

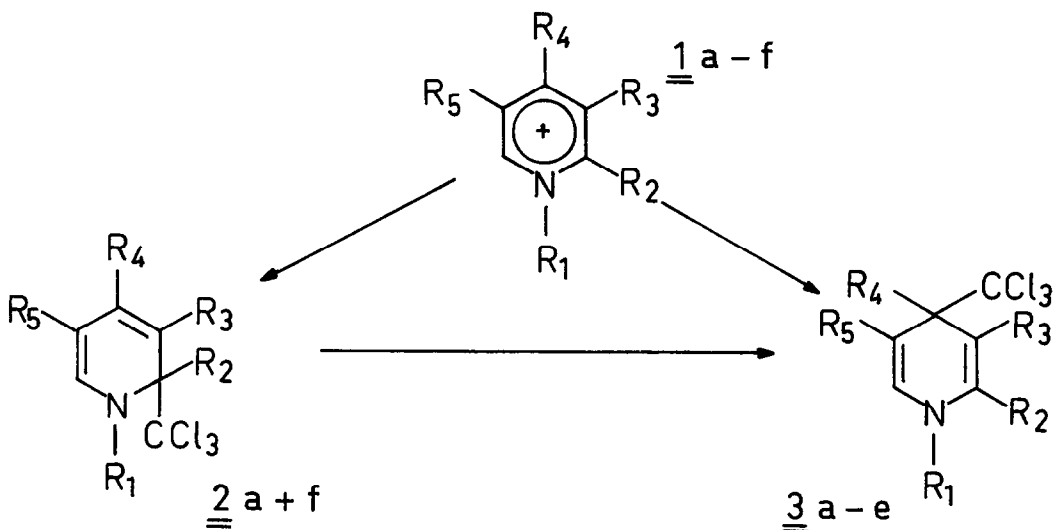
ADDITION DES CHLOROFORMAT-ANIONS AN CYCLIMONIUM-KATIONEN

Volker Mann,<sup>1)</sup> Gerd Schneider und Fritz Kröhnke

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received in Germany 23 December 1972; received in UK for publication 19 January 1973)

Beim Versuch, aus einem Cyclimoniumsalz des Typs 1 a bis f mit wässrigem Alkali das entsprechende Betain herzustellen und dieses mit Chloroform auszuschütteln, isolierten wir statt dessen eine Dihydro-Verbindung, die durch Addition des Chloroformat-Anions an das Cyclimonium-Kation entstanden war.



a:  $\text{R}_1 = 2,6\text{-Dichlorbenzyl} (= 2,6\text{-DCB})$ ;  $\text{R}_2$  bis  $\text{R}_5 = \text{H}$

b:  $\text{R}_1 = 2,6\text{-DCB}$ ;  $\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_5 = \text{H}$ ;  $\text{R}_4 = \text{CH}_3$

c:  $\text{R}_1 = 2,6\text{-DCB}$ ;  $\text{R}_3, \text{R}_5 = \text{H}$ ;  $\text{R}_2, \text{R}_4 = \text{CH}_3$

d:  $\text{R}_1 = 2,6\text{-DCB}$ ;  $\text{R}_2, \text{R}_4 = \text{H}$ ;  $\text{R}_3, \text{R}_5 = \text{CH}_3$

e:  $\text{R}_1 = \begin{array}{c} \text{O-CH}_2 \\ | \\ \text{-CH}_2\text{-CH} \\ | \\ \text{O-CH}_2 \end{array}$ ;  $\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_5 = \text{H}$ ;  $\text{R}_4 = \text{CH}_3$

f:  $\text{R}_1 = 2,6\text{-DCB}$  am Isochinolinium-Kern

Die Trichlor-dihydroverbindungen werden bei 0° in einem Zweiphasen-Gemisch, bestehend aus 50-prozentiger, wässriger Kalilauge und Chloroform, hergestellt und in der Chloroformphase vor Sekundär-Reaktionen geschützt. Ihre Konstitution als in 2-Stellung substituierte 1.2-Dihydropyridine (bei 1 f: in 1-Stellung substituierte 1.2-Dihydro-isochinoline) ist durch die IR-, UV-, NMR- und Massenspektren sowie durch Analysen gesichert. Unter dem Einfluss von Licht spalten die Verbindungen 2 und 3 leicht Salzsäure ab.

	Schmelzpunkt °C	UV-Werte in Chloroform	
		$\lambda, \mu\text{m}$	$\lambda, \mu\text{m}$
<u>2</u> a	70 - 80	329 (max)	282
<u>3</u> a	72	281	274 (max)
<u>3</u> b	78 - 79	281	275 (max)
<u>3</u> c	119 - 120	282 (max)	275
<u>3</u> d	76	285 (Schulter)	277 (max)
<u>3</u> e	78	-	-
<u>3</u> f	135 - 136	292	283 (max)

In polaren, aprotischen Lösungsmitteln, z.B. Pyridin, lagert sich das 1-(2.6-Dichlorbenzyl)-2-trichlormethyl-1.2-dihydropyridin (2a) in das 4-Trichlormethyl-1.4-dihydroisomere (3 a) um. Führt man die Umlagerung in Methanol aus, so wird Chloroform abgespalten, und es entsteht das in diesem Fall nur spektroskopisch charakterisierte 1-(2.6-Dichlorbenzyl)-4-methoxy-1.4-dihydropyridin (3 a, jedoch OCH<sub>3</sub> statt CCl<sub>3</sub>). Das abgespaltene Chloroform kann gaschromatographisch nachgewiesen werden. Die Umlagerungen werden z. Zt. im UV-Gebiet kinetisch untersucht.

Die UV-Spektren lassen erkennen, daß in allen Fällen zunächst 1.2-Addition erfolgt, der sich dann die Umlagerung in das 1.4-Isomere anschliesst. Eine derartige Reaktionsabfolge wurde auch von Lyle und Gauthier<sup>2)</sup> bei Cyanpyridinen gefunden. Eine Deutung beider Beobachtungen kann mit dem Klopman'schen Ansatz<sup>3)</sup> gegeben werden:

$$\Delta E = -q_r q_s \frac{f}{\epsilon} + \Delta_{\text{solv.}} + \sum_m^{\text{occ.}} \sum_n^{\text{unocc.}} \left[ \frac{2(c_r^m)^2 \cdot (c_s^n)^2 \beta^2}{E_m - E_n} \right]$$

Hier werden zwei Grenzfälle diskutiert:

$$I) \quad |E_m - E_n| \approx 0; \quad |E_m - E_{m'}| \gg |E_m - E_n| \quad ; \quad E_{m'} < E_m$$

Diese Bedingungen führen bei Reaktionen zwischen Cyclimonium-Salz und Addend zu einer "frontier-controlled-reaction". Über einen CT-Komplex wird das Nucleophil in 4-Stellung des Pyridinium-Ringes addiert.

$$II) \quad |E_m - E_n| \gg 0; \quad |E_m - E_{m'}| \ll |E_m - E_n| \quad ; \quad E_{m'} < E_m$$

In diesem Fall bestimmt der erste Term der Gleichung im Sinne einer "charge-controlled-reaction" das Additionszentrum am Cyclimonium-Ring.

HMO-Rechnungen ergeben, dass die Einführung von Methylgruppen an den Pyridinium-Ring mit einer Anhebung der LUMO-Eigenwerte verbunden ist. Damit bestimmt der erste Term des obigen Ansatzes zunehmend den Reaktionsablauf, d.h. das Nucleophil reagiert mit dem Zentrum kleinster Elektronendichte (am C-Atom 2) zum 1.2-Dihydropyridin.

Die Umlagerung zum 1.4-Dihydropyridin wird bestimmt durch dessen grössere thermodynamische Stabilität, die aus der Stellung des Lone-pairs im ebenen <sup>4)</sup> 1.4-Dihydropyridinring resultiert.

<u>Anm. a:</u>	$q_r$	Elektronendichte am Additionszentrum des Donators
	$q_s$	Elektronendichte am Additionszentrum des Akzeptors
	$c_r^m ; c_s^n$	MO-Entwicklungskoeffizienten der MO-Eigenfunktionen des Donators (m) und des Akzeptors (n)
	$E_m ; E_{m'} ; E_n$	MO-Eigenwerte des Donators (m) und des Akzeptors (n)

Anm. b: Kuthan <sup>5)</sup> verwendet z. B. für HMO-Rechnungen an N-protonierten Methylpyridinium-Kationen zur Parametrisierung der CH<sub>3</sub>-Gruppe das Heteroatommodell. Die UV-Spektren (Vertikalübergänge der  $\pi \rightarrow \pi^*$  Absorption) der von uns untersuchten, methylsubstituierten N-(2,6-Dichlorbenzyl)-pyridinium-Kationen liessen sich jedoch dann am besten mit HMO-Werten für N  $\rightarrow$  V<sub>1</sub>-Übergänge korrelieren, wenn die CH<sub>3</sub>-Gruppe mit dem Hyperkonjugationsmodell

parametrisiert wurde.

Verwendeter Parameter-Satz 6)

$h_{\text{-N}^{\oplus}} =$	$2.00 \beta$	$k_{\text{C-N}} =$	$1.00 \beta$
$h_{\text{C}(\text{CH}_3)} =$	$0.00 \beta \text{ bis } -0.03 \beta$	$k_{\text{C-CH}_3} =$	$0.80 \beta$
$h_{\text{CH}_3} =$	$0.00 \beta$	$k_{\text{C=H}_3} =$	$3.00 \beta$
$h_{\text{H}_3} =$	$-0.50 \beta$		

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sachbeihilfen.

Die Rechnungen wurden durchgeführt mit dem Programm HUCKEL II des Rechenzentrums Darmstadt am Rechenzentrum der Universität Giessen mit einem CD 3300-Computer.

Literatur:

- 1) Aus der Dissertat. V. Mann, Univ. Giessen 1973
- 2) R.E. Lyle, J. Gauthier, Tetrahedron Letters (London) 4615 (1965)
- 3) G. Klopman, J. Am. Chem. Soc. 90, 223 ff (1968)
- 4) I.L. Karle, Acta Cryst. 14, 497 (1961); H. Koyama, Z. Kristallogr. 118, 51 (1963)
- 5) J. Kuthan, J. Paleček, J. Procházková, V. Skála, Collect. Czech. Chem. Commun. 33, 3138 (1968); vergl. aber auch: J. Kuthan, N.V. Koshmina, V. Skála, Collect. Czech. Chem. Commun. 36, 1832 (1971).  
Einige dort nicht enthaltene Werte hat uns dankenswerter Weise Prof. Kuthan, Prag, übermittelt.
- 6) E. Heilbronner, H. Bock, "Das HMO-Modell und seine Anwendung", Bd. 3, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1970).