. Fukui, H. Hao und H. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42**, 348 (1969), und weitere dort zitierte Arbeiten.

⁷⁾ L. Salem, *Chem. Brit.* **5**, 449 (1969); R. F. Hudson, *Angew. Chem.* **85**, 63 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 36 (1973).

auf die Tetraederfläche $H_1H_2H_3$ hin an. Als Folge der hierbei auftretenden bindenden Überlappung zwischen dem besetzten Orbital des Nucleophils und dem unbesetzten σ^* -Orbital der Bindung $C-Y$ werden die beiden ursprünglich im Orbital des Nucleophils lokalisierten Elektronen auch auf das σ^* -Orbital delokalisiert, d. h. mit zunehmender Ausbildung der neuen Bindung $C-Z$ wird die alte Bindung durch Population ihres σ^* -Orbitals geschwächt, bis schließlich im Reaktionskomplex **7** beide Bindungen (praktisch) gleich stark ausgebildet sind. Der Zerfall des Komplexes **7** zum Substitutionsprodukt **8** findet entsprechend spiegelbildlich statt: mit zunehmender Abdissoziation von Y verfestigt sich die neue Bindung $C-Z$.



Die analoge Betrachtungsweise läßt erwarten, daß die Annäherung des Nucleophils Z an das Cyclopropan **9** in der Ringebene I auf die Tetraederfläche XYC_2 zu der Annäherung in der Ebene II auf die Tetraederfläche XC_2C_3 zu überlegen ist, da aufgrund der besonderen Bindungsverhältnisse im Cyclopropan das tiefstliegende unbesetzte Orbital das in der Molekülebene liegende *Walsh*-Orbital ist⁸⁾, selbst wenn X

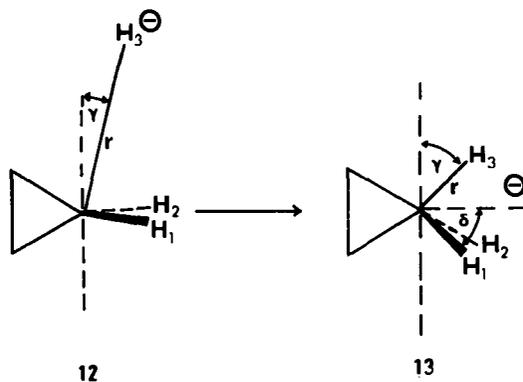
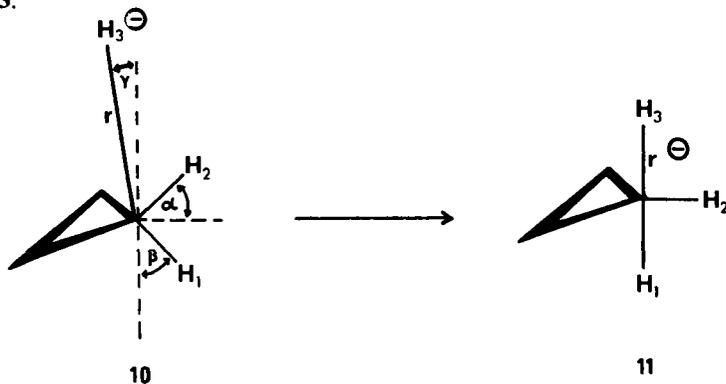


⁸⁾ Für Zusammenfassungen und Literaturangaben siehe neben l. c.²⁾: R. Hoffmann in Special Lectures at XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Bd. 2, S. 233, Butterworth, London 1971.

und Y sehr elektronegative Substituenten sind. Mit anderen Worten, die in der Ebene II liegenden σ^* -Orbitale der Bindungen C–X und C–Y können mit dem in der Ebene I liegenden unbesetzten *Walsh*-Orbital als Akzeptor für das einsame Elektronenpaar des Nucleophils nicht konkurrieren.

Dies bedeutet, daß schon im Anfangszustand der Reaktion die Bildung des *Ugi*-schen Komplexes relativ zum *Brownschen* Komplex begünstigt sein sollte.

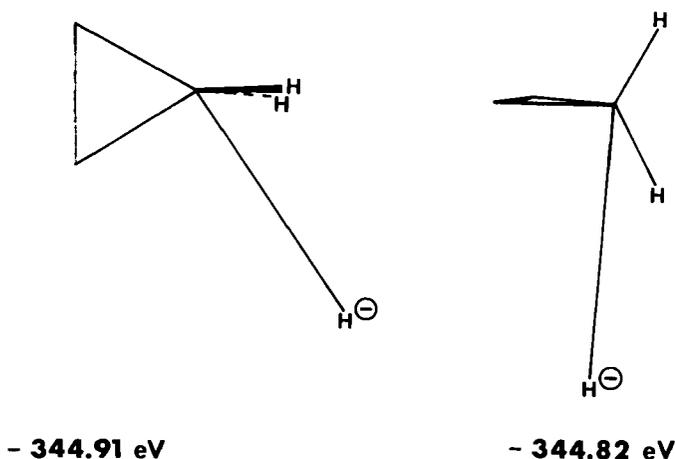
Dies bestätigen EH-Rechnungen⁹⁾ für die beiden Modellreaktionen **10** → **11** und **12** → **13**.



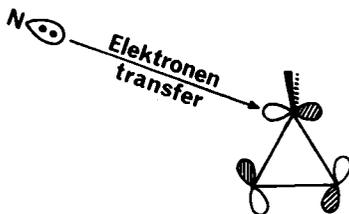
In Schritten von 0.2 \AA wird das Nucleophil H_3^- einmal in der Spiegelebene *senkrecht* zur Ringelebene an das C-Atom angenähert, wobei für jedes r der Winkel γ und die Winkel $\beta = \alpha/2$ optimiert werden, und einmal *in* der Ringelebene, wobei wieder die Winkel γ und δ optimiert werden. Bei der Optimierung von δ werden 2 Fälle unterschieden, a) der Winkel zwischen den beiden Bindungen C–H₁ und C–H₂ bleibt konstant, b) der Winkel zwischen den Bindungen C–H₁ und C–H₂ und der C₂-Achse (im ungestörten Ring) bleibt konstant.

⁹⁾ R. Hoffmann, J. Chem. Phys. **39**, 1397 (1963); **40**, 2745 (1964); für den H-Exponenten wurde ein Wert von 1.3 benützt.

Die Ergebnisse für verschiedene r -Werte sind in Abb. 1 dargestellt, zusammen mit den Strukturen für einige Punkte entlang der Reaktionskoordinate; für die beiden Annäherungen in der Ringebene nach a) und nach b) ergeben sich praktisch keine Energieunterschiede. Bereits bei $r = 2.9 \text{ \AA}$ ist die Annäherung in der Ringebene der Annäherung in der dazu senkrechten Ebene klar überlegen, wie die Energien der beiden partiell optimierten Strukturen¹⁰⁾ zeigen:



Bei kleineren Abständen ist die energetische Bevorzugung der Reaktion $12 \rightarrow 13$ noch deutlicher ausgeprägt, wobei aber die EH-berechneten Absolutwerte der Energie für die Annäherung des Nucleophils H^\ominus sehr hoch sind. Dies liegt wohl weniger daran, daß EH-berechnete Energien absolut gesehen unzuverlässig sind, sondern vielmehr daran, daß in der Rechnung die bei der Annäherung des Nucleophils mit Sicherheit stattfindende Änderung der Ringgeometrie nicht berücksichtigt wurde¹¹⁾. So ist die Annäherung des Nucleophils in der Ringebene von einem partiellen Elektronen-transfer aus dem besetzten Orbital des Nucleophils in das unbesetzte total antibindende *Walsh*-Orbital im Dreiring begleitet, was zu einer Schwächung und damit Aufweitung der Bindungen im Ring führt¹²⁾.



¹⁰⁾ Bei diesem Abstand bewirkt das Nucleophil in der Rechnung noch keine Änderung der Anordnung der beiden H-Atome am Cyclopropan.

¹¹⁾ Modellrechnungen für die Annäherung eines H^\ominus an CH_4 ergeben vergleichbare hohe Energien.

¹²⁾ R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1970, 2907; H. Günther, ebenda 1970, 5173.

Die EH-berechneten reduced Mulliken overlap populations im Komplex **13** bestätigen dies beim Vergleich mit den entsprechenden Werten im ungestörten Cyclopropan.

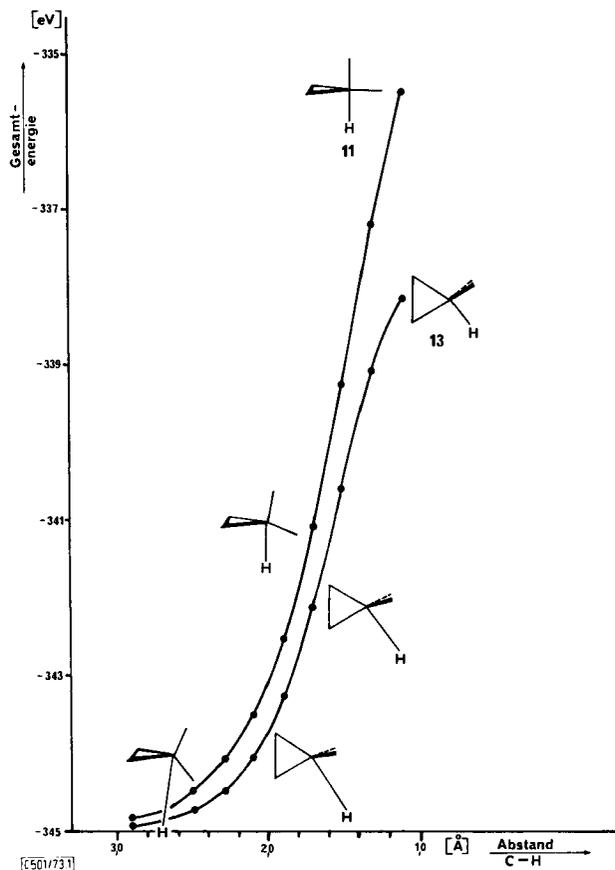
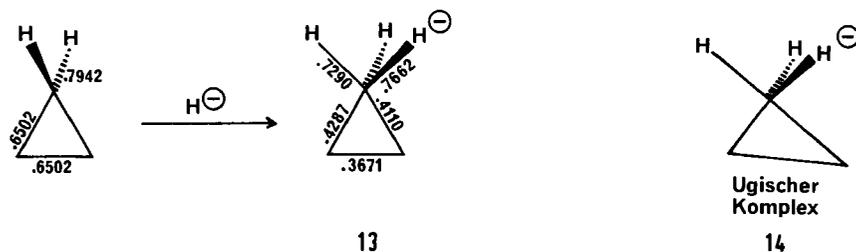


Abb. 1. EH-berechnete Energien und Geometrien für die Annäherung eines H^\ominus an ein Cyclopropan in der Spiegelebene senkrecht zur Ringebene (obere Kurve) und in der Ringebene (untere Kurve)



Der Modellkomplex **13** hat große Ähnlichkeit mit dem von *Ugi* postulierten Komplex **14**, in dem die apikalen Bindungen länger sind als die äquatorialen. Interessanterweise zeigen die overlap populations, daß die Relaxation des Modellkomplexes **13**

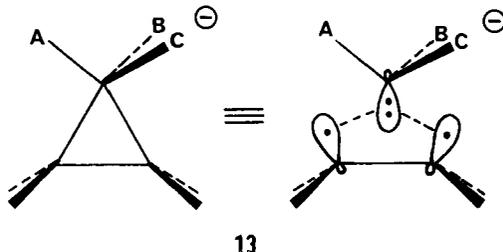
in Richtung auf die Struktur⁴⁾ des *Ugischen* Komplexes **14** hin stattfinden sollte: starke Schwächung der „Grundkante“, d. h. Aufweitung des Winkels am fünfbindigen C-Atom, sowie eine deutlich stärkere Schwächung der beiden apikalen Bindungen im Vergleich zu den drei äquatorialen.

Eine genaue Aussage über die Geometrie des entstandenen Komplexes können und wollen wir im Rahmen unseres einfachen Modells nicht machen. Dies ist auch nicht notwendig, da die qualitativen Argumente über Stabilität und Reaktivität in den beiden folgenden Abschnitten nicht davon abhängen, welche Geometrie genau der Komplex hat. Wir behalten deshalb aus Gründen der Einfachheit weiterhin die hochsymmetrische Form **13** bei.

Mit Sicherheit können wir aber unserem einfachen Modell und der EH-Rechnung entnehmen, daß die Bildung des mit dem *Ugischen* Komplex **14** „nahe verwandten“ Modellkomplexes **13** gegenüber der Bildung des *Brownschen* Komplexes **2** bzw. **11** entlang der gesamten Reaktionskoordinate begünstigt ist¹³⁾.

2. Stabilität und Reaktivität des Substitutionskomplexes

Cyclopropan kann als Komplex zwischen einem verzerrten Äthylen und einem Methylen verstanden werden. Analog können wir **13** als Komplex zwischen Äthylen und einem Methyl-Anion interpretieren. Diese Art der Betrachtung macht die Analyse



der Bindungsverhältnisse in **13** besonders einfach⁴⁾ und erlaubt eine durchsichtige Aussage über die Stabilitäten der verschiedenen möglichen Anordnungen der Substituenten A, B und C relativ zur Ringebene, eine Frage, die für das weitere „Schicksal“ des Komplexes via Permutation und damit für die Art des Substitutionsproduktes von entscheidender Bedeutung sein sollte⁴⁾.

Um die Diskussion möglichst leicht verständlich zu machen, wird in Abb. 2 zunächst das bekannte Wechselwirkungsdiagramm für die *Walsh*-Orbitale im Cyclopropan (Mitte) aus den Orbitalen eines verzerrten Äthylens (links) und eines Methylens (rechts) gezeigt. Das Diagramm bedarf keiner Erklärung, für die weitere Diskussion sei aber festgehalten, daß das besetzte einsame Orbital n des Methylens in ein hochliegendes unbesetztes Orbital im Ring transformiert wird, daß also die beiden Elektronen im Verlauf der Komplexbildung — jetzt im Sinne eines Korrelationsdiagrammes — in das tiefste zur Verfügung stehende unbesetzte Orbital überwechseln, nämlich in das Orbital p bzw. dessen transformiertes Folgeorbital im Dreiring, das antisymmetrische *Walsh*-Orbital.

¹³⁾ Da der die Geometrie des Ringes ändernde Ladungstransfer vom Nucleophil in den Ring bei der Bildung des Komplexes **13** stärker ist als bei **11**, sollte die zusätzliche Optimierung des Ringes die Annäherung des Nucleophils in der Ringebene noch günstiger machen.

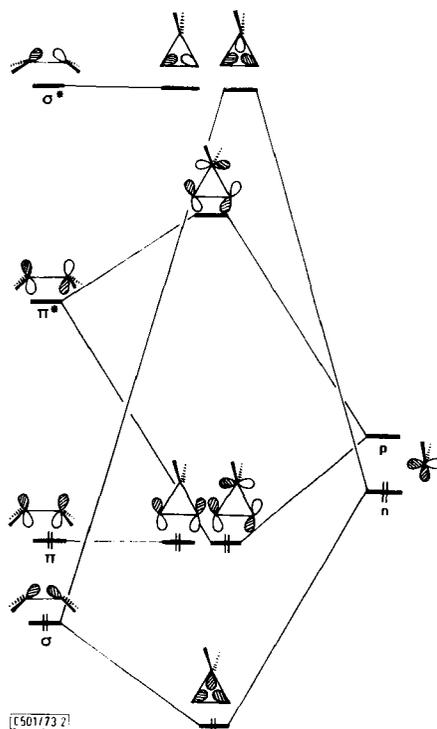
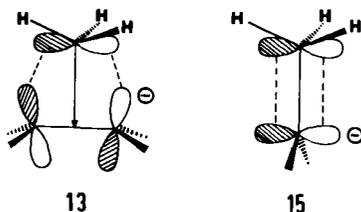


Abb. 2. Wechselwirkungsdiagramm für die Konstruktion der *Walsh*-Orbitale im Cyclopropan (Mitte) aus den Orbitalen eines verzerrten Äthylens (links) und eines Methylens (rechts)

Abb. 3 zeigt die analoge Konstruktion der Orbitale des Komplexes **13** aus den Orbitalen des Äthylens links und der CH_3 -Gruppe (rechts). Das Verhalten der total-symmetrischen Orbitale ist praktisch das gleiche wie in Abb. 2. Wieder wird das besetzte Orbital n in ein im Komplex hochliegendes unbesetztes Orbital transformiert, d. h. die beiden Elektronen wechseln in das tiefste unbesetzte Orbital, jetzt das Orbital π^* des Äthylens. Dies ist von weitreichender Bedeutung für die weitere Diskussion, denn das jetzt besetzte Orbital π^* hat bezüglich der verbleibenden Wechselwirkung mit den restlichen Orbitalen der Methylgruppe (im Diagramm gestrichelt) das gleiche Symmetrieverhalten wie das besetzte p -Orbital in einem methylysubstituierten Carbanion **15**, wie folgendes Bild verdeutlicht:



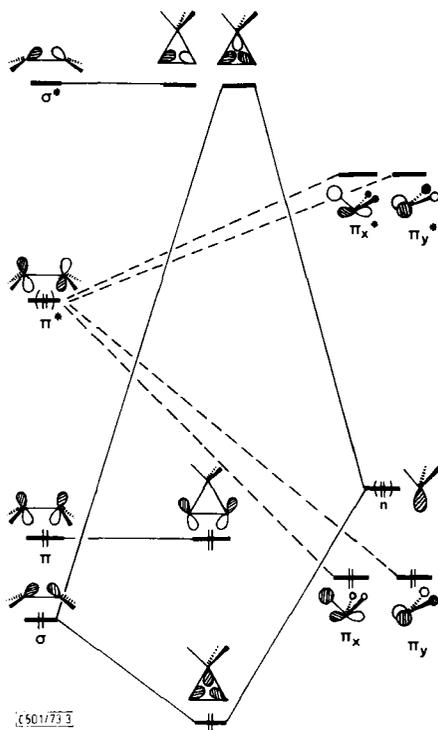


Abb. 3. Wechselwirkungsdiagramm für die Konstruktion der Orbitale im Komplex **13** aus den Orbitalen eines verzerrten Äthylens (links) und eines Methyl-Anions (rechts); die durchgezogenen Wechselwirkungen sind (praktisch) die gleichen wie in Abb. 2; die gestrichelt angedeuteten Wechselwirkungen werden in Abb. 4 diskutiert

Damit gelten aber die kürzlich von *Hoffmann, Radom, Pople, Schleyer, Hehre* und *Salem*¹⁴⁾ gezogenen Schlußfolgerungen über die Rotation der CH_3 -Gruppe im Anion **15** auch in unserem Komplex **13**. Die von diesen Autoren für das Anion **15** entwickelten Argumente werden deshalb im folgenden auf den Komplex **13** analog angewandt. Zu diesem Zwecke werden die verbleibenden Wechselwirkungen in Abb. 3 (gestrichelt) in Abb. 4 detaillierter betrachtet, wobei die Orbitale aus Abb. 3 um 90° gedreht werden.

Links sind die Wechselwirkungen für den Komplex **13** (Form A) und rechts für die daraus durch Drehung der CH_3 -Gruppe um formal¹⁵⁾ 90° erhaltene Form B skizziert. Es existieren jeweils zwei Wechselwirkungen im Komplex: die destabilisierende Wechselwirkung I zwischen dem bezüglich der Ringebene symmetrischen Orbital π^* und dem jeweils bezüglich zur Ringebene symmetrischen der beiden entarteten besetzten Methylorbitale sowie die stabilisierende Wechselwirkung II zwischen π^* und dem

14) *R. Hoffmann, L. Radom, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, W. Hehre* und *L. Salem*, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 6221 (1972).

15) Bereits bei einer Drehung um 30° wird die Form B erhalten; um aber das Verhalten der Orbitale zu verfolgen, drehen wir formal um 90° .

jeweils symmetrischen der beiden unbesetzten entarteten Methylorbitale π_x^* und π_y^* . Diese stabilisierende Wechselwirkung II ist mit einem Ladungstransfer aus π^* in das jeweilige unbesetzte, C—H-antibindende Orbital der CH_3 -Gruppe verbunden. Aufgrund der (echten) Entartung der Orbitale π_x und π_y bzw. π_x^* und π_y^* sind die beiden Wechselwirkungen I und II in den beiden Formen A und B jeweils gleich groß, d. h. die beiden Formen A und B sind energiegleich, und die Barriere für die Rotation der CH_3 -Gruppe im Komplex ist sehr klein¹⁶⁾.

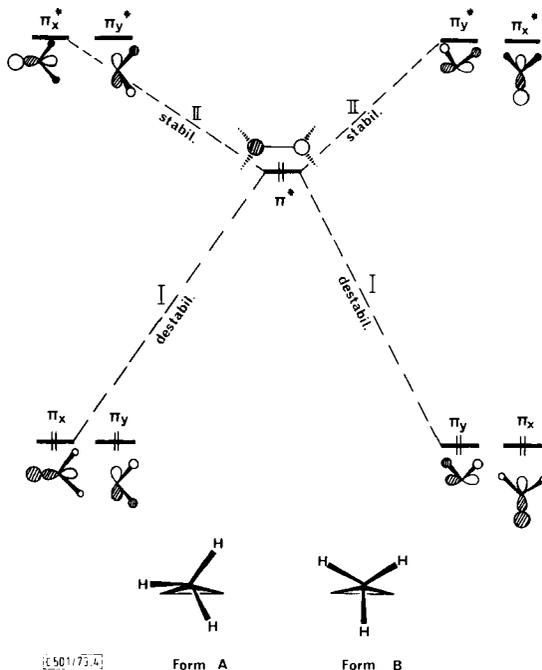


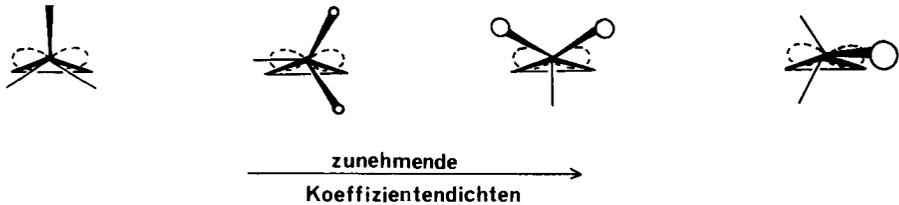
Abb. 4. Die in Abb. 3 gestrichelten Wechselwirkungen zwischen dem (besetzten) Orbital π^* des verzerrten Äthylens (Mitte) und den jeweils entarteten besetzten und unbesetzten Orbitalen der CH_3 -Gruppe in der Form A des Komplexes 13 (links) und der daraus durch Rotation der CH_3 -Gruppe entstehenden Form B (rechts); nur die jeweils zur Ringebene symmetrischen Methylorbitale zeigen mit dem ebenfalls symmetrischen (relativ zur Ringebene!) Orbital π^* Wechselwirkung

Dies ändert sich, wenn ein H-Atom durch einen elektronegativeren Substituenten N oder einen elektropositiveren Substituenten P ersetzt wird. Der Ersatz eines H-Atoms durch einen elektronegativeren Substituenten senkt die Energie der Methylorbitale, d. h. erhöht die stabilisierende charge-transfer-Wechselwirkung II und erniedrigt die destabilisierende Wechselwirkung I¹⁷⁾, und zwar jeweils umso stärker, je größer der „Einfluß“ des Substituenten auf das mit π^* wechselwirkende Molekül-

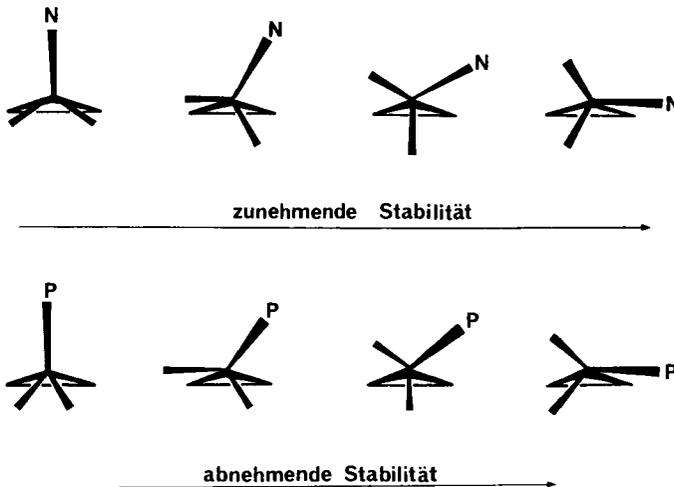
¹⁶⁾ Für eine ausführliche Diskussion siehe l. c. 14).

¹⁷⁾ Dies ist nicht nur das Ergebnis der verschiedenen Energiedifferenzen zwischen den wechselwirkenden Orbitalen, sondern auch der (gleichsinnig) wirkenden verschiedenen overlaps aufgrund verschiedener Koeffizientendichten am zentralen C-Atom der CH_3 -Gruppe; siehe dazu l. c. 14).

orbital ist, d.h. je stärker die Koeffizientendichte im bezüglich zur Ringebene symmetrischen MO an der jeweiligen Position des elektronegativen Substituenten ausgeprägt ist. Umgekehrt hebt ein elektropositiverer Substituent P die Methylorbitale an, d.h. reduziert die stabilisierende Wechselwirkung II und erhöht die destabilisierende Wechselwirkung I¹⁷⁾, und zwar wieder umso stärker, je größer die Koeffizientendichten an der Stelle des Substituenten ausgebildet ist. Diese Koeffizientendichten an den verschiedenen Substituentenlagen nehmen in den bezüglich zur Ringebene symmetrischen, d.h. π^* -wechselwirkenden Methylorbitalen in der folgenden Reihe zu, wie die Größe der Kreise qualitativ verdeutlichen soll¹⁸⁾ (vgl. Abb. 4):



In der gleichen Reihenfolge wird ein elektronegativer Substituent N einen zunehmend stabilisierenden (Erhöhung von II, Erniedrigung von I), ein elektropositiverer Substituent P einen zunehmend destabilisierenden Einfluß (Erniedrigung von II, Erhöhung von I) haben:



Dies bestätigt die EH-Rechnung für zwei einfache Modellkomplexe, wie Abb. 5 zeigt.

Abb. 4 erlaubt eine weitere, für die Diskussion im nächsten Abschnitt wichtige Aussage über den Zusammenhang zwischen der Stärke der C–H-Bindungen in der CH_3 -Gruppe und der Rotation dieser Gruppe im Komplex. Die stabilisierende Wech-

¹⁸⁾ Der in der zur Ringebene senkrechten Ebene liegende Koeffizient hat natürlich keinen Koeffizienten im Methylorbital, das bezüglich dieser Ebene antisymmetrisch ist.

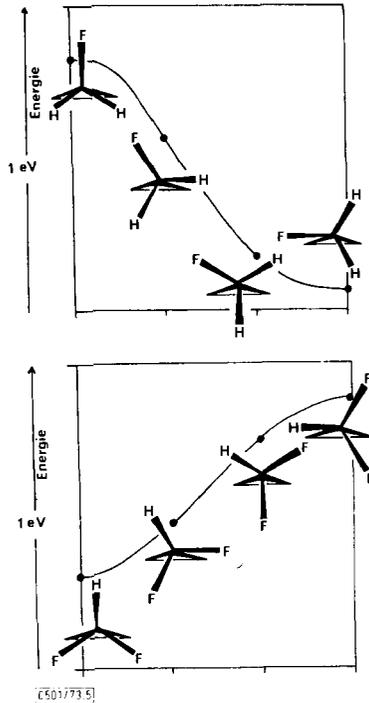
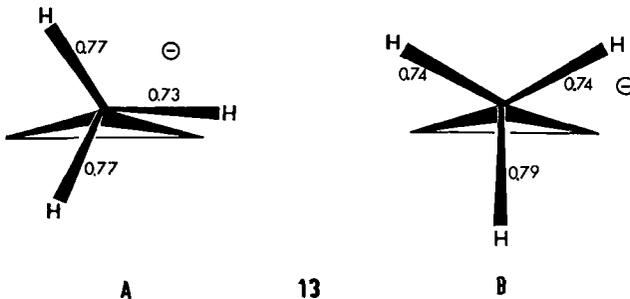


Abb. 5. EH-berechnete Energien für zwei substituierte Modellkomplexe **13**; oben: das F-Atom repräsentiert den elektronegativen Substituenten und rotiert in die Ringebene; unten: das H-Atom repräsentiert den elektropositiven Substituenten und rotiert in eine zum Ring senkrechte Ebene; die Komplexe sind — was hier nicht eingezeichnet ist — jeweils negativ geladen

selwirkung II ist — wie bereits erwähnt — von einem Elektronentransfer in ein C—H-antibindendes Orbital begleitet. Dieser schwächt die C—H-Bindungen, und zwar umso stärker, je größer der antibindende Charakter innerhalb des bezüglich zur Ringebene symmetrischen Akzeptororbitals im Bereich der interessierenden C—H-Bindung ist. Dieser antibindende Charakter ist umso stärker, je größer der Koeffizient des AO's am interessierenden H-Atom ist, und je stärker dieses AO mit dem in der Ebene des Ringes liegenden p-Orbital des zentralen C-Atoms der CH₃-Gruppe (antibindend) überlappt. Die oben stehende Reihe für zunehmende Koeffizientendichte zeigt, daß



in der gleichen Richtung auch dieses overlap zunimmt, also insgesamt die Bindestärke abnehmen sollte. Dies bestätigen EH-Ergebnisse für den Komplex **13** in der Form A und seiner rotierten Formel B, wie die reduced *Mulliken* overlap populations für die einzelnen Bindungen zeigen.

Am stärksten ist die senkrecht zur Ringebene stehende, am schwächsten die in der Ringebene liegende Bindung. Mit anderen Worten, bei der Rotation einer bestimmten Bindung auf die Ringebene zu wird diese Bindung schwächer, bei der Rotation von der Ebene weg stärker.

Dieses Ergebnis, das natürlich nicht nur für eine C–H-Bindung, sondern allgemein für jede Bindung in der „Krone“ des Komplexes gilt, läßt sich noch einfacher mit dem Modell lokalisierter Bindungen in der Krone verstehen.



In A findet optimaler Ladungstransfer aus π^* in das dazu parallele antibindende σ^* -Orbital statt. Mit zunehmendem Herausdrehen der Bindung aus der Ebene wird die Überlappung zwischen π^* und σ^* und damit der bindungsschwächende Ladungstransfer kleiner, um schließlich in B ganz zu verschwinden. Dementsprechend hat die senkrecht zur Ringebene stehende Bindung in B die gleiche Stärke wie in einem ungestörten Cyclopropan.

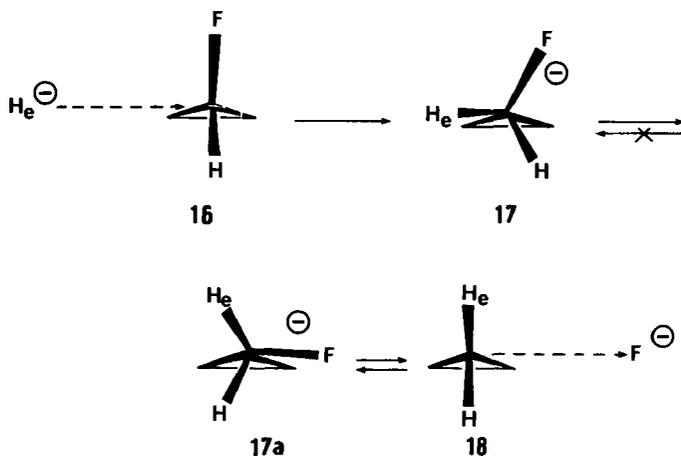
Diese starken Änderungen der Bindungsstärken müssen natürlich Auswirkungen haben auf die jeweiligen Bindungslängen, ein Problem, das im nächsten Abschnitt von entscheidender Bedeutung ist.

3. Die Dynamik der Substitution am Ring

Die Ergebnisse aus Abschnitt 1 und 2 machen auf den ersten Blick folgenden Mechanismus für die bimolekulare nucleophile Substitution am Dreiring wahrscheinlich: das Nucleophil nähert sich in der Ringebene dem Dreiring unter Bildung des Komplexes (vgl. Abschnitt 1), der je nach der Elektronegativität der Substituenten in der Krone zu einer stabileren Form rotiert oder aber bezüglich dieser Rotation stabil ist (vgl. Abschnitt 2). Letzteres würde bedeuten, daß der Komplex zu den Edukten rückdissoziiert, während die Abdissoziation des im rotierten Komplex in der Ringebene liegenden Substituenten zu einem Substitutionsprodukt führen würde.

Diese Substitution sollte beispielsweise möglich sein, wenn das Nucleophil H^\ominus mit dem F-substituierten Cyclopropan **16** den Komplex **17** bildete: **17** würde zwanglos (vgl. Abb. 5) zu **17a** rotieren und dann zum Substitutionsprodukt (mit Retention!) **18** dissoziieren.

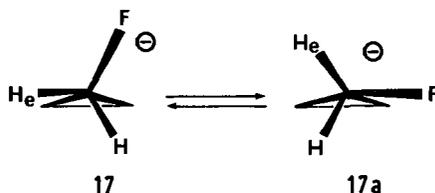
Die zu dieser Substitution **16** → **18** spiegelbildliche Reaktion **18** → **16** sollte prinzipiell nicht möglich sein: der nach Annäherung von F^\ominus an **18** gebildete Komplex **17a** sollte keine Rotation zu **17** zeigen (vgl. Abb. 5) und damit einzig zu **18** rückdissoziieren.



Dieses Ergebnis widerspricht dem Prinzip der Reversibilität und führt dieses einfache Bild ad absurdum.

Die detaillierte Betrachtung der bei der Rotation **17** → **17a** auftretenden Bindungsänderungen in der Krone führt zu einem widerspruchsfreien Modell für die Substitution.

Die folgende Argumentation wird besonders transparent, wenn man die Konfiguration **17a** zur Rückrotation zu **17** „zwingt“. Bei dieser Rückrotation wird die



Bindung C– H_e auf die Ringebene hin bewegt und damit nach Abschnitt 2 geschwächt. Bindungsschwächung bewirkt eine Bindungsdehnung, die in unserem Modell die gleiche Wirkung auf die Bindung in der Krone zeigt wie die Einführung eines elektronegativeren Substituenten! Das C– H_e -antibindende Orbital π_x^* wird bei der Dehnung der Bindung C– H_e abgesenkt (Abb. 6; links vor der Dehnung, rechts nach der Dehnung). Damit wird – wie bei der Einführung eines elektronegativeren Substituenten – die stabilisierende Wechselwirkung II erhöht. Anders als beim elektronegativen Substituenten wird aber das C– H_e -bindende Orbital π_x energetisch angehoben. Damit könnte man meinen, daß die erhöhte stabilisierende Wechselwirkung II von der dadurch erhöhten destabilisierenden Wechselwirkung I kompensiert wird. Dies ist aber nicht so, wenn man – bisher stets vernachlässigt – auch die Koeffizientendichte des zentralen C-Atoms in der Krone berücksichtigt.

Die Bindungsdehnung C–H_e führt im Endeffekt zur Abdissoziation des H[⊖], das bedeutet, im Verlauf der Dehnung werden die beiden Elektronen der C–H_e-Bindung mehr und mehr auf das H_e hinpolarisiert. In die Sprache der MO-Theorie übersetzt bedeutet dies, daß die Koeffizientendichte im besetzten Orbital π_x an H_e auf Kosten von der an C zunimmt, wie in Abb. 6 schematisch dargestellt ist. Der kleiner werdende Koeffizient an C ermöglicht nur noch eine kleinere destabilisierende Überlappung mit dem Orbital π* und (über-)kompensiert damit die Zunahme von I aufgrund der abnehmenden Energiedifferenz zwischen π_x und π*¹⁹).

Die analogen Betrachtungen für das unbesetzte Akzeptororbital π_x* zeigen, daß mit zunehmender Dehnung der Bindung C–H_e die Koeffizientendichte an C auf Kosten von der an H_e größer wird.

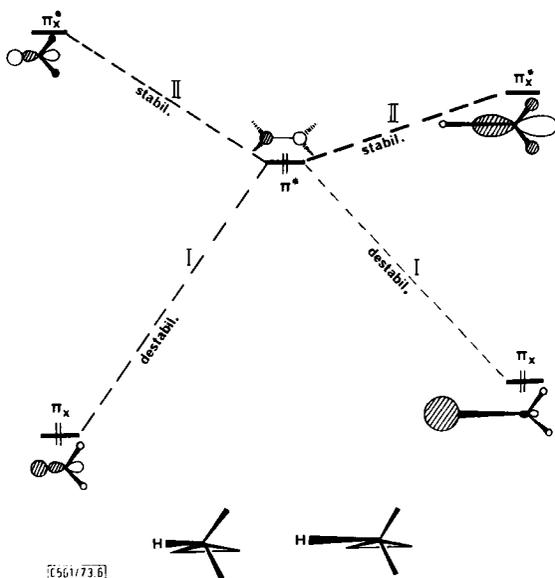


Abb. 6. Stabilisierende und destabilisierende Wechselwirkung zwischen den Orbitalen der Methylgruppe und dem (besetzten) Orbital π* des Äthylens im Komplex 13 nach Abb. 4 bei „normalem“ C–H-Abstand (links) und bei gedehnter C–H-Bindung (rechts); die Stärke der Strichelung soll qualitativ das Ausmaß der Wechselwirkungen verdeutlichen

Diese Zunahme der Koeffizientendichte erhöht zusätzlich zum Energieterm die stabilisierende Wechselwirkung II¹⁹). Insgesamt wird damit der „elektronegative Charakter“ der Bindung im Sinne unseres Modells erhöht. Dies bedeutet aber nach Abschnitt 2, daß die gedehnte, elektroneivere Bindung eine erhöhte Tendenz zeigt, in die Ringebene einzuschwingen. Entsprechend hat umgekehrt die Kürzung einer Bindung in der Krone einen elektropositivierenden Effekt²⁰).

¹⁹) Für die dafür verantwortlichen Regeln der Störungstheorie siehe: *M. J. S. Dewar*, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill Book Co., New York 1969; *E. Heilbronner* und *H. Bock*, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.

²⁰) Diese Tatsachen zwingen uns, in unserem Modell nicht nur die Elektronegativität eines Substituenten, sondern der ganzen Bindung zu betrachten.

Auf die Reaktion **17a** → **17** angewandt heißt dies, daß der durch die Rotation **17a** → **17** bewirkte erhöhte „elektronegative Charakter“ der Bindung C–H_e seinerseits die C–H_e-bindungsschwächende Rotation **17a** → **17** fördert! Anders ausgedrückt, Rotation der Krone und Bindungsdehnung induzieren und verstärken sich gegenseitig, ein Ergebnis, das sofort nahelegt, daß Rotation **17a** → **17** und Dissoziation **17** → **16** nicht nacheinander, sondern mehr oder weniger konzertiert stattfinden.

Für den umgekehrten spiegelbildlichen Vorgang gilt analog dasselbe: Annäherung des Nucleophils H_e[⊖] an **16** und Rotation zum Komplex **17a** finden konzertiert unter Umgehung des energiereicheren Komplexes **17** statt.

EH-Rechnungen für einfachste Reaktionsmodelle bestätigen dies. An ein Fluor-substituiertes verzerrtes Cyclopropan, dessen Kernanordnungen die gleichen sind wie im Komplex **17**, wird entlang der durch die Bindung C–H_e im Komplex vorgegebenen Geraden das Nucleophil H_e[⊖] angenähert.

Die obere Kurve in Abb. 7 zeigt die berechnete Energie, wenn man dem System nur einen Freiheitsgrad, nämlich den Abstand C–H_e zubilligt. Die darunter liegende „energieärmere“ Kurve erhält man, wenn dem System zusätzlich erlaubt wird, in die stabilste Konfiguration zu rotieren. Die für die einzelnen Punkte der unteren Kurve berechneten eingezeichneten Geometrien zeigen eindeutig die konzertierte Bildung von **17a** unter Umgehung von **17**.

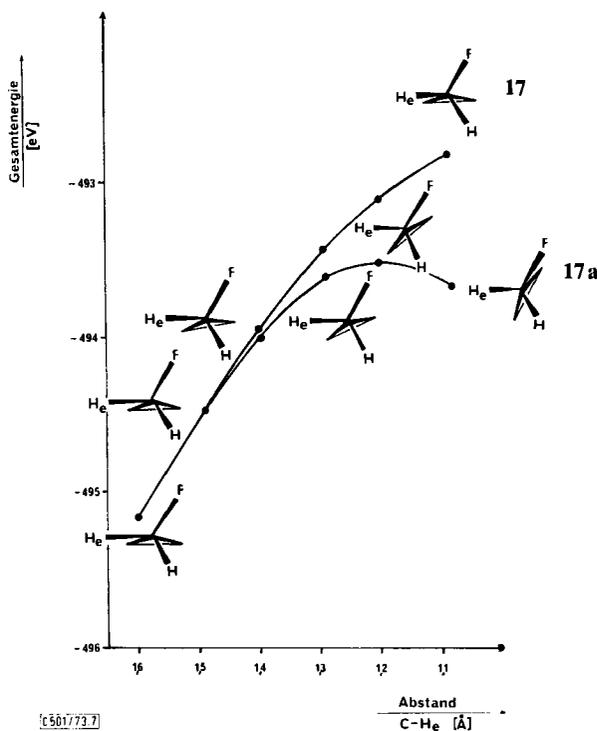
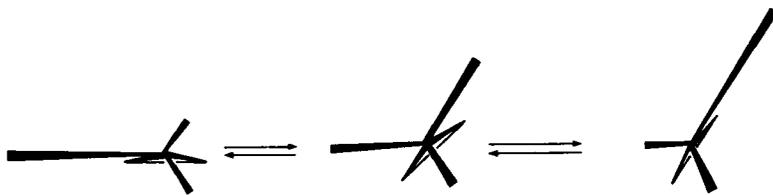


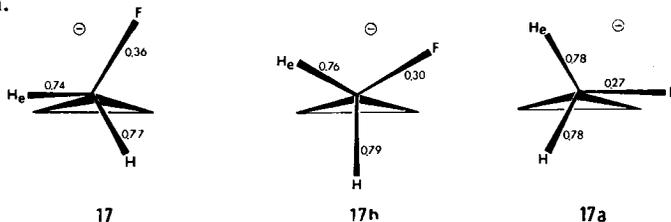
Abb. 7. EH-Rechnung für die Annäherung eines H_e[⊖] an ein (verzerrtes) F-substituiertes Cyclopropan; die untere Kurve zeigt das energetische und strukturelle Verhalten bei der konzertierten Bildung des Komplexes **17a**, die obere Kurve zeigt die Bildung des Komplexes **17**.

Der für die C–H_e-Bindung diskutierte Zusammenhang zwischen Rotation und Bindungslänge gilt natürlich auch für die beiden anderen Bindungen in der Krone: bei der durch die Annäherung von H[⊖] an den Ring induzierten Rotation des Ringes in eine durch die C–F-Bindung führende Ebene (vgl. Abb. 7) hinein wird die Bindung C–F zunehmend geschwächt. Entsprechend den Argumenten für die konzertierte Rückrotation und Dissoziation von **17a** sollte damit die Abdissoziation des F[⊖] der konzertierten Reaktion **16** → **17a** überlagert sein.

Insgesamt erweist sich damit die bimolekulare nucleophile Substitution am Dreiring als konzertierte Überlagerung aller drei „Einzelbewegungen“: Angriff des substituierenden Nucleophils, Rotation des Ringes unter ²¹⁾ der Krone um 60° und Abdisso-



ziation des zu substituierenden Substituenten. Im Verlauf der Reaktion wird kontinuierlich die neue Bindung gestärkt und die aufbrechende Bindung geschwächt, wie die reduced Mulliken overlap populations für die drei Komplexe **17**, **17b** und **17a** bestätigen.



Die EH-Methode versagt bei der Simulierung dieses Modells: unabhängig von der relativen Orientierung der C–F-Bindung zur Ringebene begünstigt die Rechnung die Spaltung dieser Bindung; dies ist offensichtlich eine Folge der bekannten Unzuverlässigkeit der EH-Methode bei der Optimierung von Bindungslängen. Es wurde deshalb die dafür geeignetere CNDO-Methode ²²⁾ benutzt: in Schritten von 0.2 Å bzw. 20° wurden in **19** die drei Freiheitsgrade l_{C-H_e} , l_{C-F} und α variiert. Abb. 8 zeigt das erhaltene grobe Raster ²³⁾ für den energetischen und strukturellen Verlauf der Substitution **16** → **18** im kritischen Bereich des Übergangszustandes ²⁴⁾. Eindeutig erkennt man den konzertierte Verlauf der Reaktion.

²¹⁾ In Wirklichkeit wird nicht die Krone relativ zum feststehenden Ring, sondern der Ring unter der feststehenden Krone hindurchrotieren.

²²⁾ J. A. Pople, D. P. Santry und G. A. Segal, J. Chem. Phys. **43**, 129 (1965); J. A. Pople und G. A. Segal, ebenda **43**, 136 (1965); **44**, 3289 (1966).

²³⁾ Die dargestellte Kurve ist nicht das Ergebnis einer Optimierung der Bindungslängen, sondern ist das Ergebnis jeweils stabilster Punkte aus einer Reihe von Rechnungen, bei denen schrittweise die Bindungslängen variiert wurden.

²⁴⁾ Ob im Bereich des Übergangszustandes ein – wie von Ugi⁴⁾ für die bimolekulare nucleophile Substitution aufgrund von CNDO-Rechnungen vorgeschlagen – lokales Minimum durchlaufen wird, können unsere „grobmaschigen“ Rechnungen nicht entscheiden.

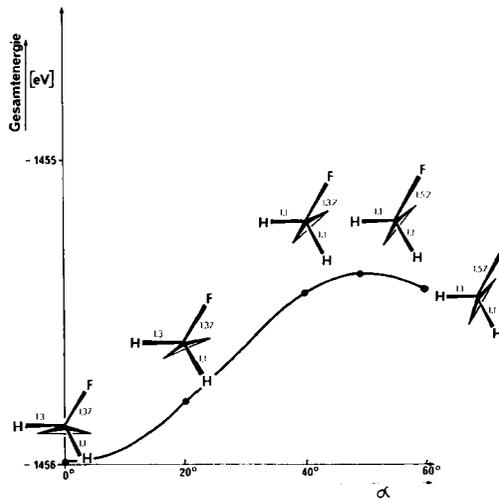
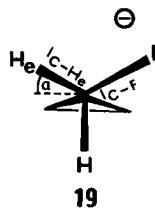


Abb. 8. CNDO-Ergebnisse für die (konzertierte) Substitution $16 \rightleftharpoons 18$ im kritischen Bereich des Übergangszustandes; die Energien und angezeichneten Strukturen sind nicht das Ergebnis einer unabhängigen Optimierung der beiden variablen Bindungslängen C–H und C–F bei vorgegebenem Rotationswinkel, sondern sind die jeweils stabilsten Punkte eines „Netzwerkes“, das erhalten wird, wenn die beiden Variablen C–H und C–F diskontinuierlich in Schritten von 0.2 Å unabhängig voneinander variiert werden; eine weitergehende Optimierung ohne die simultane Optimierung der Ringgeometrie ist sinnlos



Die Abb. 8 zeigt, daß die spiegelbildliche Reaktion $18 \rightarrow 16$ prinzipiell genau so möglich ist, daß also die Einschränkungen aus Abschnitt 2 über die Rotation als Funktion der Elektronegativität in der dort postulierten Weise nicht gelten können. Die dort hergeleiteten Ergebnisse gelten aber weiterhin, wenn man berücksichtigt, daß der „elektronegative Charakter“ einer Bindung nicht nur eine Funktion der Elektronegativität des Substituenten, sondern auch der Bindungslänge ist. Bildlich ausgedrückt: einer bestimmten Bindung kann jeder beliebige Elektronegativitätscharakter durch Variation der Bindungslänge aufgezwungen werden. Beispielsweise könnte auch nach den einfachen Ergebnissen des Abschnittes 2 der Komplex **17a** zu **17** „freiwillig“ rotieren, wenn durch Kürzung der Bindung C–F der Charakter der Bindung elektropositiver gemacht würde als der der Bindungen C–H. Diese Ergebnisse beinhalten, daß Substitutionen prinzipiell ohne Rücksicht auf die Elektronegativität der Substituenten möglich sein sollten. Allerdings wird von zwei möglichen zu substituierenden Substituenten der jeweils elektronegativere bevorzugt in die Ringebene schwingen und damit bevorzugt abdissoziieren.

Dieses Modell verlangt zwingend, daß eine mögliche bimolekulare nucleophile Substitution am Dreiring mit Retention am Substitutionszentrum stattfindet: die erste in die Ringebene einschwingende Bindung wird (nach einer Rotation von 60°) gespalten. Für die Substitution mit Inversion wäre eine weitere Rotation von 60° notwendig.

Ob aber diese Reaktion energetisch überhaupt mit anderen möglichen Reaktionen eines geeignet substituierten Cyclopropan, wie Öffnung zum Allyl-Kation oder monomolekulare nucleophile Substitution über ein (stabilisiertes) Cyclopropan-Kation, konkurrieren kann, vermag dieses Modell, das weitgehend die bereits von *Ugi*⁴⁾ aufgrund anderer Überlegungen abgeleiteten Vorstellungen bestätigt, nicht zu entscheiden.

Bessere Rechnungen als die hier durchgeführten mit vollständiger Geometrieoptimierung entlang den zur Diskussion stehenden Reaktionswegen könnten darauf vielleicht eine Antwort geben. Mit Sicherheit aber das Experiment!

Idee und Anstoß für diese Untersuchungen sind das Ergebnis einer Unterhaltung mit Herrn Prof. *D. Seebach*, dem ich dafür herzlich danken möchte.

Die Rechnungen wurden am Zentralen Recheninstitut der Universität Frankfurt/Main auf einer UNIVAC 1108 durchgeführt.

[501/73]
