

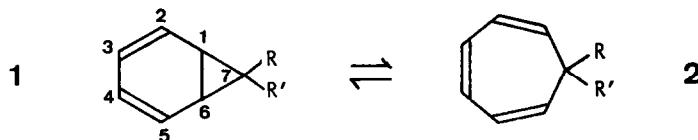
ZUR WECHSELWIRKUNG DES CYCLOPROPANRINGS MIT BENACHBARTEN π -ZENTREN

Harald Günther

Institut für Organische Chemie der Universität Köln
5 Köln, Zülpicher Straße 47

(Received in Germany 17 November 1970; received in UK for publication 23 November 1970)

In einer Arbeit¹ über die Kinetik des von Benson et al.² entdeckten Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewichtes $1 \rightleftharpoons 2$ (mit $R = R' = COOCH_3$) hatten wir auf die Möglichkeit hingewiesen, daß neben anderen Effekten die Stabilisierung der Norcaradienform 1 durch Substituenten an C(7) einer elektronischen Wechselwirkung zwischen der Gruppe R und dem Dreiring zu verdanken ist. Es wurde anhand experimenteller Daten



festgestellt, daß alle bislang bekannten Gruppen R, die das Gleichgewicht $1 \rightleftharpoons 2$ zugunsten von 1 verlagern, ein p-Orbital am α -C-Atom tragen, daß andererseits jedoch die p-Orbitale am Sauerstoff im Tropon-dimethyl-ketal³ für eine Stabilisierung von 1 nicht geeignet sind.

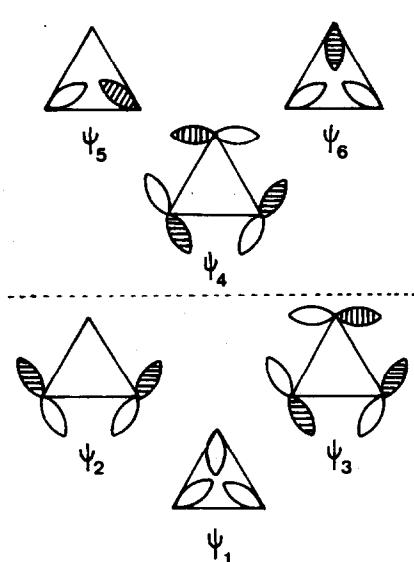
Kürzlich ist von Hoffmann⁴ der Substituenten-Einfluß auf das Gleichgewicht $1 \rightleftharpoons 2$ mit Hilfe des Walsh-Modells für den Cyclopropanring⁵ (Figur 1) rationalisiert worden. Danach können, in knapper Form, folgende Aussagen getroffen werden:

Besitzt die Gruppe R ein Atom- oder Molekülorbital geeigneter Symmetrie mit Akzeptoreigenschaft, so kommt es zu einer Wechselwirkung mit dem besetzten Dreiringorbital ψ_3 . Durch Elektronentransfer vermindert sich der antibindende Beitrag dieses Orbitals zur C(1) - C(6) - Bindung (Figur 2a). Das führt zu einer Stabilisierung von 1.

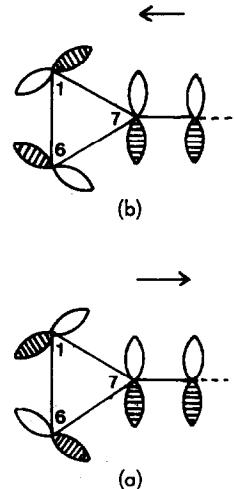
Besitzt die Gruppe R ein Atom- oder Molekülorbital geeigneter Symmetrie mit Donatoreigenchaft, so kommt es zu einer Wechselwirkung mit dem unbesetzten Dreiringorbital ψ_4 . Durch Elek-

tronentransfer tritt dann ein zusätzlicher antibindender Beitrag zur C(1) - C(6) - Bindung auf (Figure 2b). Dadurch wird 1 destabilisiert.

Da die Bindungen C(1) - C(7) und C(6) - C(7) in beiden Fällen geschwächt werden - nämlich einmal durch Vermindeung der bindenden, das andere Mal durch Verstärkung der antibindenden Wechselwirkungen - gibt die unterschiedliche Beeinflussung der C(1) - C(6) - Bindung für die Richtung des Substituenten-Effektes den Ausschlag.



Figur 1: Qualitatives Walsh-Modell für den Dreiring



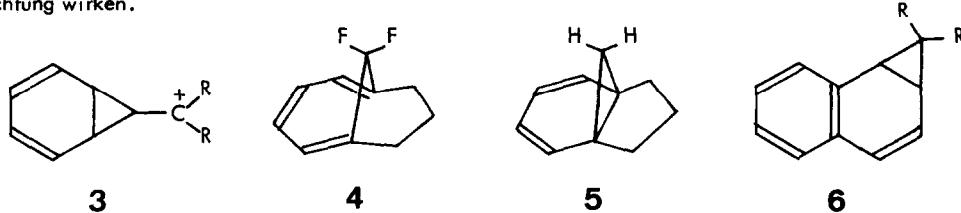
Figur 2: Akzeptor-Donator-Wechselwirkung im substituierten Norcaradien

Zweck dieser Mitteilung ist es, auf die Möglichkeiten, die dieses qualitative MO-Modell zum Verständnis anderer experimenteller Befunde bietet, hinzuweisen.

1) Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewicht: Die wesentlichen Gesichtspunkte bezüglich Norcaradien-stabilisierender Substituenten sind bereits von Hoffmann⁴ erwähnt worden. Hinzuzufügen wäre, daß ein Carbo-niumion als Substituent R ebenfalls wirksam sein sollte (3), allerdings könnte sich das System 3 auch unter Eliminierung von CR_2 als Tropylium-Kation stabilisieren.

Die Norcaradien-destabilisierende Wirkung besetzter Atomorbitale ist mit unserem Befund am Tropon-dimethylketal¹ in Einklang. Neben der -OR-Gruppe sollte hier auch das Fluor einzuordnen sein. Tatsächlich liegt die Verbindung 4 im Gegensatz zum Kohlenwasserstoff 5 ganz oder überwiegend als Trien vor.⁶ Dieser Effekt läßt auch eine verminderte Bildungstendenz für entsprechend substituierte 2,3-Benzo-norcaradiene (6) vorher-

sehen, da hier ein Ausweichen in die Trienform durch den Benzolkern verhindert wird. Neben dem elektronischen Effekt wird man allerdings bei elektronegativen Substituenten auch Änderungen in der Hybridisierung an C(7) in Rechnung stellen müssen, die durch Erhöhung des p-Charakters in den exocyclischen Hybridorbitalen in der gleichen Richtung wirken.



2) Hetero-norcaradiene: Beim Benzoloxid-Oxepin-Gleichgewicht⁷ läßt sich die Stabilisierung des bicyclischen Isomeren ($\Delta H^\circ = 1.7 \text{ kcal/Mol}$)⁸ verstehen, wenn man berücksichtigt, daß der elektronegative Sauerstoff für das Dreiringorbital ψ_3 eine Ladungsverschiebung derart bewirkt, daß die antibindende Wechselwirkung zwischen den Zentren C(1) und C(6) herabgesetzt wird. Da die bindende Wellenfunktion ψ_2 am Sauerstoff einen Knoten besitzt, resultiert insgesamt eine Stabilisierung. Die im Vergleich zum Cyclopropan kürzere C-C-Bindung des Äthylenoxids (1.472⁹ gegenüber 1.510¹⁰ Å) unterstützt diese Deutung.

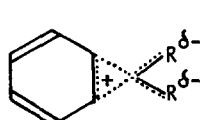
Im Äthylenimin ist der beschriebene Effekt wegen der geringeren Elektronegativität des Stickstoffs offenbar weniger ausgeprägt: Bicyclische Isomere konnten bei den Azepinen noch nicht direkt nachgewiesen werden.¹¹ Auch eine -COOR-Gruppe am Stickstoff ändert daran nichts, denn im hypothetischen N-Carbethoxy-benzolimin konkurriert das freie Elektronenpaar am Stickstoff mit dem Dreiring als Donator für das Akzeptororbital der Carbonylgruppe. Dreiring- und π^* -Orbital sind dann orthogonal.

3) Substituierte Cyclopropane: Der bekannte Carboniumionen-stabilisierende Effekt¹² von Cyclopropylgruppen auf der einen Seite und die Labilität von Cyclopropylcarbinyl-Grignard-Verbindungen¹³ auf der anderen Seite sind weitere Befunde, die sich mit dem oben beschriebenen Akzeptor-Donator-Modell erklären lassen. Für stabile Norcaradiene ist in diesem Zusammenhang die Formulierung¹⁴ vorgeschlagen worden. Ein Ladungstransfer vom Dreiring zum Fünfring wurde kürzlich aufgrund von NMR-Messungen auch für das Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (8) postuliert.¹⁵

ESR-Messungen¹⁶ ergaben, daß die Bevorzugung der bisektischen Konformation¹⁷ (9) des Cyclopropanringes in Bezug auf benachbarte π -Systeme mit zunehmender negativer Ladung im π' -System geringer wird. In Parallelie

⁺) Dies wirft die Frage auf, ob 1 homoaromatisch zu formulieren ist; vergl. dazu H. Günther und T. Keller, Chem. Ber. 103, 3231 (1970).

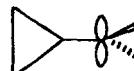
dazu steht, daß beim Vinylcyclopropan (10) für die innere Rotation der Vinylgruppe ein dreizähliges Potential gefunden wurde,¹⁸ während beim Cyclopropyl-carboxaldehyd (11) für die innere Rotation ein zweizähliges Po-



7



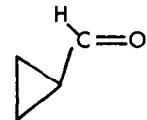
8



9



10



11

tential existiert.¹⁹ Hier ist also neben der s-trans- auch die s-cis-Form stabil. Eine ähnliche Bevorzugung der bisektischen Konformation wurde auch in Cyclopropyl-acrylestern festgestellt²⁰ und mit der Anwesenheit partieller positiver Ladung am α -C-Atom zum Dreiring erklärt.

L I T E R A T U R

- 1) M. Görilitz und H. Günther, *Tetrahedron* 25, 4467 (1969).
- 2) J. A. Berson, D. R. Hartter, H. Klinger und P. W. Grubb, *J. Org. Chem.* 33, 1669 (1968).
- 3) W. R. Hoffmann und J. Schneider, *Tetrahedron Letters*, 4347 (1967).
- 4) R. Hoffmann, *Tetrahedron Letters*, 2907 (1970).
- 5) A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* 45, 179 (1949).
- 6) E. Vogel und H.-J. Scholl, *Privatmitteilung*; H.-J. Scholl, *Dissertation*, Köln 1969.
- 7) E. Vogel und H. Günther, *Angew. Chem.* 79, 429 (1967).
- 8) H. Günther, *Tetrahedron Letters*, 4085 (1965).
- 9) G. L. Cunningham, Jr., A. W. Boyd, R. J. Myers, W. D. Gwinn und W. I. LeVan, *J. Chem. Phys.* 19, 676 (1951).
- 10) O. Bastiansen, F. N. Fritsch und K. Hedberg, *Acta Cryst.* 17, 538 (1964).
- 11) Siehe dazu: H. Prinzbach, D. Stusche und R. Kitzing, *Angew. Chem.* 82, 393 (1970).
- 12) H. Hart und P. A. Law, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 1957 (1964); Übersicht: M. Hanack und H.-J. Schneider, *Angew. Chem.* 79, 709 (1967).
- 13) A. Maercker und J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 1742 (1966).
- 14) M. Görilitz, *Dissertation*, Köln 1969.
- 15) R. A. Clark und R. A. Fazio, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 4736 (1970).
- 16) N. L. Bauld, J. D. McDermed, C. E. Hudson, Y. S. Rim, J. Zoeller, R. D. Gordon und J. S. Hyde, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 6666 (1969).
- 17) C. U. Pittman und G. A. Olah, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 2998 (1965).
- 18) H. Günther, H. Klose und D. Wendisch, *Tetrahedron* 25, 1531 (1969); A. de Meijere und W. Lüttke, *ebenda* 25, 2047 (1969).
- 19) L. S. Bartell und J. P. Guillory, *J. Chem. Phys.* 43, 647 (1965).
- 20) M. J. Jorgenson und T. Leung, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 3769 (1968).