

EHT-BERECHNUNGEN ZUR KONFORMATION DES *exo*-METHYLENCYCLOPENTANS UND DES 1-METHYL- CYCLOPENTENS

M. SCHOLZ und H.-J. KÖHLER
Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig

(Received in Germany 4 November 1968; Received in the UK for publication 15 November 1968)

Zusammenfassung—In dieser Arbeit wurde versucht, die stabilste Gleichgewichtskonformation des *exo*-Methylenecyclopentans und des 1-Methyl-cyclopentens durch MO-Berechnungen mittels der EHT-Methode zu bestimmen. Weiterhin wurde die Leistungsfähigkeit dieser Methode bei der Berechnung der Energieunterschiede *endo-exo*-cyclischer Olefinisomerer untersucht. Als stabilste Gleichgewichtskonformation obengenannter Verbindungen ergaben sich die Formen E und G. Der dabei berechnete Energieunterschied von 4.29 kcal zwischen den beiden *endo-exo*-Isomeren steht mit dem experimentellen Wert von 3.9 kcal in guter Übereinstimmung. Für alle betrachteten Konformationen werden die vollständige Populationsanalyse und die totalen Energien angegeben.

Abstract—An attempt has been made to estimate the most stable equilibrium conformations of *exo*-methylenecyclopentane and 1-methyl-cyclopentene by means of the EHT-method. The efficiency of this method has been investigated regarding the calculation of the energy differences between *endo-exo*-cyclic olefinic isomers. The forms E and G are the most stable equilibrium conformations of the compounds mentioned. The calculated energy difference of 4.29 kcal between the both *endo-exo*-isomers is in good agreement with the experimental value of 3.9 kcal. The complete population analysis and the total energies are given for all considered conformations.

EINFÜHRUNG

IN DEN vergangenen sechs Jahren wurde in mehreren Arbeiten von Hoffmann und anderen¹⁻⁶ die EHT-Methode mit Erfolg zur Berechnung stabiler Konformationen von offenkettigen und cyclischen Alkanen und Olefinen verwendet. Dabei wurden auch teilweise gute Ergebnisse bei der Berechnung von Isomerisierungsenergien erzielt. In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch unternommen, die stabilste Gleichgewichtskonformation des *exo*-Methylenecyclopentans und des 1-Methyl-cyclopentens durch MO-Berechnungen mittels der EHT-Methode zu bestimmen. Weiterhin wollten wir deren Leistungsfähigkeit bei der Berechnung von Energieunterschieden *exo*- und *endo*-cyclischer Olefinisomerer feststellen.

Leider liegen auf diesem Gebiet noch keine grossen Erfahrungen vor. Die Schwierigkeiten bei der Ansetzung solcher Rechnungen bestehen darin, dass die *exo*-Verbindungen über ein tertiäres und ein primäres olefinisches C-Atom verfügen, die *endo*-Verbindungen aber über ein tertiäres und ein sekundäres olefinisches und zusätzlich über ein primäres aliphatisches C-Atom. (Ähnliche Betrachtungen gelten für die entsprechenden H-Atome.) Zur Zeit sind wir noch nicht in der Lage, exakt die genauen Einflüsse solcher Veränderungen im Bindungsverhältnis zu berücksichtigen, das schon in den Arbeiten von Lipscomb *et al.*⁷ ausdrücklich betont wurde.

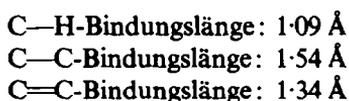
Die von Garner und Turner¹² durch Bestimmung der Hydrierwärmen von *exo*-Methylenecyclopentan und von 1-Methyl-cyclopenten experimentell gefundenen Energieunterschiede sollten uns dabei als Vergleich zu den Rechnungen dienen.

TABELLE I. BINDUNGS- UND TORSIONSWINKEL (GRADANGABE)

Form	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6	$\theta_{2,3}$	$\theta_{3,4}$	$\theta_{4,5}$	$\theta_{5,6}$	$\theta_{6,2}$
exo-Methylen-cyclopentan											
A (planar)	120	108	108	108	108	108	0	0	0	0	0
B (C_2 -Form, max.gef.)	120	96.6	96.6	104.3	104.3	96.6	60	36.5	0	36.5	60
C (C_2 -Form, norm.gef.)	120	100.4	102.4	105.6	105.6	102.4	46.1	28.6	0	28.6	46.1
D (C_2 -Form, max.gef.)	120	103	103	95.9	95.9	103	19	50	60	50	19
E (C_2 -Form, norm.gef.)	120	105	105	100.7	100.7	105	15.1	39.4	48.1	39.4	15.1
1-Methyl-cyclopenten											
F (planar)	109.5	111.2	111.2	105.9	105.8	105.9	0	0	0	0	0
G (C_2 -Form, norm.gef.)	109.5	109	109	102.4	100.4	102.4	0	28.6	46.1	46.1	28.6

Wahl der Geometrieparameter und Angaben zum Rechenverfahren

Das *exo*-Methylcyclopentan wurde in der planaren, der Briefumschlag-(C₂)- und in der Halbsessel-(C₂)-Form, das 1-Methyl-cyclopenten in der planaren und in der Briefumschlag-(C₂)-Form berechnet. Für alle betrachteten Formen wurden folgende Bindungslängen verwendet:



Der $\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ -Winkel der Ringatome betrug 109°. Die $\text{C} \begin{array}{l} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ -Winkel der Ringatome

wurden mit Hilfe der trigonometrischen Beziehungen für das irreguläre Tetraeder berechnet. Da ausser in der Arbeit von Pitzer und Donath⁸ (dort Angaben zur Konformation des *exo*-Methylcyclopentans) in der Literatur keine genaueren Angaben über die Bindungs- und Torsionswinkel der beiden betrachteten Moleküle zur Verfügung standen, wurden in Anlehnung an die oben genannte Arbeit und den Arbeiten von Kilpatrick *et al.*⁹, Brucher und Bauer,¹¹ sowie von Hendrickson¹⁰ über das Cyclopentan die in der Tabelle 1 aufgeführten Winkel zur Berechnung der Koordinaten der Atome ausgewählt. Dabei wurde so vorgegangen, dass sowohl bei der C₂- als auch bei der C₂-Form die Winkel des maximal gefalteten (maximum puckered) und des normal gefalteten (normal puckered) Rings zu Grunde gelegt wurden. Die Stellung der Methyl-Gruppe im 1-Methyl-cyclopenten wurde so festgelegt, dass der Torsionswinkel zwischen dem H₁- und der Doppelbindung entgegen der Uhrzeigerrichtung 90° beträgt.

In der Abb. 1 sind die Konformationsskizzen der betrachteten Formen (ausser der planaren) angegeben. Die Berechnungen wurden nach dem von Hoffmann und Lipscomb¹³ angegebenen und mit den von ihnen vorgeschlagenen VSIP's vorgenommen, wobei die Nicht-Diagonalelemente (H_{ij}) der Hamilton-Matrix mittels der Wolfsberg-Helmholz-Approximation¹⁴ bestimmt wurden:

$$H_{ij} = 0.5 K (H_{ii} + H_{jj}) S_{ij} \quad K = 1.75$$

Die Slaterexponenten für Wasserstoff und Kohlenstoff waren 1.000 bzw. 1.625.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

An den Veränderungen in den Nettoladungen der H-Atome (siehe Tabelle 2) erkennt man den merklichen Einfluss der Doppelbindung auf diese Grössen. Die Nettoladung der zur Doppelbindung α -ständigen H-Atome zeigt eine Abhängigkeit vom Torsionswinkel zwischen dem betreffenden Atom und der Doppelbindung. Z.Bsp. beträgt der Torsionswinkel zwischen dem H₁- der Methylgruppe der Formen F und G des 1-Methyl-cyclopentens und der Doppelbindung entgegen der Uhrzeigerichtung gemessen 90°. Daraus resultiert der relativ grosse Wert von +0.142 Nettoladungen. Der entsprechende Wert beim Torsionswinkel 0° liegt bei +0.123 Nettoladungen, der auch von Hoffmann¹ erhalten wurde. Diese Winkelabhängigkeit der Nettoladungen lässt sich nur mit einer elektronischen Wechselwirkung zwischen

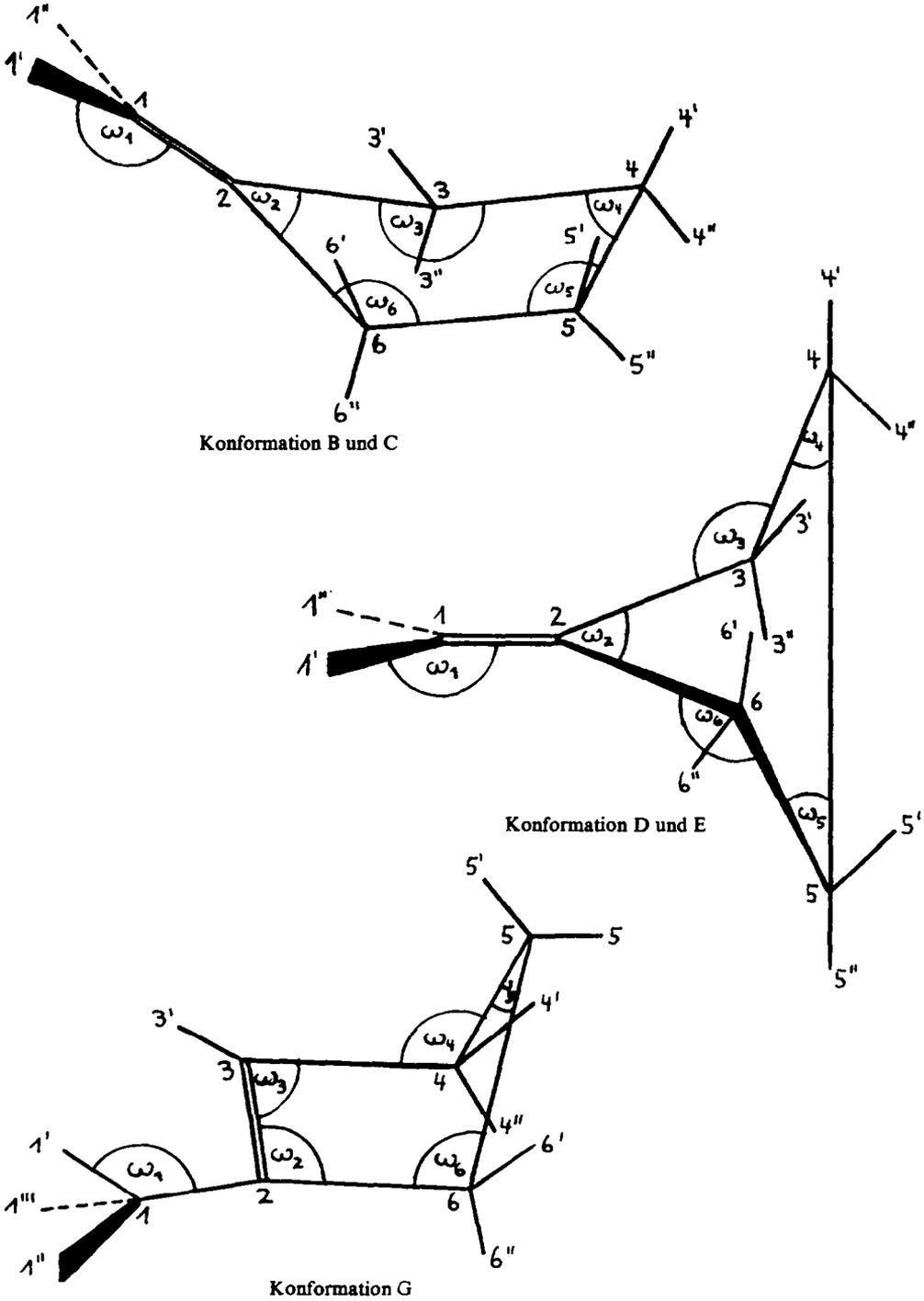


ABB. 1 Konformationsskizzen.

TABELLE 2. NETTOLADUNGEN AN DEN ALIPHATISCHEN UND OLEFINISCHEN H-ATOMEN UND C—H-ÜBERLAPPUNGSPOPULATIONEN

Form	Q(H)	n(C—H)
a. Aliphatisch-primär		
F	H ₁ ' = +0.142 H ₁ '' u. H ₁ ''' = +0.133	C ₁ —H ₁ ' = 0.791 C ₁ —H ₁ '' u. C ₁ —H ₁ ''' = 0.803
G	H ₁ '' = +0.142 H ₁ '' u. H ₁ ''' = +0.133	C ₁ —H ₁ ' = 0.790 C ₁ —H ₁ '' u. C ₁ —H ₁ ''' = 0.800
b. Aliphatisch-sekundär		
A	H ₃ u. H ₃ '' = +0.132 H ₄ ' u. H ₄ '' = +0.115	C ₃ —H ₃ u. C ₃ —H ₃ '' = 0.813 C ₄ —H ₄ ' u. C ₄ —H ₄ '' = 0.838
B	H ₃ ' = +0.111 H ₃ '' = +0.113 H ₃ '' = +0.124 H ₃ ''' = +0.113 H ₄ ' = +0.113 H ₄ '' = +0.111 H ₄ '' = +0.113 H ₄ ''' = +0.124	C ₃ —H ₃ ' = 0.820 C ₃ —H ₃ '' = 0.836 C ₃ —H ₃ '' = 0.825 C ₃ —H ₃ ''' = 0.832 C ₄ —H ₄ ' = 0.836 C ₄ —H ₄ '' = 0.820 C ₄ —H ₄ '' = 0.832 C ₄ —H ₄ ''' = 0.825
C	H ₃ ' = +0.115 H ₃ '' = +0.113 H ₃ '' = +0.127 H ₃ ''' = +0.113 H ₄ ' = +0.113 H ₄ '' = +0.115 H ₄ '' = +0.113 H ₄ ''' = +0.127	C ₃ —H ₃ ' = 0.824 C ₃ —H ₃ '' = 0.836 C ₃ —H ₃ '' = 0.816 C ₃ —H ₃ ''' = 0.835 C ₄ —H ₄ ' = 0.836 C ₄ —H ₄ '' = 0.824 C ₄ —H ₄ '' = 0.835 C ₄ —H ₄ ''' = 0.816
D	H ₃ ' = +0.118 H ₃ '' = +0.107† H ₃ '' = +0.132 H ₃ ''' = +0.113* H ₄ ' = +0.113* H ₄ '' = +0.132 H ₄ '' = +0.107† H ₄ ''' = +0.118	C ₃ —H ₃ ' = 0.814 C ₃ —H ₃ '' = 0.825 C ₃ —H ₃ '' = 0.811 C ₃ —H ₃ ''' = 0.834 C ₄ —H ₄ ' = 0.834 C ₄ —H ₄ '' = 0.811 C ₄ —H ₄ '' = 0.825 C ₄ —H ₄ ''' = 0.814
E	H ₃ ' = +0.123 H ₃ '' = +0.110† H ₃ '' = +0.131 H ₃ ''' = +0.111* H ₄ ' = +0.111* H ₄ '' = +0.131 H ₄ '' = +0.110† H ₄ ''' = +0.123	C ₃ —H ₃ ' = 0.814 C ₃ —H ₃ '' = 0.829 C ₃ —H ₃ '' = 0.808 C ₃ —H ₃ ''' = 0.832 C ₄ —H ₄ ' = 0.832 C ₄ —H ₄ '' = 0.808 C ₄ —H ₄ '' = 0.829 C ₄ —H ₄ ''' = 0.184
F	H ₄ ' u. H ₄ '' = +0.122 H ₅ u. H ₅ '' = +0.115 H ₆ ' u. H ₆ '' = +0.125	C ₄ —H ₄ ' u. C ₄ —H ₄ '' = 0.821 C ₅ —H ₅ ' u. C ₅ —H ₅ '' = 0.839 C ₆ —H ₆ ' u. C ₆ —H ₆ '' = 0.823
G	H ₄ ' = +0.113 H ₄ '' = +0.122 H ₅ ' = +0.111 H ₅ '' = +0.110 H ₆ ' = +0.118 H ₆ '' = +0.124	C ₄ —H ₄ ' = 0.820 C ₄ —H ₄ '' = 0.814 C ₅ —H ₅ ' = 0.830 C ₅ —H ₅ '' = 0.827 C ₆ —H ₆ ' = 0.820 C ₆ —H ₆ '' = 0.817
c. Olefinisch-primär		
A	H ₁ ' u. H ₁ '' = +0.123	C ₁ —H ₁ ' u. C ₁ —H ₁ '' = 0.807
B	H ₁ ' u. H ₁ '' = +0.124	C ₁ —H ₁ ' u. C ₁ —H ₁ '' = 0.805
C	H ₁ ' u. H ₁ '' = +0.123	C ₁ —H ₁ ' u. C ₁ —H ₁ '' = 0.806
D	H ₁ ' u. H ₁ '' = +0.123	C ₁ —H ₁ ' u. C ₁ —H ₁ '' = 0.806
E	H ₁ ' u. H ₁ '' = +0.123	C ₁ —H ₁ ' u. C ₁ —H ₁ '' = 0.807
d. Olefinisch-sekundär		
F	H ₃ ' = +0.120	C ₃ —H ₃ ' = 0.814
G	H ₃ ' = +0.114	C ₃ —H ₃ ' = 0.816

* = quasiaxial

† = quasiaquatorial

dem betreffenden H-Atom und den senkrecht zur Doppelbindung stehenden π -Orbitalen erklären. Bei den zur Doppelbindung α -ständigen sekundären aliphatischen H-Atomen des Ringes finden wir eine ähnliche elektronische Beeinflussung der Nettoladungen, was sich erstens und besonders in der planaren Form A in einer grossen positiven Nettoladung von 0.132 Ladungseinheiten im Gegensatz zum

Durchschnittswert von +0.108 Nettoladungen der Cycloalkane erkennen lässt, und zweitens ergibt sich zwischen den nicht mehr äquivalenten H-Atomen an den C-Atomen 3 und 6 der Formen B, C, D und E eine relativ grosse Differenz von +0.008 bis +0.013 Nettoladungen. Die zur Doppelbindung β -ständigen sekundären aliphatischen H-Atome besitzen dagegen im Höchstfall eine Abweichung von +0.007 Nettoladungen vom Durchschnittswert der Cycloalkane. (Siehe die Formen A, B, C, D, E, F und G).

TABELLE 3. BERECHNETE TOTALE ENERGIEN

Form	ΣE_i (ev)	ΣE_i (kcal)
A	-592.554	-13670.216
B	-592.145	-13660.779
C	-592.498	-13668.930
D	-592.439	-13667.561
E	-592.843	-13676.881
F	-592.722	-13674.090
G	-593.029	-13681.173
$E_F - E_A$	-0.168	-3.87
$E_G - E_D$	-0.186	-4.29

Dabei ergab sich bei den Halbsesselformen D und E, dass die quasixialen H-Atome ($H_{4'}$ und $H_{5''}$) eine grössere positive Nettoladung besitzen als die quasiäquatorialen ($H_{4''}$ und $H_{5'}$). Der Unterschied beträgt in der normal gefalteten Form E nur +0.001 Nettoladungen, in der maximal gefalteten Form D ergibt sich diese Differenz zu +0.006 Nettoladungen, was besagt, dass sich in der Form D die Nichtäquivalenz der beiden H-Atome in Hinsicht auf Quasixialität und Quasiäquatorialität erhöht hat. Dieser Befund steht in sehr guter Übereinstimmung mit den von Hoffmann¹ am Cyclohexan erzielten Ergebnissen. Die Nettoladungen der Atome C_1 und C_2 werden beim Übergang von der planaren zu den gefalteten Formen kleiner. Dabei fällt der besonders grosse Wert am C_1 der planaren Form A auf. Die C=C-Überlappungspopulationen und die Nettoladungen am C_1 der Formen A bis E bzw. die Nettoladungen am C_2 der Form A sind mit den entsprechenden Werten des Isobutens vergleichbar (siehe Abb. 2). Die Nettoladungen der Ringatome C_3 , C_4 und C_6 entsprechen den Werten der Cycloalkane annähernd. Entsprechendes gilt für die $n(C_3-C_4)$ -, $n(C_4-C_5)$ - und die $n(C_5-C_6)$ -Werte der Formen A, B und C. Die in den

TABELLE 4. HYDRIERWÄRMEN NACH GARNER UND TURNER^{1,2}

Verbindung	$-\Delta H$ (kcal)
<i>exo</i> -Methylcyclopentan	-26.9
1-Methyl-cyclopenten	-23.0
$\Delta H_{exo} - \Delta H_{endo}$	-3.9

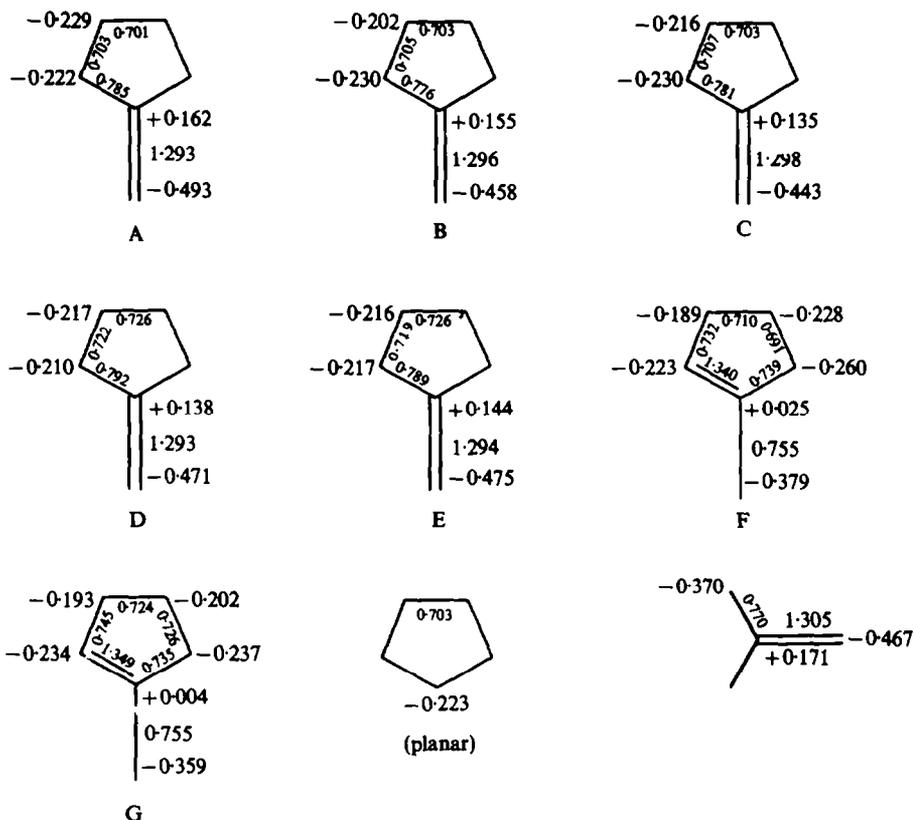


Abb. 2 Populationsanalyse der betrachteten Konformationen. Die Größen mit Vorzeichen sind Nettoladungen, die anderen Zahlen stellen C—C—Überlappungspopulationen dar.

Formen F und G des 1-Methylcyclopentans gefundenen C=C-Überlappungspopulationen entsprechen dem Wert für eine trisubstituierte Doppelbindung, z.Bsp. liegt im Methylallen ein Wert von 1,351 vor.

Die experimentell ermittelten Enthalpiedifferenzen können als Vergleich zu den aus den berechneten totalen Energien der einzelnen Formen ermittelten Energiedifferenzen herangezogen werden, da, wie schon in den Arbeiten von Garner und Turner¹² festgestellt wurde, in diesem Falle die Entropiedifferenzen vernachlässigbar sind. Aus der Tabelle 3 ist eindeutig zu entnehmen, dass, in Übereinstimmung mit der von Pitzer und Donath⁸ durchgeführten Konformationsanalyse, die energetisch günstigste Konformation des *exo*-Methylencyclopentans die normal gefaltete Halbsessel-Form E ist. Diese Form ist nach unseren Berechnungen auch noch um 2,79 kcal stabiler als die planare Form F des 1-Methylcyclopentans. Energetisch am ungünstigsten fallen die maximal gefalteten C₁- und C₂-Formen aus, da dort die auftretenden C—C—C-Winkelspannungen den Energiegewinn, der sich durch die

Verminderung der Pitzer-Spannungen ergibt, überkompensieren. An Dreiding-Modellen ist zu erkennen, dass ohne solche grosse C—C—C-Winkelkompressionen ein spannungsarmes Ringsystem aufgebaut werden kann. Interessant ist dabei, dass die planare Form A um 1·29 kcal stabiler sein sollte als die normal gefaltete Briefumschlag-Form C. Von den beiden betrachteten Formen des 1-Methyl-cyclopentens besitzt die normal gefaltete Form den niedrigsten Energieinhalt. Es ergeben sich also aus den Rechenergebnissen für das *exo*-Methylencyclopentan die Form E und für das 1-Methyl-cyclopenten die Form G als die wahrscheinlichsten Gleichgewichtskonformationen. Der Energieunterschied dieser beiden Formen beträgt 4·29 kcal, was ausgezeichnet mit dem experimentellen Wert von 3·9 kcal übereinstimmt. Die planaren Formen A und F sind um 6·67 kcal bzw. 7·08 kcal energiereicher als die dazugehörigen gefalteten Formen E und G. Der Energieunterschied der planaren Formen A und F beträgt 3·87 kcal. Da sich die berechneten Energiedifferenzen der planaren Formen A und F und der gefalteten Formen E und G nur um 0·42 kcal unterscheiden, kann man daraus ableiten, dass diese Energiedifferenzen hauptsächlich von dem Substitutionseffekt, d.h. vom Grad der Doppelbindungssubstitution, und von der *exo-endo*-Stabilitätsbeziehung bestimmt werden. Durch weitere Berechnungen des Äthylidencyclopentans, 1-Äthyl-cyclopentens und homologer Systeme sollte es gelingen, die wertmässige Grösse des Substitutionseffekts zu erhalten, um ihn somit von den anderen Energiebeiträgen (nichtbindende Wechselwirkungen) separieren zu können. Weitere Berechnungen, auch nach anderen Verfahren, sind im Gange.

Danksagung—Herrn Prof. M. Mühlstädt danken wir für die stetig gewährte Unterstützung und für das förderliche Interesse, das er der Arbeit zuteil werden liess.

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹ R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397–1412 (1963).
- ² R. Hoffmann, *Ibid.* **40**, 2047–2048 (1964).
- ³ R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1259 (1964).
- ⁴ R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **40**, 2480–2488 (1964).
- ⁵ R. Hoffmann, *Tetrahedron* **22**, 521 (1966).
- ⁶ R. E. Davis, A. S. N. Murthy und A. Ohno, *Tetrahedron Letters* No. 13, 1595 (1968).
- ⁷ M. D. Newton, F. P. Boer und W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2353 (1966); *Ibid.* **88**, 2367 (1966).
- ⁸ K. S. Pitzer und W. E. Donath, *Ibid.* **81**, 3213 (1959).
- ⁹ J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer und R. Spitzer, *Ibid.* **69**, 2483 (1947).
- ¹⁰ J. B. Hendrickson, *Ibid.* **83**, 4537 (1961).
- ¹¹ F. V. Brutcher, Jr. und W. Bauer, Jr., *Ibid.* **84**, 2233 (1962).
- ¹² R. B. Turner und R. H. Garner, *Ibid.* **79**, 253 (1957); *Ibid.* **80**, 1425 (1958).
- ¹³ R. Hoffmann und W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **36**, 2179 (1962).
- ¹⁴ M. Wolfsberg und L. Helmholtz, *Ibid.* **20**, 837 (1952).