

CYCLOREAKTIONSMECHANIEN III¹⁾.
 ACETYLEN- UND ALLENADDITION AN VINYLKATIONEN.

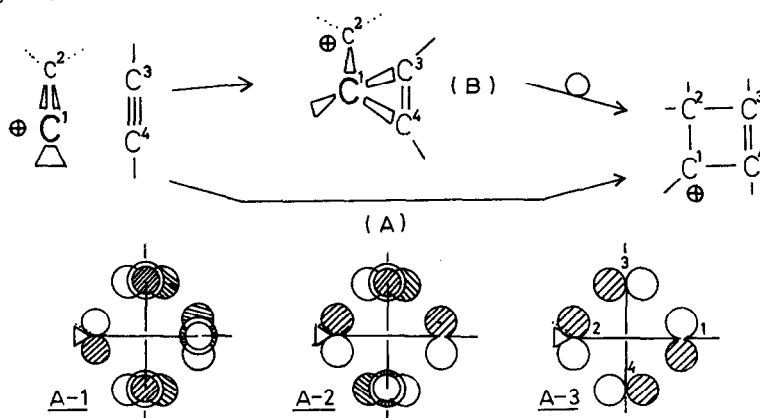
Hans-Ulrich Wagner und Rudolf Gompper

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 in Teil II¹⁾ diskutierte Reaktionsweise von Aethylen mit Vinylkationen soll sowohl als Modell für die Ketten-Olefin-Cycloaddition, als auch für Reaktionen von Vinylkationen mit ungesättigten Systemen, speziell mit Acetylenen und Allenen, dienen. Die beobachteten Cycloadditionen zeigen für Vinylkationen die gleiche Regiospezifität wie für Ketene²⁾.

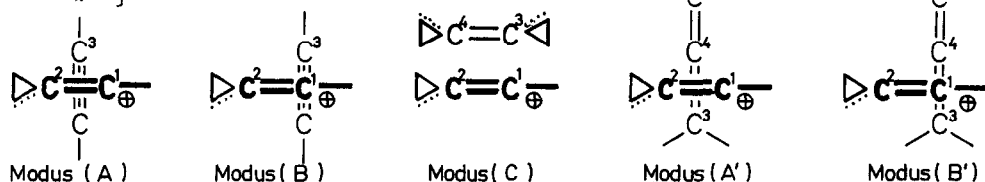
Acetylene und Allene reagieren äusserst leicht mit Vinylkationen. Verglichen mit Aethylen haben wir bei beiden zusätzliche orthogonale π -Systeme. Spielen diese zweiten π -Systeme eine besondere Rolle während der Reaktion? Diskutieren wir zwei Mechanismen: Modus (A) stellt den konzertierten Prozess dar³⁾, Modus (B) führt zur Zwischenstruktur (B), die sich dann zum 4-Ring umlagert.



Die Grenzorbital-Diagramme A-1 und A-2 zeigen zwar zusätzliche bindende Wechselwirkungen der zusätzlichen zweiten π -Systeme des Acetylen-Teils (vgl. die Diagramme für Aethylen in Teil II¹⁾), aber auch zusätzliche antibindende Effekte; sowohl die neuen bindenden Effekte zwischen C¹ und C³, als auch die antibindenden zwischen C² und C³ favorisieren Modus (B). Die nachstehenden MO-Berechnungen zeigen dies sehr deutlich⁴⁾. Die Abb. a zeigen die Ergebnisse von EHMO-, die Abb. b diejenigen von MINDO-Rechnungen.

Modus (A) führt zur Übergangsstruktur des konzertierten Mechanismus³⁾ (A),

Modus (B) repräsentiert die orthogonale Annäherung an C^1 und die Bildung der 3-Ring-Struktur (B). Modus (C) entspricht der parallelen Annäherung für einen $[\pi 2s + \pi 2s]$ -Prozess.



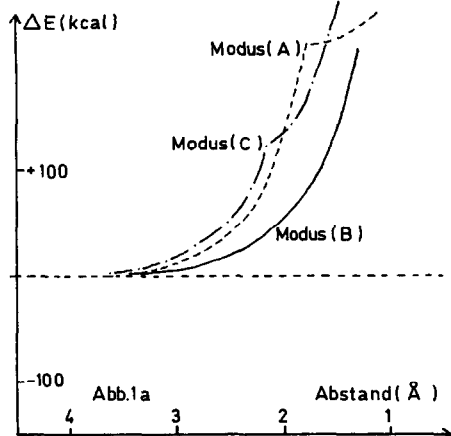
Wir leiten aus den Diagrammen folgendes ab:

- 1) Im Unterschied zu den Resultaten für die Annäherung eines Aethylen-Moleküls¹⁾ erhalten wir für ein Acetylen-Molekül im Modus (A) das Kreuzen von besetzten und unbesetzten Orbitalen. Dies führt zu Spitzen im Energie-Verlauf (Abb. 1) und zu plötzlichen Sprüngen bei den Werten für die Überlappungspopulation (Abb. 3a) bzw. die Wechselwirkungsenergien (Abb. 3b). Dieser Kurvenverlauf ist typisch für symmetrieverbotene Reaktionsweise. Die Analyse der MOs zeigt, dass das symmetrische höchste besetzte MO (Symmetrie-Element ist die Spiegel-Ebene des Vinyl-Kations) im Reaktionsverlauf sehr stark destabilisiert wird, entsprechend der Darstellung A-1. Das tiefste unbesetzte antisymmetrische MO wird etwas stabilisiert und kreuzt bei etwa 2 Å. Es entspricht jedoch nicht Diagramm A-2, sondern A-3 und resultiert aus der bindenden Kombination von zwei unbesetzten π -Orbitalen der Reaktanten.
- 2) Modus (B) ergibt günstigeren Energie-Verlauf als Modus (A). Die MINDO-Rechnung zeigt starken Energiegewinn bei Bildung der 3-Ring-Struktur (Abb. 1b). Dieser Energiegewinn wird jedoch zumindest zum Teil von der generellen Vorliebe der MINDO/2-Methode für 3-Ring-Strukturen herühren (vgl. Teil II¹⁾, Fussnote 7).
- 3) Modus (C) ist wie zu erwarten symmetrieverboten und energetisch ungünstig.
- 4) Die Diagramme für die Annäherung eines Allen-Moleküls nach Modus (A') oder (B') zeigen vollkommen analoge Verhältnisse. Die Effekte sind jedoch kleiner als bei den Acetylen-Annäherungen. Wir erhalten kein Kreuzen von besetzten und unbesetzten MOs, weil erstens kein Symmetrie-Element mehr vorhanden ist und zweitens nur noch eine zusätzliche destabilisierende Wechselwirkung in das Orbital-System des Vinylkations eingreift. Weiter ist die Stabilisierung des intermediären 3-Ring-Systems offenbar nicht so effektiv wie bei der Acetylen-Reaktion.

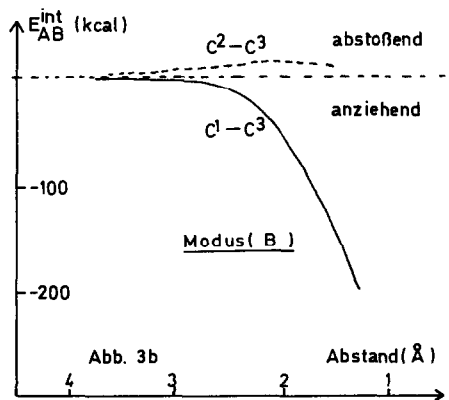
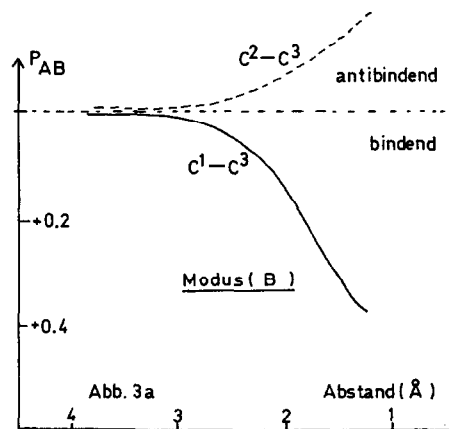
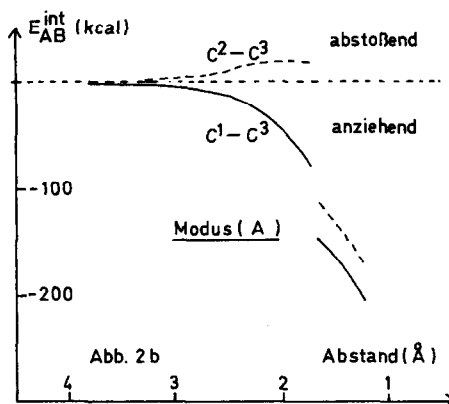
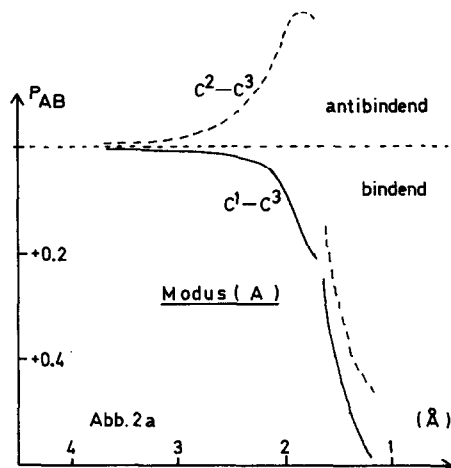
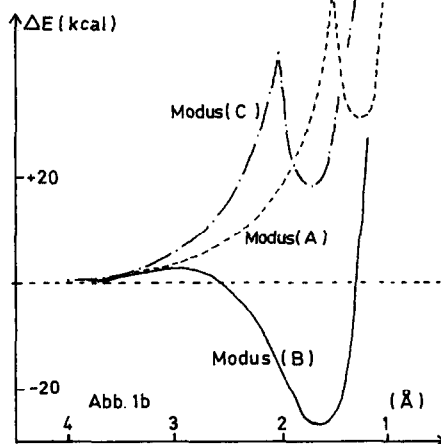
Aus den MO-Resultaten von Teil II und III können folgende Schlüsse gezogen werden:

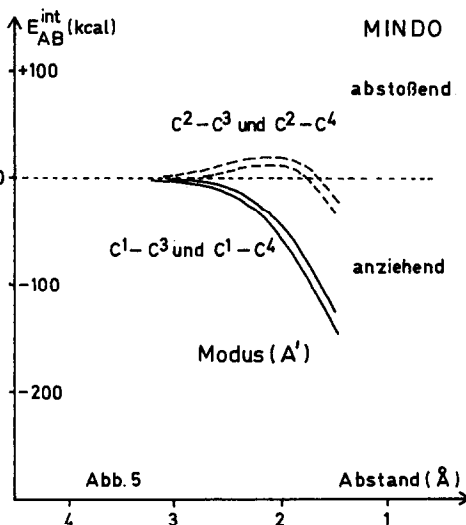
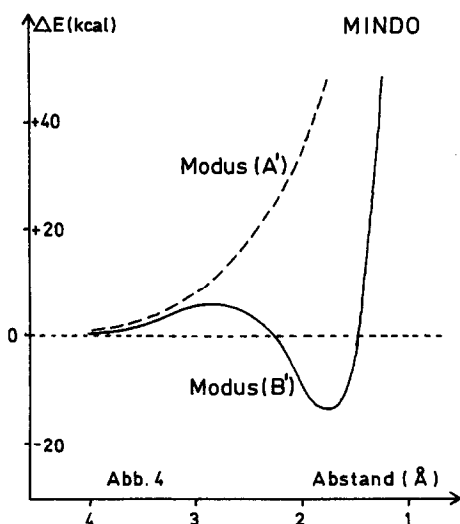
Vinylkationen sollten am leichtesten mit Acetylen reagieren, weniger leicht mit Allenen und am schwersten mit Aethylen. Bei allen drei Systemen

Extended-Hückel Ergebnisse



MINDO-Ergebnisse





werden zunächst starke Bindungsbeziehungen zum elektrophilen Atom C^1 des Vinylkations aufgenommen. Die Wechselwirkung zum Atom C^2 ist zunächst abstoßend. Erst wenn die Partner sich sehr stark angenähert haben, kommt es zu anziehenden Wechselwirkungen zum Atom C^2 .

Das Gleiche sollte für die Keten-Olefin-Cycloaddition gelten, wenn Ketene wie Vinylkationen reagieren. Modell-Berechnungen für diese Systeme sind zur Zeit in Arbeit und bringen analoge Ergebnisse.

Literatur

- 1) Teil II: H.U. Wagner und R. Gompper, Tetrahedron Letters, vorstehend.
- 2) R. Gompper und G. Seybold, Angew.Chem. 80, 804 (1968);
A.E. Lodder, H.M. Buck und L.J. Oosterhoff, Recl.Trav.Chim.Pays Bas 89, 1229 (1970);
K. Griesbaum, W. Naegele und G.G. Wanless, J.Am.Chem.Soc. 87, 3151 (1965).
- 3) R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew.Chem. 81, 863 (1969).
- 4) Für die Kombinationen in Bild A-1 und A-2 ist anzunehmen, dass die Vorzeichen der zusätzlichen π -Orbitale durch die stärkere Wechselwirkung mit Atom C^1 bestimmt werden.
- 5) Die Verfahren wurden im Teil II beschrieben und zitiert.

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