

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

80. JAHRGANG

NR. 15 · SEITE 573–640

7. AUGUST 1968

Kleine antiaromatische Ringe^(**)

von R. BRESLOW^(*)

Systeme mit $4n \pi$ -Elektronen sollten nach quantenmechanischen Berechnungen antiaromatischen Charakter haben, d.h. durch Resonanz destabilisiert sein. Diese Voraussagen werden am Cyclopropenylanion, dem einfachsten System mit $4n \pi$ -Elektronen ($n = 1$), überprüft. Verbindungen mit dem Cyclopropenylanion konnten zwar noch nicht isoliert werden, doch deuten vor allem kinetische Messungen auf die Existenz des Ions und bestätigen die vorausgesagten ungewöhnlichen Eigenschaften.

1. Einleitung

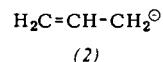
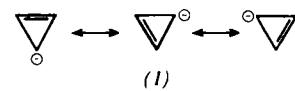
Cyclische, konjugierte Systeme mit $4n + 2 \pi$ -Elektronen wurden bereits eingehend untersucht; durch diese Studien konnte die quantenmechanische Voraussage des aromatischen Charakters im allgemeinen gut bestätigt werden. Es wurden jedoch weit weniger Versuche unternommen, um die Voraussagen der Quantenmechanik für Systeme mit $4n \pi$ -Elektronen zu überprüfen. Heute ist es zwar offenkundig, daß Moleküle wie Cyclobutadien⁽¹⁾ nicht-aromatisch (stark resonanzstabilisiert) sind, aber es ist unklar, ob diese Verbindung nur nicht-aromatisch (kaum resonanzstabilisiert und wegen der Spannung sehr reaktionsfähig) oder aber anti-aromatisch ist (durch Resonanz destabilisiert).

Wir haben den Begriff „antiaromatischer Charakter“ schon früher diskutiert^[2, 3] und dabei auf die Möglichkeiten hingewiesen, das „Gegenteil des aromatischen Charakters“ zu definieren, wobei die Definition davon abhängt, ob magnetische, spektroskopische, kinetische oder thermodynamische Kriterien herangezogen werden. Wir bevorzugen die thermodynamische Definition, nach der der aromatische Charakter

durch einen besonders großen negativen Beitrag der Delokalisierungsenergie der Elektronen zur Energie eines cyclischen, konjugierten Systems gekennzeichnet ist. Von einem antiaromatischen System spricht man also dann, wenn die Elektronendelokalisierung in einem derartigen System die Energie stark anhebt.

2. Quantenmechanische Voraussagen

Vor der Beweisführung soll geprüft werden, ob die Quantenmechanik eine Voraussage über eine solch ungewöhnliche Situation liefert. Es zeigt sich, daß die am meisten zutreffenden Voraussagen für das Cyclopropenylanion (1), ein 4π -Elektronensystem, gelten.



Eine einfache Hückel-Berechnung ergibt eine Delokalisierungsenergie für (1) von $0,00 \beta$. Wenn wir (1) nun mit den Komponenten des konjugierten Systems – einer Doppelbindung und einem Carbanion – vergleichen, würden wir die Verbindung nichtaromatisch nennen. Es ist jedoch üblich, die aromatischen Verbindungen mit ihren offenkettigen Analoga in Beziehung zu setzen, z.B. Benzol mit Hexatrien. Wenn das Cyclopropenylanion (1) mit dem Allylanion (2) verglichen wird, welches als Beispiel normaler Konjugation angesehen werden soll, dann ist (1) antiaromatisch.

[*] Prof. Dr. R. Breslow
Columbia University
New York, N.Y. 10027 (USA)

[**] Nach einem Plenarvortrag auf dem Symposium über die Chemie kleiner Ringe (Louvain, Belgien, vom 12.–15. September 1967).

[1] M. P. Cava u. M. J. Mitchell: Cyclobutadiene and Related Compounds. Academic Press, New York 1967.

[2] R. Breslow, Chem. Engng. News 43, Nr. 26, S. 90 (1965).

[3] R. Breslow, J. Brown u. J. Gajewski, J. Amer. chem. Soc. 89, 4383 (1967).

matisch, da (2) 0,82 β Resonanzenergie aufweist. Aus einer Gegenüberstellung cyclischer und offenkettiger Systeme läßt sich folgende Vorhersage^[4] ableiten: Das Cyclopropenylkation (2 Elektronen) und das Cyclopentadienylanion (6 Elektronen) sind, verglichen mit ihren linearen Analoga, beträchtlich stabilisiert (was auch experimentell bestätigt wurde). Dagegen müssen das Cyclopropenylanion und das Cyclopentadienylkation verglichen mit ihren linearen Analoga destabilisiert sein.

Eine ähnliche Voraussage ergibt sich aus aufwendigeren Berechnungen. Tabelle 1 gibt die Ergebnisse einer π -Elektronenberechnung unter Verwendung der Standard-Parameter nach *Pariser* und *Parr*^[5] wieder; die Konfigurationswechselwirkung wurde vollständig berücksichtigt^[6]. Bei den Berechnungen für das Cyclopentadienylkation und das lineare Pentadienylkation wurden nur einige der angeregten Konfigurationen erfaßt. Bei allen Beispielen wurden einfache geometrische Anordnungen der C-Atome zugrundegelegt, obwohl die Moleküle in Wirklichkeit sehr wohl verzerrt sein können.

Tabelle 1. Ergebnisse der PPP-SCF-Cl-Berechnungen.

	Singulett-Energie (eV)	Triplet-Energie (eV)
Cyclopropenylanion (1)	- 61,448	- 62,290
Allylanion (2)	- 61,903	- 59,164
Cyclopentadienylkation	-123,147	-123,465
Pentadienylkation	-105,014	-

Beim Vergleich dieser Systeme muß eine „Kernkorrektur“ für die Änderung der C-C-Wechselwirkung vorgenommen werden (1,60 eV bei drei und 19,06 eV bei fünf C-Atomen). Man erhält die Voraussage, daß der Singulettzustand von (1) um 2,0 eV und vom Cyclopentadienylkation um 0,9 eV antiaromatisch ist. Diese Berechnungen bestätigen die Vorhersage der einfachen Hückel-Methode, daß die beiden cyclischen 4 π -Elektronensysteme verglichen mit den offenkettigen Analoga entstabilisiert sind, und daß der Effekt beim Cyclopropenylanion größer als beim größeren Cyclopentadienylkation ist. Verallgemeinernd läßt sich sagen, daß Beweise für den antiaromatischen Charakter vorzugsweise am Cyclopropenylanion gesucht werden sollten.

Aus Tabelle 1 kann außerdem entnommen werden, daß das Cyclopropenylanion und das Cyclopentadienylkation im Triplett-Grundzustand vorliegen (unter der Annahme, daß die Ionen gleichseitige Polygone sind). Jedoch ist die Vorhersage wiederum für den kleineren Ring besser begründet: Die Singulett-Triplet-Differenz beträgt 0,842 eV für das Cyclopropenylanion und nur 0,318 eV für das Cyclopentadienylkation. Zusätzlich ist noch von Interesse, daß die Berücksichtigung angeregter Konfigurationen die berechnete Energie der Singulett-Zustände stärker als die der Triplet-Zustände herabsetzt. Dadurch wird die vorhergesagte Singulett-Triplet-Differenz um 0,3 eV für C_3 - und um 0,15 eV für C_5 -Systeme verringert.

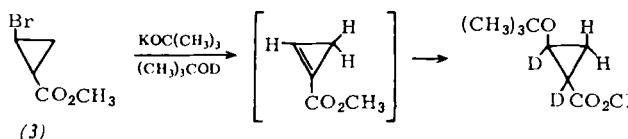
[4] Graphische Methode siehe *R. Breslow* u. *E. Mohacs*, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 234 (1963).

[5] *R. G. Parr*: The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure. Benjamin, New York 1963.

[6] Wir danken Prof. *M. Karplus* u. Dr. *D. Lazdins* für die Überlassung ihres Computerprogramms.

3. Versuche zur Synthese des Cyclopropenylanions

Nach obigen Voraussagen mußte das Cyclopropenylanion also ein äußerst interessantes System sein, vielleicht noch interessanter als das Kation^[7]. Es war bereits bekannt, daß das Anion auf keinen Fall stark stabilisiert ist. Beispielsweise hatte *Wiberg* beobachtet^[8], daß die Behandlung des β -Bromcyclopropan-carbonsäureesters (3) mit Basen über ein Cyclopropen verläuft, das wohl seinen Vinyl-^[9], aber nicht seinen Allylwasserstoff gegen Deuterium aus dem Lösungsmittel austauschte. Einen weiteren Beweis für die Annahme, daß den Cyclopropenylkationen zugeführte Elektronen energiereiche Orbitale besetzen, lieferten



unsere oszillationspolarographischen Untersuchungen^[10] an Cyclopropenylkationen (Tabelle 2). Zur Reduktion des Cyclopropenylkations zum Radikal wird etwa 1 eV mehr als zur Reduktion des Triphenylmethylkations benötigt. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Voraussagen der MO-Theorie, da bei elektrochemischen Reduktionen β in der Größenordnung von 2 eV liegt.

Tabelle 2. Elektrochemische Reduktionspotentiale [a].



$E_{1/2}$ = Halbstufenpotential, D.E.red = Delokalisierungsenergie.

R^+	$E_{1/2}$ (eV)	D.E.red (β)
Triphenylcyclopropenyl	-1,13	-0,504
Diphenylcyclopropenyl	-1,02	-0,504
Anisylidiphenylcyclopropenyl	-1,24	-0,504
Dianisylphenylcyclopropenyl	-1,37	-0,565
Trianisylcyclopropenyl	-1,49	-0,700
Triphenylmethyl	-0,09	0

[a] Lösungen in trockenem Acetonitril, die 0,2 mM an $RCIO_4$ und 0,1 M an $(C_2H_5)_4NClO_4$ waren, wurden oszillationspolarographisch gegen eine $Ag/AgClO_4$ -Elektrode untersucht, deren Potential zu +0,380 V gegenüber dem einer gesättigten Kalomelektrode angenommen wurde.

Bei diesem Versuch konnten keine genügend hohen Potentiale zur weiteren Überführung des Radikals in das Anion erreicht werden, denn das Lösungsmittel wurde vorher reduziert. Diese Tatsache trägt zwar dazu bei, die Voraussage der MO-Theorie zu bestätigen, nach der das Cyclopropenylanion antiaromatisch sein soll, ist aber natürlich kein direkter Beweis des Anions.

Bei einem anderen der vielen fruchtbaren Versuche, Derivate des Cyclopropenylanions zu isolieren, unter-

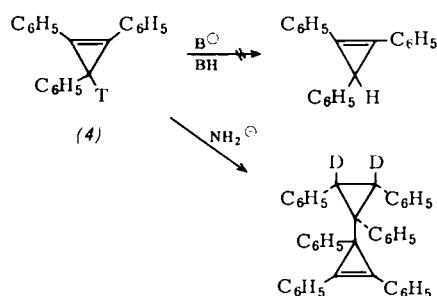
[7] Siehe *R. Breslow*, *J. Groves* u. *G. Ryan*, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 5048 (1967), und frühere Arbeiten.

[8] *K. B. Wiberg*, *R. K. Barnes* u. *J. Albin*, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 4994 (1957).

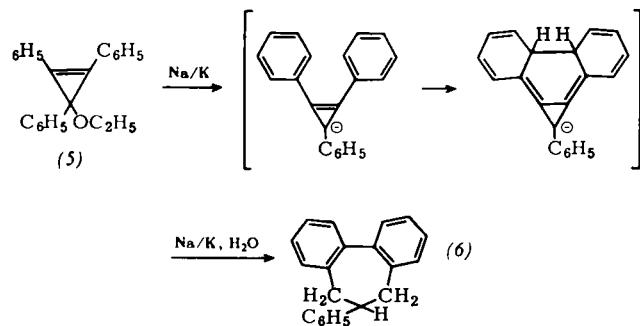
[9] Die Acidität des Vinylprotons wurde später ebenfalls untersucht: *R. Breslow* u. *L. J. Altman*, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 504 (1966), dort weitere Literatur.

[10] *R. Breslow*, *W. Bahary* u. *W. Reinmuth*, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1763 (1961).

suchten wir mit *P. Dowd*^[11] die Einwirkung von Basen auf [3-T]-Triphenylcyclopropen (4). Ein Austausch des Tritiums ließ sich sogar in viel stärker alkalischer Lösung als bei Versuchen mit [1-T]-Triphenylmethan nicht feststellen. Triphenylcyclopropen dimerisiert unter dem Einfluß einiger starker Basen, aber ein Anion ist dabei nicht beteiligt, wie mechanistische Studien zeigten^[11].



Bei der Reduktion des Triphenylcyclopropenyl-äthyläthers (5) mit einer Natrium-Kaliumlegierung würde man das Triphenylcyclopropenylanion erwarten. Stattdessen wird das Dibenzocyclohepten-Derivat (6) erhalten^[12]. Beim Unterbrechen der Reaktion nach unterschiedlichen Zeiten findet man das Ausgangsmaterial (5) und das Endprodukt (6), aber kein Triphenylcyclopropen. Falls das Cyclopropenylanion an der Reaktion beteiligt ist, lagert es sich jedenfalls rasch um. Wird die Reaktion gegen Ende mit D_2O abgebrochen, bildet sich ein Drittel tri- und die Hälfte di-deuteriertes (6).



Kürzlich konnte *T. Higgs*^[13] aus unserem Laboratorium nachweisen, daß das Tribenzoylcyclopropenylanion in einer stark basischen Lösung im Gleichgewicht vorliegt.

4. Kinetische Untersuchungen

Da noch keine Verbindung mit dem Cyclopropenylanion isoliert werden konnte, sollte versucht werden, die Stabilität des Anions durch kinetische Messungen nachzuweisen. Über die häufig untersuchte Beziehung zwischen kinetischer und thermodynamischer Acidität

[11] *R. Breslow u. P. Dowd*, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2729 (1963).

[12] *P. Dowd*, Dissertation, Columbia University, New York 1962.

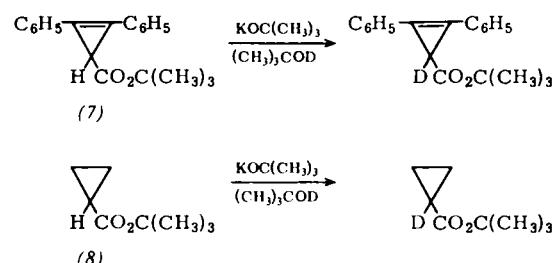
[13] *T. Higgs*, unveröffentlicht.

existiert bereits eine Zusammenfassung von *Cram*^[14]. Die kinetischen und thermodynamischen Aciditäten laufen innerhalb von Reihen sehr ähnlicher Verbindungen gewöhnlich parallel (Gesetz von *Brønsted*). Sobald die Lösungsmittel wesentlich saurer als die Substrate sind, wird die Reprotonierung der Enolat-Ionen usw. fast nur durch die Diffusion bestimmt. Daher müssen die Geschwindigkeiten und Gleichgewichte bei verwandten Verbindungen parallel laufen. Eine Beziehung zwischen Ionisierungsgeschwindigkeit und Stabilität des entstandenen Ions ist natürlich zu erwarten; bei fast allen Austauschvorgängen ist die Ionisierung geschwindigkeitsbestimmend.

Bei Untersuchungen mit den drei Wasserstoffisotopen fand man allerdings in einigen Fällen^[15] $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} < 1.0$. Solch inverser Isotopeneffekt zeigt, daß die C—H-Bindung beim geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nicht gelöst wird. Offensichtlich wird bei diesen Sonderfällen die Austauschgeschwindigkeit durch die Diffusion des Lösungsmittels in einen solvatisierten Carbanionkomplex hinein und aus diesem heraus bestimmt.

Erst vor kurzem wurde der Isotopeneffekt für den Wasserstoffaustausch in Cyclopropancarbonitril gemessen: $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.9$ ^[16]. Nach Ansicht der Autoren ist dieser Wert so niedrig, daß die Ionisierung wahrscheinlich nicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Wir meinen jedoch, daß bei einem Isotopeneffekt dieser Größenordnung keine Notwendigkeit besteht, irgendwelche ungewöhnlichen Hypothesen aufzustellen. Dementsprechend soll im folgenden bei der Diskussion der Austauschgeschwindigkeit wie üblich von der Stabilität des Produkt-Ions gesprochen werden, wobei allerdings zu beachten ist, daß besondere sterische Effekte bei den Übergangszuständen auftreten können.

Der erste Beweis für eine bemerkenswerte Destabilisierung des Cyclopropenylanions war die Beobachtung (zusammen mit *Battiste*^[17]), daß der Deuteriumaustausch beim Cyclopropencarbonsäureester (7) mindestens 300-mal langsamer verläuft als beim Cyclopropencarbonsäureester (8). (Diese und die folgenden Angaben der Austauschgeschwindigkeit beziehen sich auf $\approx 25^\circ\text{C}$.)



Dies war bemerkenswert, zumal das aus (7) gebildete Anion zusätzlich durch die Konjugation mit der Doppelbindung und dadurch mit den beiden Phenylgruppen stabilisiert sein sollte. Das Enolat-Ion von (7)

[14] *D. J. Cram*: Fundamentals of Carbanion Chemistry. Academic Press, New York 1965.

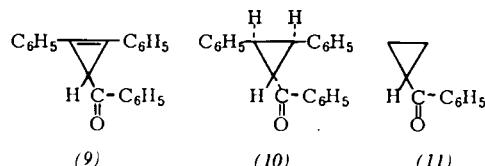
[15] Siehe [14], S. 28 u. 29.

[16] *W. Th. van Wijnen, M. van Wijnen, H. Steinberg u. Th. J. de Boer*, *Tetrahedron* 23, 3763 (1967).

[17] *R. Breslow u. M. Battiste*, *Chem. and Ind.* 1958, 1143.

[vgl. (12)] wird sehr schnell an C-1 deuteriert. Die Verschiebung der Doppelbindung in die Stellung zwischen C-1 und C-2 (Konjugation mit der Estergruppe) mit anschließender Addition des Lösungsmittels an die Doppelbindung ist dagegen weit langsamer^[18].

Trotz dieser auffallenden Befunde zeigten spätere Untersuchungen, daß diese vorläufigen kinetischen Daten die Destabilisierung des Cyclopropenylanions noch zu gering einschätzen ließen. Kinetische Studien am 3-Benzoyl-1,2-diphenylcyclopropen (9) legten dar, daß dessen basenkatalysierter Austausch 6000-mal langsamer verläuft als der des entsprechenden Cyclopropan-Derivates (10). Dieser Unterschied geht in die Aktivierungsenergie, aber nicht in die Entropie ein^[3].



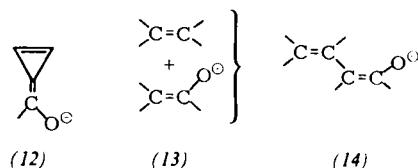
	(9)	(10)	(11)
Austauschgeschwindigkeit	1	6000	2000
E_a (kcal/mol)	26	20,3	—
log A	11,2	10,6	—

Wie erwartet wird die Geschwindigkeit durch Phenylsubstitution des Cyclopropans infolge eines induktiven Effektes etwas gesteigert.

5. Versuche zur Deutung des kinetischen Verhaltens

Die Faktoren, welche bei der 6000-fachen Geschwindigkeitsabnahme bei (9) verglichen mit (10) eine Rolle spielen könnten, wurden bereits ausführlich besprochen^[3] und können daher hier kurz zusammengefaßt werden.

1. Antiaromatischer Charakter des Cyclopropenyl-anions: Die Wechselwirkung zwischen der Doppel-bindung und der entstehenden negativen Ladung könnte tatsächlich eine Destabilisierung bewirken. Einfache Hückel-Berechnungen deuten zwar nicht darauf hin, wohl aber SCF-Berechnungen nach *Pariser, Parr und Pople*. Demnach ist das Enolat-Ion (12) um 0,34 bzw. 2,0 eV weniger stabil als die offenkettigen Analoga (13) bzw. (14).

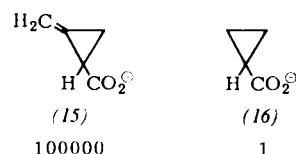


2. Sterische Effekte: In dieser Kategorie kann man sich drei Haupteffekte vorstellen. Zuerst ist ein möglicher Unterschied in der Spannung von Cyclopropen-

[18] *M. Battiste*, Dissertation, Columbia University, New York
1958.

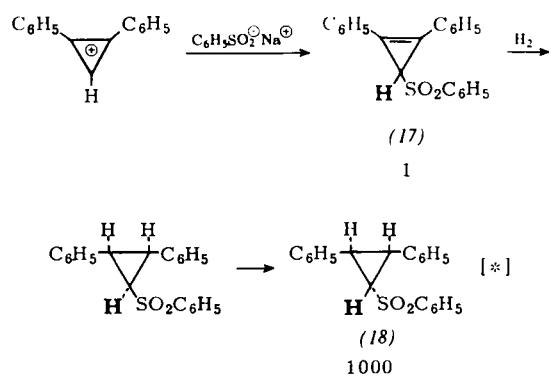
und Cyclopropan-Derivat zu nennen, der aber nach den angeführten Argumenten^[3] kein wesentlicher Faktor sein dürfte. Auch der Übergang der verdeckten Anordnung bei der Ionisierung des Cyclopropans in eine günstigere Konformation scheint keine wichtige Rolle zu spielen. Drittens ist beim Cyclopropenylanion eine verdeckte Anordnung der aktivierenden Gruppe und der anderen Gruppen (Phenyl) in der Cyclopropenebene denkbar. Dies ist nach unseren Ergebnissen nicht der Fall: Der Ersatz der Phenyl- durch Methylgruppen führt zu einer Abnahme und nicht zu einer Zunahme der Austauschgeschwindigkeit des Cyclopropens. Auch die unten für das Cyclopropen-carbonitril angegebenen Daten sprechen dagegen.

Die Einführung eines trigonalen C-Atoms in ein Cyclopropan braucht die Geschwindigkeit des basenkatalysierten Austausches nicht zu verringern. Der Deuteriumaustausch beim Methylencyclopropancarboxylat (15) ist nach Bottini^[19] 10⁵-mal rascher als



beim Cyclopropancarboxylat (16). Obwohl bei diesem Vergleich die eben diskutierten sterischen Faktoren in etwa der halben Größenordnung wie beim Cyclopropen eine Rolle spielen könnten, wird der Austausch durch die normalen Konjugations- und Induktionseffekte der Doppelbindung erheblich beschleunigt. Der Vergleich einer exo- und einer endocyclischen Doppelbindung [in (15) bzw. (9)] ist besonders eindrucksvoll und offenbart den Unterschied zwischen einer normalen offenkettigen und einer cyclischen antiaromatischen Konjugation.

Die Austauschgeschwindigkeiten mit anderen aktivierenden Gruppen, z.B. Sulfonylgruppen, substituierten Cyclopropanen und Cyclopropenen^[3], wurden ebenfalls verglichen. Es wurde gelegentlich diskutiert^[20], daß α -Sulfonyl-Carbanionen eine völlig andere Hybridisierung als z.B. α -Carbonyl-Carbanionen aufweisen. Unsere Ergebnisse zeigen, daß der anti-

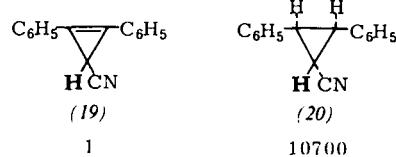


[*] Es wurde die Austauschgeschwindigkeit des fettgedruckten Wasserstoffs gemessen.

[19] A. T. Bottini u. A. J. Davidson, J. org. Chemistry 30, 3302 (1965).

[20] Zusammenfassung siehe [14], S. 110ff.

aromatische Effekt – woher er auch stammen möge – bei einem solchen Anion (17) ebenfalls auftritt. Vielleicht noch eindrucksvoller ist die Beobachtung an der Verbindung (19) mit der Cyangruppierung als aktivierenden Substituenten^[21]. Da die Cyangruppe kleiner als eine Benzoylgruppe ist, sollten einige der angeführten sterischen Effekte in diesem Falle kleiner sein; PPP-SCF-Berechnungen weisen aber auf einen größeren antiaromatischen Elektroneneffekt hin (hauptsächlich, weil die Cyangruppe die Ladung weniger wirkungsvoll abzieht, so daß das Hybridanion mehr Cyclopropenylanioncharakter hat). Bei diesem Experiment wurde bis jetzt der stärkste antiaromatische Charakter gefunden, was im Einklang mit den theoretischen Vorstellungen ist.



Die möglichen sterischen Erklärungen für den offensichtlichen antiaromatischen Charakter des Cyclopropenylanions umfassen auch die Schwierigkeiten bei der Rehybridisierung des Cyclopropenkohlenstoffs zu einer trigonalen ebenen Anordnung. *Walborsky*^[22] fand, daß der Deuteriumaustausch bei einigen optisch aktiven Cyclopropan-Derivaten unter teilweiser Erhaltung der Konfiguration verläuft. Dies ließe sich u.a. dadurch erklären, daß das intermediäre Anion nicht eben ist. Wenn sterische Effekte die Ursache des antiaromatischen Charakters wären, müßten optisch aktive Cyclopropene eine noch größere Tendenz zum Austausch ohne Racemisierung aufweisen. Wenn andererseits antiaromatische Wechselwirkungen der Elektronen bei den Cyclopropenylanionen auftreten, müßte man eine Abnahme des Quotienten k_A/k_R erwarten (A = Austausch, R = Racemisierung), denn die Abstoßung durch die Doppelbindung sollte mehr negative Ladung in die aktivierende Gruppe verschieben und dadurch eine Abflachung am Kohlenstoff erzwingen. Eine solche verstärkte Abflachung durch

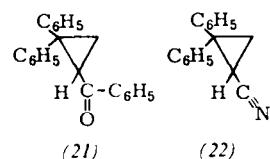


Tabelle 3. Quotient aus Austausch- (k_A) und Racemisierungsgeschwindigkeit (k_R).

Verbindung	Lösungsmittel	kA/kR	Lit.
(21)	CH ₃ OH	1,64	[22, 23]
(22)	CH ₃ OH	8080	[22, 23]
(22)	(CH ₃) ₃ COH	77	[22, 23]
(23)	C ₂ H ₅ OH	1,0 ± 0,1	[21]
(24)	(CH ₃) ₃ COH	4,0 ± 0,2	[21]

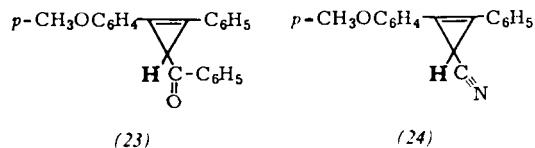
[21] R. Breslow u. M. Douek, unveröffentlicht.

[22] *H. M. Walborsky, A. A. Youssef u. J. M. Motes, J. Amer. chem. Soc. 84, 2465 (1962).*

[23] *H. M. Walborsky*, persönliche Mitteilung.

teilweises Abfließen der Ladung in die aktivierende Gruppe erklärt vermutlich den Unterschied zwischen Walborskys Daten^[22, 23] für das Keton (21) und das Nitril (22).

Durch die Trennung der entsprechenden Cyclopropen-carbonsäuren und die Umwandlung der Carboxygruppe nach üblichen Methoden haben wir das optisch aktive Cyclopropenylketon (23) und das -carbonylitril (24) hergestellt [21]. Der Quotient k_A/k_R war für das Cyclopropenylketon (23) kleiner als für das Cyclopropylketon (21); auch bei den Carbonitrilen war der Wert für (24) kleiner als für (22). Dies verträgt sich wiederum mit der Annahme antiaromatischer Wechselwirkungen der Elektronen (siehe Tabelle 3).



Man muß die Möglichkeit erwägen, daß *Walborskys* Retentionsdaten eine „asymmetrische Solvatation“ des Anions wiedergeben, obwohl er gerade diese Alternative zurückweist [22]. Sogar wenn diese Erklärung zuträfe, würde sich die stärkere Racemisierung beim Anion des Cyclopropencarbonitrils (24) auf eine vergrößerte Tendenz zur Protonierung am Stickstoff zurückführen lassen, wiederum infolge einer antiaromatischen Wechselwirkung der Elektronen. Man muß schwerlich hinzufügen, daß die stärkere Racemisierung bei den Cyclopropenen nicht auf einer stabilisierenden Wechselwirkung des abgeflachten Anions mit der Doppelbindung beruhen kann, denn bei den Cyclopropenen ist auch die Austauschgeschwindigkeit vermindert.

Eine zusätzliche quantenmechanische Voraussage über einige antiaromatische Systeme ist von Interesse. Systeme mit $4n$ π -Elektronen und C_3 - oder höherer Symmetrie können Triplet-Grundzustände haben. Die Voraussagen aus PPP-SCF-CI-Berechnungen über das Cyclopentadienylkation und das Cyclopropenyl-anion wurden bereits in Abschnitt 2 beschrieben: Bei Annahme symmetrischer Moleküle sind die Triplet- beträchtlich energieärmer als die Singulett-zustände.

Symmetrische Verbindungen mit Cyclopropenyl-anionen lassen sich noch nicht darstellen (vgl. Abschnitt 3^[13]), jedoch wurden Triplettzustände bei einigen Derivaten des Cyclopentadienylkations festgestellt. Da diese Arbeiten vor kurzem ausführlich beschrieben wurden^[24], sollen nur die wichtigsten Ergebnisse erwähnt werden.

Das Pentachlorcyclopentadienylkation hat einen Triplett-Grundzustand. Das Pentaphenylcyclopentadienylkation hat einen Singulett-Grundzustand, aber sein Triplettzustand liegt nur 0,35–1,15 kcal/mol höher. Offensichtlich kann sich dieses Molekül unter Aufgabe der idealen pentagonalen Symmetrie verzerrn;

[24] *R. Breslow, H. W. Chang, R. Hill u. E. Wasserman, J. Amer. chem. Soc. 89, 1112 (1967).*

die Ergebnisse bestätigen auch die allgemeine Schlußfolgerung, daß die Energiedifferenz zum Tripletzustand bei größeren Molekülen abnimmt.

Bei weniger symmetrischen Molekülen, z.B. beim β -Naphthyltetraphenylcyclopentadienylkation, ist der Tripletzustand sogar noch energiereicher. NMR-spektroskopisch lässt sich jedoch ein rasches thermisches Gleichgewicht zwischen dem Tripletzustand und dem Singulett-Grundzustand nachweisen. Ein solches Gleichgewicht verfälscht die chemischen Kriterien, die häufig angewendet werden, um bei Molekülen wie Cyclobutadien den Grundzustand festzustellen.

Der aromatische Charakter einiger neuer Systeme, die der $4n + 2$ -Hückelregel gehorchen (z.B. des Cyclopropenylkations), ist mittlerweile gut bestätigt. Die noch interessanteren Eigenschaften einiger 4π -Elektronensysteme – antiaromatischer Charakter und in einigen Fällen Triplet-Grundzustand – müssen noch weiter untersucht werden. Es scheint aber schon jetzt, als ob einige der von der Quantenmechanik vorausgesagten höchst ungewöhnlichen Eigenschaften dieser Systeme tatsächlich vorhanden sind.

Eingegangen am 20. November 1967 [A 645]
Übersetzt von Dr. J. M. Krämer, Darmstadt

Synthesen von Cyclopropylcarbonylverbindungen [**]

VON J. M. CONIA^[*]

Es gibt drei wichtige direkte Wege zu Cyclopropylcarbonylverbindungen: 1. Die Cyclisierung von Ketten aus drei Kohlenstoffatomen, von denen das erste oder dritte einem Carbonyl- oder potentiellen Carbonylkohlenstoffatom benachbart ist (hierzu gehören die Synthesen durch intramolekulare Alkylierung von γ -Halogenketonen oder verwandten Verbindungen in alkalischem Milieu); 2. die Insertion einer Methylengruppe oder substituierten Methylengruppe in die olefinische Doppelbindung einer α,β -ungesättigten Carbonylverbindung sowie 3. die Einführung einer Acetylgruppe in die Doppelbindung eines Olefins. Cyclopropylcarbonylverbindungen können aber außerdem auch durch Ringverengung aus 1,2-Epoxycyclobutan- und aus 2-Bromcyclobutanon-Derivaten gewonnen werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Enthalogenierung von α,α -Bis(brommethyl)-cycloalkanonen. Alle diese Synthesewege sind hier zusammengestellt.

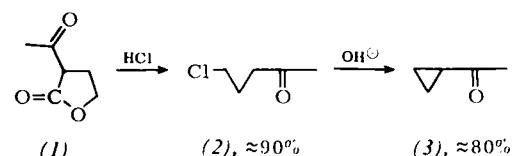
1. Intramolekulare Alkylierung

1.1. Cyclisierung γ -substituierter Ketone

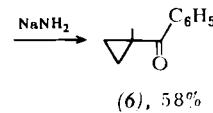
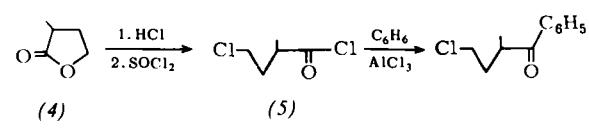
In den neueren Arbeiten werden vor allem verbesserte Synthesen der Ketone beschrieben, die anschließend durch Einwirkung von Basen in die Cyclopropylketone (3) übergeführt werden sollen. Methylcyclopropylketone können so z.B. aus dem α -Acetyl- γ -lacton (1) synthetisiert werden, das durch Salzsäure in das γ -Chlorketon (2) umgewandelt und durch Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Natriumamid cyclisiert werden kann^[1, 2].

α -Substituierte α -Acetyl- γ -lactone ergeben Methylcyclopropylketone mit einem Substituenten in α -Stellung

lung des Ringes^[3]. Entsprechende β -substituierte Cyclopropylketone erhält man aus den β -substituierten γ -Chlorketonen^[4].



Phenylcyclopropylketone (6) können auch aus nicht acylierten Lactonen, z.B. (4), erhalten werden, die mit Salzsäure hydrolysiert und mit Thionylchlorid



[*] Prof. Dr. J. M. Conia
Université de Caen, Faculté des Sciences
F-14 Caen (Frankreich)

[**] Nach einem Plenarvortrag auf dem Symposium über die Chemie kleiner Ringe (Louvain, Belgien, 12.-15. September 1967).

[1] *G. W. Cannon, R. E. Ellis u. J. R. Leal, Org. Syntheses 31, 74 (1951).*

[2] G. W. Cannon, A. A. Santilli u. P. Shenian, J. Amer. chem. Soc. 81, 1660 (1959).

[3] *M. Julia, S. Julia u. Y. Noel, Bull. Soc. chim. France 1960, 1708.*

[4] *M. Julia, S. Julia u. J. Amaudric du Chaffaut, Bull. Soc. chim. France 1960, 1735.*