

- [8] Erfolgt eine Glycosylierung in Acetonitril bei niedriger Temperatur, so wird hauptsächlich das β -Anomer erhalten. a) J. Pougny, P. Sinaÿ, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4073; b) R. U. Lemieux, R. M. Ratcliffe, *Can. J. Chem.* **1979**, 57, 1244; c) R. R. Schmidt, J. Michel, *J. Carbohydr. Chem.* **1985**, 1, 441; d) A. J. Rattcliffe, B. Fraser-Reid, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1990**, 747; e) Y. D. Vankar, P. S. Vankar, M. Behrendt, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 47, 9985. Diese Anomerelektivität geht bei Raumtemperatur verloren. In individuellen Glycosylierungen wurden die Disaccharide **12–15** fucosyliert; bei jeder glycosidischen Verknüpfung wurde Anomerengemische erhalten. Außer den hier vorgestellten Reaktionen wurden viele weitere Glycosylierungen unter diesen Bedingungen durchgeführt, wobei stets ein Anomerengemisch erhalten wurde (unveröffentlichte Ergebnisse). Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, daß in einzelnen Fällen eines der Anomere überwiegt.
- [9] J. W. Metzger, K. H. Wiesmüller, V. Gnau, J. Brunjes, G. Jung, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 894.
- [10] M. R. Hardy, R. R. Towdend, Y. C. Lee, *Anal. Biochem.* **1988**, 170, 54.
- [11] Die hergestellte Bibliothek hat einen hohen Fucoseanteil und besteht aus Trisacchariden mit zwei Massenwerten [13].
- [12] G. J. Boons, S. Isles, A. Burton, *Chem. Commun.* **1996**, 141.
- [13] Es wurden Peaks bei m/z 1221 und 1327 ($[M + Na]^+$) beobachtet, die Trisaccharide mit einer bzw. zwei Fucose-Einheiten entsprechen. Die Massenwerte der Disaccharide betragen 872 und 978 und konnten nicht nachgewiesen werden.
- [14] Im FAB-Massenspektrum erschienen die erwarteten Peaks bei m/z 551 und 567 ($[M + Na]^+$) zu sehen.
- [15] Siehe die technische Anmerkung 20 von Dionex.
- [16] Erwartete Produktverhältnisse Fuc/Glc/Gal:1.0/0.8/0.15; gef.: 1.0/0.9/0.2. Die Disaccharid-Bibliothek wurde unter Verwendung gleicher Mengen an Disacchariden hergestellt.

5-*exo* oder 6-*endo*? Theoretische Untersuchungen von Übergangsstrukturen der Umlagerungen von 4-Penten-1-oxyl-Radikalen**

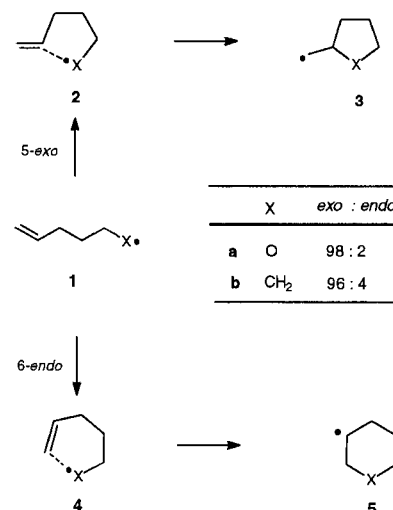
Jens Hartung*, Ralf Stowasser, Daniel Vitt und Gerhard Bringmann*

Professor Siegfried Hünig zum 75. Geburtstag gewidmet

Neuere Studien zur stereoselektiven Synthese substituierter Tetrahydrofurane über Alkoxy-Radikale zeigen, daß diese Intermediate vielversprechende Kandidaten für nützliche, präparative Reaktionen sind^[1]. Trotz der hohen Reaktivität [$k^{exo} = (5 \pm 2) \times 10^8 \text{ s}^{-1}$] cyclisiert das 4-Penten-1-oxyl-Radikal **1a** regioselektiv; Derivate von **1a** reagieren sogar stereoselektiv. Zur Beantwortung der Frage nach der hohen *exo*-Selektivität des zu **1a** isoelektronischen 5-Hexen-1-yl-Radikals **1b** wurden bereits einige semiempirische und einfachere ab-initio-Rechnungen durchgeführt^[2]. Trotzdem blieb die Vorhersage von Radikalselektivitäten in Cyclisierungsreaktionen eine schwierige Aufgabe, da die Berechnungen von Radikalreaktionen mit der Unrestricted-Hartree-Fock-Methode (UHF-Methode) zu „Spin-Vergiftungen“ in den Übergangszuständen der Reaktionen führt. Zur Korrektur der Fehler, die aus dem UHF-Ansatz herrühren, und zur Optimierung der relativen Bildungswärmen muß man häufig im Anschluß an die Geometrieoptimierungen

aufwendige Konfigurationswechselwirkungsrechnungen (CI-Rechnungen) durchführen^[3].

Jüngste Fortschritte bei der theoretischen Beschreibung von Radikaladditionen an Olefine^[3] weckten unser Interesse, die Reaktionsverläufe **1a** \rightarrow **3a** und **1a** \rightarrow **5a** des 4-Penten-1-oxyl-Radikals **1a** besser zu verstehen. Dazu führten wir semi-



empirische (AM1, PM3) und ausgewählte ab-initio-Rechnungen (UHF/6-31G*, UQCISD/6-31G**/UHF/6-31G*, UHF/6-31+G*, UHF/6-311+G*, UBP/DZVP d.h. DFT^[4]) durch. In unsere Untersuchungen nahmen wir außerdem das 5-Hexen-1-yl-Radikal **1b** auf, da es unseres Wissens noch nicht mit diesen Methoden bearbeitet worden war.

Die mit den verschiedenen Methoden berechneten energetisch günstigsten Übergangsstrukturen **2** und **4** lassen sich von Cyclohexanansessel-Konformationen ableiten (Abb. 1)^[5,6]. Die 5-*exo-trig*-Übergangsstrukturen **2a** und **2b** sind allerdings deutlich abgeflacht und werden anschaulicher mit einer Briefumschlag-Konformation der jeweiligen gesättigten Fünfring-Verbindung beschrieben. Die wichtigsten geometrischen Parameter, der Abstand r_1 des Radikalzentrums zu dem Kohlenstoffatom C⁵ und derjenige zum zweiten C-Atom der π -Bindung r_2 , der Winkel φ des radikalischen Angriffs auf die olefinische Doppelbindung und die Torsionswinkel δ_1 und δ_2 , die ein Maß für die Umhybridisierung an C⁵ und C⁶ im Übergangszustand der Reaktion sind, unterscheiden sich je nach Rechenmethode deutlich voneinander (Abb. 2, Tabelle 1). Die berechneten relativen Bildungswärmen (ΔH_f) und die entsprechenden Erwartungswerte des Spinoperators \hat{S}^2 ($\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Werte) der Intermediate **1–5** sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt.

Die Daten in Tabelle 2 verdeutlichen, daß die semiempirischen Verfahren nicht für die Beschreibung der Alkoxyradikal-Cyclisierungen geeignet sind. Selbst unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen semiempirischer Methoden bevorzugt AM1 die Bildung des thermodynamisch günstigeren 6-*endo*-Addukts **5a** bezüglich der Differenzen der berechneten Aktivierungsenthalpien $\Delta H_{exo}^* - \Delta H_{endo}^* = \Delta \Delta H^*$, während PM3 zu keiner eindeutigen Aussage führt^[7]. Die ab-initio-Rechnungen hingegen liefern Resultate, die gut im Einklang mit den experimentellen Befunden stehen. Beträgt der UHF/3-21G*-berechnete Unterschied für $\Delta \Delta H^*$ nur $-3.90 \text{ kJ mol}^{-1}$, so führt eine Vergrößerung des Basissatzes (UHF/6-31G*) zu einer Differenz der Aktivierungsenthalpien von $\Delta \Delta H^* = -9.70 \text{ kJ mol}^{-1}$. Diese Rechengröße stimmt sowohl qualitativ als auch quantitativ sehr gut mit dem experimentellen $\Delta \Delta G^*$ -Wert dieser Reaktion bei

[*] Dr. J. Hartung, Prof. Dr. G. Bringmann, Dipl.-Chem. R. Stowasser, Dipl.-Chem. D. Vitt
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888 4755
E-mail: hartung@chemie.uni-wuerzburg.de
bringman@chemie.uni-wuerzburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 347 „Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle“ und im Normalverfahren) sowie durch den Fonds der Chemischen Industrie (Stipendium für J. H. und R. S. sowie Sachbeihilfen) gefördert. Herrn Dipl.-Chem. Martin Stahl danken wir für hilfreiche Diskussionen.

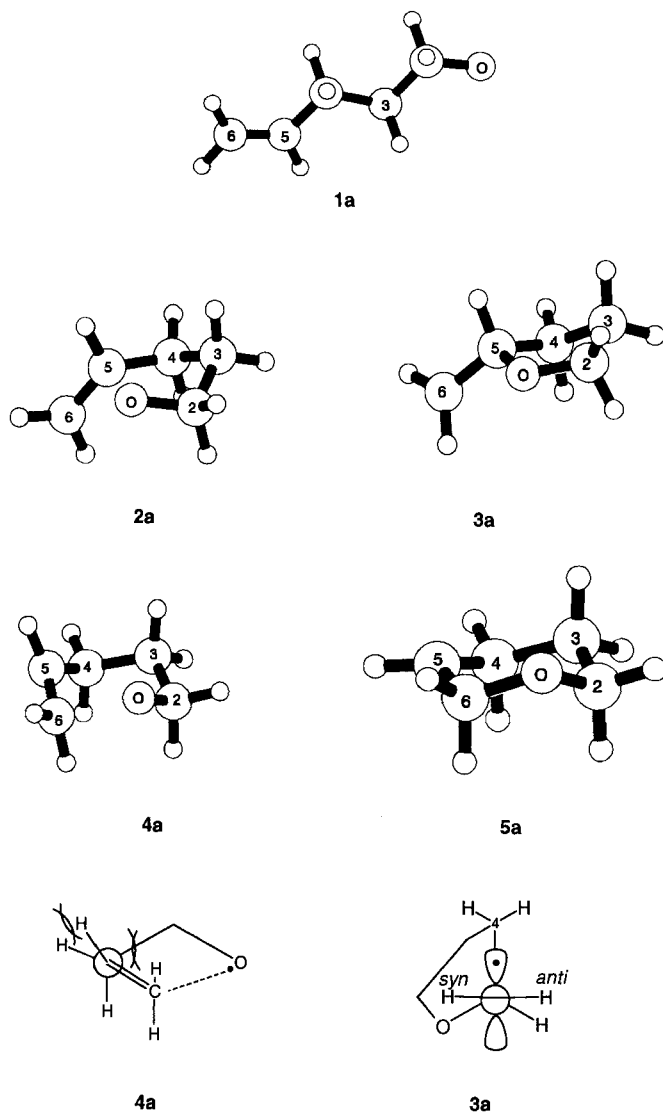


Abb. 1. Darstellung der berechneten Strukturen (UHF/6-31G*) der Radikale **1a**–**5a**. **2a** und **4a** beschreiben die ermittelten Übergangsstrukturen der 5-*exo*- und der 6-*endo*-Reaktion. Die schematische Zeichnung des 5-*exo*-Produkts zeigt die coplanare Anordnung des ungepaarten Elektrons und der C5-C4-Bindung (C4-C5-C6-H_{6syn} = 83.08°, C4-C5-C6-H_{6anti} = –83.14°) [5]. Die Newman-Projektion entlang der C5-C4-Bindung des 6-*endo-trig*-Übergangszustands **4a** verdeutlicht die im Verlaufe der C-O-Bindungsknüpfung auftretenden Torsionsspannungen zwischen den Wasserstoffatomen an C5 und den *syn* hierzu angeordneten Wasserstoffatomen an C4 und an C6 [6].

$T = 298\text{ K}$ von -9.50 kJ mol^{-1} [11, 8] überein. Werden die Bildungswärmen der UHF/6-31G*-Geometrien durch UQCISD-Rechnungen korrigiert, so ändert sich der berechnete $\Delta\Delta H^\ddagger$ -Wert von -9.70 kJ mol^{-1} auf -4.75 kJ mol^{-1} . Hilfreicher als UQCISD/6-31//UHF/6-31G*-Korrekturen zur Berechnung relativer Energien für die Beschreibung der 5-*exo*- und der kompetitiven 6-*endo*-Reaktion scheint hier eine flexiblere Basis (UHF/6-31 + G*, $\Delta\Delta H^\ddagger = -7.30\text{ kJ mol}^{-1}$) zu sein. Auf diese Weise wird vermutlich die diffuse Elektronenverteilung an den Reaktionszentren und den angegriffenen Doppelbindungen besser beschrieben [9]. Ein Triple-Zeta-Basisatz (UHF/6-311 + G*) liefert trotz der verlängerten Rechenzeit keine nennenswerte Verbesserung der ermittelten $\Delta\Delta H^\ddagger$ -Werte. Sehr viel rascher hingegen führen die Dichte-Funktional-Rechnungen (UBP/DZVP) trotz des im Vergleich zum Experiment etwas zu niedrigen *exo:endo*-Verhältnisses ($\Delta\Delta H^\ddagger = -5.59\text{ kJ mol}^{-1}$) zum

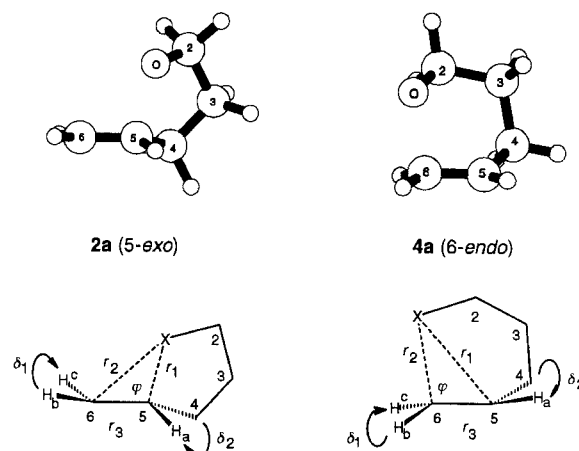


Abb. 2. Oben: Darstellung der berechneten Übergangsstrukturen **2a** und **4a** (UHF/6-31G*) der 5-*exo*- und der 6-*endo*-Cyclisierung des 4-Penten-1-oxyl-Radikals **1a**. Unten: Schematische Präsentation der geometrischen Parameter zur Beschreibung der 5-*exo*- und 6-*endo*-Übergangsgeometrien **2** und **4**. δ_1 beschreibt den Torsionswinkel C5-C6-Hb-Hc, δ_2 den Torsionswinkel C6-C5-C4-Ha, φ den Winkel X-C5-C6 des *exo*-Angriffs und X-C6-C5 für den *endo*-Angriff des Radikals.

Tabelle 1. Geometrische Parameter zur Beschreibung der Übergangsstrukturen der 5-*exo*- und der 6-*endo*-Cyclisierungen des 4-Penten-1-oxyl- und des 5-Hexenyl-Radikals **1a** bzw. **1b**, die mit verschiedenen Rechenmethoden erhalten wurden.

Struktur	Parameter	AM1	UHF/6-31G*	UBP/DZVP
2a	r_1 [Å]	2.027	1.907	2.168
	r_2 [Å]	2.506	2.637	2.723
	r_3 [Å]	1.369	1.403	1.374
	φ [°]	93.07	104.6	97.97
	δ_1 [°]	–176.2	–170.1	–176.4
	δ_2 [°]	169.1	150.5	169.0
3a	r_1 [Å]	2.482	2.562	2.566
	r_2 [Å]	2.057	1.925	2.189
	r_3 [Å]	1.366	1.398	1.367
	φ [°]	90.60	99.69	89.27
	δ_1 [°]	171.49	153.2	173.4
	δ_2 [°]	–170.69	–154.4	–167.8
2b	r_1 [Å]	2.102	2.186	2.324
	r_2 [Å]	2.681	2.963	2.954
	r_3 [Å]	1.377	1.393	1.376
	φ [°]	98.66	109.7	102.9
	δ_1 [°]	177.3	171.9	–169.8
	δ_2 [°]	–156.4	–149.7	161.7
3b	r_1 [Å]	2.643	2.818	2.893
	r_2 [Å]	2.141	2.260	2.441
	r_3 [Å]	1.373	1.384	1.363
	φ [°]	95.03	98.41	94.80
	δ_1 [°]	–162.8	–157.13	–170.6
	δ_2 [°]	172.5	158.4	162.4

Ziel und bieten somit eine sinnvolle Ergänzung zu den übrigen untersuchten ab-initio-Methoden (Tabelle 2). Es bleibt künftigen Untersuchungen vorbehalten, die Allgemeingültigkeit dieses Ergebnisses einzuordnen.

Die Rechenresultate, die für die Reaktion des 5-Hexenyl-Radikals gewonnen wurden (Tabelle 3), folgen qualitativ dem Bild für die Reaktion des Alkoxy-Radikals **1a**. Während die AM1-Näherung die Bildung des 6-*endo*-Produkts bevorzugt, führen UHF/6-31G*-Rechnungen ohne ($\Delta\Delta H^\ddagger = -8.75\text{ kJ mol}^{-1}$) und mit UQCISD/6-31//UHF/6-31G*-Korrektur ($\Delta\Delta H^\ddagger = -9.27\text{ kJ mol}^{-1}$) zu Ergebnissen, die gut mit dem experimentellen Wert für $\Delta\Delta G^\ddagger$ (298 K) = -7.87 kJ mol^{-1} [18, 10] überein-

Tabelle 2. Berechnete Gesamtenergien E [Hartree], relative Bildungswärmen ΔH_f [kJ mol⁻¹] und $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Werte für die Radikale **1a**–**5a** [a].

Methode		1a	3a	5a	2a [b]	4a [c]
AM1	ΔH_f	129.9	43.0	$\equiv 0$	190.8	184.1
	$\langle \hat{S}^2 \rangle$	0.756	0.763	0.763	0.918	0.908
PM3	ΔH_f	125.6	30.9	$\equiv 0$	183.3	180.6
	$\langle \hat{S}^2 \rangle$	0.756	0.763	0.763	0.918	0.908
UHF/3-21G*//	E	-267.88544	-267.89248	-267.89501	-267.86609	-267.8637
UHF/3-21G*	ΔH_f	36.20	13.18	$\equiv 0$	85.36	89.25
	$\langle \hat{S}^2 \rangle$	0.756	0.763	0.763	0.918	0.908
UHF/6-31G*//	E	-269.37272	-269.38341	-269.38795	-269.34655	-269.34361
UHF/6-31G*	ΔH_f	52.78	18.50	$\equiv 0$	119.86	129.26
	$\langle \hat{S}^2 \rangle$	0.758	0.762	0.762	1.008	1.031
UQCISD/	E	-270.21856	-270.23823	-270.24585	-270.21034	-270.20759
6-31G*//	ΔH_f	84.47	26.59	$\equiv 0$	104.39	109.14
	$\langle \hat{S}^2 \rangle$	0.758	0.762	0.762	1.008	1.031
UHF/6-31+G*//	E	-269.38059	-269.38976	-269.39398	-269.35304	-269.34951
UHF/6-31+G*	ΔH_f	48.49	22.18	$\equiv 0$	118.66	125.96
	$\langle \hat{S}^2 \rangle$	0.758	0.762	0.762	1.004	1.024
UHF/6-311+G*	E	-269.433201	-269.44129	-269.44602	-269.40456	-269.40170
	ΔH_f	44.82	25.70	$\equiv 0$	120.02	125.69
	$\langle \hat{S}^2 \rangle$	0.759	0.763	0.763	1.003	1.023
UBP/DZVP	E	-271.14001	-271.15558	-271.16500	-271.13777	-271.13602
	ΔH_f	71.76	26.74	$\equiv 0$	77.28	82.87
	$\langle \hat{S}^2 \rangle$	0.752	0.752	0.754	0.754	0.761

[a] Die relativen ΔH_f -Werte aus den AM1- und den PM3-Rechnungen sind ZPVE-korrigiert. Alle ab initio berechneten relativen ΔH_f -Werte sind ZPVE-korrigiert, aber nicht temperaturkorrigiert (1 Hartree = 2627.26 kJ mol⁻¹). [b] $\Delta H^{exo} = 60.9$ kJ mol⁻¹ (AM1), 57.7 kJ mol⁻¹ (PM3), 49.2 kJ mol⁻¹ (UHF/3-21G*//UHF/6-31G*), 67.08 kJ mol⁻¹ (UHF/6-31G*//UHF/6-31G*), 19.92 kJ mol⁻¹ (UQCISD/6-31G*//UHF/6-31G*), 70.17 kJ mol⁻¹ (UHF/6-31+G*//UHF/6-31+G*), 75.20 kJ mol⁻¹ (UHF/6-311+G*//UHF/6-311+G*), 5.51 kJ mol⁻¹ (UBP/DZVP). [c] $\Delta H^{endo} = 54.2$ kJ mol⁻¹ (AM1), 55.0 kJ mol⁻¹ (PM3), 53.2 kJ mol⁻¹ (UHF/3-21G*//UHF/6-31G*), 76.48 kJ mol⁻¹ (UHF/6-31G*//UHF/6-31G*), 24.67 kJ mol⁻¹ (UQCISD/6-31G*//UHF/6-31G*), 77.47 kJ mol⁻¹ (UHF/6-31+G*//UHF/6-31+G*), 80.87 kJ mol⁻¹ (UHF/6-311+G*//UHF/6-311+G*), 11.10 kJ mol⁻¹ (UBP/DZVP).

Tabelle 3. Berechnete Gesamtenergien E [Hartree], relative Bildungswärmen ΔH_f [kJ mol⁻¹] und $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Werte für die Radikale **1b**–**5b** [a].

Methode		1b	3b	5b	2b [b]	4b [c]
AM1	ΔH_f	138.1	42.3	$\equiv 0$	176.6	171.6
	$\langle \hat{S}^2 \rangle$	0.762	0.762	0.763	0.957	0.960
UHF/6-31G*//	E	-233.54377	-233.56741	-233.57994	-233.52555	-233.52190
UHF/6-31G*	ΔH_f	110.25	39.24	$\equiv 0$	157.26	166.01
	$\langle \hat{S}^2 \rangle$	0.762	0.762	0.763	1.017	1.048
UQCISD/	E	-234.36624	-234.39407	-234.40668	-234.35210	-234.34825
6-31G*//	ΔH_f	121.47	39.45	$\equiv 0$	157.76	167.03
	$\langle \hat{S}^2 \rangle$	0.762	0.762	0.763	1.017	1.048
UBP/DZVP	E	-235.21600	-235.23983	-235.25050	-235.20849	-235.20627
	ΔH_f	101.35	31.51	$\equiv 0$	121.76	128.04
	$\langle \hat{S}^2 \rangle$	0.754	0.754	0.754	0.767	0.763

[a] Die relativen ΔH_f -Werte aus den AM1-Rechnungen sind ZPVE-korrigiert. Alle ab initio berechneten relativen ΔH_f -Werte sind ZPVE-korrigiert, aber nicht temperaturkorrigiert (1 Hartree = 2627.26 kJ mol⁻¹). [b] $\Delta H^{exo} = 38.5$ kJ mol⁻¹ (AM1), 47.0 kJ mol⁻¹ (UHF/6-31G*//UHF/6-31G*), 36.29 kJ mol⁻¹ (UQCISD/6-31G*//UHF/6-31G*), 20.41 kJ mol⁻¹ (UBP/DZVP). [c] $\Delta H^{endo} = 45.56$ kJ mol⁻¹ (AM1), 55.76 kJ mol⁻¹ (UHF/6-31G*//UHF/6-31G*), 45.56 kJ mol⁻¹ (UQCISD/6-31G*//UHF/6-31G*), 26.69 kJ mol⁻¹ (UBP/DZVP).

stimmen. Die Differenz der UBP/DZVP-berechneten relativen Bildungswärmen ($\Delta\Delta H^* = -6.80$ kJ mol⁻¹) liegt noch näher an der experimentellen Größe, als es bei der 4-Pentenoxyradikal-Reaktion der Fall ist.

Die ab-initio-Verfahren lokalisieren die Übergangsstrukturen an unterschiedlichen Stellen der Energiehyperflächen. Während UHF/6-31G* eine relativ enge 5-*exo*-Übergangsgeometrie **2a** beschreibt ($r_1 = 1.907$ Å, Tabelle 1), sind die reaktiven Zentren in den UBP/DZVP-Geometrien um 0.261 Å weiter voneinander entfernt. Generell sind für die Alkoxyradikal-Reaktion die Differenzen in r_1 (X-C⁵) für die 5-*exo*- und r_2 (X-C⁶) für die 6-*endo*-Reaktion in beiden Methoden vernachlässigbar klein. Unterschiede zeigen sich lediglich im Winkel φ . Dieser ist beim *endo*-Angriff um 4.91° (UHF/6-31G*) bzw. 8.70° (UBP/DZVP) kleiner als bei der 5-*exo*-Reaktion. Für die C-Radikale sind die vergleichbaren Winkel φ größer als für die Alkoxyradikal-Cyclisierungen.

Der intramolekulare Angriff des Radikalzentrums, z.B. X = O in **2a**, an die C-C-Doppelbindung führt zu einer leichten Änderung des Hybridisierungsgrades an C⁵ und an C⁶ (die Torsionswinkel $\delta_1 = C^5-C^6-H^b-H^c$ und $\delta_2 = C^6-C^5-C^4-H^a$ sind deutlich verschieden von 180°)^[2c]. Die Wasserstoffatome am angegriffenen Kohlenstoffatom entfernen sich dabei geringfügig vom Radikalzentrum, während sich die H-Atome des benachbarten olefinischen Kohlenstoffatoms zum Sauerstoffatom hin orientieren (Abb. 2). Diese geometrischen Veränderungen sind bei der 5-*exo-trig*-Reaktion, z. B. von **1a** → **3a**, von geringer Bedeutung, da sich Torsionsspannungen zwischen synständigen Wasserstoffatomen an C⁵ und C⁶ im Zuge der C-O-Bindungsknüpfung durch die zunehmende Lockerung der C-C-Doppelbindung hin zur Einfachbindung und den dadurch gewonnenen Rotationsfreiheitsgrad der *exo*-Methylengruppe kontinuierlich minimieren. Das Addukt der 5-*exo-trig*-Cyclisierung ist das Tetrahydrofurylmethyl-Radikal **3a**, dessen energetisch günstigste Konformer eine coplanare Anordnung von β -C-C-Bindung und Radikalzentrum aufweist^[5a]. Für die 6-*endo*-Reaktion **1a** → **5a** hingegen führen die oben beschriebenen Veränderungen von δ_1 und δ_2 zu stärkeren Torsionsspannungen. Die C-O-Bindungsknüpfung wird durch die Geometrieänderung an C⁵ und das damit verbundene Vorbeileiten von H⁵ an den synständigen H-Atomen von C⁴ und von C⁶ (Abb. 1 unten) im Verlauf der Bildung des Reaktionsprodukts **5a** mit dem abgeflachten, fast planarisierten neuen Radikalzentrum C⁵ von repulsiven Wechselwirkungen begleitet^[6a, 11]. Es ist denkbar,

daß diese Torsionsspannungen einer der Gründe für die kinetische Bevorzugung der 5-*exo-trig*-Reaktion des 4-Pentenoxyradikals **1a** und des hierzu isoelektronischen 5-Hexenyl-Radikals **1b** sind.

Interessanterweise liefern die Berechnungen der Reaktionen von **1b** einige neue Resultate. So sind die Abstände der Reaktionszentren in der 6-*endo*-Übergangsstruktur **4b** deutlich weiter voneinander entfernt als in dem 5-*exo*-Intermediat **2b** (UHF/6-31G*: $\Delta r = 0.074$ Å; UBP/DZVP: $\Delta r = 0.117$ Å) und könnten der geometrische Ausdruck der oben beschriebenen Torsionsspannungen in der Reaktion **1b** \rightarrow **5b** sein. Die Übergangszustände der UBP/DZVP-Rechnungen mit großen Abständen zwischen den Radikalzentren und den angegriffenen Kohlenstoffatomen der π -Bindungen sind bemerkenswert locker. Zukünftige Studien von Reaktionsverläufen freier Radikale werden verdeutlichen, ob dieser Umstand auf das gewählte System begrenzt ist oder eine allgemeine Aussage für die Dichte-Funktional-Behandlung von 5-Hexenyl- und verwandten Umlagerungen ist.

Ab-initio-Methoden haben erstmals ein detailliertes Bild der Übergangsstrukturen von 4-Penten-1-oxylradikal-Umlagerungen ergeben. Während semiempirische Verfahren für die Beschreibung dieser Radikalreaktionen nicht geeignet sind, liefern UHF/6-31G*- und UBP/DZVP-Rechnungen Resultate, die sowohl qualitativ als auch quantitativ gut mit den experimentellen Befunden übereinstimmen.

Rechenmethoden

Die semiempirischen Berechnungen wurden auf einem Workstation-Cluster SGI-IRIS-INDIGO-R4000/R4400 mit dem Programmpaket VAMP 5.0/5.5 durchgeführt [12]. Alle ab-initio-Berechnungen erfolgten auf einem Vektorrechner CRAY Y-MP/8-128 mit den Programmpaketen Gaussian 92 [13] (Hartree-Fock) und DGauss 3.0 [14] (Dichte-Funktional). Die UHF/6-31G*-Minimumstrukturen der Radikale **1**, **3** und **5** wurden mit dem in Gaussian 92 implementierten Standard-Optimierungsalgorithmus berechnet. Für die Optimierung der DFT-Geometrien der Radikale **1**, **3** und **5** wurde eine kombinierte Newton-Raphson/BFGS-Technik unter Verwendung eines unrestricted-non-local-SCF-Spindichte-Ansatzes und des BP-Funktionals gewählt, wobei ein DF-optimierter DZVP-Basisatz und für das Fitten der Elektronendichte ein Triple-Zeta-A1-Satz verwendet wurde. Übergangsstrukturen wurden nach vollständiger Berechnung der Hesse-Matrix durch Verwendung des Baker-Algorithmus (UHF) und des Standard-Suchalgorithmus (DF) lokalisiert. Alle Minimums- und Übergangsstrukturen wurden durch Berechnung ihrer Normalschwingungen charakterisiert.

Eingegangen am 21. Februar,
in veränderter Fassung am 22. August 1996 [Z 8846]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Cyclisierungen · Dichtefunktionalrechnungen · Radikale

wendete Bezeichnung UHF bezieht sich auf ab-initio-UHF-Berechnungen. Folgende Abkürzungen werden verwendet: DFT: Dichtefunktionaltheorie; DZVP: Double-Zeta-Valence-Split mit Polarisierungsfunktion; UBP: Unrestricted Becke-Perdew; UQCISD: Unrestricted Quadric Configuration Interaction including Singles and Doubles substitutions.

- [5] UHF/6-31G*-Geometrien: a) Ausgewählte Bindungswinkel in **2a**: O-C2-C3 = 107.7°, C2-C3-C4 = 104.1°, C3-C4-C5 = 107.9°, C4-C5-C6 = 121.1°. Ausgewählte Torsionswinkel in **2a**: O-C2-C3-C4 = -48.55°, C2-C3-C4-C5 = 41.06°, C3-C4-C5-C6 = -131.7°. Ausgewählte Bindungswinkel in **3a**: O-C2-C3 = 106.5°, C2-C3-C4 = 101.8°, C3-C4-C5 = 101.4°, C4-C5-C6 = 115.7°. Ausgewählte Torsionswinkel in **3a**: O-C2-C3-C4 = -24.50°, C2-C3-C4-C5 = 35.61°, C3-C4-C5-C6 = -156.0°, H6_{syn}-C6-C5-H5 = -20.39°, H5-C5-C4-H4_{syn} = -44.61°. b) Ausgewählte Bindungswinkel in **2b**: C1-C2-C3 = 108.3°, C2-C3-C4 = 107.3°, C3-C4-C5 = 110.6°, C4-C5-C6 = 121.7°. Ausgewählte Torsionswinkel in **2b**: C1-C2-C3-C4 = -50.00°, C2-C3-C4-C5 = 50.07°, C3-C4-C5-C6 = -142.6°. Ausgewählte Bindungswinkel in **3b**: C1-C2-C3 = 105.8°, C2-C3-C4 = 105.8°, C3-C4-C5 = 104.4°, C4-C5-C6 = 114.9°. Ausgewählte Torsionswinkel in **3b**: C1-C2-C3-C4 = -0.05°, C2-C3-C4-C5 = 24.83°, C3-C4-C5-C6 = -165.1.
- [6] UHF/6-31G*-Geometrien: a) Ausgewählte Bindungswinkel in **4a**: O-C2-C3 = 113.6°, C2-C3-C4 = 111.2°, C3-C4-C5 = 108.4°, C4-C5-C6 = 118.2°. Ausgewählte Torsionswinkel in **4a**: O-C2-C3-C4 = -61.48°, C2-C3-C4-C5 = 53.28°, C3-C4-C5-C6 = -65.55°, H5-C5-C4-H4_{syn} = -32.78°, H6_{syn}-C6-C5-H5 = 15.38°. Ausgewählte Bindungswinkel in **5a**: O-C2-C3 = 111.0°, C2-C3-C4 = 110.2°, C3-C4-C5 = 110.4°, C4-C5-C6 = 117.9°, H5-C5-C4 = 119.4°, C6-C5-H5 = 117.9°. Ausgewählte Torsionswinkel in **5a**: O-C2-C3-C4 = -58.56°, C2-C3-C4-C5 = 45.43°, C3-C4-C5-C6 = -38.79°. b) Ausgewählte Bindungswinkel in **4b**: C1-C2-C3 = 114.5°, C2-C3-C4 = 113.5°, C3-C4-C5 = 110.5°, C4-C5-C6 = 119.7°. Ausgewählte Torsionswinkel in **4b**: C1-C2-C3-C4 = -64.33°, C2-C3-C4-C5 = 59.20°, C3-C4-C5-C6 = -70.86°. Ausgewählte Bindungswinkel in **5b**: C1-C2-C3 = 111.3°, C2-C3-C4 = 111.5°, C3-C4-C5 = 111.7°, C4-C5-C6 = 118.5°. Ausgewählte Torsionswinkel in **5b**: C1-C2-C3-C4 = -57.28°, C2-C3-C4-C5 = 49.59°, C3-C4-C5-C6 = -45.05°.
- [7] a) Eine MNDO-Beschreibung der Cyclisierungen **1a** \rightarrow **3a** und **1a** \rightarrow **5a** liefert $\Delta H_{exo}^* - \Delta H_{endo}^* = \Delta \Delta H^* = -8.7$ kJ mol⁻¹ (J. Hartung, R. Stowasser, D. Vitt, G. Bringmann, unveröffentlichte Ergebnisse). Da MNDO für die Beschreibung von Radikalreaktionen im allgemeinen weniger geeignet ist als AM1 [7b] oder PM3 [7c], wird dieses Resultat im folgenden nicht weiter diskutiert; b) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902–3909; c) J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209–220.
- [8] Entropiedifferenzen zwischen dem 5-*exo*- und dem 6-*endo*-Übergangszustand sind vermutlich vernachlässigbar klein [2c].
- [9] UQCISD/6-31+G**/UHF/6-31+G*-Rechnungen für die Alkoxyradikal-Cyclisierungen waren sehr zeitaufwendig, ergaben aber keine signifikant anderen Energiedifferenzen als UQCISD/6-31G**/UHF/6-31G*, so daß diese Rechnungen nicht weiter verfolgt wurden.
- [10] R. C. Lamb, P. W. Ayers, M. K. Toney, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3483–3486.
- [11] W. Damm, B. Giese, J. Hartung, T. Hasskerl, K. N. Houk, O. Hüter, H. Zipse, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4067–4079.
- [12] G. Rauhut, J. Chandrasekhar, A. Alex, B. Beck, W. Sauer, T. Clark, *VAMP 5.5*, erhältlich über Oxford Molecular Limited, The Magdalen Centre, Oxford Science Park, Sandford on Thames, Oxford OX4 4GA, England.
- [13] G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1992**.
- [14] J. Andzelm in *Density Functional Methods in Chemistry* (Hrsg.: J. Labanowski, J. Andzelm), Springer, New York, **1991**. DGauss ist Bestandteil des UniChem-Programms der Cray Research Inc., Eagan, MN, USA.

- [1] J. Hartung, F. Gallou, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6706–6716.
- [2] a) A. L. J. Beckwith, J. Zimmermann, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5791–5796; b) A. L. J. Beckwith, C. H. Schiesser, *Tetrahedron* **1985**, *1*, 3925–3941; c) D. C. Spellmeyer, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 959–974; d) P. Bischof, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1434–1450; e) E. Canadell, J. Igual, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 1331–1338.
- [3] M. W. Wong, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8582–8588.
- [4] Die semiempirischen Berechnungen wurden ausschließlich mit Unrestricted-Hartree-Fock-Wellenfunktionen durchgeführt. Die in dieser Mitteilung ver-