

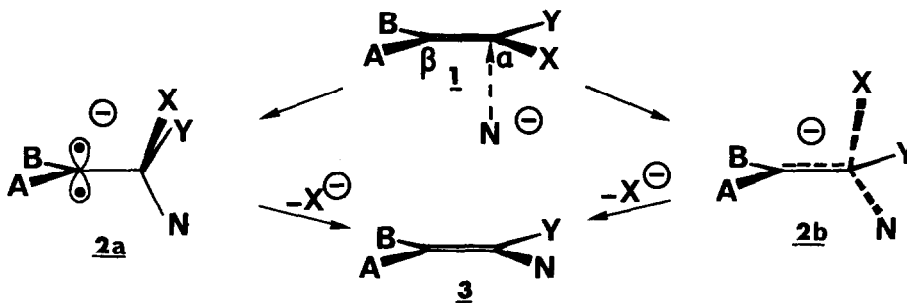
EIN ARGUMENT FÜR DEN KONZERTIERTEN VERLAUF DER NUCLEOPHILEN
VINYLISCHEN SUBSTITUTION MIT KONFIGURATIONSERHALT¹⁾

Wolf-Dieter Stohrer

Institut für Organische Chemie der Universität - Laboratorium Niederrad -
D 6000 Frankfurt/Main, Germany

(Received in Germany 19 November 1974; received in UK for publication 11 December 1974)

Die Mehrzahl der nucleophilen vinylischen Substitutionen $1 \rightarrow 3$ läuft mit hoher Stereoselektivität unter Retention ab²⁾. Diese Reaktion wird üblicherweise als mehrstufiger Prozeß über das intermediäre Carbanion $2a$ interpretiert, das nach seiner Bildung im zeitlichen Mittel rascher zu 3 dissoziiert, als um die C-C - Bindung rotiere und deshalb überwiegend zum Substitutionsprodukt mit Retention abzureagiere²⁾. Diese Annahme bedeutet eine a priori nicht gerechtfertigte Einschränkung eines Carbanions $2a$ bei der Wahl seines weiteren Reaktionsweges. Trotzdem wurde nur gelegentlich - offenbar aus Unbehagen gegen einen S_N2 -Mechanismus mit Retention - auf die alternative Möglichkeit eines Mechanismus hingewiesen, bei dem - über den Übergangszustand $2b$ - die Bildung der C-N - und die Spaltung der C-X - Bindung konzertiert unter Erhalt der Konfiguration am Substitutionszentrum stattfinden³⁾.



MO-theoretische Argumente - wie sie kürzlich auf die S_N2 -Reaktion am Dreiring angewandt wurden⁴⁾ - vermitteln auch ein tieferes Verständnis für Triebkraft und Dynamik der nucleophilen Substitution am "Zweiring" und machen das Auftreten des Übergangszustandes $2b$ für den Konfigurationserhalt verantwortlich, wie im folgenden gezeigt wird.

Aus sterischen²⁾ und elektronischen⁵⁾ Gründen nähert sich das Nukleophil N^{\ominus} in der Ebene senkrecht zur Molekülebene an das Substitutionszentrum C_{α} an. Abb. 1

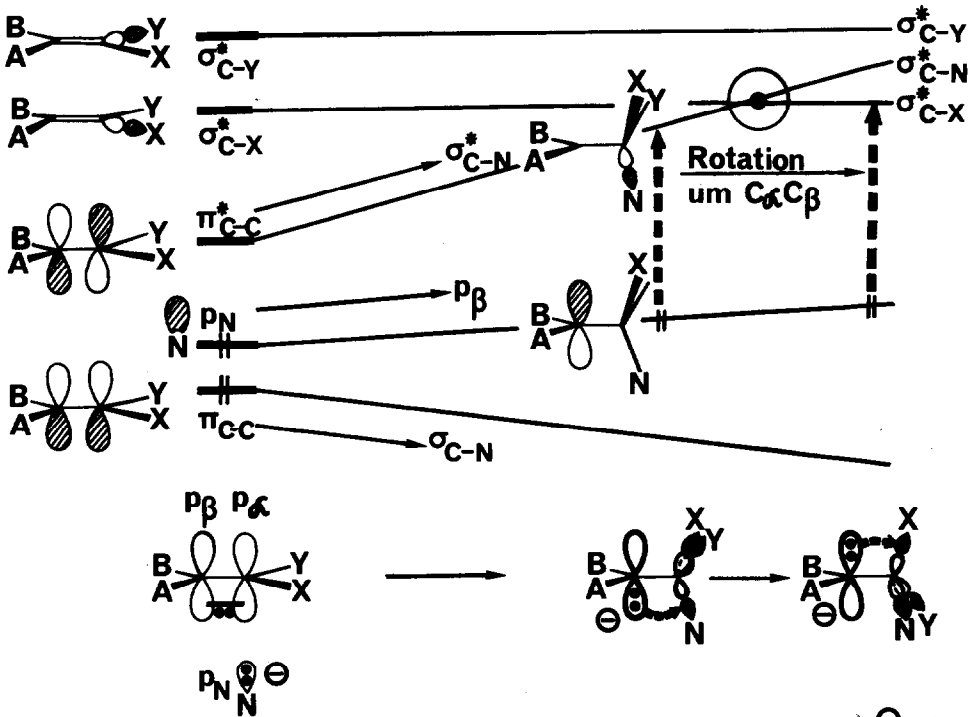


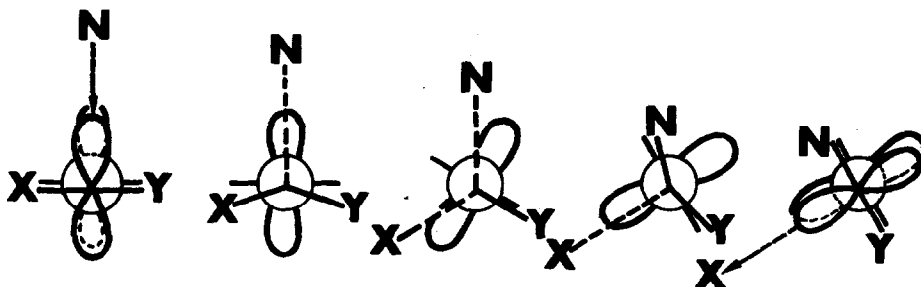
Abb. 1: Korrelationsdiagramm für die Annäherung des Nukleophils N^{\ominus} an das Substitutionszentrum C_{α} ; die gestrichelten Pfeile representieren die jeweils stärkste, konformationsbestimmende hyperkonjugative Charge-Transfer-Wechselwirkung; die durch die Rotation induzierte Absenkung von σ_{C-X}^* (siehe Text) wird hier nicht gezeigt.

zeigt das Orbital-Korrelationsdiagramm für diese Annäherung. Das olefinische Orbital π_{C-C} wird durch bindende Wechselwirkung mit dem (energetisch in der Regel höher liegenden) Orbital p_N des Nucleophils zum besetzten Orbital σ_{C-N} der sich ausbildenden Bindung C-N abgesenkt, und π_{C-C}^* durch antibindende Wechselwirkung mit p_N zum korrespondierenden Orbital σ_{C-N}^* angehoben. Die σ^* -Orbitale der beiden Bindungen C-X und C-Y bleiben in grober Näherung energetisch gleich⁶⁾, so daß ein Kreuzen des mit abnehmendem Abstand C-N stetig ansteigenden Orbital σ_{C-N}^* mit dem tieferliegenden der beiden konstanten σ^* -Orbitale zwingend⁷⁾ eintritt (Abb. 1, Kreis). Das Orbital p_N des Nucleophils wird in das Orbital p_{β} des sich an C_{β} ausbildenden "einsamen" Elektronenpaares transformiert.

Äquivalent mit diesen energetischen und nodalen Korrelationen ist die Aussage, daß die starke konjugative Wechselwirkung zwischen p_β und p_α übergeht in die schwächere hyperkonjugative Wechselwirkung zwischen p_β und den drei dazu α -ständigen σ -Bindungen, wobei das sich an C_β zunehmend ausbildende Donororbital p_β eine maximale Überlappung mit dem energetisch tiefsten⁸⁾ der drei zur Verfügung stehenden Akzeptororbitale σ_{C-N}^* , σ_{C-X}^* und σ_{C-Y}^* anstrebt⁹⁾: Links vom Kreuzungspunkt der Orbitale σ_{C-N}^* und σ_{C-X}^* ist die Konformation am stabilsten, in der p_β und σ_{C-N}^* maximal überlappen, d.h. in einer Ebene liegen, rechts vom Kreuzungspunkt diejenige, in der p_β und σ_{C-X}^* in einer Ebene liegen.

Dies bedeutet, daß entlang der Reaktionskoordinate für die Annäherung des Nucleophils im Bereich des Kreuzungspunktes (Abb. 1. Kreis) die Orbitale p_β und σ_{C-X}^* in eine gemeinsame Ebene rotieren, um ihre Überlappung zu optimieren. Diese zunehmende Überlappung ist mit einem zunehmenden Elektronentransfer aus dem Donororbital p_β in das antibindende Akzeptororbital σ_{C-X}^* verbunden, so daß im Verlauf der Rotation die Bindung C-X laufend schwächer, d.h. länger wird. Entsprechend wird umgekehrt die aus der Ebene des Orbitals p_β herausdrehende Bindung C-N gestärkt. Dadurch werden σ_{C-N}^* angehoben und σ_{C-X}^* abgesenkt: die durch die Dominanz des Akzeptororbitals σ_{C-X}^* verursachte Rotation verstärkt ihre eigene Ursache!

Die Annäherung des Nucleophils induziert also zwingend⁷⁾ eine Rotation um $C_\alpha-C_\beta$ von insgesamt 60° , die ihrerseits die neue Bindung C-N zusätzlich stärkt und die Bindung C-X schwächt. Damit sind aber die Ausbildung der Bindung C-N, die Rotation um $C_\alpha-C_\beta$ und die Spaltung der Bindung C-X nicht drei voneinander unabhängige Einzelbewegungen, sondern - wie bei der S_N2 -Reaktion am Dreiring - streng miteinander gekoppelte, sich gegenseitig induzierende und verstärkende Vorgänge, die sich zu der folgenden - von Klein³⁾ ähnlich vorgeschlagenen - Gesamtdynamik überlagern:



Die erste in die Ebene des p_{β} -Orbitals einschwingende Bindung wird geschwächt und damit für die Dissoziation zum Substitutionsprodukt mit Retention prädestiniert. Ob diese Dissoziation direkt oder über ein intermediäres Minimum abläuft, hängt vom jeweils betrachteten System ab¹⁰⁾. Ein intermediäres Minimum bei der Dissoziation kann der Ausgangspunkt für eine neue - mit der Abdissoziation von X konkurrierenden - Rotation sein und damit das Ausmaß der Stereoselektivität reduzieren.

Anmerkungen und Literaturzitate

- 1) Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.
- 2) Für neuere Übersichtsartikel siehe: Z. Rappoport, Adv. Phys. Org. Chem. 7, 1 (1969); G. Modena, Accounts Chem. Res. 4, 73 (1971).
- 3) L. Maioli u. G. Modena, Gazz. Chim. Ital. 89, 854 (1959); M. Schlosser u. M. Zimmermann, Chem. Ber. 104, 2885 (1971); G. Glarus u. N.H. Cromwell, J. Org. Chemistry 37, 867 (1972); J. Klein u. R. Levene, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2520 (1972); vgl. auch l.c.²⁾.
- 4) W.-D. Stohrer, Chem. Ber. 107, 1795 (1974).
- 5) D.R. Kelsey u. R.G. Bergman, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1953 (1971); vgl. auch l.c.⁴⁾.
- 6) Der Einfluß und die Folgen der Umhybridisierung an C_{α} sind klein im Vergleich zur Energieänderung des ansteigenden Orbitals σ_{C-N}^* .
- 7) Zumindest im Gedankenexperiment bei hinreichend kleinem Abstand C-N, wie von Modellrechnungen nach der EH- und CNDO-Methode bestätigt wird; ob in "Wirklichkeit" das rotationsinduzierende Orbitalkreuzen eintritt, hängt ganz davon ab, ob sich das angreifende Nucleophil unter den gegebenen strukturellen und experimentellen Bedingungen dem Substitutionszentrum nahe genug nähern kann. Je energetisch tiefer σ_{C-X}^* und je höher σ_{C-N}^* , desto früher findet natürlich dieses Orbitalkreuzen statt.
- 8) Genauer genommen mit dem "besten" Akzeptor; siehe dazu l.c.^{9,4)}.
- 9) R. Hoffmann, L. Radom, J.A. Pople, P. v. R. Schleyer, W. Hehre u. L. Salem, J. Amer. Chem. Soc. 94, 6221 (1972); vgl. auch l.c.⁴⁾.
- 10) EH-, CNDO- und ab initio-Rechnungen bestätigen dies; die Rechnungen zeigen einen starken Einfluß des Lösungsmittels: je stärker das austretende X vom Lösungsmittel komplexiert, d.h. stabilisiert wird, desto wahrscheinlicher wird die direkte Dissoziation von X ohne intermediäres Minimum.