

MO-THEORETISCHE UNTERSUCHUNG ZUR STABILITÄT VON VINYLKATIONEN

Herbert Fischer

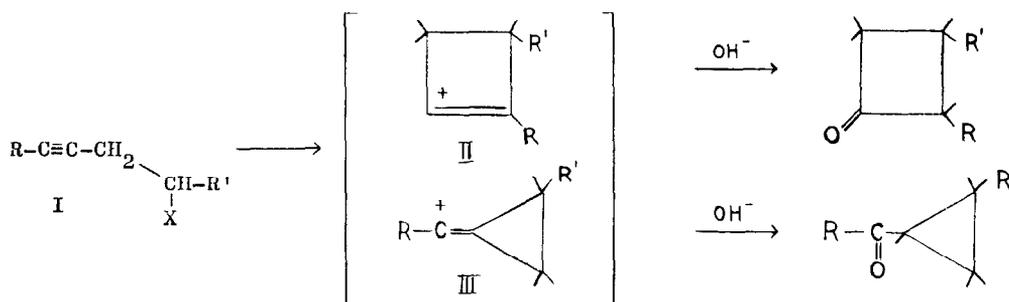
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Germany

Klaus Hummel und Michael Hanack

Chemisches Institut der Universität, Tübingen

(Received in Germany 27 March 1969; received in UK for publication 28 April 1969)

Die Bildung von Cyclobutanonen bzw. Cyclopropylketonen bei der Umlagerung von Homopropargyl-Derivaten I ließe sich unter Beteiligung der Dreifachbindung über die Vinylkationen II und III erklären (1):

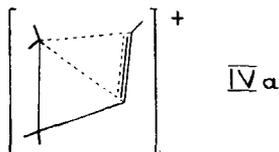


Bei den Strukturen II und III ist - gleichgültig ob es sich um Übergangszustände oder um Zwischenverbindungen handelt - mit starken Spannungen zu rechnen, so daß ihre Relevanz für die beobachtete Produktbildung in Frage gestellt erscheint. Es war daher wünschenswert, eine theoretische Aussage zur Existenz solcher Vinylkationen in die Hand zu bekommen. Zu diesem Zweck haben wir Berechnungen nach der modifizierten CNDO-Methode (2, 3) im System  $C_4H_5^+$  durchgeführt analog wie wir es früher für das  $C_3H_7^+$ -System getan hatten (2). Als wesentliches Ergebnis der Rechnung läßt sich vorwegnehmen, daß sowohl das Cyclobutenyl-Kation (entsprechend II) als auch das Cyclopropylidenmethyl-Kation (entsprechend III) stabile Zwischenstufen darstellen sollten.

Es sei darauf hingewiesen, daß bei unseren Rechnungen keine Annahmen über die Geometrie der untersuchten Spezies gemacht werden, sondern wir berechnen unmittelbar die Energiehyperfläche für das System  $C_4H_5^+$ . Die Koordinaten, die den Minima dieser Energiehyperfläche entsprechen, ergeben die Struktur der stabilen Verbindungen im System  $C_4H_5^+$ . Da wir vorwiegend Aussagen zur Existenz von Vinylkationen der Art II und III machen wollen, ist es ausreichend, nur solche Strukturen zu untersuchen, die vom Homopropargylkation ableitbar sind, d.h. Strukturen, die zwei benachbarte  $CH_2$ -Gruppen erkennen lassen.

Die Ergebnisse unserer Rechnungen sind im einzelnen folgende:

1) Das stabilste der untersuchten  $C_4H_5^+$ -Ionen ist ein deformiertes ebenes Cyclobutenyl-Kation IV, bei dem der Valenzwinkel am "sp-hybridisierten" C-Atom  $125^\circ$  beträgt. Hierdurch wird der Abstand zum gegenüberliegenden C-Atom auf  $1,65 \text{ \AA}$  verringert. Wie die Rechnung zeigt, besteht zwischen diesen beiden C-Atomen eine bindende Wechselwirkung (4) d.h. eine nichtklassische Bindung im Sinne der Formulierung (Va). Dies dürfte die Ursache für die besondere Stabilität dieser Struktur sein.



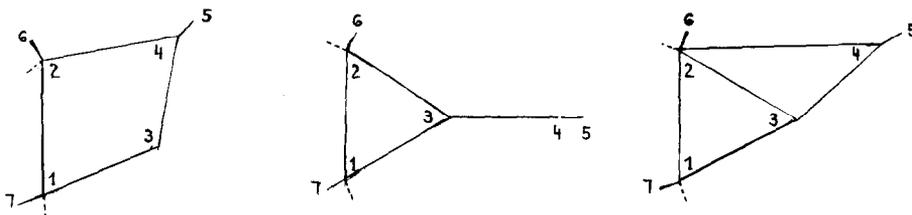
Die positive Ladung in IV ist ziemlich gleichmäßig auf alle H-Atome sowie auf C-Atom 3 verteilt.

2) Auch das Cyclopropylidenmethyl-Kation V entspricht einem Energieminimum im System  $C_4H_5^+$ . Es liegt energetisch nur wenig höher (6.4 kcal/mol) als das Cyclobutenyl-Kation IV. Die positive Ladung ist weitgehend von den H-Atomen aufgenommen worden.

3) Der Übergang vom Vierring (IV) zum Dreiring (V) verläuft über den Übergangszustand VI und erfordert 15 kcal/mol an Aktivierungsenergie. Bei diesem Übergang bleiben die vier C-Atome stets in einer Ebene. Als Reaktionskoordinate kann der Winkel  $\alpha_{134}$  angesehen werden, der von  $125^\circ$  im Vierring auf  $209^\circ$  im Dreiring aufgeweitet wird.

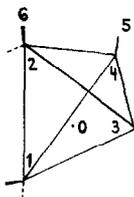
4) Ein weiteres Energieminimum (VII) wird erreicht, wenn man den Übergang von V nach IV nicht in der Ebene, sondern durch Herausbiegen der Doppelbindung aus der Ebene des Dreirings ablaufen läßt. Dieser Prozeß erfordert allerdings wesentlich höhere Aktivierungsenergien als der unter 3) erwähnte.

5) Das offenkettige Homopropargyl-Kation VIII entspricht keinem Energieminimum im System  $C_4H_5^+$  und geht - wie die Rechnung zeigt - ohne Aktivierungsenergie in IV bzw. V über.



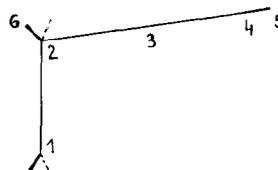
	IV	stabil	V	stabil	VI	instabil
$E_{rel}^{*)}$		0		6.4		15
$R_{12}$		1.58		1.47		1.49
$R_{13}$		1.46		1.54		1.52
$R_{23}$		1.65		1.54		1.58
$R_{24}$		1.60		2.71		2.29
$R_{34}$		1.30		1.29		1.30
$R_{45}$		1.11		1.09		1.10
$R_{16}$		1.12		1.12		1.12
$\alpha_{134}$		125		209		165
$q_1$		0		0		-0.03
$q_2$		0		0		0
$q_3$		+0.15		+0.08		+0.12
$q_4$		0		+0.07		+0.05
$q_5$		+0.21		+0.21		+0.22
$q_6$		+0.17		+0.16		+0.16
$q_7$		+0.15		+0.16		+0.16

\*)  $E_{rel}$  = Gesamtenergie in kcal/mol relativ zu IV;  $R_{AB}$  = Abstand in Å;  
 $\alpha_{ABC}$  = Winkel in Grad;  $q_A$  = Nettoladung.



VII stabil

$E_{rel}$	52
$R_{12}$	1.54
$R_{13}$	1.64
$R_{34}$	1.35
$R_{45}$	1.11
$R_{26}$	1.12
$\alpha_{543}$	161
$\alpha_{034}$	64



VIII instabil

$E_{rel}$	57
$R_{12}$	1.50
$R_{23}$	1.45
$R_{34}$	1.21
$R_{45}$	1.08
$R_{26}$	1.11
$\alpha_{123}$	110

Unsere Berechnungen stützen somit die Hypothese bezüglich der Existenz von Vinylkationen. Nach den Berechnungen sollte die Bildung von Cyclobutanon gegenüber der von Cyclopropylaldehyd bevorzugt sein, was dem Experiment entspricht (5). Doch ist der Energieunterschied zwischen den Vinylkationen IV und V relativ gering, so daß bei geeigneter Substitution eine Umkehr der relativen Stabilitäten dieser beiden Vinylkationen denkbar ist. Auch die berechnete Instabilität des offenkettigen Kations VIII scheint im Einklang mit dem Experiment zu stehen, denn bei der Solvolyse von Homopropargyl-Derivaten I unter  $S_N1$ -Bedingungen konnten bisher keine Produkte isoliert werden, die sich von einem offenkettigen Homopropargyl-Kation ableiten (5). Weitere Berechnungen an Vinylkationen sind im Gange.

## LITERATUR

- 1) M.Hanack, I.Herterich und V.Vött, Tetrahedron Letters, 1967, 3871.
- 2) H.Fischer, H.Kollmar, H.O.Smith u.K.Miller, Tetrahedron Lett. 1968, 5821.
- 3) H.Fischer und H.Kollmar, Theoret.Chim.Acta (Berl.), im Druck.
- 4) H.Kollmar, Dissertation, Universität Heidelberg, 1969.
- 5) M.Hanack, S.Bocher, K.Hummel u. V.Vött, Tetrahedron Letters, 1968, 4613; dort weitere Literatur.