

CHARAKTERISTIKA DIRADIKALER ÜBERGANGSZUSTÄNDE  
VON SIGMATROPEN UMLAGERUNGEN  
I. GEOMETRIEN UND ENERGIEHYPERFLÄCHEN

von W. W. Schoeller

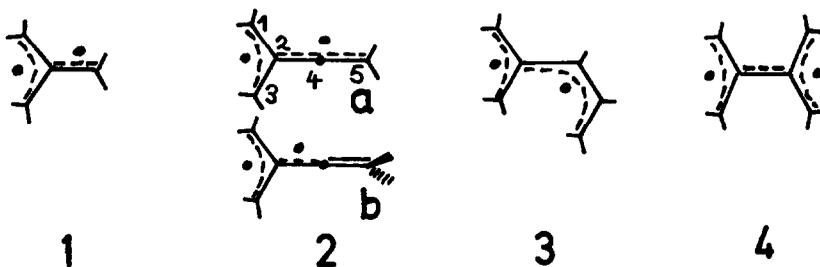
Abteilung für Chemie der Ruhruniversität

463 Bochum, Postfach 2148

West Germany

(Received in Germany 22 March 1973; received in UK for publication 25 April 1973)

DIRADIKALE 1-3 können als Intermediärprodukte der sigmatropen Umlagerung korrespondierender Methylencyclopropanderivate betrachtet werden. Eindeutigkeit existiert für das intermediäre Auftreten von 1



in der thermischen Umlagerung einfacher Methylencyclopropane. Feist's Ester<sup>1</sup>, Dimethylmethylencyclopropan<sup>2</sup>, Phenyl-<sup>3</sup> und Diphenylmethylencyclopropan<sup>4</sup> ergeben Resultate, die auf 1 hinweisen. Die Reaktion läuft unter Inversion am wandernden kohlenstoffatom ab<sup>1</sup>. Evidenz für Diradikal 2 ist weniger sichergestellt, obwohl die Umlagerung von methylierten Vinylidencyclopropanen und 1,2-Dimethylencyclopropanen<sup>5</sup>, als auch die Selektivität bei der thermischen Umlagerung von phenyl-substituierten Vinylidencyclopropanen<sup>6</sup> darauf hindeuten. 3 tritt während der Umlagerung

von Allylidencyclopropanen auf<sup>7</sup>. Hinweise für 4 ergeben sich sowohl aus dem System Methylenspiropentane-Dimethylencyclobutan, als auch aus der thermischen Dimerisierung von Allenen<sup>8,9</sup>.

In dieser Mitteilung berichten wir über SCF-Rechnungen zur elektronischen Struktur von 1-4. Unter stufenweiser Verdrillung einer Methylene (in 2 und 3) beziehungsweise einer Allylgruppe (in 4) aus der Ebene der restlichen Kohlenstoffatome wurden nach der MINDO/2 Methode<sup>10</sup> Berechnungen für 2-4<sup>11</sup> angestellt. Dabei nahmen wir Bezug auf a) die geschlossene Schale ( $S_0$ ), b) den Triplett- ( $T_1$ ) und c) den offenen Singulettzustand ( $S_1$ ). Für die Elektronenkonfigurationen b) und c) verwendeten wir das Modell der "geschlossenen Schale mit halben Elektronen"<sup>10</sup>. Alle Punkte der Energiehyperfläche wurden optimiert.

Abbildung 1 zeigt eine graphische Darstellung der Bildungswärme als Funktion des Verdrillungswinkels dieser Strukturen.

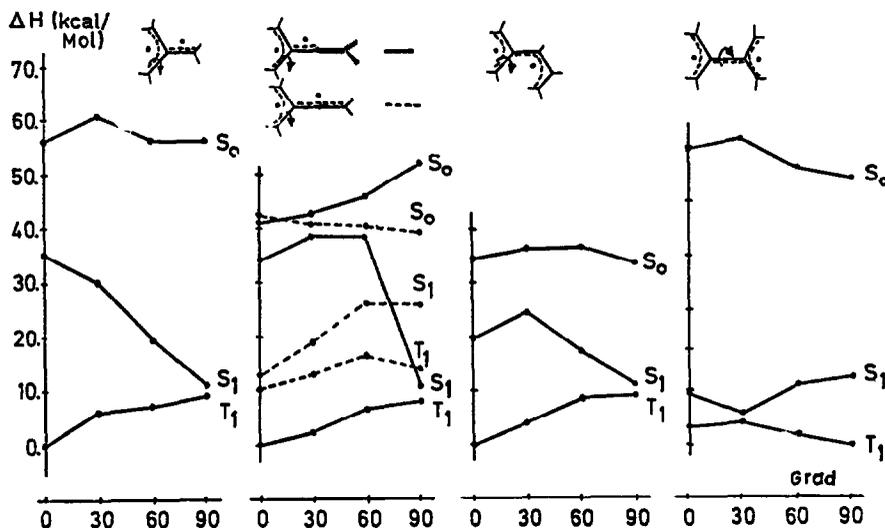


Abbildung 1: Relative Bildungswärme ( $25^\circ\text{C}$ ) der Strukturen 1-4 als Funktion des Verdrillungswinkels. Der energetisch niedrigste Triplettzustand wurde als Referenzpunkt gewählt.

Für 2 erwogen wir 2 mögliche Konformationen. Bei 2a ist die Methylengruppe an  $C_5$  in die Ebene, in 2b orthogonal zur Ebene der übrigen Kohlenstoffatome gerichtet.

In Übereinstimmung mit dem Experiment<sup>13</sup> erweist sich das Triplet als die stabilste Struktur. Für 1, 2b und 3 hingegen wird der offene Singulettzustand ( $S_1$ ) bevorzugt. Im Gegensatz dazu ist das Gefälle der Energiehyperfläche für 4 sehr gering<sup>14</sup>.

Im niedrigsten Singulettzustand ( $S_1$ ) zeigen die Strukturen 2b und 3 dieselben Eigenschaften wie 1. In der bevorzugten Konformation steht eine Methylengruppe orthogonal zu der Ebene, die von den restlichen Kohlenstoffatomen aufgespannt wird. Alle Prozesse, die zu dieser Singulettkonfiguration führen, sollten nach diesen Überlegungen eine orthogonale Konformation für 1, 2b und 3 verursachen.

Auf dieser Basis ist, in Analogie zu Feist's Ester zu erwarten, daß die Umlagerung von Vinyliden- und Allylidencyclopropanen über "orthogonale Übergangszustände" verläuft. Es ist anzunehmen, daß sich eine Produktbildung aus diesen Übergangszuständen unter Inversion des wandernden Kohlenstoffzentrums ergibt, wie für 1 bereits experimentell verifiziert.

#### Literatur

1. W. von E. Doering, H. D. Roth, Tetrahedron, 26, 2825 (1970)
2. J. J. Gajewski, J. Amer. Chem. Soc., 90, 7178 (1968)
3. R. Noyori, H. Takaya, Y. Nakanisi, H. Nozaki, Can. J. Chem., 47, 1242 (1969)
4. J. C. Gilbert, J. R. Butler, J. Amer. Chem. Soc., 92, 2168 (1970)
5. D. R. Paulson, J. K. Crandall, C. A. Bunell, J. Org. Chem., 35, 3708 (1970)
6. M. E. Hendrick, J. A. Hardie, M. Jones, Jr., ibid., 36, 3061 (1971)

7. M. F. Semmelhack, R. J. DeFranco, J. Amer. Chem. Soc., 94, 8838 (1972);  
für weitere Referenzen siehe dort.
8. W. von E. Doering, W. R. Dolbier, J. Amer. Chem. Soc., 89, 4534 (1967)
9. W. R. Moore et al., J. Amer. Chem. Soc., 94, 4753 (1972); für weitere  
Referenzen siehe dort.
10. M. J. S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry",  
McGraw-Hill, Inc., New York, N. Y., 1969
11. Dewar und Wasson<sup>12</sup> berichteten bereits zur elektronischen Struktur  
von 1. Zum Vergleich schlossen wir deren Ergebnisse in unsere  
Betrachtungen ein.
12. M. J. S. Dewar, J. Wasson, J. Amer. Chem. Soc., 93, 3081 (1971)
13. P. Dowd, Acc. Chem. Res., 5, 242 (1972)
14. Hoffmann et al.<sup>15</sup> berichteten an früherer Stelle zur Konformation  
von 4. Im Gegensatz zu deren Ergebnissen finden wir, daß der Triplett-  
zustand in Übereinstimmung mit dem Experiment tiefer liegt.
15. B. G. Odell, R. Hoffmann, A. Imamura, J. Chem. Soc. (B), 1675 (1970)