

ZUR THEORIE DER RINGÖFFNUNG DES CYCLOPROPYLKATIONS

"EX STATU NASCENDI".

von W.Kutzelnigg

Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Göttingen

(Received in Germany 27 June 1967)

1. Einleitung.

Bei der nucleofugen Abtrennung eines Tosylatrestes aus einem Tosylcyclopropan sollte intermediär ein Cyclopropylkation entstehen, das sich nach den Regeln für electrocyclische Reaktionen<sup>(1-4)</sup> disrotatorisch in ein Allylkation umlagern sollte. DePuy und Mitarb.<sup>(5)</sup> haben aus ihren experimentellen Untersuchungen zu dieser Reaktion geschlossen, daß sie nicht über ein echtes Cyclopropylkation verläuft, denn bei diesem sollte sich das Wasserstoffatom H<sub>2</sub> am mittleren C-Atom C<sub>2</sub> in der CCC-Ebene befinden und die beiden denkbaren disrotatorischen Ringöffnungen aus Symmetriegründen gleichwertig sein, während experimentell eindeutig eine solche Ringöffnung bevorzugt wird, bei der sich die ursprünglich zur Tosylatgruppe trans stehenden Gruppen nach außen drehen. Eine qualitative Deutung für die Bevorzugung der einen der beiden disrotatorischen Ringöffnungen (die aus Symmetriegründen allein nicht zu verstehen ist), wenn Abtrennung der Tosylatgruppe und Ringöffnung konzertiert vor sich gehen, wurde bereits von DePuy<sup>(5)</sup> vorgeschlagen. Rechnungen von Woodward und Hoffmann<sup>(1)</sup> nach der erweiterten Hückel-Methode<sup>(6)</sup> führten zu einem Ergebnis im Einklang mit der Erfahrung. Neuere experimentelle Untersuchungen zur Solvolyse von Tosylcyclopropanderivaten von Schöllkopf, Schleyer und Mitarb.<sup>(7,8)</sup> lassen eine erneute Beschäftigung mit der Theorie dieser Reaktionen angezeigt erscheinen<sup>(9)</sup>.

2. Die stabilste Konfiguration des Cyclopropylkations.

Rechnungen mit der erweiterten Hückel-Methode<sup>(6)</sup> ergeben, daß das Cyclopropylkation die niedrigste Energie hat, wenn das einzelne H-Atom (H<sub>2</sub>) am mittleren C-Atom (C<sub>2</sub>) in der Ebene der C-Atome liegt, eine Deformation um 30°

aus der Ebene sollte bereits etwa 6 kcal/mol erfordern. Allerdings erweist sich das Cyclopropylkation zwar in einem lokalen Minimum der Potentialhyperfläche in Bezug auf eine Deformation des H<sub>2</sub> aus der Ebene, nicht aber in Bezug auf eine Ringöffnung. Sollte sich dieses Ergebnis bei den von uns in Angriff genommenen ab-initio Rechnungen bestätigen, so würde es bedeuten, daß das freie Cyclopropylkation auch kurzlebig nicht existent ist und sich ohne Aktivierungsenergie in das Allylkation umlagern muß.

### 3. Die Ringöffnung des Cyclopropylkations aus seiner "Gleichgewichtskonfiguration".

Wenn das Cyclopropylkation zuerst gebildet wird, anschließend seine stabilste (d.h. ebene) Anordnung annimmt und sich dann umlagert, so kann man nur zwischen je einem conrotatorischen und disrotatorischen Mechanismus unterscheiden. Die berechneten Energien entlang des Reaktionsweges sind auf Bild 1 gestrichelt wiedergegeben.

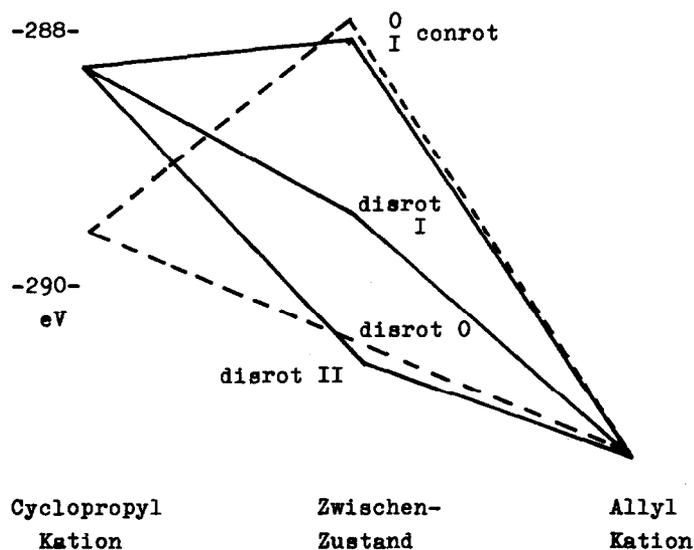
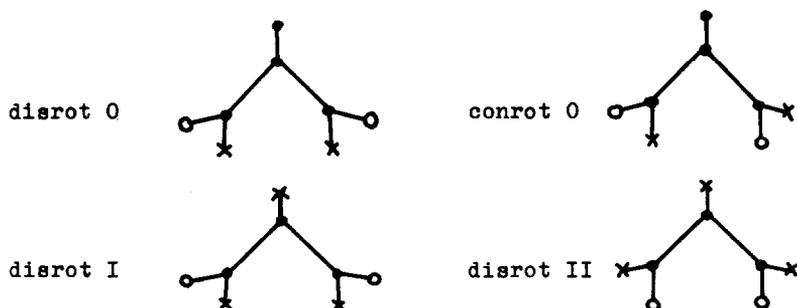


Bild 1

Von Interesse ist die Energie etwa in der Mitte des Reaktionsweges. Die entsprechende Anordnung soll als "Zwischenzustand" bezeichnet werden, ohne daß damit behauptet werden soll, daß dieser Zustand einem Minimum der Potentialkurve entspräche, eine endliche Lebensdauer habe oder sonstwie ausgezeichnet sei. Die Geometrie dieser Zwischenzustände (die als conrot.0 und disrot.0 bezeichnet sind) ist auf Bild 2 skizziert. Die  $\text{CH}_2$ -Gruppen sind jeweils als um  $45^\circ$  gegen die CCC-Ebene gedreht angenommen, die übrigen Abstände und Winkel als Mittelwerte zwischen dem Cyclopropyl- und Allylkation. Der "Zwischenzustand" conrot.0 hat eine Energie oberhalb derjenigen des Cyclopropylkations, der Zustand disrot.0 darunter; auf dem conrotatorischen Weg ist also eine Aktivierungsenergie erforderlich, auf dem disrotatorischen offenbar nicht.



(• bedeutet Atome in der Zeichenebene, x darüber, o darunter)

Bild 2

#### 4. Die Ringöffnung "ex statu nascendi".

Wenn die disrotatorische Ringöffnung keine Aktivierungsenergie erfordert, so ist zu erwarten, daß das Cyclopropylkation, wie es nach der Abtrennung des Tosylatrestes entsteht, nicht die ebene Anordnung einnimmt, bevor es sich umlagert, sondern es wird den steilsten möglichen Weg auf der Potentialhyperfläche wählen. Wenn aber die Ringöffnung einsetzt, bevor das Cyclopropylkation sich eingeebnet hat, so sind die beiden disrotatorischen Zwischenzustände, die bei ebener Anordnung am C2 gleichwertig sind, jetzt verschieden.

Die Geometrie, die diesen beiden Zuständen (disrot.I und disrot.II) entspricht, ist auf Bild 2 skizziert und die Energie entlang der beiden Reaktionswege ist auf Bild 1 in der ausgezogenen Kurve wiedergegeben. Dabei ist ein Winkel von  $30^\circ$  zwischen der  $C_2H_2$ -Bindung und der CCC-Ebene angenommen.

Aus dem Verlauf der potentiellen Energie entlang des Reaktionsweges, vor allem im steilen Abfall zu Beginn, muß man schließen, daß die Abtrennung der nucleofugen Gruppe am günstigsten konzentriert mit der Ringöffnung vor sich geht, weil auf diese Weise die Tosylatgruppe den Rest des Moleküls im energetisch tiefer liegenden Zwischenzustand zurückläßt.

Durch die gleichzeitige Ringöffnung wird die Aktivierungsenergie für die Abtrennung erniedrigt.

#### 5. Anschauliche Erklärung der größeren Stabilität der Zwischenzustände mit pyramidaler Konfiguration am C2.

In den beiden disrotatorischen "Zwischenzuständen" (Bild 2) sind die Nachbarschaftsverhältnisse vollkommen gleich, so daß man schließen kann, daß die Energie der Elektronen-Paarbindungen ( $\sigma$ -Bindungen) im wesentlichen gleich ist. Ein Energieunterschied kann also nur auf einem Unterschied des bindenden Dreizentrenorbitals beruhen, das man sich aus den drei quasi- $\pi$ -Orbitalen an den drei C-Atomen aufgebaut denken kann und das mit zwei Elektronen zu besetzen ist. Die Energie dieses Orbitals hängt von der Überlappung der drei Orbitale ab. Die Überlappungsintegrale sind in Tab.I angegeben, zusammen mit den Energien, die man nach der einfachen Hückel-Methode erhält, wenn man  $B = k \cdot S$  setzt (die Konstante  $k$  wird dadurch eliminiert, daß wir die Energien in Einheiten des  $B$ -wertes für das Allylkation angeben).

Im "Zwischenzustand" disrot.I ist schon fast die  $\pi$ -Elektronenenergie des Allylkations erreicht, was offenbar seine relativ niedrige Energie erklärt.

Tabelle I

"π-Überlappungsintegrale und Hückel-Energien in den Überlappungszuständen"

	disrot I	disrot O	disrot II	conrot O	Allyl (z.Vgl.)
S <sub>12</sub>	0,080	0,156	0,190	0,156	0,244
S <sub>23</sub>	0,080	0,156	0,190	0,156	0,244
S <sub>13</sub>	0,109	0,109	0,109	-0,038	0,034
E <sub>Hückel</sub>	1,474	2,308	2,694	1,658	2,970

Beim Vergleich von disrot.I und disrot.O muß man allerdings beachten, daß deren Energieunterschied nicht allein durch die Energie der Dreizentrenbindung bestimmt wird. Eine Verbiegung aus der ebenen Lage an diesem Atom bedeutet eine Änderung der Hybridisierung von  $sp^2$  in Richtung  $sp^3$ , was Energie kostet. Mit der erweiterten Hückel-Methode ergibt sich, daß der Beitrag der Dreizentrenbindung überwiegt und die pyramidale Anordnung begünstigt, obwohl der Energieunterschied vielleicht zu klein ist, um als signifikant gewertet zu werden. Deshalb ist eine endgültige Entscheidung nur mit Hilfe von ab-initio Rechnungen möglich.

#### 6. Die Reaktion bicyclischer Cyclopropyl-Tosylate.

In einem bicyclischen Molekül mit exo-Stellung des zweiten Ringes zur Tosylatgruppe, in dem aus sterischen Gründen eine vollständige Ringöffnung in der bevorzugten disrotatorischen Weise bis zum Allylkation nicht möglich ist, wohl aber eine teilweise Ringöffnung, die die konzertierte Abtrennung des Tosylatrestes genügend erleichtert, sollte ein Kation gebildet werden, das durch sterischen Zwang in der Geometrie des Zwischenzustandes fixiert ist. Diese sollte, weil es energetisch schon nahe am Allylkation ist, eine gewisse Lebensdauer haben und sollte unter Anlagerung nucleophiler Gruppen weiterreagieren. Rechnungen zeigen, daß die positive Ladung in diesem Ion etwa gleichmäßig auf die drei C-Atome verteilt ist, während sie sich beim Cyclopropylkation nur auf C2 und im Allylkation auf C1 und C2 befindet. An C1, C2 oder C3 sollten substituierte Produkte also mit gleicher Wahrscheinlichkeit

gebildet werden. Da der "Zwischenzustand" an C2 pyramidale Anordnung besitzt, nähert sich ein Substituent dort an, wo vorher der Tosylatrest war.

Tatsächlich ergaben sich bei der Acetolyse von Exo-Bicyclo(4,1,0) Heptyl-Tosylat (Exo-Norcaryl-Tosylat) etwa zu gleichen Teilen Exo-Norcaryl-Acetat und ein 1,3-Diacetat, das offenbar aus dem primär gebildeten cis-Cycloheptenylacetat gebildet wurde<sup>(8)</sup>.

Wenn durch einen stärkeren sterischen Zwang auch eine partielle Ringöffnung nicht möglich ist, sollte die Abtrennung des Tosylatrestes deutlich erschwert sein. Findet sie trotzdem statt, so ist zu erwarten, daß das verbleibende Kation ebene Anordnung am C2 einnimmt. Eine anschließende Substitution sollte dann nicht mehr stereoselektiv sein. Der erste Teil dieser Behauptung ist im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen am Exo-Bicyclo-(3,1,0)-Hexyl-Tosylat, bei dem bisher weder die Ringöffnung, noch die Abtrennung des Tosylatrestes gelang.

#### 7. Anerkennung.

Der Verfasser dankt Prof.U.Schöllkopf für die Anregung, sich mit diesem Thema zu beschäftigen. Die Rechnungen mit der erweiterten Hückel-Methode wurden mit dem vom "Quantum Chemistry Program Exchange" zur Verfügung gestellten Programm QCPE 30 (Verfasser R.Hoffmann) an der Rechenmaschine IBM 7040 des Göttinger Rechenzentrums durchgeführt.

#### Literatur.

1. R.B.Woodward and R.Hoffmann, J.Amer.Chem.Soc. 87,395(1965)
2. H.C.Longuet-Higgins and E.W.Abrahamson, J.Amer.Chem.Soc.87,2046(1965)
3. K.Fukui, Tetrahedron letters, 24, 2009(1965)
4. P.Millie, Bl.Soc.Chim.France 1966, 4031
5. C.H.DePuy, L.G.Schnack and J.W.Hausser, J.Amer.Chem.Soc. 87, 4006(1965);  
88, 3343(1966)
6. R.Hoffmann, J.Chem.Phys. 39, 1397(1963)
7. P.v.R.Schleyer, G.W.van Dine, U.Schöllkopf, J.Paust, J.Amer.Chem.Soc.  
88, 2668(1966)
8. U.Schöllkopf, K.Fellenberger, M.Patsch, P.v.R.Schleyer, G.W.van Dine  
and T.Su, Tetrahedron letters (in press)

9. R.Hoffmann teilte dem Verfasser nach Fertigstellung dieses Manuskriptes mit, daß er vor längerer Zeit ausgedehnte Rechnungen durchgeführt, aber noch nicht publiziert hat, die mit den hier diskutierten weitgehend übereinstimmen und die zu ähnlichen Schlußfolgerungen führten. Die Priorität von Hoffmann soll hier ausdrücklich anerkannt werden, das Hauptinteresse der vorliegenden Arbeit ist aber vor allem in ihrem Zusammenhang mit den experimentellen Ergebnissen von Schöllkopf und Schleyer(8) zu sehen.