

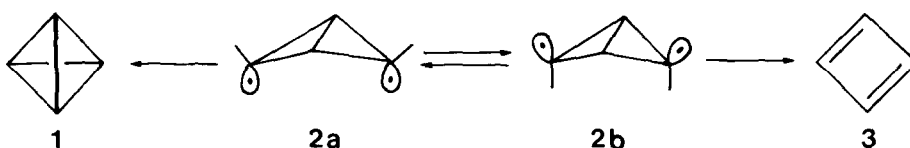
ZUR TETRAHEDRANBILDUNG AUS BICYCLOBUTAN-2,4-DIYL

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 σ -Bindung zum Cyclobutadien thermisch verboten, da $7a_1$ mit dem $b_{1u}(\pi^{**})$ Niveau von 3 korreliert. Ist nun in 2

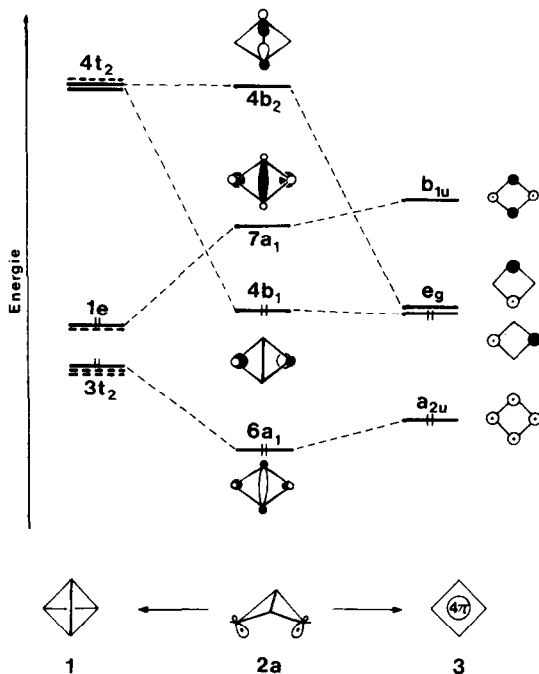


Abb. 1 Korrelationsdiagramm für die Bildung von $\underline{1}$ und $\underline{3}$ aus $\underline{2a}$.

die Sequenz $7a_1/4b_1$, wie in Abb. 1 gezeichnet, so ist die Cyclisierung zum Tetraeder 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 θ und β 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 Tetraeder.

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 β 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.

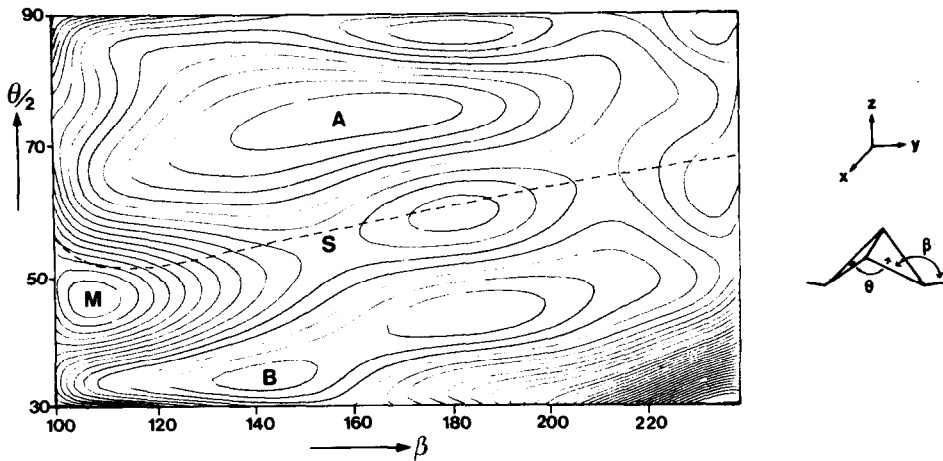


Abb. 2 Nach der EH Methode berechnete Potentialfläche von $\underline{2}$ als Funktion von θ und β . Die Differenz zwischen den Höhenlinien beträgt 0.3 eV.

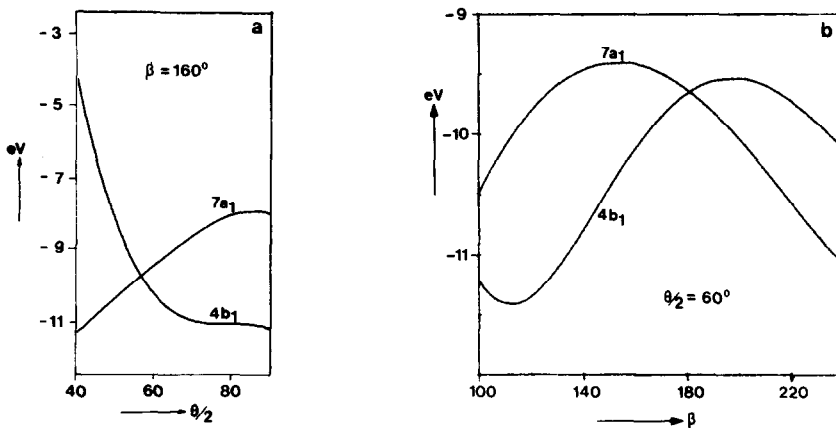


Abb. 3 Energie von $7a_1$ und $4b_1$ als Funktion von $\theta/2$ (a) und β (b).

Interessant ist, daß der Kreuzungspunkt zwischen beiden Frontier-Orbitalen stark von θ und β 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 θ ist die "through-space" Wechselwirkung zwischen den radikalischen Zentren geringer als die Wechselwirkung zwischen der zentralen C_1-C_3 σ -Bindung und der zur x,z -Ebene symmetrischen Linearkombination der beiden sp^n -Hybride. Durch Verkleinern von θ 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° wie in Abb. 3b) überwiegt bei β Werten $<180^\circ$ die "through-bond" Wechselwirkung, bei β -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 θ 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 θ -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 θ und β , 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).