

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].

Eingegangen am 29. Juli 1971 [Z 490a]

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

Von Günter Szeimies und Gernot Boche^[*]

Alle elektrocyclischen Umlagerungen von Radikalen sollten über eine symmetriebedingte Aktivierungsschwelle ablaufen^[1]. Da qualitative Betrachtungen keine eindeutige Aussage über das chemisch interessante Problem der Aktivierungsenergien der disrotatorischen und der konrotatorischen Ringöffnung gestatten^[1], führten wir am Beispiel der Cyclopropyl-Allylradikal-Umlagerung semi-empirische SCF-MO-Rechnungen nach dem CNDO/2^[2] und MINDO/2-Verfahren^[3] aus.

Wir legten für die Geometrie des Cyclopropylradikals die des Cyclopropan 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 C²C¹C³ 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. H¹ und H³ (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 C₂-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 Aktivierungsenergie.

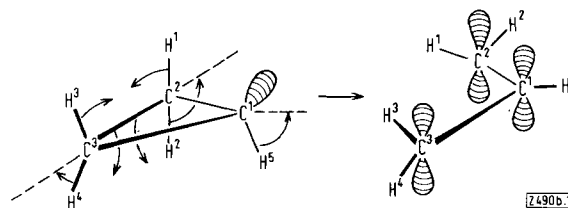


Abb. 1. Bewegung der H-Atome bei der Disrotation 1.

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^[1], 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-

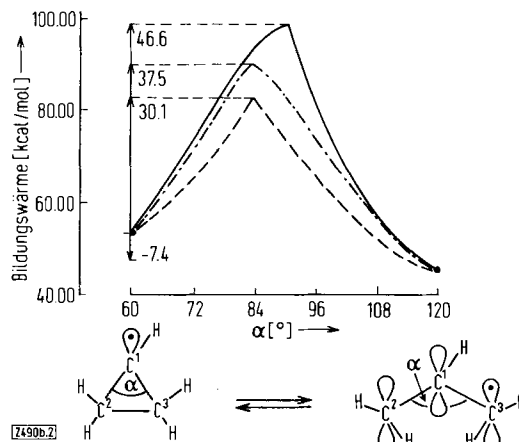


Abb. 2. Energetischer Verlauf der Cyclopropyl-Allylradikal-Umwandlung, berechnet nach MINDO/2. —: Disrotation 1; — —: Disrotation 2; - · - ·: Konrotation.

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. Szeimies 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.

verlässiger, da diese Methode Ringspannungseffekte weniger stark unterschätzt als CNDO/2.

Der von Grey und Thynne für die Cyclopropylradikal-Ringöffnung ermittelte Wert von 20–22 kcal/mol^[9] stimmt mit dem berechneten gut überein. Daß die Aktivierungsenergie bei geeignet substituierten Cyclopropylradikalen noch wesentlich niedriger sein kann, ergibt sich aus der erfolgreichen Konkurrenz der Ringöffnung mit der H-Abstraktion^[10], deren Aktivierungsenergie nur 7–8 kcal/mol beträgt^[11].

Übereinstimmend stellen CNDO/2 und MINDO/2 eine eindeutige Präferenz innerhalb der möglichen Ringöffnungsarten fest: Im Gegensatz zu früheren qualitativen Vorhersagen^[12] sollte nach unseren Ergebnissen die Disrotation 1 die geringste Aktivierungsenergie erfordern^[13].

Was macht diesen Reaktionsweg günstiger als die anderen? Die errechneten Gesamtenergien lassen sich in interpretierbare Teilenergien aufspalten^[14]. Eine Analyse dieser CNDO-Teilenergien in den verschiedenen Übergangszuständen zeigt, daß sich die Unterschiede der Aktivierungsenergien fast ausschließlich in dem Term wiederfinden, der für die kovalente Bindung entscheidend ist ($\sum_{A<B} E_{AB}^1$, Notation siehe ^[14]). Eine weitere Aufgliederung dieses Summenterms lehrt, daß es vorwiegend die Beiträge der drei C—C-Bindungen sind, die den Aktivierungsenergie-Unterschied ausmachen. Bei der Disrotation 1 haben somit die Kohlenstoffzentren im Übergangszustand zueinander insgesamt höhere kovalente Bindungsanteile als bei der Konrotation oder der Disrotation 2.

Eingegangen am 29. Juli 1971 [Z 490b]

[1] G. Boche u. G. Szeimies, *Angew. Chem.* 83, 978 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, Nr. 12 (1971).

[2] J. A. Pople, D. P. Santry u. G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* 43 S, 129 (1965); J. A. Pople u. G. A. Segal, *ibid.* 44, 3289 (1966); Parameter: K. B. Wiberg, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 59 (1968).

[3] N. C. Baird u. M. J. S. Dewar, *J. Chem. Phys.* 50, 1262 (1969); Parameter: N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget u. E. Haselbach, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3854 (1970).

[4] L. E. Sutton: *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, Spec. Publ. No. 11, Chem. Soc. London 1958, Suppl. Spec. Publ. No. 18, 1965.

[5] D. T. Clark u. G. Smale, *Tetrahedron* 25, 13 (1969).

[6] M. J. S. Dewar u. J. M. Harris, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 3652 (1969); M. J. S. Dewar u. M. Shanshal, *ibid.* 91, 3654 (1969), dort weitere Literatur.

[7] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* 24, 1083 (1968); C. Trindle u. O. Sinanoglu, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 853 (1969).

[8] M. J. S. Dewar, E. Haselbach u. M. Shanshal, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3505 (1970).

[9] G. Greig u. J. C. J. Thynne, *Trans. Faraday Soc.* 62, 3338 (1966); 63, 1369 (1967); die Stereochemie der Ringöffnung ist unbekannt.

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

[11] G. Greig u. J. C. J. Thynne, *Trans. Faraday Soc.* 63, 2196 (1967).

[12] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 395 (1965); H. C. Longuet-Higgins u. E. W. Abrahamson, *ibid.* 87, 2045 (1965).

[13] Als experimentelle Bestätigung könnte die Beobachtung angesehen werden, daß die Umsetzung von *syn*-9-Chlor (oder Methoxy)-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien mit Alkalimetallen unter disrotatorischer Ringöffnung zum all-*cis*-Cyclononatetraenyl-Anion führt. Die entsprechenden *anti*-Verbindungen ergeben dagegen weitgehend das *trans*, *cis*, *cis*, *cis*-Cyclononatetraenyl-Anion. G. Boche u. D. Martens, unveröffentlicht. G. Boche, D. Martens u. W. Danzer, *Angew. Chem.* 81, 1003 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 984 (1969).

[14] M. S. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 3122 (1969).

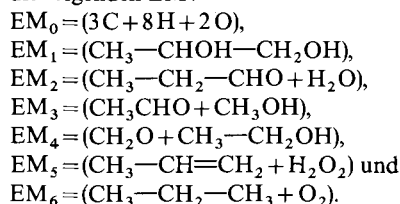
Beschreibung chemischer Systeme und ihrer Umwandlungen durch *be*-Matrizen und ihre Transformations-Eigenschaften^[1]

Von Ivar Ugi und Paul Gillespie^[*]

Chemische Systeme, welche den gleichen Satz von Atomkernen und Elektronen enthalten, folgen einer gemeinsamen Schrödinger-Gleichung. Dazu gehören nicht nur die Familien isomerer Moleküle, sondern auch die *Familien isomerer Ensembles von Molekülen* (FIEM).

Dieser letztere Begriff entspricht einer Erweiterung der Isomerie-Äquivalenz-Relation^[2] von einzelnen Molekülen auf Ensembles von Molekülen (EM). EM, die zur gleichen FIEM gehören, entstammen jeweils dem gleichen Satz *A* von Atomen.

Beispielsweise enthält die C₃H₈O₂-FIEM unter anderen die folgenden EM:



Die unterscheidbaren IEM (Stereoisomere werden hier nicht unterschieden) einer FIEM können durch eine Familie von *be*-Matrizen $F = (M_0, M_1, \dots, M_\phi, \dots, M_f)$ repräsentiert werden, deren Anzahl generell durch $f \leq (2N)!/2^T$ ($2N - T$)! gegeben ist, oder durch $f \leq N!/(N - T/2)!$, falls keine EM mit ungepaarten Elektronen in Betracht gezogen werden, wobei *N* die Gesamtzahl der gegebenenfalls in den Grundzuständen der IEM mit den $T = T_0$ Valenzelektronen von *A* (s. unten) besetzbaren AOs und LCAOs bedeutet. Die *be*-Matrix M_ϕ eines EM_ϕ, das aus einem Satz $A = \{A_1, A_2, \dots, A_n\}$ von *n* Atomen besteht, ist eine $n \times n$ -Matrix (s. Gl. (1))^[3].

$$M_\phi = \begin{bmatrix} e_1 & i_{12} & i_{13} & i_{14} \cdots i_{1n} \\ b_{21} & e_2 & i_{23} & i_{24} \cdots i_{2n} \\ b_{31} & b_{32} & e_3 & i_{34} \cdots i_{3n} \\ b_{41} & b_{42} & b_{43} & e_4 \cdots i_{4n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ b_{n1} & b_{n2} & \cdots & e_n \end{bmatrix} \quad (1)$$

Die Eintragungen $b_{\mu\nu}$ des *b*-Bereichs („unteres außerdiagonales Dreieck“) mit $\mu > \nu$ sind die formalen Bindungsordnungen der Bindungen zwischen Paaren von Atomen A_μ und A_ν . Sie haben folgende Bedeutung:

$b_{\mu\nu} = 0$: es besteht keine formale chemische Bindung zwischen A_μ und A_ν

$b_{\mu\nu} = 1$: $A_\mu\text{—}A_\nu$ (= Einfachbindung)

$b_{\mu\nu} = 2$: $A_\mu=A_\nu$ (= Doppelbindung)

$b_{\mu\nu} = 3$: $A_\mu\equiv A_\nu$ (= Dreifachbindung)

Mehrzentrenbindungen werden durch gebrochene Bindungsordnungen angegeben. Für Elemente der dritten Periode und höheren Perioden wird $b_{\mu\nu} > 1$ gewöhnlich vermieden.

Da eine chemische Bindung einer symmetrischen Relation entspricht, mit $b_{\mu\nu} = b_{\nu\mu}$, genügt der *b*-Bereich zur Bindungsinformation, so daß das „obere außerdiagonale Dreieck“

[*] Prof. Dr. I. Ugi und Dr. P. Gillespie
Department of Chemistry
University of Southern California
Los Angeles, Calif. 90007 (USA)