

Modellrechnungen zur Umlagerung von Allenylrhodaniden in Propargylsenföle

Von

Peter Schuster* und Erich Zbiral

Aus dem Institut für Theoretische Chemie
und dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Januar 1969)

Modellrechnungen zur Beschreibung der Umlagerung von Allenylrhodaniden in Propargylsenföle wurden mit Hilfe der erweiterten *Hückel*-methode (*EHM*) durchgeführt. Das innere Ionenpaar weist geringere Energie als der cyclische Übergangszustand auf. Einflüsse von Alkylsubstituenten auf die Geschwindigkeit der Umlagerung werden durch die Rechnungen richtig wiedergegeben. Differenzen zwischen einigen Rechenergebnissen und der chemischen Erfahrung werden durch die Vernachlässigungen der *EHM*-Methode verursacht, wie eine Berechnung der *Coulomb*-Korrekturen¹ bzw. *CNDO/2*²-Rechnungen zeigen.

Model Calculations Describing the Molecular Rearrangement of Allenyl Rhodanides into Propargyl Isothiocyanates

Model calculations which describe the rearrangement of allenyl rhodanides into propargyl isothiocyanates were performed using the extended *Hückel* method (*EHM*). The inner ion pair is calculated to have lower energy than the cyclic transition state. The influence of alkyl substituents on the rate of the rearrangement is predicted correctly. The differences between some calculated results and the chemical experience are caused by the approximations of the *EHM*-method as the calculated *Coulomb*-corrections¹ and *CNDO/2*²-calculations show.

* Zur Zeit: Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, D-34, Göttingen.

¹ P. Schuster, *Mh. Chem.* **100**, 1033 (1969).

² J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Physics* **43**, S 129, S 136 (1965); **44**, 3289 (1966).

Die vor kurzem von *Zbiral* und *Hengstberger*³ beschriebene Umlagerung von Allenylrhodaniden in Propargylsenföle (1) läßt sich aus geometrischen Gründen nur schwierig in das Schema von *Cope*-Umlagerungen⁴ einordnen.

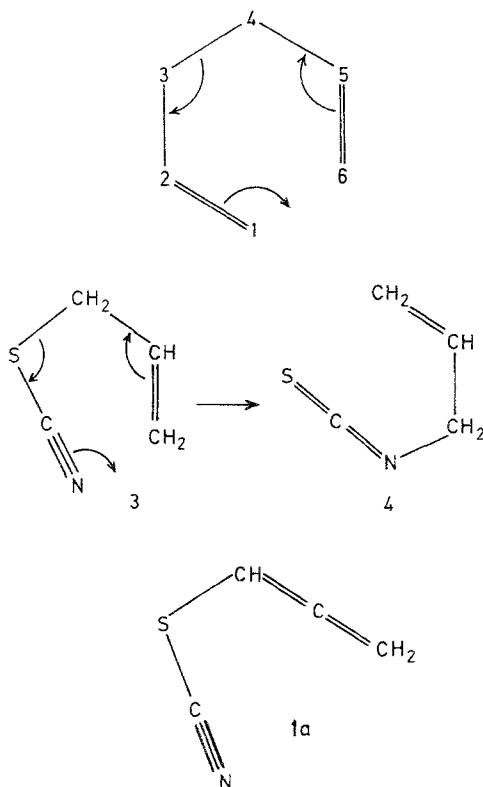
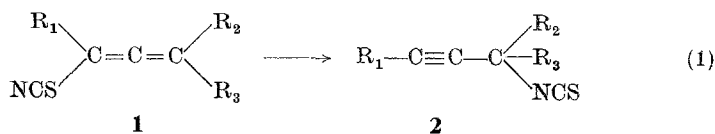


Abb. 1. Strukturen für das Eintreten der *Cope*-Umlagerung in verschiedenen Systemen



Während sich für die schon lange bekannte Umwandlung von Allylrhodaniden (3) in Allylsenföle (4)⁵ ohne größere Deformation der Valenzwinkel ein Übergangszustand formulieren läßt, welcher dem für *Cope*-Um-

³ *E. Zbiral* und *H. Hengstberger*, *Mh. Chem.* **99**, 412 (1968).

⁴ *J. Hine*, „*Physic. Org. Chemistry*“, McGraw Hill, 2nd ed. (1962), 505.

⁵ *A. Liceto*, *A. Fava*, *U. Mazzucato* und *P. Radici*, *Gazz. Chim. Ital.* **90**, 919 (1960).

lagerungen typischen „Sechseck“ sehr nahekommt, verhindert der lineare Bau der Allenylgruppierung die Annäherung des Stickstoffatoms an das

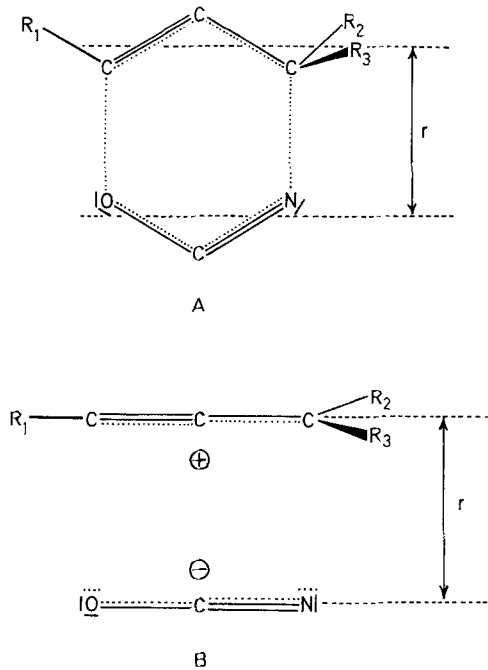


Abb. 2. Anordnungen zur Überwindung der für die Umlagerung ungünstigen Geometrie in Allenylcyanaten

C-Atom 3 (Abb. 1). Zwei alternative Möglichkeiten für den Ablauf bieten sich hier an:

1. Die beiden linearen Dreizentrensysteme, C—C—C und S—C—N, winkeln sich im Übergangszustand ab (vgl. Abb. 2, A, O ist durch S zu ersetzen).

2. Die lineare Geometrie der beiden Dreizentrensysteme bleibt auch während des Ablaufs der Reaktion erhalten. In diesem Fall muß die C—S-Bindung schon weitgehend gelockert sein, ehe die C—N-Bindung geknüpft werden kann. Die Reaktion verläuft über ein inneres Ionenpaar (Abb. 2, B).

In der vorliegenden Arbeit wird mit Hilfe der, alle Valenzelektronen erfassenden, erweiterten *Hückelmethode* (*EHM*) eine Abschätzung der relativen Energien von Strukturen des Typs **A** und **B** versucht. In den Rechnungen ersetzen wir aus Gründen der Vereinfachung die Schwefelatome durch Sauerstoffatome. Da wir hauptsächlich den Energieaufwand der Abwinkelung an den mittleren C-Atomen der Dreizentrensysteme

betrachten wollen, erscheint uns das Modellsystem Allenylcyanat \rightarrow Propargylisocyanat auch für eine grobe Betrachtung der analogen Schwefelverbindung geeignet.

Tabelle 1. Orbitalexponenten und Valenzzustandsionisierungsenergien für die einzelnen Basisfunktionen der *EHM*-Rechnungen

Atom	Funktion	Orbital exponent	Valenzzustandsionisierungsenergien (eV)
H	1 s	1,000	— 13,6
C	2 s	1,625	— 21,4
	2 p	1,625	— 11,4
N	2 s	1,950	— 27,5
	2 p	1,950	— 14,1
O	2 s	2,275	— 35,3
	2 p	2,275	— 17,5

Tabelle 2. Für die Rechnungen verwendete Bindungslängen und Bindungswinkel (Längen in Å)

Struktur	Bindungslängen	Bindungswinkel
5 a	$r_{CH} = 1,06$	$\sphericalangle OCH = \sphericalangle HCH = 120^\circ$
	$r_{CC} = 1,34$	$\sphericalangle CCC = \sphericalangle OCN = 180^\circ$
	$r_{CO} = 1,36$	$\sphericalangle COC = 107^\circ$
	$r_{CN} = 1,13$	
5 b	$r_{CH} = 1,06$	$\sphericalangle HCH = 120^\circ$
	$r_{CC} = 1,28$ (1—2)	$\sphericalangle HCC = \sphericalangle CCC = 180^\circ$
	1,40 (2—3)	
5 c	$r_{C(1)H} = 1,06$	$\sphericalangle HCH = \sphericalangle CCN = 109^\circ 28'$
	$r_{C(3)H} = 1,10$	$\sphericalangle CCC = \sphericalangle NCO = 180^\circ$
	$r_{CC} = 1,21$ (1—2)	$\sphericalangle CNC = 125^\circ$
	1,46 (2—3)	
	$r_{CN} = 1,47$ (3—N)	
	$r_{CN} = 1,19$ (NCO)	
O—C—N [⊖]	$r_{CO} = 1,27$	$\sphericalangle OCN = 180^\circ$
	$r_{CN} = 1,17$	
CH ₃ —	$r_{CH} = 1,10$	$\sphericalangle HCH = \sphericalangle HCC = 109^\circ 28'$
	a $r_{CC} = 1,53$	
	b $r_{CC} = 1,46$ (C—1)	
	$r_{CC} = 1,53$ (C—3)	
c	$r_{CC} = 1,46$ (C—1)	
	$r_{CC} = 1,54$ (C—3)	

Die *EHM*-Rechnung zeigt, daß diejenige Konformation von Allenylcyanat („*cis*“, **5 a**), in welcher die Umlagerung eintreten kann, nur wenig energiereicher ist (1,8 kcal/mol) als die „*trans*“-Konformation (**5 d**). Sämtliche berechneten Propargylisocyanate erweisen sich als thermodynamisch stabiler als die entsprechenden isomeren Allenylcyanate (Tab. 4).

Tabelle 4. Mit Hilfe der *EHM*-Methode berechnete Isomerisierungsenergien und relative Aktivierungsenergien (kcal/mol)

Struktur	Position der Methylgruppen	$E_c - E_a$	$(E_b - E_a)_{rel.}$
5	—	— 55,4	19,3
6	1	— 44,4	21,5
7	3	— 58,1	8,7
8	1,3	— 47,0	13,0
9	3,3	— 56,5	0
10	1,3,3	— 45,4	5,7

Der gewinkelte Übergangszustand und das innere Ionenpaar wurden im Fall des unsubstituierten Systems für eine Reihe verschiedener Abstände berechnet. Eine Auftragung der Gesamtenergie des gewinkelten Übergangszustandes und des Ionenpaares gegen die mittlere Entfernung gegenüberstehender Atome (Abstand r in Abb. 2) zeigt Abb. 3. Man erkennt, daß die *EHM*-Methode die Wechselwirkung der beiden Ionen unabhängig von der Abwinkelung prinzipiell falsch beschreibt. Ausgehend von dem Zustand unendlicher Entfernung müssen sich Kation und Anion auf Grund ihrer elektrostatischen Wechselwirkung vorerst anziehen und ihre Annäherung muß zu einer Energieerniedrigung führen, bis schließlich bei kleinen Abständen die Abstoßung der Elektronenwolken zu einem steilen Energieanstieg führt. In Abb. 3 ist nur dieser steile Anstieg zu erkennen, welcher schließlich in eine horizontale Potentialgerade ausläuft. Abgesehen von diesem prinzipiellen Versagen der Methode zeigt sich aber deutlich, daß die gewinkelten Zustände stets höhere Energie als das Ionenpaar bei gleichem mittleren Abstand der Atome besitzen.

Eine zusätzliche Unstimmigkeit besteht darin, daß bei einem direkten Vergleich der Gesamtenergie die beiden Ionen, Propargylium-Kation und Cyanat-Anion, stabiler sein sollten als die elektrisch neutrale Ausgangsverbindung (vgl.¹).

Diese prinzipielle Schwierigkeit der *EHM*-Methode bei der Beschreibung ionischer Strukturen wurde auch von anderen Autoren gefunden^{8, 9}. In der

⁸ A. S. N. Murthy und C. N. R. Rao, Chem. Physics Letters **2**, 123 (1968).

⁹ W. Adam, A. Grimison, R. Hoffmann und C. Zuazaga de Ortiz, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1509 (1968).

vorangehenden Arbeit¹ wird eine Erklärung für das Versagen der *EHM*-Methode in diesen Fällen gegeben.

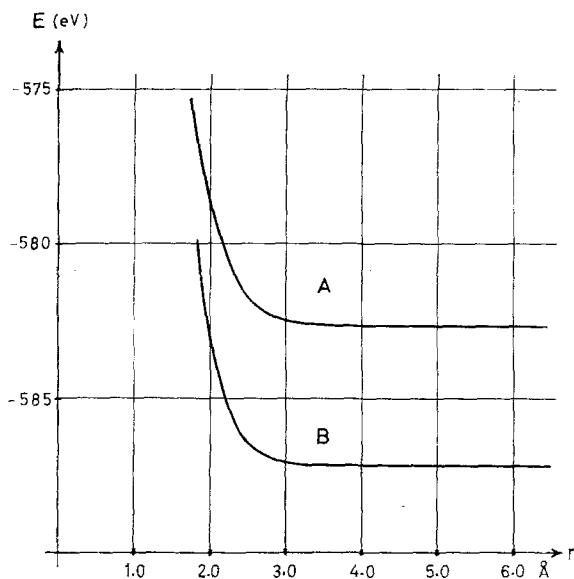


Abb. 3. Abhängigkeit der Gesamtenergie der Strukturen **A** und **B** ($R_1=R_2=R_3=H$) vom Abstand r im Rahmen der *EHM*-Methode

II. Korrekturen für *Coulomb*wechselwirkungen im Rahmen der *EHM*-Methode

In einer vorangehenden Arbeit¹ wurde darauf hingewiesen, daß in der erweiterten *Hückel*methode (*EHM*) eine Reihe von *Coulomb*wechselwirkungen zwischen den geladenen Teilchen innerhalb der Moleküle nicht berücksichtigt werden. Besonders groß wird der dadurch entstehende Fehler, wenn wie in den ionischen Strukturen des vorhergehenden Abschnittes innerhalb des betrachteten Systems Ladungen getrennt werden.

In unserem Modellbeispiel haben wir die beschriebenen *Coulomb*-Korrekturen

$$\Delta E = \sum_{I < J} \sum \frac{Q_I \cdot Q_J}{R_{IJ}} \quad (2)$$

berechnet*. Für die Energien der gewinkelten und linearen Strukturen, **A** und **B**, erhalten wir nun bei Variation des Abstandes ein den Erwartungen entsprechendes Verhalten: Die Potentialfunktionen durchlaufen

* Für diese Rechnungen wurde eine PDP-8 Rechenmaschine im Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen, verwendet.

ein Minimum. Aber auch hier ist eindeutig zu erkennen, daß die gewinkelten Strukturen stets höhere Energien aufweisen (Abb. 4).

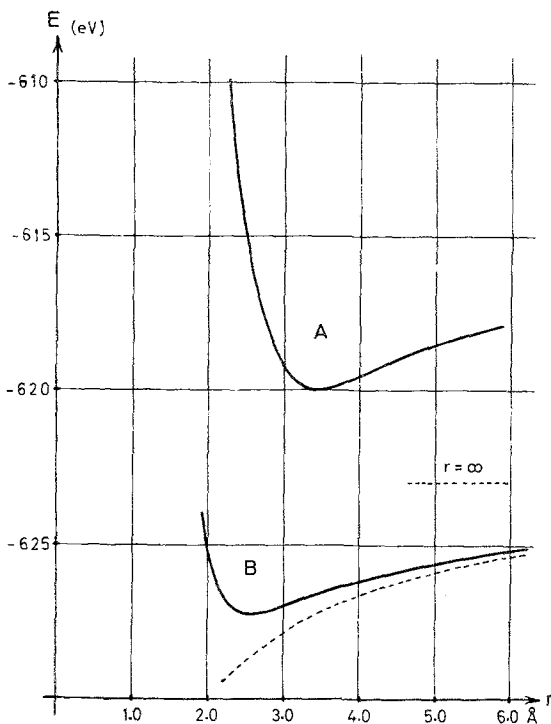


Abb. 4. Abhängigkeit der Gesamtenergie der Strukturen A und B ($R_1=R_2=R_3=H$) vom Abstand r unter Einbeziehung der *Coulomb*-Korrekturen (— zum Vergleich die Wechselwirkung von zwei Punktladungen: r^{-1})

Die zweite Unstimmigkeit wurde jedoch durch die Einbeziehung der „*Coulomb*“-Korrekturen nach Gl. (2) nicht beseitigt. Wie Tab. 5 zeigt,

Tabelle 5. Vergleich der berechneten Gesamtenergien für die Strukturen 5 a, 5 b und 5 c mit verschiedenen Methoden (Energien in eV)

Struktur	$E(EHM)$	$E(EHM) +$ <i>Coulomb</i> -Korrektur	$E(CNDO/2)$
5 a	— 583,40	— 617,73	— 1638,73
5 b	— 253,01	— 249,86	— 618,49
$[O-C-N]^\ominus$	— 334,21	— 373,15	— 1000,82
5 b + $[O-C-N]^\ominus$	— 587,22	— 623,00	— 1619,31
5 c	— 585,81	— 620,52	— 1639,52

besitzt das Ionenpaar auch in unendlicher Entfernung noch immer geringere Energie als die neutralen Moleküle.

III. *CNDO/2*-Rechnungen

Da wir die zu hohe Stabilität des Ionenpaares im Rahmen der *EHM*-Methode nicht einfach hinnehmen konnten, haben wir auch noch Berechnungen der untersuchten Strukturen mit Hilfe des von *Pople, Segal* und *Santry*² entwickelten, semiempirischen *LCAO—MO—SCF*-Verfahrens (*CNDO/2*) durchgeführt. Diese Methode geht vom exakten *Hamiltonoperator* aus und scheint deshalb zur Berechnung der relativen Stabilitäten von Neutalmolekülen und Ionenpaaren besser geeignet als die *EHM*-Methode. Bei der Berechnung der Ionenpaare in den interessanten Abständen, $r \sim 2 \text{ \AA}$, ergaben sich jedoch Konvergenzschwierigkeiten des Verfahrens, weshalb wir hier nur die Resultate für Ausgangszustand, Endzustand und das Ionenpaar in unendlicher Entfernung angeben können (Tab. 5).

Die *CNDO/2*-Rechnungen wurden mit Hilfe des von *Segal* verfaßten Computer-Programms *QCPE 91* auf der *IBM-7040* Rechenanlage der Aerodynamischen Versuchsanstalt, Göttingen, durchgeführt.

In den Abb. 5, 6 und 7 sind die berechneten Ladungsverteilungen zusammengestellt. Man erkennt sofort die im Vergleich zu den *EHM*-Rechnungen viel geringeren Ladungstrennungen innerhalb der Moleküle.

Die *CNDO/2*-Rechnungen bestätigen die Vermutung, daß die größere Stabilität der getrennten Ionen gegenüber den neutralen Verbindungen auf Inkonsistenzen innerhalb der *EHM*-Methode zurückzuführen ist. Diese Schwierigkeit ist durch die Anwendung des vollständigen *Hamiltonoperators* verschwunden. Andererseits werden durch die *CNDO/2*-Rechnungen die Aussagen der *EHM*-Methode bezüglich der thermodynamischen Stabilität von *Allenylecyanat* und *Propargylisocyanat* bestätigt.

IV. Diskussion der Rechenresultate

Die mitgeteilten Rechenergebnisse machen den Ablauf der Umlagerung von *Allenylecyanaten* und im Rahmen des Modells auch von *Allenylrhodaniden* über ein inneres Ionenpaar sehr wahrscheinlich. In diesen Ionenpaaren sind bei Abständen im Bereich des Energieminimums (Abb. 4, $r \sim 2,5 \text{ \AA}$) Kation und Anion in bezug auf die elektronische Struktur schon weitgehend unabhängig, d. h., die berechneten Größen unterscheiden sich nur wenig von den Werten bei vollständiger Trennung. Der Zusammenhalt des Ionenpaares kommt ausschließlich durch die *Coulombwechselwirkung* (*Madelungenergie*) zustande. Dementsprechend müßte die relative Energie des entsprechend substituierten *Propargylkations* ein Maß für die Aktivierungsenergie der Umlagerung bilden.

Dieses Ergebnis rechtfertigt nachträglich den vereinfachenden Ersatz des Schwefelatoms durch Sauerstoff, da der Beitrag des Anions zu relativen Aktivierungsenergien innerhalb einer Reihe von Verbindungen (Cyanate oder Rhodanide) durch Differenzbildung eliminiert wird.

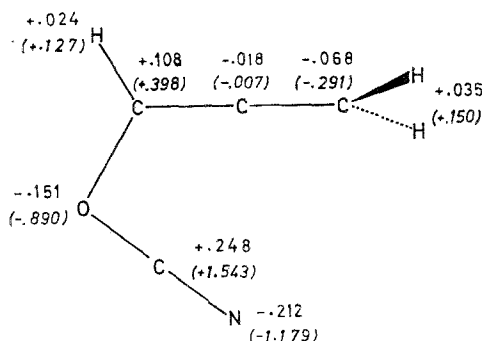


Abb. 5. Ladungsverteilung in Allenylecyanat (**5 a**) im Rahmen der *CNDO/2*-Methode (*EHM*-Resultate in Klammern)

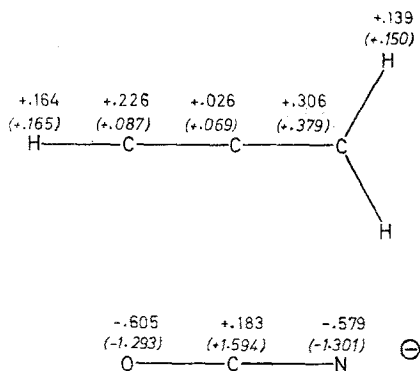


Abb. 6

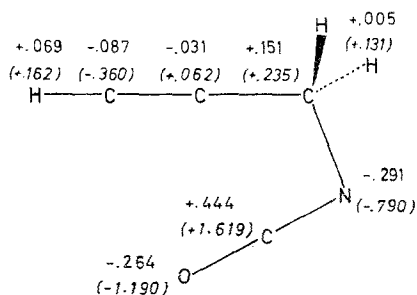


Abb. 7

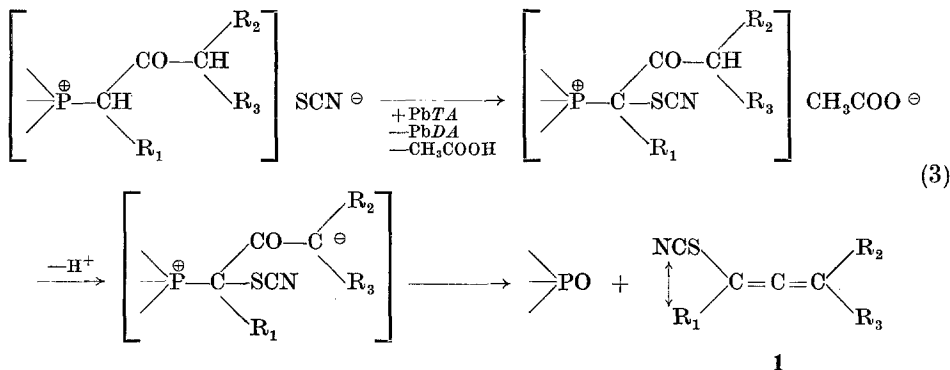
Abb. 6. Ladungsverteilung in Propargyl-Kation (**5 b**) und Cyanatanion im Rahmen der *CNDO/2*-Methode (*EHM*-Resultate in Klammern)

Abb. 7. Ladungsverteilung in Propargylisocyanat (**5 c**) im Rahmen der *CNDO/2*-Methode (*EHM*-Resultate in Klammern)

Zum Unterschied von anderen *Cope*-Umlagerungen und verwandten Reaktionen^{3, 5, 10} treten bei der Umlagerung von Allenylrhodaniden

¹⁰ S. J. Rhoads, „Rearrangements proceeding through „No mechanism“ Pathways“, in: „Molecular Rearrangements I“, ed. by P. de Mayo, Interscience Publishers, New York 1963, p. 660.

tatsächlich ausgeprägte Effekte von Alkylsubstituenten auf, welche mit den berechneten Stabilitäten der entsprechenden Kationen **5b** bis **10b** gut übereinstimmen (Tab. 4). Alkylsubstituenten am C-Atom 3 stabilisieren das entsprechende Propargylkation und beschleunigen die Umlagerung sehr stark. Bei 3,3-Dialkylverbindungen wurde nach Ablauf der Bildungsreaktion (3) für das entsprechende Allenylrhodanid nur das bereits umgelagerte Senföl erhalten³.



Im Fall von 3-Monoalkylderivaten wurden beide Isomere isoliert, das entsprechende Rhodanid ließ sich bei etwa 65° C (0,01 mm Hg) thermisch in das Senföl umlagern³. Die Reaktionsmischungen der in Position 3 unsubstituierten Verbindungen enthielten nur das Rhodanid, welches bei 80° C (11 mm Hg) in das entsprechende Senföl übergeht³.

Die Ergebnisse der Berechnungen lassen für Alkylsubstitution am C-Atom 1 einen gegenteiligen Effekt erwarten. Aus präparativen Gründen gibt es jedoch für diese Fälle kein experimentelles Material.

Die starke Bevorzugung eines Ionenpaares gegenüber einem cyclischen aktivierten Komplex wirft auch ein kritisches Licht auf die Verwendung von leicht anregbaren Deformationsschwingungen zur Motivierung cyclischer Übergangszustände.

Trotz der erzielten Übereinstimmung mit den experimentellen Daten darf aber nicht übersehen werden, daß die vereinfachenden Näherungen der *EHM*-Methode und allgemein aller Verfahren, welche einen effektiven *Hamiltonoperator* verwenden, bei der Behandlung von stark polaren oder gar ionischen Zuständen zu Inkonsistenzen bei der Erfassung der *Coulombwechselwirkungen* führen¹. Unzuverlässige Gesamtenergien und übertriebene Ladungstrennungen zwischen den Atomen im Molekül (vgl. Abb. 5, 6 und 7) sind die Folge davon. Eine einfache Einbeziehung der interatomaren „*Madelung*“-Energien¹ korrigiert das prinzipielle Verhalten der Potentialkurven bei Dissoziation in Ionen. Die semiempirischen, alle Valenzelektronen erfassenden *LCAO—MO—SCF*-Ver-

fahren (z. B. *CNDO/2*) scheinen zur Behandlung von aktivierten Zuständen wesentlich besser geeignet zu sein als die *EHM*-Methode. Bei den von uns behandelten Beispielen ergaben sich jedoch häufig Konvergenzschwierigkeiten, welche wir gegenwärtig durch entsprechende Änderungen des Iterationsverfahrens zu überwinden suchen.

Der eine Autor (*P. S.*) dankt Herrn Prof. Dr. *M. Eigen*, dem Direktor des Max-Planck-Instituts für Physikalische Chemie, Göttingen, und Herrn Prof. Dr. *H. Stetter*, dem Vorstand des Instituts für Numerische Mathematik der Technischen Hochschule Wien, für die großzügige Zuteilung von Rechenzeiten. Herrn Prof. Dr. *O. E. Polansky*, dem Vorstand des Instituts für Theoretische Chemie der Universität Wien, ist er für die freundliche Durchsicht des Manuskriptes zu Dank verpflichtet.