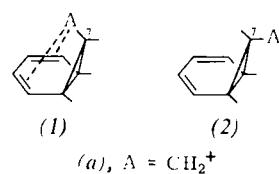


**Stereochemiekontrolle durch sekundäre „through space“-Wechselwirkung: exo/endo-Stabilität 7-acceptorsubstituierter 2,4-Norcaradiene<sup>[1]</sup>**

Von Wolf-Dieter Stohrer und Jörg Daub<sup>[\*]</sup>

Ein Acceptor (A) an C-7 eines Norcaradiens kann in *exo*- oder *endo*-Orientierung vorliegen. Bei *endo*-Anordnung (1) sollte es möglich sein, daß zusätzlich zur direkten Wechselwirkung zwischen dem Walsh-Orbital und dem Acceptor-Orbital<sup>[2]</sup> ein stabilisierender („through space“) Ladungsübergang direkt vom antisymmetrischen höchsten besetzten Orbital des Dienls zum antisymmetrischen Acceptor-Orbital stattfindet. Solche sekundäre Wechselwirkung ist bei *exo*-Anordnung (2) ausgeschlossen und sollte deshalb die *endo*-Anordnung relativ zur *exo*-Anordnung begünstigen.



Das Experiment zeigt jedoch, daß bei 7-acceptorsubstituierten Norcaradienen die *exo*-Form die stabilere ist<sup>[3,4]</sup>.

EH-Berechnungen<sup>[5]</sup> bestätigen diesen unerwarteten Stabilitätsunterschied: das *exo*-Kation (2a) ist in einer Modellrechnung um 0.53 eV stabiler als sein *endo*-Isomer (1a) (für den kationischen Substituenten wird dabei bisektische Anordnung

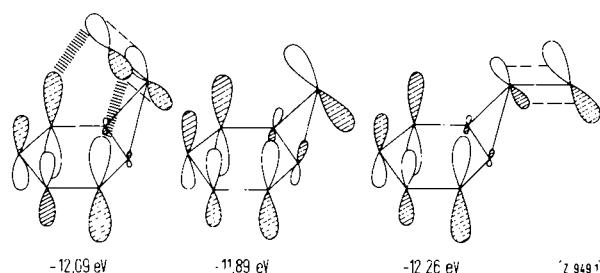


Abb. 1. Form und Energie des höchsten besetzten antisymmetrischen Orbitals in 2,4-Norcaradien (Mitte) sowie im  $\text{CH}_2^+$ -substituierten Norcaradien in *endo*- (links) und in *exo*-Anordnung (rechts).

[\*] Doz. Dr. W.-D. Stohrer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
6 Frankfurt am Main 70, Theodor-Stern-Kai 7  
Doz. Dr. J. Daub  
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der  
Universität  
7 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

angenommen), während für die entsprechenden 7-Methyl-Derivate  $\Delta E_{endo} - \Delta E_{exo}$  nur 0.31 eV beträgt. Damit können nicht nur sterische Effekte im *endo*-Kation (1a) für dessen geringere Stabilität verantwortlich gemacht werden. Die gleichen qualitativen EH-Ergebnisse wie für (1a) und (2a) werden auch für andere acceptorsubstituierte Norcaradiene erhalten<sup>[6]</sup>.

Nach Hoffmann<sup>[2]</sup> beruht die stabilisierende Wirkung eines C(7)-Acceptors auf Norcaradiene auf der Wechselwirkung zwischen dem besetzten antisymmetrischen Walsh-Orbital des dreigliedrigen Rings und dem unbesetzten antisymmetrisch *n* Acceptor-Orbital. Im Norcaradien liegt dieses Walsh-Orbital aber nicht lokalisiert vor, sondern es mischt – wie für den analogen Fall des Semibullvalens ausführlich diskutiert<sup>[7]</sup> – mit den antisymmetrischen Orbitalen des Diens. Nach üblichen Regeln spalten dabei das besetzte antisymmetrische Dien-Orbital und das besetzte Walsh-Orbital zu einer energetisch tiefliegenden bindenden und einer hochliegenden antibindenden Kombination auf.

Die letztgenannte Kombination ist aufgrund des energetisch angehobenen Orbitals und der hohen Koeffizientendichte am C(7)-Atom (vgl. Abb. 1, Mitte)<sup>[7]</sup> ein noch stärkerer Donor als das Walsh-Orbital in einem isolierten Cyclopropan<sup>[8]</sup> und ist in erster Linie für die stabilisierende Wechselwirkung mit dem Acceptor verantwortlich. Diese Wechselwirkung ist *a priori* (über den Koeffizienten an C-7) für die *endo*- und *exo*-Form gleich groß (Abb. 1, links bzw. rechts). Das Vorzeichen des Acceptor-Orbitals in der *endo*- und *exo*-Form ist dadurch festgelegt, daß die primäre Wechselwirkung mit dem Koeffizienten an C-7 bindend ist, d. h. die Koeffizienten an C-7 und am Acceptor haben notwendigerweise gleiches Vorzeichen. Somit ist aber in der *endo*-Anordnung die zusätzliche sekundäre „through space“-Wechselwirkung zwischen Dien und Acceptor nicht – wie zunächst erwartet – bindender, sondern *antibindender* Natur (Abb. 1, links) und dadurch destabilisierend. Diese Destabilisierung, die von den berechneten Orbitalenergien deutlich reflektiert wird, fehlt in der *exo*-Form (Abb. 1, rechts) und erklärt deren höhere Stabilität<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 10. September,  
in veränderter Form am 26. September 1973 [Z 949]

[1] Ausschnittsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung Münster, 27. März 1973, Abstr. S. 14.

[2] R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1970, 2907; H. Günther, ibid. 1970, 5173.

[3] J. Daub u. W. Betz, Tetrahedron Lett. 1972, 3451.

[4] P. Warner u. Shih-Lai-Lu, J. Amer. Chem. Soc. 95, 5099 (1973).

[5] R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963); 40, 2745 (1964).

[6] W.-D. Stohrer u. J. Daub, unveröffentlicht.

[7] R. Hoffmann u. W.-D. Stohrer, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6941 (1971).

[8] Dies wird durch EH-Rechnung bestätigt: die Bildung des *exo*-Kations (2a) ist im Vergleich zur Bildung des „isolierten“ Cyclopropylmethyl-Kations um 0.31 eV begünstigt.

[9] Durch eine andersartige, aber äquivalente Betrachtungsweise sind Loew und Wilcox zum gleichen Ergebnis gekommen. L. M. Loew u. C. F. Wilcox, persönliche Mitteilung.