

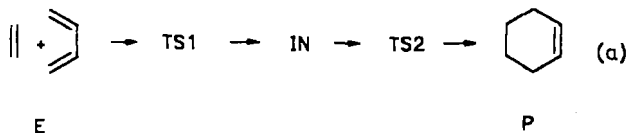
- [1] Eine Auswahl: H. Nöth, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1603; P. Pactzold, *Adv. Inorg. Chem.* 31 (1987) 123; M. Pilz, J. Allwohn, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1370; H. V. R. Dias, P. P. Power, *ibid.* 99 (1987) 1320 bzw. 26 (1987) 1270.
- [2] Zum Beispiel: K. M. Waggoner, H. Hope, P. P. Power, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1699; J. J. Jerius, J. M. Hahn, A. F. M. M. Rahman, O. Mols, W. H. Ilsley, J. P. Oliver, *Organometallics* 5 (1986) 1812; W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 1113.
- [3] H. W. Roesky, M. Scholz, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [4] E. O. Fischer, H. P. Hofmann, *Angew. Chem.* 69 (1957) 639.
- [5] Kristallstrukturanalyse von **2**: Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1113.8(6)$, $b = 1695.3(14)$, $c = 1408.0(9)$ pm, $\beta = 109.72(4)^\circ$, $V = 2.5027 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ver.}} = 2.19 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.96 \text{ mm}^{-1}$, 6062 gemessene Reflexe bis $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$; empirische Absorptionskorrektur, 2191 symmetrieunabhängige Reflexe mit $|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$ zur Strukturlösung und Verfeinerung verwendet. $R = 0.078$ ($R_w = 0.065$, Wichtungsschema $w^{-1} = [\sigma^2(|F_o|) + 0.0004|F_o|^2]$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53976, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] O. T. Beachley, Jr., M. R. Churchill, J. C. Fetting, J. C. Pazik, L. Victoriano, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4666.
- [7] J. Ebenhöch, G. Müller, J. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 96 (1984) 367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 386.
- [8] K. Wieghardt, M. Kleine-Boymann, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1654.

Mechanismus der Hetero-Diels-Alder-Reaktion von Oxadienen und Alkenen; Berechnung des Systems Acrolein/Ethen**

Von Lutz F. Tietze*, Jens Fennen und Ernst Anders*

Professor Christoph Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Diels-Alder-Reaktion ist auch heute noch – mehr als 60 Jahre nach ihrer Entdeckung – von besonderem präparativem Wert, da sie nicht nur einen Zugang zu Carbocyclen, sondern ebenso zu einer Vielzahl von Heterocyclen ermöglicht. Darüber hinaus zeichnet sie sich oft durch eine hohe Stereoselektivität aus. Die theoretische Auseinandersetzung mit dieser Reaktion ist gekennzeichnet durch den Disput, ob sie nach einem Synchron-, einem konzertierten Zweiphasen- oder einem Zweistufen-Mechanismus mit intermediären Diradikalen oder Zwitterionen abläuft^[1]. Da die zeitliche Aufeinanderfolge von Bindungsbruch und Bindungsbildung experimentell schwierig zu bestimmen ist, wurden quantenchemische Berechnungen zur Bestimmung des Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion herangezogen^[2]. Für das System Butadien/Ethen [Gl. (a)] ergaben die ab-initio-Rechnungen



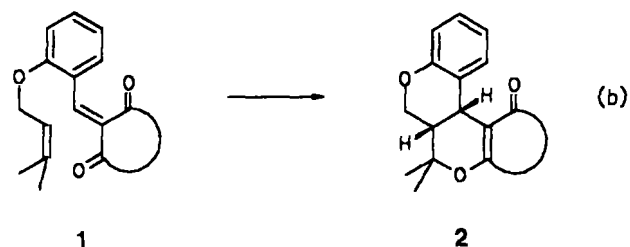
[*] Prof. Dr. L. F. Tietze, J. Fennen
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

Prof. Dr. E. Anders
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

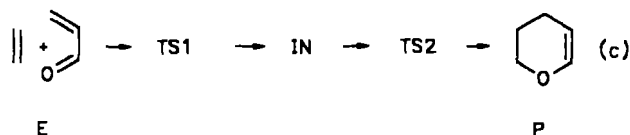
[**] Inter- und intramolekulare Hetero-Diels-Alder-Reaktionen, 27. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. T. Clark (Universität Erlangen-Nürnberg) und Prof. Dr. M. C. Zerner (University of Florida, Gainesville, USA) für hilfreiche Diskussionen. – 26. Mitteilung: M. Buback, W. Tost, T. Hübsch, E. Voß, L. F. Tietze, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1179–1186.

von Houk et al.^[2b], Ortega et al.^[2c], Bernardi et al.^[2d] sowie Gajewski et al.^[2e] eine symmetrische Übergangsstruktur, während Dewar et al.^[2f] mit der semiempirischen Rechenmethode AM1/CI (Half Electron Approximation) ein unsymmetrisches diradikales Intermediat ermittelten. Berechnungen für Diels-Alder-Reaktionen von Heterodienen wie Acrolein sind bisher nur einmal, ohne dabei auf das Problem von diradikaloiden Zwischenstufen einzugehen, durchgeführt worden^[3].

Bei unseren Untersuchungen zu intramolekularen Diels-Alder-Reaktionen^[4] von Heterodienen wie **1**, die in situ einfach durch Kondensation eines Aldehyds mit einer 1,3-Dioxoverbindung zugänglich sind, haben wir zeigen können, daß die Cycloaddition zu **2** [Gl. (b)] mit großer Wahrchein-



lichkeit konzertiert abläuft und Diradikale als Zwischenstufen nicht auftreten^[5]. Darüber hinaus haben wir erstmals den experimentellen Befund erbracht, daß Reaktionen dieses Typs über eine unsymmetrische Übergangsstruktur ablaufen^[6]. In dieser Arbeit wird die intermolekulare Cycloaddition von Acrolein und Ethen [Gl. (c), Basisreaktion zu (b)]



mit der AM1-Methode untersucht und das Ergebnis mit den Befunden für das System Butadien/Ethen [Gl. (a)] verglichen, um so eine Grundlage zur Erklärung der Stereoselektivität der Reaktion zu schaffen. Die wichtigsten Ergebnisse der Rechnungen für die Reaktion (c) sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Um den radikaloiden Charakter von Zwischenstufen zu bestimmen, sind quantenchemische Methoden erforderlich, mit denen „open-shell“-Systeme behandelt werden können. Bei der Durchführung der Rechnungen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Geometrien der Übergangsstrukturen TS oder Intermediate IN approximativ mit einem MMX-Kraftfeld^[7a] zu ermitteln und als Ausgangspunkte für die Restricted-Hartree-Fock(RHF)-Geometrieoptimierungen mit zunächst fixierten C-C- und C-O-Bindungslängen zu verwenden. Dieses Vorgehen spart CPU-Rechenzeit und erwies sich als breit anwendbar.

Die Bildungswärmen ΔH_f der Edukte E und Produkte P wurden mit dem AMPAC^[7b] oder VAMP-Programmpaket^[7c] berechnet. Sämtliche Strukturen wurden ohne Symmetriestriktionen vollständig optimiert. Nach der RHF-Geometrieoptimierung wurde die RHF-Übergangsstruktur TS vollständig berechnet (NS01A-Routine^[7d] des VAMP-Programmpakets). Seine Struktur diente schließlich als Startgeometrie zur Berechnung der beiden Unrestricted-Hartree-Fock (UHF)-Übergangsstrukturen TS1 und TS2. Das Auffinden der Konfigurationswechselwirkungs(CI)-Übergangsstrukturen TS1 und TS2 ist im allgemeinen bei

Kenntnis der UHF-Übergangsstrukturen und Anwendung der NS01A-Routine problemlos. Die NS01A-Geometrien wurden verfeinert^[7e] und durch eine FORCE-Rechnung^[7f] charakterisiert. Es zeigte sich, daß NS01A- und SADDLE-Routinen^[7g] im allgemeinen nahezu identische Resultate lieferten. Für sehr lange partielle Bindungen (beginnend bei ca. 240 pm) wurden mit NS01A bei nur unwesentlich differierenden Bildungswärmen etwas abweichende Strukturparameter errechnet. Dies ist mit der insgesamt sehr flachen Energiehyperfläche im Bereich der ersten Übergangsstruktur TS1 erklärbar.

Für die Reaktionen (a) und (c) wurde sowohl in der UHF- als auch in der CI-Näherung zunächst die Existenz eines Intermediats IN – und somit ein Zweistufen-Mechanismus – nachgewiesen. Die Energieprofile der Umsetzungen (a) und (c) unterscheiden sich jedoch qualitativ und quantitativ grundlegend (Abb. 1, links bzw. rechts).

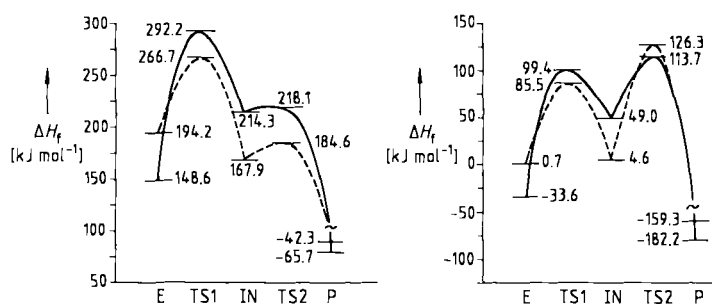


Abb. 1. Mit den semiempirischen Methoden AM1/UHF (---) und AM1/CI (—) berechnete Reaktionsprofile von Cycloadditionen. Links: Reaktion (a) [2f], rechts: Reaktion (c).

So ist bei (c) die zweite Übergangsstruktur energiereicher als die erste und determiniert damit den Reaktionsablauf. Bei der Umsetzung (a) erscheint die erste – nichtradikaloide – Übergangsstruktur aufgrund ihrer höheren Energie zunächst reaktionsbestimmend. Für die zweite ist jedoch wegen ihres radikaloiden Charakters eine Korrektur des ΔH_f -Wertes erforderlich (siehe unten)^[2f], die zu einer größeren Bedeutung von TS2 für die Reaktion (a) führt, und es kann nicht entschieden werden, welche der beiden Übergangsstrukturen den Reaktionsablauf bestimmt.

Die für TS1 und TS2 der Umsetzung (c) berechneten ΔH_f -Werte unterscheiden sich in den beiden open-shell-Näherungen UHF und CI jeweils nur um ca. 13 kJ mol⁻¹ und damit deutlich weniger als für die Cycloaddition (a) (Abb. 1 links; $\Delta\Delta H_f$ (TS1) = 25.5, $\Delta\Delta H_f$ (TS2) = 33.5 kJ mol⁻¹; der höhere Wert ist hier jeweils das Ergebnis der CI-Rechnung^[2f]). Die sich bildende C-C-Bindung ist in den Übergangsstrukturen TS1 und TS2 von Reaktion (c) mit 184.0 bzw. 198.6 pm (Tabelle 1) ähnlicher als in denen von Reaktion (a) (193.3 bzw. 153.2 pm). Die entstehende C-O-Bindung ist in TS1 von (c) mit 265.8 pm recht kurz, wenn man sie mit der zweiten C-C-Bindung in TS1 von (a) vergleicht (498.9 pm). Ein Vergleich der TS2-Bindungslängen der Cycloadditionen (c) und (a) zeigt, daß die den Reaktionsverlauf von (c) bestimmende Übergangsstruktur TS2 [r (C-C) = 198.6, r (C-O) = 200.9 pm] erstaunlich „symmetrisch“ ist [TS2 von (a): r (C-C) = 153.2 und 290.3 pm].

Radikaloide Anteile an der Reaktion (c) dokumentieren sich in den Koeffizientenbeiträgen der Singulett-CI-Eigenfunktion, zusammengesetzt aus den Konfigurationen a^1b^1 , a^2 und b^2 (Tabelle 1). Es gibt eine Reihe von Kriterien für das Ausmaß der Einmischung einfach angeregter Zustände^[8], ein besonders geeignetes ist der a^1b^1 -Wert. Die (c) determinierende Übergangsstruktur TS2 (a^1b^1 = 0.041) weist im Gegensatz zu TS2 von (a) (a^1b^1 = -0.241) fast keinen

Tabelle 1. Charakteristische Daten des Hetero-Diels-Alder-Systems Acrolein/Ethen; AM1-Ergebnisse für die Reaktion (c).

Me- thode	Spezies	ΔH_f [kJ mol ⁻¹]	r (C-C) [pm]	r (C-O) [pm]	S^2	Koeffizienten der Konfigurationen [a]		
						a^1b^1	a^2	b^2
RHF	TS [b]	126.3	198.7	200.8	—	—	—	—
UHF	E	0.7	—	—	—	—	—	—
	TS1	85.5	194.7	354.5	0.836	—	—	—
	IN	4.6	152.2	364.2	1.050	—	—	—
	TS2	126.3	198.7	200.8	0.000	—	—	—
	P	-159.3	148.2	137.7	0.000	—	—	—
CI	E	-33.6	—	—	—	—	—	—
	TS1	99.4	184.0	265.8	—	0.055 [c]	0.953	-0.298
	IN	49.0	151.7	358.3	—	0.319 [c]	-0.686	0.654
	TS2	113.7	198.6	200.9	—	0.041 [c]	0.989	-0.142
	P	-182.2	148.1	137.1	—	0.014	0.985	-0.172

[a] a bezeichnet das HOMO, b das LUMO. [b] Dipolmoment: 2.104 D; Ladungstrennung Acrolein/Ethen: -0.13/+0.13; zum Vergleich Butadien/Ethen [2f]: 0.560 D; -0.00/+0.00. [c] Zum Vergleich a^1b^1 -Werte für Butadien/Ethen [2f] TS1: 0.055; IN: 0.872; TS2: -0.241.

radikaloiden Charakter auf, dafür aber eine gewisse Polari- tät, die beim Vergleich der Dipolmomente der RHF-Übergangsstrukturen (Fußnote [b] in Tabelle 1) erkennbar ist. Für die Übergangsstruktur TS1 von (c) resultiert ein geringfügig höherer a^1b^1 -Beitrag (0.055), während der radikaloiden Charakter des Intermediats IN deutlich ausgeprägt ist (a^1b^1 = 0.319). Da jedoch die Stabilität derartiger Spezies durch die verwendete Rechenmethode überschätzt wird, ist eine Korrektur der errechneten Bildungswärmen zu einem positiveren Wert erforderlich^[2f]. Obwohl der Betrag dieser Korrektur etwas unsicher ist^[2b, 2f], verliert IN von (c) schon nach Anhebung seiner Bildungswärme um wenige kJ mol⁻¹ seine Bedeutung als hinreichend langlebige und somit den Reaktionsverlauf möglicherweise determinierende Zwischenstufe^[9]. Unser experimenteller Befund, daß die Konfiguration des Dienophil-Teils von 1 in der intramolekularen Hetero-Diels-Alder-Reaktion (b) erhalten bleibt, ist somit auf der Basis dieser AM1-Studie erklärbar.

Der wesentliche Unterschied zur Reaktion (a) liegt in dem Befund, daß der Gesamtverlauf der Hetero-Diels-Alder-Reaktion (c) maßgeblich von den strukturellen und energetischen Eigenschaften der Übergangsstruktur TS2 bestimmt wird. Von besonderer Bedeutung ist hierbei, daß – wiederum im Gegensatz zur Reaktion (a) – sämtliche angewendeten Methoden (RHF, UHF und CI) für TS2 von (c) sehr ähnliche Ergebnisse liefern. Daher kann die weit weniger Zeit erfordernde RHF-Methode durchaus für die Berechnungen der Hetero-Diels-Alder-Reaktionen von Oxadienen favorisiert werden. Auch komplexere Übergangsstrukturen mit praxisrelevanten Substituenten sollten sich – zumindest orientierend – hinreichend zuverlässig beschreiben lassen.

Eingegangen am 8. Juni 1989 [Z 3386]

CAS-Registry-Nummern:
Acrolein, 107-02-8; Ethen, 74-85-1.

- [1] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 773–801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 779–807.
- [2] a) R. Sustmann, P. Daute, R. Sauer, W. Sicking, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 4699–4702; b) K. N. Houk, Y. Lin, F. K. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 554–556; c) M. Ortega, A. Oliva, J. M. Lluch, J. Bertrán, *Phys. Lett.* 102 (1983) 317–326; d) F. Bernardi, A. Bottini, M. A. Rott, M. J. Field, I. H. Hillier, M. F. J. Guest, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1051–1052; e) J. J. Gajewski, K. B. Peterson, J. R. Kagel, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5545–5546; f) M. J. S. Dewar, S. Olivella, J. J. P. Steward, *ibid.* 108 (1986) 5771–5779.

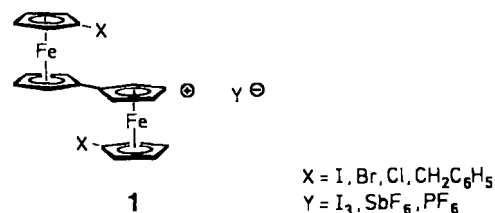
- [3] I. Lee, E. S. Han, J. J. Choi, *J. Comput. Chem.* 5 (1984) 606–611; siehe auch X. Balcells, M. Duran, A. Ledós, J. Bertrán, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 149 (1987) 153–160.
- [4] Übersicht: L. F. Tietze in W. Bartmann, B. M. Trost (Hrsg.): *Selectivity – A Goal for Synthetic Efficiency*, Verlag Chemie, Weinheim 1984, S. 299; siehe auch D. L. Boger, S. M. Weinreb, *Hetero-Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Academic Press, New York 1987; L. F. Tietze, G. von Kiedrowski, K. Harms, W. Clegg, G. Sheldrick, *Angew. Chem.* 92 (1980) 130–131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 134–135.
- [5] L. F. Tietze, M. Bratz, R. Machinek, G. von Kiedrowski, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 1638–1640.
- [6] L. F. Tietze, T. Brumby, S. Brand, M. Bratz, *Chem. Ber.* 121 (1988) 499–506.
- [7] a) K. Steliou, unveröffentlicht; b) AMPAC: J. J. P. Stewart, QCPE-Nr. 506; c) VAMP (T. Clark, Universität Erlangen-Nürnberg, unveröffentlicht) ist eine vektorisierte Version von AMPAC 1.0, aktualisiert für MOPAC 4.0 und an die CONVEX-C-Computerserie angepaßt; d) NS01A ist eine von M. J. D. Powell geschriebene Gradienten-Optimierungsroutine, die von J. Chandrasekar, P. H. M. Budzelaar und T. Clark (Universität Erlangen-Nürnberg) für das VAMP-Programmpaket modifiziert wurde; e) PRECISE-Option des AMPAC- und VAMP-Programmpakets; f) für sämtliche hier beschriebenen Übergangsstrukturen resultiert nur ein negativer Eigenwert (Frequenzanalyse); vgl. hierzu J. W. McIver, A. Kormonicki, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 2625–2633; g) M. J. S. Dewar, E. F. Haley, J. J. P. Stewart, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 80 (1984) 227–333.
- [8] P. M. Lahti, A. S. Ichimura, J. A. Berson, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 958–965.
- [9] Auf der Basis von ab-initio-Rechnungen gelangten L. Salem et al. für substituierte Reaktanten der Reaktion (a) zu einem vergleichbaren Resultat. Auch hier läßt sich die Existenz eines experimentell kaum nachweisbaren radikaloiden Intermediats nicht ausschließen; siehe in R. E. Townshend, G. Ramunni, G. Segal, W. J. Hehre, L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2190–2198, das Zitat auf Seite 2197.

Deutliche Anionenabhängigkeit der Temperatur, bei der in gemischtvalenten 1',1'''-disubstituierten (Biferrocen)iumsalzen die Valenzfixierung aufgehoben wird**

Von Robert J. Webb, Arnold L. Rheingold, Steven J. Geib, Donna L. Staley und David N. Hendrickson*

Die Untersuchung des intramolekularen Elektronentransfers in gemischtvalenten Metallkomplexen im festen Zustand^[1] führte zu grundlegenden Informationen über den Einfluß der Umgebung auf die Transfergeschwindigkeit. Die energetisch niedrigsten elektronischen Zustände sind Schwingungszustände^[2], weshalb gemischtvalente Komplexe besonders empfindlich auf ihre Umgebung reagieren. Die Empfindlichkeit gegenüber gebundenen Lösungsmittelmolekülen (Solv) wurde an den gemischtvalenten μ -oxo-zentrierten Komplexen $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3] \cdot \text{Solv}$ demonstriert^[3]. Wenig bekannt ist jedoch über den Einfluß der Gegenionen auf die Geschwindigkeit des intramolekularen Elektronentransfers in zwei- oder dreikernigen gemischtvalenten Komplexen. Im folgenden berichten wir darüber, daß die Temperatur T_{fix} , bei der in gemischtvalenten 1',1'''-Diiod(biferrocen)ium-Ionen und verwandten Kationen die Valenzfixierung aufgehoben wird, stark vom jeweiligen Anion abhängt (vgl. 1).

Für die I_3^- - und Br-I-Br^- -Salze etlicher 1',1'''-disubstituierter (Biferrocen)ium-Ionen liegen detaillierte physikalische



Daten vor^[4]. So beträgt T_{fix} für die I_3^- -Salze der 1',1'''-Dibrom- und Diiod(biferrocen)ium-Ionen auf der ^{57}Fe -Mößbauer-Zeitskala 4.2 K (ein Dublett). Dieser Befund wurde mit schnellen Tunnelprozessen ($> 10^9 \text{ s}^{-1}$ bei 4.2 K) zwischen den beiden Schwingungszuständen des Kations erklärt, die aufgrund der symmetrischen Umgebung des Kations im Kristall energetisch äquivalent sind^[4d,f,g,i]. Andererseits ist das analoge 1',1'''-Dichlor(biferrocen)iumsalz bis zu 340 K valenzfixiert, was auf eine asymmetrische Positionierung des Anions relativ zum nächstgelegenen Kation zurückgeführt wird^[4d]. In diesem Fall ist einer der beiden Schwingungszustände des Kations energetisch günstiger, und das Kation ist in diesem Zustand valenzfixiert.

Es war überraschend, daß der Übergang von I_3^- zu PF_6^- als Gegenion im 1',1'''-Diiod(biferrocen)iumsalz auf der Mößbauer-Zeitskala zu einem Wechsel vom bei 4.2 K valenzgemittelten (ein Dublett) zum bei 350 K valenzfixierten (zwei Dubletts) Zustand führt. Ferner wurde beobachtet, daß das SbF_6^- -Salz desselben Kations ab ca. 230 K vom valenzfixierten in den valenzgemittelten Zustand übergeht; dieser Prozeß ist bei ca. 300 K abgeschlossen (Abb. 1). Es

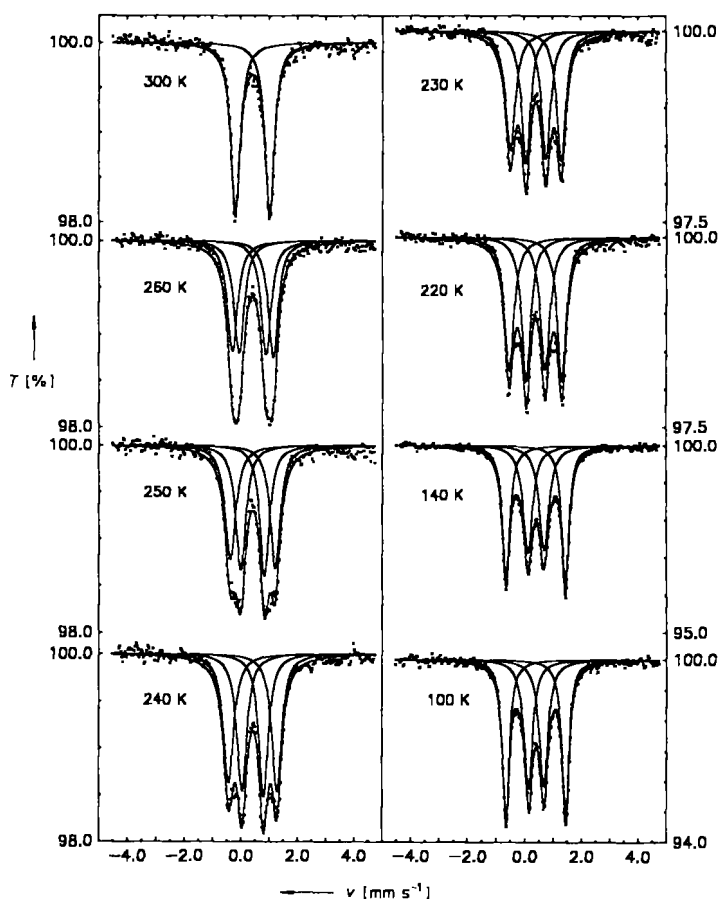


Abb. 1. ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren einer polykristallinen Probe von 1',1'''-Diiod(biferrocen)iumhexafluoroantimonat bei mehreren Temperaturen. Die durchgezogenen Linien ergeben sich aus Kleinste-Quadrate-Anpassungen der Daten an Lorentz-Linienformen. T = Transmission, v = Geschwindigkeit.

* Prof. Dr. D. N. Hendrickson

Department of Chemistry, D-006, University of California at San Diego
La Jolla, CA-92093 (USA)

Prof. Dr. A. L. Rheingold, S. J. Geib, D. L. Staley
Department of Chemistry, University of Delaware
Newark, DE-19716 (USA)

R. J. Webb

School of Chemical Sciences, University of Illinois
Urbana, IL-61801 (USA)

** Diese Arbeit wurde von den U.S. National Institutes of Health gefördert.