

Zur thermischen Umlagerung von Methylencyclobutan — eine MO-Studie¹⁾

Wolfgang W. Schoeller

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum, D-4630 Bochum, Postfach 2148

Eingegangen am 25. September 1974

Ein MO-Modell nach der semiempirischen MINDO/2 Methode erklärt die Stereochemie in der 1,3-sigmatropen Umlagerung von Methylencyclobutan: 1. Retention der Konfiguration am wandernden Kohlenstoffatom durch „subjacent orbital control“ nach dem Konzept von *Berson* und *Salem*. 2. Antarafaciale Beteiligung der Allyleinheit als Konsequenz des *Jahn-Teller*-Effektes im Diradikal-Übergangszustand. Die quantenchemischen Rechnungen weisen darauf hin, daß der Mechanismus der Reaktion von Substituenten abhängt.

On the Thermal Rearrangement of Methylencyclobutane — A MO-Study

A MO-model by the semiempirical MINDO/2 method explains the experimental stereochemistry in the thermal rearrangement of methylencyclobutane: 1. Retention of configuration at the migrating carbon atom due to “subjacent orbital control” as it has been suggested previously by *Berson* and *Salem*. 2. Antarafacial participation of the allyl unit due to *Jahn-Teller* instability in the diradical transition state. The quantumchemical studies suggest that the mechanism of the reaction depends on substituents.

Die Regeln der Orbitalsymmetrie von *Woodward* und *Hoffmann*²⁾ haben sich als ein fundamentaler Beitrag zur organischen Chemie erwiesen. Sie eröffnen nicht nur ein Verständnis für den stereochemischen Ablauf zahlreicher thermischer Reaktionen, sondern treffen darüber hinaus, unter Inanspruchnahme eines allgemeingültigen mechanistischen Konzeptes, Voraussagen über noch nicht untersuchte chemische Prozesse.

Neuere experimentelle Untersuchungen auf dem Gebiet der sigmatropen Umlagerungen lassen jedoch bereits die Grenzen der diesem Konzept zugrundeliegenden Vorstellungen erkennen. In den meisten der bisher untersuchten sigmatropen Umlagerungen wird ein stereochemischer Ablauf beobachtet, der nicht – oder nicht vollständig – mit einem Mechanismus nach *Woodward* und *Hoffmann* verstanden werden kann.

In den folgenden Ausführungen wird über eine semiempirische MO-Studie zur thermischen Umlagerung von Methylencyclobutan³⁾ berichtet. Obwohl diese Reaktion einen

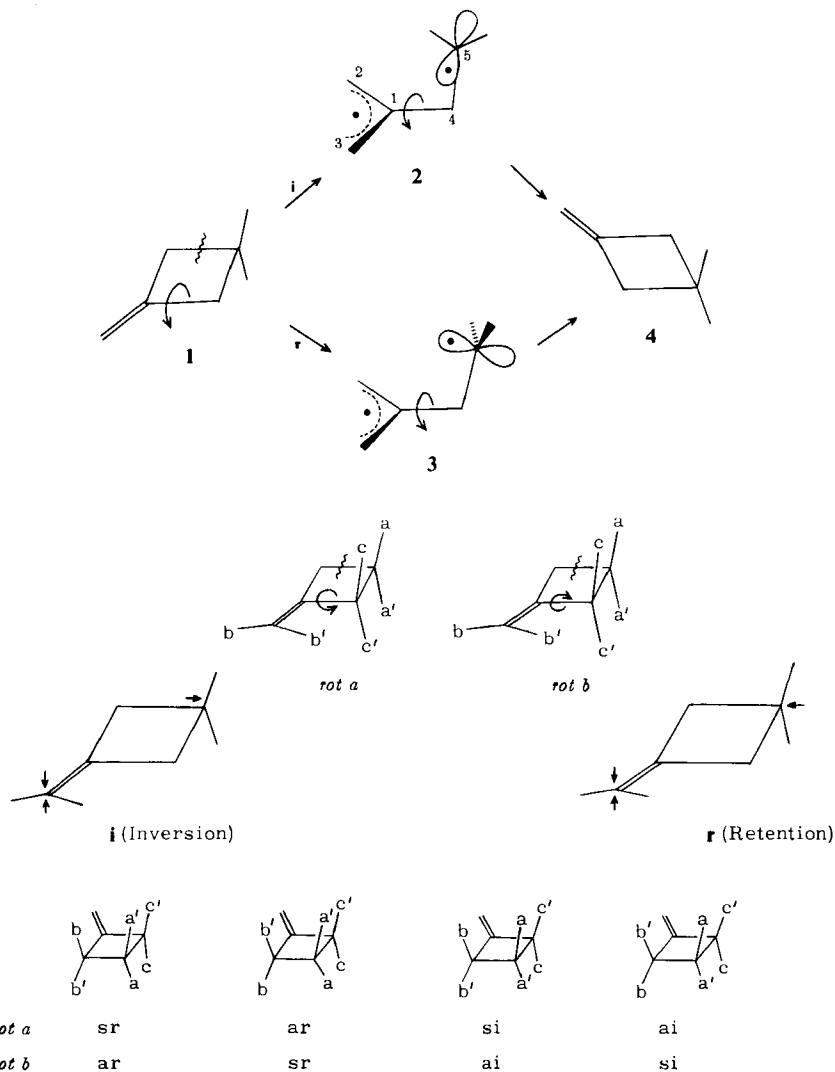
¹⁾ Vortrag gehalten am 30. 4. 1974 auf dem zweiten IUPAC-Kongreß über Physikalische Organische Chemie in Nordwijkerhout/Niederlande.

²⁾ R. B. *Woodward* und R. *Hoffmann*, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1970.

³⁾ ^{3a)} J. P. *Chesick*, J. Phys. Chem. **65**, 2170 (1961). — ^{3b)} W. v. E. *Doering* und J. C. *Gilbert*, Tetrahedron Suppl. **7**, 397 (1966). — ^{3c)} E. T. *Fossel*, Ph. D. Dissertation, Harvard Univ., 1971; Dissertation Abstracts 32 826-B (1971). — ^{3d)} J. E. *Baldwin* und R. H. *Fleming*, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 281 (1970). — ^{3e)} J. Amer. Chem. Soc. **95**, 5249, 5256, 5261 (1973).

Diradikal-Übergangszustand durchläuft^{3b, c)} und damit einen konzertierten Reaktionsverlauf im Sinne eines aromatischen Übergangszustandes⁴⁾ ausschließt, werden die Reaktionsprodukte mit einer bemerkenswerten Stereoselektivität gebildet.

Nach den Symmetrieregeln sind für die 1,3-sigmatrope Umlagerung zwei unterschiedliche Reaktionswege erlaubt, entweder a) Inversion der Konfiguration am wandernden Kohlenstoffzentrum und suprafaciale Beteiligung der Allyleinheit (1 → 2 → 4) oder b) Retention der Konfiguration am wandernden Kohlenstoffatom und antarafaciale Beteiligung der Allyleinheit (1 → 3 → 4).



⁴⁾ M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* **83**, 859 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 761 (1971).

Eine experimentelle Identifizierung aller möglichen Reaktionswege wird durch die Tatsache erschwert, daß die Wanderung am Kohlenstoffatom C-5 um die Achse C-1/C-4 mit einer Drehung im oder gegen den Uhrzeigersinn erfolgen kann; damit wird die unterschiedliche Beteiligung der Allyleinheit festgelegt.

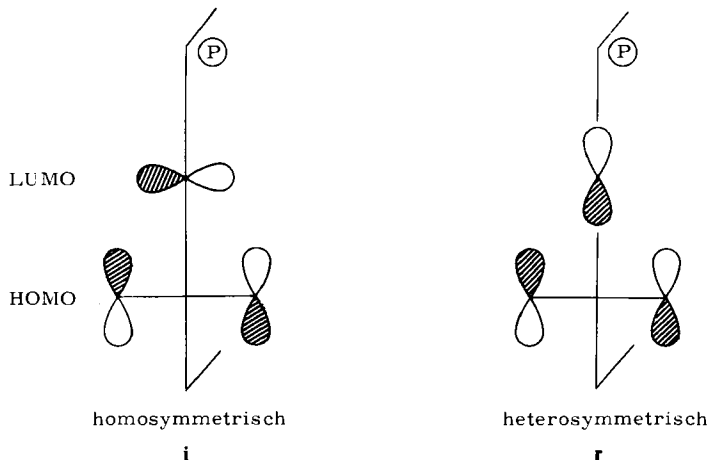
Eine eindeutige Bestimmung des Mechanismus der Reaktion macht es notwendig, mindestens drei verschiedene Substituenten einzuführen. Die daher äußerst schwierigen Experimente nahmen ihr vorläufiges Ende in den Arbeiten von *Baldwin* und Mitarbeiter^{3e)} in denen im wesentlichen geschlossen wird, daß die Umlagerung von Methylencyclobutan bevorzugt unter Erhaltung der Konfiguration am wandernden Kohlenstoffzentrum und mit antarafacialer Beteiligung der Allyleinheit abläuft. Obwohl die thermische Reaktion von Methylencyclobutan somit formal im Sinne des Konzeptes von *Woodward* und *Hoffmann* abläuft, ist aber ein konzertierter Prozeß in Frage zu stellen⁵⁾.

Die experimentellen Ergebnisse werfen deshalb die Frage nach der Ursache der Stereoselektivität in dieser Diradikal-Reaktion auf.

In den folgenden Ausführungen berichten wir über ein MO-Modell zum Verständnis dieser Reaktion. Der Einfachheit halber wird zunächst der Übergangszustand betrachtet, dann der Weg auf der Reaktionskoordinate vom Grund- zum Übergangszustand (und vice versa) und schließlich der Einfluß von Substituenten auf den Mechanismus der Reaktion.

1. Der Übergangszustand

Nach dem Konzept von *Salem* und *Rowland*⁶⁾ sind die zwei möglichen Übergangszustände der 1,3-sigmatropen Umlagerung homo- oder heterosymmetrisch, korre-



⁵⁾ Für eine erschöpfende Diskussion zur Frage nach der Gültigkeit der Orbitalsymmetrie in dieser Reaktion siehe Ref. ^{3e)}.

⁶⁾ *L. Salem* und *C. Rowland*, *Angew. Chem.* **84**, 86 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 92 (1972).

spondierend mit gleicher (im Falle von Inversion) oder unterschiedlicher (im Falle von Retention) Symmetrie von HOMO und LUMO und unter Bezug auf die Spiegelebene P. Dementsprechend wurde in die semiempirischen Rechnungen nach der MINDO/2-Methode⁷⁾ Konfigurationswechselwirkung eingeschlossen⁸⁾.

Zunächst untersuchten wir einen „plausiblen“ (partiell optimierten) Übergangszustand. Dies beinhaltet für **2** und **3** eine planare Allyleinheit, gebildet aus den Atomen C-1, C-2, C-3 und Orthogonalität der Ebenen C-1/C-2/C-3 zu C-1/C-4/C-5. Der Übergangszustand liegt somit auf der Mitte der Reaktionskoordinate zwischen Edukt und Produkt. Die Ergebnisse der Modellrechnungen für einen Übergangszustand mit Inversion und Retention der Konfiguration am wandernden Zentrum sind in Abb. 1 wiedergegeben.

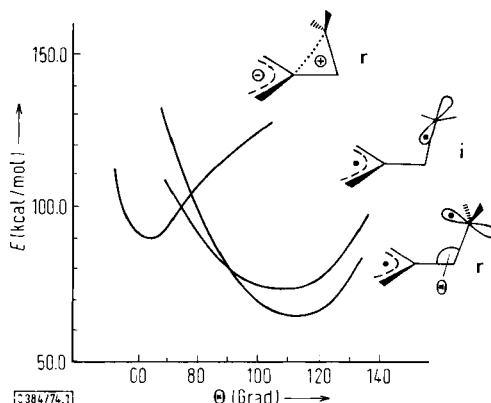


Abb. 1. Modellrechnungen nach der MINDO/2-Methode (mit Konfigurationswechselwirkung) für einen Übergangszustand mit Inversion (i) und Retention (r) der Konfiguration am wandernden Zentrum

Die Größe des Valenzwinkels Θ ($= \angle \text{C-1-C-4-C-5}$) ist eine Funktion zweier, gegensätzlicher Faktoren: Einer Zunahme der Überlappung zwischen HOMO und LUMO – Verkleinerung von Θ – steht eine Zunahme der Ringspannung im Wege.

Im Falle eines Diradikal-Übergangszustandes sollte die Überlappung im Übergangszustand klein sein.

In der Tat bestätigen die Modellrechnungen diese Überlegungen. Der Valenzwinkel Θ ist auf einen Tetraederwinkel aufgeweitet, eine merkliche Überlappung im Übergangszustand kommt deshalb nicht zustande. Vielmehr noch: Mit Abnahme der Überlappung zwischen HOMO und LUMO im Übergangszustand (Zunahme von Θ) wird der heterosymmetrische Übergangszustand bevorzugt. Andererseits sollten aber bei vernachlässigbarer Überlappung **2** und **3** gleichen Energieinhalt besitzen.

⁷⁾ M. J. S. Dewar und E. Haselbach, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 590 (1970).

⁸⁾ Für den homosymmetrischen Fall Konfigurationswechselwirkung des höchsten doppelt besetzten MO's mit dem niedrigsten unbesetzten MO und für den heterosymmetrischen Fall durch die Elektronenkonfiguration $^1(\psi_i \psi_j)$ nach der Näherung von Diercksen⁹⁾ und Dewar und Mitarbeiter¹⁰⁾.

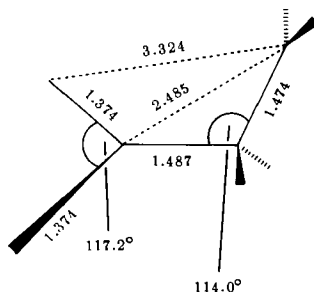
⁹⁾ G. Diercksen, Int. J. Quantum Chem. **2**, 55 (1968).

¹⁰⁾ M. J. S. Dewar und N. Trinajstić, J. Chem. Soc. A **1971**, 1220.

Damit gelangt daher das von *Berson und Salem*¹¹⁾ früher aufgeführte Argument – die Umkehr der Stereochemie durch Wechselwirkung mit dem tiefer liegenden Molekülorbital („subadjacent orbital“) – zur Geltung. Diese Wechselwirkung bewirkt ein Absenken der Energie von **3** im Vergleich mit **2**.

Wir haben zusätzlich in unsere Betrachtungen eine zwitterionische Struktur einbezogen. Sie liegt wesentlich höher in der Energie und trägt somit zum Grundzustand nicht bei. Dabei wird die Energie dieser zwitterionischen Struktur durch die Rechnung eher noch unterschätzt, da semiempirische Methoden die Stabilität dreigliedriger Ringe generell überschätzen.

Eine mehr vollständige Optimierung der Geometrie des Übergangszustandes ergeben die folgenden Bindungslängen und Bindungswinkel:



Die Aufweitung von Θ über einen tetraedrischen Winkel (109.5°) hinaus deutet darauf hin, daß die Wechselwirkung mit dem tiefer liegenden Molekülorbital bevorzugt über die Bindungen hinweg („through bond“) oder mit anderen Worten über einen Hyperkonjugationsmechanismus zustande kommt.

	5	6	7	8	9
si/sr	19	10	2,2	1,17	0,15
$\Delta\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol) ^{*)}	3,3	2,5	0,9	0,1	-2,
Referenz	12a)	12b)	12c)	12d)	3c)

← Zunahme HOMO-LUMO-Überlappung
(im Übergangszustand)

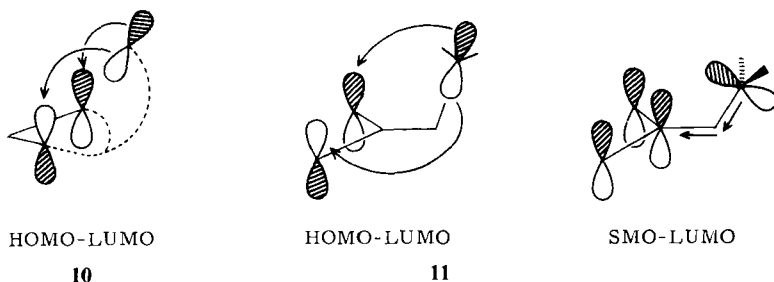
^{*)} Die Energiedifferenzen gelten für die Übergangszustände mit Inversion bzw. Retention. Die Abschätzung erfolgt aus dem Verhältnis si/sr und der Reaktionstemperatur.

¹¹⁾ J. A. Berson und L. Salem, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 8917 (1972).

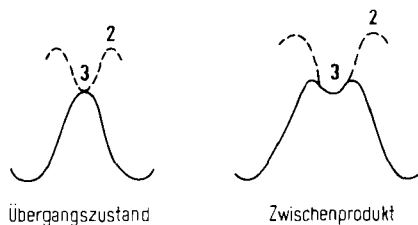
¹²⁾ ^{12a)} J. A. Berson und G. L. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 5303 (1967); siehe auch J. A. Berson, *Accounts Chem. Res.* **1**, 152 (1968). – ^{12b)} J. A. Berson und G. L. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 1096 (1970). – ^{12c)} J. A. Berson und R. W. Holder, ebenda **95**, 2037 (1973). – ^{12d)} J. A. Berson und P. B. Dervan, ebenda **95**, 267, 269 (1973).

Nach den vorher ausgeführten Überlegungen finden eine Reihe 1,3-sigmatroper Umlagerungen, die nach unterschiedlichen Mechanismen ablaufen, eine plausible Erklärung.

In der Reihe der Kohlenwasserstoffe 5–8 ergibt das Experiment eine Abnahme des *si*- und Zunahme des *sr*-Anteiles (*si* = suprafacial + Inversion, *sr* = suprafacial + Retention). *Berson* hat bereits darauf hingewiesen¹³⁾, daß dies auf eine Abnahme der Überlappung im Übergangszustand zurückzuführen ist. Im Vergleich der Übergangszustände von 5–8 mit dem von 9 lassen einfache Dreiding-Modelle eine unterschiedliche Wechselwirkung der Orbitale erkennen. Wie schematisch in 10 und 11 dargestellt, ergibt sich für 10 (die Übergangszustände von 5–8) dominierende HOMO-LUMO-Wechselwirkung und für 11 (den Übergangszustand von 9) eine günstigere Wechselwirkung zwischen dem SMO („subadjacent molecular orbital“)¹¹⁾ und dem LUMO.



Die ausgeführten Rechnungen erlauben es nicht, zwischen einem Reaktionsablauf über einen Übergangszustand oder ein Zwischenprodukt zu unterscheiden. Detaillierte quantenchemische Rechnungen am Beispiel von Methylcyclopropan weisen in der Tat auf die mögliche Existenz von Intermediärprodukten in Diradikal-Reaktionen hin¹⁴⁾. Die Experimente von *Doering* und *Gilbert*^{3b)} sprechen eher für die Existenz eines Zwischenproduktes.



Die übliche Annahme einer Reaktionskoordinate entweder mit einem Übergangszustand für einen synchronen Prozeß oder mit einem Zwischenprodukt für einen nicht-synchronen Prozeß belastet daher den Chemiker bereits mit einem Vorurteil, daß nämlich das Auftreten eines Zwischenproduktes einen Verlust der Stereochemie zur Folge hat. In Wirklichkeit bedarf es jedoch für das Auftreten von Stereoselektivität bei der Produktbildung nur einer Energiebarriere für die Isomerisierung des Zwischenproduktes (gestrichelte Linie), die größer ist als die zum Übergangszustand.

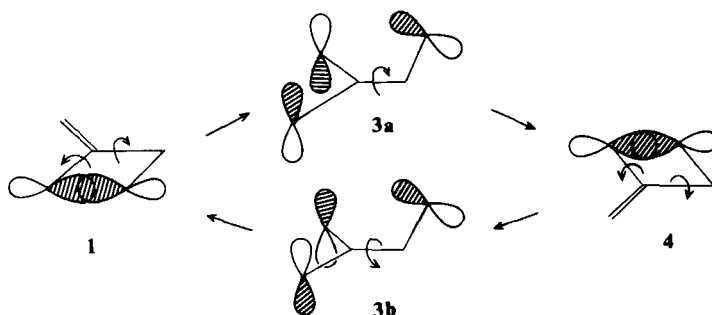
¹³⁾ J. A. Berson, *Accounts Chem. Res.* **5**, 406 (1972).

¹⁴⁾ W. J. Hehre, L. Salem und M. R. Willcott, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 4328 (1974).

Für die Rotation der Methylengruppe C-5 um die Achse C-4/C-5 resultiert im Diradikal-Singulettzustand nach Abb. 1 eine deutliche Energiebarriere. Entsprechende Rechnungen für den Triplettzustand (nicht eingezeichnet) zeigen dagegen einen geringen Energieunterschied (< 1 kcal/mol) zwischen **2** und **3**, im Einklang mit den Vorstellungen über nichtgekoppelte Radikal-Elektronen¹⁵⁾.

2. Der Weg vom Grund- zum Übergangszustand und vom Übergangszustand zum Produkt – der *Jahn-Teller*-Effekt

Bruch einer σ -Bindung im Methylencyclobutan und Bildung des Übergangszustandes legen die Phasenbeziehung zwischen den Orbitalen der gebrochenen Bindung fest. Die Reaktion von **1** zu **4**, die Vorwärtsreaktion, führt daher über einen Übergangszustand **3a**, der sich von dem der Rückreaktion von **4** zu **1** nur durch die Phasenbeziehung zwischen dem HOMO und dem LUMO unterscheidet. Wird diese beim Ringschluß erhalten, so resultiert eine antarafaciale Beteiligung der Allyleinheit.



Wie im Cyclobutadien, das aufgrund des *Jahn-Teller*-Effektes eine rechteckige Struktur einnimmt, so sind die beiden isoenergetischen Diradikal-Übergangszustände, **3a** und **3b**, über eine Energiebarriere voneinander getrennt. Mit anderen Worten, die „Orbitaltopologie“ im Diradikal-Übergangszustand bleibt erhalten¹⁶⁾. Bereits Murrell hat auf die Gültigkeit des *Jahn-Teller*-Theorems in Übergangszuständen hingewiesen^{18, 19)}. Obwohl die Energiebarriere zwischen **3a** und **3b** mit Sicherheit wesentlich kleiner ist als die entsprechende für die Bindungsisomerisierung im Cyclobutadien, scheinen die Ergebnisse von Baldwin und Mitarbeiter^{3e)} – bevorzugte antarafaciale Beteiligung der Allyleinheit – diese Vorstellungen zu bestätigen.

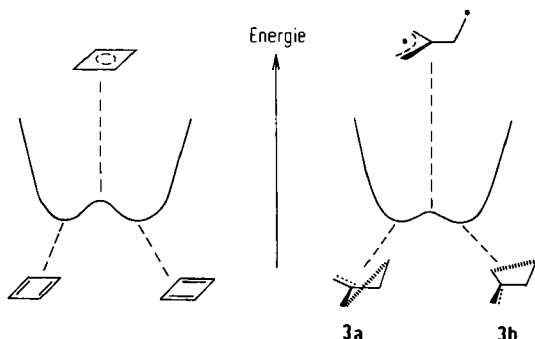
¹⁵⁾ G. L. Closs und C. E. Doubleday, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 2735 (1973).

¹⁶⁾ Diese Forderung sollte prinzipiell für Diradikal-Zustände gelten. Eine teilweise Bestätigung dieser Überlegungen für den einfachsten Fall, die Isomerisierung von Cyclopropan, ergibt sich aus den Rechnungen von Horsley et al.¹⁷⁾

¹⁷⁾ J. A. Horsley, Y. Jean, C. Moser, L. Salem, R. M. Stevens und J. S. Wright, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 279 (1972).

¹⁸⁾ ^{18a)} J. N. Murrell, J. C. S. Chem. Commun. **1972**, 1044. – ^{18b)} J. N. Murrell und K. J. Laidler, Trans. Faraday Soc. **64**, 371 (1968).

¹⁹⁾ Ein Diradikal-Übergangszustand (mit völliger Entartung der Orbitale) kann nach Murrell¹⁸⁾ nie das Maximum auf einer Reaktionskoordinate darstellen. Über eine allgemeinere Formulierung dieser Überlegungen werden wir an anderer Stelle berichten.

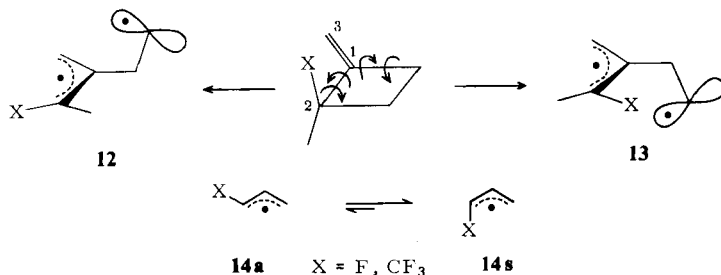


Die thermische Reaktion von Methylencyclobutan läuft daher zwar über einen Di-radikal-Übergangszustand (oder Zwischenprodukt), sie kann aber wegen des *Jahn-Teller*-Effektes einer antarafacialer Beteiligung der Allyleinheit nicht ausweichen!

3. Der Einfluß von Substituenten auf den Mechanismus der Reaktion

Die Einführung eines Substituenten in den Vierring ermöglicht – je nach Rotations-sinn um die Achse C-1/C-2 – die Bildung zweier verschiedener Übergangszustände, mit dem Substituenten X entweder in *syn*- (in 12) oder in *anti*-Stellung (in 13) zur Allyleinheit.

Im Falle von X = CH₃ und = CO₂R werden die beiden Übergangszustände beobachtet^{3b, c)}. Für X = CH₃ steht dies in Einklang mit einer geringen sterischen Hinderung des *syn*-ständigen Substituenten mit der Allyleinheit²⁰⁾.



In einem 1-substituierten Allylradikal mit X = F, CF₃ sollte aufgrund der Beteiligung zwitterionischer Grenzstrukturen am Grundzustand die *syn*-Konformation stabiler als die *anti*-Konformation sein²¹⁾. Nimmt man daher die relative Stabilität von 14a im Vergleich mit 14s als qualitatives Maß für die Stabilität der Übergangszustände 12 und 13, so sollte für X = F, CF₃ eine bevorzugte Bildung des Übergangszustandes 12 zu beobachten sein. Experimentelle Untersuchungen zur Prüfung dieser Voraussage stehen allerdings noch aus.

²⁰⁾ ^{20a)} C. Walling und W. Thaler, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 3877 (1961). – ^{20b)} D. B. Denney, R. M. Hoyte und P. T. MacGregor, Chem. Commun. **1967**, 1241. – ^{20c)} D. M. Golden, Int. J. Chem. Kinet. **1**, 127 (1969). – ^{20d)} R. J. Crawford, J. Hamelin und B. Strehle, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 3810 (1971).

²¹⁾ W. W. Schoeller, unveröffentlichte Ergebnisse.