

ÜBER DIE MESOMERE POLARISIERUNG VON ALLYLANION-SYSTEMEN  
DURCH ACCEPTORSUBSTITUENTEN.

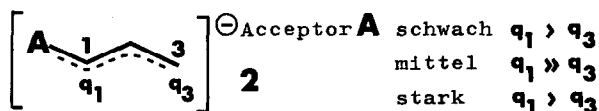
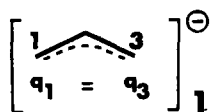
Hans-Ulrich Wagner und Hans Hubert Vogt

Institut für Organische Chemie der Universität

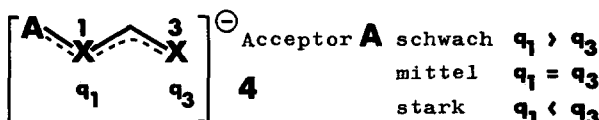
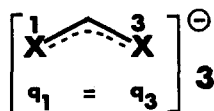
8 München 2, Karlstr. 23

(Received in Germany 27 December 1973; received in UK for publication 22 January 1974)

Die  $\pi$ -Ladungsverteilung in ambifunktionellen Systemen wie 1 bis 4 besitzt im Hinblick auf deren Reaktivität besonderes Interesse<sup>1)</sup>. Wir fanden, daß die Ladungsverteilung durch einen Substituenten mit -M-Effekt unterschiedlich beeinflusst wird, je nachdem, ob man von 1 oder 3 ausgeht:



Acceptor **A** schwach  $q_1 > q_3$   
mittel  $q_1 \gg q_3$   
stark  $q_1 > q_3$



Acceptor **A** schwach  $q_1 > q_3$   
mittel  $q_1 = q_3$   
stark  $q_1 < q_3$

**X** = elektronegativeres Atom als C

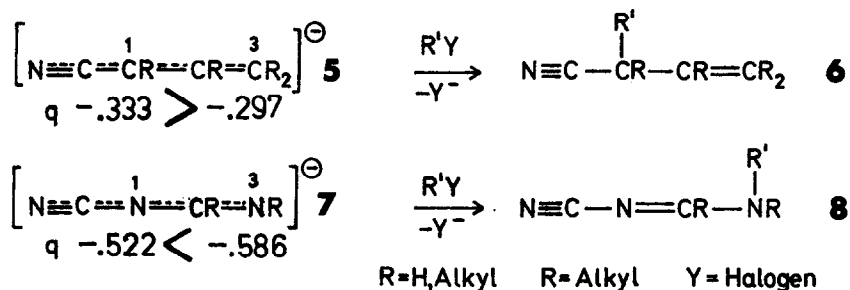
Die symmetrische  $\pi$ -Ladungsverteilung im Allylanion 1 wird durch einen Acceptorsubstituenten A so polarisiert (1→2), daß in Position 1 eine größere negative Ladung  $q$  auftritt als in Position 3. Die Differenz der Ladungen  $\Delta = q_1 - q_3$  durchläuft mit zunehmender Acceptorstärke von A ein Maximum und nimmt bei sehr starker Acceptorwirkung wieder ab.

Bei Systemen mit Heteroatomen wie N und O in den Positionen 1 und 3 (siehe 3) hängt die Richtung der Polarisierung des  $\pi$ -Systems von der Acceptorstärke ab (siehe die Angaben im Diagramm bei 4). Bei zunehmender Acceptorstärke resultiert eine Umkehr der relativen Ladungsverteilung ( $q_1 > q_3 \rightarrow q_1 < q_3$ ).

Den Anstoß zu der hier vorliegenden Analyse gaben unsere Versuche zur Entwicklung von Modellen für die qualitative ( und möglicherweise auch quanti-

tative) Vorhersage der Reaktivität ambifunktioneller Systeme<sup>1)</sup>. Wir machten folgende Beobachtung:

Die Alkylierung von Allylanionen vom Typ 5 führt zu Produkt 6, bei dem die näher am Acceptorsubstituenten gelegene Position 1 alkyliert ist<sup>2)</sup>.



Im Gegensatz dazu führt die Alkylierung von 7 zu demjenigen Produkt 8, bei dem die Alkylgruppe an der zum Acceptorsubstituenten entfernteren Position 3 eingetreten ist<sup>3)</sup>. Geht man davon aus, daß die Alkylierung (und ebenso die anderen Reaktionen) von 2 durch die größere negative Ladung am C-1 bestimmt wird, dann sollte aufgrund der Reaktionsweise von 4 die größere Ladungsdichte am N-3 zu finden sein. Wie die unter den Formeln 5 und 7 angegebenen  $\pi$ -Ladungen  $q$  zeigen, führt das einfache HMO-Modell gerade zu diesem Resultat<sup>4)</sup>.

Zur folgenden Analyse benützen wir das einfache HMO-Modell. Das Allylsystem wird aus drei Basisorbitalen aufgebaut<sup>5)</sup>. Zur Vereinfachung des Acceptorsubstituenten simulieren wir diesen durch einfache Ankoppelung eines vierten Basisorbitals an das Grundsystem ohne die Gesamtelektronenzahl zu verändern. Die Stärke der Acceptorwirkung wird durch die Lage des Acceptororbitals relativ zur  $\alpha$ -Linie variiert. Ein schwacher Acceptor hat ein sehr hoch liegendes Orbital (weit im antibindenden Bereich), während ein sehr tief liegendes Orbital starke Acceptorwirkung hervorruft. Einige Ergebnisse sind in Abb. 1 und 2 dargestellt<sup>6)</sup>.

Abb. 1 zeigt, daß die  $\pi$ -Ladungsdichte am C-3 mit zunehmender Acceptorstärke stetig abnimmt. Dagegen wird die  $\pi$ -Ladungsdichte an C-1 zunächst größer, um dann mit zunehmender Acceptorstärke schneller abzunehmen als an C-3. Die Differenz  $|q_1 - q_3|$  durchläuft somit ein Maximum.

Abb. 1

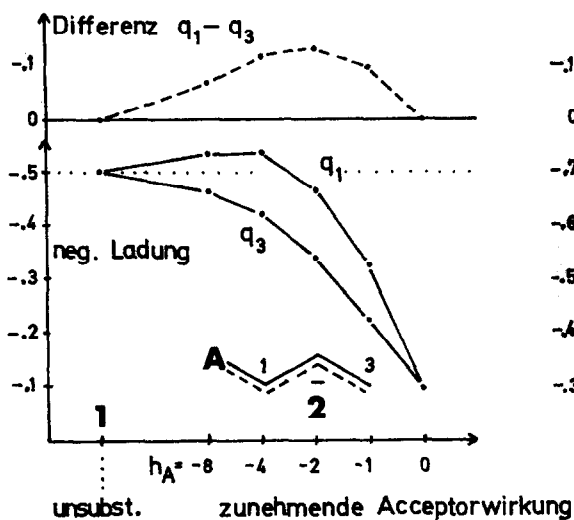
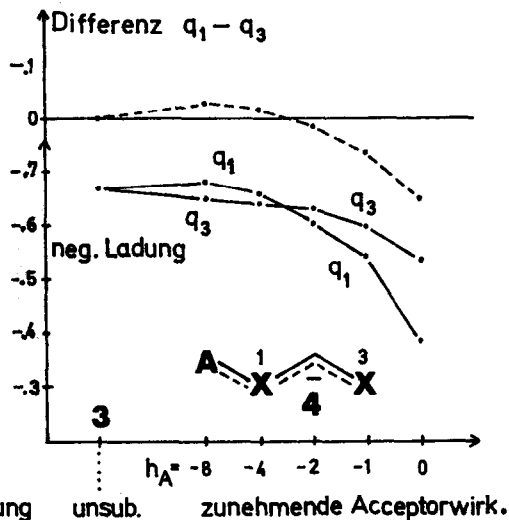


Abb. 2

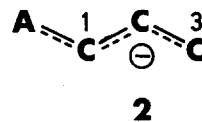


Vergleicht man das System 4 in Abb. 2 mit 2 in Abb. 1, so findet man, daß auch hier  $q_3$  stetig abnimmt, während  $q_1$  nach anfänglicher Zunahme sehr rasch kleiner wird. Bei gleicher Variation des Acceptorsubstituenten A tritt bei 4 jedoch ein Kreuzen dieser beiden Kurven auf, d.h. die Differenz  $|q_1 - q_3|$  wechselt das Vorzeichen und die Polarisierung des  $\pi$ -Systems kehrt sich um.

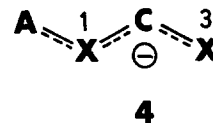
Die Richtung der Polarisierung ist eine Funktion der relativen Lage der Molekülorbitale des Heteroallylanions und der Lage des unbesetzten Acceptororbitals. Je stärker die Acceptorwirkung und je größer die Elektronegativität der Heteroatome X ist, desto früher kommt es zu einer Umkehr der Polarisierung und es wird  $q_1 < q_3$ .

Wir finden ähnliche Effekte auch beim nicht symmetrischen 1-Heteroallylanion 2 und beim 3-Heteroallylanion 10. Die Ergebnisse lassen sich in folgenden Regeln zusammenfassen (X sei elektronegativer als C)<sup>7)</sup>:

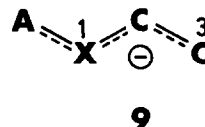
1) Ein Allylanion wie 2 wird durch einen mesomer wirkenden Acceptorsubstituenten (A mit -M-Effekt) so polarisiert, daß die negative Ladung an C-1 größer wird als an C-3:  $q_1 > q_3$ . Die Differenz  $|q_1 - q_3|$  durchläuft mit zunehmender Stärke der Acceptorwirkung ein Maximum.



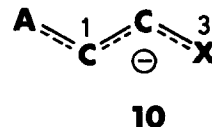
2) Ein 1.3-Diheteroallylanion wie 4 verhält sich nur solange wie 2, d.h.  $q_1 > q_3$ , als die Wirkung des Acceptorsubstituenten A und die Elektronegativität der Heteroatome nicht zu groß ist. Andernfalls bewirkt A eine Umkehr der Polarisierung des  $\pi$ -Systems und es wird  $q_1 < q_3$ .



3) Ein 1-Heteroallylanion wie 9 (z.B. das Anion einer Schiffchen Base  $A-N^{\ominus}-CR=CR_2$ ) weist an X-1 eine größere negative Ladung auf als an C-3. Die Differenz  $|q_1 - q_3|$  durchläuft mit zunehmender Stärke der Acceptorwirkung ein Maximum.



4) Umgekehrt besitzt ein 3-Heteroallylanion wie 10 (z.B. ein Enolation  $A-CR=CR-O^{\ominus}$ ) eine größere negative Ladung an X-3. Die Differenz  $|q_1 - q_3|$  durchläuft mit zunehmender Stärke der Acceptorwirkung ein Minimum.



1) R.Gompper und H.-U.Wagner, Ambivalenz und Reaktivität, in Vorbereitung; siehe auch R.Gompper, Angew.Chem. 76, 412 (1964).

2) vgl. z.B. H.O.House, Modern Synthetic Reactions, W.A.Benjamin Inc., New York 1972.

3) R.Gompper und F.Saygin, Dissertation F.Saygin, Universität München 1969.

4) HMO-Parameter:  $\alpha_x = \alpha_0 + h_x \beta_0$  und  $\beta_{cx} = k_{cx} \beta_0$  mit  $h_N(C=N) = 0.5$ ;  $h_N = 0.8$ ;  $k_{C=N} = 1.2$ .

5) HMO-Parameter:  $\beta_{12} = \beta_{23} = \beta_0$ ;  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_0$  für 2;  $\alpha_1 = \alpha_3 = \alpha_0 + \beta_0$  für 4.

6)  $\beta_{14} = \beta_0$ ;  $\alpha_A = \alpha_0 + h_A \beta_0$  wobei  $h_A$  variiert über die Werte -8, -4, -2, -1 und 0.

7) Die Regeln beziehen sich nur auf den mesomeren Effekt eines unbesetzten Acceptororbitals. Ein Acceptor mit induktivem Effekt auf das Allyl- $\pi$ -System bewirkt grundsätzlich eine Polarisierung  $q_1 > q_3$ .

Wir danken dem Leibniz-Rechenzentrum München für die gewährte Rechenzeit.