

Permutative Beschreibung entarteter Carbokationen des $(CH)_N^+$ -Typs

P. J. Plath und E. C. Hass

Forschungsgruppe „Angew. Katalyse“, Universität Bremen, Bremen

Z. Naturforsch. **34a**, 396–398 (1979); eingegangen am 6. Juni 1978

Description of Degenerated $(CH)_N^+$ -Type Carbocations by Permutations

Degenerated structures of carbocations generated through automeric changes of a special type are described by permutations; its generacy is characterized by the permutation group. Furthermore the structures of the cations are expressed in terms of graph theory. This leads to the distinction between static and dynamic graphs as an illustration of the internal movement of the degenerated molecules.

Entartete Carbokationen sind dadurch ausgezeichnet, daß die durch bestimmte Umlagerungen (Automerisierungen) entstehenden Produkte bezüglich der chemischen Struktur identisch mit der Struktur der Ausgangsverbindung sind. Diese Produkte werden im folgenden als „entartete Strukturen“ bezeichnet. Man kann zwischen ihnen differenzieren, wenn die entsprechenden Zentren individualisiert werden – chemisch durch Isotopenmarkierung bzw. rein formal, indem jedem Zentrum eine Zahl zugeordnet wird [1]. Die hier betrachteten Kationen gehören zur $(CH)_n^+$ -Reihe ($n = 2m + 1$; $m = 2, 3, \dots$), bei der nach Leone und Schleyer nur Kohlenstoffentartung nachgewiesen wurde [2]. Man versteht darunter den Platzwechsel von Kohlenstoffatomen zusammen mit den daran gebundenen Wasserstoffatomen.

Die Methodik der permutativen Behandlung derartiger Automerisierungsreaktionen wird am Beispiel des Homoprismyl- oder 7-Tetracyclo-(3.2.0.0^{2,4}.0^{3,6})heptyl-Kations erläutert, das die Möglichkeit einer partiellen Kohlenstoffentartung durch 1.2.-Verschiebungen besitzt. Es wird nur dieser Umlagerungstyp betrachtet. Zur permutativen Beschreibung werden den Zentren andere Zahlen zugeordnet als es in der chemischen Nomenklatur üblich ist, um die gruppentheoretische Behandlung übersichtlicher zu gestalten (vgl. Abbildung 1). Die möglichen entarteten Strukturen werden folgendermaßen charakterisiert: Nach dem

Durchführen der 1.2.-Verschiebung wird die entstandene entartete Struktur mit der Ausgangsstruktur zur Kongruenz gebracht. Dadurch kann in eindeutiger Weise festgelegt werden, wie die bezeichneten CH-Gruppen ihre Plätze tauschen. Im Fall des Homoprismyl-Kations sind 12 verschiedene entartete Strukturen – beschrieben durch $P_0, P_1, P_2, \dots, P_{11}$ – durch Wagner-Meerwein-Umlagerungen möglich (Abbildung 1).

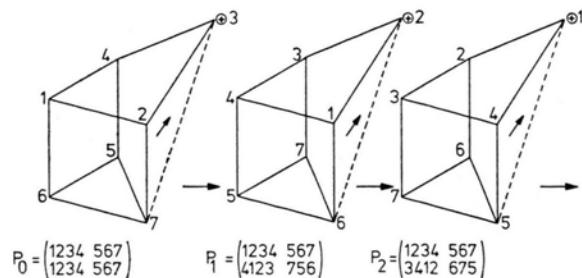


Abb. 1. Permutative Beschreibung der entarteten Strukturen des Homoprismyl-Kations.

Ausgehend von einer Struktur kann man die Menge der Permutationen P_0, \dots, P_{11} jeweils auf zwei verschiedene Arten erhalten: So gelangt man durch die Verschiebung der Bindung (2,7) nach (3,7) von P_0 zu P_1 usw., während sich der Satz der Permutationen in entgegengesetzter Reihenfolge P_0, P_{11} usw. durch die Verschiebung von (4,5) nach (3,5) ergibt. Formal sind die entarteten Strukturen ableitbar, indem pro 1.2.-Verschiebung der Vierring und der Dreiring jeweils im gleichen Dreh Sinn um eine Ecke weiter gedreht werden. Das äußert sich in einer zyklischen Vertauschung der Zahlen 1–4 bzw. 5–7. Die Menge der Elemente $P_0, P_1, P_2, \dots, P_{11}$ bilden mit der Hintereinanderausführung als Verknüpfung eine Gruppe G_{12} der Ordnung 12, die sich als direktes Produkt der beiden zyklischen Untergruppen Z_4 und Z_3 darstellen läßt.

$$G_{12} = Z_4 \times Z_3. \quad (1)$$

Damit werden alle durch 1.2.-Verschiebungen möglichen entarteten Strukturen des Homoprismyl-Kations gekennzeichnet und somit die partielle Kohlenstoffentartung dieses Kations charakterisiert. In der Reihe der $(CH)_n^+$ -Ionen ($n = 2m + 1$; $m = 2, 3, \dots$) kann man eine ganze Klasse von Kationen finden, deren entartete Strukturen durch zu (1) strukturell gleichartige Permutationsgruppen beschrieben werden können. Es sind dies das

Sonderdruckanforderungen an Dr. P. J. Plath, Forschungsgruppe „Angew. Katalyse“, Universität Bremen, Leobener Straße, NW 2, Postfach 33 04 40, D-2800 Bremen 33.

0340-4811 / 79 / 0300-0396 \$ 01.00/0

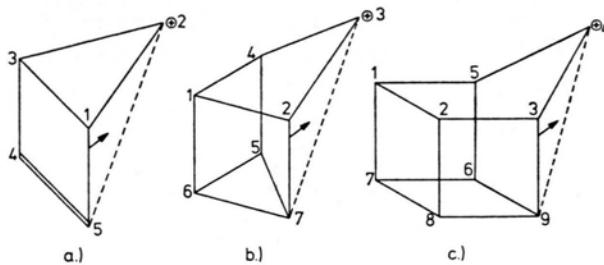


Abb. 2. a) Bicyclo(2.1.0)pentenyl-Kation, b) Homoprismyl-Kation, c) Homocubyl-Kation.

Bicyclo(2.1.0)pentenyl-Kation, das Homoprismyl-Kation sowie das Homocubyl-Kation für den Fall des stereospezifischen Umlagerungsprozesses [3] (Abbildung 2).

Die Permutationen, die alle durch 1.2.-Verschiebungen möglichen entarteten Strukturen des Bicyclo(2.1.0)pentenyl-Kations bzw. die bei stereospezifischen Umlagerungsreaktionen des Homocubyl-Kations auftretenden Strukturen beschreiben, bilden — mit der Hintereinanderausführung als Verknüpfung — die kommutativen Gruppen $G_6 = Z_3 \times Z_2$ bzw. $G_{20} = Z_5 \times Z_4$. In Tab. 1 sind die Ergebnisse für die drei Ionen zusammengefaßt.

Tab. 1. Carbokationen und ihre permutativen Eigenschaften.

| Carbokation | Permutationsgruppe | Ordnung | Entartungsgrad EG |
|---|---------------------------|---------|----------------------|
| Bicyclo (2.1.0) pentenylkation | $G_6 = Z_3 \times Z_2$ | 6 | $1,00 \cdot 10^{-1}$ |
| Homoprismyl- Kation | $G_{12} = Z_4 \times Z_3$ | 12 | $4,76 \cdot 10^{-3}$ |
| Homocubyl- (stereo- spezifische(!) Umlagerung) | $G_{20} = Z_5 \times Z_4$ | 20 | $1,10 \cdot 10^{-4}$ |

Man erkennt, daß bei diesen Carbokationen die möglichen entarteten Strukturen formal ableitbar sind, indem pro 1.2.-Verschiebung der Ring mit den $m+1$ -Zentren und der Ring mit den m -Zentren jeweils um eine Ecke weiter gedreht werden. Diese Kationen können bezüglich ihrer partiellen Kohlenstoffentartung allgemein durch folgende Reihe strukturell gleicher Permutationsgruppen beschrieben werden:

$$G_{m(m+1)} = Z_{m+1} \times Z_m, \\ |G_{m(m+1)}| = m(m+1). \quad (2)$$

Im Fall des Bicyclo(2.1.0)pentenyl-Kations bedarf die Darstellung von Leone und Schleyer bezüglich der möglichen Entartungen dieses Ions der Ergänzung um den hier diskutierten Entartungstyp [2, 4].

Um das Ausmaß der Entartung bei einem bestimmten Reaktionsmechanismus quantitativ zu kennzeichnen, soll jetzt ein Entartungsgrad (EG) definiert werden. Es ist sinnvoll, den EG so zu formulieren, daß er im Fall vollständiger Entartung den Wert 1 annimmt. Dieser Forderung wird eine Definition des EG als Quotient der Anzahl y der bei dem betrachteten Umlagerungstyp zu erwartenden entarteten Strukturen und der Anzahl x aller theoretisch möglichen entarteten Strukturen im Fall der vollständigen Entartung gerecht.

$$EG = y/x. \quad (3)$$

Der Zähler entspricht dabei der Ordnung y derjenigen Permutationsgruppe, die die betrachtete Entartung charakterisiert. Der Nenner ist gleich der Anzahl der durch Permutationen der Eckenziffern unterscheidbaren Strukturen. Er hat den Wert

$$x = n!/z, \quad (4)$$

wobei $n!$ die Anzahl aller Permutationen und z die Anzahl derjenigen Permutationen ist, die zu unterscheidbaren Strukturen führen. z ist also die Ordnung der Automorphismengruppe des Graphen, der eine tautomere Struktur des betrachteten Kations beschreibt. Für die untersuchten Carbokationen des $(CH)_n^+$ -Typs ist z jeweils gleich 2, d.h. für jede Struktur sind zwei verschiedene Ziffernanordnungen möglich. Beispielsweise bleibt das in Abb. 1 durch P_0 beschriebene Homoprismyl-Kation unverändert, wenn gleichzeitig die Ziffern 2 und 4 bzw. 7 und 5 miteinander vertauscht werden. Die Entartungsgrade der in Abb. 2 dargestellten Carbokationen sind in Tab. 1 angegeben.

Die hier vorgestellte Methodik (EG) ist unabhängig vom Mechanismus der Entartung und auf alle entarteten Verbindungen anwendbar. Mit Hilfe des EG wird es möglich, das Entartungsverhalten eines Systems bei Annahme verschiedener Reaktionsmechanismen zu vergleichen.

Daß das Ausmaß der Entartung gerade durch diejenigen Bindungen bestimmt wird, die während der Umlagerungen invariant bleiben, läßt sich sehr schön mit Hilfe eines graphentheoretischen For-

morphismus demonstrieren. Betrachtet man alle möglichen entarteten Strukturen eines Carbokations der obigen Ionenklasse, wobei für das Homocubyl-Kation nur der stereospezifische Umlagerungsprozeß berücksichtigt werden soll (!)*, so kann man zwischen zwei Arten von Bindungen differenzieren:

1. reaktionsinvariante Bindungen, die bei allen 1.2.-Verschiebungen erhalten bleiben;
2. veränderliche Bindungen, die während der 1.2.-Verschiebungen verändert werden können.

Die Ecken seien jetzt das graphentheoretische Äquivalent der CH-Zentren, während die Kanten die Eigenschaft „Bindung möglich“ widerspiegeln, und zwar bezüglich der Gesamtheit der möglichen entarteten Strukturen eines Carbokations. Für die oben diskutierte Kationenklasse ist dieser Graph $M_{m+1, m}$ als Verbindung der Kreise C_{m+1} und C_m darstellbar [5]. Der Graph, dessen Kanten die reaktionsinvarianten Bindungen widerspiegeln, wird Graph der statischen Relationen $S_{m+1, m}$ genannt, während der Graph der dynamischen Relationen $D_{m+1, m}$ in seinen Kanten die veränderlichen Bindungen repräsentiert. Die Graphen $M_{m+1, m}$, $S_{m+1, m}$ und $D_{m+1, m}$ für die untersuchten Carbokationen lauten allgemein:

$$M_{m+1, m} = C_{m+1} + C_m, \quad (5a)$$

$$S_{m+1, m} = C_{m+1} \cup C_m, \quad (5b)$$

$$D_{m+1, m} = K_{m+1, m}. \quad (5c)$$

Sie lassen sich durch ihre Nachbarmatrizen $M_{(n, n)}$, $S_{(n, n)}$ und $D_{(n, n)}$ darstellen **. Diese Matrizen

* Berücksichtigt man im graphentheoretischen Formalismus alle Wagner-Meerwein-Umlagerungen, so gibt es keine reaktionsinvarianten Bindungen mehr. Es können dann alle theoretisch möglichen entarteten Strukturen realisiert werden; der Entartungsgrad ist gleich 1.

** Es wird darauf hingewiesen, daß für den Fall $m=2$ ein sogenannter Multigraph vorliegt, bei dem zwei Ecken durch mehr als eine Kante verbunden sein dürfen. Hier sind zwei Ecken durch eine Doppelkante verbunden, so daß den entsprechenden Matrixelementen der Wert 2 zuzuordnen ist [6].

- [1] (a) U. Döring, Entwicklung eines Modells zur Untersuchung von Verbindungen mit dynamischer Struktur, Diplomarbeit an der Techn. Universität, Berlin 1975; (b) U. Döring u. P. J. Plath, Match 1, 151 (1975).
- [2] R. E. Leone u. P. v. R. Schleyer, Angew. Chem. 82, 889 (1970).
- [3] J. C. Barborak u. R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3080 (1967).

können weiter reduziert werden, indem man sie in Blöcke von Untermatrizen aufspaltet.

$$M_{(n, n)} = S_{(n, n)} + D_{(n, n)}, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} M_{(n, n)} &= \begin{pmatrix} C_{(m+1, m+1)} & 0 \\ 0 & C_{(m, m)} \end{pmatrix} \\ &+ \begin{pmatrix} 0 & A_{(m+1, m)} \\ A_{(m+1, m)}^T & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} C_{(m+1, m+1)} & A_{(m+1, m)} \\ A_{(m+1, m)}^T & C_{(m, m)} \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

$C_{(m+1, m+1)}$ und $C_{(m, m)}$ sind dabei die Nachbarmatrizen der Kreise C_{m+1} und C_m . Die Matrix $A_{(m+1, m)}$ und die zu ihr transponierte Matrix $A_{(m+1, m)}^T$ besteht nur aus Elementen vom Wert 1. Die Untersuchung der Automorphismengruppen der Graphen $M_{m+1, m}$, $S_{m+1, m}$ und $D_{m+1, m}$ zeigt, daß der Graph der statischen Relationen gerade die Randbedingung ist, die die Anzahl der Automorphismen auf die Anzahl der entarteten Strukturen reduziert (s. Tabelle 2).

Table 2. Hierarchie der Permutationsgruppen.

| Gruppe | Ordnung der Gruppe |
|--|--------------------|
| $F(D_{m+1, m}) \equiv S_{m+1} \times S_m$ | $m! \cdot (m+1)!$ |
| $F(S_{m+1, m}) \equiv F(M_{m+1, m}) \equiv D_{m+1} \times D_m$ | $4 \cdot m(m+1)$ |
| $G_{m+1, m} = Z_{m+1} \times Z_m$ | $m(m+1)$ |

Mit $F(G)$ wird die Automorphismengruppe des Graphen G , mit S_n symmetrische, mit D_n diedrische und mit Z_n zyklische Permutationsgruppen bezeichnet. Eine Permutation der Eckenmenge induziert eine Permutation der Kantenmenge. Es dürfen nur diejenigen Permutationen gezählt werden, die berücksichtigen, daß die Kanten des Graphen $S_{m+1, m}$ reaktionsinvariante Bindungen widerspiegeln. Die Anzahl der entarteten Strukturen kann damit durch Betrachtung der unveränderlichen Strukturelemente abgeleitet werden.

- [4] G. A. Olah u. P. v. R. Schleyer (Hrsg.), Carbonium Ions, John Wiley Intersc., New York 1973, Band 4, S. 1851.
- [5] F. Harary, Graphentheorie, R. Oldenbourg-Verlag, München 1974, S. 23, 27, 31, 158.
- [6] H. Sachs, Einführung in die Theorie der endlichen Graphen, Carl-Hanser-Verlag, München 1971, S. 32.