

## 86. Die Valenzisomerisierung des *trans*-15,16-Dimethyl-dihydropyrens - Ein Beitrag zur Frage nach der Aktivierungsenergie Symmetrie-verbotener Prozesse

Vorläufige Mitteilung<sup>1)</sup>

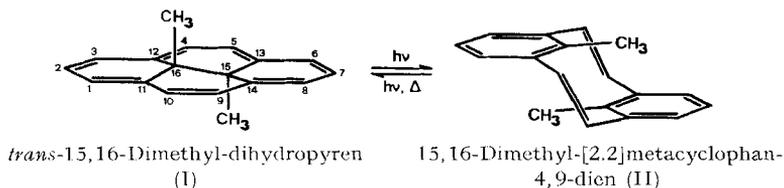
von **W. Schmidt**

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel

(18. II. 71)

*Summary.* Concerted electrocyclic processes which are forbidden according to the symmetry conservation rules of *Woodward & Hoffmann*, may nevertheless take place at low activation energies. The necessary conditions are exemplified by the unique case of the *trans*-15,16-dimethyl-dihydropyrene  $\rightleftharpoons$  15,16-dimethyl-[2.2]metacyclophane-4,9-diene system.

*trans*-15,16-Dimethyl-dihydropyren (I) [1] lagert sich beim Belichten mit sichtbarem Licht ( $\lambda \geq 365$  nm) in 15,16-Dimethyl-[2.2]metacyclophan-4,9-dien (II) um [2]<sup>2)</sup>. Durch Einstrahlen von Licht der Wellenlänge 313 nm wird das thermodynamisch stabilere Ausgangsprodukt vollständig zurückgebildet.



Diese reversible Photoisomerisierung  $I \xrightleftharpoons[\phi_2]{\phi_1} II$ , die wir bisher an 29 Derivaten von I beobachteten [5] [6], kann aus räumlichen Gründen nur konrotatorisch, d.h. unter Erhaltung der zweizähligen Drehachse verlaufen. Nach den *Woodward-Hoffmann*-Regeln [7] ist dieser Prozess – man vergleiche die analoge Reaktion Cyclohexadien  $\rightleftharpoons$  Hexatrien – im elektronisch angeregten Zustand Symmetrie-erlaubt. Die teilweise recht hohen und wellenlängen-unabhängigen Quantenausbeuten stehen hiermit im Einklang:  $\phi_1$  beträgt bei 22° 0,020 und erhöht sich bei Einführung einer Nitrogruppe in Stellung 2 auf 0,37;  $\phi_2$  beträgt 1,0 und wird durch Substitution nicht beeinflusst.

Überraschenderweise lässt sich die Isomerisierung  $II \rightarrow I$  auch thermisch herbeiführen; sie führt zum gleichen Produkt wie die photochemische Reaktion. Die erstaunlich niedrige Aktivierungsenergie [5] ( $\Delta H^\ddagger = 22,4$  kcal/Mol,  $\Delta G^\ddagger = 24,4$  kcal/Mol) gibt zu der Frage Anlass, ob es sich hierbei um eine Synchronreaktion handelt oder ob

<sup>1)</sup> Ein ausführlicher Bericht soll in dieser Zeitschrift veröffentlicht werden.

<sup>2)</sup> *Anmerkung der Redaktion:* Auf Wunsch des Verfassers wurde die in früheren Arbeiten [3] über Verbindungen I und II verwendete Numerierung beibehalten, obgleich sie den I.U.P.A.C.-Regeln nicht entspricht. Die korrekte Numerierung des Pyrenderivates I ist in der Arbeit von *Burri & Jenny* ([4], Verbindung III) wiedergegeben.

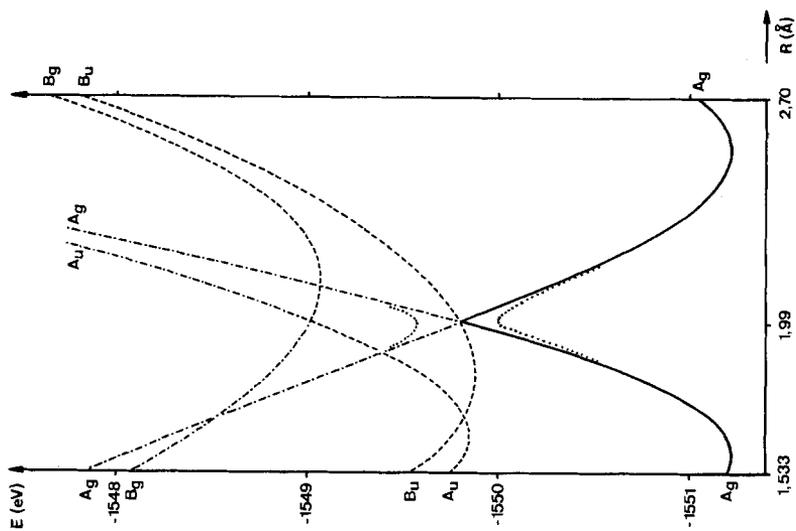


Fig. 2. Konfigurations-Korrelationsdiagramm des Systems  $I \rightleftharpoons II$  für die Grundkonfiguration (—) sowie die beiden untersten einfach (---) und doppelt (-.-.-) angeregten Singulettkonfigurationen

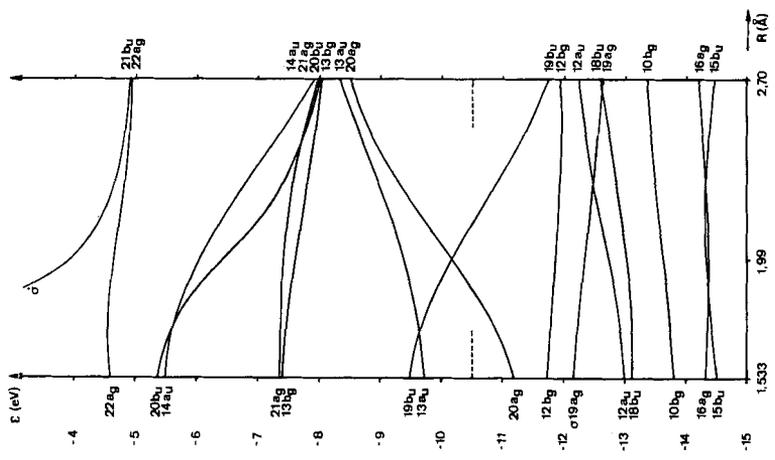


Fig. 1. Orbital-Korrelationsdiagramm für die konrotatorische Isomerisierung  $I \rightleftharpoons II$ . Klassifikation der Molekularorbitale bezüglich der Gruppe  $C_{2h}$

eine definierte diradikalische Zwischenstufe durchlaufen wird. Im ersteren Falle würde eine Symmetrie-verbotene Reaktion vorliegen.

Für einen synchronen Verlauf spricht, dass die Geschwindigkeitskonstanten und Quantenausbeuten weder durch Wechsel des Lösungsmittels noch durch Zusatz von Jod, Quecksilber oder Schwermetallsalzen beeinflusst werden.

Um nähere Kenntnis über das Schicksal der Orbitale im Verlauf der thermischen Isomerisierung zu erhalten, haben wir die Energiefläche des Systems nach dem erweiterten *Hückel*-Verfahren [8] näher untersucht. Obwohl nur zwei Freiheitsgrade in Betracht gezogen wurden, liess sich zweifelsfrei zeigen, dass die Molekel entlang des ganzen Reaktionswegs  $C_{2h}$ -Symmetrie beibehält. Die thermische Isomerisierung ist somit vom «least-motion»-Typ und stellt *per definitionem* eine Symmetrie-verbotene Reaktion dar.

Von welchen physikalischen Faktoren die Aktivierungsenergie eines Symmetrie-verbotenen Prozesses vom Typ  $I \rightleftharpoons II$  abhängt, soll im Folgenden diskutiert werden.

Figur 1 zeigt einen Ausschnitt aus dem Orbital-Korrelationsdiagramm des obigen Systems für den durch  $C_{2h}$ -Symmetrie gekennzeichneten Reaktionsweg. Reaktionskoordinate ist der Abstand der C-Atome 15 und 16. Von den 106 Molekelorbitalen (Basis für H: 1s; für C: 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>) wurden nur die  $\pi$ -Orbitale wiedergegeben sowie dasjenige  $\sigma$ -Orbital von I, welches die Bindung C(15)–C(16) repräsentiert; bei der Öffnung der Bindung geht es in ein  $\pi$ -Orbital von II über. Die Besetzungsgrenze wird durch die gestrichelten Linien markiert.

Das oberste besetzte Orbital von II gehört zur irreduziblen Darstellung  $b_u$  und ist folglich antisymmetrisch bezüglich der zweizähligen Drehachse. Da es an den Zentren 15 und 16 hohe Koeffizienten aufweist<sup>3)</sup>, muss seine Energie zunehmen, wenn sich diese beiden Zentren einander nähern, und abnehmen, wenn sie sich voneinander entfernen. Hinsichtlich des untersten unbesetzten  $\pi$ -Orbitals von II, welches unter dem Einfluss der  $C_2$ -Operation in sich selbst übergeht, gilt das umgekehrte. Nach der Rechnung kreuzen sich beide Orbitale bei  $R = 1,99 \text{ \AA}$ .

Das der Figur 1 entsprechende Konfigurations-Korrelationsdiagramm (Fig. 2) zeigt eindrücklich, dass es eben diese Orbitalkreuzung ist, welcher die beiden Valenzisomeren ihre Existenz und Beobachtbarkeit verdanken. Eine Spannungsanalyse nach dem *Westheimer*-Verfahren [9] ergab, dass der Isomerisierung keine sterischen Komplikationen im Wege stehen: Sowohl die Teilspannungen wie die Gesamtspannung sind praktisch lineare Funktionen der Koordinate  $R$ .

I wird um 3,45 kcal/Mol stabiler<sup>4)</sup> vorausgesagt als II. Die experimentellen [5] Werte sind:  $\Delta G_{298}^{\circ} = 2,5 \text{ kcal/Mol}$ ,  $\Delta H_{298}^{\circ} = 5,6 \text{ kcal/Mol}$ .

Die Unstetigkeit im Verlauf der Gesamtenergie der Grundkonfiguration ist dadurch bedingt, dass sich bei  $R = 1,99 \text{ \AA}$  Konfigurationen der gleichen totalen Symmetrie kreuzen, deren Wechselwirkung (*CI*) im Rahmen der erweiterten *Hückel*-Methode unberücksichtigt bleibt. Eine unvoreingenommene Schätzung [10] für das *CI*-Matrixelement, welches diese Wechselwirkung beschreibt, ergibt im vorliegenden Fall einen Wert von 5 kcal/Mol. Um eben diesen Betrag wird somit die Energie des

<sup>3)</sup> Das Orbital  $19b_u$  ist die bezüglich der zweizähligen Achse antisymmetrische Linearkombination zweier  $E_{1g}$ -Benzol- $\pi$ -Orbitale und zweier Äthylen- $\pi$ -Orbitale.

<sup>4)</sup> Die kleinen Minima im Verlauf der Potentialkurve des Grundzustands bei  $R = 1,59$  und  $2,55 \text{ \AA}$  sind ein wohlbekanntes Artefakt der erweiterten *Hückel*-Methode.

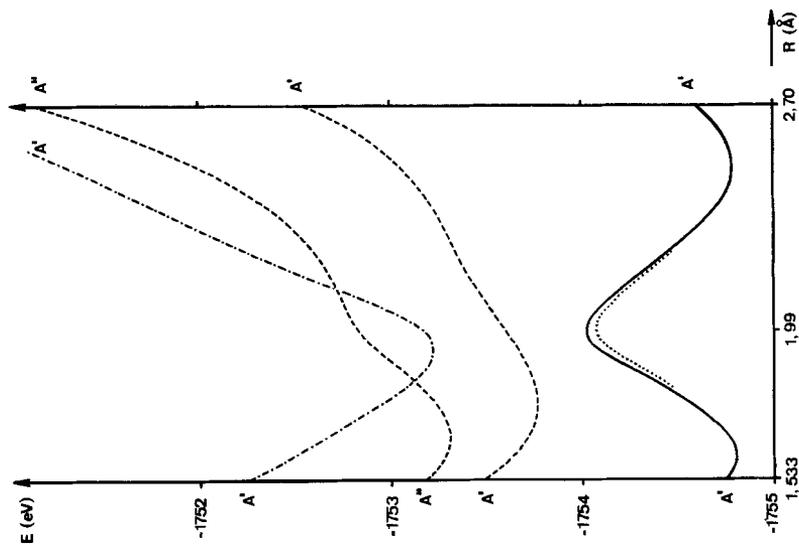


Fig. 4. Configurations-Korrelationsdiagramm des Systems 2-Formyl-2-Formyl-I  $I \rightleftharpoons 2$ -Formyl-II

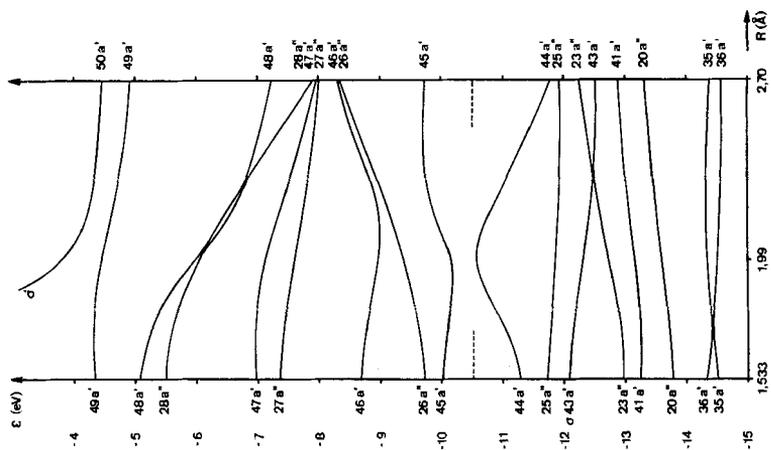


Fig. 3. Orbital-Korrelationsdiagramm für die konrotatorische Isomerisierung 2-Formyl-I  $\rightleftharpoons$  2-Formyl-II. Klassifikation der Orbitale bezüglich der genäherten Symmetrie  $C_s$

Übergangszustands erniedrigt (Konfigurationswechselwirkung 1. Ordnung). Die berechnete Aktivierungsenergie der thermischen Reaktion  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  reduziert sich damit von 28,8 auf ca. 24 kcal/Mol; sie stimmt mit den experimentellen Grössen [5] bestens überein. Der mutmassliche Verlauf der Gesamtenergie in der Region des Übergangszustands wird in Figur 2 durch die punktierte Linie angedeutet.

Nach Figur 2 geht die Grundkonfiguration von II bei adiabatischer Reaktionsführung – d.h. bei Vermeidung elektronischer Relaxation – in eine doppelt angeregte Singulettkonfiguration von I über, und *vice versa*. Diese doppelt angeregten Konfigurationen liegen in erster Näherung um den doppelten Betrag der jeweiligen  $20 a_g/19 b_u$ -Orbitalenergiedifferenz über der betreffenden Grundkonfiguration. Je kleiner diese Energiedifferenzen im Edukt und Produkt sind, d.h. je längerwellig die Lichtabsorption, desto niedriger muss die Aktivierungsenergie der Symmetrie-verbotenen Isomerisierung sein. Im Lichte dieser Überlegungen liegt die physikalische Ursache für die *schnelle* Valenzisomerisierung  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  somit in der ungewöhnlich tiefen Lage der  ${}^1\text{S}_1$ -Bande von II (0-0-Übergang [11] bei 641 nm  $\cong$  1,93 eV).

Die Beeinflussung der Aktivierungsenergie durch Substituenten folgt einem charakteristischen Muster, das sich mit Hilfe von Symmetrie- und Störungsbetrachtungen mühelos entschlüsseln liess [12]. Zwei Beispiele mögen dies verdeutlichen:

Einführung einer Formylgruppe in Stellung 2 hat eine Abnahme von  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta G^\ddagger$  um 2,5 kcal/Mol zur Folge, entsprechend einer Erniedrigung der Halbwertszeit  $t_{1/2}$  ( $30^\circ$ ) von 693 auf 13,3 min. Die Orbital- und Konfigurations-Korrelationsdiagramme des 2-formyl-substituierten Systems  $\text{III} \rightleftharpoons \text{IV}$  (Figuren 3 und 4) unterscheiden sich deutlich von denen unseres Referenzsystems. Verantwortlich hierfür ist das tiefliegende unbesetzte Carbonyl- $\pi^*$ -Orbital, das sich infolge seines hohen Koeffizienten am Carbonylkohlenstoff stark mit den untersten unbesetzten  $a_g$ - und  $b_u$ -Orbitalen von I und II mischt. In der Nähe von  $R = 1,533$  und  $2,70 \text{ \AA}$  werden diese Orbitale infolge einer Störung 1. Ordnung sehr stark stabilisiert, bei  $R = 1,99 \text{ \AA}$  entsprechend schwächer (Störung 2. Ordnung). Die obersten besetzten  $a_g$ - und  $b_u$ -Orbitale werden nur geringfügig abgesenkt, da das besetzte Carbonyl- $\pi$ -Orbital den Einfluss seines unbesetzten Partners weitgehend kompensiert. Die verringerte  $20 a_g/19 b_u$ -Energiedifferenz äussert sich in einer kleineren Aktivierungsbarriere, die durch Konfigurationswechselwirkung noch zusätzlich – jedoch in geringerem Masse als im Referenzsystem – erniedrigt wird. In gleichem Sinne wirkt sich die Aufhebung der zweizähligen Achse aus; die obersten besetzten und untersten unbesetzten Orbitale von Edukt und Produkt gehören nun zur gleichen irreduziblen Darstellung (Pseudosymmetrie  $C_s: a'$ ) und stossen sich folglich im Übergangszustand *ab*.

Wenn diese Überlegungen richtig sind, so muss  $\Delta H^\ddagger$  um so kleiner sein, je tiefer das unbesetzte  $\pi^*$ -Orbital des Substituenten liegt. Eine maximale Beschleunigung der thermischen Reaktion ist dann zu erwarten, wenn sich dieses Orbital auf gleicher Höhe befindet wie der Kreuzungspunkt der ungestörten  $20 a_g$ - und  $19 b_u$ -Orbitale (ca.  $-10,2 \text{ eV}$ , vgl. Fig. 1). Einige orientierende Rechnungen an verschiedenen Substituenten führten zu dem Schluss, dass die protonierte Formylgruppe der ideale Kandidat ist. (Die mit der Protonierung verknüpfte Aufweitung des C–O-Abstands um ca.  $0,15 \text{ \AA}$  hat eine Absenkung des Carbonyl- $\pi^*$ -Orbitals um  $0,86 \text{ eV}$  zu Folge.)

Wir haben das durch diese Rechnungen angeregte Experiment kürzlich ausgeführt: 2-Formyl-I, durch Belichten bei 546 nm in sein Valenzisomeres übergeführt,

reagiert bei Zugabe von verd. Schwefelsäure unmessbar schnell in das Edukt zurück. Die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  ( $20^\circ$ ) für die protonierte Spezies dürfte im Millisekundenbereich liegen. Eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten und des  $pK$ -Werts mit Hilfe der Blitzlicht-Spektroskopie ist im Gange.

Das Konfigurations-Korrelationsdiagramm des protonierten Systems zeigt, dass die Aktivierungsenergie auf wenige kcal/Mol gesunken ist. Hingegen bleibt die Energiedifferenz zwischen Edukt und Produkt unverändert. Die Orbitale mit lokaler  $a_g$ - bzw.  $b_u$ -Symmetrie<sup>5)</sup> stossen sich bereits im Frühstadium der Isomerisierung ab.

Über *schnelle* thermische Valenzisomerisierungen, die formal dem Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie zuwiderlaufen, wurde in der Literatur mehrfach berichtet. Nachstehend einige Beispiele für Prozesse, deren Stereochemie bekannt ist und die sehr wahrscheinlich synchron verlaufen: Hexamethylprisman  $\rightarrow$  Hexamethylbenzol [13]; *cis*-Bicyclo[2.2.0]hexadien  $\rightarrow$  Benzol [13]; Dibenzol  $\rightarrow$  Benzol [14]; 4,5,15,16-Tetrahydropyren  $\rightarrow$  [2.2]Metacyclophan-1-en [15]; 4a,4b-Dihydrophenanthren  $\rightarrow$  *cis*-Stilben [16]. In den beiden zuletzt genannten Fällen gelangten wir unter Verwendung der Topographieparameter des Systems I  $\rightleftharpoons$  II zu Ergebnissen, die mit den experimentellen Befunden in erstaunlicher Übereinstimmung stehen [17].

Die Bedingungen, unter denen mit Symmetrie-verbotenen thermischen Reaktionen zu rechnen ist, lassen sich nun wie folgt spezifizieren:

1. Die Energiedifferenz zwischen den Orbitalen, die sich entlang der Reaktionskoordinate kreuzen, muss im Edukt und Produkt möglichst klein sein.
2. Der Grundzustand des Edukts soll energetisch möglichst hoch über demjenigen des Produkts liegen. Diese Forderung folgt aus Figur 2.
3. Die sterischen Verhältnisse müssen so beschaffen sein, dass andere Symmetrieerlaubte Prozesse verunmöglicht werden.

Die Bedingungen 1 und 2 müssen nicht gleichzeitig erfüllt sein; Bedingung 3 ist hingegen obligatorisch. Molekeln mit gespannten Ringen (die sich im Verlauf der Isomerisierung unter Energiegewinn öffnen) oder ausgedehnten  $\pi$ -Systemen (d.h. tiefliegenden angeregten Singulettzuständen) wären somit geeignete Objekte, an denen sich Symmetrie-verbotene Umlagerungen beobachten lassen. Die Synthese von Molekeln, die den obengenannten Bedingungen noch besser genügen, könnte lohnend sein.

Die vorliegende Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds* unterstützt (Projekt SR.2.120.69). Den Herren Prof. Dr. E. Heilbronner, Prof. Dr. V. Boekelheide (University of Oregon, Eugene, USA) und Dr. H.-R. Blattmann (CIBA-GEIGY AG) sei für anregende Diskussionen herzlich gedankt.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] V. Boekelheide & J. B. Phillips, J. Amer. chem. Soc. 85, 1545 (1963).
- [2] H.-R. Blattmann, D. Meuche, E. Heilbronner, R. J. Molyneux & V. Boekelheide, J. Amer. chem. Soc. 87, 130 (1965).
- [3] F. Gerson, E. Heilbronner & V. Boekelheide, Helv. 47, 1123 (1964); H.-R. Blattmann, V. Boekelheide, E. Heilbronner & J.-P. Weber, Helv. 50, 68 (1967).
- [4] K. Burri & W. Jenny, Helv. 50, 1978 (1967).
- [5] H.-R. Blattmann, Dissertation Nr. 4036, ETH Zürich 1967.

<sup>5)</sup> Die Bezeichnung «lokal» beziehe sich auf die Dihydronaphthalin-Einheit im Innern des 15,16-Dimethyl-dihydropyren-Grundgerüsts.

- [6] *W. Schmidt*, Dissertation Nr. 4605, ETH Zürich 1970; *H.-R. Blattmann & W. Schmidt*, *Tetrahedron* **26**, 5885 (1970).
- [7] *R. B. Woodward & R. Hoffmann*, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969) und *ibid.*, *Int. Ed.* **8**, 781 (1969).
- [8] *R. Hoffmann*, *J. chem. Physics* **39**, 1397 (1963).
- [9] *J. B. Hendrickson*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4854 (1964).
- [10] *M. J. S. Dewar*, private Mitteilung.
- [11] *H.-R. Blattmann, V. Boekelheide, E. Heilbronner & J.-P. Weber*, *Helv.* **50**, 68 (1967).
- [12] *W. Schmidt*, wird veröffentlicht.
- [13] *J. F. M. Oth*, *Angew. Chem.* **80**, 633 (1968) und *ibid.*, *Int. Ed.* **7**, 646 (1968); *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **87**, 1185 (1968).
- [14] *J. F. M. Oth*, unveröffentlicht.
- [15] *V. Boekelheide & C. E. Ramey*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 3681 (1970); *H. Blaschke, C. E. Ramey, J. Calder & V. Boekelheide*, *ibid.* **92**, 3675 (1970).
- [16] *K. A. Muszkat & E. Fischer*, *J. chem. Soc. B* **1967**, 662.
- [17] *K. A. Muszkat & W. Schmidt*, *Helv.*, in Vorbereitung.

## 87. Photochemical Reactions

Part 63 [1]

### The Photodecarbonylation of $\alpha$ -Aryl Aldehydes

by **H. Küntzel**<sup>1)</sup>, **H. Wolf**, and **K. Schaffner**

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, 8006 Zürich

(16. II. 71)

*Summary.* Ultraviolet irradiation of the aldehydes **6–11** in degassed solutions results exclusively in decarbonylation to the major products **34, 35** and **37–40**, and to small amounts of 2,3-diphenyl-2,3-dimethyl-butan-3-ol **36** from the phenyl aldehydes **6** and **7**. In the presence of tri-*n*-butylstannane, incorporation of stannane hydrogen competes, to substrate-specific limits, with the intramolecular deuterium transfer in **7**  $\rightarrow$  **35** and **11**  $\rightarrow$  **40**. The quantum yields for decarbonylation are  $\Phi_{-\text{CO}}^{3130} \sim 0.4\text{--}1.0$  for the phenyl aldehydes **6** and **9**, and 0.02 for **8**. *Hammett* correlations of  $\Phi_{-\text{CO}}^{3130}$  with resonance constants ( $R$ ) for **6** ( $X = \text{H}, p\text{-CH}_3, \text{-OCH}_3$  and  $\text{-CF}_3$ ) and with  $\sigma_m^+$  values for the *meta*-substituted isomers are in agreement with the proposed  $\alpha$ -cleavage to an associated radical pair with only moderate free radical character as the primary photochemical step.

$\Phi_{-\text{CO}}^{3130}$  for **10** ( $X = \text{H}$ ) is 0.11, and for **10** ( $X = \text{OCH}_3$ ) 0.065. It is noteworthy that decarbonylation of **10** ( $X = \text{OCH}_3$ ) occurs also at 3340 Å ( $\Phi_{-\text{CO}} = 0.11$ ) *i.e.*, upon excitation in an absorption band which is presumably lower in energy than the  $n \rightarrow \pi^*$  transition and corresponds to the aromatic  $L_b$  transition of 2-methoxynaphthalene.

Singlet multiplicity of the reactive excited states is probable on the basis of the fact that the decarbonylation of **6** ( $X = \text{H}$ ) and **10** ( $X = \text{H}$  and  $\text{OCH}_3$ ) could be sensitized neither by acetone nor acetophenone, and could be quenched neither by naphthalene nor by *cis*-1,3-pentadiene and nor by 1,3-cyclohexadiene.

$\beta, \gamma$ -Unsaturated homoconjugated aldehydes have been shown to undergo a predominantly unimolecular decarbonylation in deaerated solution [3] [4]. The preceding paper on this subject [3] dealt with the mechanistic investigation of aldehydes such as *R*-laurolenal (**1**; Chart 1). It presented evidence that the reaction occurs from the singlet-excited state and that in fact two products, in this specific case the

<sup>1)</sup> Taken in part from the Doctoral Dissertation of *H. Küntzel* [2].