

Ab-initio-MO-Studie Methyl- und Phenyl-substituierter Allenyl-Kationen

Herbert Mayr* und Reinhard Schneider

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

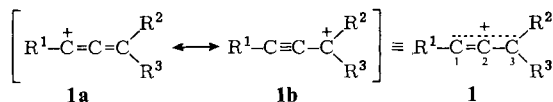
Eingegangen am 1. März 1982

An den Methyl- und Phenyl-substituierten Allenyl-Kationen **3–12** (Tab. 1) wurden ab-initio-MO-Berechnungen unter Verwendung des STO-3G Basissatzes durchgeführt. Die berechneten Bindungslängen und Ladungsverteilungen zeigen Delokalisierung der positiven Ladung an, wie in Formel **1** gezeigt. Mit Hilfe isodesmischer Reaktionen werden Stabilisierungsenergien von Substituenten in 1- und 3-Position ermittelt. Diese Werte ermöglichen in Kombination mit der experimentell bekannten Bildungswärme des Stammkörpers **2** die Bestimmung von ΔH_f° sämtlicher Allenyl-Kationen **3–12**. Der Vergleich dieser Daten mit einigen experimentell bestimmten Bildungswärmen zeigt Übereinstimmung innerhalb von 2 kcal/mol. Es werden Voraussagen für das Reaktionsverhalten gegenüber n-Nucleophilen und π -Systemen gemacht.

Ab initio MO Study of Methyl and Phenyl Substituted Allenyl Cations

Ab initio MO calculations at the STO-3G basis set level have been performed for the methyl and phenyl substituted allenyl cations **3–12** (Table 1). The calculated bond lengths and charge distributions indicate delocalization of the positive charge as indicated in formula **1**. Stabilization energies of substituents in 1- and 3-position are derived on the basis of isodesmic reactions. These values and the experimentally known heat of formation of the parent allenyl cation **2** allow evaluation of ΔH_f° of all allenyl cations **3–12**. Comparison of these data with some heats of formation from experimental sources show deviations of less than 2 kcal/mol. Finally, predictions for the reactivity of allenyl cations with n-nucleophiles and π -systems are made.

Allenyl- bzw. Propargyl-Kationen **1** lassen sich sowohl als konjugierte Vinyl-Kationen wie auch als ungesättigte Allyl-Kationen beschreiben.



Sie wurden als reaktive Zwischenstufen bei der Solvolyse von Allenyl- und Propargyl-Derivaten nachgewiesen und als stabile Spezies in superaciden Medien beobachtet^{1–5}. Ihre Additions- und Cycloadditionsreaktionen mit Olefinen und Dienen wurden von uns in den letzten Jahren untersucht⁶.

Frühere theoretische Arbeiten befaßten sich mit der Ladungsverteilung und Struktur Methyl- und Fluor-substituierter Allenyl-Kationen^{7–9}.

Energetische Aspekte blieben bei diesen Studien unberücksichtigt. Wir ergänzen diese Untersuchungen nun durch Phenyl-substituierte Systeme, die für unsere experimentellen Arbeiten⁶⁾ von Interesse sind, und präsentieren erstmals quantitative Daten über die Stabilität unterschiedlich substituierter Allenyl-Kationen.

1. Methode

Die Bestimmung zuverlässiger Energieunterschiede verschiedener Carbenium-Ionen mit Hilfe von ab-initio-MO-Methoden erfordert üblicherweise die Verwendung eines großen Basissatzes¹⁰⁾. Derzeit können damit jedoch nur relativ kleine Teilchen analysiert werden. Am Beispiel von Allyl-¹¹⁾ und Vinyl-Kationen¹²⁾ haben wir allerdings demonstriert, daß schon Rechnungen mit dem minimalen STO-3G-Basissatz¹³⁾ ausreichen, um die relativen Stabilitäten *innerhalb einer Klasse von Carbenium-Ionen* mit einer Genauigkeit wiederzugeben, die der von Gasphasen-Experimenten vergleichbar ist. Daher führten wir in dieser Studie ebenfalls ab-initio-MO-Berechnungen unter Verwendung des STO-3G-Basissatzes¹³⁾ und der „Gaussian 70“-Programme¹⁴⁾ durch.

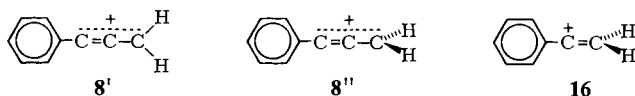
Die Geometrie der Methyl-substituierten Allenyl-Kationen **4–7** wurde mit Ausnahme der CH-Bindungslängen und -winkel in den Methylgruppen vollständig optimiert; für die CH₃-Gruppen wurden CH-Bindungslängen von 1.09 Å sowie Tetraederwinkel vorgegeben. Bei den Phenyl-substituierten Allenyl-Kationen **8–12** wurden nur die C¹C²- und die C²C³-Abstände optimiert. Der C¹C²C³-Winkel wurde gleich 180° gesetzt, da bei **2–7** die Abweichung von der Linearität 0.5° nie überschritt. Für die Phenylringe wurde Standardgeometrie angenommen (CC = 1.40 Å, CH = 1.08 Å, Winkel = 120°)¹⁵⁾. Der dadurch eingeführte Fehler sollte klein sein, da selbst beim 1-Phenylvinyl-Kation, in dem der Phenylrest wesentlich stärker deformiert sein muß, Optimierung des Aromaten nur mit einem Energiegewinn von 3 kcal/mol verbunden ist¹²⁾. Der C¹–Phenyl- und C³–Phenyl-Abstand wurde für die Kationen **8** und **9** zu 1.41 Å berechnet und für die übrigen Systeme übernommen.

2. Geometrie

Bindungslängen: Mit 1.215 Å (Tab. 1) liegt der C¹C²-Abstand des unsubstituierten Allenyl-Kations **2** zwischen der berechneten (STO-3G) Länge der Dreifachbindung des Propins (1.170 Å) und der Doppelbindung des Allens (1.288 Å)¹⁸⁾. Die C²C³-Bindungslänge (1.360 Å) ist gegenüber der CC-Einfachbindung des Propins (1.484 Å)¹⁸⁾ verkürzt und gegenüber der Doppelbindung des Allens verlängert. Damit ist die Schreibweise des Allenyl-Kations mit einer 2 1/2fach-Bindung zwischen C¹ und C² und einer 1 1/2fach-Bindung zwischen C² und C³ gerechtfertigt.

Methylierung an C¹ verlängert den C¹C²-Abstand um 0.07–0.09 Å (Ausnahme **9** → **12**), während gleichzeitig der C²C³-Abstand um 0.012–0.015 Å verkürzt wird. Der Einfluß von Methylgruppen an C³ ist etwas größer: Je Methylgruppe wird C¹C² um etwa 0.01 Å verkürzt und C²C³ um etwa 0.02 Å verlängert. Phenylgruppen verschieben im gleichen Sinn, doch ist ihr Effekt größer. Methyl- wie Phenyl-Substituenten verlängern somit die benachbarte und verkürzen die entfernte Bindung des Allenylsystems. Der gleiche Effekt wurde auch bei Allyl-Kationen gefunden¹¹⁾.

Kation **8'** ist um 20 kcal/mol stabiler als das orthogonale Kation **8''**. Dieser Unterschied entspricht der Rotationsbarriere des Phenylrests und beträgt etwa 80% des für das 1-Phenylvinyl-Kation (**16**) errechneten Wertes (24.7 kcal/mol)²⁰.



Die größere Phenyl-Rotationsbarriere des 3-Phenylallenyl-Kations **9** (35 kcal/mol) ist auf den größeren LUMO-Koeffizienten an C³ der Allenyl-Kationen sowie auf das völlige Fehlen von π -Konjugation in der orthogonalen Konformation zurückzuführen.

3. Molekülorbitale und Elektronenverteilung

Die π -Molekülorbitale (STO-3G-Wellenfunktionen) des unsubstituierten Allenyl-Kations **2** sind in Abb. 1 dargestellt²¹. Die Orbitale rechts entsprechen dem Allylsystem. Links sind das bindende und antibindende MO der orthogonalen Doppelbindung gezeigt; die kleinen Koeffizienten an den Wasserstoffen ergeben sich durch hyperkonjugative Wechselwirkung mit den CH₂-Orbitalen.

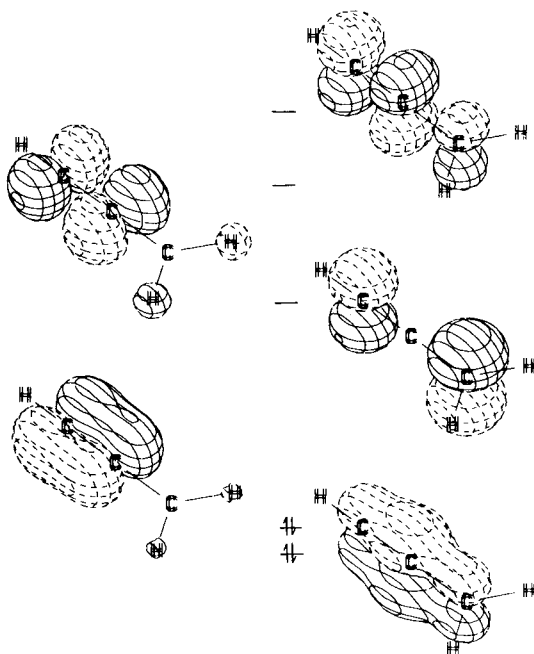
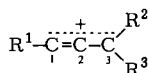


Abb. 1. π -Molekülorbitale des Allenyl-Kations **2**

Das für die Reaktivität gegenüber Nucleophilen maßgebliche tiefste unbesetzte Orbital (LUMO) ist Teil des Allylsystems. Abb. 1 und Tab. 2 zeigen, daß in diesem Orbital der Koeffizient an C³ größer ist als an C¹. Nach Tab. 2 vergrößern Phenyl- und in geringerem Maß auch Methyl-Substituenten an C³ das Verhältnis C³/C¹ der LUMO-

Koeffizienten, während Substitution an C¹ diesen Quotienten verkleinert. Gleichfalls erhöht 3-Substitution die relative Elektronendichte an C¹, während 1-Substitution die Elektronendichte an C³ steigert. Über entsprechende Effekte an Allyl-Kationen haben wir früher berichtet¹¹⁾.

Tab. 2. LUMO-Koeffizienten (obere Zahlen) und π -Ladungsdichten (Gross orbital charges, untere Zahlen) in Allenyl-Kationen



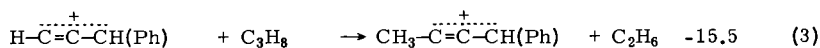
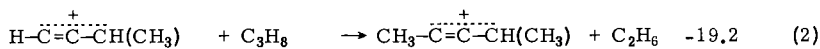
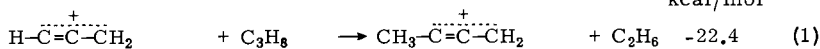
	R ¹	R ²	R ³	C ¹	C ²	C ³	C ³ /C ¹
2	H	H	H	-0.611	-0.079	0.798	1.31
				0.462	1.129	0.409	0.89
3	CH ₃	H	H	-0.626	-0.107	0.776	1.24
				0.460	1.128	0.473	1.03
4	H	CH ₃	H	-0.572	-0.041	0.816	1.43
				0.547	1.135	0.396	0.72
6	H	CH ₃	CH ₃	-0.538	-0.013	0.829	1.54
				0.611	1.135	0.376	0.62
7	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-0.558	-0.042	0.812	1.46
				0.587	1.148	0.418	0.71
8	Ph	H	H	-0.592	-0.010	0.631	1.07
				0.582	1.099	0.651	1.12
9	H	Ph	H	-0.415	-0.027	0.695	1.67
				0.727	1.099	0.588	0.81
10	Ph	CH ₃	H	-0.587	-0.067	0.679	1.16
				0.585	1.130	0.581	0.99
11	Ph	CH ₃	CH ₃	-0.560	-0.039	0.712	1.27
				0.621	1.147	0.530	0.85
12	CH ₃	Ph	H	-0.431	-0.052	0.694	1.61
				0.700	1.116	0.591	0.84

4. Energie

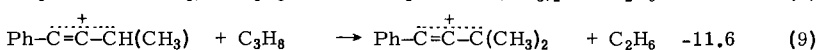
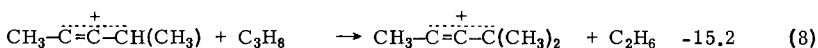
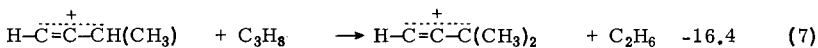
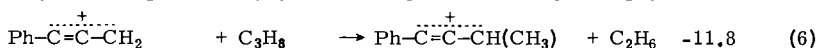
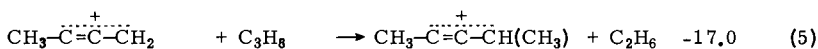
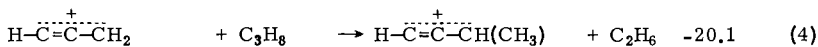
Stabilisierungsenergie: Die Stabilisierung von Allenyl-Kationen durch Methyl- und Phenylgruppen kann durch die isodesmischen Reaktionen (1) – (14) definiert werden. ΔE läßt sich aus der berechneten Gesamtenergie von Ethan (–78.30618 a. u.)²²⁾, Propan (–116.88642 a. u.)¹⁸⁾ und Phenylethan (–305.05415 a. u.)²³⁾ sowie den in Tab. 1 tabellierten Werten der Allenyl-Kationen 2 – 12 ermitteln.

Nach Gl. (1) bewirkt 1-Methylierung des unsubstituierten Allenyl-Kations eine Stabilisierung von 22 kcal/mol. Wie erwartet, ist dieser Wert größer als beim Allyl-Kation (17 kcal/mol)¹¹⁾, aber kleiner als beim Vinyl-Kation (30 kcal/mol)¹²⁾. Die Stabilisierungsenergie durch 1-Methyl ist um so kleiner, je besser die positive Ladung durch 3-Substituenten delokalisiert ist (Gl. 2, 3). Wie bei gesättigten Carbenium-Ionen und Vinyl-Kationen¹²⁾ ist der Effekt eines Phenylrests etwa doppelt so groß wie der eines Methylrests (Gl. 1 – 3 und 10 – 12).

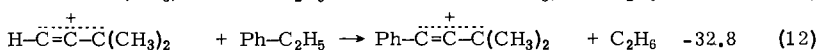
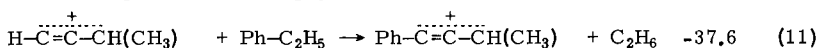
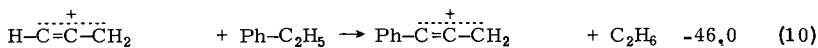
1-Methylierung

 ΔE (STO-3G)
kcal/mol

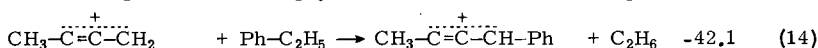
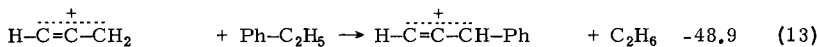
3-Methylierung



1-Phenylierung



3-Phenylierung



Einführung einer Methylgruppe in 3-Position hat einen umso größeren Effekt, je geringer die Donorfähigkeit des 1-Substituenten ist (Gl. 4–6). Die zweite 3-Methylgruppe stabilisiert um einen etwas geringeren Betrag (Gl. 7–9). 3-Phenylreste haben einen mehr als doppelt so großen Effekt wie entsprechende Methylgruppen (Gl. 13, 14).

Zunächst überrascht der Befund, daß 1-Methylierung eine größere Stabilisierung bewirkt als 3-Methylierung (Gl. 1 und 4), da aufgrund des größeren LUMO-Koeffizienten an C³ das Gegenteil zu erwarten wäre. Nach der hier gewählten Definition der Stabilisierungsenergien reflektieren diese Zahlen aber außer der Stabilisierung der positiven Ladung zusätzlich den Energieunterschied, um den 2-Butin stabiler ist als 1-Butin (nach STO-3G 7.1 kcal/mol²⁴). Berücksichtigt man diesen Betrag, so erhält man die erwartete Reihenfolge. Phenyl-Substitution hat in Position 3 einen größeren Effekt als in Position 1. Wiederum dürfte die relative Energie der korrespondierenden Kohlenwasser-

stoffe dafür verantwortlich sein, daß nach dieser Definition der Unterschied relativ klein ist.

Berechnung von Bildungswärmen: Aus den berechneten ΔE -Werten und den experimentellen ΔH_f° -Werten des Allenyl-Kations **2**²⁵⁾, Ethan (-20.2 kcal/mol), Propan (-24.8 kcal/mol) und Ethylbenzol ($+7.1$ kcal/mol)²⁶⁾ lassen sich nun die Bildungswärmen der Allenyl-Kationen **3**–**12** berechnen (Tab. 3). Außer für **2** sind auch für die Kationen **3** (255)²⁷⁾, **4** (257)²⁷⁾ und **6** (≈ 234)²⁸⁾ experimentelle Bildungswärmen bekannt. Die hervorragende Übereinstimmung kann sowohl als Beweis für die Zuverlässigkeit dieser Abschätzungen wie auch als Bestätigung der internen Konsistenz des experimentellen Datensatzes angesehen werden. Eine früher angegebene Bildungswärme von 254 kcal/mol für Kation **2**²⁹⁾ läßt sich aufgrund dieser Berechnungen mit Sicherheit ausschließen.

Tab. 3. Berechnete Bildungswärmen (ΔH_f°)^{a)} der Allenyl-Kationen **2**–**12** (kcal/mol)

2	281 ^{b)}	5	232.5	8	262.3	11	229.8
3	254.0	6	235.3	9	259.4	12	239.2
4	256.3	7	212.7	10	246.0		

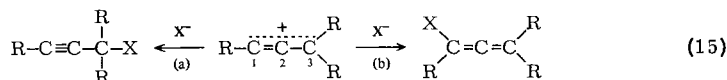
a) Dezimalstellen werden mitgeführt, um Fortpflanzung von Rundungsfehlern zu vermeiden. –

b) Referenzverbindung (Lit. 25)).

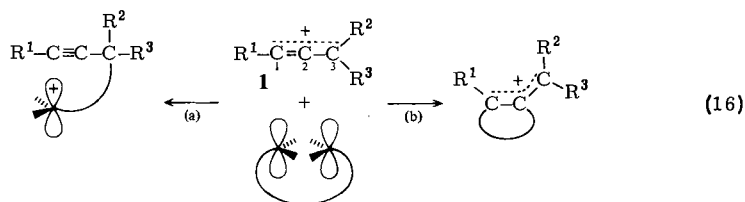
5. Konsequenzen für das Additions- und Cycloadditionsverhalten von Allenyl-Kationen

Wie bereits aus experimentellen^{1–5)} und früheren theoretischen Untersuchungen^{7–9)} gefolgert, sind beide Resonanzstrukturen **1a** und **1b** am Grundzustand von Allenyl-Kationen beteiligt. Substitution an C¹ begünstigt die Allen-, Substitution an C³ die Alkin-Grenzstruktur.

Reaktionen mit n-Nucleophilen: Der Angriff harter Nucleophile auf Allenyl-Kationen sollte durch die Ladungsverteilung in **2**–**12** determiniert werden. Sieht man von den 1-monosubstituierten Kationen **3** und **8** ab, ist nach Tab. 2 die positive Ladung an C³ stets größer als an C¹. Damit ist zu erklären, daß Allenyl-Kationen von n-Nucleophilen primär an C³ angegriffen werden, so daß unter kinetisch kontrollierten Bedingungen vorwiegend Propargylderivate entstehen (Gl. 15a). Dagegen ist die vielfach beobachtete Bildung von Allenylderivaten (Gl. 15b) im allgemeinen auf thermodynamische Produktkontrolle zurückzuführen³⁰⁾.

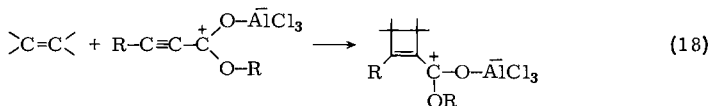
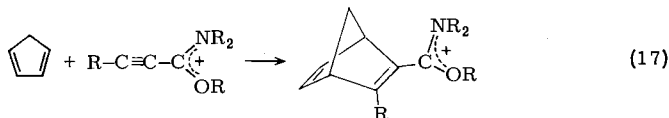


Reaktionen mit π -Nucleophilen: Nach der Störungs-MO-Betrachtung sollten π -Systeme (weiche Nucleophile) ebenfalls bevorzugt an C³ angreifen (Gl. 16a), weil nach Tab. 2 der LUMO-Koeffizient an dieser Position am größten ist. Natürlich gilt diese Erwartung nur, wenn C³ sterisch nicht stark abgeschirmt ist; ist dies der Fall, muß auch mit C¹-Angriff gerechnet werden.



Die PMO-Methode ist nur auf Reaktionen mit frühem Übergangszustand anwendbar. Führt man nun im Allenyl-Kation **1** zunehmend elektronenliefernde Substituenten ein, was nach Abschnitt 4 zur Stabilisierung von **1** führt, wird bei konstant gehaltenem Nucleophil die Reaktion (16a) zunehmend weniger exotherm. Der Übergangszustand, der zunächst Edukt-ähnlich ist (frontier orbital control), wird allmählich Produkt-ähnlich. Reaktionsweg (16a), bei dem der stabilisierende Effekt der Substituenten $R^1 - R^3$ verlorenght, wird dabei unattraktiver. Dagegen gewinnt Reaktionsweg (16b) an Bedeutung, weil hier die Substituenten $R^1 - R^3$, die zunächst das Allenyl-Kation stabilisieren, auch im Produkt einen stabilisierenden Effekt ausüben können.

Es ist daher zu erwarten, daß wenig stabilisierte Allenyl-Kationen nach Gl. (16a) reagieren, und daß bei zunehmender Donorfähigkeit von $R^1 - R^3$ Weg (16a) von (16b) abgelöst wird. Als Grenzfall des Reaktionstypus (16b) lassen sich die Diels-Alder-Reaktionen von Alkynylamidium-Ionen mit Cyclopentadien (Gl. 17)³¹⁾ wie auch die Lewis-Säure-katalysierten Additionen von Propiolsäureestern an Olefine (Gl. 18) auffassen³²⁾.



Es läßt sich nicht generell voraussagen, bei welchem Substitutionsgrad der Wechsel zwischen Reaktionsweg (16a) und (16b) erfolgt, da dies außer von $R^1 - R^3$ auch vom Nucleophil abhängig ist.

Wir danken Herrn Prof. P. v. R. Schleyer für Diskussionen und die zur Verfügung gestellte Rechenzeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

¹⁾ H. G. Richey und J. M. Richey in Carbonium Ions (Herausg. G. A. Olah und P. v. R. Schleyer), Bd. II, Kap. 21, Wiley Interscience, New York 1970.

²⁾ G. Modena und U. Tonellato, Adv. Phys. Org. Chem. **9**, 185 (1971).

³⁾ P. J. Stang, Prog. Phys. Org. Chem. **10**, 205 (1973).

⁴⁾ M. Hanack, Acc. Chem. Res. **9**, 364 (1976).

⁵⁾ P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack und L. R. Subramanian, Vinyl Cations, S. 246 - 270, 486 - 489, Academic Press, New York 1979.

- 6) H. Mayr, Habilitationsschrift, Univ. Erlangen 1980. Siehe auch nachstehende Publikationen und dort zitierte Arbeiten.
- 7) D. Mirejovsky, W. Drenth und F. B. van Duijneveldt, *J. Org. Chem.* **43**, 763 (1978).
- 8) D. Mirejovsky, W. Drenth und F. B. van Duijneveldt, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **98**, 388 (1979).
- 9) M. Dorado, O. Mó und M. Yáñez, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 947 (1980).
- 10) K. Raghavachari, R. A. Whiteside, J. A. Pople und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5649 (1981).
- 11) H. Mayr, W. Förner und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6032 (1979); **102**, 3663 (1980).
- 12) H. Mayr, R. Schneider, D. Wilhelm und P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **46**, 5336 (1981).
- 13) W. J. Hehre, R. Ditchfield, R. F. Stewart und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2647 (1969).
- 14) W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton und J. A. Pople, QCPE Programm Nr. 236, Indiana University, Bloomington, Indiana.
- 15) J. A. Pople und M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4253 (1967).
- 16) L. Radom, P. C. Hariharan, J. A. Pople und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 10 (1976).
- 17) J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 18) L. Radom, W. A. Lathan, W. J. Hehre und J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5339 (1971).
- 19) L. Radom, P. C. Hariharan, J. A. Pople und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6531 (1973).
- 20) Y. Apeloig, P. v. R. Schleyer und J. A. Pople, *J. Org. Chem.* **42**, 3004 (1977).
- 21) Plotting-Programm: W. L. Jorgensen, QCPE Programm Nr. 340, Indiana University, Bloomington, Indiana.
- 22) W. A. Lathan, W. J. Hehre und J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 808 (1971).
- 23) Eigene Berechnungen mit Standardgeometrie.
- 24) W. J. Hehre und J. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6941 (1975).
- 25) F. P. Lossing, *Can. J. Chem.* **50**, 3973 (1972).
- 26) J. D. Cox und G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, New York 1970.
- 27) Privatmitteilung von Prof. Lossing an Prof. Schleyer, Januar 1977.
- 28) F. P. Lossing und J. C. Traeger, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **19**, 9 (1976).
- 29) K. W. Egger und A. T. Cocks, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1516 (1973).
- 30) T. L. Jacobs und D. M. Fenton, *J. Org. Chem.* **30**, 1808 (1965).
- 31) J. S. Baum und H. G. Viehe, *J. Org. Chem.* **41**, 183 (1976).
- 32) B. B. Snider, D. J. Rodini, R. S. E. Conn und S. Sealfon, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5283 (1979).

[52/82]