

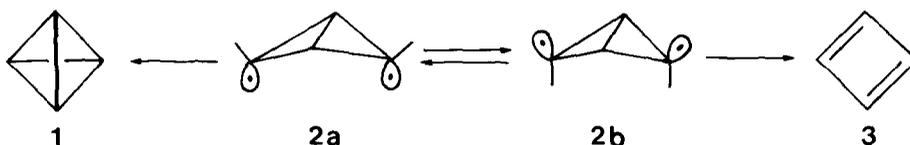
ZUR TETRAHEDRANBILDUNG AUS BICYCLOBUTAN-2,4-DIYL

Michael C. Böhm und Rolf Gleiter

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt, D-6100 Darmstadt, Germany

(Received in Germany 30 January 1978; received in UK for publication 13 February 1978)

Verschiedene Arbeitskreise haben über vergebliche Versuche berichtet, Tetrahedran (1) aus Bicyclobutan-2,4-diyl (2) darzustellen [1]. Meist wurde bei diesen Versuchen Cyclobutadien (3) nachgewiesen [1]. Während nach den Woodward-Hoffmann-Regeln die direkte Cyclisierung von 3 nach 1 als [ $\pi 2_a + \pi 2_a$ ] Cycloaddition thermisch verboten ist [2] (dieses Verbot gilt auch für die konzertierte Rückreaktion (1  $\rightarrow$  3)), sind für 2 a priori zwei Reaktionswege in Betracht zu ziehen: Die Bildung von 1 oder 3.



In dieser Arbeit soll über Modellrechnungen berichtet werden, die zeigen, welche strukturellen Voraussetzungen 2 besitzen muß, um die Reaktion 2  $\rightarrow$  1 zu ermöglichen.

Aus dem Korrelationsdiagramm in Abb. 1 für die beiden Reaktionen 2a  $\rightarrow$  1 und 2a  $\rightarrow$  3 ist zu ersehen, daß die Cyclisierung zu 1 nur dann erfolgen kann, wenn das höchste besetzte Orbital (HOMO) die Symmetrie  $A_1$  besitzt. In diesem Fall ist die Öffnung der zentralen  $C_1-C_3$   $\sigma$ -Bindung zum Cyclobutadien thermisch verboten, da  $7a_1$  mit dem  $b_{1u}(\pi^{**})$  Niveau von 3 korreliert. Ist nun in 2

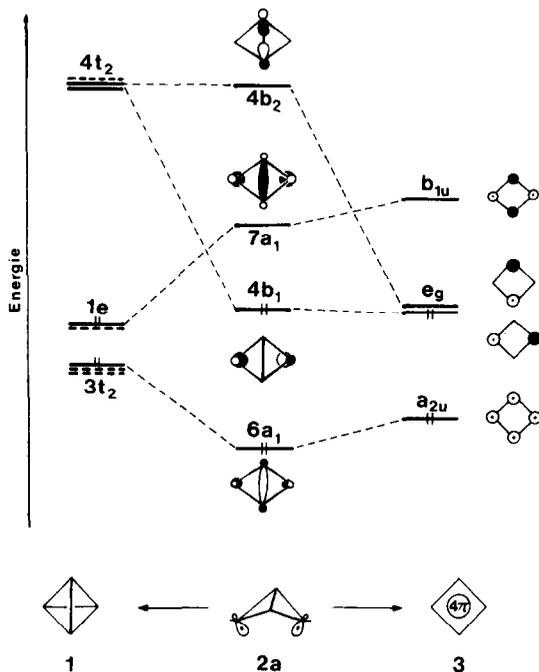


Abb. 1 Korrelationsdiagramm für die Bildung von  $\underline{1}$  und  $\underline{3}$  aus  $\underline{2a}$ .

die Sequenz  $7a_1/4b_1$ , wie in Abb. 1 gezeichnet, so ist die Cyclisierung zum Tetrahedran im Grundzustand verboten, die Umwandlung in  $\underline{3}$  dagegen erlaubt. Obwohl für die Systeme  $\underline{1}$ ,  $\underline{2a}$  und  $\underline{3}$  schon zahlreiche Modellrechnungen existieren [3-6] wurde eine wichtige Frage, nämlich die Bildung von  $\underline{1}$  aus  $\underline{2a}$ , nur unvollständig diskutiert [3]. Aus diesem Grund haben wir mit Hilfe der Extended Hückel (EH) Methode [7] die Gesamtenergie von  $\underline{2a}$  unter der Annahme eines Singulett-Grundzustandes als Funktion der Parameter  $\theta$  und  $\beta$  berechnet [8]. Die so erhaltene Potentialfläche (Abb. 2) zeigt zwei Minima (A) und (B), die durch einen Potentialberg (Maximum M, Sattelpunkt S) voneinander getrennt sind. Nach EH erhält man im Minimum A ( $\theta/2 = 75^\circ$ ,  $\beta = 160^\circ$ ) einen Energieunterschied zwischen HOMO( $4b_1$ ) und LUMO( $7a_1$ ) von 2.77 eV; von diesem Punkt kann  $\underline{2a}$  in einer thermisch erlaubten Reaktion in  $\underline{3}$  übergehen. Im Minimum B ( $\theta/2 = 35^\circ$ ,  $\beta = 140^\circ$ ) ist das HOMO( $7a_1$ ) um 8.64 eV stabiler als das LUMO( $4b_1$ ). B entspricht einem verzerrten Tetrahedran.

In Abb. 3a ist der berechnete Verlauf von  $7a_1$  und  $4b_1$  einmal als Funktion von  $\theta/2$  bei konstantem  $\beta (=160^\circ)$  und einmal als Funktion von  $\beta$  bei konstantem  $\theta/2 (=60^\circ)$  dargestellt. Die Kreuzung zwischen  $4b_1$  und  $7a_1$ , die für die Energiebarriere zwischen A und B verantwortlich ist, ist in Abb. 2 gestrichelt eingezeichnet.

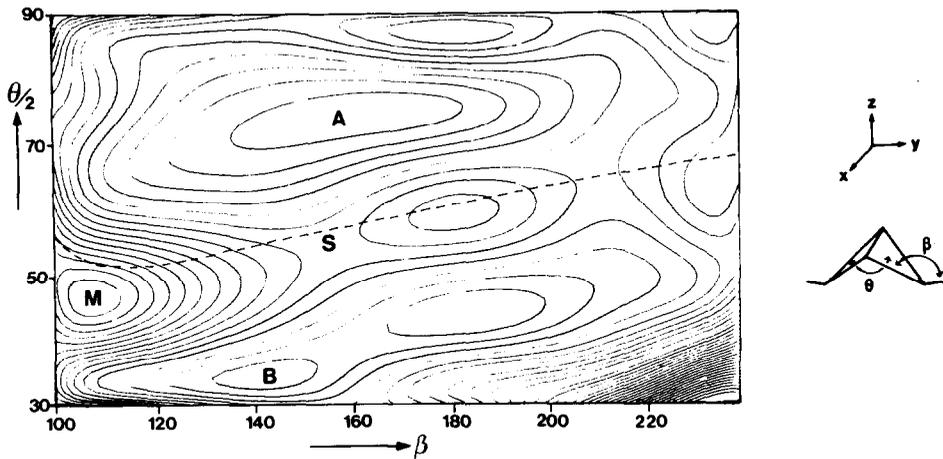


Abb. 2 Nach der EH Methode berechnete Potentialfläche von  $\underline{2}$  als Funktion von  $\theta$  und  $\beta$ . Die Differenz zwischen den Höhenlinien beträgt 0.3 eV.

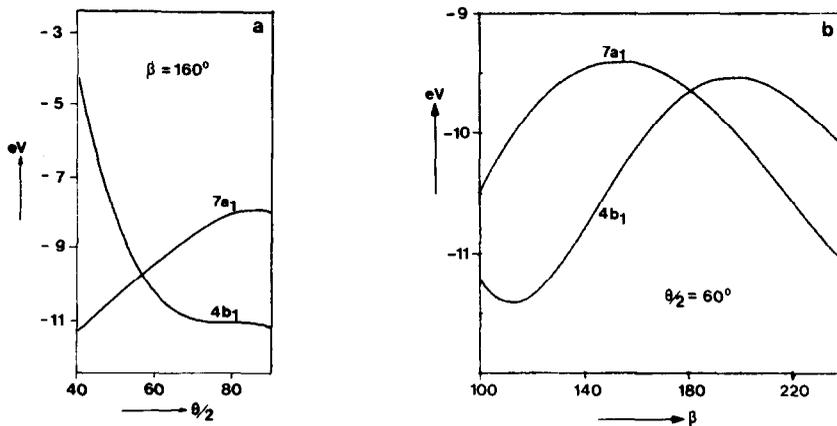


Abb. 3 Energie von  $7a_1$  und  $4b_1$  als Funktion von  $\theta/2$ (a) und  $\beta$ (b).

Interessant ist, daß der Kreuzungspunkt zwischen beiden Frontier-Orbitalen stark von  $\theta$  und  $\beta$  abhängt (vgl. Abb. 2). Der Grund für diese starke Abhängigkeit ist im Zusammenspiel zwischen "through-space" und "through-bond" Wechselwirkung zu suchen [10]: Bei großem  $\theta$  ist die "through-space" Wechselwirkung zwischen den radikalischen Zentren geringer als die Wechselwirkung zwischen der zentralen  $C_1-C_3$   $\sigma$ -Bindung und der zur  $x,z$ -Ebene symmetrischen Linearkombination der beiden  $sp^n$ -Hybride. Durch Verkleinern von  $\theta$  ändert sich die "through-bond" Wechselwirkung nur wenig, die "through-space" Wechselwirkung dagegen wird dominant (Abb. 3a).

Bei einem vorgegebenen Winkel  $\theta/2$  (z.B.  $60^\circ$  wie in Abb. 3b) überwiegt bei  $\beta$  Werten  $<180^\circ$  die "through-bond" Wechselwirkung, bei  $\beta$ -Werten  $>180^\circ$  dagegen die "through-space" Wechselwirkung und die Orbitalreihenfolge ist  $7a_1/4b_1$ .

Nach unseren Modellrechnungen ist die Tetrahedranbildung aus 2a nur auf relativ kleine Winkel  $\theta$  beschränkt (vgl. Abb. 2), die experimentell schwer zu verifizieren sind. Wesentlich günstiger sind unsere Voraussagen für die Tetrahedranbildung aus 2b. Hier sollte die Bildung von Tetrahedran auch für solche  $\theta$ -Werte möglich sein, die dem des Bicyclobutans ( $\theta/2 = 61^\circ$ ) entsprechen [9]. Unabhängig von der Geometrie wird bei einem Triplett-Diradikal 2 die Reaktion zu 3 die energetisch günstigere sein.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die gewährte Unterstützung.

#### LITERATUR

- [1] H. Ona, H. Yamaguchi und S. Masamune, J. Am. Chem. Soc. 92, 7495 (1970); O. L. Chapman, vorgetragen auf dem "3. International Symposium on the Chemistry of Small Ring Compounds and activated Multiple Bonds", Louvain 1976; G. Maier, H. P. Reisenauer und H.-A. Freitag, Tetrahedron Letters 1978, 121.
- [2] R. B. Woodward und R. Hoffmann, "The Conservation of Orbital Symmetry", Verlag Chemie, Academic Press 1970.
- [3] J. M. Schulman und Th. J. Venanzi, J. Am. Chem. Soc. 96, 4739 (1974); M. J. S. Dewar, Pure Appl. Chem. 44, 767 (1975).
- [4] W. J. Hehre und J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 97, 6911 (1975).
- [5] R. J. Buenker und S. D. Peyerimhoff, J. Am. Chem. Soc. 91, 4342 (1969).
- [6] H. Kollmar und V. Stemmler, J. Am. Chem. Soc. 99, 3583 (1977).
- [7] R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963); R. Hoffmann und W. N. Lipscomb, *ibid.* 36, 2179, 3489 (1962); *ibid.* 37, 2872 (1962).
- [8] Für die Bindungslängen und Bindungswinkel von 2 wurden, mit Ausnahme von  $\theta$  und  $\beta$ , die Werte von Bicyclobutan [9] eingesetzt.
- [9] K. W. Cox, M. D. Harmony, G. Nelson und K. B. Wiberg, J. Chem. Phys. 50, 1976 (1969).
- [10] R. Hoffmann, A. Imamura und W. J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. 90, 2499 (1968); R. Hoffmann, Accounts Chem. Res. 4, 1 (1971); R. Gleiter, Angew. Chem. 86, 770 (1974); *ibid.* Int. Ed. Engl. 13, 696 (1974).