

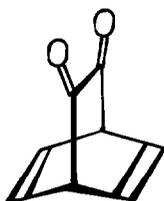
ZUR FRAGE DER EXISTENZ UND STRUKTUR VON C_2O_2 ¹⁾

J. Fleischhauer, M. Beckers und H.- D. Scharf

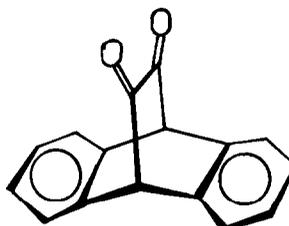
Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen, D-51 Aachen, Templergraben

(Received in Germany 28 August 1973; received in UK for publication 17 September 1973)

Aus verbrückten α -Diketonen^{2,3,9)} wie

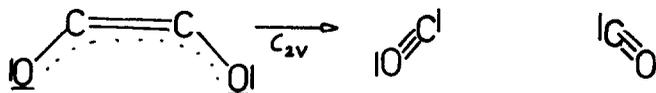


und



sollte es u. U. möglich sein, auf thermischen Wege in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion das bisher unbekannte Dicarbondioxid (C_2O_2) abspalten zu können.

Der anschließende Zerfall des dabei zunächst in der cisoiden Form entstehenden C_2O_2 in 2 CO Moleküle ist symmetrieverboten, wie man leicht durch Konstruktion eines Korrelationsdiagramms für die Reaktion



zeigen kann.

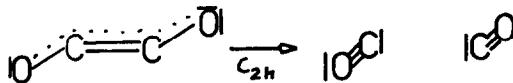
Ebensowenig ist aus Spinerhaltungsgründen der Übergang in die lineare Form des C_2O_2 möglich, da dieses, wie schon aus qualitativen Betrachtungen (2 entartete "Butadiensysteme" und 10π -Elektronen) folgt, einen Tripletgrundzustand besitzt. Dies wurde kürzlich von R. C. Haddon⁴⁾ mit Hilfe der Indo-Methode⁵⁾ untersucht. Aufgrund seiner Ergebnisse ist der Tripletgrundzustand um ~ 19 Kcal/Mol stabiler als der entsprechende Singulett. Die von ihm durchgeführte Energie-minimisierung lieferte einen C-C- und C-O-Abstand von 1,283 bzw. 1,252 Å für den Triplet und 1,287 bzw. 1,251 Å für den Singulett. Diese Ergebnisse veranlassen uns, unsere Werte zu publizieren, die wir mit vier verschiedenen Methoden gefunden und in der folgenden Tabelle zusammengestellt haben:

Methode	$\Delta E = E_{C_2O_2} - 2 E_{CO}$ [eV]	Minimumsgeometrie
CNDO/2 ⁵⁾	-10,71	linear C-C 1.3 Å C-O 1.25 Å
INDO ⁵⁾	-11,24	linear C-C 1.3 Å C-O 1.24 Å
VEHT ^{6,7)}	-0,13	transoid ∠ C-C-O = 138 ° C-C 1.65 Å C-O 1.24 Å
MINDO/2 ⁸⁾	-1,99	transoid ∠ C-C-O = 136 ° C-C 1.40 Å C-O 1.18 Å

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, liefert sowohl die INDO- als auch die CNDO/2-Methode unrealistisch große Energieunterschiede

$$\Delta E = E_{C_2O_2} - 2 E_{CO}$$

Interessanterweise erhält man sowohl mit der MINDO/2-Methode als auch mit einer variierten Form der EHT (VEHT)^{6,7)} eine transoide Minimumsgeometrie. Es besteht daher die Möglichkeit, daß das eventuell bei den thermischen Spaltungsversuchen entstandene cisoides C_2O_2 in die Transform übergeht und dann in einer symmetrieeerlaubten Reaktion in 2 Moleküle CO zerfällt:



Entgegen unserer experimentellen Erfahrung, C_2O_2 durch thermische oder auch photochemische Retrosplattung verbrückter α -Diketone herzustellen, wobei wir ausnahmslos Kohlenmonoxid erhielten, erscheint die Möglichkeit der Existenz dieses Moleküls aufgrund der semiempirischen Rechnungen zu optimistisch. Allein das Ergebnis der VEHT läßt erahnen, daß die Chance, das Molekül C_2O_2 zu isolieren, wegen der niedrigen Zerfallsenergie von 0,13 eV sehr gering ist.

Literatur:

- 1) H.-D. Scharf u. J. Fleischhauer, "Zur Frage der Existenz und Struktur von C_2O_2 " auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung 1970 in K81n
- 2) J. Stratig, B. Zwanenburg, A. Wagenaar, A. C. Udding, Tetrahedron Letters, 125 (1969)
- 3) H.-D. Scharf u. W. Küsters, Chem. Ber. 105, 564 (1972)
- 4) R. C. Haddon, Tetrahedron Letters, 3897 (1972)
- 5) J. A. Pople u. D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, New York, 1970
- 6) J. Fleischhauer u. M. Beckers, Tetrahedron Letters, s. vorstehende Arbeit
- 7) M. Beckers, Dissertation, TH Aachen, (1970)
- 8) N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget u. E. Haselbach, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3854 (1970)
- 9) H.-D. Scharf u. R. Klar, Chem. Ber. 105, 575 (1972)