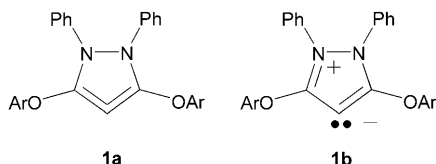


Stabile Fünfring-Allene mit ausschließlich Elementen der 2. Periode: keine Allene, sondern Zwitterionen

Manfred Christl* und Bernd Engels*

Cyclische Allene · Pyrazoliumionen · Zwitterionen

In einer kürzlich erschienenen Zeitschrift versuchen Lavallo, Dyker, Donnadieu und Bertrand^[1] glaubhaft zu machen, dass es isolierbare, von Pyrazol abgeleitete 1,2-Cyclopentadien-Derivate mit Donorsubstituenten in den Positionen 3 und 5 gibt, die die elektronische Struktur von Allenen aufweisen und bei Raumtemperatur haltbar sind, z. B. **1a**.

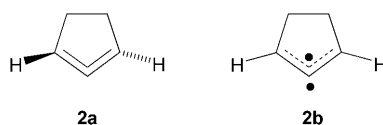


Ar = 2,6-Dimethylphenyl

Wie wir hier darlegen, fehlen der mit der Lewis-Formel **1a** beschriebenen Verbindung die typischen Allen-Eigenschaften. Aufgrund überwältigender Evidenz muss es sich um das Zwitterion **1b** handeln.

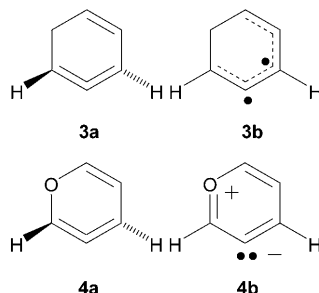
Wegen der Kurzlebigkeit von sechsgliedrigen Cycloallen, die nur aus Elementen der 2. Periode aufgebaut sind,^[2] wäre die Isolierbarkeit eines Allens der Struktur **1a** bei Raumtemperatur höchst überraschend. Zu fünfgliedrigen Cycloallen generell sind experimentelle Befunde recht spärlich.^[2,3] Unsubstituiertes 1,2-Cyclopentadien wurde kürzlich mit quantenchemischen Methoden untersucht.^[4] Dementsprechend kommt dem Grundzustand Allen-Cha-

rakter und somit die Formel **2a** zu, weil die Kohlenstoffatome C1, C2 und C3 mit den Kohlenstoff- und Wasserstoff-



atomen an C1 und C3 nicht in einer Ebene liegen. Allerdings ergab sich die Energie von **2a** nur als geringfügig günstiger ($< 1 \text{ kcal mol}^{-1}$) als die des Diradikals **2b**, dessen fünf Kohlenstoffatome zusammen mit den Wasserstoffatomen an C1 und C3 eine Ebene bilden. Die Spezies **2b** ist der Übergangszustand für die Enantiomerisierung von **2a**.^[4]

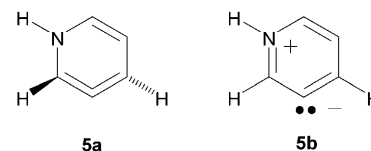
Der Einfluss von π -Donor-Substituenten am Allen-System von **2a** wurde bisher nicht studiert. Jedoch sind quantenchemische Rechnungen derartiger Effekte bei sechsgliedrigen Cycloallen bekannt. Die Enantiomerisierungsbarriere von 1,2,4-Cyclohexatrien (**3a**)



beträgt ca. 10 kcal mol^{-1} .^[5-7] Anders als **3a** ergab sich der Übergangszustand dieses Prozesses, das Diradikal **3b**, als achirale Spezies, deren Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome von C6 in einer Ebene liegen.

Das Sauerstoffatom als π -Donor-Substituent am Allen-System in 1-Oxa-2,3,5-cyclohexatrien (**4a**) hat die strukturelle Konsequenz, dass die Allen-Einheit und ihre Substituenten viel weniger von der coplanaren Anordnung abweichen als in **3a**.^[6,7] Als Grund dafür muss die Struktur des Übergangszustandes der Enantiomerisierung von **4a** gesehen werden, nämlich das vom Pyryliumion abgeleitete Zwitterion **4b**, das völlig eben und nur $1\text{--}3 \text{ kcal mol}^{-1}$ energiereicher ist als **4a**. Der geringe Energieunterschied zu **4b** verleiht also **4a** in erheblichem Ausmaß Eigenschaften von **4b**, nämlich eine an die von **4b** angenäherte Geometrie und einen polaren Charakter.^[6,7]

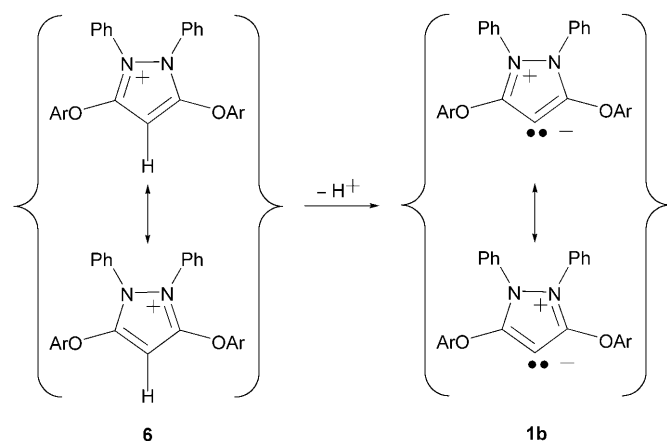
Im Falle des Pyridinderivats **5** ist schon seit 1994 bekannt, dass der Grundzustand das Zwitterion **5b** ist.^[8]



Wie ausführlichere Studien bestätigten, gehört zur Allen-Struktur **5a** kein Energieminimum.^[7,9]

Extrapoliert man nun die Ergebnisse der Rechnungen zu **4** und **5**, so muss man die Anordnung der drei Kohlenstoffatome des angeblichen Allen-Systems im Sinne der Formel **1a** in einer Ebene mit den zwei Stickstoff- und den zwei Sauerstoffatomen erwarten. Genau dies trifft zu, wie die von den Autoren ausgeführte Röntgenstrukturanalyse belegt.^[1] Damit kann aber die Lewis-Formel **1a** nicht korrekt sein, da die für Allene charakteristischen Bindungsverhältnisse nicht möglich sind. Welche

[*] Prof. Dr. M. Christl, Prof. Dr. B. Engels
Institut für Organische Chemie
Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg
(Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4606
E-mail: christl@chemie.uni-wuerzburg.de
bernd@chemie.uni-wuerzburg.de



Lewis-Formel anstelle von **1a** kommt dann dem fraglichen Molekül zu?

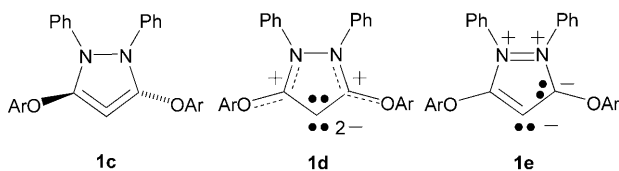
Sowohl die Extrapolation der Bindungsverhältnisse von **4** und **5** als auch die Reaktion zur Herstellung der Substanz, nämlich die Deprotonierung des Pyrazoliumions **6**,^[1] geben die klare Antwort: Es handelt sich um das von Pyrazol abgeleitete Zwitterion **1b**.

Für den Übergang von **1b** in die echte Allen-Struktur **1c** bedarf es nur der Verschiebung des freien Elektronenpaares vom Kohlenstoff- auf ein Stickstoffatom. Wegen der anderen Geometrie ist **1c** aber nicht identisch mit **1a**. Da diese Umordnung der Elektronen mit dem Verlust des aromatischen Charakters von **1b** und dem Aufbau einer gewaltigen Spannungsenergie (ca. 45 kcal mol⁻¹, etwa entsprechend der Differenz der Spannungsenergien von **2a** und **2b**)^[4] einhergeht, besteht ein riesiger Vorzug für die Erhaltung der durch **6** vorgegebenen Geometrie von **1b**.

Die experimentellen Daten für das Deprotonierungsprodukt von **6** sind perfekt mit der Struktur **1b** in Einklang. So entsprechen die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen genau den Erwartungs-

werten. Die Längen der Bindungen C3-C4 und C4-C5 (C1-C2 bzw. C1-C3 in Lit. [1]) sind mit 137.0 bzw. 138.6 pm typisch für Pyrazoliumionen.^[10] Wegen der wechselseitigen sterischen Hinderung der Phenylgruppen nehmen die Stickstoffatome eine leichte Pyramidalisierung in Kauf, was aber den aromatischen Zustand kaum stören dürfte. Als besonders aussagekräftig erweist sich der C-C-C-Winkel im Fünfring, der mit 97.5° deutlich kleiner ausfällt als in Pyrazoliumionen (ca. 105°).^[10] Ursache dieser Verkleinerung ist die starke elektrostatische Abstoßung, die die σ -Bindungselektronenpaare des zentralen Kohlenstoffatoms durch sein freies Elektronenpaar erfahren. Die Berechnung der Strukturen **4b** und **5b** wies durch auffallend kleine Bindungswinkel der carbanionischen Zentren auf genau diesen Effekt.^[6,7,9] Handelte es sich um **1c** statt **1b**, wäre ein deutlich größerer Winkel zu erwarten, ähnlich groß wie der in **2a**, der zu 114° berechnet wurde.^[4]

Der Beitrag der Grenzstruktur **1d** von **1b** zum Grundzustand der Spezies kann nur durch quantenchemische Rechnungen ermittelt werden. Vermutlich ist ihr Gewicht wegen der Gegenwart von zwei negativen Ladungen an C4 kleiner als der der Grenzstrukturen **1b** und **1e**. Trotzdem erscheint die Wirkung



von **1b** als Vier-Elektronen-Donor im Sinne von **1d** möglich, weil eine stark elektrophile Übergangsmetallspezies nach Koordinierung an das carbanionische Zentrum von **1b** ein zweites Elektronenpaar entsprechend einem elektrophilen Angriff auf C4 des nun vorliegenden, in den Positionen 3 und 5 Donor-substituierten Pyrazoliumions beanspruchen könnte.

Eingegangen am 17. Juli 2008

Online veröffentlicht am January 29, 2009

- [1] V. Lavallo, C. A. Dyker, B. Donnadiu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5491–5494; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5411–5414.
- [2] M. Christl in *Modern Allene Chemistry* (Hrsg.: N. Krause, A. S. K. Hashmi), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 243–357.
- [3] Ein kürzlich beschriebenes isolierbares 4-Hafna-1,2-cyclopentadien-Derivat verfügt nicht über ein ungestörtes Allen-System, weil über C3 hinaus auch C1 und C2 an das Hafniumatom koordiniert sind: J. Ugolotti, G. Dierker, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2662–2665; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2622–2625.
- [4] K. J. Daoust, S. M. Hernandez, K. M. Konrad, I. D. Mackie, J. Winstanley, Jr., R. P. Johnson, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5708–5714.
- [5] M. Prall, A. Krüger, P. R. Schreiner, H. Hopf, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4386–4394.
- [6] B. Engels, J. C. Schöneboom, A. F. Münster, S. Groetsch, M. Christl, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 287–297.
- [7] P. W. Musch, D. Scheidel, B. Engels, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11223–11230.
- [8] a) C. J. Emanuel, P. B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5991–5992; b) W. Pan, P. B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5091–5094.
- [9] J. C. Schöneboom, S. Groetsch, M. Christl, B. Engels, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4641–4649.
- [10] a) C. Foces-Foces, F. H. Cano, P. Cabildo, R. M. Claramunt, J. Elguero, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 2583–2585; b) P. Cabildo, D. Sanz, R. M. Claramunt, S. A. Bourne, I. Alkorta, J. Elguero, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 2327–2340; c) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. Li, A. V. Protchenko, *Chem. Commun.* **2007**, 846–848.