

ZUR BESCHREIBUNG DER KETENDIMERISIERUNG MIT HILFE VON
ORBITALKORRELATIONS DIAGRAMMEN.

Hans-Dieter Scharf und Jörg Fleischauer

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Received in Germany 10 August 1968; received in UK for publication 23 October 1968)

Bei der Cyclobutanringbildung aus zwei Äthylenmolekeln fanden Woodward und Hoffmann (1) mit Hilfe einfacher Korrelationsdiagramme, daß $[\pi_{2g} + \pi_{2g}]$ Prozesse photochemisch erlaubt sind, während, wie die Autoren kürzlich zeigten (2), $[\pi_{2g} + \pi_{2g}]$ Reaktionen dieser Art thermisch erlaubte Prozesse darstellen.

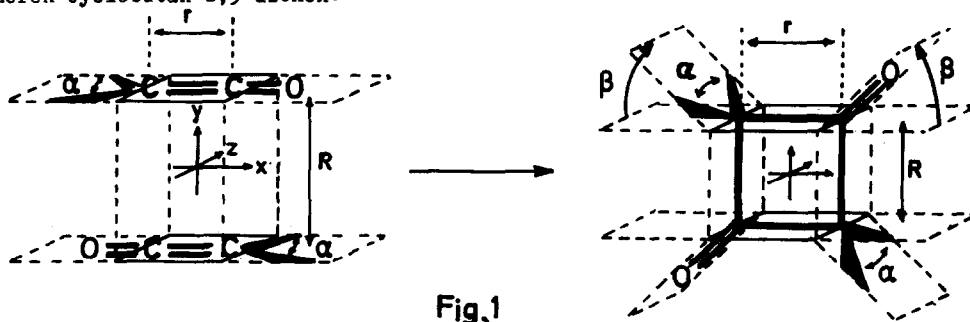
Es war deshalb interessant, die von Longuet-Higgins und Abrahamson (3) auf electrocycliche Reaktionen angewandte Methode der Korrelationsdiagramme auf die Ketendimerisierung anzuwenden, da sich auch in diesen Fällen Übergangszustände nicht-trivialer Symmetrie konstruieren lassen.

Wir haben uns besonders um die Beantwortung zweier Fragen bemüht:

1. Welche Aussage haben Orbitaltransformationen bei 2 + 2 Cycloadditionen bezüglich Symmetrieelementen, die nicht durch die zu brechenden bzw. zu knüpfenden Bindungen gehen?
2. Lassen sich die kürzlich von Huisgen und Otto (4) erhaltenen Befunde über den Verlauf der Kopf-Schwanz Ketendimerisierung durch EHT-Rechnungen (5) bestätigen?

1. FALL.

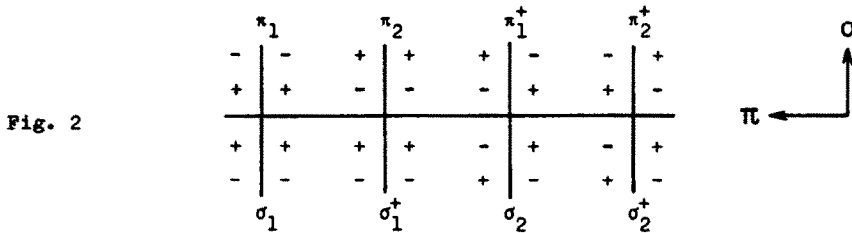
Ketoketene, z.B. Dimethylketen dimerisieren stereospezifisch (6,7) zu Kopf-Schwanz Dimeren Cyclobutan-1,3-dionen:



Die Reaktionen verlaufen bei Raumtemperatur oder wenig darüber. Sie sind thermisch umkehrbar und zeigen Anzeichen eines konzertierten Verlaufs, z.B. geringe Lösungsmittelabhängigkeit (4).

Die gemeinsamen Symmetrieelemente für die Anordnung zweier Ausgangsmoleküle und des Endproduktes entsprechen der Punktgruppe C_{2h} Fig. 1 (8).

In Fig. 2 sind die Vorzeichen der beteiligten MO's angegeben:



Charaktere der beteiligten Orbitale:

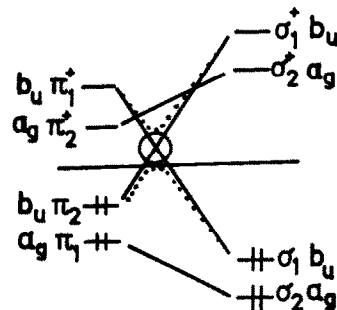
C_{2h}	(Kopf-Schwanz Typ)					
	I	$C_2(z)$	$\sigma_h(xy)$	1	π	σ
a_g	1	1	1	1	π_1	σ_1
b_u	1	-1	1	-1	π_2	σ_1^+
b_u	1	-1	1	-1	π_1^+	σ_2
a_g	1	1	1	1	π_2^+	σ_2^+

Fig. 3

In Fig. 3 haben wir die bei der Reaktion beteiligten Orbitale π_1 , π_2 , π_1^+ , π_2^+ und σ_1 , σ_2 , σ_1^+ , σ_2^+ den irreduziblen Darstellungen dieser Gruppe, nach denen sie sich transformieren, zugeordnet.

Einelektronen-Korrelationsdiagramm

für die Kopf-Schwanz Addition:



Das Einelektronen-Korrelationsdiagramm (Fig.4) ergibt eine Kreuzung von Termen gleicher Symmetrie, die nach der „non crossing rule“ (9) verboten ist.

Danach ist die Reaktion im Grundzustand mit einer Aktivierungsenergie belastet, über deren Höhe auf Grund einfacher Symmetrieüberlegungen der vorliegenden Art allein keine Aussage gemacht werden kann.

Auch bei photochemischer Anregung sollte das System zu energetisch höher liegenden σ^+ -Zuständen der Produktmolekel gelangen.

Im vorliegenden Fall ist also aus vereinfachten Korrelationsdiagrammen dieser Art keine Aussage über „erlaubt“ bzw. „verboten“ zu machen.

Um nähere Kenntnis über das Schicksal der Orbitale entlang der Reaktionskoordinate zu erhalten, haben wir die Orbitalenergien für alle 28 besetzten und 4 unbesetzten MO's für sieben Datensätze der Variablen: R, r, α, β (Fig.1, Tab.1) nach der EHT-Methode (5,10) berechnet und die Symmetrieeigenschaften der MO's bestimmt.

Die für den Datensatz 7 verwendeten Werte entsprechen den von Friedländer und Robertson (11) durch Röntgenstrukturanalyse ermittelten Daten für das dimere Dimethylketen.

Die Symmetrieeigenschaften und die Orbitalenergien (in eV und Kcal/Mol) der vier höchsten besetzten und der vier niedrigsten unbesetzten MO's sind in Tab.2 dargestellt. In Fig.5 sind diese Ergebnisse gegen die gewählten Koordinatensätze graphisch aufgetragen. Die zwischen -12 und -38 eV liegenden unteren besetzten und die höheren unbesetzten Orbitale sind in der Zeichnung weggelassen, da sie sich für die gegenwärtige Fragestellung als unwesentlich erwiesen.

Tabelle 1.

Datensatz	R(A)	r(A)	α	β
1	4,56	1,33	120°	0°
2	4,06	1,368	118,5°	7°
3	3,56	1,407	117,0°	14°
4	3,06	1,445	115,5°	21°
5	2,56	1,484	114°	28°
6	2,06	1,522	112,5°	35°
7	1,56	1,5604	111°	42°

Wie aus Fig.5 hervorgeht, steigt der höchste besetzte B_g -Term entlang der Reaktionskoordinate zunächst in seiner Energie an, um dann, nach Ueberwindung der Aktivierungsschwelle in den obersten besetzten Produktterm gleicher Symmetrie (12) überzugehen. Dieses Verhalten ist dem eines thermisch verbotenen Prozesses analog (3,13).

Bei der photochemischen Anregung des Systems gelten folgende Symmetrieauswahl-

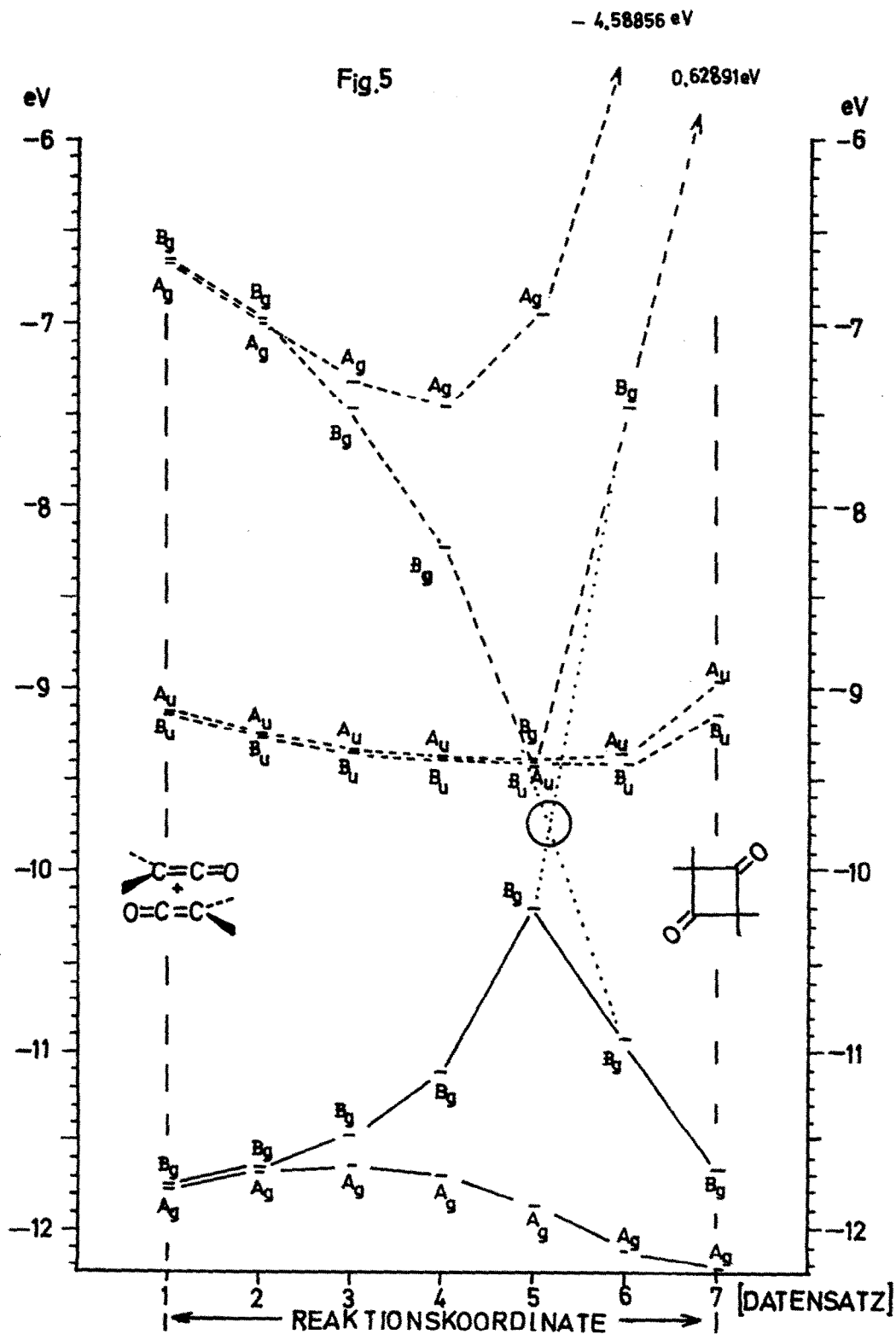
regeln für Dipolübergänge: $(x,y,z) B_u \leftrightarrow B_g$: verboten, $(x,y) A_u \leftrightarrow B_g$: erlaubt, $(z) A_u \leftrightarrow B_g$: verboten. Danach wäre ein in der xy-Ebene polarisierter Uebergang aus B_g nach A_u möglich.

Tabelle 2.

Datensatz: Symmetrie	1	2	3	4	5	6	7	
B_g	-6,64104 (153,14)	-6,98342 (161,02)	-7,47680 (172,42)	-8,23415 (189,89)	-9,41970 (217,22)	-7,47276 (172,32)	0,62891 (14,50)	(eV) (+)
A_g	-6,68278 (154,11)	-7,00167 (161,46)	-7,32638 (168,95)	-7,46877 (172,23)	-6,95324 (160,34)	-4,58856 (105,81)	0,78643 (18,14)	(eV) (+)
A_u	-9,16259 (211,29)	-9,26293 (213,60)	-9,34129 (215,41)	-9,40088 (216,78)	-9,43172 (17,95)	-9,37537 (216,20)	-8,97357 (206,93)	(eV) (+)
B_u	-9,16664 (211,38)	-9,26954 (213,75)	-9,34917 (215,59)	-9,40691 (216,93)	-9,43671 (217,61)	-9,41234 (217,05)	-9,15634 (211,15)	(eV) (+)
B_g	-11,77110 (271,441)	-11,66925 (269,09)	-11,48724 (264,90)	-11,11805 (256,38)	-10,22238 (235,73)	-10,93285 (252,11)	-11,68984 (269,57)	(eV) (+)
A_g	-11,77290 (271,48)	-11,69633 (269,72)	-11,64917 (268,63)	-11,70377 (269,89)	-11,89282 (274,25)	-12,12392 (279,58)	-12,28109 (283,20)	(eV) (+)
B_u	-13,71640 (316,30)	-13,66031 (315,00)	-13,60167 (313,65)	-13,53932 (312,22)	-13,46344 (310,47)	-13,35890 (308,06)	-13,22467 (304,96)	(eV) (+)
A_u	-13,74298 (316,91)	-13,68646 (315,61)	-13,62434 (314,18)	-13,56167 (312,73)	-13,50393 (311,40)	-13,46557 (310,52)	-13,47383 (310,71)	(eV) (+)

(+) = Kcal/Mol

Das System gelangt dann entlang dem A_u oder B_u Term bis zu den Koordinaten des Datensatzes 5 der Reaktionskoordinate, d.h. in die Nähe des Kreuzungspunktes. Dort wird das promovierte Elektron mit großer Wahrscheinlichkeit in den darunter liegenden, halbgefüllten B_g -Term fallen und das Endprodukt stabilisieren. Dieser Vorgang ist zwar theo-

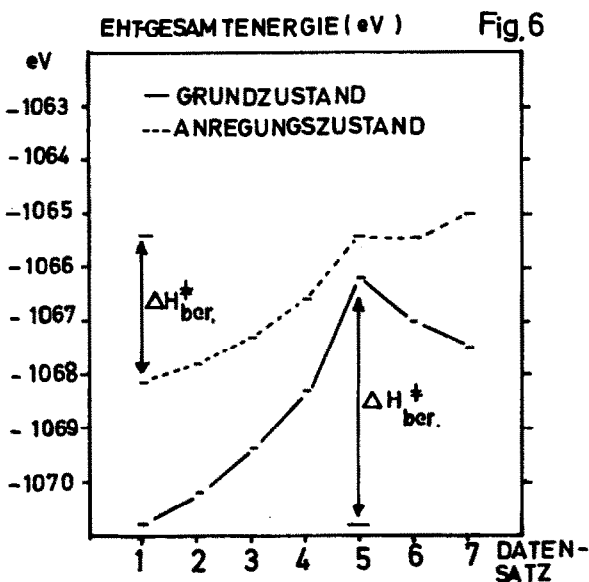


retisch nicht streng mit einem im Sinne von Woodward-Hoffmann symmetrieerlaubten photochemischen Prozess identisch, in der Praxis aber nicht davon zu unterscheiden.

Schlußfolgerungen:

Der vorliegende Prozess gehört zum Typ ($\pi 2s + \pi 2s$) zeigt aber weder für den Grund- noch für den Anregungszustand eindeutige Symmetrieverzuehung. Damit wird das von Woodward und Hoffmann aufgestellte Postulat (13) verständlich, wonach einfache Orbitalkorrelationen, die bezüglich Symmetrieelementen unternommen werden, die nicht durch die zu brechenden oder zu knüpfenden Bindungen gehen, keine Aussage über den Verlauf der Reaktion erlauben sollen.

Auf Grund der EHT-Rechnung ist im vorliegenden Fall jedoch eine Aussage möglich. Die Kopf-Schwanz Dimerisierung der Ketoketene sollte im angeregten Zustand leichter ablaufen, als im Grundzustand, wofür bisher experimentelle Hinweise fehlen.



Die nach Hoffmann (5) aus den Orbitalenergien aller besetzten MO's errechenbaren Gesamtenergien sind für den Grund- und ersten angeregten Zustand in Fig.6 gegen die gewählte Reaktionskoordinate aufgetragen. Die daraus ersichtlichen Werte für $\Delta H_{ber}^{\ddagger}$ erweisen sich als extrem hoch.

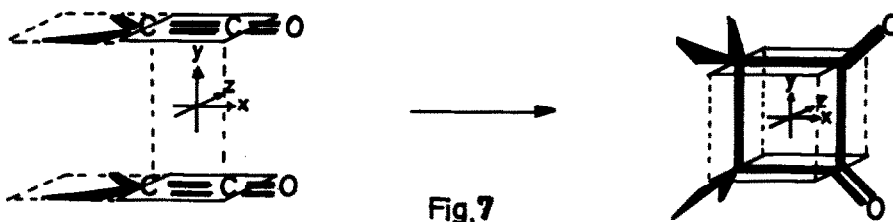
Nun ist bekannt, daß die nach der EHT erhältlichen Orbitalenergien um den Faktor 3 - 4 zu groß sind.

Selbst unter Berücksichtigung dieses empirischen Faktors ist der nach der EHT erhältliche Wert von ca. 25 Koal/Mol für $\Delta H_{ber}^{\ddagger}$ immer noch um den Faktor 2 größer, als der von Huisgen und Otto (4) gemessene von $\Delta H_{gem}^{\ddagger} = 10,8$ Kcal/Mol.

Die qualitative Aussage, daß die Reaktion

im Grundzustand mit einer Aktivierungsenergie verläuft und somit definitionsgemäß nicht zu den konzertierten Reaktionen zu zählen ist, ist jedoch korrekt.

2. FALL: Kopf-Kopf Addition von Ketoketenen:



In der Ketensreihe sind konzertierte Reaktionen dieses Typs bisher nicht bekannt.

Setzt man die Existenz solcher Reaktionen voraus, so sind die direkt beteiligten MO's (Fig.2) den irreduziblen Darstellungen der Gruppe C_{2v} wie folgt zugeordnet (Fig.8).

Das sich daraus ergebende Einelektronenkorrelationsdiagramm ist dann in Fig.9

wiedergegeben.

Figur 8.						
C_{2v}	I	C_2	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	π	σ
a_1	1	1	1	1	π_1	σ_1
b_1	1	-1	1	-1	π_2	σ_1^+
a_1	1	1	1	1	π_1^+	σ_2
b_1	1	-1	1	-1	π_2^+	σ_2^+

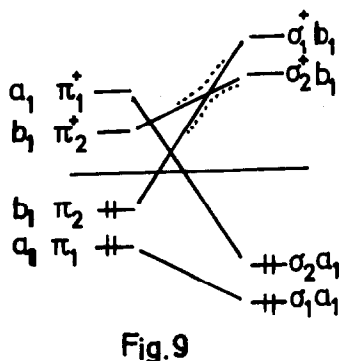
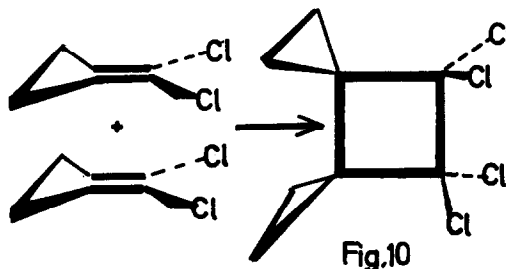


Fig.9

In Übereinstimmung mit der Voraussage von Woodward und Hoffmann über $[\pi_2 + \pi_2]$ Prozesse ist diese Reaktion photochemisch erlaubt und im Grundzustand mit einer Aktivierungsenergie belastet.

Dies scheint ein kürzlich von Dobier, Lomas und Tarrant (14) beschriebenes Beispiel zu bestätigen. 1-(Dichlormethylen)-cyclopropan ergibt bei längerem Erhitzen auf über 120°C zu 100% das 7,7,8,8-Tetrachlorspiro(2.0.2.2)octan. Fig.10.

Produkt und Ubergangskomplex entsprechen der in Fig. 7 angegebenen Symmetriegruppe.

LITERATURREFERENZEN:

- 1) R.Hoffmann, R.B.Woodward J.Amer.Chem.Soc. 87,2046 (1965)
- 2) R.B.Woodward, Vortrag am 10.9.1968, Iupac-Konferenz in Karlsruhe.
- 3) H.C.Longuet-Higgins, E.W.Abrahamson J.Amer.Chem.Soc. 87,2045 (1965)
- 4) R.Huisgen, P.Otto J.Amer.Chem.Soc. 90,5342 (1968)
- 5) R.Hoffmann J.Chem.Phys. 39,1397 (1963)
- 6) J.D.Roberts, C.M.Sharts Org.React. 12,2(1962), J.Wiley and Sons, New York
E.Vogel Angew.Chem. 72,4 (1960)
- 7) W.E.Hanford, J.C.Sauer Org.React. III,108(1946), J.Wiley and Sons, New York
R.H.Hasek, P.G.Gott, J.C.Martin J.Org.Chem. 29,1239 (1964)
J.C.Martin, P.G.Gott, V.W.Goodet, R.H.Hasek J.Org.Chem. 30,4175 (1965)
W.T.Brady, H.R.Oneal J.Org.Chem. 32,2704 (1967)
- 8) Die Symmetriegruppe des aktivierten Komplexes ist C_{2h} , die des Produktes ist D_{2h} , wenn die Wasserstoffatome der Methylgruppen untereinander *eclipsed* konformiert sind, wie es den Rechnungen zugrunde liegt.
- 9) C.A.Coulson: Valence, Oxford Univers. Press, 2.Auflage, 1961, S.68
- 10) Werte für die Coulombpotentiale und für die Slaterexponenten ϵ : $O(H_{2s}) = -35,30$ eV, $O(H_{2p}) = -17,91$ eV, $\epsilon = 2,275$, $C(H_{2s}) = -21,34$ eV, $C(H_{2p}) = -11,54$ eV, $\epsilon = 1,625$
- 11) P.H.Friedländer, J.M.Robertson J.Chem.Soc. (London) 1956, 3083
- 12) Korrekterweise sollten hier die Symmetriebezeichnungen der Punktgruppe der den Rechnungen zugrunde liegenden Konformation (siehe(8)) D_{2h} gewählt werden. Es seien jedoch die Bezeichnungen der C_{2h} -Gruppe beibehalten, da das Molekül bis unmittelbar vor den Koordinaten des Datensatzes 7 dieser Punktgruppe angehört.
- 13) R.Hoffmann, R.B.Woodward Acc. of Chem.Res. 1,17 (dort 19) (1968)
- 14) W.R.Dobier, D.Lomas, P.Tarrant J.Amer.Chem.Soc. 90,3594 (1968)