

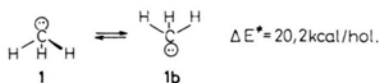
Zur Struktur von α -ungesättigten Carbanionen

MUTHANA SHANSHAL

Institut für theoretische physikalische Chemie,
Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 25 b, 1065 [1970]; eingegangen am 13. Juli 1970)

Die Inversions-Barriere des freien Methylcarbanions (1) beträgt nach der MINDO/1-SCF-MO-Berechnung 20,2 kcal/Mol¹.



Eine Doppelbindung in der α -Stellung zum Carbanion sollte diesen Wert herabsetzen bzw. die planare Struktur begünstigen. Auf Grund der Resonanztheorie wird die Planarität eines Anions vom Allyltyp, oder isokonjugiert dazu, vorausgesagt². Die Kopplung des Carbanions (1) an einem äthylenischen System stellt eine Störung zweiter Ordnung bezüglich der π -Molekülorbitale des Olefins dar³. Dabei wird nach der PMO-Methode⁴ die Veränderung der gesamten π -Elektronenenergie ($\delta E^0 \pi$), bei der Kopplung eines planaren Methylcarbanions (1b) die folgende Größe besitzen:

$$\delta E^0 \pi = 2 \sum_{\mu} \frac{a_{\mu r}^2 \beta^2}{\alpha - E} \quad (1)$$

β = Hückels C-C-Resonanzintegral, α = Hückels C-Coulombintegral, $a_{\mu r}$ = MO-Koeffizienten der unbesetzten Orbitale μ am Atom r.

In Äthylen ist $E = \alpha - \beta$ und $a_{\mu r} = \pm 1/\sqrt{2}$, damit wird

$$\delta E^0 \pi_{\text{Äthylen}} = 2 \cdot \frac{1/2 \beta^2}{\beta} = \beta. \quad (2)$$

Koppelt man dagegen ein pyramidales Methylcarbanion, so wird die Veränderung der gesamten π -Elektronenenergie (δE_{π}), ähnlich den Verhältnissen beim Stickstoff³, gleich $0,66 \delta E_{\pi}^0$.

Die zusätzlich gewonnene Stabilität der planaren Form des Carbanions durch die Kopplung wird dann $1/3 \delta E_{\pi}^0$ und die neue Inversionsbarriere ΔE^{\ddagger} ,

$$\Delta E_{\text{Allyl}}^{\ddagger} \approx \Delta E_{\text{CH}_3}^{\ddagger} - 1/3 \delta E_{\pi}^0, \approx 20,2 - 1/3 \delta E_{\pi}^0. \quad (3)$$

Setzt man für β einen Mittelwert von 18 kcal/Mol⁵ ein, so wird

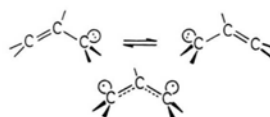
$$\Delta E_{\text{Allyl}}^{\ddagger} \approx 20,2 - 6 = 14,2 \text{ kcal/Mol.}$$

Die berechneten Werte für die Inversionsbarriere von Allyl- und Acetonyl-Anion nach der MINDO/1-SCF-MO-Methode liegen in der Größenordnung des nach der PMO-Methode berechneten Wertes. Tab. 1 gibt die Inversionsbarriere beider Anionen sowie des Methylamidins und Acetamids.

Allylanion (2)	17,38
Acetonylanion (3)	17,36
Acetamidin (4)	4,34
Acetamid (5)	1,5

Tab. 1. Inversionsbarriere von Carbanionen und deren isokonjugierten Stickstoff-Verbindungen nach der MINDO/1-Methode, in kcal/Mol.

Aus der Tab. 1 geht hervor, daß asymmetrisch substituierte α -Carbonyl-Carbanionen bei Zimmer- oder höherer Temperatur racemisieren sollen, in Übereinstimmung mit den chemischen Befunden⁷. Die Symmetrie-Überlegung läßt erwarten, daß das Allylanion eine der beiden folgenden Strukturen besitzt,



Die MINDO/1-Berechnung zeigt, daß die letzte Form um 23 kcal/Mol weniger stabil als die erste, unsymmetrische, ist.

Die niedrigen Werte bei Amidin und Acetamid sind auf den kleineren Wert der Inversionsbarriere von Ammoniak ($\Delta E_{\text{exp.}}^{\ddagger} = 5,6 \text{ kcal/Mol}$)⁸ zurückzuführen.

¹ M. J. S. DEWAR and M. SHANSHAL, J. Amer. chem. Soc. **91**, 3654 [1969].

² a) E. S. GOULD, Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1962. b) M. S. NEWMAN, Steric Effects in Organic Chemistry, John Wiley and Sons, Inc., New York 1956. c) E. L. ELIEL, Stereochemistry of Carbon Compounds, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1962. d) J. MARCH, Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanism and Structure, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1968. e) J. HINE, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1956.

³ M. J. S. DEWAR, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1969.

⁴ Perturbation-Molecular-Orbital-Method, s. Ref. 3.

⁵ A. STREITWIESER, JR., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley and Sons, Inc., New York 1961.

⁶ M. J. S. DEWAR and M. SHANSHAL, eingereicht bei der J. chem. Soc. [London].

⁷ D. J. CRAM, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Academic Press, New York and London 1965⁹.

⁸ R. E. WESTON, JR., J. Amer. chem. Soc. **76**, 2645 [1954].

⁹ Die Racemisierung dieser Carbanionen kann wohl auf Solvationseffekte zurückgeführt werden. Aus dieser Arbeit geht hervor, daß diese Racemisierung auch ohne Solvation stattfinden sollte.