

## Molekularmechanische Berechnungen zur Stabilität von Brückenkopfolefinen

Ulrich Burkert

Fachbereich Chemie der Universität Konstanz,  
Postfach 7733, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 20. Mai 1976

Mittels empirischer Kraftfeldrechnungen wird der Gültigkeitsbereich der Regeln von Fawcett<sup>1)</sup>, Wiseman<sup>2)</sup> und Köbrich<sup>3)</sup> zur Vorhersage der Stabilität von Brückenkopfolefinen (Bredt-Verbindungen) untersucht. Die Größe der *trans*-Cycloolefineinheit<sup>2)</sup> ist für die Stabilität ausschlaggebend, die Summe der Ringgliederzahl in den drei Brücken<sup>1)</sup> ist von untergeordneter Bedeutung. Bei gegebenem Gerüst ist in der Mehrzahl der untersuchten Moleküle die Doppelbindung in der größten Brücke weniger günstig als in der zweitgrößten.

### Molecular Mechanics Calculations on the Stability of Bridgehead Olefins

Empirical force field calculations were used to determine the limits of application of the rules proposed by Fawcett<sup>1)</sup>, Wiseman<sup>2)</sup>, and Köbrich<sup>3)</sup> for the stability of bridgehead olefins (Bredt compounds). The stability is ruled by the size of the *trans*-cycloolefin unit<sup>2)</sup>, whereas the sum of the number of atoms in the three bridges<sup>1)</sup> is of minor importance. With a given skeleton the double bond was found less favourable in the largest bridge than in the second largest in most cases studied.

Nach der Bredtschen Regel kann in kleinen bicyclischen Verbindungen von den Verzweigungsstellen (Brückenköpfen) keine Doppelbindung ausgehen<sup>4)</sup>. Bemühungen, die Grenzen der Anwendbarkeit von Bredts Regel zu finden, führten zur Synthese beziehungsweise zum Nachweis immer kleinerer bicyclischer Kohlenwasserstoffe mit einer Doppelbindung<sup>5)</sup> am Brückenkopf. Als Ursache der Instabilität kleiner Brückenkopfolefine wird die Spannung infolge Verzerrung der Doppelbindung, insbesondere die Verdrillung der  $p_z$ -Orbitale, angenommen.

In der Literatur wurden mehrere Regeln zur Vorhersage der Stabilität von Brückenkopfolefinen vorgeschlagen. Nach Fawcett<sup>1)</sup> soll die Summe  $S$  der Zahl der Ringglieder in den drei Brücken ausschlaggebend für die Spannung sein. Da jedes Brückenkopfolefin einen *trans*-Cycloolefinring enthält, *trans*-Cycloocten aber das kleinste isolierbare *trans*-Cycloolefin ist, schloß Wiseman<sup>2)</sup>, daß bicyclische Brückenkopfolefine isolierbar sein sollten, wenn sie *trans*-Cycloocten oder eine größere *trans*-Cycloolefineinheit enthalten. Überbrückte *trans*-Cycloheptene sollten dagegen, soweit isolierbar, höchst instabil sein,

<sup>1)</sup> F. S. Fawcett, Chem. Rev. 47, 219 (1950).

<sup>2)</sup> J. R. Wiseman und W. A. Pletcher, J. Am. Chem. Soc. 92, 956 (1970).

<sup>3)</sup> G. Köbrich, Angew. Chem. 85, 494 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 464 (1973).

<sup>4)</sup> J. Bredt, Liebigs Ann. Chem. 437, 1 (1924).

<sup>5)</sup> Übersichten: G. L. Buchanan, Chem. Soc. Rev. 3, 41 (1974); R. Keese, Angew. Chem. 87, 568 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 528 (1975).

während überbrückte *trans*-Cyclohexene für eine Isolierung zu gespannt seien. Nach Köbrich (Regel C<sup>3)</sup>) schließlich sollen doppelbindungsisomere Brückenkopfolefine umso gespannter sein, je kleiner die Brücke ist, die die Doppelbindung enthält. Danach wäre z. B. **5** stabiler als **4**, **7** stabiler als **6**.

Thermochemische Daten von Brückenkopfolefinen sind weitgehend unbekannt<sup>6)</sup>. Die Regeln gründen sich stattdessen auf Zersetzungs- und Dimerisierungstemperaturen von Brückenkopfolefinen, auf Decarboxylierungstemperaturen von  $\beta$ -Ketocarbonsäuren zu Brückenkopfenolen sowie auf Betrachtungen an Molekülmodellen. Dimerisierungs- und Decarboxylierungstemperaturen hängen jedoch nicht ausschließlich von der Spannung im Molekül ab. Zuverlässigere Auskunft können Berechnungen von Molekülenergien geben. Quantenmechanische Berechnungen ganzer Moleküle der Größe von Brückenkopfolefinen sind vor allem bei Geometrieoptimierung wegen der langen Rechenzeiten vorerst nicht durchführbar<sup>7)</sup>. Empirische Kraftfeldrechnungen (Molekularmechanik)<sup>8)</sup> erscheinen dagegen infolge ihres Erfolges bei der Berechnung von Spannung, Geometrie und Bildungsenthalpie von gesättigten<sup>9)</sup> und ungesättigten<sup>10)</sup> Kohlenwasserstoffen zur Vorhersage der Stabilität gespannter Brückenkopfolefine geeignet. Eines der am gründlichsten erprobten Molekularmechanik-Rechenprogramme ist das hier in der Parametrisierung von 1973<sup>11)</sup> verwendete Programm von Allinger<sup>9a)</sup>.

Die Rechnungen liefern die Geometrie niedrigster Energie sowie die Bildungsenthalpie. Um die Spannung in Verbindungen unterschiedlicher Summenformeln vergleichen zu können, wird die „Spannungsenergie“ als Differenz zwischen den Bildungsenthalpien der untersuchten Verbindung und einer hypothetischen spannungsfreien Verbindung gleicher Summenformel errechnet<sup>9a)</sup>. Die angegebenen Werte gelten jeweils für die Konformation geringster Energie in der durch Energieminimierung gefundenen Geometrie. Die Absolutwerte der errechneten Bildungsenthalpien sollten vorerst nur als sehr grobe Daten verstanden werden.

Die errechneten Werte der Spannungsenergie zeigen, daß die Regeln für die Stabilität von Brückenkopfolefinen zum Teil revisionsbedürftig sind. Aussagen über Wisemans Regel hinaus erscheinen nicht zulässig.

In Kristallen von Metallkomplexen und von geeigneten metallfreien Derivaten nimmt *trans*-Cycloocten die *twist*-Konformation **1** ein<sup>12)</sup>. Nach dem hier verwendeten Kraftfeld – wie auch nach ähnlichen Rechnungen von Ermer und Lijson<sup>10b)</sup> – ist die *twist*-Konformation stabiler als die Sesselkonformation **2** (hier um 11.3 kJmol<sup>-1</sup>). Durch eine neuere Elektronenbeugungsuntersuchung<sup>13)</sup> konnte dies für unsubstituiertes *trans*-Cycloocten bestätigt werden.

<sup>6)</sup> P. M. Lesco und R. B. Turner, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6888 (1968).

<sup>7)</sup> R. Keese und E.-P. Krebs, Angew. Chem. **84**, 540 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 518 (1972).

<sup>8)</sup> C. Altona und D. H. Faber, Fortschr. Chem. Forsch. **45**, 1 (1974); N. L. Allinger, Adv. in Phys. Org. Chem. **13**, 1 (1976).

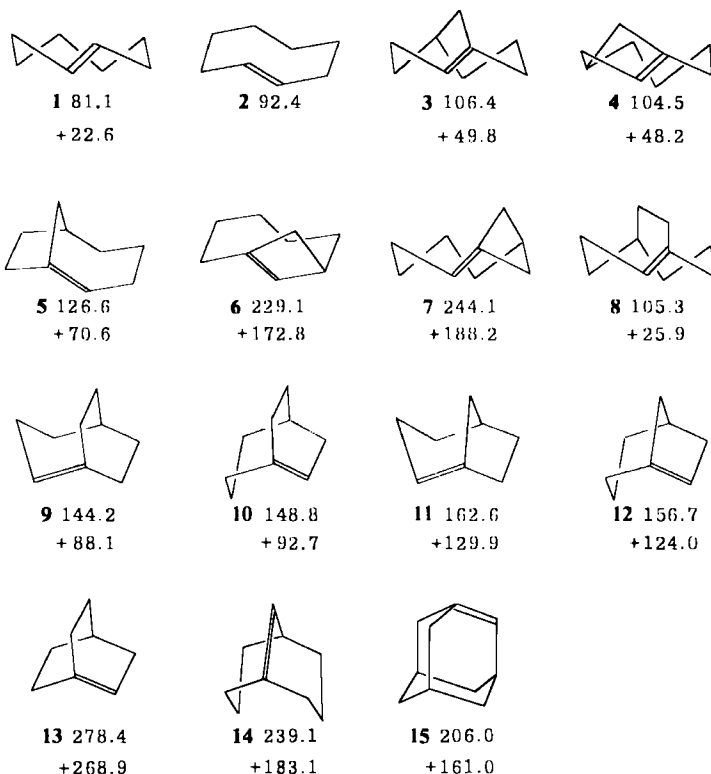
<sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller und D. H. Wertz, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1637 (1971). – <sup>9b)</sup> E. M. Engler, J. D. Andose und P. v. R. Schleyer, ebenda **95**, 8005 (1973).

<sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> N. L. Allinger und J. T. Sprague, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5734 (1972). – <sup>10b)</sup> O. Ermer und S. Lijson, ebenda **95**, 4121 (1973).

<sup>11)</sup> D. H. Wertz und N. L. Allinger, Tetrahedron **30**, 1579 (1974); N. L. Allinger und J. T. Sprague, ebenda **31**, 21 (1975).

<sup>12)</sup> O. Ermer, Angew. Chem. **86**, 672 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 604 (1974).

<sup>13)</sup> M. Traetteberg, Acta Chem. Scand., Ser. B **29**, 29 (1975).



Konformationen niedrigster Energie von gespannten Olefinen, Spannungsenergie (oberer Wert) und Bildungsenthalpie (unterer Wert) in  $\text{kJmol}^{-1}$

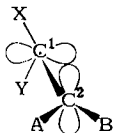
Durch Einführen einer  $\text{CH}_2$ -Brücke erhält man formal aus *trans*-Cycloocten die Bicyclononene **3** bis **7**, von denen Bicyclo[3.3.1]non-1-en (**3**), Bicyclo[4.2.1]non-6-en (**4**) und Bicyclo[4.2.1]non-1-en (**5**) bekannt sind<sup>3, 5</sup>. Die errechneten Doppelbindungsgeometrien sind derjenigen der jeweils entsprechenden Konformation des unüberbrückten *trans*-Cyclooctens sehr ähnlich (Torsionswinkelabweichungen von weniger als  $2^\circ$ ), die Spannungsenergie zeigt nur einen geringen Anstieg. Die folglich kaum veränderten Bindungsverhältnisse spiegeln sich in der Stabilität und der Reaktivität wider<sup>14</sup>. In den Vierringsystemen Bicyclo[5.1.1]non-7-en (**6**) und Bicyclo[5.1.1]non-1-en (**7**) ist die Doppelbindung etwas stärker deformiert, und die Spannung liegt wie erwartet höher als in **3** bis **5**. Die Möglichkeiten für eine Synthese von **6** und **7** dürften jedoch günstiger sein als die errechneten Spannungswerte zunächst erwarten lassen, da ein wesentlicher Teil der Spannung auf den Vierring zurückzuführen ist. Dementsprechend sind die berechneten Wärmen für die Hydrierung der Doppelbindungen in **3** ( $69 \text{ kJmol}^{-1}$ ), **6** ( $72 \text{ kJmol}^{-1}$ ) und **7** ( $57 \text{ kJmol}^{-1}$ ) recht ähnlich.

<sup>14</sup> A. J. Bridges und G. H. Whitman, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1975, 2264.

Die Überlegenheit der Rechnungen gegenüber Modellbetrachtungen zeigt sich beim Vergleich der Doppelbindungsisomerenpaare 4/5 und 6/7. Im Gegensatz zu Köbrichs Regel C<sup>3)</sup> erweist sich in beiden Fällen das Isomere mit der Doppelbindung in der kleineren Brücke als weniger gespannt. Eine Untersuchung der Molekülspannung darf sich nicht auf die Doppelbindung beschränken. In der errechneten Doppelbindungsspannung unterscheiden sich die Isomerenpaare nicht, die Summen der Winkelspannungen sind ebenfalls gleich groß. Dagegen unterscheiden sich die Isomeren in den an Modellen nur schwer abzuschätzenden Torsions- und van der Waals-Energien. Die so gefundene Stabilitätsordnung ist in der Lage, die bei der Hoffmann-Eliminierung bevorzugte Bildung von **4** gegenüber **5**<sup>2)</sup> ohne die Annahme kinetischer Reaktionslenkung zu erklären.

Im Bicyclo[3.3.2]dec-1-en (**8**), das durch Ersatz der CH<sub>2</sub>-Brücke in **3** durch eine doppelt so große Brücke entsteht, ist die Spannung nicht vermindert, obwohl *S* ansteigt. Andererseits sind bei gleichem *S*-Wert die verbrückten *trans*-Cycloheptene Bicyclo[3.2.2]non-1-en (**9**) und Bicyclo[3.2.2]non-5-en (**10**) erheblich energiereicher als die verbrückten *trans*-Cyclooctene **3** bis **5**. **9** und **10** sind bei tiefer Temperatur beständig<sup>15)</sup>, die *trans*-Cycloheptene Bicyclo[3.2.1]oct-1-en (**11**) und Bicyclo[3.2.1]oct-5-en (**12**) mit nur einer CH<sub>2</sub>-Gruppe in der Brücke (*S* ist um 1 kleiner als in **3**) wurden dagegen bisher nur intermediär nachgewiesen<sup>16)</sup>. Nach den Rechnungen sind **11** und **12** nur noch wenig (ca. 12 kJmol<sup>-1</sup>) energiereicher als **9** und **10**. Wie sich jedoch bei der Berechnung überbrückter *trans*-Cyclohexene zeigt, nimmt die Zuverlässigkeit der Rechnungen bei so stark deformierten Olefinen ab.

Überbrückte *trans*-Cyclohexene konnten bisher nicht isoliert, sondern nur als metastabile Zwischenprodukte nachgewiesen werden. Für Bicyclo[2.2.1]hept-1-en (**13**)<sup>17)</sup>, Bicyclo[3.3.1]non-9-en (**14**) und Adamanten (**15**)<sup>18)</sup> errechnet man Spannungsenergien, die um 80–120 kJmol<sup>-1</sup> höher liegen als bei den verbrückten *trans*-Cycloheptenen. Diese Werte müßten jedoch in Wirklichkeit noch wesentlich größer sein. Die Energiesteigerung bei Torsion einer Doppelbindung wird durch die Verdrillung der p<sub>z</sub>-Orbitale verursacht. Im Modell<sup>10a)</sup> tauchen diese Orbitale nicht in expliziter Form auf, vielmehr wird das Torsionspotential an den Bindungen (Winkel A–C<sup>2</sup>–C<sup>1</sup>–X und B–C<sup>2</sup>–C<sup>1</sup>–Y) orientiert. Bindungstorsionswinkel und p-Orbitaltorsionswinkel sind jedoch nur dann gleich, wenn keine vertikale Knickdeformation an der Doppelbindung auftritt, C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup>, X und Y bzw. A, B, C<sup>1</sup> und C<sup>2</sup> also koplanar sind. Bei Brückenkopfolefinen ist dies nur näherungsweise erfüllt, besonders stark ist die Abweichung bei den verbrückten *trans*-Cyclohexenen. So zeigt die als stabilste Konformation errechnete Adamanten-Konfor-



<sup>15)</sup> J. R. Wiseman und J. A. Chong, J. Am. Chem. Soc. **91**, 7775 (1969).

<sup>16)</sup> J. A. Chong und J. R. Wiseman, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8627 (1972).

<sup>17)</sup> R. Keese und E. P. Krebs, Angew. Chem. **83**, 254 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 262 (1971).

<sup>18)</sup> W. Burns, D. Grant, M. A. McKervey und G. Steps, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1976**, 234, und dort zitierte Literatur.

mation mit  $C_s$ -Symmetrie (15) einen p-Orbitaltorsionswinkel von  $90^\circ$ , der Bindungstorsionswinkel  $C^3-C^2-C^1-C^8$  dagegen beträgt nur  $50^\circ$ . Nach der in der Rechnung verwendeten Potentialfunktion beträgt der Torsionsenergieunterschied zwischen einer um  $50^\circ$  und einer um  $90^\circ$  verdrillten Doppelbindung  $120 \text{ kJmol}^{-1}$ . Bei den verbrückten *trans*-Cycloheptenen ist der Fehler wesentlich kleiner, während er bei den *trans*-Cyclooctenen vernachlässigbar ist.

Herrn Professor *N. L. Allinger* bin ich für die Überlassung des Rechenprogramms dankbar, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danke ich für die Förderung dieser Arbeit.

[233/76]