

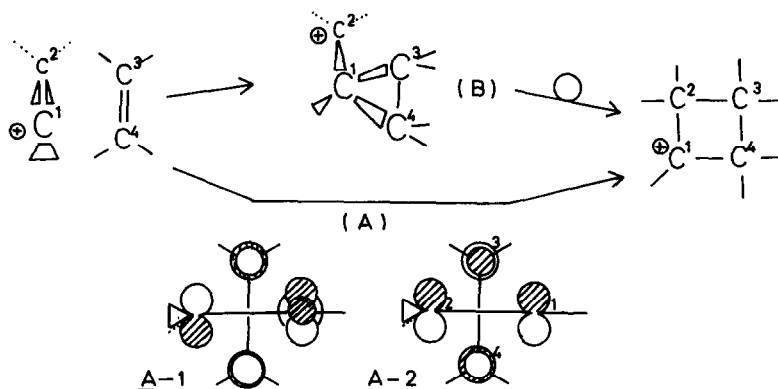
CYCLOREAKTIONSMCHANISMEN II<sup>1)</sup>.  
OLEFINADDITION AN VINYLKATIONEN.

Hans-Ulrich Wagner und Rudolf Gompper

Institut für Organische Chemie, Universität, D 8 München, Karlstr. 23

(Received in Germany 16 September 1971; received in UK for publication 28 September 1971)

Die Addition von Olefinen an Vinylkationen wird als Modellreaktion für Keten-Olefin-Cycloadditionen diskutiert und als konzertierter  $[\pi 2a + \pi 2s]$ -Prozess beschrieben<sup>2)</sup>. Fassen wir den Begriff konzertiert als gleichzeitige Bildung und Lösung von Bindungen auf<sup>3)</sup>, so sollten im Reaktionsablauf zwischen allen vier beteiligten Zentren bindende Wechselwirkungen bestehen (A).

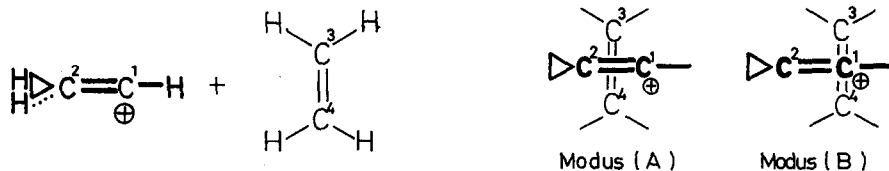


Als Alternative zu Reaktionsmodus (A) kann der in Bezug auf die Bindungsbildung zweistufige Reaktionsmodus (B) diskutiert werden (in Analogie zum Dipol-Mechanismus für die Keten-Olefin-Cycloaddition). Zuerst bildet sich durch Addition des elektrophilen Zentrums  $C^1$  an die olefinische Doppelbindung die Dreiring-Zwischenstruktur (B). Die anschließende Umlagerung der Cyclopropylstruktur (B) in das Cyclobutylprodukt ist als  $[1,2]^{\oplus}$  sigmatrope Verschiebung zu beschreiben<sup>4)</sup>.

Der Unterschied zwischen den Mechanismen (A) und (B) liegt im wesentlichen in der Frage: Bestehen bindende Wechselwirkungen zwischen den Atomen  $C^2$  und  $C^3$ ?

Nach der Grenzorbital-Beschreibung<sup>2)</sup> zeigen beide Diagramme (A-1) und (A-2) bindende Wechselwirkungen. Die Ergebnisse der nachstehend diskutierten MO-Rechnungen zeigen jedoch, dass zwischen den Zentren  $C^2$  und  $C^3$  (ebenso wie  $C^2$  und  $C^4$ ) nicht nur keine bindenden sondern sogar antibindende Wechselwirkungen entstehen.

Wir berechneten mit dem EHMO- und dem MINDO/2-Verfahren zwei Annäherungsweisen<sup>5)</sup>: Modus (A) führt durch orthogonale Annäherung eines Aethylen-Moleküls zwischen den Zentren C<sup>1</sup> und C<sup>2</sup> zur Vierzentren-Wechselwirkung nach Mechanismus (A). Modus (B) beschreibt die direkte Annäherung an das elektrophile Zentrum C<sup>1</sup> und die Bildung der Dreiring-Zwischenstruktur (B).

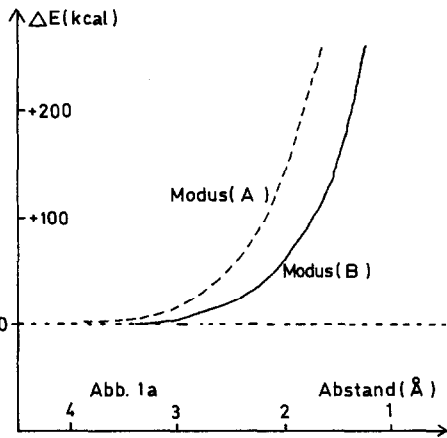


Um die Berechnungen zu vereinfachen, wurden alle Bindungslängen und -winkel der beiden Moleküle konstant gehalten. Mit dieser Methode können wir zwar nicht bis zu den realen Produkten gelangen, jedoch geben die Wechselwirkungen und die Änderungen der Gesamtenergie Einblick in mögliche Reaktionsmechanismen. Die MO-Berechnungen zeigen vier wesentliche Ergebnisse:

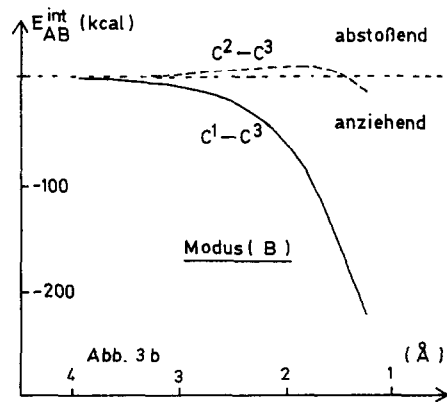
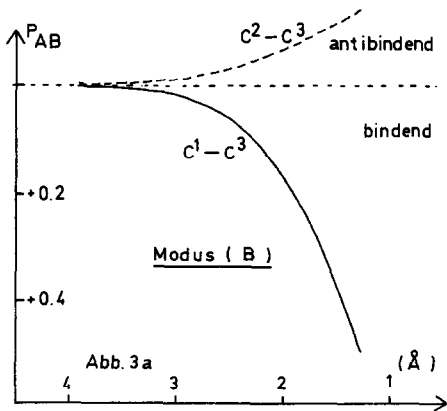
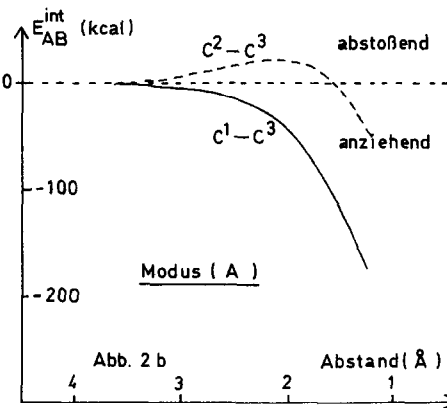
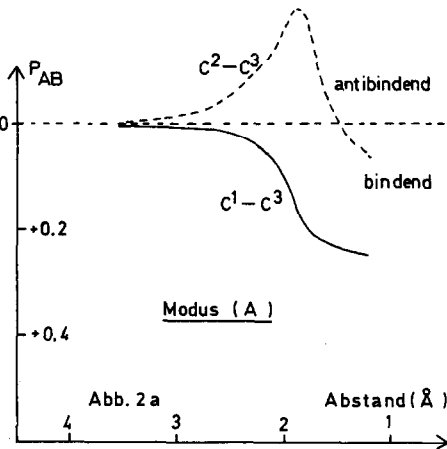
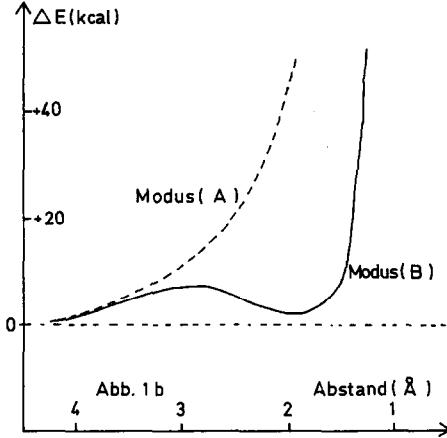
- 1) Die EHMO-Methode ergibt für Modus (B) geringeren Energieverlust als für Modus (A) (Abb. 1a). Die für die Bestimmung von Gesamtenergien entwickelte MINDO-Methode bringt das gleiche Ergebnis, darüberhinaus zeigt sich hier ein Energieminimum bei etwa 2 Å Abstand. Eine weitere Umordnung von diesem Minimum zum geometrisch günstigsten Cyclopropyl Carbonium Ion (bisected<sup>6)</sup>) führt sicher zu zusätzlichem Energiegewinn. Selbst wenn man berücksichtigt, dass diese MO-Verfahren die Spannung kleiner Ringe unterschätzen<sup>7)</sup>, bleibt doch die Aussage, dass Modus (B) energetisch günstiger erscheint als Modus (A).
- 2) Zwischen C<sup>1</sup> und C<sup>3</sup> ergeben sich für beide Annäherungsweisen bindende Wechselwirkungen, d.h. steigende Werte für die Mulliken-Überlappungspopulation (EHMO, Abb. 2a und 3a) und anziehende Wechselwirkungsenergien (MINDO, Abb. 2b und 3b)<sup>8)</sup>.
- 3) Zwischen C<sup>2</sup> und C<sup>3</sup> (ebenso wie C<sup>2</sup> und C<sup>4</sup>) erhalten wir jedoch anti-bindende Werte (Abb. 2a und 3a) und abstossende Wechselwirkungsenergien (Abb. 2b und 3b).
- 4) Die bindenden Wechselwirkungen sind bei Modus (B) grösser, die anti-bindenden für Modus (A). Beide Effekte sollten das sich annähernde Aethylen-Molekül in Richtung auf das Atom C<sup>1</sup> steuern.

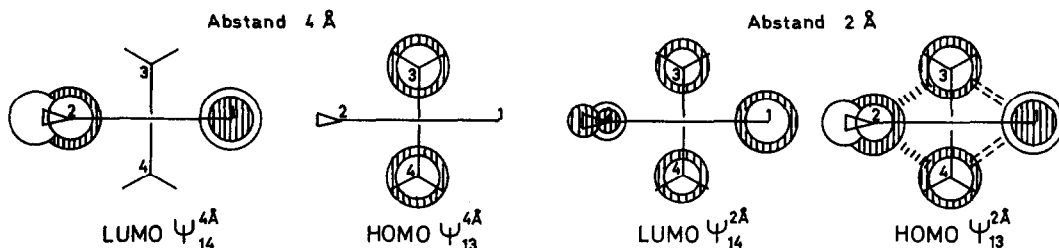
Die Analyse der Wellenfunktion für das reagierende System erbringt weiteren Aufschluss über die Effekte, die Modus (B) begünstigen. Die aus den Rechnungen resultierenden Korrelationsdiagramme zeigen, dass die Grenzorbitale tatsächlich den wesentlichsten Beitrag zur Diskussion der Wechselwirkung liefern. Abb. 4 zeigt diese Grenzorbitale für zwei Stellungen nach Modus (A):

Extended-Hückel Ergebnisse



MINDO - Ergebnisse





Das tiefste unbesetzte MO  $\Psi_{14}^{4\text{\AA}}$  repräsentiert das elektrophile Vinyl-Kation, das höchste besetzte MO  $\Psi_{13}^{4\text{\AA}}$  das nucleophile Olefin. Diese Orbitale mischen bei weiterer Annäherung. Für 2 Å Abstand erkennen wir im höchsten besetzten MO  $\Psi_{13}^{2\text{\AA}}$  die anziehende Wechselwirkung zwischen  $C^1=C^3$  und  $C^1=C^4$ , wie auch die abstossenden Wechselwirkungen zwischen  $C^2=C^3$  und  $C^2=C^4$ . Der antibindende Effekt kommt von den Teil-Orbitalen am Atom  $C^2$ . Diese haben umgekehrtes Vorzeichen relativ zu denen am Atom  $C^1$  (entsprechend der antibindenden Kombination des "leeren" Vinyl-Kation-p-Orbitals mit einem H-C-H-Hybrid-Orbital am  $C^2$ ).

#### Literatur und Bemerkungen

- 1) Teil I: H.U. Wagner und R. Gompper, Tetrahedron Letters 1970, 2819
- 2) R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew.Chem. 81, 863 (1969)
- 3) vgl. die Definitionen von J.E. Baldwin und R.H. Fleming, Fortschritte der chemischen Forschung 15, 300 (1970)
- 4) Die Angabe der Ladung bei der Bezeichnung ionischer Systeme (z.B.  $[1,2]^{\oplus}$ ,  $[2,3]^{\ominus}$ ) erscheint uns didaktisch zweckmässig, da dies die Errechnung der relevanten Elektronenzahl ( $4n$  oder  $4n+2$ ) erleichtert.
- 5) EHMO = Extended-Hückel-Molecular-Orbital-Method, R.W. Hoffmann, J.Chem. Phys. 40, 2745, 2474, 2480 (1964), QCPE - Programm No. 64 von E.B. Moore, W.C. Cook und A.R.M. Rom  
MINDO/2 = Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap, 2.Version, M.J.S. Dewar und E. Haselbach, J.Amer.Chem.Soc. 92, 590 (1970).  
Wir benützten Standard-Geometrien und Original-Parameter.  
Wir führten darüberhinaus CNDO/2-Rechnungen durch; diese führten zu analogen qualitativen Schlussfolgerungen.  
Weitere berechnete Annäherungsweisen zeigten keinen günstigeren Energieverlauf als Modus (B).
- 6) P.v.R. Schleyer, G.W.Van Dine, J.Amer.Chem.Soc. 88, 2321 (1966) und dort zitierte Literatur.
- 7) M.J.S. Dewar, E. Haselbach, M. Shanshal, J.Amer.Chem.Soc. 92, 3505 (1970).
- 8) Energie-Aufspaltung nach M.S. Gordon, J.Amer.Chem.Soc. 91, 3122 (1969).
- 9) Zur Papierebene senkrecht stehende p-Basis-Orbitale sind in einer Art Newman-Projektion dargestellt. Die innere Kreisfläche stellt die zum Betrachter hin zeigende Keulenhälfte und deren relatives Vorzeichen dar. Der Kreisring symbolisiert den nach hinten stehenden Keulenteil.

Wir danken dem Leibniz-Rechenzentrum München für die technische Durchführung der dieser Arbeit zugrunde liegenden Rechnungen an der neuen Telefunken TR 440-Anlage.