

AB INITIO RECHNUNGEN ZUR HYDRIDDONATOR-EIGENSCHAFT VON LITHIUMALKYLEN¹⁾

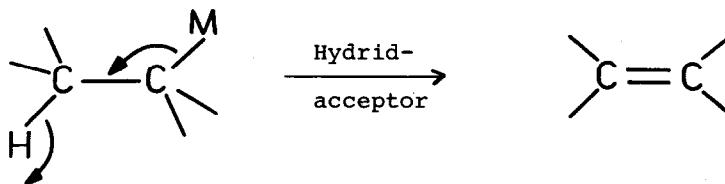
M.T.Reetz* und W.Stephan

Fachbereich Chemie der Universität

D-3550 Marburg, Lahnberge, W-Germany

(Received in Germany 18 January 1977; received in UK for publication 13 June 1977)

Während die klassischen olefinbildenden baseninduzierten Halogenwasserstoff-Eliminierungen sowohl präparativ²⁾ als auch theoretisch³⁾ intensiv untersucht sind, wurde die systematische Studie über entsprechende Hydrideliminierungen aus Carbanionen erst kürzlich begonnen⁴⁾. So ließ sich zeigen, daß geeignete Hydridacceptoren Lithium- und Magnesiumalkyle mit β -ständigen Wasserstoffatomen unter äußerst milden Bedingungen in Olefine überführen, wobei in stereochemisch relevanten Fällen eine hohe Regioselektivität (bis zu 84% Hofmann-Orientierung) beobachtet wird. Dieser allgemeine Eliminierungstyp verspricht synthetisch nützlich zu sein, zumal recht unterschiedliche Wege zu Carbanionen führen¹⁾.



M = Metall

An dieser Stelle berichten wir über ab initio-SCF-Rechnungen, die Auskunft liefern über: 1) die Hydriddonator-Eigenschaft von Lithiumalkylen, 2) den syn-anti-Eliminierungsmodus und 3) die Hofmann-Saytzeff-Orientierung. Wir verwendeten in allen Fällen die Gaussian-70-Version mit einer STO-3G-Basis⁵⁾. Zunächst wurde monomeres Ethyllithium in der gestaffelten Konformation⁶⁾ (Abb. 1) berechnet⁷⁾. Als Maß für die Hydriddonator-Eigenschaft benutzten wir die Frontier-Elektronendichte, die von Fukui als allgemeiner Reaktivitätsindex definiert

wurde³⁾. In unserem Fall bezieht sich der Index auf die Elektronendichte an den Wasserstoffatomen im höchst besetzten Molekülorbital (HOMO). Die in Abb. 1 angegebenen Werte zeigen, daß die Hydriddonator-Eigenschaft von stereoelektronischen Faktoren abhängt: Von den drei β -ständigen H-Atomen verfügt das anti-periplanare über die höchste Elektronendichte im HOMO. Die Größe der Wasserstoffatomkoeffizienten in diesem Molekülorbital ist in Abb. 2 schematisch dargestellt.

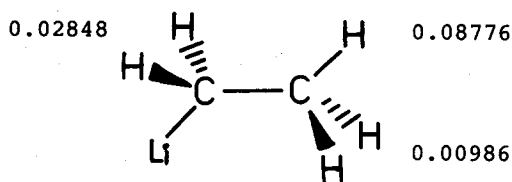


Abb. 1

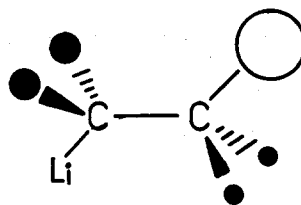


Abb. 2

Die analogen Rechenergebnisse am Ethyllithium in der energiereicheren ekliptischen Konformation sind in Abb. 3 und 4 zusammengefaßt. Sie verdeutlichen, daß abermals das periplanare Wasserstoffatom (in diesem Fall syn) die höchste Frontier-Elektronendichte besitzt, wenngleich der Effekt weniger ausgeprägt ist. Legt man die Annahme zugrunde, daß Wasserstoffatome, mit der höchsten Elektronendichte im HOMO bevorzugt vom Hydridacceptor angegriffen werden, so ist ein anti-Eliminierungsmodus zu erwarten.

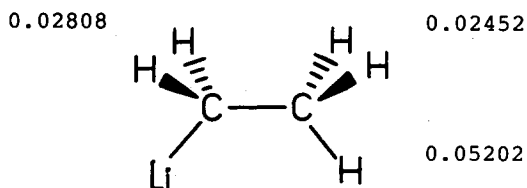


Abb. 3

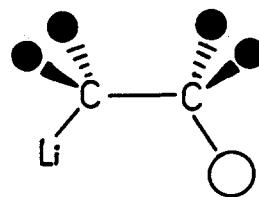


Abb. 4

Unser Modell ist insofern eine Vereinfachung, als die Rolle des für die Eliminierung notwendigen Hydridacceptors vernachlässigt wird. Die obige Voraussage bezüglich des anti-Ablaufs konnte bislang noch nicht experimentell überprüft werden, da Carbanionen im allgemeinen nicht konfiguratativ stabil sind. Eine Ausnahme bilden starre Systeme wie das Norbornylgerüst. Nach Morrison verläuft die Grignard-Reduktion an 2-exo-Norbornylmagnesiumbromid ausschließlich nach einem syn-Modus⁸⁾. Allerdings zeigen HX-Eliminierungen durch Basen an diesem Derivat ebenfalls syn-Eliminierungen. Letztere stellen Ausnahmen dar²⁾, so daß diese Systeme nicht allgemein als Testreaktionen betrachtet werden können.

Als letzte Aufgabe wurde die Hofmann-Saytzeff-Orientierung am Beispiel des 2-Butyllithiums untersucht⁶⁾. Die Ergebnisse (Abb. 5) zeigen, daß die Frontier-Elektronendichte am anti-periplanaren Wasserstoffatom der Methylgruppe höher ist als die am entsprechenden Wasserstoffatom der höher substituierten Methylen-Gruppe. Daraus läßt sich eine Bevorzugung des thermodynamisch instabileren Hofmann-Produkts ableiten, in Übereinstimmung mit dem Experiment. Die experimentell beobachtete Regioselektivität wurde bislang mit sterischen Modellen erklärt, wonach der Hydridacceptor an den räumlich weniger abgeschirmten Stellen des Moleküls bevorzugt angreift⁴⁾. Die vorliegenden Rechnungen zeigen, daß elektronische und sterische Faktoren in die gleiche Richtung weisen. Interessanterweise fand Fukui, daß bei baseninduzierten Protoneliminationen umgekehrte Verhältnisse vorliegen³⁾.

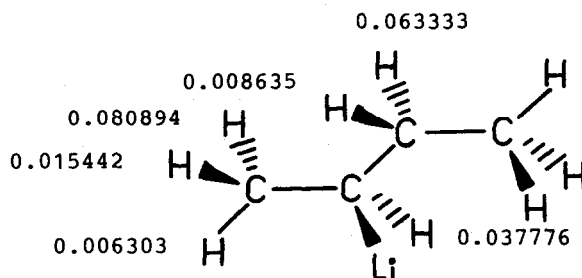


Abb. 5

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung der Arbeit.

- 1) Hydrideliminierungen, Teil 4; Teil 3: M.T.Reetz und D.Schinzer, Angew.Chem. **89**, 46 (1977); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. **16**, 44 (1977).
- 2) M.Schlosser, Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl-Müller, Band VI/1b, Thieme-Verlag, Stuttgart, S. 1, 1972.
- 3) K.Fukui und H.Fujimoto, Tetrahedron Lett. **1965**, 4303.
- 4) M.T.Reetz und C.Weis, Synthesis **1977**, 135; M.T.Reetz und W.Stephan, Angew.Chem. **89**, 46 (1977); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. **16**, 44 (1977).
- 5) W.J.Hehre, R.F.Stewart und J.A.Pople, J.Chem.Phys. **51**, 2657 (1969).
- 6) Benutzt wurden Tetraederwinkel von 109.466° , C-C-Abstände von 1.54 \AA , C-H-Abstände von 1.09 \AA nach J.A.Pople und M.Gorden, J.Amer.Chem.Soc. **89**, 4253 (1967), sowie C-Li-Abstände von 2.01 \AA nach J.D.Dill, P.v.R.Schleyer und J.A.Pople, ebenda **98**, 1663 (1976). Eine Geometrie-Optimierung am Ethyllithium (gestaffelt) bezogen auf den CH_2Li -Teil ergab für das Li-tragende C-Atom: $\angle \text{HCH}$: 104.54° ; $\angle \text{C-C-Li}$: 116.8° ; $\angle \text{H-C-C}$: 107.6° . Die Gesamtenergie (-84.995053 a.u.) ändert sich jedoch nur wenig (-84.9926079 a.u. für die nicht-optimierte Form): $\Delta E = 1.49 \text{ kcal/mol}$, woraus sich eine flache Energiehyperfläche ergibt. Zum gleichen Ergebnis kommt P.v.R.Schleyer, Privatmitteil. vom 18.5.1977. Die Abweichung von tetraedrischer Form hat nur einen kleinen Einfluß auf die Atomkoeffizienten der $\beta\text{-H}$ -Atome im HOMO: Optimierte Form: 0.2157395 (anti-H) bzw. -0.08946482 ; nicht-optimierte Form: 0.2228806 bzw. -0.09808722 . Die Optimierung ändert nichts an den qualitativen Aussagen, so daß aus arbeitsökonomischen Gründen normale Geometrien angewandt wurden.
- 7) Mehrere theoretische Arbeiten über Lithiumalkyle, die andere Zielsetzungen beinhalten, sind bereits bekannt, z.B.: A.Streitwieser, Jr., J.D.Williams, S.Alexandratos und J.M.McKelvey, J.Amer.Chem.Soc. **98**, 4778 (1976); über starke Abweichungen von klassischer Geometrie bei Di-Lithiumalkylen siehe: J.B.Collins, J.D.Dill, E.D.Jemmis, Y.Apeloig, P.v.R.Schleyer, R.Seeger und J.A.Pople, J.Amer.Chem.Soc. **98**, 5419 (1976).
- 8) J.D.Morrison und G.Lambert, J.Org.Chem. **37**, 1035 (1972).