

der Orbitale ϕ_2 und ϕ_3 umkehrt^[4]. Dies bedeutet, daß sich die beiden Orbitale bei der Öffnung der Bindung C^1-C^4 kreuzen, wobei ein echtes Kreuzen wegen der Pseudosymmetrie verboten ist (siehe Abb. 2).

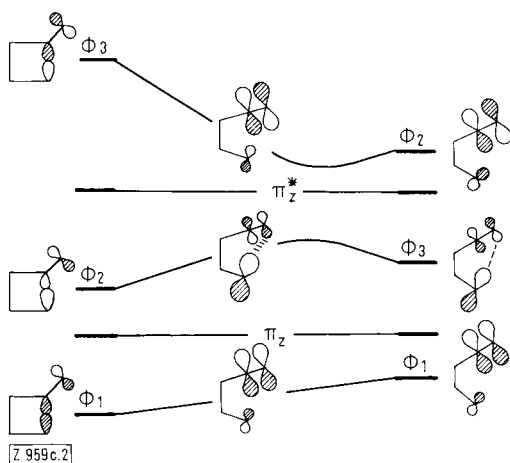


Abb. 2. Korrelationsdiagramm für die Spaltung der Bindung C^1-C^4 im Cyclobutanon.

Bei kleinem Dehnungsabstand C^1-C^4 hat das oberste besetzte σ -Orbital – wie bei den „normalen“ Ketonen (Abb. 1) – ϕ_2 -Charakter: der Bereich C^1-C^4 ist bindend, C^4-O ist antibindend. Bei großem Dehnungsabstand C^1-C^4 hat das oberste besetzte σ -Orbital ϕ_3 -Charakter: der für die Oxacarbon-Bildung entscheidende Bereich C^4-O ist bindend, C^1-C^4 ist antibindend.

Diese störungstheoretischen Überlegungen werden von EH-Rechnungen^[5] für das Korrelationsdiagramm von Abbildung 2 bestätigt^[6]. Somit wird bei der Dehnung der Bindung C^1-C^4 in einem elektronen-angeregten Cyclobutanon eine Situation geschaffen, in der das höchste (im π^*,n -Zustand einfach) besetzte σ -Orbital – anders als bei „normalen“ Ketonen – im Bereich C^4-O bindenden Charakter hat und so die Oxacarbon-Bildung begünstigt.

Diese qualitative MO-Analyse fordert weder ein 1,4-Alkyl/ Acyl-Diradikal als Zwischenverbindung auf dem Reaktionspfad zum Oxacarbon, noch schließt sie – im Gegensatz zur stereochemischen Untersuchung^[3] – eine solche Spezies aus; alles wird davon abhängen, in welchem Strukturbereich der Übergang von einer höheren zur untersten Energiehyperfläche stattfindet (siehe^[7]).

Eingegangen am 4. September,
in veränderter Form am 2. November 1973 [Z 959c]

[1] 17. Zuschrift über lichtinduzierte Reaktionen. Diese Arbeit wurde von der Farbwerke Hoechst AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Rechnungen wurden am Zentralen Recheninstitut der Universität Frankfurt durchgeführt. – 16. Zuschrift: G. Quinkert, K. H. Kaiser u. W.-D. Stohrer, Angew. Chem. 86, 198 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 3 (1974).

[2] Frühere Beispiele für die chemische Konsequenz der „through bond“-Kopplung: R. Hoffmann u. W.-D. Stohrer, Spec. Lect. XXIIIrd Int. Congr. Pure Appl. Chem., Vol. 1, S. 157, Butterworths, London 1971.

[3] G. Quinkert, P. Jacobs u. W.-D. Stohrer, Angew. Chem. 86, 197 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 3 (1974); die Bezeichnung „Oxacarben“ hat sich für cyclische Organooxycarbene eingebürgert.

[4] R. Hoffmann, Accounts Chem. Res. 4, 1 (1971); und zit. Lit.

[5] R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963); 40, 2745 (1964).

[6] W.-D. Stohrer, P. Jacobs, K. H. Kaiser, G. Wiech u. G. Quinkert, Fortschr. Chem. Forsch. 46, 181 (1974).

[7] W.-D. Stohrer, G. Wiech u. G. Quinkert, Angew. Chem. 86, 200 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 3 (1974).

Einfaches EH-Modell für die photochemische Cyclobutanon/Tetrahydrofuryliden-Isomerisierung^[1]

Von Wolf-Dieter Stohrer, Gerhard Wiech
und Gerhard Quinkert^[*]

Die lichtinduzierte Cyclobutanon/Tetrahydrofuryliden-Isomerisierung^[2] beginnt mit einer Dehnung der C^1-C^4 -Bindung. Von einem bestimmten Dehnungsabstand ab gruppieren sich die σ -Orbitale ϕ_2 und ϕ_3 um^[3]. Die Strukturbereiche vor und nach dieser Änderung der Orbitalfolge entsprechen den beiden zueinandergehörigen „bond“- (1) und „stretch“-Isomeren (2) (Abb. 1), und die Dehnung der Bindung C^1-C^4 im Cyclobutanon ist somit ein typisches Beispiel für die „bond-stretch“-Isomerie^[4]. Die Bindungsverhältnisse im „stretch“-Isomer (2) begünstigen a priori den (photochemischen) Ringschluß zwischen den Zentren C^4 und O zum entsprechenden Oxacarbon^[3].

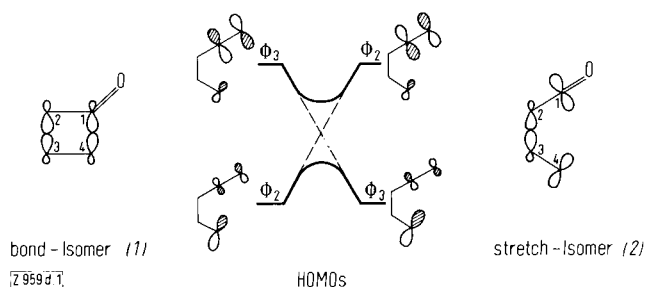
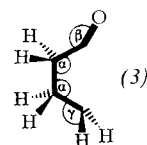


Abb. 1. Das Verhalten der σ -Orbitale ϕ_2 und ϕ_3 bei der „bond-stretch“-Isomerie.

Um ein Gefühl für die Dynamik der Liganden an C^1 und C^4 , die mit der „bond-stretch“-Isomerisierung verknüpft ist, zu entwickeln, haben wir mit der EH-Methode^[5] eine vollständige Energiehyperfläche für den Grundzustand sowie für den untersten Anregungszustand von (3) als Funktion der Freiheitsgrade α , β und γ berechnet.



Kurve A–E (Abb. 2) repräsentiert den Grundzustand. Der formal symmetrie-verbotene Übergang von (1) zu (2) erzeugt definitionsgemäß das Maximum B. Davor liegende Konformationen relaxieren zum ursprünglichen Edukt A (vgl. die nodalen Eigenschaften von ϕ_2); dahinter liegende Konformationen (vgl. die nodalen Eigenschaften von ϕ_3) relaxieren entweder unter Begünstigung der C^1-C^4 -Wechselwirkung durch „through bond“-Kopplung^[6] zum Minimum C (1,4-Alkyl/ Acyl-Diradikal) oder unter Betonung der „through space“-Wechselwirkung zwischen den Zentren C^4 und O zum Minimum E (Oxacarbon). Das oberste, zweifach besetzte Orbital ϕ_3 des 1,4-Alkyl/ Acyl-Diradikals ist im wesentlichen auf C^4 konzentriert, und die Spezies kann als ein Carbanion verstanden werden, das stark „through bond“-stabilisiert ist^[7]. Definiert man in einer hierzu formalen Analogie C^4 im Oxacarbon als ein durch Wechselwirkung mit dem O-Atom extrem „through space“-stabilisiertes „Carbanion“, so wäre der Übergang zwischen C und E als Inversion eines Carbanions zu

[*] Doz. Dr. W.-D. Stohrer, Dipl.-Chem. G. Wiech und Prof. Dr. G. Quinkert
Institut für Organische Chemie der Universität, Laboratorium Niederrad
6 Frankfurt am Main, Theodor-Stern-Kai 7

interpretieren. Die Höhe der Inversionsbarriere D bestimmt dann die kinetische Stabilität des Oxacarbens.

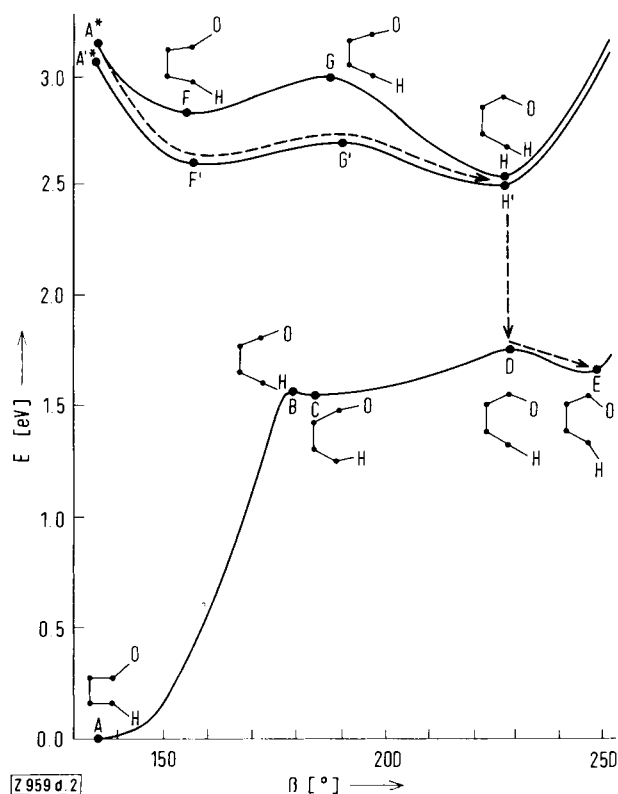


Abb. 2. Senkrechte Schnitte durch berechnete Energiehyperflächen; A–E: des EH-Grundzustands; A*–H bzw. A*–H': des untersten EH-Anregungs-zustandes mit Anordnung des O-Atoms in der Molekülebene bzw. um 30° aus der Molekülebene herausgenommen.

Die Punkte A*–H (Abb. 2) charakterisieren den tiefsten EH-angeregten Zustand von (3) mit dem O-Atom in der Molekülebene. Im Minimum F hat das π^* ,n-angeregte „bond“-Isomer einen etwas längeren C¹–C⁴-Abstand als im Grundzustand, und die weitere Dehnung dieser Bindung erzeugt einen wesentlich flacheren Energieanstieg als dort, da nur ein Elektron das C¹–C⁴-bindende Orbital ϕ_2 populierte. Der Übergang vom π^* ,n-angeregten „bond“-Isomer zum π^* ,n-angeregten „stretch“-Isomer ist – wie im Grundzustand – von einer Abwinkelung des Sauerstoffs nach innen auf C⁴ hin begleitet ($\beta > 180^\circ$), um die stabilisierenden Wechselwirkungen im einfach besetzten Orbital ϕ_3 zu optimieren; anders als im Grundzustand behält das System hierbei die ebene Anordnung an C⁴ bei. Die von ϕ_3 induzierte Abwinkelung des Sauerstoffs nach innen bewirkt ein Absenken des unbesetzten Orbitals ϕ_2 , das auf den Carbonylbereich konzentriert und hier antibindend ist. Der Rechnung entsprechend kreuzt ϕ_2 bei $\beta \approx 190^\circ$

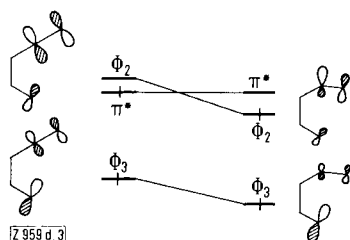


Abb. 3. Energiefolgen der Orbitale ϕ_3 , π^* und ϕ_2 des zum Cyclobutanon gehörigen „stretch“-Isomers für $\beta < \text{ca. } 190^\circ$ bzw. für $\beta > \text{ca. } 190^\circ$.

in G das bis dahin einfach besetzte, praktisch konstant bleibende Orbital π^* und übernimmt in der Rechnung dessen Elektron (Abb. 3).

Damit wird die Ablenkung, deren Richtung nach innen bereits vorgegeben war, nicht nur von ϕ_3 , sondern zunächst auch von ϕ_2 begünstigt, bis die anfangs schwache, im Verlauf der Einwinkelung aber stärker werdende antibindende Wechselwirkung zwischen C⁴ und O die stabilisierende Bewegung im Minimum H auf der σ^* ,n-angeregten Energiehyperfläche „stoppt“. Ein weiteres stabilisierendes Einschwingen des O-Atoms nach C⁴ hin ist ab jetzt nur noch möglich, wenn das Elektron aus dem C⁴–O-antibindenden Orbital ϕ_2 ins C⁴–O-bindende Orbital ϕ_3 überwechselt. Tritt diese innere Umwandlung („ σ -gekoppelter“^[18] Übergang von H nach D) so rasch ein, daß eine thermische Äquilibrierung bei H nicht möglich ist, setzt das mobile Molekül die zuvor begonnene Bewegung auch nach Erreichen von D fort und gelangt so nach E^[9].

Ähnlich wie ein Elektron in ϕ_2 das Abwinkeln des Dreizentren-Systems O–C¹–C² begünstigt, wird ein Elektron im π^* -Orbital der CO-Gruppe des π^* ,n-angeregten Cyclobutanons das Herausdrehen des Sauerstoffs aus der Molekülebene bewirken^[11]. Um den tendenziellen Einfluß dieser Konformations-Änderung auf unser unrealistischeres, dafür aber transparenteres Modell aufzufinden, haben wir eine zweite Energiehyperfläche für den tiefsten EH-angeregten Zustand berechnet, wobei nun das O-Atom um 30° aus der Molekülebene herausragt. Die neu gewonnene Energiekurve A*–H' entspricht qualitativ dem durch die Punkte A*–H charakterisierten Kurvenzug. Die energetisch tiefere Lage der erstgenannten Kurve ist eine Folge der $\sigma^*\pi^*$ -Mischung im nichtplanaren System. Hierdurch wird auch das Kreuzen der Energiehyperfläche vom „ π^* ,n“- und „ σ^* ,n“-angeregten „stretch“-Isomer vermieden: der Kreuzungspunkt G der Hyperflächen des π^* ,n- und σ^* ,n-angeregten „stretch“-Isomers wird zum echten Maximum G'. Die lichtinduzierte Cyclobutanon/Tetrahydrofuryliden-Isomerisierung erweist sich nach unserem einfachen Modell als eine diabatische Umlagerung, bei der das Oxacarbon im photochemischen Primärprozeß entsteht^[12].

Eingegangen am 4. September,
in veränderter Form am 2. November 1973 [Z 959 d]

- [1] 18. Zuschrift über lichtinduzierte Reaktionen. Diese Arbeit wurde von der Farbwerke Hoechst AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Rechnungen wurden am Zentralen Recheninstitut der Universität Frankfurt durchgeführt. – 17. Zuschrift: [3].
- [2] D. R. Morton u. N. J. Turro, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3947 (1973); und zit. Lit.
- [3] W.-D. Stohrer, G. Wiech u. G. Quinkert, Angew. Chem. 86, 199 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 3 (1974); die Bezeichnung „Oxacarben“ hat sich für cyclische Organooxycarbene eingebürgert.
- [4] W.-D. Stohrer u. R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1661 (1972).
- [5] R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963); 40, 2745 (1964).
- [6] R. Hoffmann, Accounts Chem. Res. 4, 1 (1971); und zit. Lit.
- [7] R. Gleiter, W.-D. Stohrer u. R. Hoffmann, Helv. Chim. Acta 55, 893 (1972); P. Buck, R. Gleiter u. G. Köbrich, Chem. Ber. 103, 1431 (1970).
- [8] A. W. J. D. Dekkers, J. W. Verhoeven u. W. N. Speckamp, Tetrahedron 29, 1691 (1973); und zit. Lit.
- [9] Daß sich Moleküle, die durch innere Umwandlung nach D gelangt sind, auf Reaktionswege nach E sowie nach C hin verteilen, widerspricht dem stereochemischen Befund [10].
- [10] G. Quinkert, P. Jacobs u. W.-D. Stohrer, Angew. Chem. 86, 197 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 3 (1974).
- [11] D. C. Moule, Can. J. Phys. 47, 1235 (1969).
- [12] Zur möglichen Konsequenz einer expliziten Berücksichtigung der Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung siehe [13].
- [13] W.-D. Stohrer, P. Jacobs, K. H. Kaiser, G. Wiech u. G. Quinkert, Fortschr. Chem. Forsch. 46, 181 (1974).