

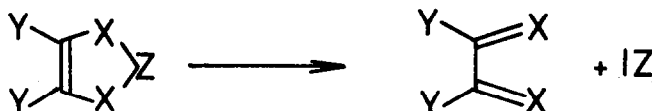
ZUR FRAGE DER ORBITALSYMMETRIEKONTROLLE CHELETROPER SPALTUNGEN
BEI VINYLENCARBONATEN

J. Fleischhauer und H. D. Scharf

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, 51 Aachen

(Received in Germany 7 February 1972; received in UK for publication 10 February 1972)

Der monomolekulare Zerfall (4 q - Typ):



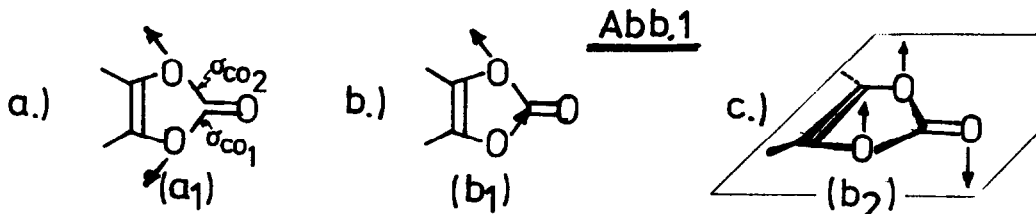
wie er bei den isoelektronischen Substanzklassen der Δ^3 -Cyclopentenone¹⁾ (Y=H, X=CHR, Z=CO) und der Diazene²⁾ (Y=H, X=CHR, Z=N₂), sowie bei den Sulfolenen³⁾ (Y=H, X=CHR, Z=SO₂) beobachtet wird, ist im Sinne der Orbitalsymmetriekontrolle offenbar ein symmetrieerlaubter Grundzustandsprozess, dessen stereochemischer Verlauf beim linearen Abgang von IZ an den Zentren X disrotatorisch, beim nicht-linearen Abgang conrotatorisch erfolgt^{4,5)}, soweit er konzertiert abläuft.

Bei den Vinylencarbonaten⁶⁾ (X=O, Z=CO): VC (Y=H) und DCVC (Y=Cl), oder auch bei den Vinylensulfiten^{7,8,9)} (Y=H, X=O, Z=SO), ist der Nachweis eines konzertierten oder nichtkonzertierten Verlaufes nicht, wie in den obigen Fällen, mit Hilfe der Stereochemie der Zentren X zu führen.

Die Tatsache, daß DCVC⁶⁾ thermisch langsam in Oxalchlorid und CO zerfällt, hat uns zu der folgenden theoretischen Studie über die Chance eines konzertierten bzw. nichtkonzertierten Zerfalles dieser Verbindungen veranlaßt, wobei die von Bader¹⁰⁾ und Salem¹¹⁾ entwickelte Theorie als Basis diente.

Es lassen sich folgende drei relevante Möglichkeiten unterscheiden:

Fall a) Der konzertierte Zerfall mit linearem Abgang des CO sollte unter starker Beteiligung der symmetrischen C-O-Streckschwingung der Rasse a₁ erfolgen¹²⁾:

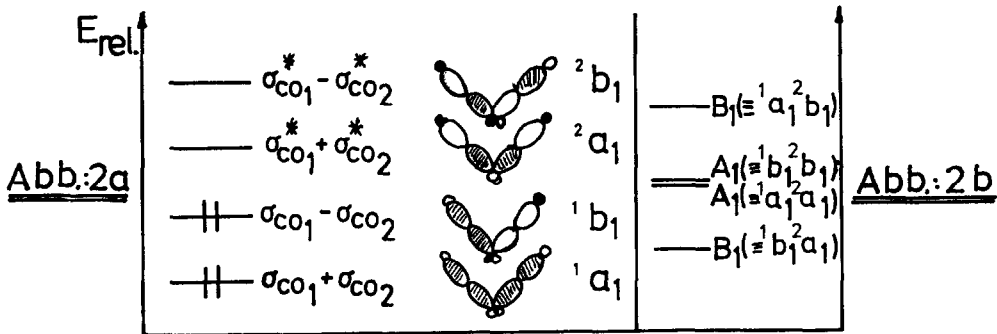


Fall b) Nichtkonzentriert würde eine Zerfallscoordinate dominieren, die der Normalkoordinate der entsprechenden antisymmetrischen Streckenschwingung (b_1) entspricht.

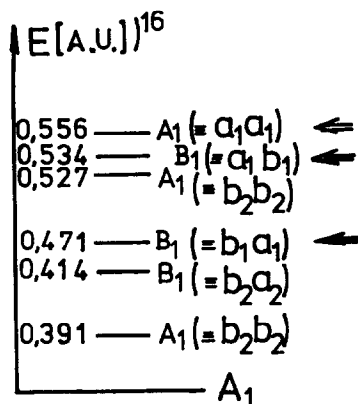
Fall c) An einem konzentriert verlaufenden Zerfall mit nicht linearem Abgang der CO-Gruppe, wäre schließlich eine entsprechende Deformationsschwingung vom b_2 -Typ in vorwiegendem Maße beteiligt.

Welcher dieser Zerfallsrouten vorherrschend sein wird, kann mit Hilfe der von Wright und Salem¹³⁾ angegebenen Bedingungen abgeschätzt werden:

1. Es muß mindestens einen angeregten Zustand derselben Symmetrie wie die verantwortliche Normalschwingung geben.
 2. Die Anregungsenergie dieses Zustandes sollte möglichst niedrig sein.
 3. Die entsprechende Übergangsdichte muß im Bereich der Kernbewegung lokalisiert sein.
 4. Die Energie dieses Zustandes sollte entlang der Reaktionscoordinate abfallen.
- Aufgrund der Überlappungsmöglichkeiten der beteiligten Bindungen ist folgende energetische Reihenfolge der σ_{CO} -Bindungen zu erwarten (Abb. 2 a):



Qualitativ ergibt sich daraus das in Abb. 2b angegebene Konfigurationsdiagramm für die relevanten Zustände. Unabhängig davon durchgeführte CNDO/2^{14,15)} Rechnungen ergaben die in der Abb. 3 dargestellte Folge der A_1 - bzw. B_1 -Konfigurationen beim Vinylencarbonat (VC). Nur die mit den Doppelpfeilen gekennzeichneten Konfigurationen erfüllen wie die oben aus σ_{CO} -Einelektronenfunktionen aufgebauten Zustände die 3. Bedingung für einen günstigen Reaktionsweg, da sie aus σ -MO's aufgebaut sind.

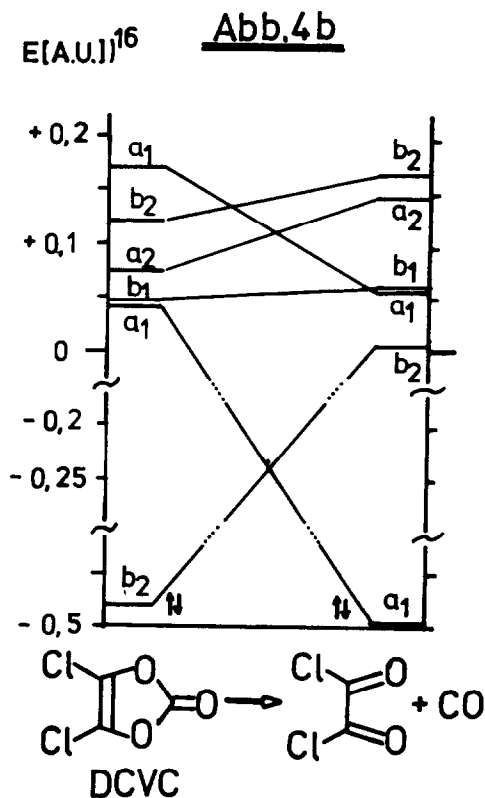
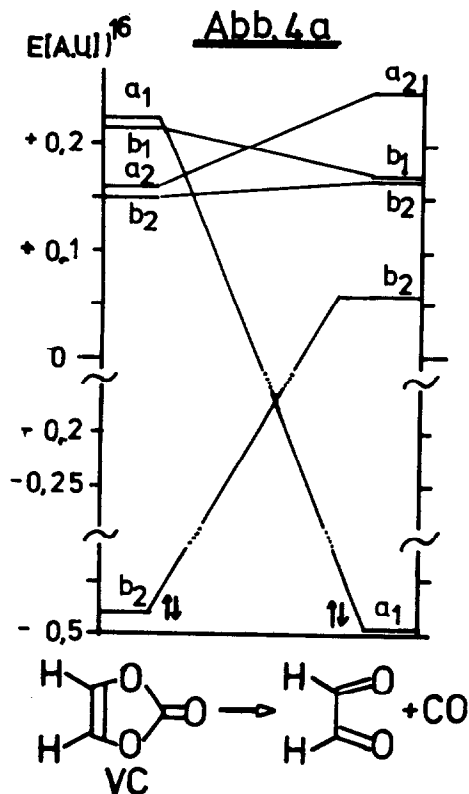
Abb:3

Zur Unterstützung dieser Betrachtungen dienen die beiden folgenden, nach der CNDO/2-Methode^{14,15)} berechneten Korrelationsdiagramme für den unter Erhaltung der C_{2v} -Symmetrie verlaufenden, konzertierten Zerfall von VC und DCVC.

Danach sollten beide Reaktionen nicht konzertiert ablaufen. Es ist weiterhin zu erkennen, daß die Aktivierungsschwelle im Falle des DCVC deutlich niedriger ist als beim VC (Abb. 4a und 4b).

Für den Fall c) wird die Symmetrie der Zerfallscoordinate auf C_s erniedrigt wodurch die beiden obersten besetzten Terme direkt miteinander korreliert werden können. Da jedoch ein B_2 -Zustand aus einem σ - und einem π -Einelektronenzustand gebildet werden müßte, wäre die Übergangsdichte im Bereich der entsprechenden Kernbewegung sehr gering, d. h. Bedingung 3. wäre nicht erfüllt, so daß ein solcher Zerfall eine geringe Wahrscheinlichkeit hätte.

Die 4. Bedingung wird im Falle a) besser erfüllt als im Falle b), da bei der a_1 -Schwingung die Energie beider σ -Bindungen entlang der Reaktionscoordinate ansteigt, während die der σ^+ -Einelektronenzustände abfällt. Bei der b_1 -Schwingung dagegen bleibt die B_1 -Anregungsenergie nahezu konstant. Der in Frage kommende B_1 -Zustand liegt jedoch um 0,68 A.U.¹⁶⁾ unter dem entsprechenden A_1 -Zustand, so daß wegen der 2. Bedingung der nichtkonzertierte Zerfall (Fall b) begünstigt sein sollte.



Literatur

- 1) J. E. Baldwin, *Canad. J. Chem.* **44**, 2051 (1966)
- 2) D. M. Lemal u. S. D. Mc Gregor, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1335 (1966)
- 3) J. Saltiel u. L. Metts, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 2232 (1967)
- 4) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969)
- 5) S. I. Miller "Adv. in phys. org. Chem.", Vol. **6**, 185 (1968), Academic Press, London, N. Y.
- 6) H. D. Scharf, W. Pinske, M. H. Feilen u. W. Droste, *Chem. Ber.* **105**, (1972)
- 7) L. F. Fieser und Y. Okumara, *J. org. Chemistry* **27**, 2247 (1962)
- 8) Ae. De Groot, J. A. Boerma u. H. Wynberg, *Chem. Commun.* 1968, 347
- 9) Ae. De Groot, J. A. Boerma, J. De Valk u. H. Wynberg, *J. org. Chemistry* **33**, 4025 (1968)
- 10) R. F. W. Bader, *Mol. Phys.* **3**, 137 (1960)
- 11) L. Salem, *Chem. Phys. Letters* **3**, 99 (1969)
- 12) Anstelle der gesamten Normalkoordinaten sind nur die relevanten Symmetriekoordinaten abgebildet worden.
- 13) L. Salem und J. S. Wright, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 5947 (1969)
- 14) J. A. Pople, D. P. Santry u. G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **435**, 129 (1965)
- 15) J. A. Pople und G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3289 (1966)
- 16) 1 A. U. = 27,204 eV