

Elektrocyclische Reaktionen von Radikalen^{**}

Von Gernot Boche und Günter Szeimies^[*]

In dieser Zuschrift möchten wir zeigen, daß die generell symmetrieverbotenen elektrocyclischen Umlagerungen von Radikalen durch Verlust der Molekülsymmetrie nicht in einen angeregten, sondern in den Grundzustand des Endproduktes führen.

Der erste Ansatz zur Behandlung von elektrocyclischen Radikalreaktionen unter dem Gesichtspunkt der Erhaltung der Orbitalsymmetrie^[1] stammt von Woodward und Hoffmann^[2]. Nach ihrer Grenzorbital-Betrachtung sollte der stereochemische Ablauf dieser Reaktionen durch die Symmetrie des obersten, einfach besetzten Molekülorbitals im Polyen-Reaktanten bestimmt werden.

Longuet-Higgins und Abrahamson^[3] veröffentlichten wenig später Orbital- und Zustandskorrelationsdiagramme für die Cyclopropyl-Allylradikal-Umwandlung. Danach ist sie sowohl im disrotatorischen als auch im konrotatorischen Prozeß symmetrieverboten; die Grundzustände von Ausgangs- und Endprodukt gehören jeweils verschiedenen Symmetrieklassen an, und unter Erhaltung der Orbital-symmetrie müßte die thermische Reaktion somit stets in einen elektronisch angeregten Zustand des Endprodukts führen. Beim Cyclopropylradikal erwarten diese Autoren dementsprechend eine „wesentlich höhere“ Aktivierungs-energie für die thermische Ringöffnung als beim Cyclopropyl-Kation oder -Anion.

Dieser Sachverhalt sollte sich verallgemeinern lassen: Alle thermischen elektrocyclischen Reaktionen von Radikalen, Radikalkationen und Radikal-anionen müßten symmetrieverboten sein und eine hohe Aktivierungsenergie erfordern (Abb. 1 und 2).

Diese Vorhersage hat sich experimentell nicht bestätigen lassen. So beträgt die Aktivierungsenergie der Cyclopropyl-

radikal-Ringöffnung in der Gasphase etwa 20–22 kcal/mol^[4] und ist bei einigen substituierten Cyclopropylradikalen^[5] so stark erniedrigt, daß die Ringöffnung selbst in Cumol erfolgreich mit der H-Abstraktion konkurriert^[6].

Offensichtlich sollte auch die bei der Umsetzung von *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien mit Alkalimetallen mögliche disrotatorische Ringöffnung zum Homocyclooctatetraen-Radikal-anion symmetrieverboten sein^[1]. Sie findet jedoch bereits bei –80°C statt^[7].

Nach den vergleichsweise niedrigen Aktivierungsenergien zu urteilen ist es sehr unwahrscheinlich, daß diese Radikal-umwandlungen in einen elektronisch angeregten Zustand des Endprodukts führen.

Störungen durch Substitution, nicht symmetrische Molekülschwingungen oder nicht völlig synchrone Veränderungen der geometrischen Parameter bei der Reaktion können zu einer Erniedrigung oder Aufhebung der Symmetrie des reagierenden Moleküls führen. Für „closed shell“-Systeme hat dies im wesentlichen keinen Einfluß auf die Gültigkeit der Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie^[1].

Dies ist anders bei elektrocyclischen Umwandlungen von Radikalen. Die Zerstörung der Ausgangs- und Endprodukt gemeinsamen Symmetrieelemente C_2 (Konrotation) und σ_v (Disrotation) führt im Verlauf der Reaktion zu einer zunehmenden Wechselwirkung der in Abbildung 2 sich kreuzenden Konfiguration A und B bzw. A' und A'' des ungestörten Moleküls^[8]. Die Größe der Wechselwirkung wird abhängen vom Ausmaß der Störung sowie vom Energieunterschied der beiden Zustände^[9]. Da sich diese entlang der Reaktionskoordinate energetisch sehr nahe kommen, genügt selbst eine geringe Verzerrung am reagierenden System für eine entscheidende Wechselwirkung, deren Folge die Vermeidung der Kreuzung („non crossing“-Regel), d. h. die Korrelation zwischen den Grundzuständen ist.

Die elektrocyclische Reaktion von Radikalen führt also aufgrund der zu Beginn der Reaktion beabsichtigten, aber schließlich durch den Verlust der Symmetrie vermiedenen

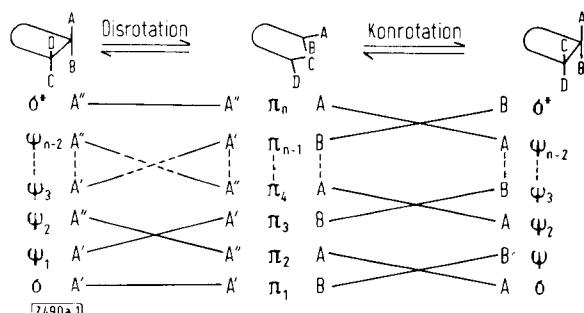


Abb. 1. Orbitalkorrelationsdiagramm für den disrotatorischen und den konrotatorischen Ringschluß eines linear konjugierten π -Elektronensystems.



Abb. 2. Zustandskorrelationsdiagramm für die disrotatorische und für die konrotatorische elektrocyclische Radikalreaktion unter Erhaltung der Orbitalsymmetrie (in allgemeiner Form).

[*] Dr. G. Boche und Dr. G. Szeimies
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] Übersicht: R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).

[2] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 87, 395 (1965).

[3] H. C. Longuet-Higgins u. E. W. Abrahamson, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2045 (1965).

[4] G. Greig u. J. C. J. Thynne, Trans. Faraday Soc. 62, 3338 (1966); 63, 1369 (1967).

[5] G. Wittig, V. Rautenstrauch u. F. Wingler, Tetrahedron Suppl. 7, 189 (1965); H. M. Walborsky u. J. C. Chen, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7573 (1970).

[6] Die Aktivierungsenergie der H-Abstraktion durch Cyclopropylradikale sollte zwischen 7 und 8 kcal/mol liegen; G. Greig u. J. C. J. Thynne, Trans. Faraday Soc. 63, 2196 (1967).

[7] R. Rieke, M. Ogliaruso, R. McClung u. S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4729 (1966); T. J. Katz u. C. Talcott, ibid. 88, 4732 (1966).

[8] Ein ähnlicher Mechanismus ist verantwortlich für das Auftreten symmetrieverbotener Übergänge in Elektronenspektren.

[9] Siehe z. B. M. J. S. Dewar: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York 1969, S. 47 ff.

[10] Es sei darauf hingewiesen, daß im Gegensatz zu „symmetrieverbotenen“ elektrocyclischen Umwandlungen von „closed shell“-Systemen hier nur *ein* Elektron einem energetisch ungünstigen Reaktionsweg zu folgen hat.

[11] K. Fukui, Accounts Chem. Res. 4, 57 (1971). Die Evans-Regel, eine weitere qualitative Methode zur Behandlung elektrocyclischer Reaktionen (s. M. J. S. Dewar, Tetrahedron Suppl. 8, 75 (1966)), ist auf Radikale nicht anwendbar.

[12] G. Szeimies u. G. Boche, Angew. Chem. 83, 979 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 12 (1971).



Abb. 3. Realistischer Verlauf (—) der Korrelationslinien bei elektrocyclischen Radikalreaktionen (in allgemeiner Form).

Kreuzung über eine „symmetrie-bedingte“ Aktivierungsschwelle^[10] in den Grundzustand des Endprodukts (Abb. 3).

Die Höhe der Aktivierungsenergie einer elektrocyclischen Radikalreaktion ist selbst qualitativ schwer abzuschätzen^[11]. Sie sollte abhängen von der energetischen Lage des elektronischen Grundzustandes und der angeregten Zustände des reagierenden Systems und auch vom Ausmaß der Symmetriestörung entlang der Reaktionskoordinate. Eine quantitative Behandlung der Cyclopropyl-Allylradikal-Umwandlung mit semi-empirischen SCF-MO-Methoden bringt die folgende Zuschrift^[12].

Ein eingegangen am 29. Juli 1971 [Z 490a]

Die elektrocyclische Umwandlung des Cyclopropylradikals in das Allylradikal: Eine semi-empirische SCF-MO-Studie^[**]

Von Günter Szejmies und Gernot Boche^[†]

Alle elektrocyclischen Umlagerungen von Radikalen sollten über eine symmetrievorbedingte Aktivierungsschwelle ablaufen^[11]. Da qualitative Betrachtungen keine eindeutige Aussage über das chemisch interessante Problem der Aktivierungsenergien der disrotatorischen und der konrotatorischen Ringöffnung gestatten^[11], führten wir am Beispiel der Cyclopropyl-Allylradikal-Umlagerung semi-empirische SCF-MO-Rechnungen nach dem CNDO/2^[12] und MINDO/2-Verfahren^[3] aus.

Wir legten für die Geometrie des Cyclopropylradikals die des Cyclopropans zugrunde^[4]. Für den Verlauf der Ringöffnung nahmen wir eine eindimensionale Reaktionskoordinate an, d. h., es wurden alle von der Umwandlung betroffenen geometrischen Parameter kontinuierlich in die des Allylsystems^[5] überführt. C—H-Bindungsabstände blieben unverändert. Außer für das Cyclopropyl- und das Allylradikal wurden die Energien von neun weiteren geometrischen Zwischenstufen berechnet, entsprechend einer Aufweitung des Winkels $C^2C^1C^3$ um je 6° von 60° auf 120° .

Da das Cyclopropylradikal am Radikalzentrum wohl eine Inversionsbarriere besitzt^[6], das trikovalente Kohlenstoffatom also pyramidale Struktur annimmt, gibt es zwei Möglichkeiten der disrotatorischen Ringöffnung. H^1 und H^3 (siehe Abb. 1) können sich entweder aufeinander zu (Disrotation 1) oder voneinander weg bewegen (Disrotation 2). Für die Konrotation gibt es nur eine Möglichkeit.

Der von uns angenommene Reaktionsablauf erhält die C_2 -Achse bzw. die σ_v -Ebene als Symmetrieelement entlang

der Reaktionskoordinate^[**]! Die gewählten Rechenverfahren berücksichtigen nur Grundzustandskonfigurationen; die Energiezunahme bzw. -abnahme erfolgt auf Korrelationsbahnen verschiedener Zustandssymmetrie (A' bzw. A" bei der Disrotation und A bzw. B bei der Konrotation). Ihr Schnittpunkt charakterisiert den Aktivierungskomplex und gestattet somit die Berechnung einer Aktivierungsener-

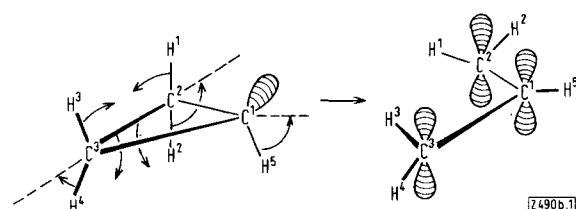


Abb. 1. Bewegung der H-Atome bei der Disrotation 1.

gie. Diese Modellreaktion ist „symmetrieverboten“, was sich auch im Ergebnis der Rechnungen zeigt. Die CNDO/2-Bindungs-Indices^[7] der C—C-Bindungen weisen im Bereich des Aktivierungskomplexes starke Diskontinuitäten auf.

Wir haben darauf hingewiesen^[11], daß eine Störung der Symmetrie entlang der Reaktionskoordinate die Reaktion durch Konfigurationswechselwirkung energetisch begünstigen könnte. Aus dieser Sicht ergeben unsere Rechnungen einen oberen Grenzwert für die Höhe der Aktivierungsenergie der Cyclopropyl-Allylradikal-Umwandlung (Ta-

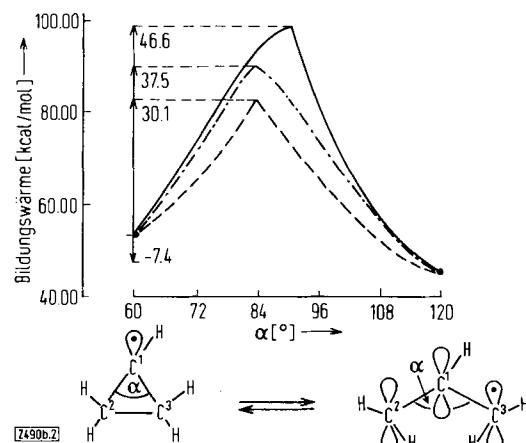


Abb. 2. Energetischer Verlauf der Cyclopropyl-Allylradikal-Umwandlung, berechnet nach MINDO/2. ---: Disrotation 1; —: Disrotation 2; - - -: Konrotation.

Tabelle 1. Berechnete Aktivierungsenergien (kcal/mol) für die Ringöffnung des Cyclopropylradikals zum Allylradikal. Bei MINDO/2 wird die Ringspannung in der von uns verwendeten Parametrisierung um etwa 12 kcal/mol zu niedrig geschätzt [8]. Die eingeklammerten Werte berücksichtigen diesen Sachverhalt.

Methode	Disrotation 1	Disrotation 2	Konrotation
CNDO/2	31.8	42.5	40.7
MINDO/2	30.1 (18.1)	46.6 (34.6)	37.5 (25.5)

belle 1). Abbildung 2 zeigt den energetischen Verlauf entlang der Reaktionskoordinate für den MINDO/2-Fall.

CNDO/2 und MINDO/2 geben jeweils recht ähnliche Werte. Wir halten die MINDO-Werte allerdings für zu-

[*] Dr. G. Szejmies und Dr. G. Boche
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[***] Für die Konrotation gilt diese Aussage streng nur dann, wenn wir die Reaktion mit trigonalem Radikalzentrum starten.