

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT «DIE CHEMIE»

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

81. JAHRGANG 1969

HEFT 21

SEITE 797–870

Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie^{****}

Von R. B. Woodward^[*] und R. Hoffmann^[**]

1. Einleitung

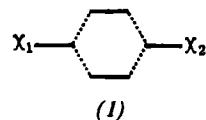
Unter allen Möglichkeiten, die es heute zur theoretischen Behandlung der chemischen Bindung gibt, darf das Molekülorbital-Verfahren als dasjenige gelten, das sich in der Hand des organischen Chemikers als am fruchtbarsten erwiesen hat und das den Bedürfnissen des Organikers am besten entspricht. Dennoch ist dieses Verfahren mit nur wenigen Ausnahmen vor allem zum Studium statischer Moleküleigenschaften – im Grund- und Anregungszustand – verwendet worden, und nur selten hat man versucht, seine Aussagekraft an reagierenden Systemen zu erproben.

1965 haben wir in drei vorläufigen Mitteilungen^[1–3] die Grundlagen für die theoretische Behandlung aller Synchronreaktionen gelegt. Wie sich diese Ideen entwickelten, ist anderswo nachzulesen^[4]. Ihr Prinzip besteht darin, daß solche Reaktionen glatt verlaufen, wenn zwischen den Orbitalsymmetrie-Eigenschaften der Reaktanden und Produkte Übereinstimmung herrscht, und daß ihr Ablauf mit Schwierigkeiten verbunden ist, wenn diese Übereinstimmung fehlt – oder kürzer gesagt, daß bei Synchronreaktionen die Orbital-symmetrie erhalten bleibt. Dieses Prinzip hat weithin Beachtung gefunden; seine Anwendungen, die Prüfun-

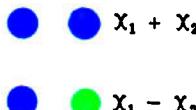
gen, die es überstand, und die aus ihm abgeleiteten und bestätigten Voraussagen sind eindrucksvoll. Im folgenden geben wir eine ausführliche Beschreibung unserer Vorstellungen, zeigen einige Entwicklungen auf, die in den vergangenen Jahren teils aus unserem Laboratorium, teils aus anderen Arbeitskreisen bekannt geworden sind, und erläutern einige neue Aspekte.

2. Orbitale und chemische Bindung

Es ist nützlich, zunächst die Grundlagen der Molekülorbitaltheorie der chemischen Bindung ins Gedächtnis zu rufen^[5]. Molekülorbitale werden als Kombinationen von Atomorbitalen konstruiert und dann mit Elektronenpaaren besetzt. Kombiniert man zwei äquivalente Atomorbitale χ_1 und χ_2 , so entstehen immer zwei Molekülorbitale, nämlich ein bindendes und ein entsprechendes antibindendes Orbital (1)



Die bindende Kombination ist durch eine positive Überlappung und durch eine erhöhte Elektronendichte zwischen den Atomkernen gekennzeichnet, die antibindende Kombination dagegen durch eine negative Überlappung und eine Knotenfläche der Elektronendichte zwischen den Kernen. Sind χ_1 und χ_2 s-Orbitale, so ist die bindende Kombination $\chi_1 + \chi_2$ und die antibindende $\chi_1 - \chi_2$.



[*] Prof. R. B. Woodward
Department of Chemistry, Harvard University
12 Oxford Street
Cambridge, Mass. 02138 (USA)

[**] Prof. Roald Hoffmann
Department of Chemistry, Cornell University
Ithaca, N. Y. 14850 (USA)

[****] Diese Arbeit wird sowohl in deutscher als auch in englischer Sprache als Broschüre gedruckt, die vom Verlag Chemie GmbH, 694 Weinheim, Postfach 129/149, zum Preis von ca. DM 16.– bezogen werden kann. Die englische Fassung der Broschüre ist auch bei Academic Press, New York und London, erhältlich.

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

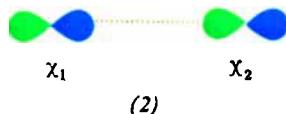
[2] R. Hoffmann u. R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 87, 2046 (1965).

[3] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 2511 (1965).

[4] R. B. Woodward: Aromaticity. Special Publication No. 21. The Chemical Society, London 1967, S. 217.

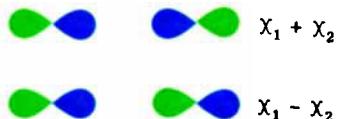
[5] Außer dem klassischen Text von C. A. Coulson (Valence. 2. Aufl., Oxford University Press, London 1961) empfehlen wir: C. A. Coulson u. E. T. Stewart in S. Patai: The Chemistry of Alkenes. Wiley-Interscience, New York 1964; E. Heilbronner u. H. Bock: Das HMO-Modell und seine Anwendung. Verlag Chemie, Weinheim 1968, und R. S. Mulliken, Science 157, 13 (1967); Angew. Chem. 79, 541 (1967).

Sind χ_1 und χ_2 p-Orbitale, die σ -artig in Wechselwirkung treten und so orientiert sind, wie es das Diagramm (2) zeigt,

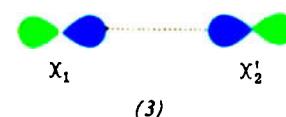


In dieser Arbeit sind die Phasen der Wellenfunktionen durch Farben gekennzeichnet: positiv = blau, negativ = grün. Wenn die Phasenbeziehungen keine Rolle spielen, erscheinen die Orbitale in Grau.

so ist die bindende Kombination wiederum $\chi_1 + \chi_2$, die antibindende $\chi_1 - \chi_2$.



Man führe sich indessen vor Augen, daß bei andersartiger Orientierung der Ausgangsorbitale, z.B. (3),



$\chi_2' = -\chi_2$ gilt und damit die bindende Kombination $\chi_1 - \chi_2'$, die antibindende $\chi_1 + \chi_2'$ wäre. Wichtig ist auch, daß die Multiplikation einer Wellenfunktion mit -1 ihre Energie nicht ändert, so daß die Überlappung zweier Orbitallappen mit negativem Vorzeichen der Überlappung zweier Orbitallappen mit positivem Vorzeichen vollkommen äquivalent ist und $-\chi_1 - \chi_2$ daselbe bindende Orbital ist wie $\chi_1 + \chi_2$.

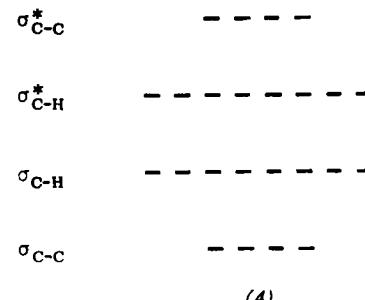


Die Beschreibung der σ -Bindungen in Kohlenwasserstoffen ist einfach. Jede formale chemische Bindung umfaßt ein σ - und ein σ^* -Orbital, bei C-H- und C-C-Bindungen also:



In diesen Zeichnungen erscheinen die Molekülorbitale als Überlappungen zweier Hybridorbitale, deren Hybridisierung nicht spezifiziert ist. Es sei betont, daß solche Darstellungen nur anschauliche Gedächtnisstützen sind. Die wesentlichen Eigenschaften eines σ -Orbitals sind eine ungefähre Zylindersymmetrie um die Bindungsachse, eine hohe Elektronendichte und keine Knotenfläche zwischen den Atomkernen.

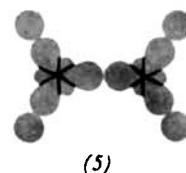
Für Cyclobutan zum Beispiel weist unser einfaches Bild der Bindungen vier C-C- und acht C-H- σ -Niveaus auf, zu denen jeweils ein σ^* -Niveau gehört (4). Die 1s-Orbitale des Kohlenstoffs bleiben außer Betracht. In jedem σ -Niveau befinden sich zwei Elektronen. Aus



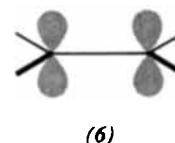
spektroskopischen Untersuchungen ergibt sich, daß der Abstand zwischen besetzten (σ) und unbesetzten (σ^*) Niveaus in der Größenordnung von 10 eV liegt.

Die Orbitale, die wir konstruiert haben, sind semilokalisiert. Ihre Delokalisierung erstreckt sich nur über zwei Atome. Solche Orbitale genügen für die Analyse von Moleküleigenschaften, die von allen besetzten Molekülorbitalen abhängen: Bindungslängen, Energien, Dipolmomente. Sie sind nicht die eigentlichen Molekülorbitale des Moleküls, denn diese sind vollkommen delokalisiert, sofern es die Symmetrie des Moleküls gestattet. Will man also physikalische Eigenschaften diskutieren, die von einem oder zwei bestimmten Molekülorbitalen abhängen, zum Beispiel Spektren oder das Ionisierungsverhalten, so muß man diese vollkommen delokalisierten Orbitale konstruieren. Einzelheiten darüber enthält der Abschnitt 3.

Neben σ -Bindungen kommen in organischen Molekülen delokalisierte π -Orbitale vor. So läßt sich beispielsweise die Elektronenstruktur des Äthylens wie folgt beschreiben: Das Molekül enthält vier σ -C-H-Bindungen und eine σ -C-C-Bindung (5). Jede erzeugt ein σ - und



ein σ^* -Niveau; in den σ -Niveaus befinden sich fünf Elektronenpaare. Übrig bleiben zwei Elektronen und zwei atomare p-Orbitale, die auf der Ebene des Moleküls senkrecht stehen (6). Diese vereinigen sich zu einem π - und einem π^* -Orbital, und der Unterschied



zwischen diesen besteht im Fehlen bzw. Vorhandensein einer Knotenfläche zwischen den Atomen (Abbildung 1).

Zwei unabhängige Symmetrieeoperationen können dazu dienen, diese Orbitale zu charakterisieren: die auf der Ebene des Moleküls senkrecht stehende und das Molekül halbierende Spiegelebene m und die durch den Mittelpunkt der C-C-Bindung laufende zweizählige Achse C_2 . Man sieht aus Abbildung 1, daß die Äthy-

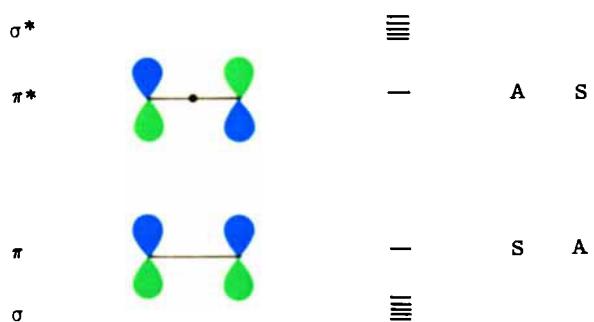
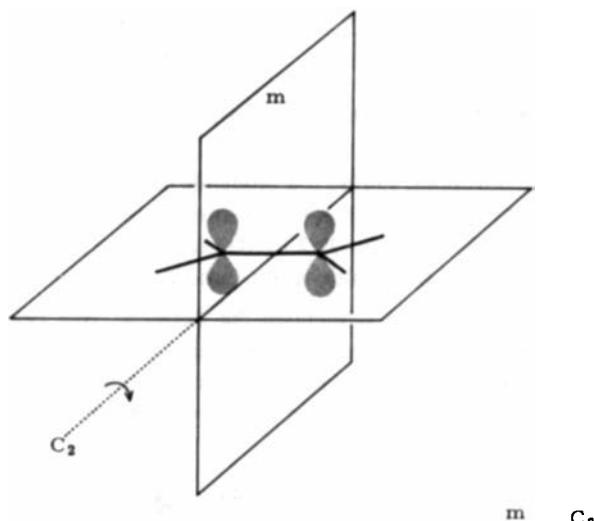


Abb. 1. Molekülorbitale des Äthylen und Symmetrieeigenschaften der π - und π^* -Orbitale. A = antisymmetrisch, S = symmetrisch. Die waagerechten Striche verdeutlichen die Energieniveaus der Orbitale.

len- π -Orbitale für beide Symmetrieeoperationen jeweils entgegengesetzte Symmetrieeigenschaften haben. So ist das π -Orbital symmetrisch (S) bezüglich der Spiegel-ebene m und antisymmetrisch (A) bezüglich der Achse C_2 .

Die Überlappung zwischen den beiden $2p_z$ -Orbitalen ist deutlich geringer als die Überlappung bei σ -Wechselwirkungen, so daß die π -Bindung schwächer als eine σ -Bindung ist und die π - und π^* -Niveaus oberhalb bzw. unterhalb der σ - und σ^* -Niveaus liegen (Abbildung 1).

In Abbildung 2 zeigen wir die drei π -Molekülorbitale des Allylsystems. Dabei ist besonders die Verteilung der Knotenflächen wichtig. Ihrem Charakter als π -Orbitale entsprechend sind alle Orbitale antisymmetrisch bezüglich der Ebene des Allylsystems. Das niedrigste Orbital (es ist im Allyl-Kation doppelt besetzt) hat keine weitere Knotenfläche. Das mittlere, nichtbindende Orbital (das im Allyl-Radikal einfach, im Anion zweifach besetzt ist) hat eine Knotenfläche, wodurch eine Beteiligung des $2p$ -Orbitals des mittleren C-Atoms ausgeschlossen ist. Das Orbital mit der höchsten Energie schließlich hat zwei Knotenflächen.

Die vier π -Molekülorbitale des Butadien-Systems zeigt Abbildung 3 für den Fall einer *s-cis*-Anordnung^[6,7].

[6] In dieser Arbeit symbolisieren wir Molekülorbitale durch die Atomorbitale, deren Wechselwirkung das Molekülorbital ergibt. Da es uns im allgemeinen nur auf die Verteilung der Knotenflächen ankommt, sehen wir über die Tatsache hinweg, daß die Koeffizienten – und damit die relativen Größen – der Atomorbital-Beiträge nicht alle gleich sind.

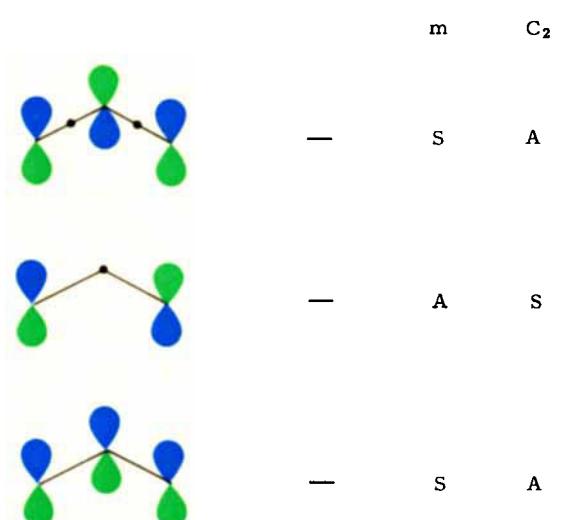
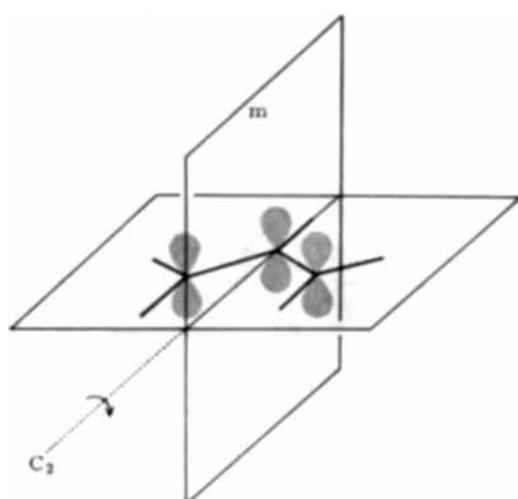
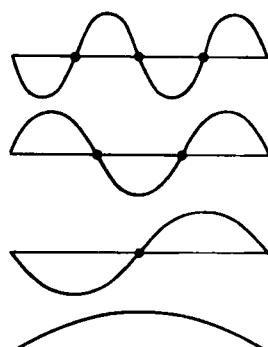


Abb. 2. π -Molekülorbitale des Allylsystems. A = antisymmetrisch, S = symmetrisch.

Wiederum achtet man auf die Verteilung der Knotenflächen und die alternierenden Symmetrieeigenschaften. Daß mit steigender Energie der Orbitale auch die Zahl



(7)

[7] Die elektronische Struktur der Polyene ist wahrscheinlich das am weitesten entwickelte Teilgebiet der halbempirischen Molekülorbital-Theorie. Einen sehr guten Überblick über dieses Gebiet findet man in L. Salem: The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems. Benjamin, New York 1966; siehe auch A. Streitwieser: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. Wiley, New York 1961.

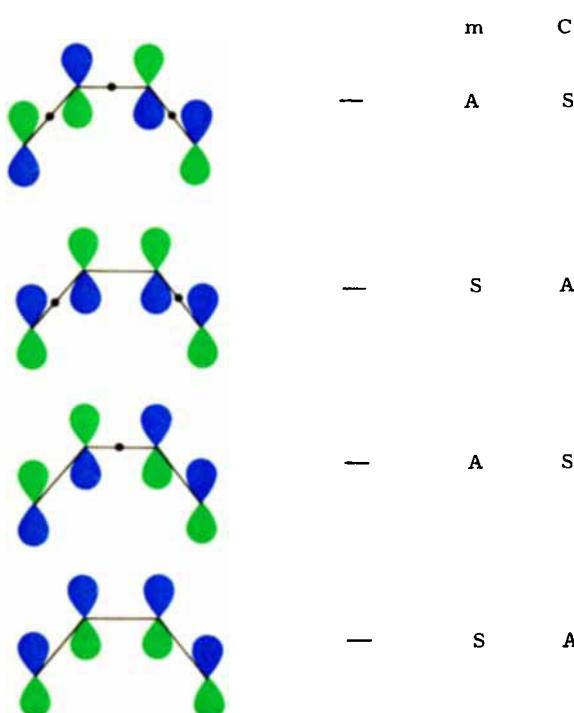
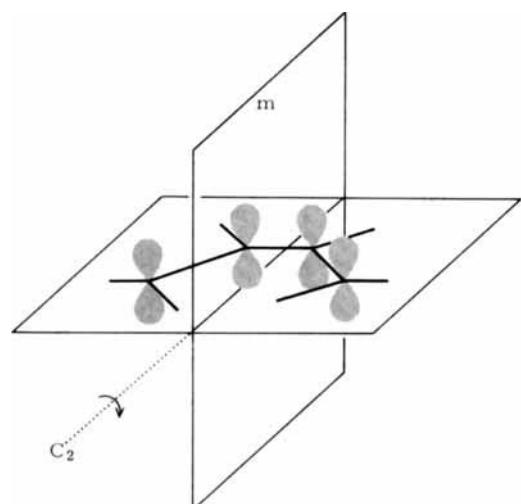


Abb. 3. Die vier π -Molekülorbitale des Butadiens in *s-cis*-Anordnung. A = antisymmetrisch, S = symmetrisch.

der Knotenflächen zunimmt, ist kein Zufall, sondern folgt sowohl aus der klassischen Mechanik als auch aus der Quantenmechanik: Die Umhüllenden der Polyen-Orbitale haben das gleiche Aussehen wie die Wellenfunktion eines Teilchens in einem eindimensionalen Kasten (7). Das niedrigste Orbital hat keine Knotenfläche, das nächst höhere eine, das folgende zwei und so weiter bis zum höchsten Orbital, das die maximal mögliche Zahl von Knotenflächen aufweist. Allgemein gilt für das k -te Orbital eines Polyen- oder Polyenyl-Systems mit n Kohlenstoff-Atomen:

$$\Psi_k = \sum_{i=1}^n C_{ki} \Phi_i,$$

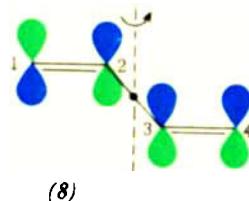
wobei Φ_i die von einem Ende der Kette aus fortlaufend numerierten Atomorbitale sind. Für die Koeffizienten gilt [7]:

$$C_{ki} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{\pi k i}{n+1}$$

Die Symmetrie der Orbitale alterniert mit zunehmender Energie.

Ist n geradzahlig, so sind $n/2$ bindende und $n/2$ antibindende π -Orbitale vorhanden, während eine ungerade Zahl der C-Atome $(n-1)/2$ bindende, $(n-1)/2$ antibindende und ein nichtbindendes π -Orbital zur Folge hat.

Von Bedeutung ist schließlich die Tatsache, daß kein Molekülorbital zugleich symmetrisch und antisymmetrisch mit Bezug auf irgendein molekulares Symmetrieelement sein kann. So ist das Orbital (8) bezüglich einer



Drehung um 180° symmetrisch, wenn man die Atome 2 und 3 betrachtet, aber antisymmetrisch an den Atomen 1 und 4. Daher ist es kein zuverlässiges Molekülorbital des Butadiens.

3. Korrelationsdiagramme

Die Korrelationsdiagramme für zweiatomige Spezies, die erstmals *Hund* und *Mulliken* Anfang der dreißiger Jahre im Rahmen des Modells des „vereinigten Atoms“ zeichneten, spielen in der theoretischen Chemie eine bedeutende Rolle^[8]. Um ein solches Diagramm zu konstruieren, stellt man sich vor, daß sich zwei Atome aus unendlicher Entfernung einander nähern. Die Energieniveaus der getrennten Atome zeichnet man in der ungefähren Reihenfolge zunehmender Energie an eine Seite des Diagramms und bewegt die Atome dann über den (physikalisch vernünftigen) Abstand, den sie im Molekül haben, hinaus aufeinander zu, bis die Kerne (was physikalisch unmöglich ist) ineinanderfallen. Die Energieniveaus des vereinigten Atoms sind wiederum bekannt. Sie werden am anderen Rand des Diagramms eingetragen. Dann sucht man die Orbitale der getrennten Atome und des vereinigten Atoms, die während der hypothetischen Reaktion ihre Symmetrie beibehalten haben, und verbindet sie miteinander unter Beachtung des quantenmechanischen Kreuzungsverbotes, das besagt, daß sich nur Niveaus ungleicher Symmetrie schneiden dürfen (Abbildung 4).

Auf diese Weise gewinnt man aus den verhältnismäßig gut bekannten Niveauschemata der getrennten Atome und des vereinigten Atoms nützliche Information über das Niveauschema der zwischen beiden Extremen liegenden, dem Molekül entsprechenden Region. Mit

[8] F. Hund, Z. Physik 40, 742 (1927); 42, 93 (1927); 51, 759 (1928); R. S. Mulliken, Physic. Rev. 32, 186 (1928); Rev. mod. Physics 4, 1 (1932); siehe auch G. Herzberg: The Electronic Structure of Diatomic Molecules. 2. Aufl., Van Nostrand, Princeton 1950.

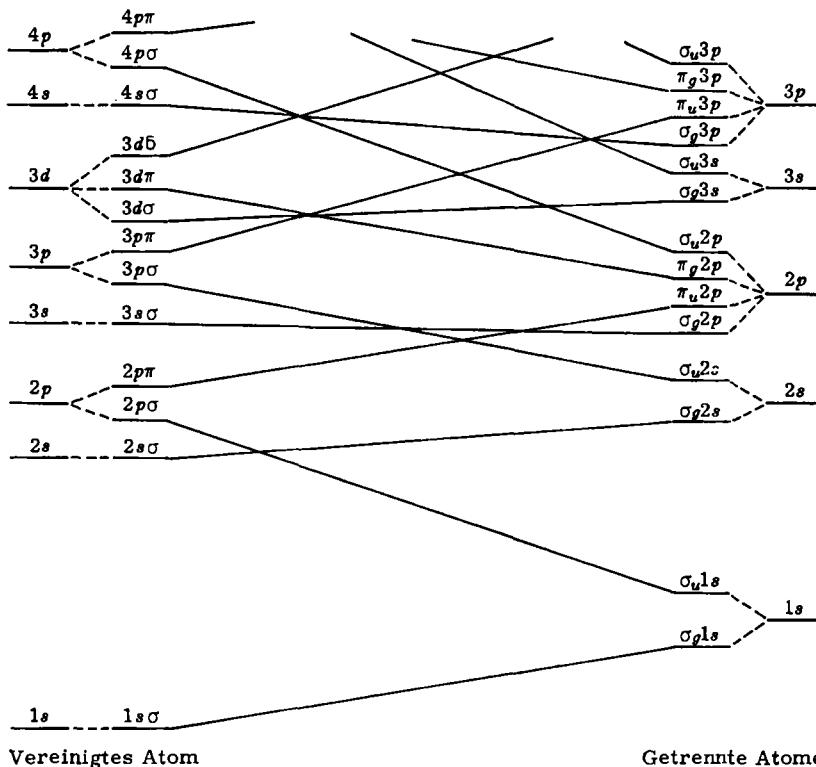


Abb. 4. Beispiel eines atomaren Korrelationsdiagramms.

Hilfe eines solchen Diagramms ließ sich beispielsweise verstehen, warum das Sauerstoffmolekül im Grundzustand als Triplet vorliegt.

Ganz analog kann man nun auch für eine Synchronreaktion, z. B. eine Cycloaddition, ein Korrelationsdiagramm zeichnen. Dabei erscheinen auf der einen Seite die in etwa bekannten Energieniveaus der Reaktanden, auf der anderen die des Produktes. Mit Annahmen über die Geometrie der gegenseitigen Näherung der Reaktanden lassen sich die Niveaus auf beiden Seiten des Diagramms bezüglich der während der Annäherung erhaltenen gebliebenen Symmetrie gruppieren, worauf man schließlich Niveaus gleicher Symmetrie durch Linien verbindet. Ein solches molekulares Korrelationsdiagramm liefert nützliche Information über die zwischen den Extremen liegende Region, die in diesem Fall dem Übergangszustand der Reaktion entspricht.

Die Konstruktion solcher molekularen Korrelationsdiagramme sei im folgenden ausführlich erklärt. Als erstes Beispiel wählen wir die mit maximaler Symmetrie verlaufende Annäherung von zwei Äthylenmolekülen, die zum Cyclobutan führt (Abbildung 5). Wie bei theoretischen Überlegungen üblich, vereinfachen wir den

Vorgang unter Beibehaltung aller wesentlichen physikalischen Details soweit wie zulässig, um ihn so durchsichtig wie möglich zu machen. Wir benutzen im Korrelationsdiagramm also *nur vier* Orbitale, nämlich die vier π -Orbitale der beiden Äthylenmoleküle. Im Verlauf der Reaktion gehen diese vier π -Orbitale in vier σ -Orbitale des Cyclobutans über. Die C-H- und C-C- σ -Bindungen der Äthylengerüste dürfen wir im Korrelationsdiagramm vernachlässigen, denn, obwohl sich ihre Hybridisierung während der Reaktion ändert, bleiben ihre Zahl, ihre Energieniveaus (ungefähr) und insbesondere ihre Symmetrieeigenschaften erhalten.

Erster Schritt in der Konstruktion des Korrelationsdiagramms ist die Auswahl der entscheidenden Bindungen und ihre energetische Plazierung in Reaktanden und Produkt. Das Ergebnis für den vorliegenden Fall zeigt Abbildung 6, in der die gestrichelte Waag-

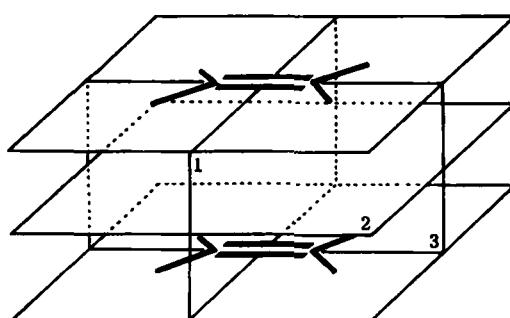


Abb. 5. Annäherung von zwei parallelen Äthylenmolekülen.

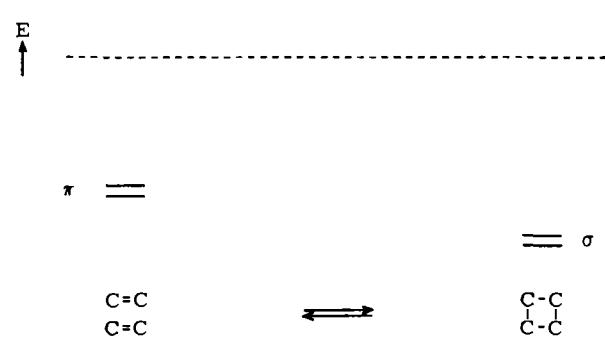
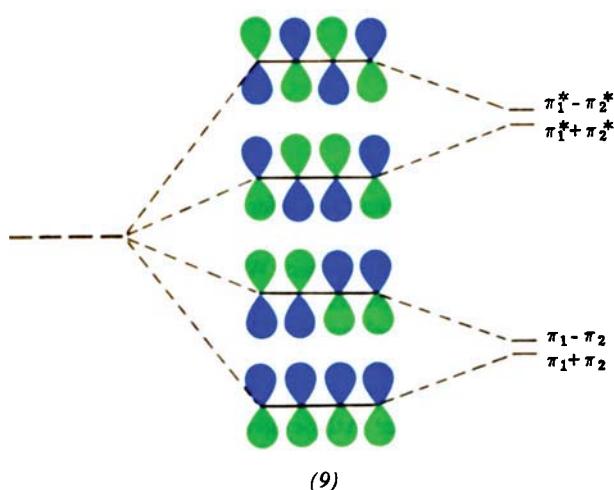


Abb. 6. Energieniveaus der für die Bildung von Cyclobutan aus zwei parallel liegenden Äthylenmolekülen entscheidenden Orbitale.

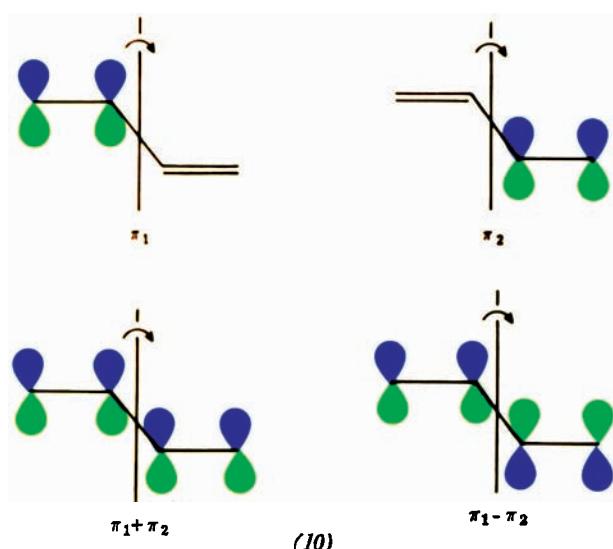
rechte das nichtbindende Niveau kennzeichnet, also etwa der Energie eines Elektrons im 2p-Orbital eines freien Kohlenstoffatoms entspricht.

Die Orbitale σ und σ^* liegen weiter auseinander als π und π^* . Obwohl kaum Veranlassung besteht, diese Anordnung in Frage zu stellen, sei betont, daß sie für die folgende Argumentation in keiner Weise wichtig ist. Um eine Vorstellung von der Größenordnung der Energieunterschiede zu bekommen, können wir den Abstand $\pi - \pi^*$ ungefähr gleich 5 eV setzen [7].

Als nächstes zeichnen wir die Molekülorbitale der Reaktanden und Produkte auf, wobei einige Bemerkungen zur Konstruktion von Molekülorbitalen der miteinander in Wechselwirkung tretenden Systeme nützlich sind. Als Beispiel diene das *s-trans*-Butadien. Eine Möglichkeit, die vier Molekülorbitale des Butadiens zu erhalten, besteht darin, alle vier Atomorbitale so miteinander in Wechselwirkung zu bringen, wie das links im Schema (9) dargestellt ist.

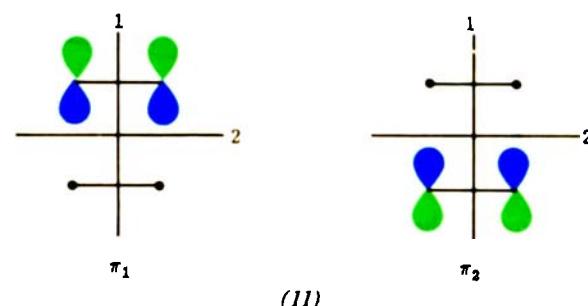


Eine andere Möglichkeit besteht darin, das Butadien so zu behandeln, als entstünde es durch die Wechselwirkung zwischen zwei semilokalisierten Doppelbindungen. Während aber die beiden bindenden π -Orbitale π_1 und π_2 zweier Äthylenmoleküle zur Beschreibung der isolierten Doppelbindungen vollkommen ausrei-

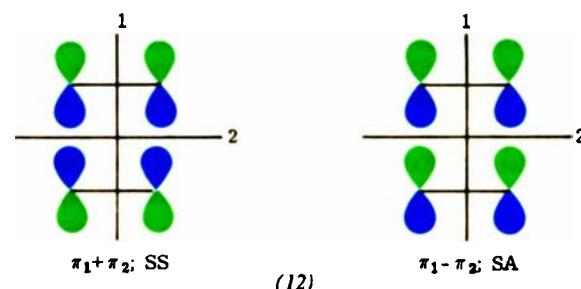


chen, passen sie nicht zur Beschreibung der Molekülorbitale des Butadiens. Molekülorbitale müssen immer symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich der molekularen Symmetrieelemente sein. Im vorliegenden Fall ist die entscheidende Symmetrieroberung eine Drehung von 180° um eine zweizählige Achse. Infrage kommen hier also nur die Kombinationen $\pi_1 \pm \pi_2$ (10), denn nur sie genügen den Symmetrieverbindungen. Natürlich stimmen diese Kombinationen topologisch mit den beiden niedrigsten Butadien-Orbitalen überein, die man bei Annahme einer direkten Wechselwirkung zwischen den vier Atomorbitalen erhält.

Wir können uns jetzt dem analogen Problem der Molekülorbitale zweier sich gegenseitig nähernder Äthylenmoleküle widmen. Zeichnet man die Orbital-Querschnitte in derjenigen Ebene, der wir in Abbildung 5 die Ziffer 3 gegeben haben, so erhält man die lokalisierten π -Bindungen der beiden Äthylenmoleküle (11).



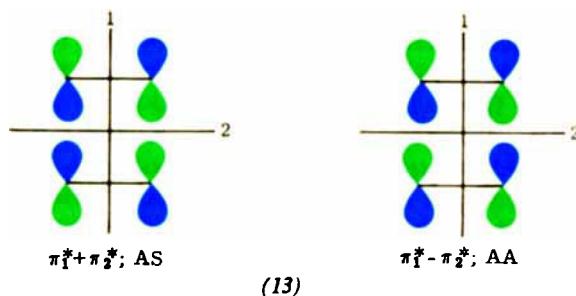
Diese allein eignen sich aber nicht zur Beschreibung der Orbitale des aus zwei Äthylenmolekülen bestehenden Komplexes, denn sie sind bezüglich der Ebene 2 weder symmetrisch noch antisymmetrisch. Wiederum sind $\pi_1 + \pi_2$ sowie $\pi_1 - \pi_2$ die geeigneten Kombinationen (12).



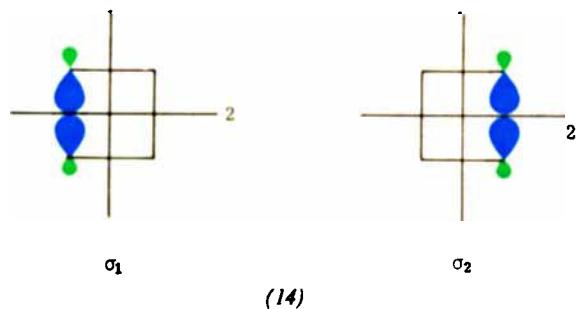
Von diesen ist die erste symmetrisch bezüglich der Ebenen 1 und 2 (abgekürzt durch S_1S_2 oder noch einfacher durch SS wiedergegeben), während die zweite Kombination bei Spiegelung an der Ebene 1 symmetrisch und bei Spiegelung an der Ebene 2 antisymmetrisch ist (S_1A_2 oder SA) [9]. Beide Kombinationen sind natürlich symmetrisch bezüglich der Ebene 3, was keiner besonderen Kennzeichnung bedarf. Bei großem Abstand zwischen den Äthylenmolekülen sind $\pi_1 + \pi_2$

[9] Natürlich könnten wir zur Kennzeichnung der Niveaus die Symmetrieelemente benutzen, die der D_{2h} -Symmetrie des Näherungsvorganges entsprechen. Wir benutzen aber mit Absicht die Bezeichnungen symmetrisch (S) und antisymmetrisch (A), weil dadurch die Verteilung der Knotenflächen in den Orbitalen am deutlichsten zum Ausdruck kommt.

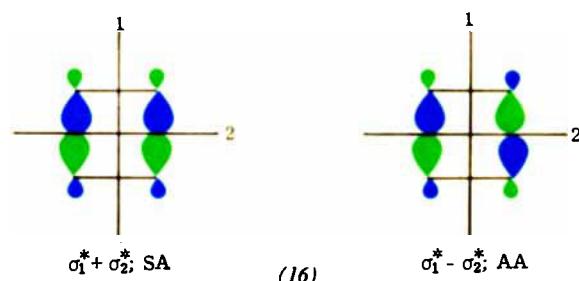
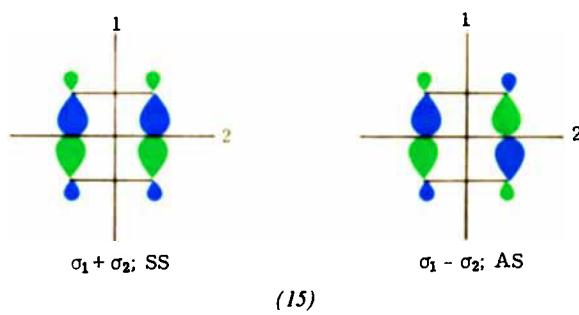
und $\pi_1^* - \pi_2^*$ entartet, aber bei geringem Abstand ist $\pi_1^* - \pi_2^*$ energiereicher als $\pi_1 + \pi_2$, denn letztere Kombination hat weniger Knotenflächen. In gleicher Weise erhält man die Kombinationen (13) der antibindenden Molekülorbitale des Komplexes.



Als nächstes muß man die Situation im Cyclobutan analysieren. Wiederum genügen die lokalisierten σ -Bindungen (14) nicht allen Symmetrieeoperationen des Cyclobutanmoleküls.



Daher muß man die Kombinationen $\sigma_1 \pm \sigma_2$ (15) verwenden. Ähnliches gilt für die antibindenden σ^* -Orbitale (16).



Damit haben wir alle Voraussetzungen geschaffen, um die Beziehungen zwischen den Orbitalen der Reaktanden und denen des Produktes zu untersuchen (Abbildung 7). Die Niveaumänderungen ergeben sich ohne detaillierte Rechnung, wenn man in jedem Falle prüft, ob

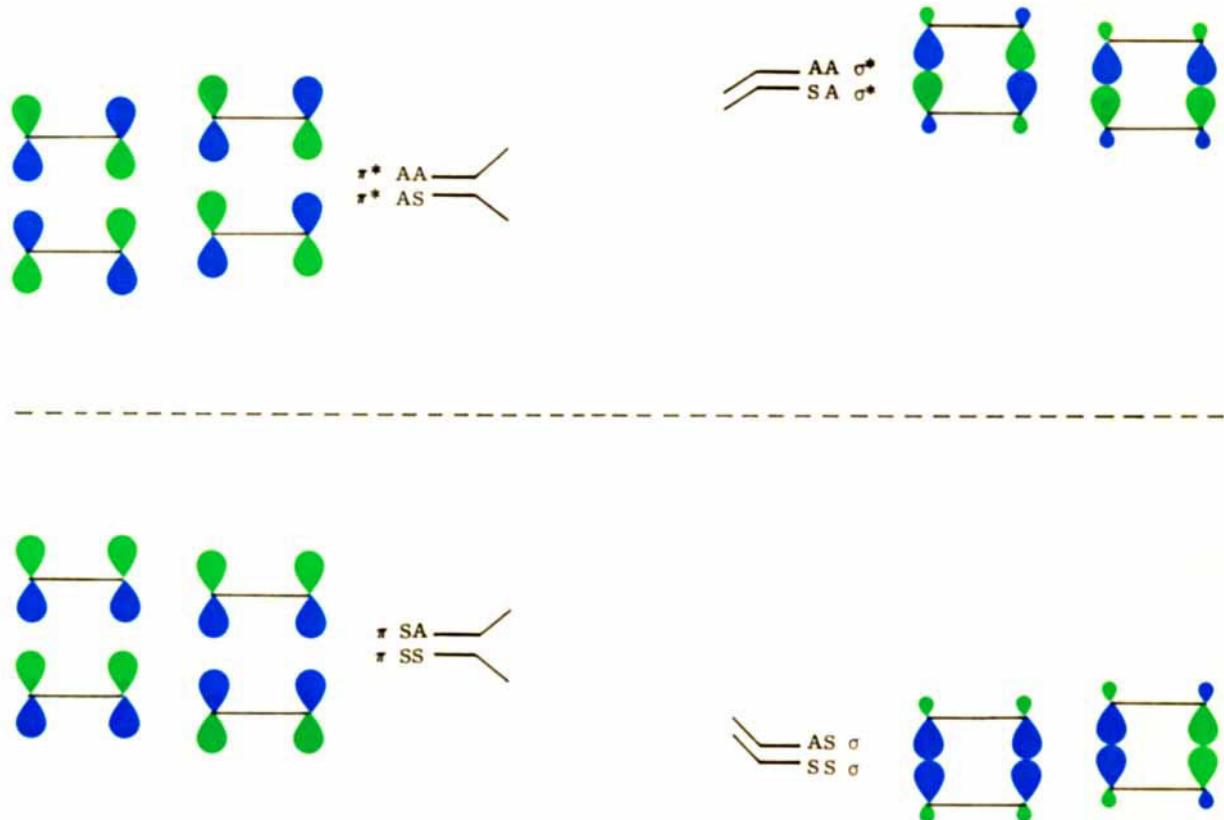


Abb. 7. Beziehungen zwischen den Orbitalen der Reaktanden und des Produktes bei der Bildung von Cyclobutan aus zwei Molekülen Äthylen.

ein Orbital längs der Reaktionskoordinate bindend oder antibindend ist. Dabei sind die Definitionen der Begriffe bindend und antibindend zu beachten. Als Beispiel können die beiden Molekülorbitale des Wasserstoffmoleküls dienen, die aus zwei 1s-Orbitalen entstehen (Abbildung 8). σ_g ist bindend, denn seine Elektronen liegen zwischen den Kernen und werden von

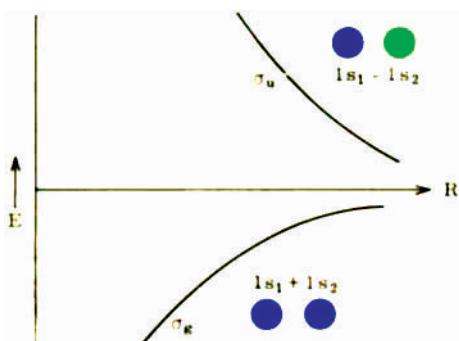


Abb. 8. Bildung der bindenden (σ_g) und antibindenden (σ_u) Molekülorbitale des Wasserstoffmoleküls aus zwei 1s-Orbitalen.

beiden Kernen beansprucht. σ_u ist antibindend und energiereicher, denn durch eine Knotenfläche zwischen den Kernen werden die im Orbital befindlichen Elektronen in der Nachbarschaft der beiden Kerne isoliert. Abbildung 8 zeigt noch einen weiteren Unterschied zwischen bindenden und antibindenden Orbitalen: Elektronen in einem bindenden Orbital bringen die Kerne näher zusammen (d.h. für σ_g ist $\partial E / \partial R > 0$), während Elektronen in einem antibindenden Orbital die Kerne auseinandertreiben (d.h. für σ_u ist $\partial E / \partial R < 0$). Bezogen auf das Korrelationsdiagramm für

die Bildung von Cyclobutan aus zwei Molekülen Äthylen (Abbildung 9) bedeutet das, daß das niedrigste SS-Niveau der beiden Äthylenmoleküle bindend ist in dem Gebiet, in dem sich die Moleküle einander nähern, und daher durch die Wechselwirkung stabilisiert wird. Das SA-Niveau hat eine Knotenfläche und ist infolgedessen im Gebiet der Annäherung antibindend. Bei großem Abstand zwischen den Molekülen bleibt diese Wechselwirkung ohne Folgen, aber bei abnehmender Entfernung wird das SA-Orbital destabilisiert und zu höheren Energien verschoben. Das antibindende π^* -AS-Orbital wird im Annäherungsbereich bindend und daher mit fortschreitender Reaktion stabilisiert, während das π^* -AA-Orbital destabilisiert wird.

Auf der Seite des Cyclobutans sind beide σ -Niveaus, SS und AS, bindend in dem Bereich, in dem sich das Cyclobutan in zwei Äthylenmoleküle trennt. Diese Orbitale widerstreben also der Trennung, d. h. sie werden längs der Reaktionskoordinate destabilisiert. Andererseits sind die σ^* -Niveaus SA und AA antibindend längs der Reaktionskoordinate und werden beim Zerfall des Cyclobutans daher energieärmer.

Daß diese qualitativen Folgerungen zutreffen, erkennt man aus dem vollständigen Korrelationsdiagramm (Abbildung 9), in dem alle Niveaus gleicher Symmetrie miteinander verbunden sind. Am überraschendsten und am meisten ins Auge fallend ist die Korrelation eines bindenden Niveaus der Reaktanden mit einem antibindenden Niveau im Produkt und umgekehrt.

Wir nähern uns damit einem Kernpunkt unserer Behandlung von Synchronreaktionen. *Wenn die Orbitalssymmetrie erhalten bleiben muß*, ist es offensichtlich,

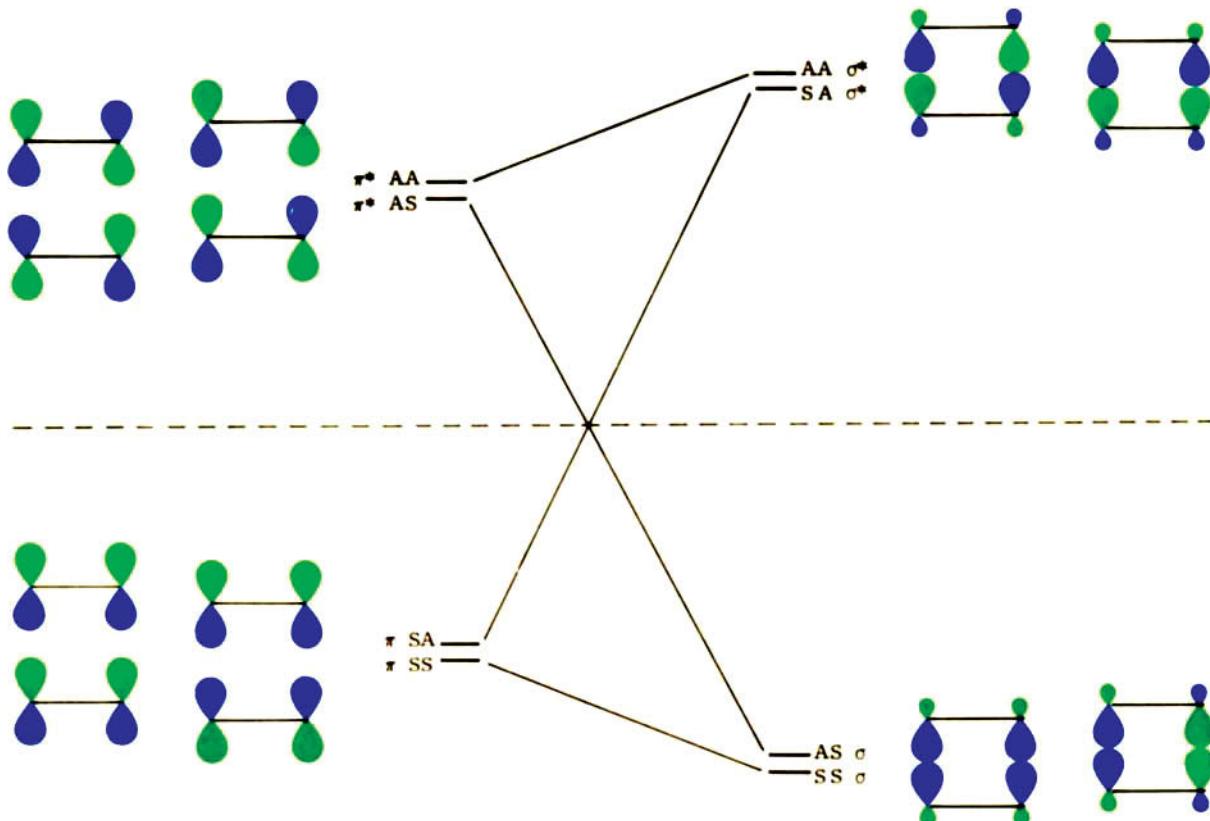


Abb. 9. Vollständiges Korrelationsdiagramm für die Bildung von Cyclobutan aus zwei Molekülen Äthylen.

daß sich zwei im Grundzustand befindliche Äthylenmoleküle nicht in einer Synchronreaktion zum Cyclobutan-Grundzustand vereinigen können, und daß ebensowenig ein Molekül Cyclobutan in einer Synchronreaktion in zwei Moleküle Äthylen zerfallen kann, jedenfalls nicht über einen Übergangszustand mit der hier vorausgesetzten Geometrie. Mit anderen Worten: Für die hier diskutierte Reaktion gibt es in beiden Richtungen eine sehr hohe, durch die Symmetrieverhältnisse verursachte Barriere. Dagegen verschwindet diese Barriere, wenn man zwei Moleküle Äthylen miteinander umsetzt, wobei die Elektronen des einen etwa durch photochemische Anregung in das niedrigste antibindende Orbital gehoben worden sind. Reaktionen der ersten Art bezeichnen wir daher als *symmetrie-verboten*, solche der zweiten als *symmetrie-erlaubt*.

Die Verhältnisse werden noch deutlicher, wenn man das Elektronenzustandsdiagramm dieser Reaktionen betrachtet (Abbildung 10). Die Elektronenkonfiguration zweier Äthylenmoleküle im Grundzustand korreliert mit einem sehr energiereichen, doppelt angeregten Zustand des Cyclobutans, und umgekehrt korreliert der Grundzustand des Cyclobutans mit einem doppelt

zwungenen Energiebarriere, die sich der Vereinigung zweier parallel liegender Äthylenmoleküle in einer Synchronreaktion entgegenstellt, läßt sich abschätzen, wenn man die Energie in Rechnung stellt, die benötigt wird, um zwei Bindungselektronen aus besetzten bindenden Niveaus in ein nichtbindendes Niveau zu heben. Sie beträgt etwa 5 eV oder 115 kcal/mol.

Der niedrigste angeregte Zustand zweier Äthylenmoleküle, die Konfiguration $(SS)^2(SA)^1(AS)^1$, korreliert direkt mit dem ersten angeregten Zustand des Cyclobutans. Infolgedessen gibt es für diese Reaktion keine symmetrie-erzwungene Barriere, und zahlreiche photochemische Umsetzungen nehmen diesen Verlauf. Es gibt jedoch bei Reaktionen zwischen angeregten Zuständen Komplikationen, die bei den entsprechenden thermischen Umwandlungen nicht auftreten. So kann sich der chemisch reagierende angeregte Zustand von dem unterscheiden, der bei der anfänglichen Anregung erreicht wird. Besonders die Singulett-Triplett-Aufspaltungen verschiedener angeregter Zustände können so sehr differieren, daß sich die Symmetrien des niedrigsten Singulett- und des niedrigsten Triplett-Zustandes unterscheiden. Außerdem kann der strahlungslose Übergang so wirksam sein, daß die im Anschluß an

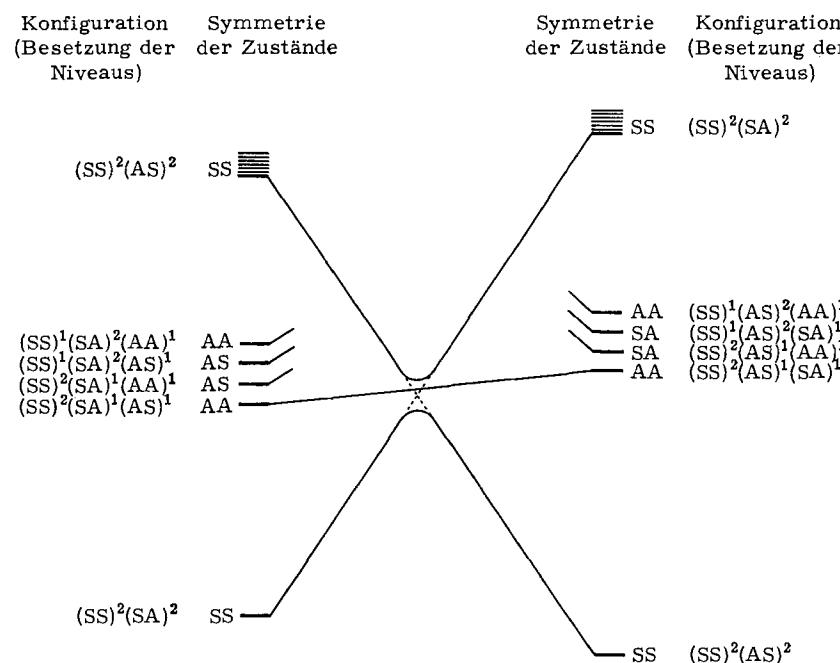


Abb. 10. Elektronenzustandsdiagramm für die Bildung von Cyclobutan aus zwei Molekülen Äthylen. Die Symmetrie der Zustände ergibt sich, indem man die Symmetriesymbole der einzelnen Elektronen miteinander multipliziert und dabei nach folgenden Regeln [7] verfährt:

$$\begin{aligned} S \times S &\longrightarrow S \leftarrow A \times A \\ S \times A &\longrightarrow A \leftarrow A \times S \end{aligned}$$

Nur angeregte Singulett-Zustände sind gezeichnet. Sie können in Reaktanden und Produkt als entartet betrachtet werden.

angeregten Zustand zweier Äthylenmoleküle. Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen verhindert die beabsichtigte Kreuzung und erzwingt eine Korrelation zwischen den Grundzuständen. In Wirklichkeit jedoch muß die Reaktion den Preis für die beabsichtigte aber verhinderte Kreuzung in Form der Aktivierungsenergie zahlen. Die Größenordnung der symmetrie-er-

eine Bestrahlung stattfindenden chemischen Veränderungen die eines schwingungsangeregten Grundzustandes sind. Schließlich kann die Bildung des Übergangszustandes einer Synchronreaktion konkurrieren mit der Relaxation der im angeregten Zustand befindlichen Komponente zu einer Gleichgewichtsgeometrie, welche die Reaktion unmöglich macht. Betont sei jedoch,

daß keiner dieser Vorgänge die Konsequenzen beseitigt, die sich aus dem Zwang zur Erhaltung der Orbitalsymmetrie ergeben. Die Regel von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie bleibt anwendbar, sofern der chemisch reagierende Anregungszustand bekannt ist. Auch bietet die Tatsache, daß der mit dem Reaktandenzustand korrelierende Produktzustand energetisch höherliegen kann, keine besonderen Probleme im Hinblick auf die Orbitalsymmetrie, wenn gleich hier sicher noch manches über die Physik der Vorgänge zu lernen sein wird, die mit der Energiekaskade vom elektronisch angeregten Zustand zum Grundzustand einhergehen.

Viele Korrelationsdiagramme unterscheiden sich beträchtlich von dem für die Reaktion Äthylen + Äthylen. Als Beispiel diene der Prototyp einer Diels-Alder-Reaktion, d.h. die [4+2]-Cycloaddition von Butadien an Äthylen. Am vernünftigsten ist die Annahme, daß bei symmetrischer Annäherung der Moleküle die Näherungsfigur durch eine einzige Symmetrieebene gekennzeichnet ist, die jede der beiden Komponenten halbiert (Abbildung 11). Die sechs wesentlichen Niveaus für diese Reaktion zeigt das in Abbildung 12 wiedergegebene Korrelationsdiagramm. Die Formen der vier Butadien- und der zwei Äthylen-Orbitale bedürfen keiner weiteren Erörterung. In Abbildung 12 befindet sich das π -Niveau des Äthylen zwischen den beiden

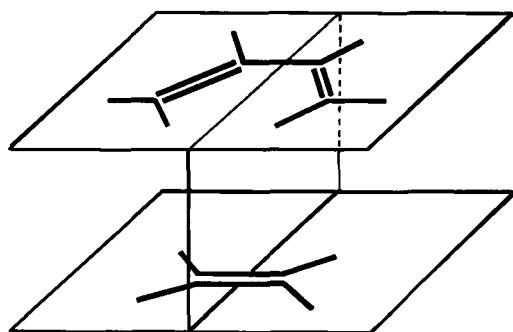


Abb. 11. Symmetrische Annäherung von Butadien und Äthylen bei der Diels-Alder-Reaktion.

bindenden Orbitalen des Diens, doch ist diese Anordnung nicht entscheidend. Auf der Seite des Cyclohexens ist zu beachten, daß man genau wie beim Cyclobutan Kombinationen delokalizierter σ -Bindungen konstruieren muß.

Der Unterschied zwischen diesem Korrelationsdiagramm und dem für die Vereinigung von zwei Molekülen Äthylen ist offensichtlich. Hier korreliert jedes bindende Niveau der Reaktanden mit einem bindenden Niveau des Produktes. Keine Linie durchquert die große Energielücke zwischen bindenden und antibindenden Niveaus.

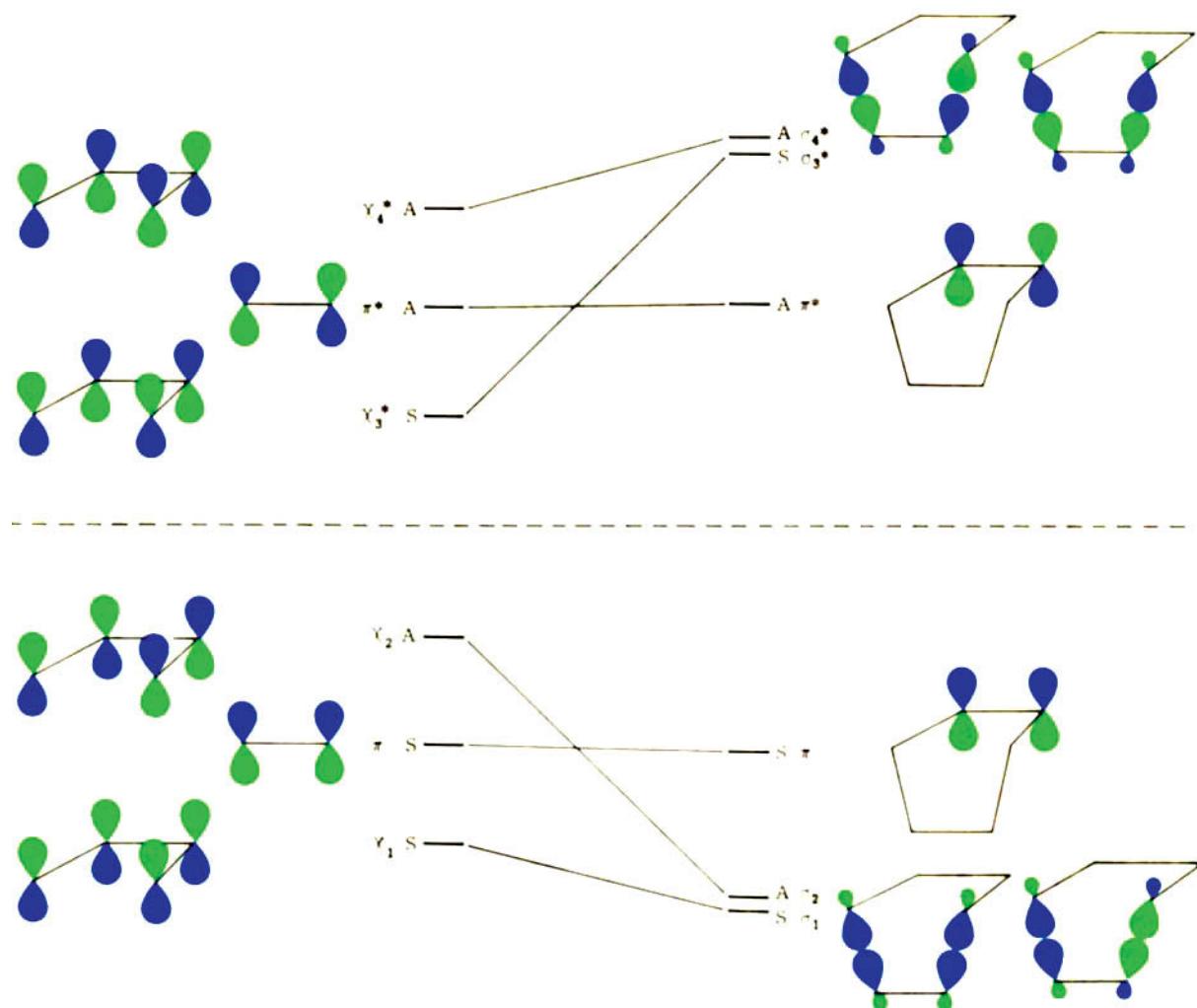


Abb. 12. Korrelationsdiagramm für die Diels-Alder-Reaktion zwischen Butadien und Äthylen.

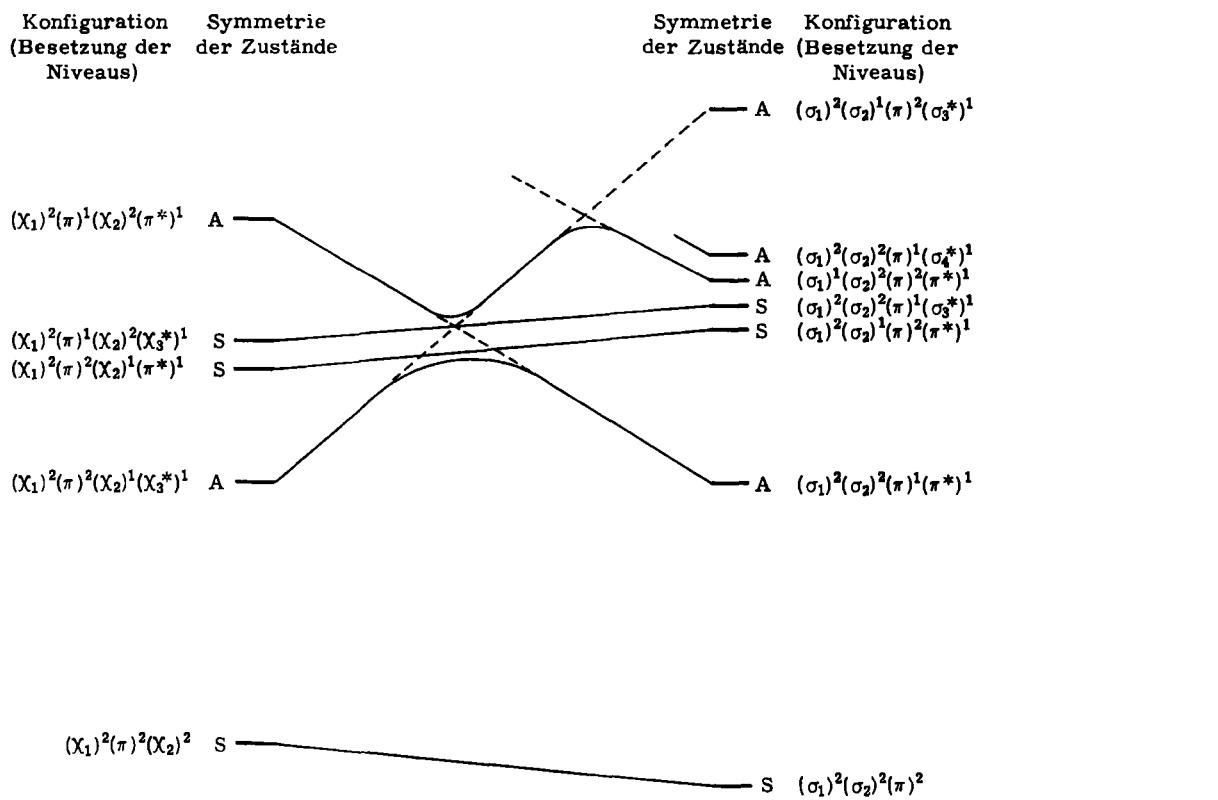


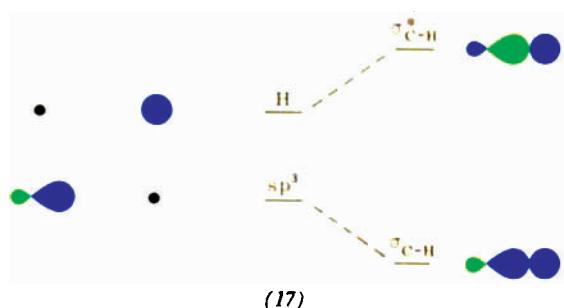
Abb. 13. Elektronenzustandsdiagramm für die Diels-Alder-Reaktion zwischen Butadien und Äthylen.

Auch hier läßt sich ein Elektronenzustandsdiagramm zeichnen (Abbildung 13). Die Niveaus der Grundzustände korrelieren direkt, und dem Diagramm nach dürfte für diese thermische, symmetrie-erlaubte Reaktion nicht einmal eine Anregungsenergie nötig sein. *Tatsächlich tritt keine symmetrie-erzwungene Barriere auf.* Natürlich findet man im Experiment eine Aktivierungsenergie. Sie beträgt etwa 20 kcal/mol, wird aber durch Faktoren verursacht, die nicht in einfacher Weise mit der Erhaltung der Orbitalsymmetrie zusammenhängen. Zu diesen Faktoren gehören Energieänderungen bei der Rehybridisierung von Orbitalen, die wir nicht berücksichtigt haben, bei der Dehnung und Stauchung von Bindungen und bei der Verzerrung von Winkeln.

Der erste angeregte Zustand des Dien-Äthylen-Komplexes korreliert nicht mit dem ersten angeregten Zustand ($\pi \rightarrow \pi^*$) des Cyclohexens. Infolgedessen besteht hier für die Reaktion im angeregten Zustand eine symmetrie-erzwungene Barriere. Diese Tatsache ist vielleicht am einfachsten zu begreifen, wenn man sich ver gegenwärtigt, daß der erste angeregte Zustand entsteht, indem ein Elektron aus einem Orbital, dessen Energie längs der Reaktionskoordinate abnimmt, in ein Orbital übergeht, dessen Energie in der gleichen Richtung wächst.

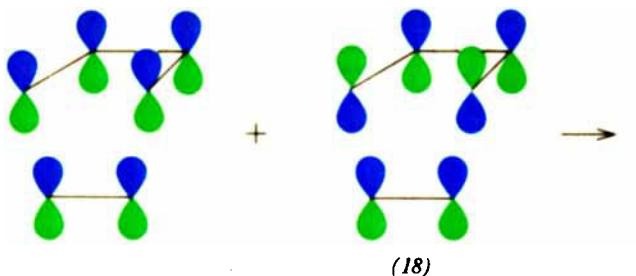
Die physikalischen Beziehungen zwischen einigen Niveaus mögen undurchsichtig erscheinen, sind aber in jedem Fall echt und lassen sich bei sorgfältiger Analyse verstehen. Beispielsweise wirkt es seltsam, daß aus einem Äthylen- π -Niveau ein Cyclohexen- π -Niveau wird. Um diesen Zusammenhang zu durchschauen, muß man das Äthylen- π -Niveau mit zwei anderen symmetrischen Niveaus in Wechselwirkung treten lassen: mit

dem niedrigsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Niveau des Dien. Dann wird eine wichtige Regel aus der Quantenmechanik anwendbar^[10]: Treten zwei Niveaus ungleicher Energie in Wechselwirkung, so mischt sich die energiereichere Wellenfunktion in bindender Weise in das energieärmere Niveau, während sich die energieärmere Wellenfunktion antibindend in das energiereichere Niveau mischt. Besteht eine Wechselwirkung zwischen mehr als zwei Niveaus, so läßt sich ihre Mischung als eine Überlagerung solcher paarweisen Wechselwirkungen beschreiben. Die Anwendung dieser Regel sei hier an der Bildung einer C-H- σ -Bindung aus einem Kohlenstoff-sp³-Hybridorbital und einem Wasserstoff-1s-Orbital demonstriert (17). Bei der Reaktion zwischen Butadien und Äthylen



mischen sich χ_1 antibindend und χ_3 bindend in das π -Niveau des Olefins (18). Die Beiträge des Dienes heben sich an C-1 und C-4 auf, verstärken sich aber an C-2 und C-3, so daß sich dieses Orbital im Übergangs-

[10] Diese Regel folgt direkt aus der Störungstheorie und dem Zusammenhang zwischen zunehmender Energie und steigender Zahl der Knoten in einer Wellenfunktion.



zustand praktisch zur einen Hälfte in der einen, zur anderen Hälfte in der anderen der beiden miteinander reagierenden Komponenten befindet.

Betrachtet man weitere Cycloadditionen, bei denen ein System mit $m \pi$ -Elektronen und ein System mit $n \pi$ -Elektronen so miteinander reagieren, daß zwei neue σ -Bindungen entstehen und eine Symmetrieebene erhalten bleibt, so findet man, daß es nur zwei Arten von Korrelationsdiagrammen gibt:

a) solche, die dem der Diels-Alder-Reaktion ähneln, in denen keine Korrelation zwischen bindenden und antibindenden Niveaus besteht und denen zufolge die Reaktion zwischen den Grundzuständen symmetrieverlaubt, die Reaktion zwischen den angeregten Zuständen dagegen symmetrieverboten ist:

b) solche, die dem Diagramm der Reaktion zwischen zwei Molekülen Äthylen ähneln, in denen bindende und antibindende Niveaus korrelieren und denen zu folge die Reaktion zwischen den Grundzuständen symmetrie-verboten, die Reaktion zwischen angeregten Zuständen dagegen symmetrie-erlaubt ist.

Um zu einer allgemeinen Regel zu kommen, kann man zum Beispiel die symmetrischen bindenden Niveaus in den Reaktanden und im Produkt abzählen. Besitzt ein Reaktand m π -Orbitale, so entsprechen diese $m/4$ symmetrischen bindenden π -Orbitalen, wenn $m/2$ geradzahlig ist, und $(m+2)/4$ symmetrischen bindenden π -Orbitalen, wenn $m/2$ ungeradzahlig ist. Der von diesem Reaktanden abgeleitete Teil des Produktes besitzt $(m-2)$ π -Orbitale, von denen $m/4$ (bei geradzahligem $m/2$) bzw. $(m-2)/4$ (bei ungeradzahligen $m/2$) symmetrische bindende Orbitale sind. Infrage kommen die folgenden drei Fälle (q_1 und q_2 sind ganze Zahlen = 0, 1, 2, ...):

Fall	m	n	Gesamtzahl der symmetrischen bindenden π -Orbitale	
			vor der Reaktion	nach der Reaktion
1	$4q_1$	$4q_2$	q_1+q_2	q_1+q_2
2	$4q_1+2$	$4q_2$	q_1+q_2+1	q_1+q_2
3	$4q_1+2$	$4q_2+2$	q_1+q_2+2	q_1+q_2

Von den neuen bindenden σ -Niveaus im Produkt ist stets eines symmetrisch. Bei einer symmetrie-erlaubten thermischen Reaktion muß also die Gesamtzahl der besetzten, symmetrischen, bindenden Niveaus in den Reaktanden um 1 größer sein als die entsprechende Zahl im Produkt. Fall 2 genügt dieser Bedingung. Hier ist

$$m + n = 4q_1 + 4q_2 + 2 = 4q + 2.$$

Dagegen müssen in den Fällen 1 und 3 bindende und antibindende Niveaus korrelieren, d.h. thermische Reaktionen, für die

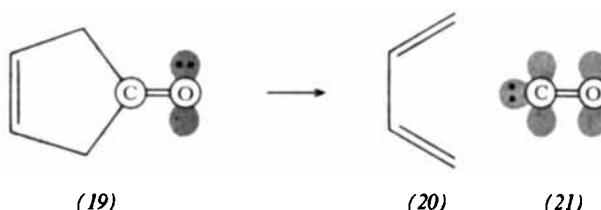
$$m + n = 4q_1 + 4q_2 \text{ oder } 4q_1 + 4q_2 + 4 = 4q_3$$

gilt, sind symmetrie-verboten. Natürlich gelten für Reaktionen im angeregten Zustand genau die gegenteiligen Regeln. Außerdem sei betont, daß die hier abgeleiteten Zusammenhänge nur zutreffen, wenn bei der Annäherung der Moleküle die oben beschriebene Geometrie herrscht. Wir werden im folgenden zeigen, daß bei andersartigen geometrischen Verhältnissen im Übergangszustand in einigen Fällen die gleichen, in anderen Fällen aber andere Regeln gelten.

3.1. Allgemeine Bemerkungen zur Konstruktion von Korrelationsdiagrammen

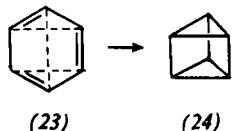
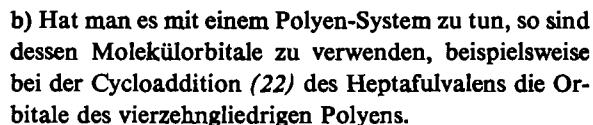
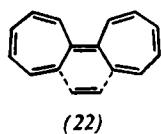
Ein entscheidender Punkt bei der Konstruktion eines Korrelationsdiagramms ist die Identifizierung der erforderlichen σ - und π -Niveaus und ihre vollständige, durch die Symmetrie des Übergangszustandes bestimmte Delokalisierung. Am einfachsten ist folgendes Verfahren:

a) Die infrage kommenden Orbitale werden als σ , π oder n (einsame Elektronenpaare) identifiziert. Dabei ist zu berücksichtigen, daß es zu jedem σ - und π -Niveau entsprechende σ^* - und π^* -Niveaus gibt, was für n -Orbitale nicht gilt. Für die Freisetzung von Kohlenmonoxid aus Cyclopentenon (19) sind beispielsweise folgende Orbitale zu berücksichtigen: im Cyclopentenon die C=C- π - und π^* -Niveaus, zwei bindende C-C(O)- σ -Niveaus mit den zugehörigen σ^* -Orbitalen

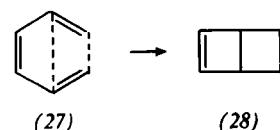
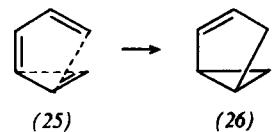


sowie das einsame Elektronenpaar am Sauerstoff; in den Produkten (20) und (21) die vier π -Niveaus des Diens, von denen zwei bindend sind, die neue CO-Bindung und das zugehörige π^* -Niveau sowie schließlich das freie Elektronenpaar am Kohlenstoffatom des Kohlenmonoxids. Als unwesentlich bleiben außer Betracht das zweite freie Elektronenpaar am Sauerstoff und die unveränderte C=O- π -Bindung. Die Richtigkeit der getroffenen Auswahl lässt sich daran prüfen, daß

die Zahl der Niveaus gleicher Symmetrie auf der rechten und linken Seite des Korrelationsdiagramms jeweils die gleiche sein muß.

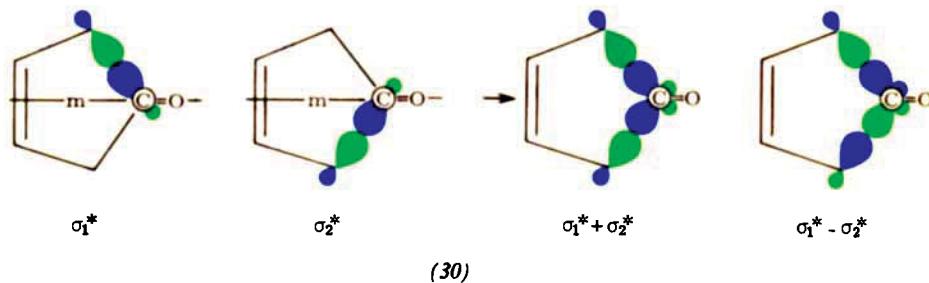
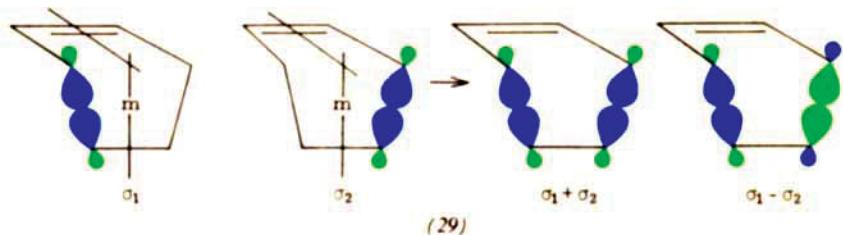


Bei der Cyclisierung von Benzol (23) zu Prisman (24) erscheinen auf der linken Seite des Korrelationsdiagramms die Orbitale des Benzols (vgl. Abschnitt 6.4).



clo[3.1.0]hexen (26) oder in ein Bicyclo[2.2.0]hexen (28) als [4+2]- bzw. [2+2]-Cycloadditionen behandelt.

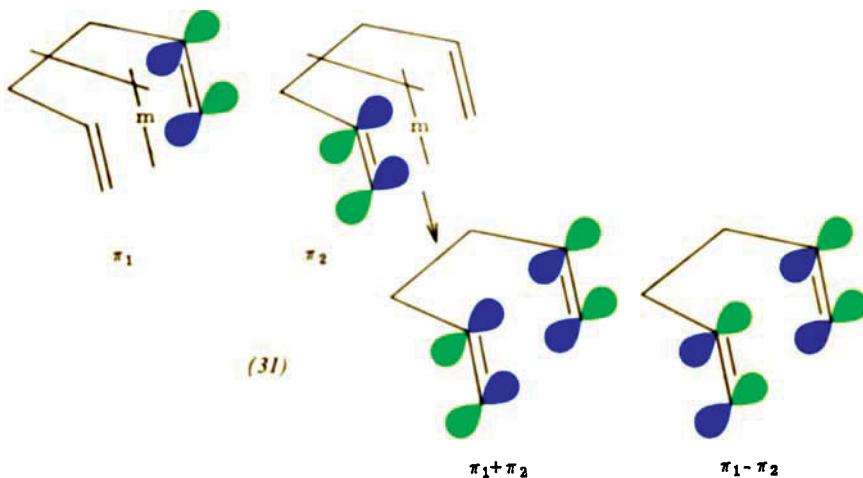
c) Alle bindenden σ -Orbitale, die nicht symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich aller Symmetrieelemente des Moleküls sind, werden gemischt, bis sie es geworden sind. In den meisten Fällen sucht man dazu die symmetrieverwandten Orbitale auf und bildet ihre Summen und Differenzen. Das Verfahren wird dann für die σ^* -Niveaus wiederholt. Als Beispiel betrachten wir die bei der [4+2]-Cycloaddition im Cyclohexen neu gebildeten σ -Bindungen (29). Die symmetrie-



Sind dagegen nur Teile eines Polyen-Systems Träger der Reaktion, so berücksichtigt man nur die Orbitale der entsprechenden Fragmente. Beispielsweise werden die Umwandlungen des Hexatriens (25) in ein Bicy-

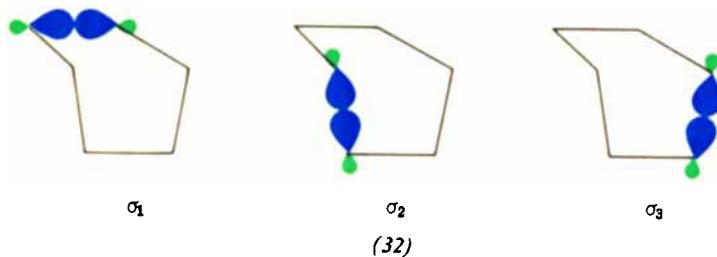
verwandten σ -Orbitale sind σ_1 und σ_2 . Sie werden zu $\sigma_1 + \sigma_2$ und $\sigma_1 - \sigma_2$ gemischt.

Ein weiteres Beispiel sind die σ^* -Orbitale des Cyclopentenons (30).

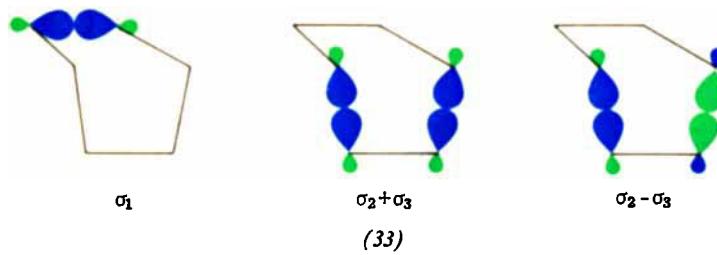


Ähnlich werden die nicht-konjugierten π -Niveaus gemischt, was für eine [2+2]-Cycloaddition innerhalb des 1,5-Hexadiens zum Bicyclohexan so aussieht, wie im Diagramm (31) dargestellt.

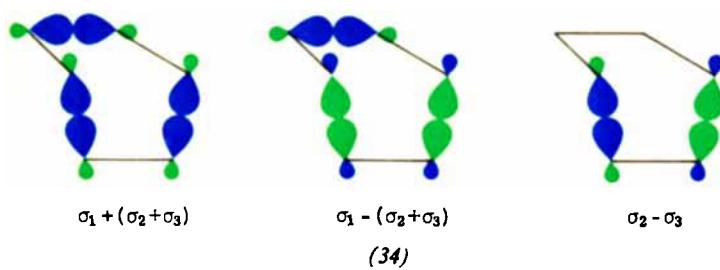
d) Ein nützlicher, aber nicht notwendiger weiterer Schritt ist die Mischung *aller* Orbitale gleicher Symmetrie. Er sei an den σ -Bindungen eines Cyclohexanmoleküls erläutert, das in einer [2+2+2]-Cycloreversion in drei Moleküle Äthylen zerfällt. Das Cyclohexan befindet sich in der Wannenform, und die drei lokalisierten σ -Orbitale seien σ_1 , σ_2 und σ_3 (32).



Einziges Symmetrieelement des Übergangszustandes ist eine Ebene, die σ_1 halbiert. σ_1 ist bezüglich dieser Ebene symmetrisch, σ_2 und σ_3 sind es nicht. In Übereinstimmung mit c) bilden wir also die delokalisierten Kombinationen $\sigma_2 + \sigma_3$ und $\sigma_2 - \sigma_3$. Dadurch erhalten wir einen neuen Satz symmetrie-gerechter Orbitale (33).



Jetzt sind σ_1 sowie $\sigma_2 + \sigma_3$ bezüglich der Symmetrieebene symmetrisch, und man kann sie durch Bildung der Summe und der Differenz weiter delokalisieren (34).



Eine noch weitergehende Delokalisierung (ein sekundärer Effekt, der jedoch chemisch bedeutsam sein kann) ergäbe sich aus der Mischung von σ_1^* und $\sigma_2^* - \sigma_3^*$ mit $\sigma_2 - \sigma_3$ und von $\sigma_2^* + \sigma_3^*$ mit den symmetrischen Kombinationen.

3.2. Vorsichtsmaßnahmen bei der Konstruktion von Korrelationsdiagrammen

Bei der Konstruktion und Anwendung von Korrelationsdiagrammen gibt es einige Fallstricke, zu deren Vermeidung die folgenden Hinweise nützlich sind.

a) Jeder Grundvorgang muß einzeln analysiert werden. Andernfalls kann die Überlagerung zweier verbotener aber unabhängiger Prozesse zu der falschen Forderung führen, daß die Kombination symmetrie-erlaubt ist. Man kann den Teufel nicht mit Beelzebub austreiben.

b) Die bei der Analyse berücksichtigten Symmetrieelemente müssen Bindungen halbieren, die bei der Reaktion entstehen oder verschwinden. Hier gibt es zwei Konsequenzen:

α) Ein Symmetrieelement, bezüglich dessen die betrachteten Orbitale entweder alle symmetrisch oder alle antisymmetrisch sind, ist für die Analyse einer Reaktion ohne Wert. Man käme mit einem derartigen Element allein (etwa mit der Ebene 3 in Abbildung 5) zu der Folgerung, daß jede Reaktion symmetrie-erlaubt ist.

3) Wenn als Symmetrieelement nur eines vorhanden ist, das weder entstehende noch verschwindende Bindungen halbiert, kann ein mit seiner Hilfe konstruiertes Korrelationsdiagramm nur zu der – oftmals falschen – Folgerung führen, daß die Reaktion symmetrie-erlaubt ist.

c) Jeder Fall muß auf die höchste ihm innewohnende Symmetrie gebracht werden. So sind beispielsweise Heteroatome in einem Polyen durch isoelektronische Kohlenstoff-Gruppierungen zu ersetzen. Substituenten, die die Elektronenverteilung nicht wesentlich beeinflussen, können durch Wasserstoffatome ersetzt werden. Heteroatome bieten jedoch durch freie Elektronenpaare oder niedrigliegende unbesetzte Orbitale Möglichkeiten für neue Reaktionen, was sorgfältig in Rechnung zu stellen ist.

Als Beispiel für a) kann die einstufige Bildung von Cu-ban aus Cyclooctatetraen dienen (Abbildung 14).

Die Konstruktion eines Korrelationsdiagramms (Abbildung 15) ohne Berücksichtigung des unter a) gegebenen Hinweises würde zu dem Schluß führen, daß die

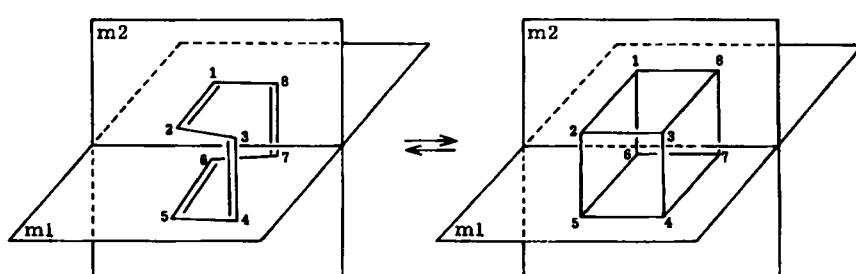


Abb. 14. Einstufige Bildung von Cuban aus Cyclooctatetraen.

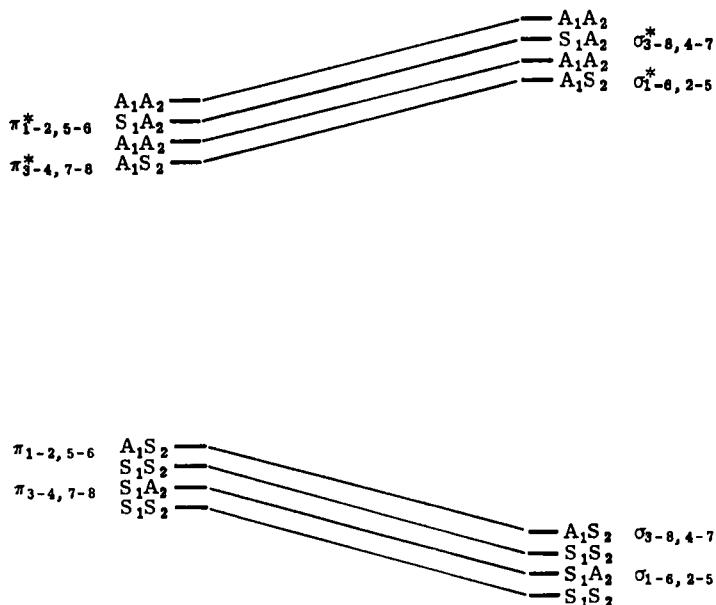


Abb. 15. Falsches Korrelationsdiagramm für die Bildung von Cuban aus Cyclooctatetraen.

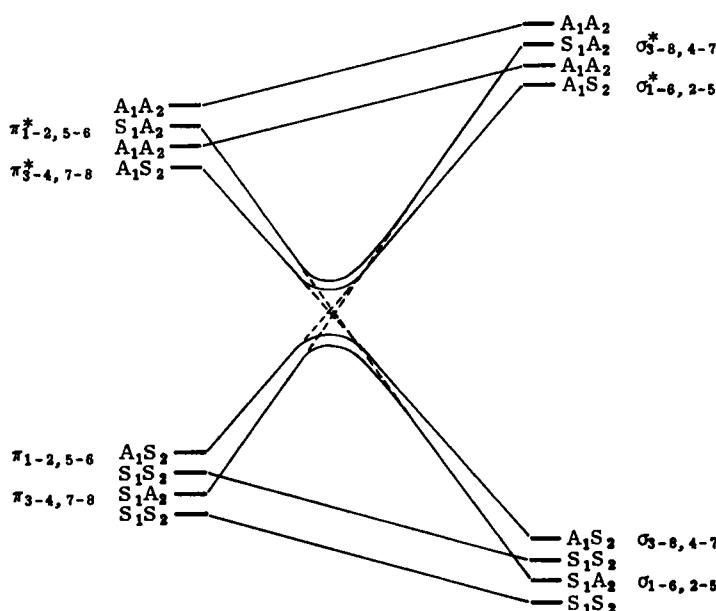


Abb. 16. Richtiges Korrelationsdiagramm für die Bildung von Cuban aus Cyclooctatetraen. In den vier Gruppen nahe beieinanderliegender Niveaus sind diejenigen mit sowohl symmetrischen als auch antisymmetrischen Symbolen (ohne Berücksichtigung der Indices) in Wirklichkeit entartet. Der Deutlichkeit halber sind sie hier als energetisch verschieden gezeichnet worden.

Überlagerung zweier [2+2]-Cycloadditionen ein symmetrie-erlaubter thermischer Prozeß ist.

Das richtige Korrelationsdiagramm für diese Reaktion ist in Abbildung 16 wiedergegeben. Beabsichtigt ist die Korrelation des $S_1A_2\pi_{3-4,7-8}$ -Orbitals mit dem antibindenden $S_1A_2\sigma^*_{3-8,4-7}$ -Orbital. Eine geringfügige Wechselwirkung führt dazu, daß die 3-4,7-8-Cycloaddition nicht unabhängig vom 1-2,5-6-Prozeß abläuft. Letzterer bildet infolge der Symmetrie des ge-

samten Systems das S_1A_2 -Orbital des Cubans. Als Ergebnis tritt die beabsichtigte Korrelation zwischen bindendem und antibindendem Orbital nicht auf. Dennoch ist die Reaktion symmetrie-verboten. Ob eine Reaktion symmetrie-erlaubt oder -verboten ist, hängt von der Höhe des Energieberges ab, welche die Orbitale der Reaktanden oder Produkte erklimmen müssen, um zum Übergangszustand zu gelangen. Und das Vorhandensein eines solchen Berges wird durch die *beabsich-*

tigten Korrelationen bestimmt, d.h. durch die Anfangssteigungen der Verbindungslien. So läßt sich verstehen, daß die 3-4,7-8-Kombination durch die gleichzeitig ablaufende 1-2,5-6-Kombination keineswegs erleichtert wird (und umgekehrt).

Ein Beispiel für b) ist die Umwandlung von Butadien (35) in Bicyclobutan (36). Hier ist als molekulares Symmetrieelement lediglich eine zweizählige Achse



cloaddition zweier parallel liegender Äthylenmoleküle mit dem Diagramm für die Addition von Äthylen an Propylen verglichen. Im zweiten Fall gibt es genau genommen im Übergangszustand keine Symmetrie. Alle

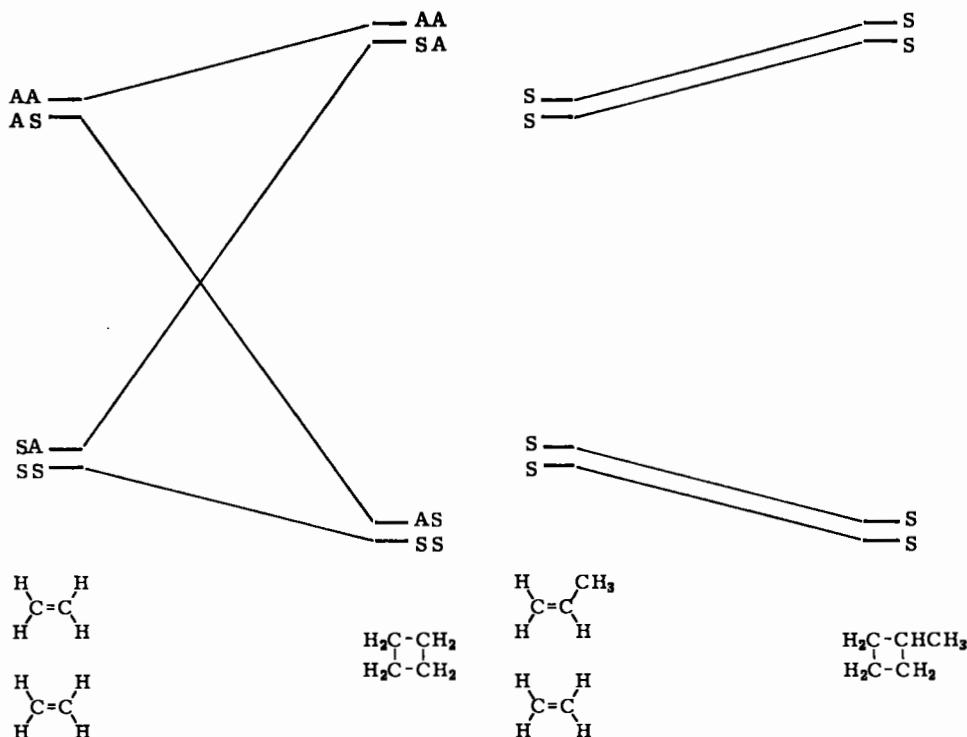
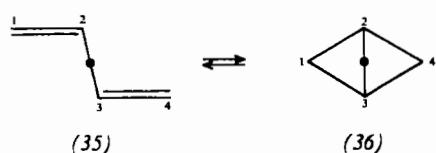


Abb. 17. Links: Korrelationsdiagramm für die Cycloaddition zweier Äthylenmoleküle. — Rechts: Falsches Korrelationsdiagramm für die Cycloaddition von Äthylen an Propylen.

vorhanden, die durch eine von der Reaktion nicht berührte Bindung läuft. Wir werden diese Reaktion im folgenden noch eingehend diskutieren.



Ein anderes Beispiel ist der Austausch von zwei Wasserstoffatomen zwischen zwei Propylen-Molekülen (37) \rightarrow (38). Hier findet man nur ein Symmetriezentrum, das überhaupt keine Bindung berührt.



Auch der Zerfall des Pentalens (39) in Diacetylen und zwei Moleküle Acetylen (40) kann als Beispiel dienen, denn auch hier wird keine während der Reaktion entstehende oder verschwindende Bindung vom Symmetrieelement halbiert.

Die Bedeutung des Punktes c) schließlich wird deutlich, wenn man das Korrelationsdiagramm für die Cy-

Niveaus sind also trivial symmetrisch, und man ist versucht, das rechts in Abbildung 17 wiedergegebene Korrelationsdiagramm zu zeichnen.

Daraus würde folgen, daß die thermische [2+2]-Cycloaddition durch die Anwesenheit der Methylgruppe symmetrie-erlaubt wird. Das ist natürlich falsch, und das richtige Korrelationsdiagramm zeigt Abbildung 18. Absolut genommen hat die Methylgruppe alle Niveaus auf dieselbe Symmetrie reduziert. Damit ist die Kreuzung der Niveaus unmöglich geworden. Aber die Störung durch die Methylgruppe ist nur sehr klein, so daß die Kreuzung nur gerade eben vermieden wird. Ein bindendes Niveau der Reaktanden erreicht im Übergangszustand noch immer eine große Energie. Das zugehörige Elektronenzustandsdiagramm unterscheidet sich nur geringfügig von dem für die Reaktion Äthylen + Äthylen. Die Reaktion bleibt also symmetrie-verboten [11].

[11] Ähnliche Fälle gibt es in anderen Gebieten der Chemie. So ist der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang beim Formaldehyd dipol-verboten. Über die Ursache der beobachteten schwachen Absorption wird immer noch diskutiert. Beim Acetaldehyd und bei unsymmetrischen Ketonen fehlt das Symmetrieelement, durch das der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang beim Formaldehyd dipol-verboten wird. Der Übergang ist hier also erlaubt. Aber beobachtet man infolgedessen eine kräftige Absorption? Keineswegs! Die Absorption bleibt praktisch unverändert. Und der Grund dafür ist, daß die entscheidende Symmetrie, d.h. die unmittelbare Umgebung der Carbonylgruppe, die gleiche geblieben ist.

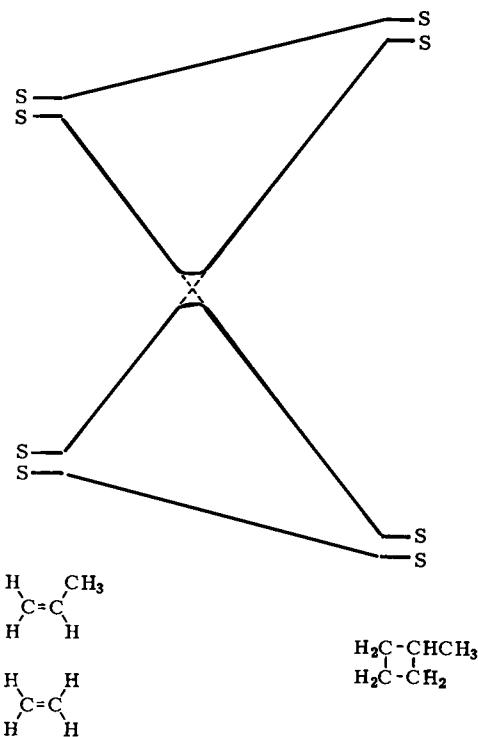


Abb. 18. Richtiges Korrelationsdiagramm für die Cycloaddition von Äthylen an Propylen.

4. Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie

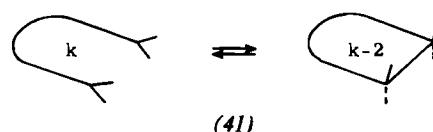
Es ist klar, daß die molekulare Symmetrie nicht die letzte Instanz sein kann, die über die Zulässigkeit oder Unzulässigkeit einer Reaktion entscheidet. Die Symmetrie ist diskontinuierlich. Sie ist entweder vorhanden oder nicht vorhanden. Die Chemie ist aber offensichtlich nicht von dieser Art. Eine kleine Veränderung, etwa die Einführung einer Methylgruppe, kann die gesamte Symmetrie zerstören, doch ist nicht zu erwarten, daß sie den Reaktionsmechanismus grundlegend ändert. Entscheidend für die Unzulässigkeit einer Reaktion ist, daß im Übergangszustand mindestens ein Niveau nicht mehr bindend ist und sich infolgedessen bei wesentlich höherer Energie befindet. Wir haben die Symmetrie als Hilfsmittel benutzt, um solche energiereichen Niveaus zu finden, ohne rechnen zu müssen. Ist infolge einer geringfügigen Substitution oder infolge der Asymmetrie der Komponenten (z.B. in der en-Reaktion) keine Symmetrie vorhanden, so läßt sich eine Reaktion trotzdem analysieren, indem man die beteiligten Orbitale aufschreibt, sie nach den Regeln der Quantenmechanik mischt und sie im Reaktionsverlauf verfolgt. Energiereiche Niveaus im Übergangszustand können sowohl in echten, als auch in beabsichtigten aber vermiedenen Kreuzungen ihre Ursache haben. Sie treten nicht auf, wenn jedes bindende Orbital des Produktes (der Reaktanden) von einem bindenden Orbital der Reaktanden (des Produktes) abgeleitet werden kann. Ist das für ein bindendes Orbital des Produktes nicht der Fall, so muß es zu einem antibindenden Orbital der Reaktanden in Beziehung gesetzt werden. Ob es mit diesem auch korreliert, hängt von der Symmetrie ab. Aber selbst wenn eine

beabsichtigte Kreuzung nicht zustandekommt, erreicht das Niveau im Übergangszustand eine hohe Energie, was bedeutet, daß die Reaktion symmetrieverboten ist.

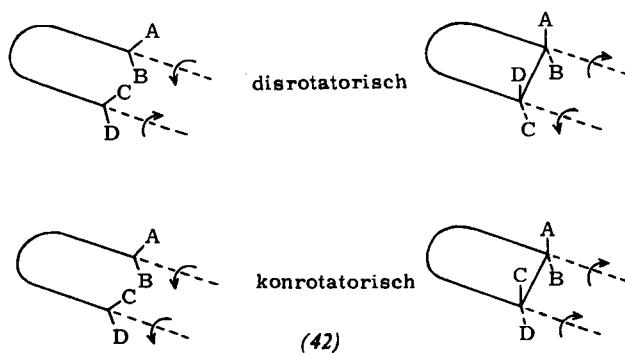
Kurz gesagt: die allgemeinste und zugleich physikalisch realistischste Betrachtungsweise der Kontrolle chemischer Reaktionen durch die Orbitalsymmetrie besteht darin, die infrage kommenden Molekülorbitale der Reaktanden und die ihnen entsprechenden Orbitale in den Produkten zu ermitteln unter der Voraussetzung, daß die Reaktion *unter Erhaltung der Orbital-symmetrie* verläuft. Um die Anwendung dieser Methode zu illustrieren, werden wir zunächst einige Reaktionen diskutieren (eine davon in allen Einzelheiten), für die sich Korrelationsdiagramme zeichnen lassen, und werden uns dann weniger symmetrischen Fällen zuwenden, in denen von der Molekülsymmetrie keine Hilfe mehr zu erwarten ist.

5. Theorie der elektrocyclischen Reaktionen

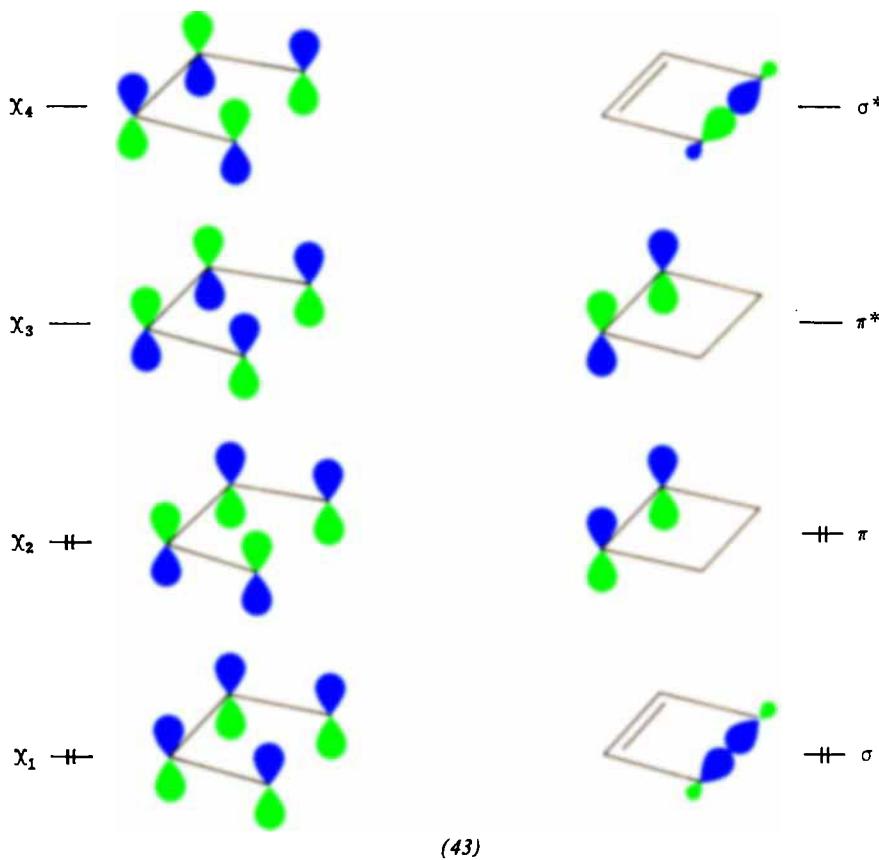
Intramolekulare Cycloadditionen bildeten den Ausgangspunkt für unsere Untersuchungen über die Symmetrie der Molekülorbitale bei Synchronreaktionen. Als *elektrocyclisch* definieren wir eine Reaktion, bei der sich zwischen den Enden eines linearen Systems mit $k \pi$ -Elektronen eine Einfachbindung bildet (41), und die Umkehrung dieses Vorgangs.



Bei solchen Reaktionen hängt eine *cis-trans*-Isomerie an sp^2 -Kohlenstoffatomen im offenkettigen System mit einer *cis-trans*-Isomerie an sp^3 -Kohlenstoffatomen im cyclischen System zusammen. A priori kann diese Beziehung *disrotatorisch* oder *konrotatorisch* sein (42). Im ersten Fall hat der Übergangszustand eine Symmetrieebene, im zweiten Fall eine zweizählige Symmetriechse.

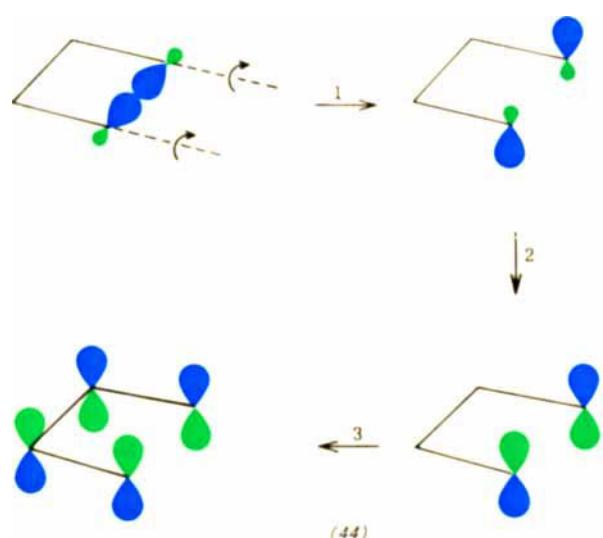


Als Beispiel diene die Umwandlung von Cyclobutene in Butadien. Die wesentlichen Molekülorbitale sind die vier π -Orbitale χ_1, χ_2, χ_3 und χ_4 des Butadiens, die π - und π^* -Orbitale der Doppelbildung im Cyclobutene



und die σ - und σ^* -Orbitale der sich öffnenden Einfachbindung (43).

Zunächst wird die σ -Bindung durch eine konrotatorische Bewegung vollständig geöffnet [Schritt 1 in (44)], und anschließend das Orbital rehybridisiert (Schritt 2). Auf dieser Stufe sieht das Orbital wie ein Fragment des Orbitals χ_2 (oder χ_4) im Butadien aus, und zur Vervollständigung ist nur noch das „Hinzuwachsen“ der Orbitale an C-2 und C-3 erforderlich (Schritt 3).



Natürlich verlaufen die Schritte 1 bis 3 in Wirklichkeit gleichzeitig längs der Reaktionskoordinate, und die hier vorgenommene Trennung dient lediglich der Anschaulichkeit. Das „Hinzuwachsen“ von Orbitalen im Schritt 3 mag demjenigen, der mit der Behandlung von Molekülorbitalen nicht vertraut ist, etwas magisch erscheinen.

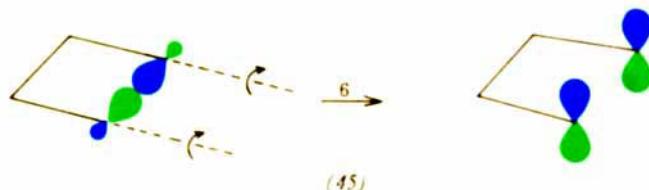
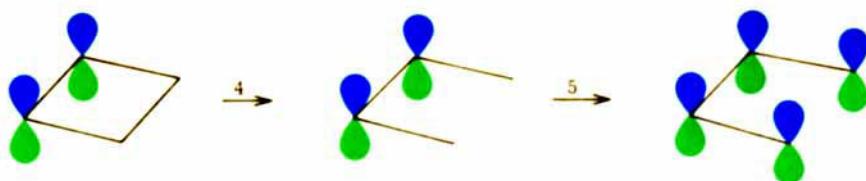
In Wirklichkeit handelt es sich hier um ein universelles Phänomen. Im vorliegenden Fall ist das „Hinzuwachsen“ identisch mit einer Mischung der Orbitale π^* und σ längs der Reaktionskoordinate.

Wir haben damit das σ -Orbital im Reaktionsverlauf verfolgt und es in Beziehung mit einem anderen bindenden Orbital, nämlich χ_2 , gesetzt. Ähnlich wollen wir jetzt das π -Orbital verfolgen (45). Hier läuft das „Hinzuwachsen“ im Schritt 5 auf eine Mischung der Orbitale π und σ^* hinaus (vgl. Schritt 6). Das Orbital π korreliert also mit χ_1 .

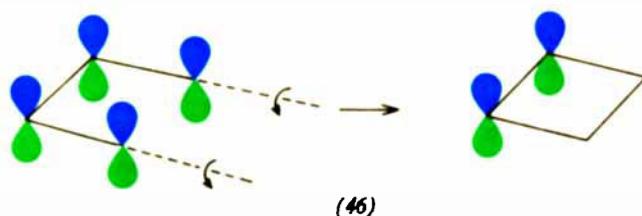
Natürlich gelangt man zu den gleichen Korrelationen, wenn man vom Butadien ausgeht. Durch eine konrotatorische Drehung wird aus dem χ_1 -Orbital ein π -Orbital (46) und aus dem χ_2 -Orbital ein σ -Orbital (47).

Bei dieser Betrachtungsweise tritt ein „Schwinden“ auf, bei dem einige Knotenflächen und Orbitalbeiträge ausscheiden. Dies ist die genaue Umkehrung des oben beschriebenen „Hinzuwachsens“ und wiederum das Ergebnis einer Mischung mit höheren Orbitalen geeigneter Symmetrie. Ähnliche Überlegungen ergeben eine Korrelation von σ^* mit χ_3 und von π^* mit $-\chi_4$ ($\equiv \chi_1$). Wir haben damit unter Erhaltung der Orbitalssymmetrie eine Korrelation der bindenden Niveaus des Reaktanden mit den bindenden Niveaus des Produktes erreicht. Die Reaktion sollte thermisch leicht verlaufen.

Als Gegensatz sei jetzt die disrotatorische Ringöffnung betrachtet. Hier müssen die Orbitale σ und π mit den Orbitalen χ_1 oder χ_3 ($\equiv -\chi_3$!) korrelieren (48). Da aber nur ein Orbital mit χ_1 korrelieren kann, bleibt das andere auf χ_3 angewiesen, das ein antibindendes Orbital ist. Die Erhaltung der Orbitalssymmetrie verlangt in

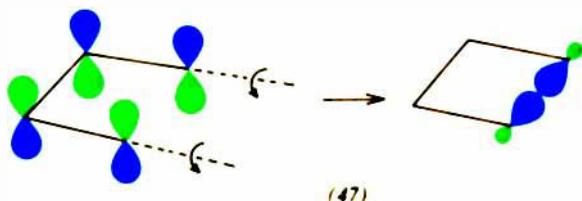


diesem Fall einen energiereichen Übergangszustand, d.h. die thermische Reaktion ist symmetrie-verboten. Auch hier kommt man vom Butadien aus zum gleichen Ergebnis (49).



(46)

Offensichtlich ist es das Orbital χ_2 , das Schwierigkeiten macht, denn ihm ist es unmöglich, in einem disrotatorischen Prozeß unter Erhaltung der Orbitalsymmetrie in *irgendein* bindendes Orbital des Cyclobutens überzugehen.



(47)

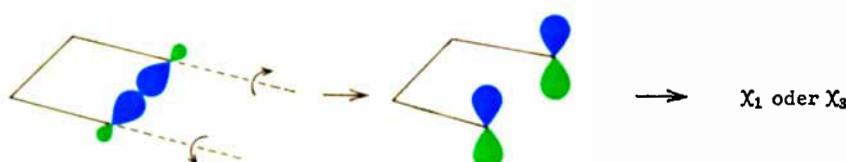
Was wir hier ausführlich mit Worten beschrieben haben, entspricht der Konstruktion zweier Korrelationsdiagramme, die in Abbildung 19 wiedergegeben sind. Man sieht, daß beim konrotatorischen Prozeß jederzeit eine zweizählige Symmetriechse vorhanden ist, wäh-

rend die disrotatorische Umwandlung durch eine unveränderliche Symmetrieebene charakterisiert ist. Die Diagramme in Abbildung 19 sind denen analog, die wir im Abschnitt 3 für Additionsreaktionen von π -Elektronensystemen diskutiert haben. Ersichtlich entspricht das Diagramm für den konrotatorischen Prozeß dem Diagramm einer symmetrie-erlaubten Reaktion, während das Diagramm der disrotatorischen Umwandlung dem eines symmetrie-verbotenen Prozesses gleich.

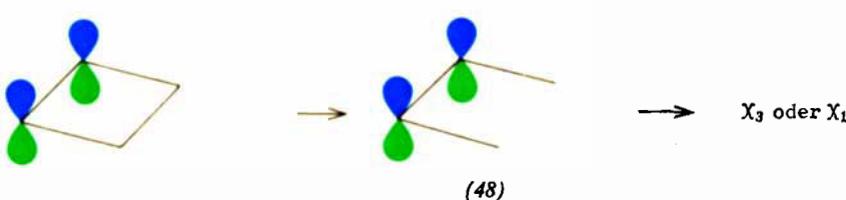
Betont sei, daß wir diese detaillierte und stufenweise Analyse vor allem aus didaktischen Gründen beschrieben haben. Die hohe molekulare Symmetrie hätte eine sehr viel einfachere direkte Ableitung der Korrelationsdiagramme gestattet. Wir werden jedoch bald auf Fälle so niedriger Symmetrie stoßen, daß die stufenweise Analyse die einzige mögliche ist.

Bei diesen Korrelationen spielen die höchsten besetzten Orbitale eine entscheidende Rolle. Zum einen stellen wir sie uns als die Träger der „Valenzelektronen“ des Moleküls vor, die an den Anfangsstadien der Reaktion am stärksten beteiligt sind. Ihre Bedeutung in diesem Sinn hat Fukui in seinen wichtigen Arbeiten [12] betont. Zum anderen ist es in einem Molekül niedriger Symmetrie, in dem ein bindendes Niveau versucht, die energetische Distanz zu überbrücken und mit einem

[12] K. Fukui, T. Yonezawa u. H. Shinga, J. chem. Physics 20, 722 (1952); K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata u. H. Shinga, ibid. 22, 1433 (1954); K. Fukui in O. Sinanoglu: Modern Quantum Chemistry. Academic Press, New York 1965, Bd. 1, S. 49, und dort angegebene Zitate.

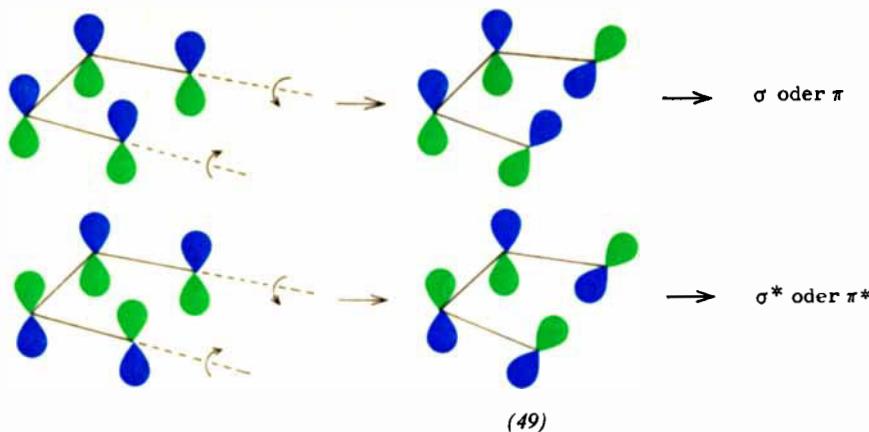


→ χ_1 oder χ_3



→ χ_3 oder χ_1

(48)



antibindenden Niveau zu korrelieren, gewöhnlich das höchste besetzte Orbital, das diese Rolle spielt. Das Verhalten des höchsten besetzten Orbitals bestimmt also das Aussehen des Korrelationsdiagramms, und die

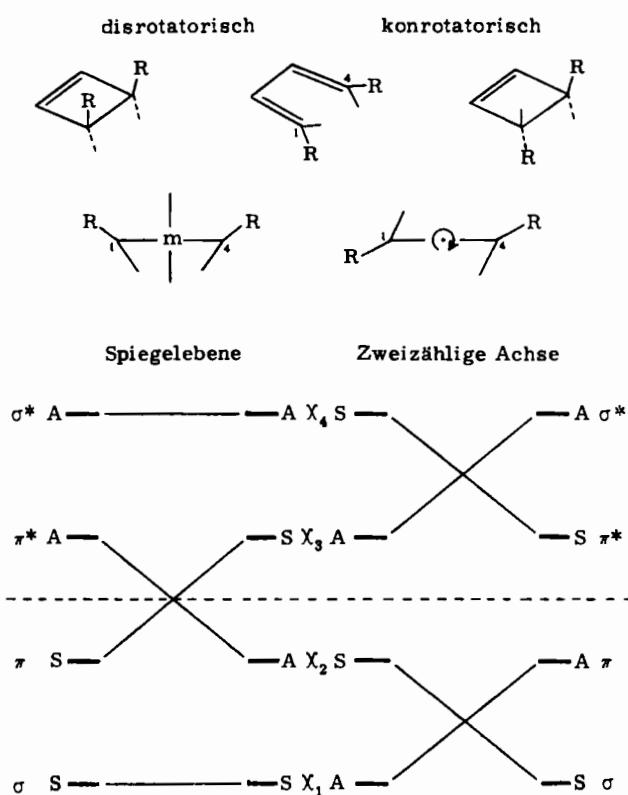


Abb. 19. Korrelationsdiagramme für die disrotatorische und für die konrotatorische Umwandlung von Cyclobutene in Butadien.

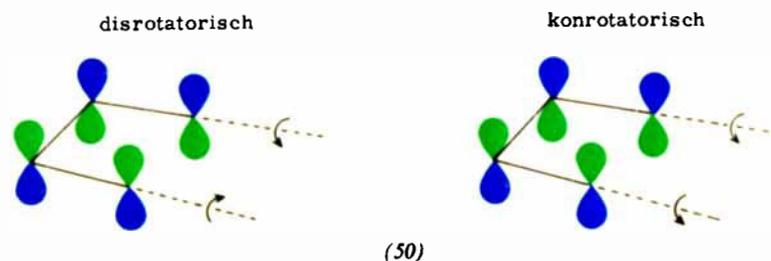
Neigung seiner Korrelationsgerade ist ein deutliches Zeichen dafür, ob die Reaktion symmetrie-erlaubt oder -verboten ist. Als Beispiel können die disrotatorische und die konrotatorische Bewegung des χ_2 -Orbitals des Butadiens dienen (50).

Bei der disrotatorischen Drehung bewegen sich ein Orbitallappen mit positivem Vorzeichen und ein Orbitallappen mit negativem Vorzeichen aufeinander zu. Da das eine Ende des Moleküls die Phase der Wellenfunktion am anderen Ende „fühlt“, ist dies eine antibindende, destabilisierende und abstoßende Wechselwirkung. Die Energie dieses Niveaus nimmt längs der Reaktionskoordinate zu. Dagegen bringt die konrotatorische Bewegung zwei Orbitallappen mit positivem oder (was äquivalent ist) mit negativem Vorzeichen zusammen, d.h. hier entsteht eine bindende, stabilisierende und anziehende Wechselwirkung, die in der Bildung einer neuen σ -Bindung resultiert.

In diesem Zusammenhang ist eine Warnung nötig: Ob eine Synchronreaktion durch den Zwang zur Erhaltung der Orbitalsymmetrie erlaubt oder verboten ist, lässt sich stets aus dem Verhalten des höchsten besetzten Molekülorbitals ablesen, aber diese Analyse ist oft weniger einfach als bei der Umwandlung von Butadien in Cyclobutene. Bei solchen Analysen tritt immer wieder die Versuchung auf, einem Orbital mehr als zwei Elektronen zuzuordnen, was unter allen Umständen zu vermeiden ist.

Ob eine elektrocyclische Reaktion disrotatorisch oder konrotatorisch verläuft, lässt sich bei Polyenen und Polyenyl-Ionen besonders leicht aus der Zahl der Knotenflächen ableiten: Thermische elektrocyclische Reaktionen von Systemen mit $k \pi$ -Elektronen sind disrotatorisch, wenn $k = 4q + 2$, und konrotatorisch, wenn $k = 4q$ ($q = 0, 1, 2, \dots$). Im ersten angeregten Zustand kehren sich die Verhältnisse um. Für einige Systeme sind entsprechende Angaben in Abbildung 20 zusammengestellt.

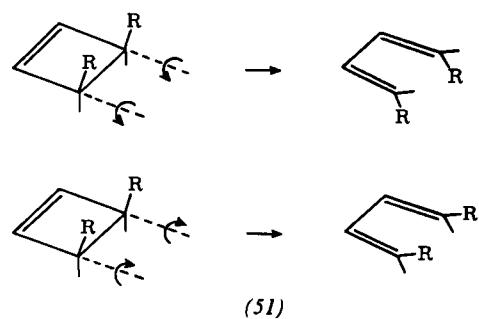
Wir wollen uns jetzt sekundären Faktoren zuwenden, die die Zusammensetzung der Produkte einer elektrocyclischen Reaktion bestimmen, und zunächst die sterischen Verhältnisse betrachten. Für jede Reaktion gibt



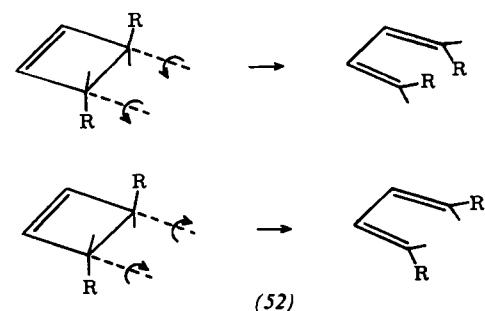
Reaktion	Grundzustand	Angeregter Zustand
	konrotatorisch	disrotatorisch
	disrotatorisch	konrotatorisch
	konrotatorisch	disrotatorisch
	disrotatorisch	konrotatorisch
	konrotatorisch	disrotatorisch
	konrotatorisch	disrotatorisch
	disrotatorisch	konrotatorisch

Abb. 20. Konrotatorische und disrotatorische elektrocyclische Reaktionen.

es zwei konrotatorische und zwei disrotatorische Bewegungen, die unterscheidbar sein können aber nicht müssen. Beispielsweise sind die beiden konrotatorischen Öffnungen des *cis*-Dimethylcyclobutens enantiomer und führen zum selben Produkt, dem *cis,trans*-1,4-Dimethylbutadien (51).

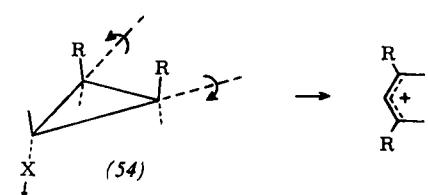
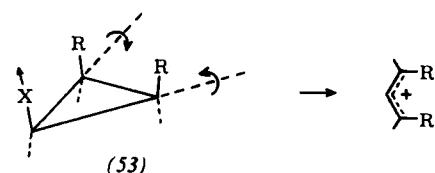


Dagegen führen die beiden konrotatorischen Öffnungen des *trans*-Dimethylcyclobutens zu zwei verschiedenen Isomeren, nämlich zum *cis,cis*- und zum *trans,trans*-1,4-Dimethylbutadien (52). In Wirklichkeit findet man jedoch nur das *trans,trans*-Produkt^[13], was

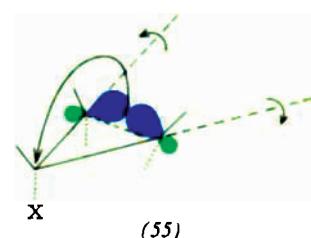


wir auf die ungünstigen sterischen Verhältnisse in dem Übergangszustand zurückführen, der zum *cis,cis*-Produkt führt.

Im Zusammenhang mit der elektrocyclischen Öffnung eines Cyclopropyl-Kations zum Allyl-Kation stellte uns C.H. DePuy eine höchst interessante Frage: Angenommen, die Abspaltung einer Gruppe X und die elektrocyclische Öffnung eines Cyclopropanringes wäre eine zum Allyl-Kation führende Synchronreaktion; gäbe es dann einen Unterschied zwischen den beiden a priori möglichen disrotatorischen Ringöffnungen relativ zur Stellung des Substituenten X? Rechnungen nach der erweiterten Hückel-Methode ergaben die Antwort, daß Substituenten, die auf der gleichen Seite des dreigliedrigen Ringes stehen wie die austretende Gruppe X, aufeinander zgedreht werden (53), während Substituenten auf der entgegengesetzten Seite des Ringes voneinander fortgedreht werden (54).



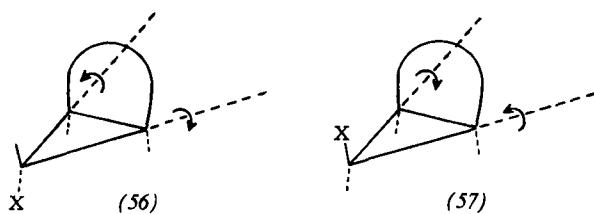
Dieses Ergebnis läßt sich qualitativ verstehen, wenn man bedenkt, daß die Elektronendichte der 2,3-Bindung zunächst mehr oder weniger in der Ebene des Cyclopropanringes liegt, sich bei der Öffnung dieser Bindung durch eine disrotatorische Auswärtsdrehung (55) aber nach oberhalb der Ringebene verschiebt. Sie steht dann zur Verdrängung der austretenden Gruppe durch rückwärtigen Angriff zur Verfügung. Mit anderen Worten: die Reaktion ist eine normale S_N2-Substitution der Gruppe X durch die Elektronen einer σ-Bindung des Cyclopropanringes.



Diese Überlegungen haben einige Konsequenzen. Sind die Reste R sehr voluminös, so ist aus sterischen Gründen zu erwarten, daß die Verbindung (54) rascher solvolysiert als (53). Bilden die beiden Reste R dagegen zusammen eine kurze, in *cis*-Stellung mit dem Cyclopropanring verknüpfte Methylenkette, so sollte die Öffnung des Cyclopropanringes in einer Verbindung

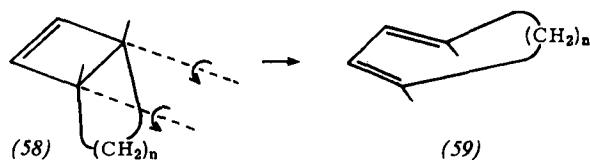
[13] R. E. K. Winter, *Tetrahedron Letters* 1965, 1207.

vom Typ (56) mit *anti*-ständiger Abgangsgruppe X stark beteiligt sein, weil die Auswärtsdrehung zu einem *trans,trans*-Allyl-Kation in einem kleinen Ring führen müßte. Eine leichte Ringöffnung ist nur bei *syn*-ständiger Abgangsgruppe (57) zu erwarten.



5.1. Beispiele elektrocyclischer Reaktionen

Die Bildung von Butadien aus Cyclobuten durch eine konrotatorische elektrocyclische Reaktion ist gut bekannt. Über ihre Stereochemie weiß man seit zehn Jahren Bescheid^[14], und sowohl ihr Anwendungsbereich als auch ihre energetischen Verhältnisse sind eingehend untersucht worden^[15]. Wirklich verstehen ließ sich die überraschende Stereospezifität dieser Reaktion aber erst mit der Entdeckung der Kontrolle elektrocyclischer Prozesse durch die Orbitalsymmetrie. Wenn man voraussetzt, daß die konrotatorische thermische Ringöffnung symmetrie-erlaubt ist, so folgt, daß aus einem Cyclobuten mit einem *cis*-ständigen Methylenring (58) ein cyclisches *cis,trans*-Dien (59) entsteht.



Ein solches *trans*-Olefin ist umso gespannter, je kleiner die Ringgröße ist. Sehr schön ergibt sich dieser Zusammenhang aus der Änderung der Temperatur T, bei der die Halbwertszeit der Verbindung (58) etwa 2 Stunden

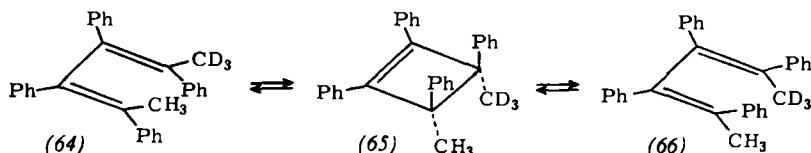
Bei kleinem n sinkt die Halbwertszeit von (58) ab, weil die Reaktion infolge der Ringspannung stark exotherm wird.

Moleküle wie das Bicyclo[2.2.0]hexadien und das Bicyclo[2.1.0]penten verdanken ihre Stabilität der Tatsache, daß ihre Umwandlungen in Benzol bzw. Cyclopentadien symmetrie-verboten sind.

Criegee und *Reinhardt*^[17] haben die linear anellierte *cis*- und *trans*-Cyclobutene (60) bis (63) synthetisiert. Die Stabilitäten dieser Verbindungen bei der Pyrolyse unterscheiden sich enorm^[18]. Bei den Substanzen (61) und (63), deren Kohlenstoffgerüste *anti*-Struktur haben, führt die symmetrie-erzwungen konrotatorische Öffnung des viergliedrigen Ringes zu *cis*-Doppelbindungen in den sechs- oder sieben-gliedrigen

	$k = 10^{-4}$ bei °C	
	E_a (kcal/mol)	
(60)	42	261
(61)	29	87
(62)	45	273
(63)	27	109

Ringen, so daß die elektrocyclische Spaltung leicht eintritt. Dagegen müßten symmetrie-erlaubte Reaktionen der *syn*-Isomere (60) und (62) zu Produkten mit einer *trans*-Doppelbindung im sechs- oder sieben-gliedrigen Ring führen. Die Ringöffnungen finden daher erst bei sehr hohen Temperaturen statt und verlaufen möglicherweise nicht als Synchronreaktionen.



beträgt, in Abhängigkeit von der Zahl n der Methylengruppen^[16]:

n	1	2	3	4	5	6
T(°C)	<100	195	>380	350	335	180

[14] E. Vogel, Liebigs Ann. Chem. 615, 14 (1958); R. Criegee u. K. Noll, ibid. 627, 1 (1959).

[15] R. Criegee, D. Seebach, R. E. Winter, B. Börretzen u. H.-A. Brune, Chem. Ber. 98, 2339 (1965), und dort angegebene Zitate; G. R. Branton, H. M. Frey u. R. F. Skinner, Trans. Faraday Soc. 62, 1546 (1966), und dort angegebene Zitate; H. M. Frey u. R. Walsh, Chem. Rev. 69, 103 (1969).

[16] R. Criegee u. G. Bolz, unveröffentlichte Arbeiten; D. Seebach, persönliche Mitteilung. Der Wert für n = 1 wurde abgeschätzt nach J. I. Brauman, L. E. Ellis u. E. E. van Tamelen, J. Amer. chem. Soc. 88, 846 (1966). Kürzlich wurde eine detaillierte Untersuchung für den Fall (58), n = 4 veröffentlicht: J. J. Bloomfield, J. S. McConaghay, Jr., u. A. G. Hertmann, Tetrahedron Letters 1969, 3723.

In einem genialen Experiment sind die hochsubstituierten Butadiene (64) und (66) untersucht worden^[19].

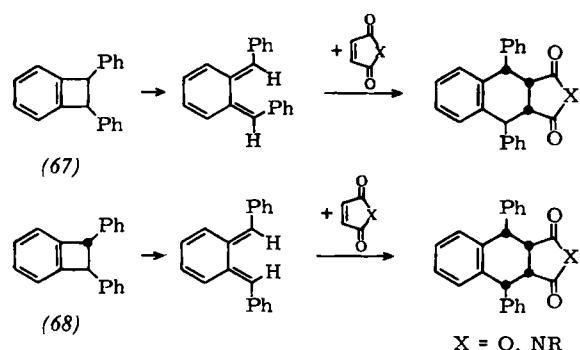
Diese beiden Verbindungen stehen über das Cyclobutene (65) miteinander im Gleichgewicht. Nach 51 Tagen bei 124 °C hatte jedes Cyclobutene-Molekül 2.6×10^6 fehlerfreie konrotatorische Ringöffnungen hinter sich, ohne daß ein disrotatorisches „Versehen“ aufgetreten wäre.

[17] R. Criegee u. H. G. Reinhardt, Chem. Ber. 101, 102 (1968).

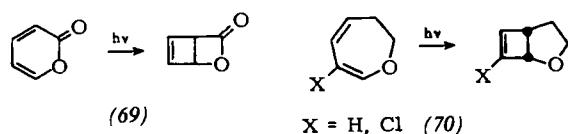
[18] Hinweise auf ähnliche Verhältnisse bei linear anellierten neungliedrigen Ringen hatten sich schon früher ergeben: K. G. Untch u. D. J. Martin, J. Amer. chem. Soc. 87, 4501 (1965).

[19] G. A. Doorakian u. H. H. Freedman, J. Amer. chem. Soc. 90, 5310, 6896 (1968).

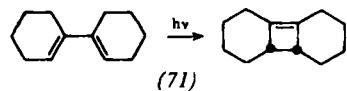
Einige faszinierende Umwandlungen der *cis*- und *trans*-Benzocyclobutene (67) und (68) lassen sich als elektrocyclische Reaktionen mit anschließenden Diels-Alder-Additionen erklären [20].



Es gibt zahlreiche Beispiele für photochemische Cyclobuten-Butadien-Umwandlungen. In der Mehrzahl dieser Fälle ist das Dien Teil eines cyclischen Systems und wird dadurch zu einer symmetrie-erlaubten disrotatorischen Reaktion gezwungen. Zwei Beispiele für solche Umwandlungen sind die Reaktionen (69) und (70) [21, 22].

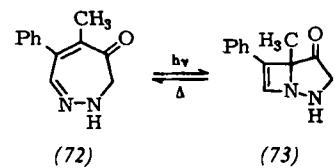


Auch ein Fall mit größerer stereochemischer Freiheit (71) ist untersucht worden [23] und erfüllt unsere Erwartungen.



Kürzlich wurde bestätigt, daß *trans,trans*-2,4-Hexadien photochemisch zum *cis*-Dimethylcyclobutene cyclisiert [24]. Diese Umwandlung ist insofern von Interesse, als hier kein geometrischer Zwang vorliegt.

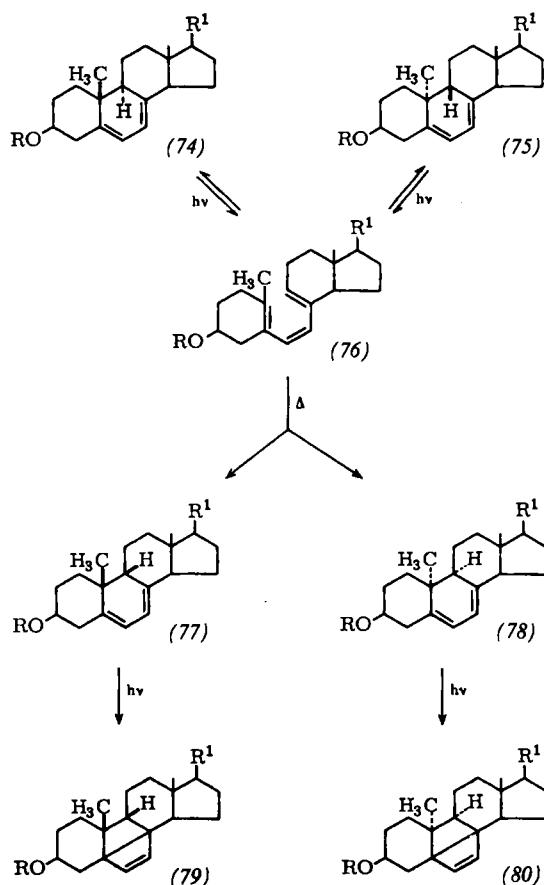
Bei der Photolyse des Diazepinons (72) entsteht das bicyclische Isomer (73), das sich in einer thermischen Reaktion glatt in das Ausgangsmaterial zurückwandelt [25]. Diese Umkehrbarkeit wird verständlich, so-



bald man sich klarmacht, daß die direkte *cis-trans*-Umwandlung – eine Unmöglichkeit in anellierten carbocyclischen Systemen – einfach eine Inversion an einem der Stickstoffatome in (73) ist.

Die symmetrie-erlaubte, photochemische, konrotatorische Cyclisierung von *cis*-Hexatrienen und ihre Umkehrung wurden zuerst bei Untersuchungen auf dem Vitamin-D-Gebiet beobachtet. Die durch die Formeln (74) bis (80) beschriebenen Reaktionen – alle sind symmetrie-erlaubt – sind das Ergebnis einer langen Reihe eleganter Experimente [26].

Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Cyclohexadiene (77) und (78), die infolge unüberwindlicher geometrischer Schwierigkeiten die symmetrie-erlaubten elektrocyclischen Spaltungen nicht eingehen können, in einem anderen symmetrie-erlaubten Prozeß zu den Cyclobutenen (79) und (80) photoisomerisiert werden.



Kürzlich ist ein weiteres Beispiel für die photochemische Umwandlung von Cyclohexadien in Hexatrien bekannt geworden [27].

Eine verwandte Reaktion ist wahrscheinlich auch die Photocyclisierung von *cis*-Stilbenen (81) und ähnli-

[20] R. Huisgen u. H. Seidel, *Tetrahedron Letters* 1964, 3381; G. Quinkert, K. Opitz, W. W. Wiersdorff u. M. Finke, *ibid.* 1965, 3009.

[21] E. J. Corey u. J. Streith, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 950 (1964).

[22] L. A. Paquette, J. H. Barrett, R. P. Spitz u. R. Pitcher, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 3417 (1965).

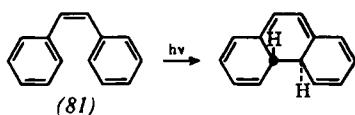
[23] W. G. Dauben, R. G. Cargill, R. M. Coates u. J. Saltiel, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 2742 (1966); K. J. Crowley, *Tetrahedron* 21, 1001 (1965).

[24] R. Srinivasan, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 4498 (1968).

[25] W. J. Theuer u. J. A. Moore, *Chem. Commun.* 1965, 468.

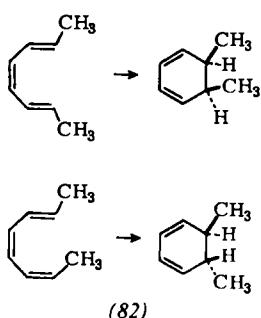
[26] E. Havinga, R. J. de Kock u. M. P. Rappold, *Tetrahedron* 11, 278 (1960); E. Havinga u. J. L. M. A. Schlattmann, *ibid.* 16, 146 (1961); G. M. Sanders u. E. Havinga, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 83, 665 (1964); H. H. Inhoffen u. K. Irmischer, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 17, 70 (1959); H. H. Inhoffen, *Angew. Chem.* 72, 875 (1960); B. Lythgoe, *Proc. chem. Soc. (London)* 1959, 141; W. G. Dauben u. G. J. Fonken, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4060 (1959).

[27] P. Courtot u. R. Rumin, *Tetrahedron Letters* 1968, 1091.

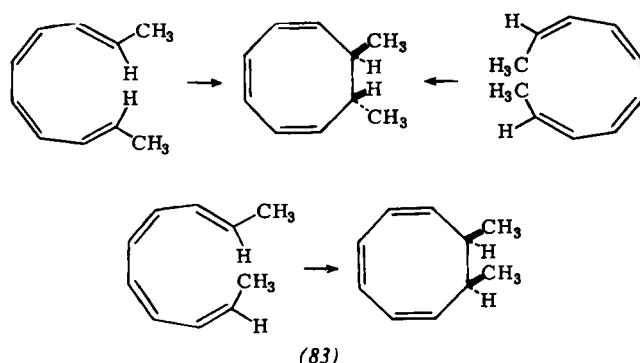


chen Verbindungen^[28], wenngleich die Stereochemie der Produkte noch nicht endgültig gesichert ist.

Frühere Vermutungen, daß die thermische Cyclisierung disrotatorisch verläuft^[26], wurden durch das Studium einfacher Modellverbindungen (82) bestätigt^[29].



Der elektrocyclische Ringschluß (83) eines *cis,cis*-Octatetraens sollte thermisch konrotatorisch, photochemisch dagegen disrotatorisch verlaufen. Wenngleich jede Konformation eines *cis,cis*-Octatetraens weit davon entfernt ist, eben zu sein, bleiben die Anordnungen der Knoten in den Orbitalen erhalten. Die vorausgesagte Stereochemie der thermischen Reaktion wurde kürzlich bestätigt^[30].



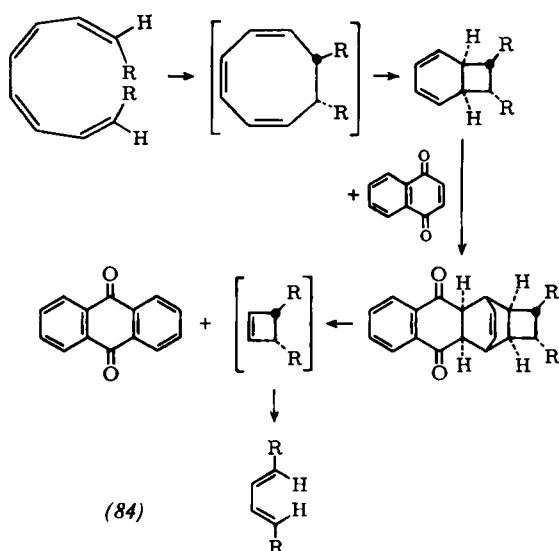
Auch einige ältere Experimente lassen sich in diesem Sinne deuten. So kann man für eine von *Meister*^[31] beschriebene Reaktion (84) die folgende Sequenz symmetrie-erlaubter Prozesse annehmen: eine konrotatorische elektrocyclische Acht-Elektronen-Reaktion, eine disrotatorische Sechs-Elektronen-Reaktion, eine [4+2]-Cycloaddition, deren Umkehrung und schließlich eine konrotatorische elektrocyclische Vier-Elektronen-Reaktion.

[28] K. A. Muszkat u. E. Fisher, J. chem. Soc. (London) B 1967, 662; F. B. Mallory, C. S. Wood u. J. T. Gordon, J. Amer. chem. Soc. 86, 3094 (1964). Kürzlich erschien eine Zusammenfassung von M. Scholz, F. Dietz u. M. Möhlstadt, Z. Chem. 7, 329 (1967).

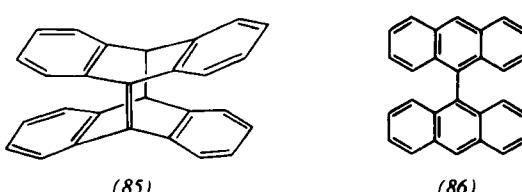
[29] E. Vogel, W. Grimme u. E. Dinné, Tetrahedron Letters 1965, 391; E. N. Marvell, G. Caple u. B. Schatz, ibid. 1965, 385; D. S. Glass, J. W. H. Watthey u. S. Winstein, ibid. 1965, 377.

[30] R. Huisgen, A. Dahmen u. H. Huber, J. Amer. chem. Soc. 89, 7130 (1967); vgl. auch E. N. Marvell u. J. Seubert, ibid. 89, 3377 (1967).

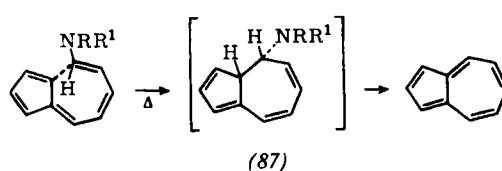
[31] H. Meister, Chem. Ber. 96, 1688 (1963).



Die Synthese des phantastischen Kohlenwasserstoffs (85) durch *Greene*^[32] ist von großem Interesse und der elektrocyclischen Umwandlung von Octatetraen zu Cyclooctatrien verwandt. Ohne Zweifel würde diese Verbindung augenblicklich in das mit ihr isomere 9,9'-Bianthryl (86) übergehen (die Halbwertszeit bei 80 °C beträgt tatsächlich ca. 30 min), wenn dieser symmetrie-erlaubten konrotatorischen Umwandlung nicht die mit ihr einhergehende, energetisch aber schwierige Drehung um die 9,9'-Doppelbindung entgegenstünde. Die geometrisch einfacheren disrotatorischen Spaltungen ist dagegen symmetrie-verboten.



Eine elektrocyclische Zehn-Elektronen-Reaktion könnte die Azulen-Synthese nach *Ziegler* und *Hafner*^[33] sein. Der entscheidende Cyclisierungsschritt ist sehr wahrscheinlich ein disrotatorischer Prozeß (87).

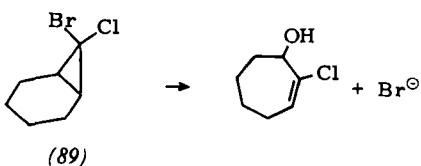
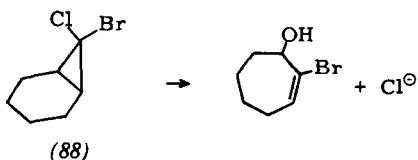


Es gab schon früher Anzeichen dafür, daß die Öffnung von Cyclopropyl-Kationen zu Allyl-Kationen stereospezifisch verläuft^[34]. Beispielsweise beobachteten *Skell* und *Sandler*, daß die beiden Epimere (88) und (89) (ihre Stereostrukturen waren damals nicht bekannt) verschiedene Solvolyseprodukte ergeben. Die-

[32] N. M. Weinshenker u. F. D. Greene, J. Amer. chem. Soc. 90, 506 (1968).

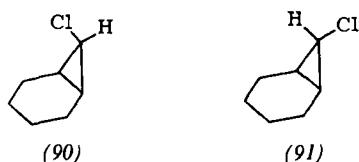
[33] K. Ziegler u. K. Hafner, Angew. Chem. 67, 301 (1955); K. Hafner, ibid. 67, 301 (1955).

[34] (a) P. S. Skell u. S. R. Sandler, J. Amer. chem. Soc. 80, 2024 (1958); (b) E. E. Schweizer u. W. E. Parham, ibid. 82, 4085 (1960); (c) R. Pettit, ibid. 82, 1972 (1960).



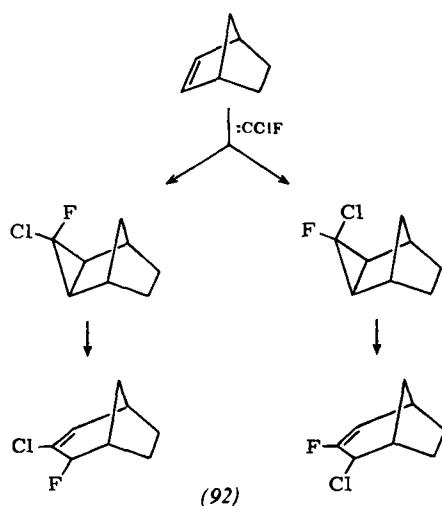
ses bisher mysteriöse Phänomen lässt sich jetzt leicht erklären. Die Epimere müssen die in den Formeln gezeigten Strukturen haben, denn nur das *endo*-ständige Halogen kann synchron mit der erforderlichen disrotatorischen Öffnung des Cyclopropanringes abgespalten werden.

Unsere Voraussagen über electrocyclische Ringöffnungen fanden 1965 ihre ersten eindeutigen Bestätigungen. Während die Verbindung (90) bei 125 °C glatt solvolytiert, bleibt ihr Epimer (91) auch bei langdauernder Behandlung mit Essigsäure bei 210 °C unverändert [35].



Eine detaillierte Untersuchung aller methyl-substituierten Cyclopropyltosylate zeigte deutlich den sterischen Effekt von Methylgruppen, die durch die Stereo-elektronik der Ringöffnung in räumliche Nachbarschaft gezwungen werden [36].

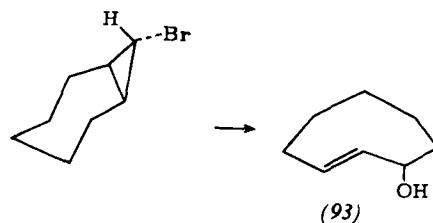
Seit dieser Zeit ist über zahlreiche weitere Bestätigungen berichtet worden. Wir wollen hier nur zwei davon



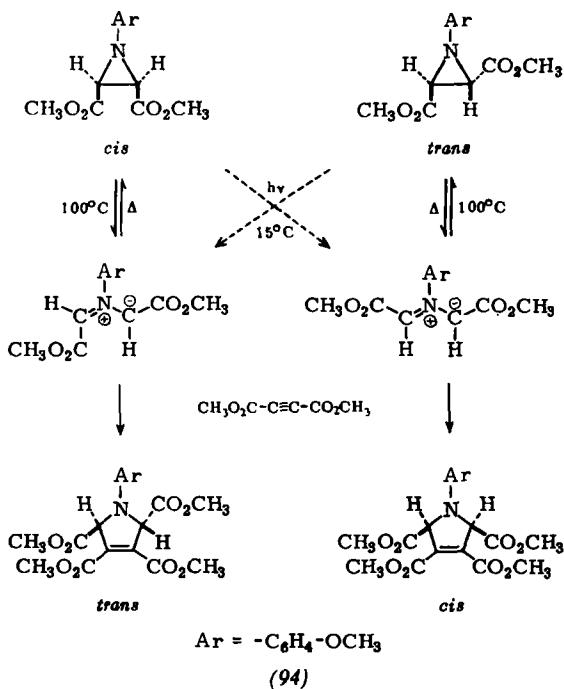
[35] *S. F. Cristol, R. M. Segueira u. C. H. DePuy*, J. Amer. chem. Soc. 87, 4007 (1965). Ähnliche Resultate hat uns *W. Kirmse* mitgeteilt. Man vergleiche auch das pyrolytische Verhalten der eng verwandten Chlorbicyclo[3.1.0]hexane; *M. S. Baird u. C. B. Reese*, Tetrahedron Letters 1967, 1379.

[36] P. v. R. Schleyer, G. W. Van Dine, U. Schöllkopf u. J. Paust, J. Amer. chem. Soc. 88, 2868 (1966); U. Schöllkopf, Angew. Chem. 80, 603 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 588 (1968).

erwähnen. Ghosez und Mitarbeiter [37] beobachteten die Reaktion (92), und Whitham zeigte, daß die Solvolyse von *exo*-8-Brombicyclo[5.1.0]octan das erwartete *trans*-Cyclooctenol (93) ergibt [38].



Die elektrocyclische Ringöffnung des Cyclopropyl-Anions ist an der Grundverbindung noch nicht untersucht worden, aber ein aus der Aziridin-Chemie stammendes isoelektronisches Beispiel bestätigt deutlich die Erhaltung der Orbitalsymmetrie. Das Formelschema (94) faßt die vorzüglichen Beobachtungen von *Huisgen, Scheer und Huber*^[39] zusammen.



Das 1,3-dipolare Isomer eines Aziridins ist ein mit dem Allyl-Anion isoelektronisches Molekùl mit vier π -Elektronen. Die bei der thermischen Reaktion beobachtete Netto-Inversion der Stereochemie wäre äußerst rätselhaft, wenn sie nicht die offensichtliche Folge einer konrotatorischen Ringöffnung mit anschließender [4+2]-Cycloaddition wäre.

Deno und Sorensen [40] haben eingehend die Cyclisierung von Pentadienyl-Kationen zu Cyclopentenyl-

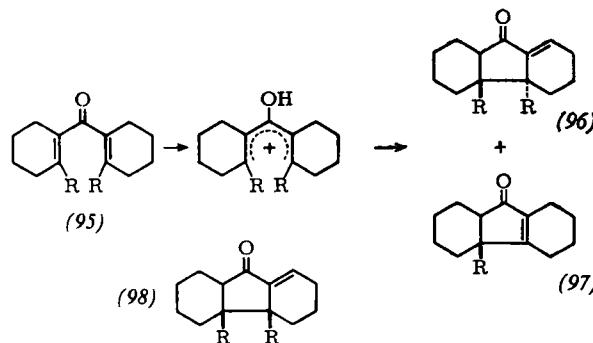
[37] L. Ghosez, G. Slinckx, M. Glineur, P. Hoet u. P. Laroche, Tetrahedron Letters 1967, 2773. Verwandte Reaktionen mit HCCl_3 und HCBr wurden gleichfalls beobachtet: C. W. Jefford, E. Huang Yen u. R. Medary, ibid. 1966, 6317.

[38] G. H. Whitham u. M. Wright, Chem. Commun. 1967, 294.
 [39] R. Huisgen, W. Scheer u. H. Huber, J. Amer. chem. Soc. 89,

1753 (1967).
 [40] *N. C. Deno, C. V. Pittman jr. u. J. O. Turner, J. Amer. chem. Soc.* 87, 2153 (1965); *T. S. Sorensen, Canad. J. Chem.* 42, 2768 (1964); 43, 2744 (1965); *J. Amer. chem. Soc.* 89, 3782, 3794 (1967).

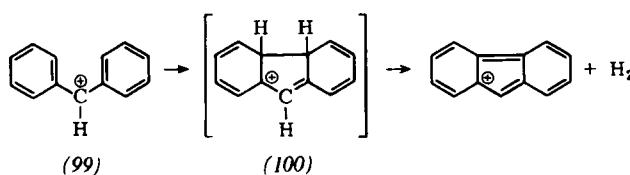
Ionen untersucht. Indessen macht die meist als Reaktionsmedium verwendete Schwefelsäure die Erforschung der Stereochemie dieses Vorgangs unmöglich. Bevor sich das Produkt isolieren läßt, treten Wasserstoff- und Methyl-Wanderungen ein. Auch an der gut bekannten Nazarov-Reaktion^[41] ist ein elektrocyclischer Prozeß in einem Pentadienyl-Kation beteiligt, doch ergaben die früheren Untersuchungen keine Klarheit über die Stereochemie dieses Vorgangs.

Neuerdings konnte die Stereochemie der Reaktion durch Studien in unserem Arbeitskreis geklärt werden^[42]. Behandelt man Dicyclohexenylketon (95),



$R = H$, mit Phosphorsäure, so erhält man die beiden Ketone (96), $R = H$, und (97), $R = H$. Ähnlich ergibt das substituierte Keton (95), $R = CH_3$, die Verbindung (96), $R = CH_3$. In diesem Fall wird die Reaktion nicht durch die gleichzeitige Bildung eines Produktes vom Typ (97) kompliziert, das über die Stereochemie keine Auskunft gibt. In beiden Fällen verläuft die Reaktion sauber konrotatorisch (wie vorausgesagt). Außerdem erhält man bei der Bestrahlung von (95), $R = H$, das Keton (98), $R = H$, als Produkt einer disrotatorischen Cyclisierung.

Massenspektrometrische Untersuchungen bieten die Gelegenheit, Reaktionen im angeregten Zustand zu beobachten. *Johnstone* und *Ward*^[43] fanden, daß das im Massenspektrometer erzeugte Diphenylmethyl-Kation (99) zu einem Hydrofluoren cyclisiert, das in einem Schritt *zwei* Wasserstoffatome verliert und daher sehr wahrscheinlich das *cis*-Ion (100) ist, d.h. das erwartete



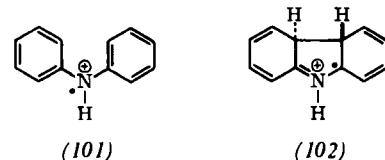
Produkt einer symmetrie-erlaubten Elektrocyclisierung des ersten angeregten Zustandes des Kations (99). Dagegen cyclisiert das Radikal-Kation (101) zu einem Hydrocarbazol, das seine Wasserstoffatome nachein-

[41] I. N. Nazarov u. I. I. Zaretskaya, *Ž. obšč. Chim.* 27, 693 (1957), und dort angegebene Zitate.

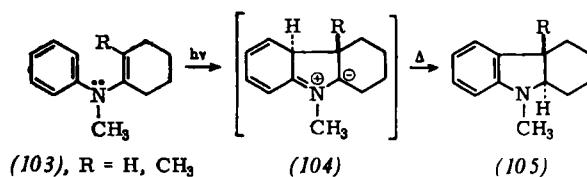
[42] R. Lehr, D. Kurland u. R. B. Woodward, unveröffentlichte Beobachtungen. Vgl. Dorothy Kurland, Dissertation, Harvard University 1967; Roland Lehr, Dissertation, Harvard University 1968.

[43] R. A. W. Johnstone u. S. D. Ward, *J. chem. Soc. (London)* C 1968, 1805; s. aber auch M. J. Bishop, u. I. Fleming, *ibid.* 1969, 1712.

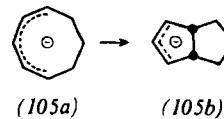
ander verliert und daher das *trans*-Ion (102) sein dürfte, was wiederum das Ergebnis einer symmetrie-erlaubten Reaktion im angeregten Zustand wäre.



Chapman^[44] hat die photochemische Cyclisierung der Amine (103) untersucht. Sie sind mit dem Pentadienyl-Anion isoelektronisch, und ihr Ringschluß im angeregten Zustand sollte daher konrotatorisch verlaufen.



Die zunächst gebildete Zwischenstufe (104) kehrt offenbar zum Grundzustand zurück und unterliegt einer Wasserstoff-Verschiebung (einer symmetrie-erlaubten, suprafacialen, anionischen [1,4]-Verschiebung, siehe Abschnitt 7), die zum stabilen Endprodukt (105) führt.



Kürzlich wurde zum ersten Mal der elektrocyclische Ringschluß eines einfachen Cyclopentadienyl-Anions beobachtet [(105a) \rightarrow (105b)]^[44a].

Ein besonders bemerkenswertes System, in dem elektrocyclische 9- und 10-Elektronen-Prozesse ablaufen, hat *Winstein*^[45] untersucht. Wird dem *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (106) ein Elektron zugefügt, so entsteht das Radikal-Ion (107), das sich offensichtlich durch einen symmetrie-erlaubten, disrotatorischen Vorgang bildet. Diesem System kann ein weiteres Elektron zugefügt werden unter Bildung eines doppelt geladenen Anions mit zehn π -Elektronen. In deutlichem



Gegensatz dazu^[46] ist die Aufnahme eines Elektrons durch das isomere *trans*-Trien (108) nicht mit einer Delokalisierung der Cyclopropan-Elektronen verbun-

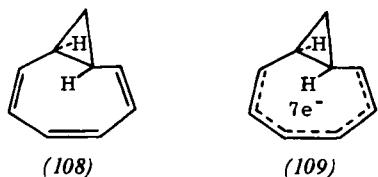
[44] O. L. Chapman u. G. L. Eian, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 5329 (1968).

[44a] R. B. Bates u. D. A. McCombs, *Tetrahedron Letters* 1969, 977.

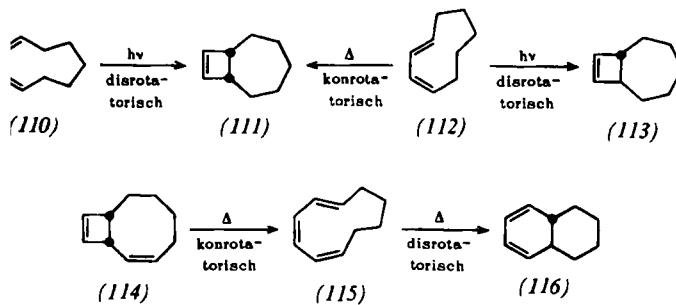
[45] R. Rieke, M. Ogliauso, R. McClung u. S. Winstein, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 4729 (1966); vgl. auch T. J. Katz u. C. Talcott, *ibid.* 88, 4732 (1966).

[46] G. Moshuk, G. Petrowski u. S. Winstein, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 2179 (1968).

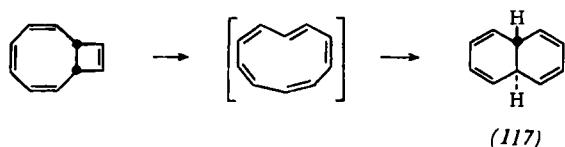
den. Hier gestatten die sterischen Bedingungen keine disrotatorischen Bewegungen, und es bildet sich das mit sieben π -Elektronen versehene Radikal-Ion (109).



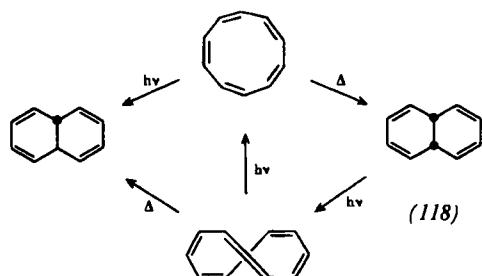
Die im Formelschema (110) bis (116) gezeigten Sequenzen elektrocyclischer Reaktionen hat Fonken^[47] untersucht. Für die Umwandlung von (114) in (116) vermutete er mit Recht die Zwischenstufe (115), konnte ihr Auftreten aber nicht beweisen. Radlick^[48] hat die Reaktionsfolge dann in unabhängigen Studien zweifelsfrei bestätigen können.



Eine ähnliche Folge elektrocyclischer Reaktionen tritt bei der Pyrolyse von Bicyclo[6.2.0]deca-2,4,6,9-tetraen zum *trans*-9,10-Dihydronaphthalin (117) auf^[49].



Es wurde berichtet, daß sich *trans*-9,10-Dihydronaphthalin bei -190°C photochemisch in ein Cycloheptapentaen umwandeln läßt, aus dem sich in einer thermischen Reaktion das *cis*-9,10-Dihydronaphthalin (118) bildet^[50]; neuere Untersuchungen^[50a] lassen die im Formelbild gezeigten Beziehungen vermuten.



[47] G. J. Fonken, persönliche Mitteilung; K. M. Schumate u. G. J. Fonken, J. Amer. chem. Soc. 87, 3996 (1965); 88, 1073 (1966).

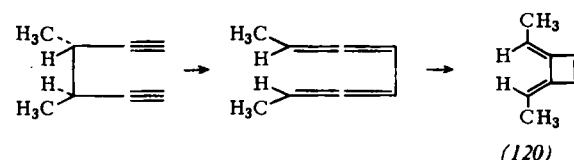
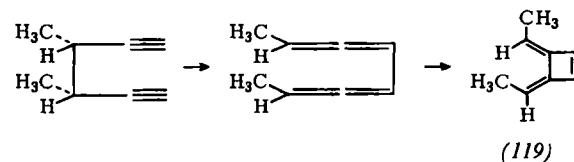
[48] P. Radlick u. W. Fenical, Tetrahedron Letters 1967, 4901.

[49] S. Masamune, C. G. Chin, K. Hojo u. R. T. Seidner, J. Amer. chem. Soc. 89, 4804 (1967).

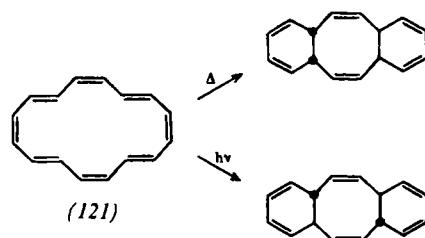
[50] E. E. van Tamelen u. T. L. Burkoth, J. Amer. chem. Soc. 89, 151 (1967). Verwandte Fälle haben untersucht: R. C. Cookson, J. Hudec u. J. Marsden, Chem. and Ind. 1961, 21, sowie E. Vogel, W. Meckel u. W. Grimme, Angew. Chem. 76, 786 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 643 (1964).

[50a] S. Masamune u. R. T. Seidner, Chem. Commun. 1969, 542.

1,5-Alkadiine wandeln sich bei erhöhter Temperatur durch intramolekulare Umlagerung in Dimethylen-cyclobutane (119), (120) um. Die Stereospezifität dieser

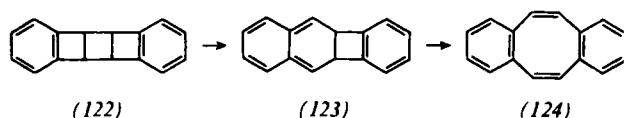


Reaktion^[51] ist leicht durch die Aufeinanderfolge einer symmetrie-erlaubten sigmatropen [3,3]-Verschiebung (siehe Abschnitt 7) und einer konrotatorischen elektrocyclischen 4-Elektronen-Reaktion zu erklären.



Das kürzlich dargestellte [16]-Annulen (121) isomerisiert thermisch und photochemisch zu zwei verschiedenen Produkten^[52], die durch zwei disrotatorische bzw. zwei konrotatorische Ringschlüsse entstehen.

Von besonderem Interesse ist die Entdeckung der Katalyse elektrocyclischer Reaktionen durch Metalle. Beispielsweise isomerisiert das Dibenzotricyclooctadien (122) thermisch zum Dibenzocyclooctatetraen



(124), wenn man es 4 bis 5 Stunden auf 180°C erhitzt^[53]. Bei Raumtemperatur ist die Isomerisierung in Gegenwart von Silber-Ionen dagegen in 10 Sekunden beendet^[54]. Offenbar wird hier eine verbotene disrotatorische Ringöffnung [(122) \rightarrow (123)] durch die zusätzlichen Orbitale und Elektronen des komplexbildenden Metall-Ions ermöglicht. Eine ähnliche Umkehrung der Regeln für Cycloadditionen und Cycloreversionen ist beobachtet und im Sinne der Erhaltung der Orbitalsymmetrie interpretiert worden^[55].

[51] W. D. Huntsman u. H. J. Wristers, J. Amer. chem. Soc. 89, 342 (1967).

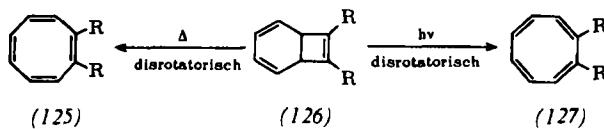
[52] G. Schröder, W. Martin u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 79, 861 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 870 (1967).

[53] M. Avram, D. Dinu, G. Mateescu u. C. D. Nenitescu, Chem. Ber. 93, 1789 (1960).

[54] W. Merk u. R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 89, 4788 (1967).

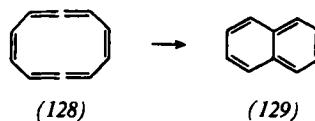
[55] F. D. Mango u. J. H. Schachtschneider, J. Amer. chem. Soc. 89, 2484 (1967); H. Hogeveen u. H. C. Volger, ibid. 89, 2486 (1967).

Wir beschließen unsere Sammlung von Beispielen für elektrocyclische Reaktionen, indem wir auf zwei bemerkenswerte, bisher aber nicht verwirklichte Möglichkeiten hinweisen. Die Valenztautomerie von Cyclooctatetraen und Bicyclo[4.2.0]octatrien ist bekannt [56]. Der erforderliche disrotatorische Prozeß besteht entweder in der thermischen Öffnung des sechsgliedrigen Ringes in (126) oder in der photochemischen Öffnung des Cyclobuten-Ringes. Da diese

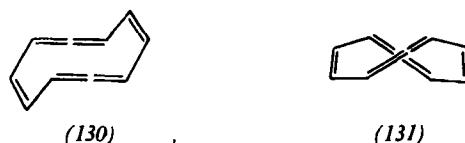


elektrocyclischen Reaktionen möglicherweise schneller verlaufen als die Bindungsverschiebungen in den Cyclooctatetraenen^[57], könnten sich die zu (125) und (127) führenden Vorgänge experimentell getrennt beobachten lassen.

Das bisher nicht bekannte Cyclodeca-1,2,4,6,7,9-hexaen (128) kann als *meso*- und als d,l-Form existieren. Beide Stereoisomere sollten nahezu spannungsfrei sein. Natürlich sind die Moleküle Valenztautomere des Naphthalins (129), und der Ringschluß zum Naphthalin ist formal die elektrocyclische Umwandlung eines Hexatriens in ein Cyclohexadien. Die *meso*-Form



(130) besitzt sterisch alle Voraussetzungen für einen disrotatorischen Ringschluß zum Naphthalin, und da es sich hierbei um eine symmetrie-erlaubte electrocyclicsche Reaktion handelt, ist zu erwarten, daß (130)



kaum eine Chance hat zu existieren. Im Gegensatz dazu haben die Moleküle der d,l-Form (131) zwei bemerkenswerte Eigenschaften. Erstens zeigt ein Molekülmodell, daß diese Form ohne Änderung der Chiralität aus einer Konformation in eine andere übergehen kann. Und zweitens ist eine Isomerisierung zum Naphthalin infolge der geometrischen Verhältnisse nur durch einen symmetrie-verbotenen konrotatorischen Ringschluß möglich. Die racemische Verbindung sollte also gegen eine Umwandlung in ihr aromatisches Isomer thermisch (nicht aber photochemisch) recht beständig sein. Anders ausgedrückt besagt die gleiche Überlegung, daß

[56] E. Vogel, H. Kiefer u. W. R. Roth, *Angew. Chem.* 76, 432 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 442 (1964); R. Huisgen u. F. Mietzsch, *Angew. Chem.* 76, 36 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 83 (1964).

[57] *F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn u. Y. S. Lin, J. Amer. chem. Soc.* 86, 3576 (1964).

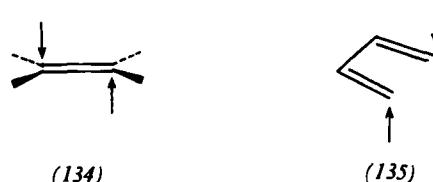
sich (131) durch konrotatorische Spaltung der 9,10-Bindung im Naphthalin bildet und sehr wohl unter den Produkten einer photochemischen Reaktion des Naphthalins zu finden sein könnte.

6. Theorie der Cycloadditionen und Cycloreversionen

Bei unserer Diskussion der Korrelationsdiagramme haben wir bereits die Auswahlregeln für einen Typ einfacher Cycloadditionen von zwei Komponenten abgeleitet, nämlich für Reaktionen, die an beiden Komponenten *suprafacial* sind. Als *suprafacial* bezeichnen wir einen Prozeß, bei dem die gebildeten oder geöffneten Bindungen auf der gleichen Seite des reagierenden Systems liegen. Bildet beispielsweise ein Äthylenmolekül (132) oder ein *cisoides* Dien-System (133) Bindungen in dem durch die Pfeile bezeichneten Sinn, so hat man es mit einer *suprafacialen* Reaktion zu tun.



A priori gibt es als Alternative dazu die *antafacialen* Prozesse, bei denen die gebildeten oder geöffneten Bindungen auf entgegengesetzten Seiten des reagierenden Systems liegen^[58] [vgl. (134) und (135)].



Wir werden zur Kennzeichnung dieser geometrischen Alternativen die Worte *supra* und *antara* benutzen, wenn wir von Reaktionstypen sprechen, während die Indices s und a zur Definition bestimmter Reaktionen dienen. So sind etwa die oben erwähnten Cycloadditionen *supra, supra*-Reaktionen, und die Diels-Alder-Reaktion ist ein $[4s+2s]$ -Prozeß [59].

A priori gibt es bei der Cycloaddition zweier verschiedener Moleküle vier Möglichkeiten für die Vereinigung der reagierenden Stellen. Jede dieser Möglichkeiten hat eine charakteristische stereochemische Konsequenz, was Abbildung 21 zeigt.

Benutzt man das Prinzip von der Erhaltung der Orbital-symmetrie, um zu entscheiden, ob eine Cycloaddition

[58] Die Bezeichnungen suprafacial und antarafacial haben wir zum ersten Mal bei der Diskussion sigmatroper Reaktionen gebraucht, vgl. [3].

[59] Wir [Accounts chem. Res. 1, 17 (1968)] und andere haben früher die Bezeichnungen *cis* und *trans* verwendet, um die geometrischen Beziehungen zu kennzeichnen, die wir hier als *supra* und *antara* beschreiben. Der Gebrauch der Vorsilben *cis* und *trans* unterliegt jedoch bereits festen Regeln, und ihre Verwendung im mehrfachem Sinn – oft notwendigerweise gleichzeitig – kann zu Verwirrungen führen, besonders wenn es sich um Systeme mit mehreren Komponenten handelt.

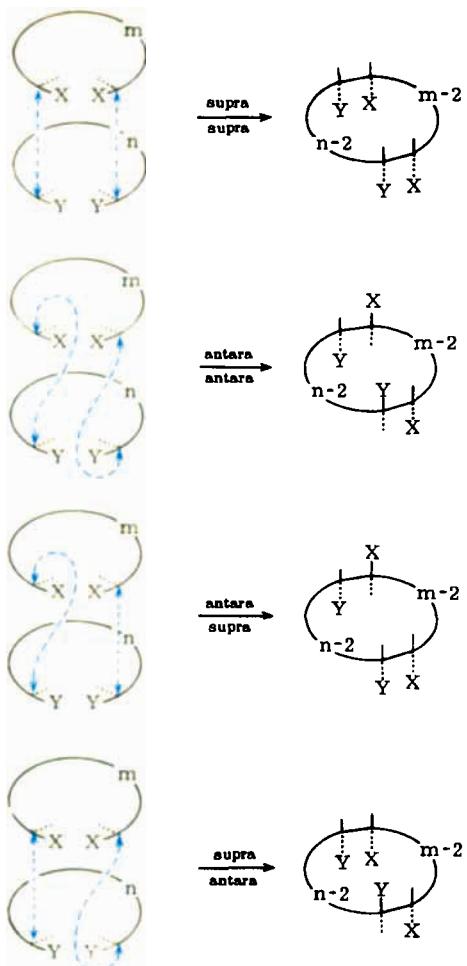


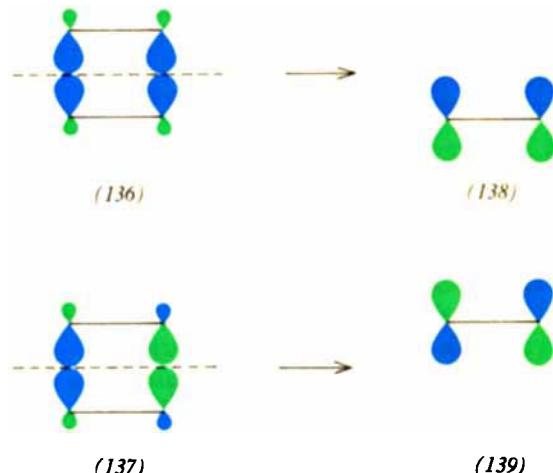
Abb. 21. Stereochemische Konsequenzen bei Cycloadditionen zwischen zwei verschiedenen Molekülen. Die Zeichnungen sind schematisch und sagen nichts über die Geometrien der Übergangszustände aus, die naturgemäß von Fall zu Fall anders sind. Man beachte, daß es für m oder $n > 2$ zwei *supra,supra*-Reaktionen gibt, die sich durch die Weise unterscheiden, in der sich die Partner einander nähern (*exo*- und *endo*-Additionen). Ähnliches gilt für die anderen Fälle. Sind die Reaktionspartner gleich, dann lassen sich die Prozesse *supra,antara* und *antara,supra* nicht unterscheiden.

symmetrie-erlaubt oder -verboten ist, so verlangt eine vollständige Analyse die Berücksichtigung aller Orbitale, der bindenden und der antibindenden. Oft ist indessen ein vereinfachtes Verfahren nützlich. Dazu plaziert man zunächst alle relevanten Elektronen der Reaktanden in vollkommen delokalisierte, bindende σ -Molekülorbitale des *Produktes* der zu untersuchenden Cycloaddition. Kann man dann die Elektronen aus diesen σ -Orbitalen in bindende Orbitale der Produkte der Cycloreversion verschieben, wenn die σ -Bindungen unter Symmetrie-Erhaltung geöffnet werden, so ist die Reaktion symmetrie-erlaubt. Besitzt das System keine molekulare Symmetrie, so geht man von einem analogen, symmetrischen System mit gleichvielen Orbitalen der gleichen Art aus und bestimmt die Vorzeichen der Orbitallappen durch einen Punkt-für-Punkt-Vergleich.

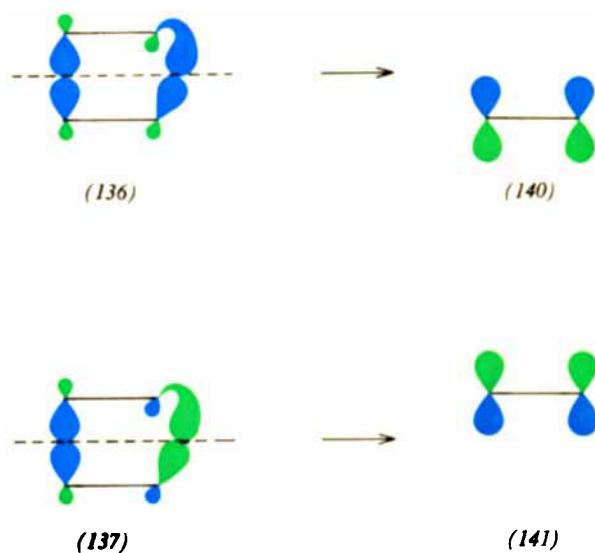
Wir wollen das Verfahren für alle denkbaren $[2+2]$ -Reaktionen illustrieren. In jedem Fall werden zunächst die vier relevanten Elektronen paarweise in die beiden voll delokalisierten Cyclobutan-Orbitale (136) und (137) gebracht.



a) $[2s+2s]$ -Reaktion: Werden die σ -Bindungen gespalten, so können die beiden Elektronen im Orbital (136) unter Erhaltung der Symmetrie in ein bindendes Orbital (138) eines der beiden Äthylenmoleküle gelangen, aber die Elektronen in (137) können nur das antibindende Orbital (139) des anderen Äthylenmoleküls erreichen. *Die Reaktion ist also symmetrie-verboten.*

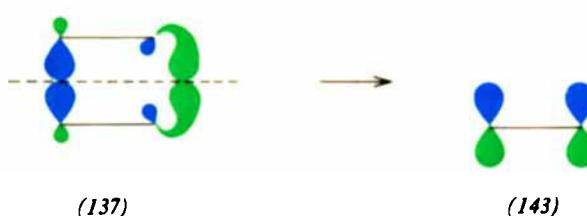
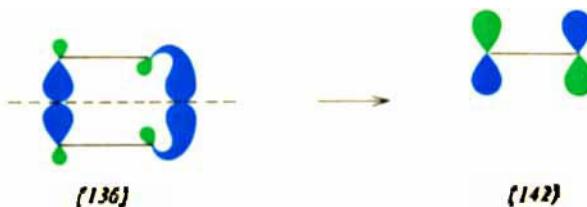


b) $[2s+2a]$ -Reaktion: Bei der Spaltung der σ -Bindungen gelangen die beiden Elektronen im Orbital (136), das hier rein schematisch verzerrt gezeichnet ist, unter Symmetrie-Erhaltung in das bindende Orbital (140) des einen Äthylenmoleküls. Ebenso erreichen die Elektronen in (137) das bindende Orbital (141) des anderen Äthylenmoleküls. *Die Reaktion ist also symmetrie-erlaubt.*

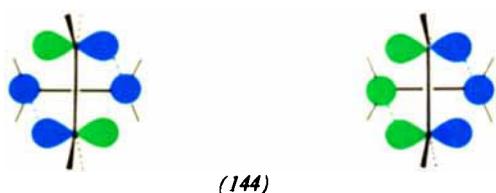


c) $[2a+2a]$ -Reaktion: Werden die σ -Bindungen gespalten, so können die beiden Elektronen im Orbital (136), das wiederum schematisch, allerdings in anderer Weise, verzerrt gezeichnet ist, nur das antibindende Orbital

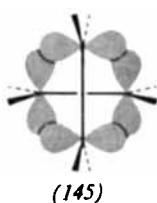
(142) des einen Äthylenmoleküls erreichen, während die Elektronen aus dem Orbital (137) in das bindende Orbital (143) des anderen Äthylenmoleküls gelangen. *Die Reaktion ist also symmetrie-verboten.*



Man sieht aus diesen Analysen, daß es für die Vereinigung von zwei Äthylenmolekülen zu einem Molekül Cyclobutan durchaus eine symmetrie-erlaubte Synchronreaktion gibt. Allerdings geht aus diesen vereinfachten und formalen Überlegungen die Geometrie der Annäherung bei der erlaubten $[2_s+2_a]$ -Reaktion nicht klar hervor. Natürlich muß sie sich von der Geometrie der symmetrie-verbotenen Kombinationen unterscheiden. Bedenkt man im Detail, wie bei der $[2_s+2_a]$ -Reaktion eine maximale Überlappung der Orbitallappen erreicht werden kann, so wird deutlich, daß die Äthylenmoleküle bei der Annäherung senkrecht zueinander stehen müssen, wie dies in (144) gezeigt ist.



Es ist weiter bemerkenswert, daß sich für die erlaubte $[2s+2a]$ -Reaktion ein vollständiges Korrelationsdiagramm konstruieren läßt, wenn man eine zweizählige Symmetriearchse durch die Mittelpunkte beider Äthylen-doppelbindungen benutzt. Ähnliches gilt für die



[2a+2a]-Reaktion, bei der sich die Moleküle wie in (145) gezeigt nähern und die – wie oben abgeleitet – im Grundzustand verboten, im angeregten Zustand dagegen erlaubt ist (vgl. Abbildung 22).

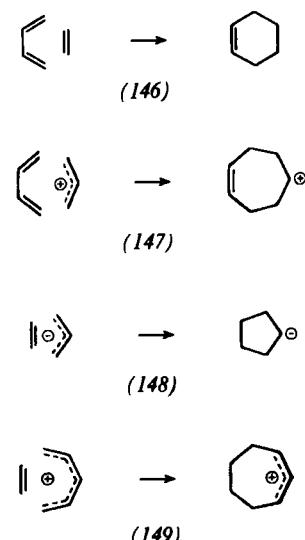
Von Bedeutung ist schließlich die Tatsache, daß das Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie gültig ist, *einerlei ob ein formales Korrelationsdiagramm konstruiert werden kann oder nicht*. So ist etwa die Konstruktion von Korrelationsdiagrammen für die Reaktionen $[4s+2a]$ und $[6s+2a]$ nicht möglich, aber die Analyse der Orbitalsymmetrie ergibt sofort, daß von diesen Prozessen der erste verboten und der zweite erlaubt ist.

Jetzt ist es leicht, allgemeine Regeln für Cycloadditionen aufzustellen. Für Synchronreaktionen, bei denen sich ein System mit m Elektronen an ein solches mit n Elektronen addiert, sind diese Regeln in Abbildung 22 zusammengestellt (q ist eine ganze Zahl = 1, 2, 3 . . .).

$m + n$	Erlaubt im Grundzustand Verboten im angeregten Zustand	Erlaubt im angeregten Zustand Verboten im Grundzustand
$4q$	$m_S + n_A$ $m_A + n_S$	$m_S + n_S$ $m_A + n_A$
$4q + 2$	$m_S + n_S$ $m_A + n_A$	$m_S + n_A$ $m_A + n_S$

Abb. 22. Auswahlregel für $[m+n]$ -Cycloadditionen.

Eine wichtige Verallgemeinerung besteht darin, daß in diese Regeln nicht die Gesamtzahl der Orbitale, sondern die Zahl der Elektronen eingeht. Eine [4+2]-Cycloaddition kann also die Formen (146) – (149) haben.



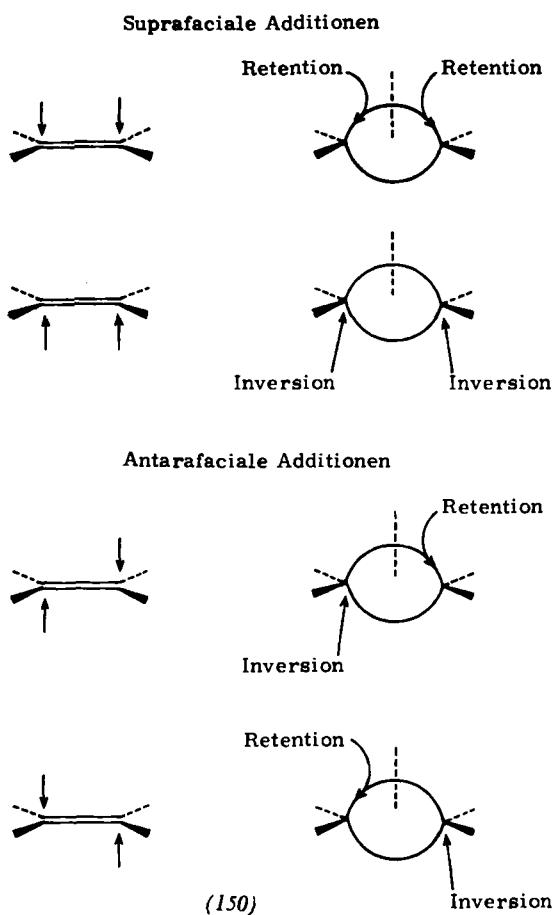
Betont sei auch, daß *supra*, *antara-* und *antara, antara-* Cycloadditionen gar nicht so unwahrscheinlich sind, wie sie aus sterischen Gründen vielleicht wirken.

Und schließlich sei darauf hingewiesen, daß auch σ -Bindungen bei Cycloadditionen als Komponenten in Frage kommen. In solchen Fällen sind die folgenden Definitionen wichtig:

- a) Eine σ -Bindung beteiligt sich im *supra*-Sinn an einer Cycloaddition, wenn im Verlauf der Reaktion die Konfiguration an *beiden* Enden dieser Bindung entweder erhalten bleibt oder umgekehrt wird.

b) Eine σ -Bindung beteiligt sich im *antara*-Sinn an einer Cycloaddition, wenn im Verlauf der Reaktion die Konfiguration am einen Ende dieser Bindung erhalten bleibt und am anderen Ende umgekehrt wird.

Die Berechtigung dieser wichtigen Konventionen wird sogleich deutlich, wenn man Additionen am Äthylen betrachtet und sich dessen Doppelbindung aus zwei σ -Bindungen bestehend denkt (150).



c) Wir bezeichnen die Art des Orbitals, das sich an einer Synchronreaktion beteiligt, durch einen Index vor der Zahl der Elektronen, die sich in dieser Orbital-Art befinden, z.B.

σ^2s , π^4s usw.

Um das Gesagte an einem Beispiel zu verdeutlichen, wollen wir die elektrocyclische Umwandlung eines Cyclobutens in ein Butadien als Cycloaddition einer σ -Bindung an eine π -Bindung betrachten, und zwar in zweierlei Weise. Beide Betrachtungsarten sind äquivalent:

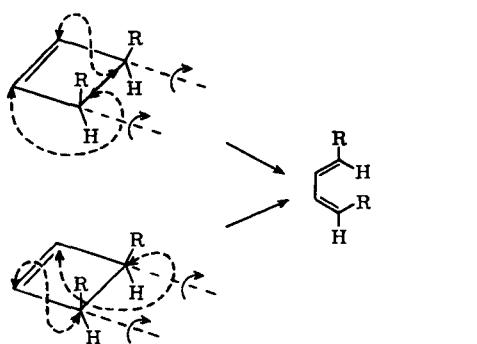


Abb. 23. Elektrocyclische Umwandlung eines Cyclobutens in ein Butadien als $[\sigma^2s + \pi^2a]$ -Cycloaddition.

a) Wie in Abbildung 23: suprafacial an der σ -Bindung und antarafacial an der π -Bindung, d.h. $[\sigma^2s + \pi^2a]$.

b) Wie in Abbildung 24: antarafacial an der σ -Bindung und suprafacial an der π -Bindung, d.h. $[\pi^2s + \sigma^2a]$.

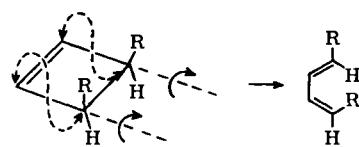
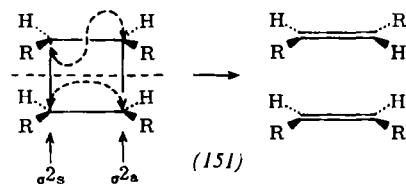


Abb. 24. Elektrocyclische Umwandlung eines Cyclobutens in ein Butadien als $[\pi^2s + \sigma^2a]$ -Cycloaddition.

Einerlei welche Betrachtungsart man wählt, stets ist die konrotatorische Reaktion symmetrie-erlaubt, während die disrotatorischen Analoga als $[\pi^2s + \sigma^2s]$ - oder $[\pi^2a + \sigma^2a]$ -Prozesse im Grundzustand symmetrie-verboten sind.

Schließlich wollen wir die als Synchronreaktion verlaufende Spaltung des Cyclobutans in zwei Moleküle Äthylen (151) als einen $[\sigma^2s + \sigma^2a]$ -Prozeß betrachten.



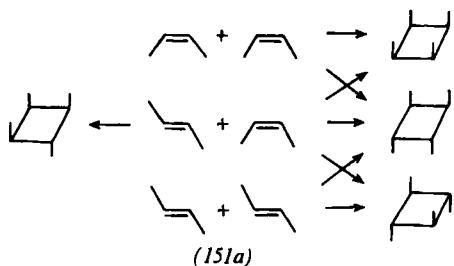
6.1. Beispiele für Cycloadditionen und Cycloreversionen

Die $[2+2]$ -Cycloaddition ist eine der häufigsten photochemischen Reaktionen. Eine neuere Übersicht^[60] führt über hundert Beispiele auf. Wahrscheinlich handelt es sich in den meisten Fällen jedoch nicht um Synchronreaktionen, woran vermutlich die Tatsache schuld ist, daß durch die Relaxation eines angeregten Zustandes eine Gleichgewichtsgeometrie erreicht wird, bei der sich die Äthylenmoleküle um 90° außerhalb der Coplanarität befinden. So weisen viele der Cycloaddukte *trans*-Verknüpfungen auf^[61]. Freilich können *trans*-verknüpfte Produkte auch durch symmetrie-erlaubte $[\pi^2s + \pi^2a]$ -Synchronreaktion schwingungsangeregter Grundzustände entstehen. Dennoch sind kürzlich zwei eindrucksvolle Beispiele symmetrie-erlaubter, photoinduzierter $[2s + 2s]$ -Synchronprozesse beobachtet worden: Zum einen erhält man bei der Bestrahlung von *cis*- und *trans*-2-Buten (getrennt und als Gemisch) die im Formelbild (151a) dargestellten Ergebnisse^[61a].

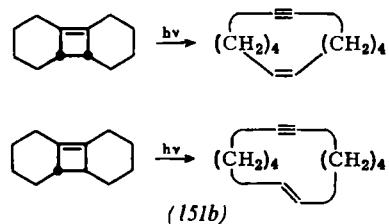
[60] R. N. Warrener u. J. B. Bremner, Rev. pure appl. Chem. 16, 117 (1966); siehe auch W. L. Dilling, Chem. Reviews 66, 373 (1966).

[61] E. J. Corey, J. D. Bass, R. LeMahieu u. R. B. Mitra, J. Amer. chem. Soc. 86, 5570 (1964); P. E. Eaton u. K. Lin, ibid. 86, 2087 (1964); A. Cox, P. de Mayo u. R. W. Yip, ibid. 88, 1043 (1966); R. Robson, P. W. Grubb u. J. A. Barltrop, J. chem. Soc. (London) 1964, 2153.

[61a] H. Yamazaki u. R. J. Cvetanović, J. Amer. chem. Soc. 91, 520 (1969).



Das andere Beispiel sind die im Formelbild (151b) gezeigten photochemischen $[\sigma_{2s} + \sigma_{2s}]$ -Reaktionen^[61b].



Vielleicht ist die Umkehrung der einfachsten $[2+2]$ -Cycloaddition, die Pyrolyse des Cyclobutans, keine Synchronreaktion. Der präexponentielle Faktor in der Arrhenius-Gleichung soll sich hier nur mit einem schrittweisen Abbau über ein Tetramethylen-Radikal in Übereinstimmung befinden^[62]. Auch ist die Tatsache, daß die Pyrolyse von *cis*- oder *trans*-Dimethylcyclobutan (152) neben anderen Produkten ein Gemisch



entdeckt: Das Olefin (153) dimerisiert spontan zu (154).

Die frühere Beobachtung^[65], daß *cis,trans*-Cycloocta-1,5-dien (155) bei Raumtemperatur spontan zu einem Cyclobutan dimerisiert, ist weniger aufschlußreich, weil die Stereochemie des Produktes – heute als (156) vorhersagbar – bisher nicht ermittelt wurde.



Wird eine Doppelbindung um ihre Achse verdrillt, wie es bei den Verbindungen (153) und (155) der Fall sein muß, so begünstigt die damit einhergehende Verdrillung der Orbitale eindeutig den $[\pi_{2s} + \pi_{2a}]$ -Prozeß.

Bemerkenswert ist auch die bei einer detaillierten Betrachtung des allgemeinen Falles (Abbildung 25) hervortretende Tatsache, daß die reaktions-erleichternden Verdrillungen die beiden Äthylen-Komponenten zu Systemen entgegengesetzter Chiralität machen. Daraus folgt, daß die optisch aktiven Formen der Olefine (153)

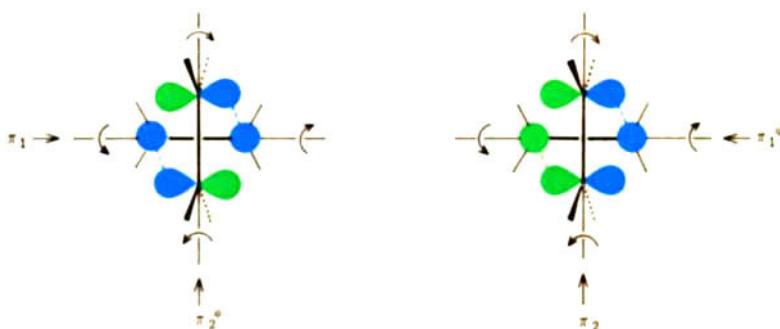
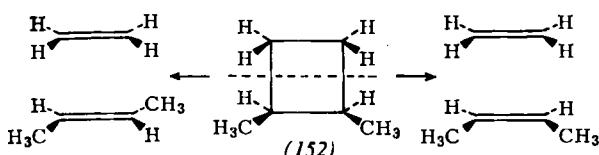


Abb. 25. Vereinigung von Systemen entgegengesetzter Chiralität bei der $[\pi_{2s} + \pi_{2a}]$ -Cycloaddition zweier Äthylen-Moleküle.

von *cis*- und *trans*-Butenen liefert^[63], als Stütze des Diradikal-Mechanismus interpretiert worden. Dennoch: wenn die Cycloreversion eine Synchronreaktion ist, muß sie vom Typ $[\sigma_{2s} + \sigma_{2a}]$ sein und das stereochemische Ergebnis wäre dasselbe.



Ein sehr schönes Beispiel einer symmetrie-erlaubten $[\pi_{2s} + \pi_{2a}]$ -Reaktion haben Kraft und Koltzenburg^[64]

[61b] J. Saltiel u. L.-S. Ng Lim, J. Amer. chem. Soc. 91, 5404 (1969).

[62] S. W. Benson u. P. S. Nangia, J. chem. Physics 38, 18 (1963); siehe auch die Zusammenfassung von H. M. Frey, Advances in Physical Organic Chemistry 4, 170 (1966).

[63] H. R. Gerberich u. W. D. Walters, J. Amer. chem. Soc. 83, 3935, 4884 (1961).

[64] K. Kraft u. G. Koltzenburg, Tetrahedron Letters 1967, 4357, 4723.

und (155) für sich weniger leicht dimerisieren sollten als die racemischen Formen.

Bicyclobutane entstehen bei der Bestrahlung einiger substituierter Butadiene^[66] und des Butadiens selbst^[67]. In Anbetracht ihrer Spannungsenergie (ca. 69 kcal/mol) sind sie bemerkenswert stabil. Die Aktivierungsenergie für die Isomerisierung zum Butadien beträgt 41 kcal/mol^[68, 69]. Man ist daher versucht, diese Umwandlung als eine stufenweise über eine diradikalische Zwischenstufe (157) verlaufende Reaktion zu betrachten.

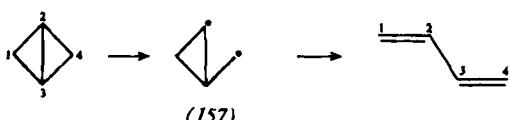
[65] K. Ziegler, H. Sauer, L. Bruns, H. Froitzheim-Kühlhorn u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 589, 122 (1954); K. Ziegler u. H. Wilms, ibid. 567, 1 (1950); A. C. Cope, C. F. Howell u. A. Knowles, J. Amer. chem. Soc. 84, 3190 (1962).

[66] W. G. Dauben u. W. T. Wipke, Pure appl. Chem. 9, 539 (1964), und dort angegebene Zitate.

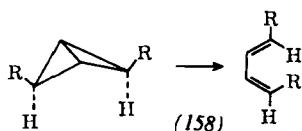
[67] R. Srinivasan, J. Amer. chem. Soc. 85, 4045 (1963).

[68] H. M. Frey u. I. D. R. Stevens, Trans. Faraday Soc. 61, 90 (1965).

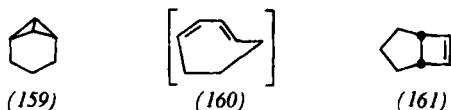
[69] R. Srinivasan, A. A. Levi u. I. Haller, J. physic. Chem. 69, 1775 (1965).



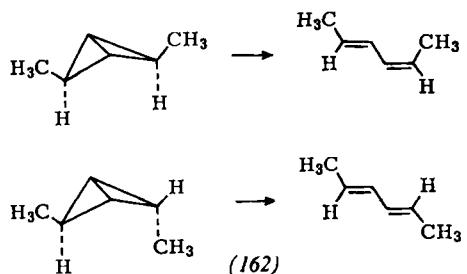
Sollte es sich jedoch um eine Synchronreaktion handeln, so müßte sie ein $[\alpha_2s + \sigma_2a]$ -Prozeß mit den im Formelbild (158) gezeigten stereochemischen Konsequenzen sein [70].



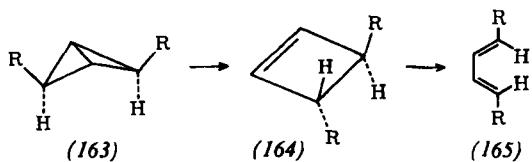
Mittlerweile ist deutlich geworden, daß man es hier tatsächlich mit einer $[\sigma_2s + \sigma_2a]$ -Synchronreaktion zu tun hat. Einen ersten, indirekten Hinweis brachte die Beobachtung, daß die Pyrolyse von (159) die Verbindung (161) liefert^[71]. Die beste Erklärung dafür ist die



Annahme der Zwischenstufe (160), die durch konrotatorischen Ringschluß in das Produkt (161) übergeht. Über das entscheidende Experiment berichteten kürzlich *Closs* und *Pfeffer* [72]. Ihre Ergebnisse sind im Formelbild (162) zusammengefaßt.



Überraschenderweise gibt es im Prinzip für den Übergang vom Bicyclobutan zum Butadien noch einen zweiten Weg mit genau entgegengesetzten stereochemischen Konsequenzen. Hierbei [(163) \rightarrow (164) \rightarrow (165)] tritt ein Cyclobuten als Zwischenstufe auf, aus dem durch konrotatorische Ringöffnung Butadien entsteht.



Thermodynamisch ist diese Reaktionsfolge möglich [73]. Formal lässt sie sich als eine Sequenz symmetrie-erlaubter $[g_2s + c_2a]$ - und $[g_2s + \pi_2a]$ -Prozesse be-

schreiben. Die Möglichkeit, daß spezielle Substituenten-Muster – eventuell unter Mitwirkung einfacher sterischer Effekte – diese Reaktionsfolge eines Tages ans Licht bringen, ist nicht von der Hand zu weisen.

Der Leser mag es nützlich finden, selbst die Hintergründe der in Abbildung 26 zusammengefaßten Reaktionen aufzudecken. Sie geben die stereochemischen Verhältnisse aller symmetrie-erlaubten Umwandlungen zwischen Bicyclobutanen, Cyclobutenen und Butadienen wieder.

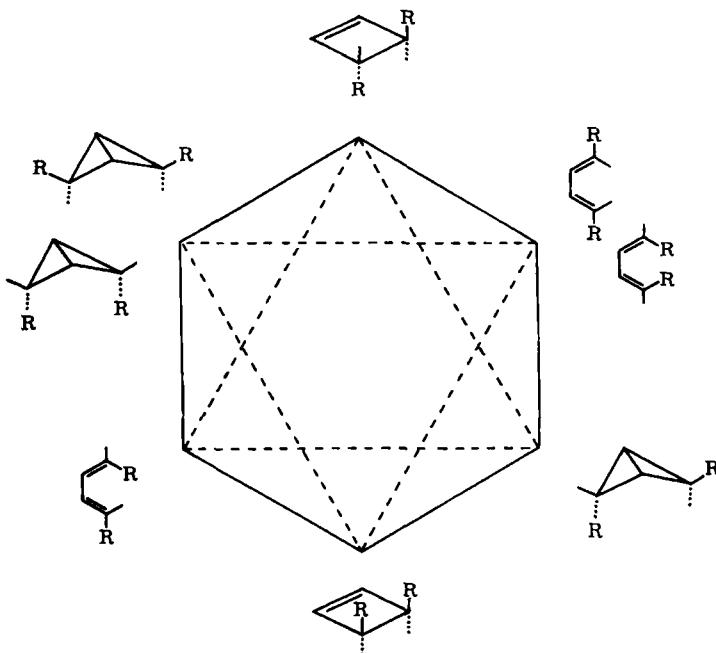


Abb. 26. Symmetrie-erlaubte Umwandlungen zwischen Bicyclobutenen, Cyclobutenen und Butadienen und ihre Stereochemie. — Erlaubte Reaktionen im Grundzustand, --- erlaubte Reaktionen im angeregten Zustand

Die Zahl der bekannten Diels-Alder-Reaktionen, d.h. der $[\pi 4s + \pi 2s]$ -Cycloadditionen, ist Legion^[74, 75]. Wenngleich für viele Fälle ein diradikalischer Mechanismus vorgeschlagen worden ist^[76], lässt sich die überwiegende Mehrzahl der experimentellen Fakten nur mit einem Synchronmechanismus in Einklang bringen^[77].

Auch die Zahl der photochemischen Diels-Alder-Reaktionen nimmt zu [78], aber die meisten Fälle bieten keinen Hinweis darauf, ob es sich um eine Synchronreaktion handelt oder nicht. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß an der häufig auftretenden Umwandlung von *cis*-Hexatrienen (166) in Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene

[74] R. Huisgen, R. Grashey u. J. Sauer in S. Patai: The Chemistry of Alkenes. Interscience, New York 1964, S. 739.

[75] A. Wassermann: The Diels-Alder Reaction. Elsevier, Amsterdam 1965.

[76] Zuletzt von S. W. Benson, J. chem. Physics 46, 4920 (1967).

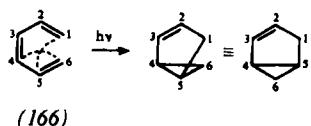
[77] R. B. Woodward u. T. J. Katz, Tetrahedron 5, 70 (1959).

[78] Zum Beispiel: *G. S. Hammond, N. J. Turro u. R. S. H. Liu, J.*

org. Chemistry 28, 3297 (1963); G. S. Hammond u. R. S. H. Liu, J. Amer. Chem. Soc. 85, 472 (1963); R. Valentin, N. J. Turner u. G.

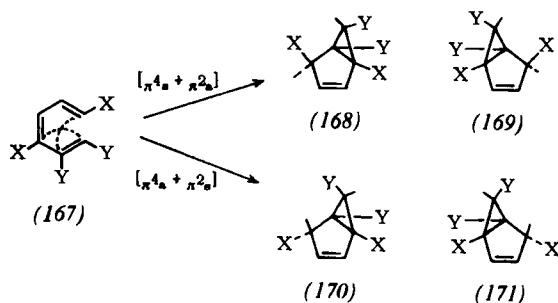
Amer. chem. Soc. 85, 477 (1963); D. Valentine, N. J. Turro u. G. S. Hammond, ibid. 86, 5203 (1964); R. S. H. Liu, N. J. Turro u. G.

S. Hammond, *ibid.* 86, 5202 (1964); R. S. H. Liu, N. J. Turro u. G. S. Hammond, *ibid.* 87, 3406 (1965); G. O. Schenck, S.-P. Mannsfeld, G. Schomburg u. C. H. Krauch, *Z. Naturforsch.* 19b, 18 (1964).

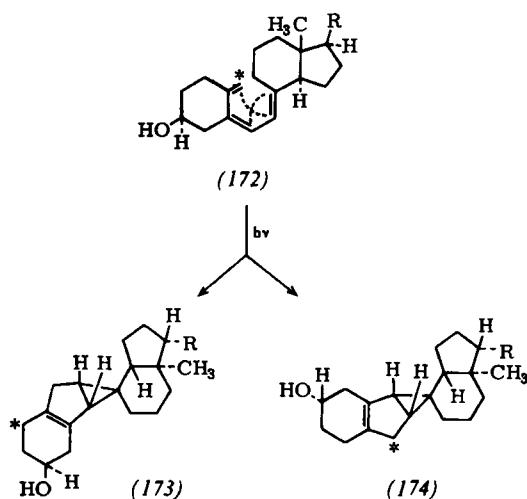


(166)

xene^[79] symmetrie-erlaubte $[\pi 4+\pi 2]$ -Synchronprozesse angeregter Zustände beteiligt sind. Wenn es sich um Synchronreaktionen handelt, so müssen sie entweder vom Typ $[\pi 4_s+\pi 2_a]$ oder vom Typ $[\pi 4_a+\pi 2_s]$ sein. Schließt man die Bildung *trans*-verknüpfter Bicyclohexene aus, so entspricht die Stereochemie der erlaubten Reaktionen dem Formelbild (167)–(171).



Bisher gibt es keine Reaktion mit einer ausreichend markierten Verbindung, die eine Prüfung dieser Folgerungen gestatten würde. Im Vitamin D₂ (172) sind Ober- und Unterseite des Triensystems nicht äquivalent, so daß bei einer Reaktion, die im allgemeinen Fall zu Enantiomeren führt, hier verschiedene Strukturen



entstehen müssen. Tatsächlich erhält man bei der Bestrahlung von Vitamin D₂ zwei Bicyclohexene, nämlich das Suprasterin I (173)^[80] und das Suprasterin II (174)^[81]. Ihre Strukturen sind genau so, wie man sie als Ergebnis einer symmetrie-erlaubten $[\pi 4_s+\pi 2_a]$ -Synchronreaktion des angeregten Zustandes erwartet, aber ohne die Einführung von Substituenten an den mit

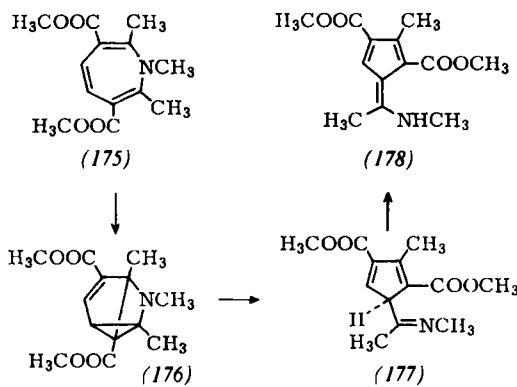
[79] J. Meinwald u. P. H. Mazzocchi, J. Amer. chem. Soc. 88, 2850 (1966); J. Meinwald, A. Eckell u. K. L. Erickson, ibid. 87, 3532 (1965); H. Prinzbach u. H. Hagemann, Angew. Chem. 76, 600 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 653 (1964); H. Prinzbach u. E. Druckrey, Tetrahedron Letters 1965, 2959; K. J. Crowley, ibid. 1965, 2863.

[80] W. G. Dauben, persönliche Mitteilung; W. G. Dauben, I. Bell, T. W. Hutton, G. F. Laws, A. Rheiner u. H. Urscheler, J. Amer. chem. Soc. 80, 4116 (1958).

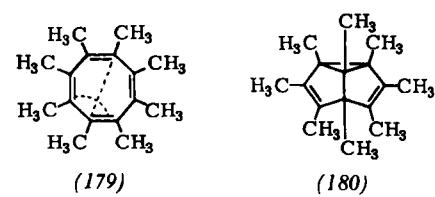
[81] W. G. Dauben u. P. Baumann, Tetrahedron Letters 1961, 565; C. P. Saunderson u. D. C. Hodgkin, ibid. 1961, 573.

Sternen markierten Atomen läßt sich nicht entscheiden, ob das $\pi 4$ -System in suprafacialer Weise an der Reaktion teilnimmt.

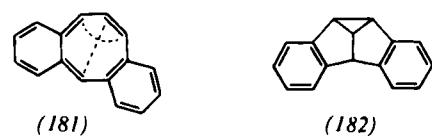
Für die Umwandlung des Azepins (175) in das Fulven (178) ist ein Mechanismus vorgeschlagen worden, an dem die symmetrie-erlaubte $[\pi 4_a+\pi 2_a]$ -Reaktion (175) \rightarrow (176) des Grundzustandes beteiligt ist^[82].



Bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart einer Base geht Octamethyl-cyclooctatetraen (179) glatt in Octamethyl-semibullvalen (180) über^[83]. Möglicherweise



hat die Base nur den Zweck, das Ausgangsmaterial vor anderen, säurekatalysierten Umsetzungen zu schützen, und die Reaktion ist eine einfache symmetrie-erlaubte intramolekulare $[\pi 4_a+\pi 2_a]$ -Cycloaddition. Auch eine Beobachtung von Pettit^[84] läßt sich am besten mit der Annahme erklären, daß Dibenzo[*a,c*]cyclooctatetraen (181) spontan in die Verbindung (182) übergeht. Bemerkenswert ist hier, daß die $[\pi 4_a+\pi 2_a]$ -Reaktion so-



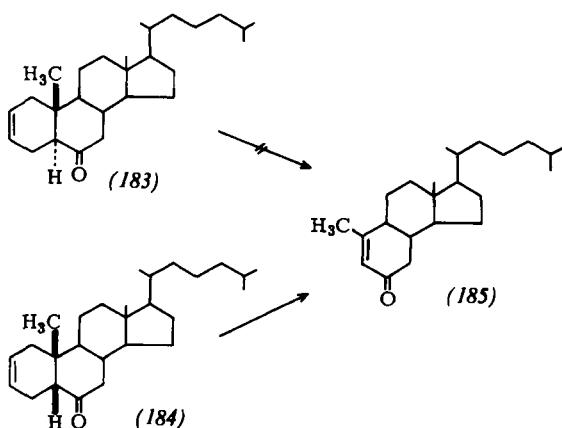
wohl durch das Verschwinden der orthochinoiden Struktur als auch durch die Verzerrung der Cyclooctatetraen-Geometrie gefördert wird, die in (181) unter dem Einfluß der anellierten sechsgliedrigen Ringe zustandekommt. Daß eine $[\pi 4_a+\pi 2_a]$ -Cycloreversion^[84a] schwierig ist, wenn ein sterischer Zwang fehlt, zeigt die Tatsache, daß das Keton (183) selbst bei 400 °C nicht in Butadien und die Verbindung (185) zerfällt, wäh-

[82] R. F. Childs, R. Grigg u. A. W. Johnson, J. chem. Soc. (London) C 1967, 201.

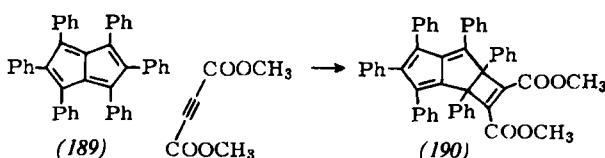
[83] R. Criegee u. R. Askani, Angew. Chem. 80, 531 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 537 (1968).

[84] G. F. Emerson, L. Watts u. R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 87, 131 (1965); W. Merk u. R. Pettit, ibid. 89, 4787 (1967).

[84a] Ein Minuszeichen vor der Klammer bedeutet hier und im folgenden, daß die Reaktion anhand der Elektronenstruktur ihrer Produkte beschrieben wird.



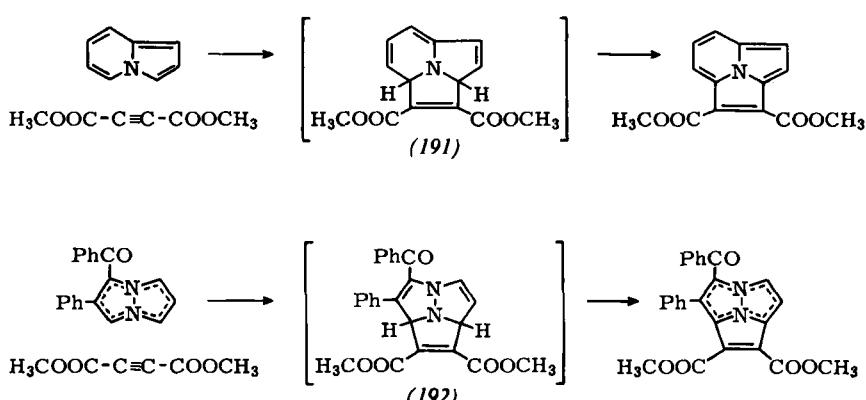
während die entsprechende $-\pi[4s+\pi 2s]$ -Cycloreversion (184) \rightarrow (185) glatt verläuft [85].



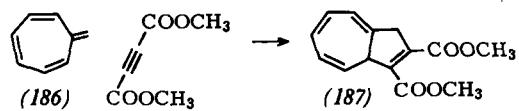
einem Azulen. Dabei entsteht als Zwischenstufe das noch nicht isolierte Addukt (190), das sich durch eine [8+2]-Reaktion bildet [89].

Die Formelbilder (191) und (192) zeigen zwei ungewöhnliche, von Boekelheide [90] entdeckte [8+2]-Cycloadditionen.

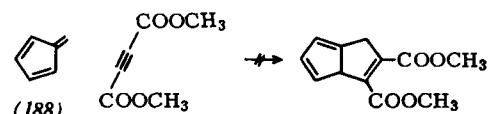
[6+4]-Cycloadditionen waren unbekannt, bis die Entdeckung des Prinzips von der Erhaltung der Orbitalssymmetrie dazu anregte, nach ihnen zu suchen. Heute kennt man die Reaktionen (193) bis (198).



[4+4]-Cycloadditionen sind zwar wohlbekannt [86], bis jetzt aber nur bei photochemischen Umsetzungen, und über ihre Stereochemie gibt es keine detaillierten Angaben.



[8+2]-Cycloadditionen hat man verhältnismäßig selten beobachtet. Heptafulven (186) vereinigt sich glatt mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester zu (187) [87], während Fulven (188) eine entsprechende Reaktion nicht eingeht (sie wäre als $-\pi[6s+\pi 2s]$ -Prozeß symmetrieverboten).



Ähnliche Umwandlungen hat man bei Calicenen gefunden [88]. Auch Hexaphenyl-pentalen (189) reagiert mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester, und zwar zu

[85] H. R. Nace, persönliche Mitteilung.

[86] L. A. Paquette u. G. Slomp, J. Amer. chem. Soc. 85, 765 (1963); P. de Mayo u. R. W. Yip, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 84; D. E. Applequist u. R. Searle, J. Amer. chem. Soc. 86, 1389 (1964); J. S. Bradshaw u. G. S. Hammond, ibid. 85, 3953 (1963); K. Kraft u. G. Koltzenburg, Tetrahedron Letters 1967, 4357.

[87] W. von E. Doering u. D. W. Wiley, Tetrahedron 11, 183 (1960).

[88] H. Prinzbach, D. Seip u. G. Englert, Liebigs Ann. Chem. 698, 57 (1966); H. Prinzbach, D. Seip, L. Knothe u. W. Faisst, ibid. 698, 34 (1966).

[6+6]-Cycloadditionen vermuteter *p*-Xylylen-Zwischenstufen sind beschrieben worden [96], aber über die Mechanismen dieser Reaktionen gibt es keine detaillierten Angaben. Die Bestrahlung von Tropon in saurer Lösung ergibt das symmetrische Dimer (199) [97], das man als Ergebnis einer symmetrie-erlaubten $-\pi[6s+\pi 6s]$ -Synchronreaktion erwarten würde, aber die ungewöhnlichen Reaktionsbedingungen und die Tatsache, daß andere photoinduzierte Tropon-Dimerisierungen möglicherweise nicht nach einem Synchronmechanismus verlaufen [98], mahnen zur Vorsicht bei der Annahme, daß sich (199) in einer Synchronreaktion bildet.

[89] E. Le Goff, J. Amer. chem. Soc. 84, 3975 (1962).

[90] A. Galbraith, T. Small, R. A. Barnes u. V. Boekelheide, J. Amer. chem. Soc. 83, 453 (1961); V. Boekelheide u. N. A. Fedoruk, Proc. nat. Acad. Sci. 55, 1385 (1966).

[91] K. Houk, Dissertation, Harvard University 1968.

[92] R. C. Cookson, B. V. Drake, J. Hudec u. A. Morrison, Chem. Commun. 1966, 15; S. Itô, Y. Fujise, T. Okuda u. Y. Inoue, Bull. chem. Soc. Japan 39, 135 (1966).

[93] T. Nozoe, T. Mukai, K. Takase u. T. Takase, Proc. Japan Acad. 28, 477 (1952).

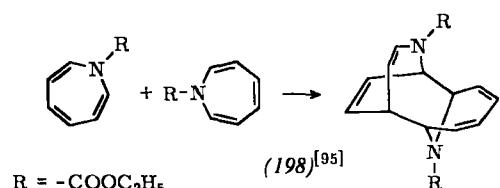
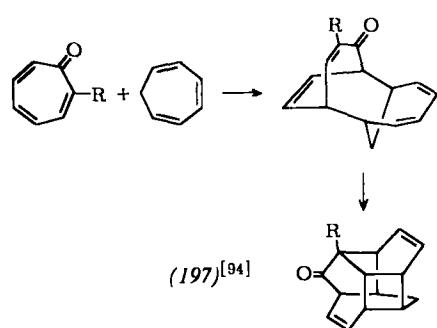
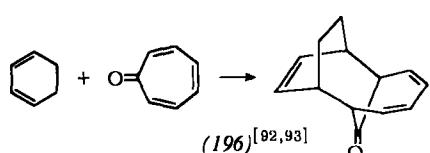
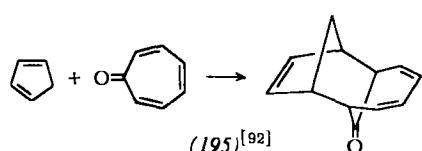
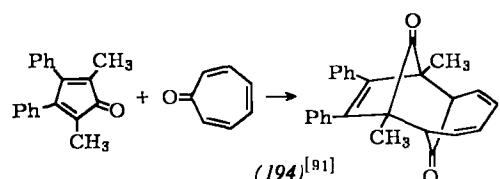
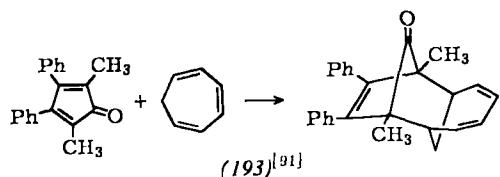
[94] S. Itô, Y. Fujise u. M. C. Woods, Tetrahedron Letters 1967, 1059.

[95] L. A. Paquette u. J. H. Barrett, J. Amer. chem. Soc. 88, 2590 (1966).

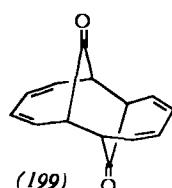
[96] H. E. Winberg, F. S. Fawcett, W. E. Mochel u. C. W. Theobald, J. Amer. chem. Soc. 82, 1428 (1960); D. J. Cram, C. S. Montgomery u. G. R. Knox, ibid. 88, 515 (1966); D. J. Cram, C. K. Dalton u. G. R. Knox, ibid. 85, 1088 (1963); D. T. Longone u. F.-P. Boettcher, ibid. 85, 3436 (1963).

[97] T. Mukai, T. Tezuka u. Y. Akasaki, J. Amer. chem. Soc. 88, 5025 (1966).

[98] A. S. Kende u. J. E. Lancaster, J. Amer. chem. Soc. 89, 5283 (1967).

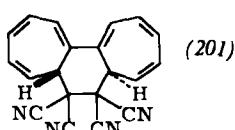
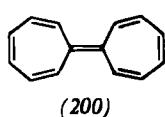


Heptafulvalen (200) vereinigt sich mit Tetracyanäthylen zum Addukt (201), dessen Struktur röntgenographisch gesichert wurde^[99]. Das Addukt ist das erwar-

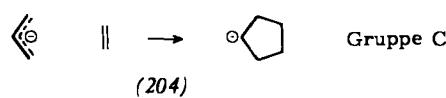
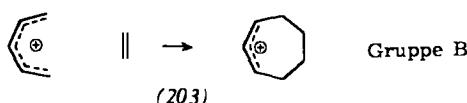
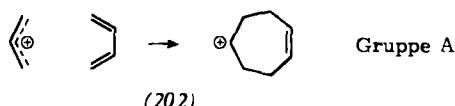


tete Produkt einer symmetric-erlaubten $[\pi 14a + \pi 2s]$ -Reaktion im Grundzustand, wobei die verzerrte Struktur des Heptafulvalen-Moleküls ideale Voraussetzungen für eine *antara*-Addition an das 14-Elektronen-System bietet.

[99] W. von E. Doering, persönliche Mitteilung.



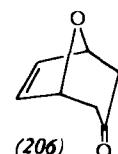
Cycloadditionen mit ionischen Komponenten sind noch etwas ungewöhnlich. Ionische [4+2]-Cycloadditionen lassen sich auf verschiedene Weise verwirklichen [(202) – (204)].



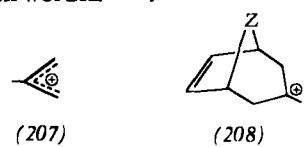
Zur Gruppe A kann man die Cycloadditionen der Cyclopropanone (205) rechnen. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß sich diese Verbindungen mit einer isomeren dipolaren Spezies im Gleichgewicht befinden.



Diese kann als 2- π -Elektronensystem reagieren und sollte sich in $[\pi 4s + \pi 2a]$ -Prozessen mit Dienen vereinigen, zum Beispiel mit Furanen zu Addukten vom Typ (206) [100].



Kürzlich ist die direkte Vereinigung des 2-Methylallylkations (207) mit Cyclopentadien oder Cyclohexadien zu den bicyclischen Kationen (208), $Z = -\text{CH}_2-$ bzw. $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, beschrieben worden^[101].

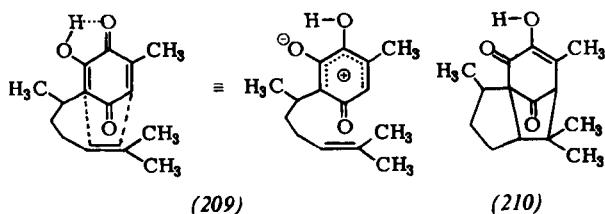


Eine bemerkenswerte Cycloaddition der Gruppe B ist die Bildung der Pipitzole (210) aus Perezon (209)^[102]. Einfache Beispiele für ionische [4+2]-Cycloadditionen der Gruppe C gibt es noch nicht. Zu dieser Gruppe

[100] R. C. Cookson, M. J. Nye u. G. Subrahmanyam, J. chem. Soc. (London) C 1967, 473; 1965, 2009; A. W. Fort, J. Amer. chem. Soc. 84, 2620, 2625, 4979 (1964); N. J. Turro u. W. B. Hammond, ibid. 87, 3258 (1965); 88, 3672 (1966); W. B. Hammond u. N. J. Turro, ibid. 88, 7880 (1966).

[101] H. M. R. Hoffmann, D. R. Joy u. A. K. Suter, J. chem. Soc. (London) B 1968, 57.

[102] F. Walls, J. Padilla, P. Joseph-Nathan, F. Giral u. J. Romo, Tetrahedron Letters 1965, 1577.



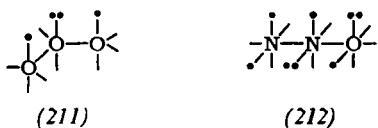
können jedoch die außerordentlich wichtigen und zahlreichen 1,3-dipolaren Additionen^[103] gezählt werden, da die an Cycloadditionen beteiligten 1,3-dipolaren Verbindungen zwar formal neutral sind, sich aber wie Spezies mit vier π -Elektronen in drei Orbitalen verhalten.

rotatorischen Verlauf dieser vorgeschalteten Reaktionen haben wir im Abschnitt 5 bereits diskutiert.

Hinsichtlich der Beteiligung unbeständiger Spezies wie Vinylcarben und seiner isoelektronischen Analoga an Cycloadditionen, die als Synchronreaktionen verlaufen, ergeben sich einige interessante Probleme. Solche Moleküle können in drei Formen existieren, deren Unterschied in der Zahl der π -Elektronen im Allyl-Orbital liegt. Die Form (217) mit zwei Elektronen im Allyl-System sollte sich mit Dienen in [2+4]-Reaktionen vereinigen, aber es besteht die Möglichkeit, daß unabhängige Umsetzungen als einfaches, substituiertes Carben

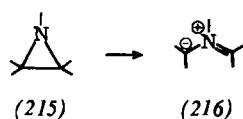
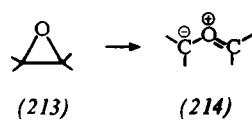


ten. *Huisgen*, durch dessen hervorragende Arbeiten die 1,3-dipolare Addition von einem seltenen, nur durch ein paar Kuriositäten belegten Phänomen zu einem der wichtigsten Reaktionstypen geworden ist, hat vorzügliche Übersichten über dieses Gebiet geschrieben^[103] und hat die Umsetzungen im Sinne der Erhaltung der Orbitalsymmetrie analysiert^[104]. Infolgedessen genügt es hier, die wichtigsten Gesichtspunkte zusammenzufassen und auf ein paar spezielle Aspekte aufmerksam zu machen. Die überwiegende Zahl der Teilnehmer an



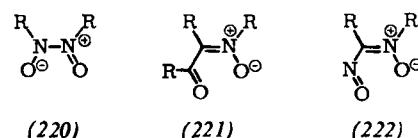
1,3-dipolaren Additionsreaktionen ist entweder mit Ozon (211) oder mit Distickstoffmonoxid (212) isoelektronisch und enthält ein System aus drei Orbitalen, in dem sich vier π -Elektronen befinden.

Eine andere Gruppe von Reaktanden wird von labilen Molekülen gebildet, die sich leicht in Spezies mit dem notwendigen 4-Elektronen-System umwandeln. Beispiele sind die Carbonyl-Ylide (214) und die Azomethin-Ylide (216), die sich durch elektrocyclische Prozesse aus solchen Äthylenoxiden (213) bzw. Äthyleniminen (215) bilden, deren Substituenten eine Ringsspaltung erleichtern. Den symmetriebedingten, kon-



überwiegen. Die Form (218) mit vier Elektronen im Allyl-System sollte normale Synchronreaktionen mit 2- π -Elektronen-Molekülen eingehen, und die dritte Form (219) ist das Analogon eines Triplet-Carbens. Diese drei Systeme sind noch nicht eingehend untersucht worden. Man darf aber erwarten, daß ihre elektronischen Strukturen und damit auch der Verlauf ihrer Umsetzungen von der Art ihrer Gerüstatome und der daran befindlichen Substituenten abhängt.

Erwähnt sei, daß sich Analoga 1,3-dipolarer Additonen denken lassen, bei denen das π -System der dipolaren Komponente eine größere Zahl von Elektronen enthält. Mögliche Beispiele sind die *cis*-Form (220) einer dimeren Nitroso-Verbindung, die α -Ketonitrone (221) und die α -Nitrosonitrone (222), die alle Systeme mit sechs π -Elektronen besitzen und deren Synchronreaktionen mit Dienen symmetrie-erlaubt sind.



Schließlich ein Wort der Warnung: Es kann durchaus 1,3-dipolare Additionen geben, bei denen der Charakter der Reaktanden eine zweistufige Umsetzung über eine relativ beständige dipolare Zwischenstufe begünstigt.

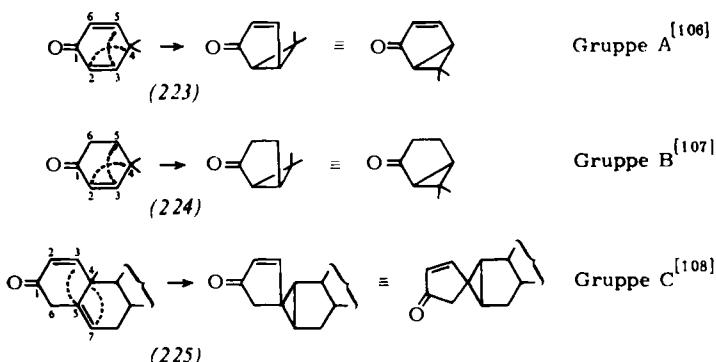
6.2. [2+2]-Cycloadditionen in der Photochemie der Cyclohexadienone und Cyclohexenone

Nach den Pionierarbeiten von *Barton* und *Jeger* haben *Chapman*, *Schaffner*, *Schuster* und *Zimmerman*^[105] in hervorragenden Untersuchungen die Photochemie der Cyclohexadienone und Cyclohexenone studiert. Die dabei beobachteten primären Isomerisierungsprozesse gehören zu drei Gruppen (223) – (225).

[103] *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **75**, 604 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 565 (1963); *R. Huisgen, R. Grashey u. J. Sauer* in *S. Patai: The Chemistry of Alkenes*. Interscience, New York 1964, S. 739; *R. Huisgen*, *Helv. chim. Acta* **50**, 2421 (1967).

[104] A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashley u. E. Spindler, *Chem. Ber.* 100, 2192 (1967).

[105] Zwei neuere Zusammenfassungen bieten eine ausgezeichnete Übersicht über die eleganten strukturellen Untersuchungen: (a) *K. Schaffner, Advances in Photochemistry 4, 81 (1966); (b) P. J. Kropf, Organic Photochemistry 1, 1 (1967).*



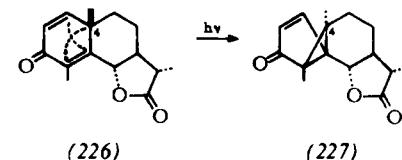
Sicher sind an einigen (möglicherweise sogar an allen) Umsetzungen dieser Art Reaktionen beteiligt, die über n,π^* -Triplet-Zustände verlaufen. Sicher ist auch, daß die Quantenausbeuten dieser Prozesse sehr stark differieren^[109]. Von den detaillierten Mechanismen, die für diese Reaktionen vorgeschlagen wurden^[110], ist der von Zimmerman^[111] am genialsten und am besten ausgearbeitet.

Wir wollen uns hier mit dem stereochemischen Zwang befassen, der durch die Erhaltung der Orbitalssymmetrie auf diese Umsetzungen ausgeübt wird. Dieser Zwang tritt nur auf, wenn es sich um Synchronreaktionen handelt. Natürlich kennen wir die eleganten physikalischen Messungen, die als Hinweise dafür interpretiert worden sind, daß die Reaktionen nicht nach Synchronmechanismen verlaufen. Aber es scheint uns nützlich, die stereochemischen Konsequenzen aufzuzeigen, die mit Synchronreaktionen verbunden wären.

Formal sind alle genannten Reaktionen $[\sigma_2+\pi_2]$ -Cycloadditionen. Handelt es sich um Synchronreaktionen angeregter Zustände, so müssen es $[\sigma_2s+\pi_2s]$ - oder $[\sigma_2a+\pi_2a]$ -Prozesse sein.

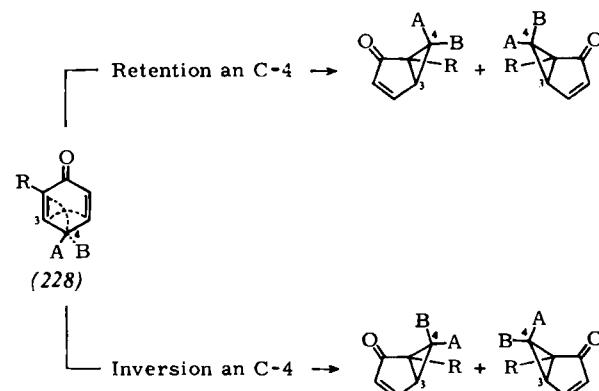
In den Gruppen A und B ist die suprafaciale Beteiligung der 2,3-Doppelbindung stereochemisch unmöglich, denn sie führt zur *trans*-Verknüpfung zwischen dem drei- und dem fünfgliedrigen Ring. Folglich müssen diese Umsetzungen $[\sigma_2a+\pi_2a]$ -Reaktionen sein, was eine antarafaciale Addition an die 2,3-Doppelbindung und eine Inversion an C-4 verlangt. In der Gruppe

pe C fehlt dieser stereochemische Zwang. Hier sind sowohl $[\sigma_2a+\pi_2a]$ - als auch $[\sigma_2s+\pi_2s]$ -Prozesse möglich. Die antarafaciale Addition an die Doppelbindung und die Inversion am wandernden gesättigten Kohlenstoffatom ist genau das, was man bei der klassischen Umwandlung von Santonin (226) in Lumisantonin (227) beobachtet^[112]. Unglücklicherweise würde in diesem Fall aber die symmetrie-verbotene, unter Erhaltung



der Konfiguration an C-4 verlaufende Umwandlung zur sterisch unwahrscheinlichen *trans*-Verknüpfung der Ringe führen, so daß sich das Argument nicht von der Hand weisen läßt, die beobachtete Reaktion – wenngleich symmetrie-erlaubt – würde in jedem Fall durch die Geometrie des Systems erzwungen.

Die Markierung des dem Ausgangsmaterial (226) zugrundeliegenden Cyclohexadienons mit einem Chiralitätszentrum würde im Prinzip eine Lösung des Problems ermöglichen. Welche Folgen hätte eine Retention oder Inversion an C-4 bei einem solchen chiralen Cyclohexadienon (228)^[113]? Sowohl für die Inversion als auch für die Retention an C-4 gibt es zwei Wege, je nachdem ob die Addition an C-3 von oben oder von unten erfolgt.



Sind A und B in (228) verschiedene Substituenten, so werden die beiden Reaktionswege sterisch verschieden, und es ist zu erwarten, daß ihre Produkte in unterschiedlichen Mengen entstehen. Die Produkte des Inversionsprozesses sind miteinander diastereomer, mit denen der Retentionsreaktion aber enantiomer. Welchen Verlauf die Umlagerung eines einfachen chiralen Cyclohexadienons tatsächlich nimmt, ist unbekannt, doch wird dieses Problem gegenwärtig von Schuster^[114]

[106] D. H. R. Barton, J. McGhie u. R. Rosenberger, J. chem. Soc. (London) 1961, 1215; D. H. R. Barton, P. de Mayo u. M. Shafiq, ibid. 1958, 140, 3314; D. Arigoni, H. Bosshard, H. Bruderer, G. Büchi, O. Jeger u. L. J. Krebaum, Helv. chim. Acta 40, 1732 (1957); siehe auch Zitate in [105].

[107] W. W. Kwie, B. A. Shoulders u. P. D. Gardner, J. Amer. chem. Soc. 84, 2268 (1962); O. L. Chapman, T. A. Rettig, A. A. Griswold, A. I. Dutton u. P. Fitton, Tetrahedron Letters 1963, 2049; B. Nann, D. Gravel, R. Schorta, H. Wehrli, K. Schaffner u. O. Jeger, Helv. chim. Acta 46, 2473 (1963); siehe auch Zitate in [105].

[108] B. Nann, D. Gravel, R. Schorta, H. Wehrli, K. Schaffner u. O. Jeger, Helv. chim. Acta 46, 2473 (1963); B. Nann, H. Wehrli, K. Schaffner u. O. Jeger, ibid. 48, 1680 (1965).

[109] H. E. Zimmerman, R. G. Lewis, J. J. McCullough, A. Padwa, S. Staley u. M. Semmelhack, J. Amer. chem. Soc. 88, 159 (1966); O. L. Chapman, J. B. Sieja u. W. J. Welstead jr., ibid. 88, 161 (1966).

[110] H. E. Zimmerman, Advances in Photochemistry I, 183 (1963); O. L. Chapman, ibid. 1, 323 (1963).

[111] H. E. Zimmerman, 17th National Organic Symposium of the American Chemical Society, Bloomington, Indiana, 1960, Abstracts, S. 31; H. E. Zimmerman u. D. I. Schuster, J. Amer. chem. Soc. 83, 4486 (1961); 84, 4527 (1962); H. E. Zimmerman, Tetrahedron 19, Suppl. 2, 393 (1963).

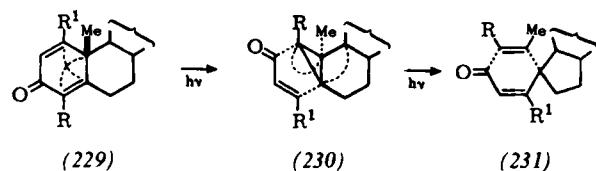
[112] D. H. R. Barton, P. de Mayo u. M. Shafiq, J. chem. Soc. (London) 1958, 140; D. Arigoni, M. Bosshard, H. Bruderer, G. Büchi, O. Jeger u. L. J. Krebaum, Helv. chim. Acta 40, 1732 (1957); W. Cocker, K. Crowley, J. T. Edward, T. B. H. McMurry u. E. R. Stuart, J. chem. Soc. (London) 1957, 3416; D. H. R. Barton u. P. T. Gilham, ibid. 1960, 4596.

[113] Wir zeigen hier nur die Folgen einer Addition an die R benachbarte Doppelbindung. Selbstverständlich ist auch eine Addition an die gegenüberliegende Doppelbindung möglich, wodurch sich die Zahl der denkbaren Produkte verdoppelt.

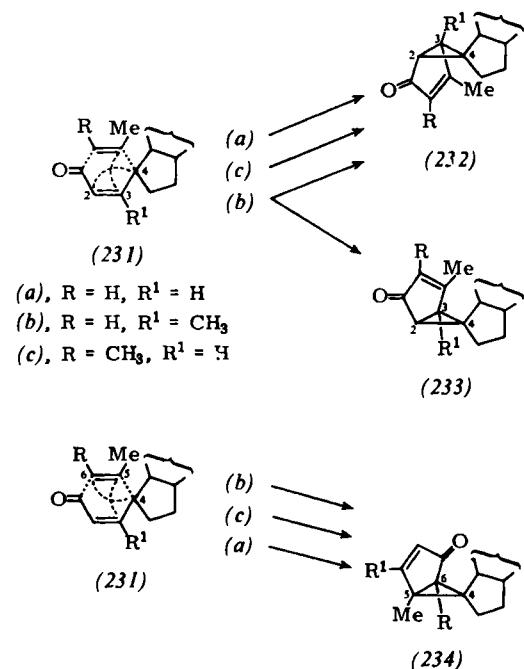
[114] D. I. Schuster, persönliche Mitteilung.

untersucht, der unabhängig von uns die Bedeutung dieser Frage erkannt hat.

In der vielgestaltigen Chemie der Steroid-Derivate gibt es dagegen einige Bestätigungen für unsere Behauptungen. Die bemerkenswert reiche Photochemie des 1-Dehydrotestosteron-acetates und seiner Methyl-Derivate^[115] beginnt mit der Umwandlung des 2,5-Cyclohexadienons (229) in das Bicyclo[3.1.0]hexenon (230), aus dem das neue Cyclohexadienon (231) bekannter



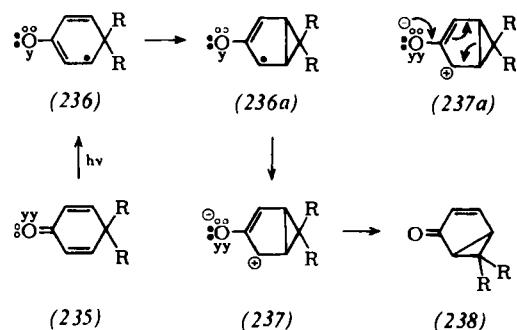
Stereochemie entsteht. Die weitere Photolyse dieser Verbindung liefert – je nach Substitutionsmuster – zwei oder drei Isomere, deren in genialen Arbeiten aufgeklärte Strukturen aus den Formelbildern (232) bis (234) hervorgehen.



Alle drei Verbindungen (232) bis (234) sind Produkte von $[\pi 2a + \sigma 2a]$ -Prozessen, genau wie es die Erhaltung der Orbital-Symmetrie bei Synchronreaktionen vorschreibt. Besonders ist deutlich, daß jede dieser Photoisomerisierungen mit einer Inversion an C-4 einhergeht. Bei den Substitutionsmustern (a) und (c) beobachtet man von den beiden Produkten, die durch symmetrieverlaubte Reaktionen mit der 2,3-Doppelbindung entstehen können, nur eines, nämlich (232). Ebenso bildet sich in den Fällen (a) und (c) nur (234), wenn sich die 5,6-Doppelbindung an der Reaktion beteiligt. Bei (b)

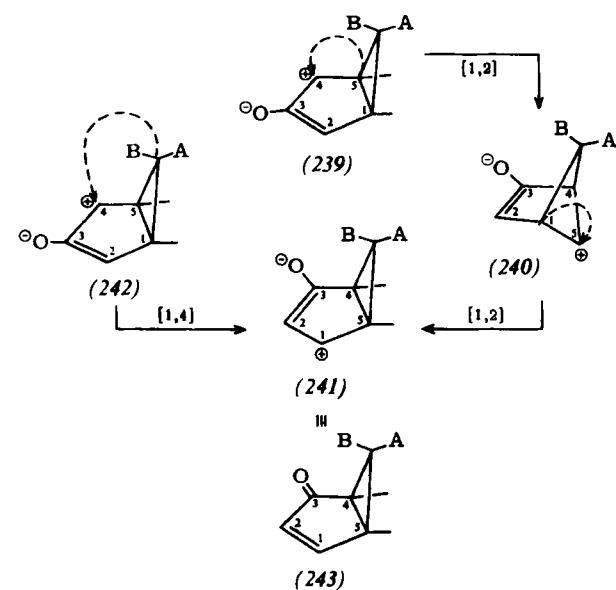
[115] H. Dutler, M. Bosshard u. O. Jeger, Helv. chim. Acta 40, 494 (1957); K. Weinberg, E. C. Utzinger, D. Arigoni u. O. Jeger, ibid. 43, 236 (1960); H. Dutler, C. Ganter, H. Ryf, E. C. Utzinger, K. Weinberg, K. Schaffner, D. Arigoni u. O. Jeger, ibid. 45, 2346 (1962); C. Ganter, F. Greuter, D. Kägi, K. Schaffner u. O. Jeger, ibid. 47, 627 (1964); F. Frei, C. Ganter, D. Kägi, K. Kocsis, M. Miljković, A. Siewinski, R. Wenger, K. Schaffner u. O. Jeger, ibid. 49, 1049 (1966).

sind drei der vier möglichen Produkte symmetrieverlaubter Prozesse isoliert worden. Dagegen hat man nicht ein einziges der vier Produkte gefunden, die das Ergebnis symmetrie-verbotener oder nicht-stereospezifischer Umwandlungen sein könnten. Unglücklicherweise führt der im Lichte des Prinzips von der Erhaltung der Orbitalssymmetrie interpretierte Zimmerman-Mechanismus^[111] bei Reaktionen der Gruppe A zu genau denselben Produkten, wie sie aus einer Synchronreaktion hervorgehen müssen. Die Formeln (235) bis (238) zeigen den von Zimmerman vorgeschlagenen Mechanismus.



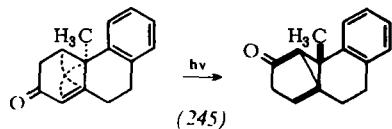
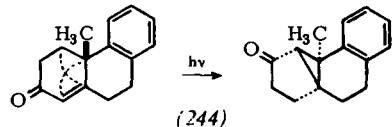
Der symmetrieverlaubte Bindungsverschiebung (236) \rightarrow (236a) und der Umkehrung (236a) \rightarrow (237) folgt ein Schritt, der formal eine Cyclopropylcarbinyl-Umlagerung im Grundzustand ist. Der Übergang von (237) in das ursprüngliche Cyclohexadienon (235) entsprechend den Pfeilen in (237a) ist symmetrie-verboten! Für den Schritt (237) \rightarrow (238) gibt es zwei Möglichkeiten. Sie lassen sich am besten als sigmatrope [1,2n]-Verschiebungen (siehe Abschnitt 7) beschreiben.

Die erste Möglichkeit besteht in zwei aufeinanderfolgenden [1,2]-Verschiebungen: (239) \rightarrow (240) \rightarrow (241) \equiv (243). Die zweite ist eine [1,4]-Umlagerung: (242) \rightarrow (241) \equiv (243). Da sigmatrope [1,2]-Verschiebungen

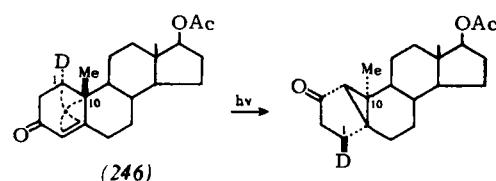


unter Retention, erzwungenenmaßen suprafaciale [1,4]-Verschiebungen dagegen unter Inversion am wandernen Kohlenstoffatom verlaufen müssen, lassen sich die beiden Möglichkeiten stereochemisch nicht unter-

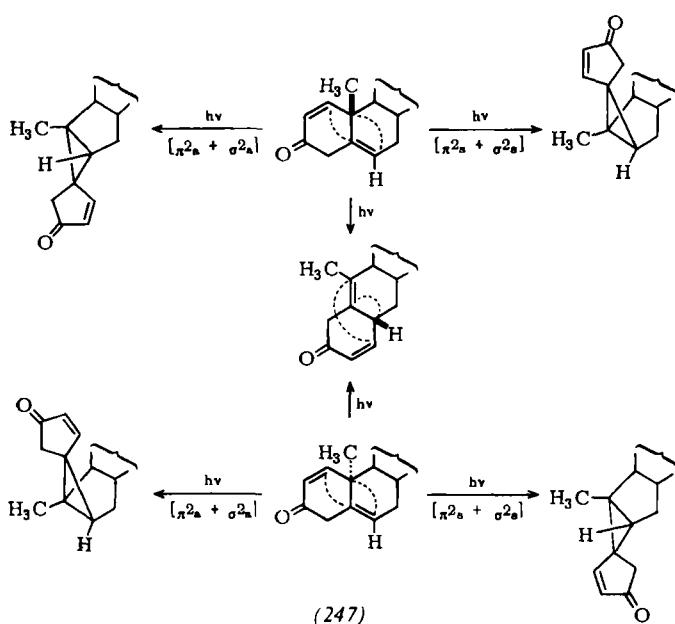
scheiden. Für Reaktionen der Gruppe A erhält man also sowohl mit einem Synchronmechanismus als auch bei stufenweisem Verlauf mit synchronen Teilschritten stereochemisch das gleiche Ergebnis. Obwohl die physikalischen Beweise für den von *Zimmerman* vorgeschlagenen Ablauf der Reaktion außerordentlich eindrucksvoll sind, halten wir sie nicht für schlüssig: beide Mechanismen bleiben möglich.



Die photochemische Umlagerung der Cyclohexenone (Reaktionen der Gruppe B) ist äußerst stereospezifisch und verläuft sehr wahrscheinlich synchron. So fand *Chapman*^[116], daß bei den Reaktionen (244) und (245) die Chiralität erhalten bleibt.



Belluš und *Schaffner*^[117] untersuchten die Umlagerung mit einer sehr empfindlichen Sonde: Die Isomerisierung von (246) verläuft unter Retention an C-1 und unter Inversion an C-10. Letztere wird durch die sterischen Verhältnisse erzwungen, was für die Retention nicht gilt, die mit einer radikalischen Spaltung der Bindung zwischen C-1 und C-10 nicht in Einklang zu bringen ist.

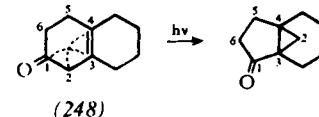


[116] O. L. Chapman, J. B. Sieja u. W. J. Welstead jr., J. Amer. chem. Soc. 88, 161 (1966).

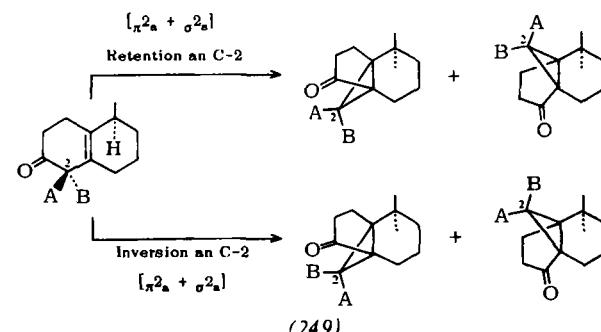
[117] D. Belluš, D. R. Kearns u. K. Schaffner, Helv. chim. Acta 52, 971 (1969).

Wir wenden uns nun den Reaktionen der Gruppe C zu. Hier werden weder $[\pi 2a + \sigma 2s]$ - noch $[\pi 2a + \sigma 2a]$ -Synchronprozesse durch die sterischen Verhältnisse behindert. Bei der Umlagerung (247), die untersucht wurde^[108], entstehen genau die Produkte, die für die beiden erlaubten Cycloadditionen zu erwarten sind. Aber auch hier hätte der Zwang zur Vermeidung einer *trans*-Verknüpfung der Ringe bei stufenweisem Verlauf der Reaktion die gleichen stereochemischen Konsequenzen.

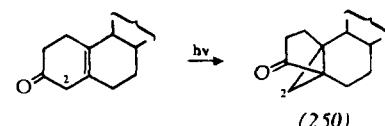
Es gibt zwei weitere photochemische Umwandlungen von Enonen, die zu den [2+2]-Cycloadditionen gehören. Die erste ist die Isomerisierung eines nichtkonjugierten Cyclohexenons (248)^[118].



Das Formelbild (249) zeigt die Produkte der stereochemisch möglichen antarafacinalen Reaktionen an der Doppelbindung bei Retention und Inversion an C-2.

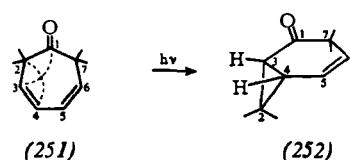


Ein Steroid dieses Typs ist photolysiert worden^[118]. Von den beiden möglichen Produkten entsteht nur dasjenige, dessen Cyclopropanring sich in α -Stellung befindet (250).



Da bei dieser Reaktion C-2 keine Substituenten trägt, bleibt die Frage, ob Retention oder Inversion eintritt, weiterhin unbeantwortet. Wir erwarten, daß die Umlagerung unter Inversion an C-2 verläuft. Ähnliche Verhältnisse herrschen beim zweiten Beispiel, der Reaktion (251) \rightarrow (252)^[119].

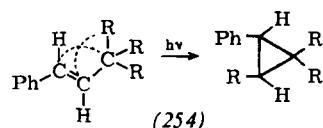
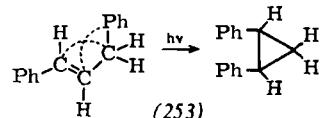
Es scheint, daß es mehrere Beispiele für photochemisch induzierte $[\pi 2a + \sigma 2a]$ -Cycloadditionen einfacher Olefine



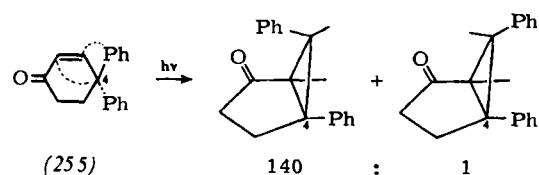
[118] J. R. Williams u. H. Ziffer, Chem. Commun. 1967, 194, 469; Tetrahedron 24, 6725 (1968).

[119] L. A. Paquette, R. F. Eizember u. O. Cox, J. Amer. chem. Soc. 90, 5153 (1968).

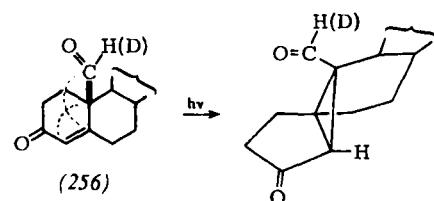
und Diene gibt. *Griffin*^[120] hat ungewöhnliche Propenyl- \rightarrow Cyclopropan-Cyclisierungen mit gleichzeitiger Gruppen-Wanderung beobachtet [(253), (254)], bei denen es sich durchaus um Synchronreaktionen handeln könnte, doch fehlt der stereochemische Beweis.



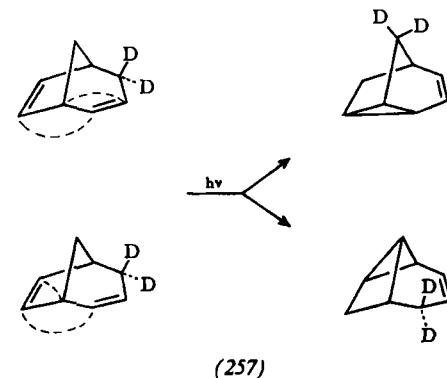
Dagegen ist der stereochemische Verlauf der Photolyse des 4,4-Diphenylcyclohexenons (255)^[121] erforscht worden. Unter den Produkten überwiegt das der *antarafaciale* Addition an die Doppelbindung mit Inversion an C-4.



Wahrscheinlich ist auch die kürzlich untersuchte^[122] Photolyse des 3,19-Dioxo-4-androsten-17 β -yl-acetates (256) ein Beispiel einer $[\sigma 2a + \pi 2a]$ -Reaktion.



Weitere mögliche $[\sigma 2a + \pi 2a]$ -Prozesse, die erzwungenermaßen als solche verlaufen, sind die von *Sauers*^[123] studierten Umlagerungen (257).



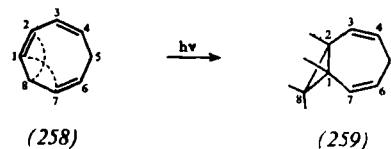
[120] G. W. Griffin, J. Covell, R. C. Petterson, R. M. Dodson u. G. Klose, J. Amer. chem. Soc. 87, 1410 (1965); H. Kristinsson u. G. W. Griffin, ibid. 88, 378 (1966).

[121] H. E. Zimmerman u. K. G. Hancock, J. Amer. chem. Soc. 90, 3749 (1968); siehe auch H. E. Zimmerman u. R. L. Morse, ibid. 90, 954 (1968).

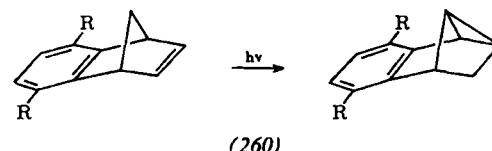
[122] E. Pfenninger, D. E. Poel, C. Berse, H. Wehrli, K. Schaffner u. O. Jeger, Helv. chim. Acta 51, 772 (1968).

[123] R. R. Sauers u. A. Shuprik, J. org. Chemistry 33, 799 (1968).

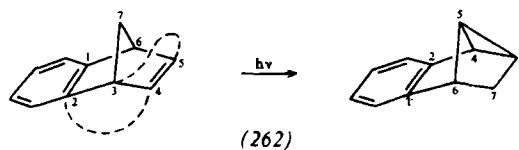
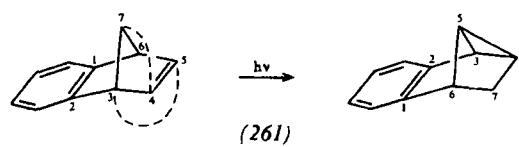
Auch die Bildung von (259) bei der Photolyse des Cyclooctatriens (258) muß, wenn sie synchron verläuft, eine $[\pi 2a + \sigma 2a]$ -Reaktion sein. Sie geht nicht mit einer Wasserstoff-Verschiebung einher^[124].



Einen verwandten Fall (260) hat *Edman*^[125] untersucht. An einer synchron verlaufenden Cycloaddition

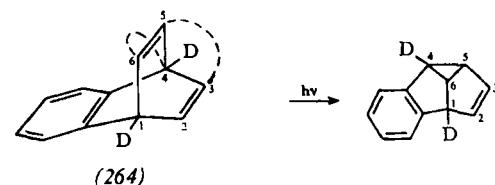
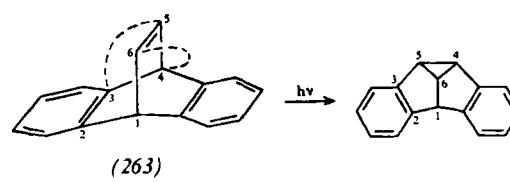


kann sich entweder die 3,7- oder die 2,3- σ -Bindung beteiligen [(261) bzw. (262)]. Ob es sich hier tatsächlich



um eine Synchronreaktion handelt, ließe sich mit einem chiralen Ausgangsmaterial prüfen.

Weitere Umwandlungen dieser Art sind die Bildung von Dibenzosemibullvalen aus dem Dibenzobicyclo[2.2.2]octatrien (263)^[126] und die Bildung von Benzosemibullvalen aus dem markierten Benzobicyclo[2.2.2]octatrien (264)^[127].



[124] W. R. Roth u. B. Peltzer, Liebigs Ann. Chem. 685, 56 (1965).

[125] J. R. Edman, J. Amer. chem. Soc. 88, 3454 (1966).

[126] E. Ciganek, J. Amer. chem. Soc. 88, 2882 (1966).

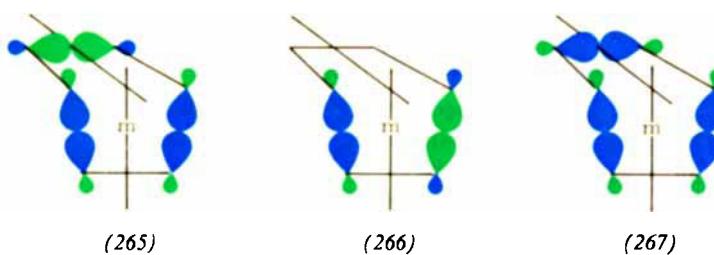
[127] H. E. Zimmerman, R. S. Givens u. R. M. Pagni, J. Amer. chem. Soc. 90, 4192 (1968); siehe auch J. P. N. Brewer u. H. Heaney, Chem. Commun. 1967, 811; P. W. Rabideau, J. B. Hamilton u. L. Friedman, J. Amer. chem. Soc. 90, 4465 (1968).

Betont sei, daß keine dieser Reaktionen synchron verlaufen muß. Es gibt sogar Hinweise auf einen stufenweisen Verlauf bei der entsprechenden Umlagerung des Barreleins^[128].

Wir müssen uns jetzt noch mit der Frage befassen, wie ein Prozeß, bei dem der angeregte Triplet-Zustand eines Moleküls auftritt, synchron verlaufen kann. Wir nehmen an, daß es infolge des Zwangs zur Erhaltung der Orbitalsymmetrie für ein Molekül im angeregten Zustand Bewegungen gibt, die es leicht ausführen kann und die eine Reaktion ermöglichen, während andere schwierig sind. Es besteht keine Notwendigkeit, den angeregten Zustand der Produkte zu erreichen. Die symmetrie-erlaubten Bewegungen beginnen im angeregten Zustand des Reaktanden und sind von einem strahlunglosen Übergang in den Grundzustand des Produktes begleitet. Der physikalische Hintergrund eines solchen Übergangs ist zwar noch nicht klar, doch bietet ein derartiger Prozeß nicht mehr Schwierigkeiten als jeder andere strahlunglose Übergang auch.

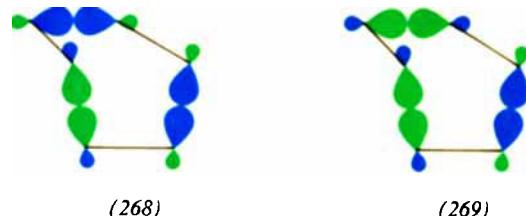
6.3. [2+2+2]-Cycloadditionen

Für die Anwendung des Prinzips von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie ist die eingehende Diskussion synchron verlaufender [2+2+2]-Cycloadditionen oder -Cycloreversionen nützlich. Dadurch werden nicht nur einige neue Faktoren sichtbar, es ergeben sich auch Vergleichsmöglichkeiten, die dieses Prinzip als eine fundamentale Erweiterung unseres Wissens von der chemischen Bindung erkennen lassen.

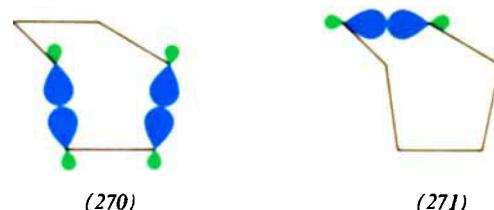


Betrachtet sei der Zerfall des Cyclohexans über einen wannenförmigen Übergangszustand in drei Moleküle Äthylen. Zunächst ordnen wir die sechs Elektronen der

forderlich ist – bezüglich dieser Ebene entweder symmetrisch oder antisymmetrisch. In diesem Fall ist es besonders wichtig, das Prinzip zu beachten, daß unsymmetrische Molekülorbitale nicht zulässig sind. Das Orbital (268) ist also nicht reell und muß durch Mischung mit seinem gleichfalls nicht reellen Gegenstück (269)



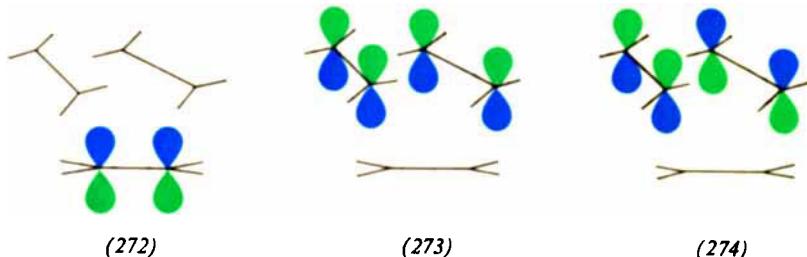
ausgelöscht werden. Bemerkenswert ist weiterhin, daß die Orbitale (267) und (265) durch ihre Summe (270) und ihre Differenz (271) ersetzt werden können, ohne daß sich dadurch an den Folgerungen, zu denen man bei Verwendung der Einzelorbitale gelangt, etwas ändern würde. Im allgemeinen ist es aber besser, die-



jenigen Anordnungen zu wählen, die die größtmögliche Delokalisierung in den Molekülorbitalen erkennen lassen, hier also (265) und (267) statt (270) und (271). Auf jeden Fall gibt es für die zu betrachtende Umsetzung keine weiteren Orbitale, die akzeptabel wären, was bedeutet, daß unseren Folgerungen keinerlei Willkür oder Zweideutigkeit anhaften kann.

Als nächstes müssen die sechs Elektronen in den π -Orbitalen der entstehenden Äthylenmoleküle den voll delokalisierten Molekülorbitalen (272) bis (274) zugeordnet werden.

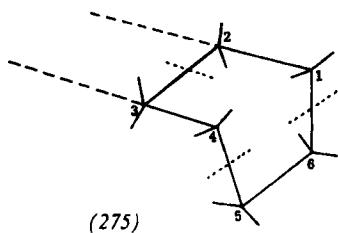
Und schließlich ist ein weiterer, sehr wichtiger Punkt zu berücksichtigen: Die geometrischen Beziehungen zwischen Ausgangsmaterial und Produkten verlangen [siehe (275)], daß im Verlauf der Reaktion Drehungen



zu spaltenden Bindungen paarweise den voll delokalisierten σ -Orbitalen (265), (266) und (267) zu (vgl. Abschnitt 3.1). Das einzige durch die Geometrie des Systems erzwungene Symmetrieelement ist die Spiegelebene m , und die gezeigten Orbitale sind – wie dies er-

[128] *H. E. Zimmerman, R. W. Binkley, R. S. Givens u. M. A. Sherwin, J. Amer. chem. Soc. 89, 3932 (1967).*

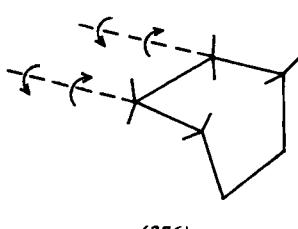
um die Achsen 1,2 und 3,4 stattfinden, die einerseits die Substituenten an C-1 und C-2 und andererseits die Gruppen an C-3 und C-4 jeweils in die gemeinsame Ebene bringen, in der sie sich in den entstehenden Äthylenmolekülen befinden. *A priori* und rein geometrisch gesehen können diese Drehungen entweder *konrotatorisch* (276) oder *disrotatorisch* (277) sein, und wie die



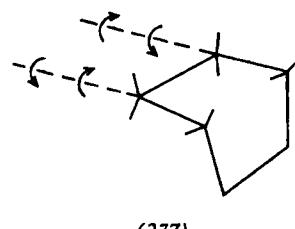
(275)

Pfeile in den Formeln zeigen, gibt es für jeden dieser Fälle zwei Möglichkeiten.

Damit haben wir alle Voraussetzungen für den Abbau des Cyclohexanmoleküls beisammen, und wir werden



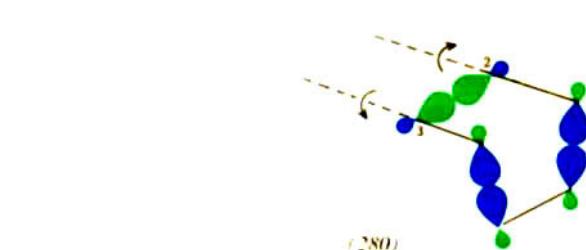
(276)



(277)

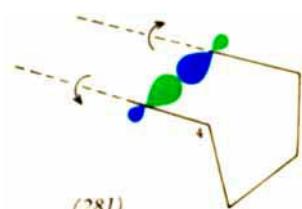
sehen, daß es bei der von uns gewählten Geometrie des Übergangszustandes *zwei* und nur zwei symmetrie-erlaubte Wege gibt, auf denen sich dieser Abbau vollziehen kann.

1. Zunächst sollen die zwei Elektronen aus dem Orbital (265) in das Orbital (272) überreten, was unter Erhaltung der Orbitalsymmetrie möglich ist. Es wird dann sogleich deutlich, daß die beiden Elektronen im Orbital (267) das Produkt-Orbital (273) besetzen müssen *und daß von den oben beschriebenen Drehungen nur die nach innen gerichtete disrotatorische Bewegung (278) infrage kommen kann*. Jetzt muß nur noch das verbleibende



(280)

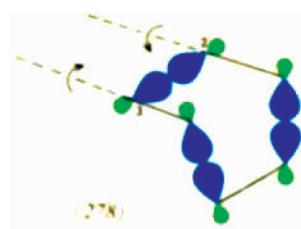
Wie zuvor gelangt das verbliebene Elektronenpaar aus dem Orbital (266) in das Orbital (274), und – gleichfalls wie zuvor – verlangt die Mischung des Orbitals (266) mit dem unbesetzten, antibindenden σ^* -Gerüst-Orbital (281) die gleiche nach außen gerichtete disrotatorische Bewegung wie die Symmetrie-Beziehung zwischen den Orbitalen (280) und (274). Dieser Prozeß ist



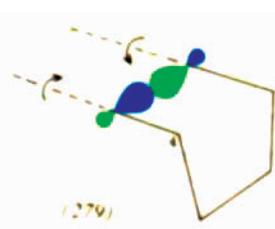
(281)

eine symmetrie-erlaubte $-[\pi_{2s}+\pi_{2a}+\pi_{2a}]$ -Cycloreversion, die Umkehrung der erlaubten $[\pi_{2s}+\pi_{2a}+\pi_{2a}]$ -Cycloaddition.

Wir haben also festgestellt, daß es zwei symmetrie-erlaubte $[2+2+2]$ -Cycloreaktionen gibt, deren Übergangszustand nur eine Symmetrieebene hat. Strukturelle, sterische und Entropie-Faktoren können im speziellen Fall dazu führen, daß einer der beiden Wege bevorzugt ist. Gibt es aber bisher nicht berücksichtigte



(278)

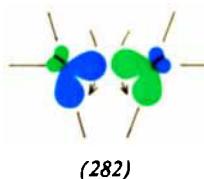


(279)

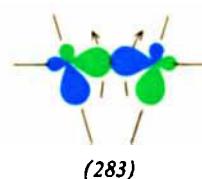
Paar von σ -Elektronen, das sich zu Beginn der Reaktion im Orbital (266) befindet, in das Produkt-Orbital (274) gebracht werden. Hier ist von Wichtigkeit, daß die Mischung des besetzten Orbitals (266) mit dem unbesetzten, antibindenden σ^* -Gerüst-Orbital (279) wiederum eine nach innen gerichtete disrotatorische Drehung um die Achsen 1,2 und 3,4 ergibt. Der damit in allen Einzelheiten beschriebene symmetrie-erlaubte Prozeß kann als $-[\pi_{2s}+\pi_{2s}+\pi_{2s}]$ -Cycloreversion bezeichnet werden. Natürlich gilt eine genau analoge Analyse für seine Umkehrung, die symmetrie-erlaubte $[\pi_{2s}+\pi_{2s}+\pi_{2s}]$ -Cycloaddition.

2. Als Alternative wollen wir zunächst die beiden Elektronen aus dem Orbital (267) in das Orbital (272) bringen. Dann bleibt den Elektronen im Orbital (265) keine Wahl als das Orbital (273) zu erreichen, was – in scharfem Gegensatz zum soeben diskutierten Fall – eine *nach außen gerichtete disrotatorische Bewegung (280)* bei der Spaltung der 2,3-Bindung zur Folge hat.

stereoelektronische Faktoren, die generell einen der beiden Wege begünstigen? Betrachtet man die Mischung des antisymmetrischen, bindenden Orbitals (266) mit dem antisymmetrischen, antibindenden Orbital (279) [oder (281)] etwas eingehender, so findet man tatsächlich, daß der s,s,s-Prozeß gegenüber dem s,a,a-Prozeß bevorzugt sein muß. Die Diagramme (282) und (283) zeigen die Diederwinkel zwischen den infrage kommenden Orbitalen zu Beginn der Reaktion. Man erkennt, daß sich eine günstige, energie-senkende Überlappung aus den in (282) angedeuteten Bewegungen rascher entwickelt und daß der Anstieg



(282)



(283)

zum Übergangszustand bei dem durch (283) skizzierten s.a.a-Prozeß wesentlich steiler ist [128a].

Ein paar Aspekte der [2+2+2]-Reaktionen verdienen weitere, wenngleich knappere Aufmerksamkeit. Wir überlassen es dem Leser, die folgenden Punkte selbst im Detail zu überdenken und damit sein Verständnis der Symmetrie-Betrachtungen zu prüfen.

a) Es gibt ein Kontinuum topologisch äquivalenter, thermischer, symmetrie-erlaubter $[\pi_2s + \pi_2s + \pi_2s]$ -Prozesse, deren Übergangszustände zwischen dem oben beschriebenen und der Geometrie der Cyclohexan-Sesselform variieren.

b) Es gibt zwei weitere thermische, symmetrie-erlaubte $[\pi 2s + \pi 2a + \pi 2a]$ -Prozesse, die sich vom oben beschriebenen topologisch unterscheiden und enantiomere Übergangszustände mit einer zweizähligen Symmetrieachse haben.

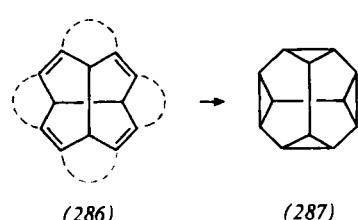
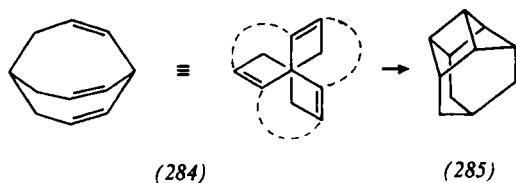
c) Es gibt *keine* thermischen, symmetrie-erlaubten $[\pi 2_s + \pi 2_s + \pi 2_a]$ -Prozesse.

d) Es gibt *keine* thermischen, symmetrie-erlaubten $[\pi 2a + \pi 2a + \pi 2a]$ -Prozesse.

e) Bei Reaktionen, an denen sich besetzte antibindende Niveaus beteiligen, z. B. bei Reaktionen von Molekülen in photochemisch angeregten Zuständen, gibt es keine symmetrie-erlaubten $[2+2+2]$ -Prozesse vom Typ s,s,s oder s,a,a, doch gibt es je zwei enantiomere und symmetrie-erlaubte Wege vom Typ s,s,a und a,a,a.

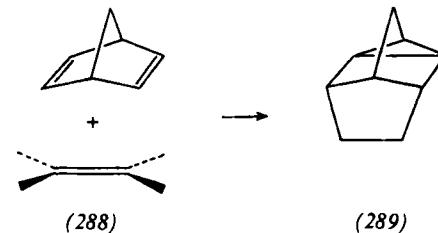
f) Jede *all-antara-[2+2+2...]-Kombination* ist im Grundzustand symmetrie-verboten, aber symmetrie-erlaubt für angeregte Zustände, in denen das antibindende Orbital einer der beteiligten Äthylen-Einheiten besetzt ist.

In der Hoffnung, daß niemand an der Diskussion von Vorgängen Anstoß nimmt, die bei oberflächlicher Be- trachtung gar zu unwahrscheinlich wirken, erwähnen wir die im wesentlichen spannungsfreien, bisher aber unbekannten Moleküle (284) und (286). Ihre Doppel- bindungen werden durch das Gerüst, in das sie einge-bettet sind, so gehalten, daß die photochemische Bil- dung der Moleküle (285) bzw. (287) durch die unterf) erwähnten all-*antara*-Reaktionen möglich sein sollte.

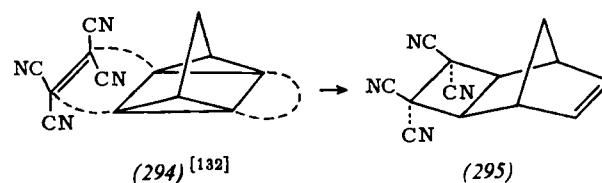
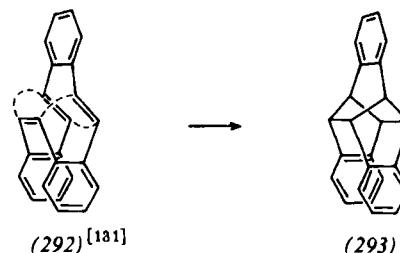
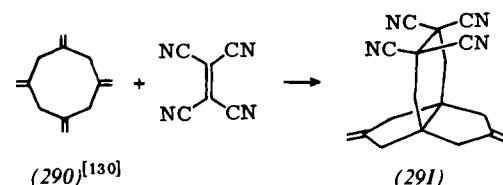


[128a] Inzwischen gelang eine elegante experimentelle Bestätigung dieser Voraussage: *J. A. Berson u. S. S. Olin, J. Amer. chem. Soc. 91, 777 (1969).*

Wir wollen nun noch für einige der oben beschriebenen Prozesse ein paar ausgewählte Beispiele bringen. Die meisten bekanntgewordenen Reaktionen gehören zur Gruppe der thermischen, symmetrie-erlaubten s,s,s-Umwandlungen. Wohl am besten untersucht ist die Anlagerung von Olefinen an Bicycloheptadien^{[129] (288)→(289)}.



Weitere Beispiele dieser Art sind die Reaktionen (290) \rightarrow (291), (292) \rightarrow (293) und (294) \rightarrow (295).



6.4. Prismen

Welcher Tatsache verdankt dieses phantastische Molekül (296) seine Lebensfähigkeit? Sein Energieinhalt ist um mindestens 90 kcal/mol größer als der des isomeren



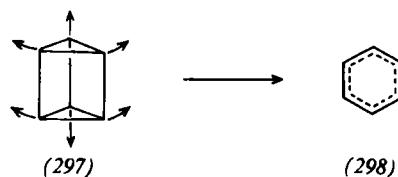
[129] Unter anderen: *A. T. Blomquist* u. *Y. C. Meinwald*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 667 (1959); *R. C. Cookson*, *S. S. H. Gilani* u. *I. D. R. Stevens*, *Tetrahedron Letters* **1962**, 615; *H. K. Hall*, *J. org. Chemistry* **25**, 42 (1960).

[130] *J. K. Williams u. R. E. Benson, J. Amer. chem. Soc. 84, 1257 (1962).*

[131] H. A. Staab, F. Graf u. B. Junge, Tetrahedron Letters 1966, 743

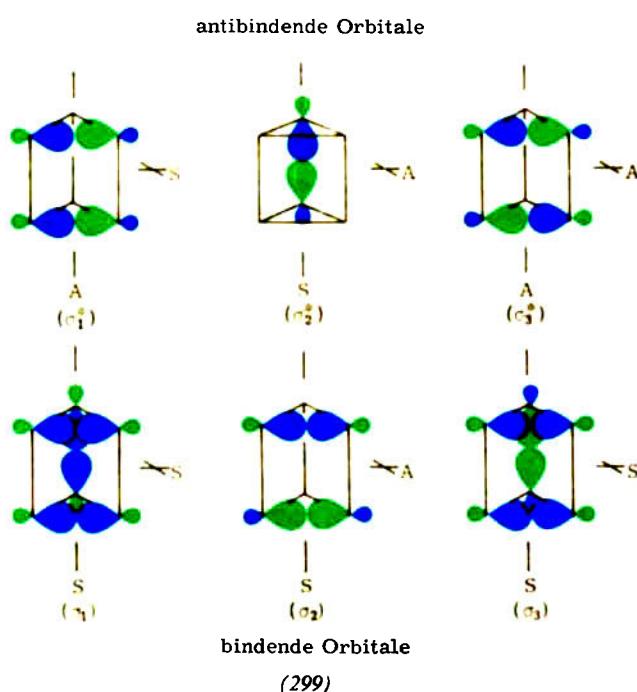
[132] C. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. 88, 4273 (1966); vgl. auch H. Prinzbach, Pure appl. Chem. 16, 24 (1968); H. Prinzbach u. J. Rivier, Angew. Chem. 79, 1102 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1069 (1967).

Benzols [133], und für die Umwandlung des einen Moleküls in das andere läßt sich leicht ein eleganter Prozeß atomarer Verschiebungen konstruieren [(297) \rightarrow (298)].



In Wirklichkeit bedarf es weiterer 33 kcal/mol, um das bereits äußerst gespannte Hexamethylprisman in Hexamethylbenzol umzuwandeln [133]. Dem Geist, der die Beschränkungen nicht kennt, denen Bindungsöffnung und -bildung infolge der Orbitalsymmetrie-Beziehungen unterworfen sind, muß das Prismamolekül wie ein wütender Tiger erscheinen, der unfähig ist, aus einem Papierkäfig auszubrechen.

Untersucht man diese Situation im Detail unter Benutzung des Prinzips von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie, so erkennt man, daß der scheinbare Papierkäfig in Wahrheit ein wohlverwahrter Zwinger ist. Zunächst müssen wir die voll delokalisierten Molekülorbitale konstruieren (299), in denen wir dann die sechs Elektronen der drei σ -Bindungen unterbringen, die beim Übergang von Prismam in Benzol geöffnet werden. So-



dann öffnen wir die drei σ -Bindungen, bewahren aber die Symmetrie, die den Orbitalen des Prismamoleküls durch dessen Geometrie aufgezwungen wird. Man sieht aus Abbildung 27, daß σ_2 und σ_2^* als Orbitale gleichartiger Symmetrie miteinander zwei neue Orbitale (π_2 und π_2^*) bilden, die durch die Summe bzw. die Differenz der ursprünglichen Orbitale beschrieben werden können.

[133] J. F. M. Oth, Angew. Chem. 80, 633 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 646 (1968); Recueil Trav. chim. Pays-Bas 87, 1185 (1968).

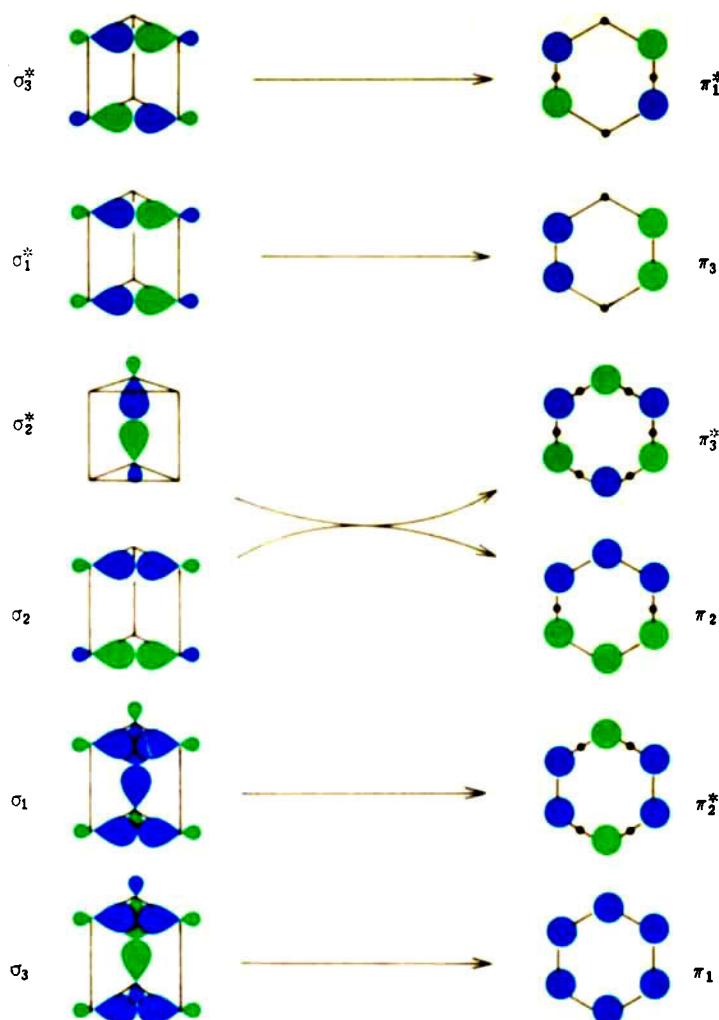
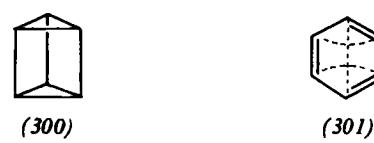


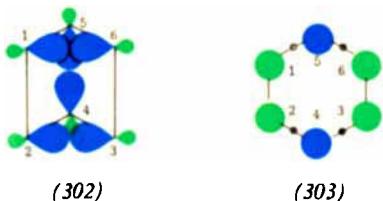
Abb. 27. Bildung der π -Orbitale des Benzols aus σ -Orbitalen des Prismans.

Die so gewonnenen neuen Orbitale sind die Molekülorbitale des Benzols. Aber während aus zwei bindenden σ -Orbitalen des Prismans (σ_2 und σ_3) bindende Orbitale des Benzols (π_2 und π_1) geworden sind, wird das dritte zu einem antibindenden Produkt-Orbital ($\sigma_1 \rightarrow \pi_2^*$). Physikalisch gesehen bringt diese Beziehung eine antibindende, energie-steigernde Komponente in den Übergangszustand. Und es ist diese Komponente, die die Umwandlung von Prismam in Benzol symmetrieverboten macht und die Existenz des Prismans ermöglicht.

Wir werden mehr über die Natur symmetriebedingter Bindungsbeziehungen erfahren, wenn wir unsere Diskussion des Prismans noch etwas erweitern. Zunächst sei festgehalten, daß sich die Umwandlung von Prismam (300) in Benzol (301) formal als $-\left[\pi 2s + \pi 2a + \pi 2a\right]$ -Cycloreversion beschreiben läßt. Wir haben im vorangehenden Abschnitt gesehen, daß thermische Reaktionen dieser Art symmetrieverlaubt sind. Wodurch also wird die Umlagerung Prismam \rightarrow Benzol



aus dieser symmetrie-erlaubten Reaktionsgruppe ausgeschlossen, zu der sie bei oberflächlicher Betrachtung formal gehört? Die genaue Analyse der entgegenstehenden Bindungs-Antibindungs-Beziehung zwischen den Orbitalen σ_1 (302) und π_2^* (303) ergibt, daß es die Bildung von Knotenflächen, d.h. von antibindenden und energie-steigernden Beziehungen in den 1,5-, 5,6-, 2,4- und 3,4-Bindungen ist, die durch das unverändert bleibende σ -Gerüst des Prismans bedingt wird



und die Umwandlung Prismen \rightarrow Benzol von anderen [2+2+2]-Cycloreversionen unterscheidet. Bleibt das σ -Gerüst nicht erhalten, so fehlen auch die antibindenden, energie-steigernden Komponenten.

Dieser Zusammenhang wird noch deutlicher, wenn man einige Moleküle betrachtet, die eng mit dem Prismen verwandt sind, beispielsweise Quadricyclen (304) und das Tricyclohexan (305). Auf den ersten Blick



würde man erwarten, daß diese Verbindungen durch symmetrie-erlaubte Umwandlungen in Cycloheptatrien (306) bzw. Hexatrien (307) übergehen können. Die eingehendere Analyse nach dem oben dargelegten Prinzip ergibt aber, daß diese Reaktionen wie beim Prismen durch die Erhaltung des σ -Gerüstes in die Gruppe der symmetrie-verbotenen Prozesse geraten.



Tatsächlich erhält man aus Quadricyclen auch bei sehr hohen Temperaturen kein Cycloheptatrien [134]. In diesem Zusammenhang ist das Sauerstoff-Analoge (308) von Interesse. Hier ergibt eine $-\pi_2s+\pi_2a+\pi_2a$ -Cycloreversion das Oxepin (309), und die Orbital-Beziehung, die in den vorher diskutierten Fällen zu einem antibindenden Niveau führt, endet hier im höchsten besetzten Niveau des Grundzustandes, das wahrscheinlich schwach bindend ist. In Übereinstimmung damit gehen



[134] H. Prinzbach u. J. Rivier, Tetrahedron Letters 1967, 3713.

Derivate des Oxa-Analogen (308) beim Erhitzen glatt in Oxepine (309) über [135, 136].

Auch das Bicyclo[2.2.0]hexan (310) ist mit dem Prismen verwandt. Hier bestehen jedoch zwischen C-1 und



C-5 sowie zwischen C-2 und C-4 keine σ -Bindungen, und infolgedessen können sich bei der Annäherung an den Übergangszustand der $-\pi_2s+\pi_2a+\pi_2a$ -Cycloreversion keine störenden Knotenflächen bilden. Die thermische Umwandlung von (310) in Äthylen und Butadien (311) ist also symmetrie-erlaubt. Bisher hat man sie allerdings noch nicht beobachtet. Erhitzt man das



unsubstituierte Bicyclohexan, so entsteht 1,5-Hexadien (312) [137] entweder nach einem zweistufigen Mechanismus über das Diradikal (313) oder durch eine symmetrie-erlaubte $[\sigma_2s+\sigma_2a]$ -Reaktion.

6.5. [2+2+2+2]-Cycloadditionen

$[\pi_2+\pi_2+\pi_2+\pi_2]$ -Cycloadditionen sind symmetrie-erlaubt, und zwar:

- bei Reaktanden im Grundzustand, wenn eine *ungerade* Zahl von Komponenten suprafacial reagiert;
- bei Reaktionen mit einem Partner im angeregten Zustand, wenn eine *gerade* Zahl von Komponenten suprafacial reagiert.

Es liegt auf der Hand, daß polymolekulare Umsetzungen dieser Art aus Entropiegründen sehr unwahrscheinlich sind. Ebenso offensichtlich läßt sich diese Schwierigkeit aber umgehen, indem man alle reagierenden Komponenten in geometrisch günstiger Weise in einem Molekül vereinigt. Entsprechende Beispiele haben wir bereits erwähnt [(284) und (286)].

Auch für symmetrie-erlaubte Fragmentierungen mit vielen Komponenten gibt es einen erschwerenden Faktor: Für jede σ -Bindung, die in eine π -Bindung übergeht, ist ein Beitrag zur Endothermie in Höhe von etwa 20 kcal/mol zu erwarten.

Es gibt Beispiele für $[\pi_2+\pi_2+\pi_2+\pi_2]$ -Cycloadditionen, die sich hinter der Maske anderer Prozesse verbergen. Ein solcher Fall ist die doppelte Cycloaddition eines Acetylenmoleküls an zwei Moleküle Äthylen (314).

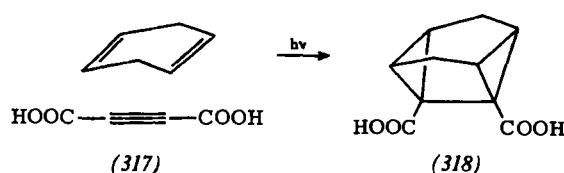
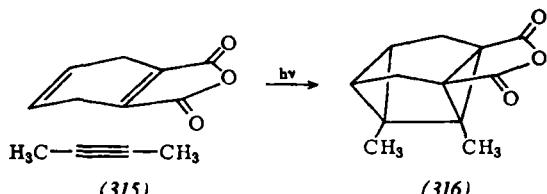
[135] H. Prinzbach, M. Arguélles u. E. Druckrey, Angew. Chem. 78, 1057 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1039 (1966).

[136] H. Prinzbach, P. Vogel u. W. Auge, Chimia 21, 469 (1967).

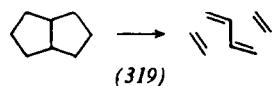
[137] C. Steel, R. Zand, P. Hurwitz u. S. G. Cohen, J. Amer. chem. Soc. 86, 679 (1964).



Die genaue Analyse der Orbitale ergibt hier, daß die beiden π -Bindungen des Acetylen unabhängig voneinander reagieren. Mindestens zwei derartige Umsetzungen, $(315) \rightarrow (316)$ und $(317) \rightarrow (318)$, sind bekannt [138, 139].



Interessant wäre die Fragmentierung (319). In der Literatur ist der analoge Zerfall von Pentalen in Diacety-



len und zwei Moleküle Acetylen als theoretisch möglich bezeichnet worden [140]. Wir wissen heute, daß es sich dabei um einen symmetrie-verbotenen thermischen Prozeß handeln würde.

7. Theorie der sigmatropen Reaktionen

Als sigmatrope Reaktion der Ordnung $[i,j]$ definieren wir die unkatalysierte, intramolekulare Wanderung einer von einem oder mehreren π -Elektronensystemen flankierten σ -Bindung in eine Position, deren Endpunkte um $i-1$ und $j-1$ Atome von den ursprünglichen Endpunkten entfernt sind. In diesem Sinne sind die wohlbekannten Claisen- und Cope-Umlagerungen sigmatrope $[3,3]$ -Verschiebungen.

A priori gibt es für eine sigmatrope Wanderung zwei topologisch verschiedene Möglichkeiten. Wir illustrieren sie in Abbildung 28 für die $[1,5]$ -Wanderung eines Wasserstoffatoms. Bei der ersten Möglichkeit, dem *suprafacialen* Prozeß, befindet sich das wandernde Wasserstoffatom jederzeit auf derselben Seite des π -Systems. Im zweiten Fall, d.h. beim *antarafacialen* Prozeß, gelangt das wandernde Atom von der Oberseite der Ausgangsposition zur Unterseite der Endposition.

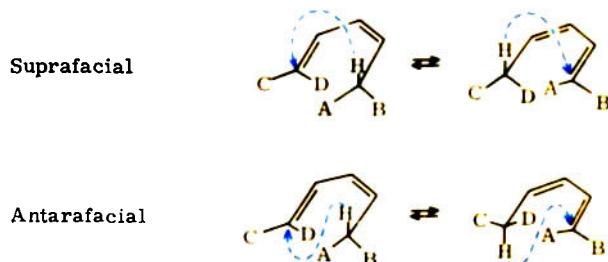


Abb. 28. Suprafaciale und antarafaciale sigmatrope $[1,5]$ -Wanderung eines Wasserstoffatoms.

Für die Analyse dieser Reaktionen sind Korrelationsdiagramme nicht relevant, denn molekulare Symmetrieelemente sind nur im Übergangszustand und nicht bei den Reaktanden oder Produkten vorhanden. Im folgenden beschreiben wir einige gleichwertige

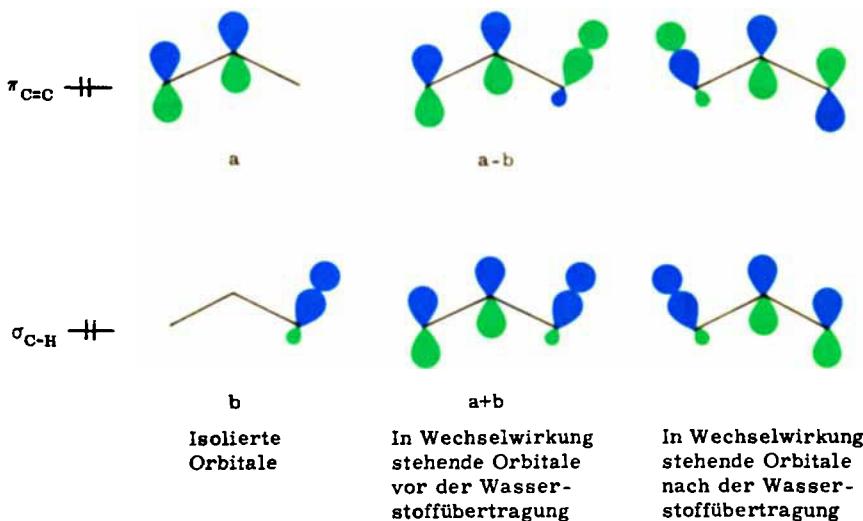


Abb. 29. Erhaltung der Orbitalssymmetrie bei einer suprafacitalen $[1,3]$ -Wasserstoff-Wanderung.

[138] R. Askani, Chem. Ber. 98, 3618 (1965).

[139] M. Takahashi, Y. Kitahara, I. Murata, T. Nitta u. M. C. Woods, Tetrahedron Letters 1968, 3387.

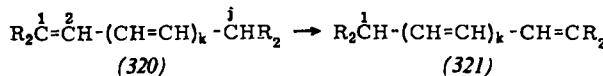
[140] H. C. Longuet-Higgins in: Theoretical Organic Chemistry. The Kekulé Symposium. Butterworths, London 1959, S. 17.

Methoden, mit denen sich solche Verschiebungen analysieren lassen.

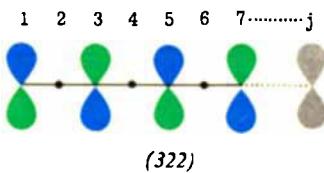
1. Zunächst sei die Anwendung des Prinzips von der *Erhaltung der Orbitalssymmetrie* für den Fall einer

suprafacitalen [1,3]-Wasserstoff-Wanderung illustriert. Abbildung 29 zeigt die entsprechenden Korrelationen. Man sieht, daß zwei Elektronen in ein bindendes σ - oder π -Orbital des Produktes gelangen können, daß aber für die beiden anderen nur ein σ^* - oder ein π^* -Orbital übrigbleibt, wenn die Orbitalsymmetrie erhalten bleiben soll. *Die Reaktion ist daher symmetrie-verboten.*

2. Bei der sigmatropen [1,j]-Wanderung eines Wasserstoffatoms in einem all-cis-Polyen [(320) \rightarrow (321)] kann man sich den Übergangszustand als Kombination aus dem Orbital des Wasserstoffatoms und den Orbitalen eines Radikals mit $(2k+3)\pi$ -Elektronen den-



ken. Das höchste besetzte Orbital des Kohlenstoffgerüsts ist das nichtbindende Allyl-Orbital, das die in (322) gezeigte Symmetrie besitzt. Wir betrachten ein



Wasserstoffatom, das von einem Ende des Systems zum anderen wandert. Um das Auftreten eines energiereichen Orbitals im Übergangszustand zu vermeiden, muß die positive Überlappung zwischen dem Gerüst-Orbital und dem Orbital des wandernden Wasserstoffatoms erhalten bleiben. Daraus folgt, daß bei ungeradem k die suprafaciale Wanderung symmetrie-erlaubt ist, während die Verschiebung bei geradem k antarafacial verlaufen muß.

3. Wir wollen jetzt den Übergangszustand von einem anderen aber gleichwertigen Gesichtspunkt aus betrachten. Zunächst schreiben wir eine Dreizentren-Bindung auf, die aus den Endpunkten der Kohlenstoffkette und dem wandernden Wasserstoffatom besteht. Diese Dreizentren-Bindung hat das typische in Abbildung 30 wiedergegebene Niveauschema. In der Kohlenstoff-

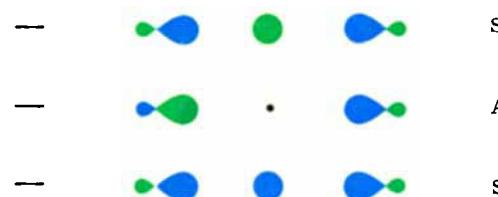


Abb. 30. Orbitalbeziehungen in einer Dreizentren-Bindung. Die Symmetriebezeichnungen bleiben die gleichen, einerlei ob eine Spiegelebene oder eine zweizählige Drehachse als Bezugselement dient.

ketten verbleibt dann ein System aus $(2k+1)\pi$ -Orbitalen. Als nächstes klassifiziert man die Molekülorbitale dieses Restes bezüglich des im Übergangszustand vorhandenen Symmetrieelementes (zweizählige Achse oder Spiegelebene). Es gibt dann zwei Fälle, die sich in der Symmetrie des nichtbindenden Orbitals des Molekülrestes unterscheiden. Im ersten Fall (Abbildung 31)

ist dieses Orbital antisymmetrisch und steht in kräftiger Wechselwirkung mit dem mittleren Orbital der Dreizentren-Bindung. Im zweiten Fall (Abbildung 32)

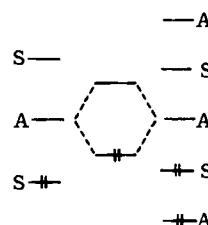


Abb. 31. Wechselwirkung zwischen den nichtbindenden, antisymmetrischen Niveaus einer Dreizentren-Bindung und des Molekülrestes bei der antarafacitalen [1,7]-Wanderung eines Wasserstoffatoms ($k = 2$).

ist das nichtbindende Orbital des Molekülrestes symmetrisch, und eine Wechselwirkung mit dem mittleren Orbital der Dreizentren-Bindung ist unmöglich. Durch

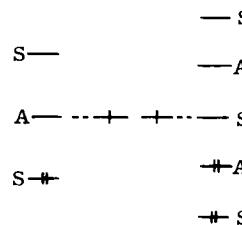


Abb. 32. Fehlende Wechselwirkung zwischen den nichtbindenden Orbitalen einer Dreizentren-Bindung und des Molekülrestes bei der suprafacitalen [1,7]-Wanderung eines Wasserstoffatoms ($k = 2$).

die Wechselwirkung wird das eine Niveau stabilisiert und das andere destabilisiert. Da insgesamt $(2k+4)$ Elektronen untergebracht werden müssen, von denen $2k$ Elektronen in den bindenden Polyenyl-Niveaus und 2 im niedrigsten Orbital der Dreizentren-Bindung Platz haben, bleiben 2 Elektronen für die niedrigere Komponente des in Wechselwirkung stehenden Orbitalpaares übrig. Es folgt, daß bei einer Wanderung im Grundzustand der erste Fall symmetrie-erlaubt ist.

Allgemein gilt: damit das nichtbindende Orbital des aus $(2k+1)$ Orbitalen bestehenden Restes des π -Systems bezüglich der geltenden Symmetrieeoperation antisymmetrisch wird, müssen die hier behandelten Reaktionen im Übergangszustand bei ungeradem k eine Spiegelebene, bei geradem k dagegen eine zweizählige Symmetrieebene haben.

Für Reaktionen im angeregten Zustand muß diese für den Grundzustand geltende Auswahlregel – genau wie bei den elektrocyclischen Reaktionen und den Cycloadditionen – in ihr Gegenteil verkehrt werden.

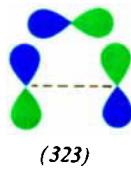
Bei sigmatropen Reaktionen der Ordnung $[i,j]$, bei denen sowohl i als auch j größer als 1 sind, besteht die wandernde Gruppe aus mehr als einem Atom. Damit werden topologische Unterscheidungen in bezug auf die *beiden* π -Systeme notwendig, durch welche die

$i + j$	Grundzustand	angeregter Zustand
4q	antaraf., supra supra, antaraf.	supra, supra antaraf., antaraf.
4q + 2	supra, supra antaraf., antaraf.	antaraf., supra supra, antaraf.

Abb. 33. Auswahlregeln für sigmatrope Reaktionen der Ordnung $[i,j]$ mit i und $j > 1$.

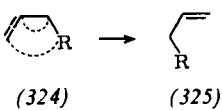
σ -Bindung wandert. Die Auswahlregeln sind in Abbildung 33 zusammengestellt.

Bei der Diskussion sigmatroper [1,j]-Verschiebungen haben wir bisher nur solche Fälle berücksichtigt, in denen ein σ -Orbital der wandernden Gruppe im Übergangszustand mit einem π -Elektronensystem in Wechselwirkung tritt und in denen die *Konfiguration am wandernden Zentrum erhalten bleibt*. Besitzt die wandernde Gruppe nun aber ein zugängliches π -Orbital und ist sie nicht so substituiert, daß im Übergangszustand eine sterisch unmögliche Situation entsteht, so sind auch Umwandlungen in Betracht zu ziehen, an denen sich dieses π -Orbital beteiligt. Es ist klar, daß solche Umwandlungen *unter Inversion am wandernden Zentrum* verlaufen müssen [vgl. (323)]. In diesen Fällen gilt jeweils das Gegenteil der in Abbildung 33 zusammengestellten Auswahlregeln.



Einige Eigenschaften sigmatroper Prozesse verdienen Beachtung:

- In kleinen und mittelgroßen Ringen sind antarafaciale Umwandlungen unmöglich.
 - Eine Verzerrung des Kohlenstoffgerüstes, die die Kopplung innerhalb des π -Elektronensystems stört, kann eine symmetrie-erlaubte Umwandlung erschweren oder unmöglich machen. Das gilt beispielsweise für eine antarafaciale [1,3]-Verschiebung, während eine [1,7]-Wanderung dadurch nicht beeinflußt wird.
 - Innerhalb des Gerüstes, in dem sich eine sigmatrope Umwandlung abspielt, kann eine π -Bindung durch einen Cyclopropan-Ring ersetzt werden.
 - Das Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie gilt auch für sigmatrope Umwandlungen ionischer Spezies. Beispielsweise ist die suprafaciale [1,2]-Verschiebung in einem Carbonium-Ion symmetrie-erlaubt und wohlbekannt. Die für ein But-2-en-1-yl-Kation vorausgesagte [1,4]-Wanderung mit Inversion am wandernden Zentrum wurde kürzlich beobachtet. Ebenso ist zu erwarten, daß in einem Hexa-2,4-dien-1-yl-Kation über einen leicht erreichbaren Übergangszustand eine suprafaciale [1,6]-Verschiebung stattfinden kann.
- Bemerkt sei schließlich, daß sigmatrope Umwandlungen aufgrund der in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Überlegungen als Cycloadditionen betrachtet werden können. So ist die sigmatrope



[1,3]-Verschiebung (324) \rightarrow (325) eine $[\sigma_2 + \pi_2]$ -Reaktion und die sigmatrope [3,3]-Umlagerung (326) \rightarrow (327) eine $[\pi_2 + \sigma_2 + \pi_2]$ -Cycloaddition.



Wir wollen unter diesem Gesichtspunkt die stereochemischen Aspekte sigmatroper [1,3]-Umwandlungen zusammenfassen. Die symmetrie-erlaubten Vorgänge dieser Art müssen entweder $[\sigma_2s + \pi_2a]$ - oder $[\sigma_2a + \pi_2s]$ -Reaktionen sein. Abbildung 34 zeigt alle

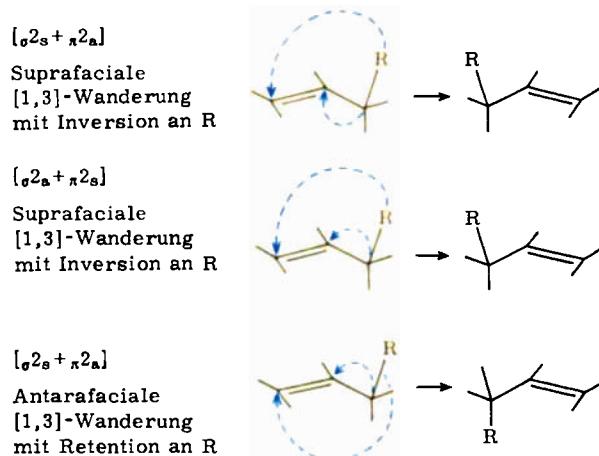


Abb. 34. Stereochemische Möglichkeiten bei sigmatroperen [1,3]-Umwandlungen.

Möglichkeiten. Man erkennt sofort, daß die beiden ersten Fälle in Abbildung 34 nur verschiedene Betrachtungsweisen desselben Prozesses sind. Die Deutung sigmatroper Umwandlungen als Cycloadditionen führt also, wie nicht anders zu erwarten, zum gleichen Ergebnis wie die früher in diesem Abschnitt beschriebenen Analysen.

7.1. Beispiele sigmatroper Umwandlungen

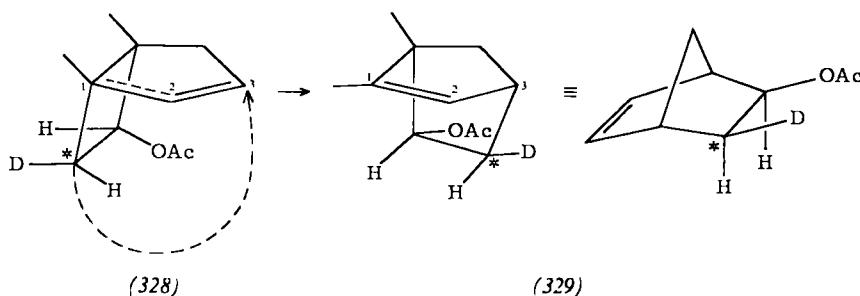
Man kennt nur wenige thermisch verlaufende, unkatalysierte [1,3]-Verschiebungen^[141]. Reaktionen, die formal in diese Kategorie gehören könnten, beispielsweise die Umlagerung Vinylcyclopropan \rightarrow Cyclopenten, haben so hohe Aktivierungsenergien (ca. 50 kcal/mol), daß die Energiefläche für einen Synchronprozeß nicht weit von der für einen stufenweisen Verlauf entfernt sein kann. Dennoch berichteten *Berson* und *Nelson*^[142] kürzlich über die bemerkenswerte Entdeckung, daß die Verbindung (328) bei 307 °C in einer symmetrie-erlaubten und synchron verlaufenden suprafacialen [1,3]-Verschiebung *mit Inversion am wandernden Zentrum* [* in (328)] in das Produkt (329) übergeht.

Das Trien (330) verdankt seine relative Beständigkeit^[143] der Tatsache, daß seine unkatalysierte Um-

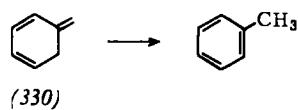
[141] Beispielsweise lagert sich $[1-^{14}\text{C}]$ -Propylen nicht zu $[3-^{14}\text{C}]$ -Propylen um. *B. Sublett* u. *N. S. Bowman*, *J. org. Chemistry* 26, 2594 (1961).

[142] *J. A. Berson* u. *G. L. Nelson*, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 5303 (1967); *J. A. Berson*, *Accounts chem. Res.* 1, 152 (1968).

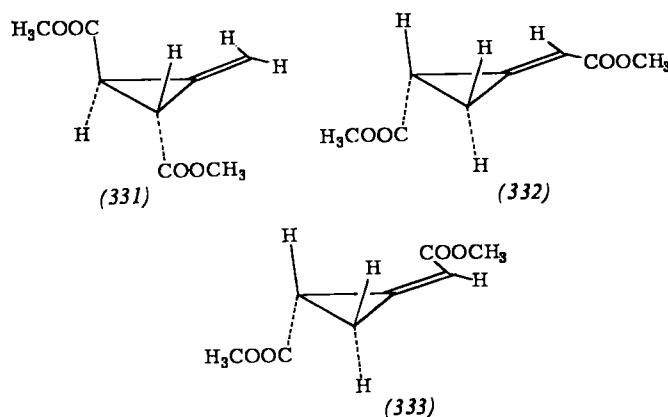
[143] *W. J. Bailey* u. *R. A. Baylouny*, *J. org. Chemistry* 27, 3476 (1962).



wandlung in Toluol eine symmetrie-verbotene [1,3]-Verschiebung wäre.



Die Umlagerung des Esters (331) ist ein besonders interessanter Fall einer sigmatropen [1,3]-Wanderung. Untersuchungen an der optisch aktiven Verbindung haben ergeben, daß die Reaktion mit hoher Stereospezifität verläuft [144]. Von den beiden a priori möglichen symmetrie-erlaubten Skeletumwandlungen – der suprafacialen [1,3]-Verschiebung mit Inversion am wandernden Zentrum und der unter Retention verlaufenden antarafacialen [1,3]-Wanderung – wird die zuletzt genannte durch den vom σ -Gerüst ausgeübten geometrischen Zwang unterbunden. Da der Ring substituiert ist, gibt es für die erlaubte und mögliche Umlagerung zwei elektronisch identische, sterisch indessen verschiedene Wege. Anders ausgedrückt: Aus (331) müssen die Verbindungen (332) und/oder (333) entstehen. Inzwischen wurde bewiesen, daß man tatsächlich die beiden erwarteten Isomere erhält.



Wir haben erwähnt, daß die Aktivierungsenergie für die Umlagerung Vinylcyclopropan \rightarrow Cyclopenten [145, 146] etwa 50 kcal/mol beträgt [146]. Die Öffnung einer Bindung im Cyclopropan selbst verlangt

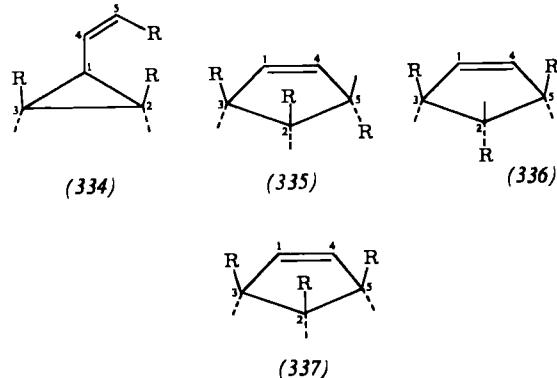
[144] W. von E. Doering, persönliche Mitteilung; vgl. E. F. Ullman, J. Amer. chem. Soc. 82, 505 (1960).

[145] C. G. Overberger u. A. E. Borchert, J. Amer. chem. Soc. 82, 1007 (1960).

[146] M. C. Flowers u. H. M. Frey, J. chem. Soc. 1961, 3547; R. J. Ellis u. H. M. Frey, ibid. 1964, 959, 4188; C. J. Elliot u. H. M. Frey, ibid. 1965, 345; A 1966, 553; C. A. Wellington, J. physic. Chem. 66, 1671 (1962); H. M. Frey u. D. C. Marshall, J. chem. Soc. 1962, 3981; G. R. Branton u. H. M. Frey, ibid. 1966, 1342.

eine Aktivierungsenergie von 63 kcal/mol [147]. Die Stabilisierung durch Allyl-Resonanz ist mit etwa 13 kcal/mol zu veranschlagen [148]. Wenn also in einer diradikalischen Zwischenstufe die Allyl-Stabilisierung voll ausgenutzt wird, ist ein zweistufiger, nicht-synchroner Verlauf der Umwandlung von Vinylcyclopropan in Cyclopenten thermodynamisch nicht unmöglich. Erste Ergebnisse [149] sind damit auch in Einklang. Dennoch lohnt – in Anbetracht des bewiesenen Vorkommens symmetrie-erlaubter Synchronprozesse auch unter außerordentlich ungünstigen geometrischen Bedingungen – eine Betrachtung der stereochemischen Konsequenzen, die ein synchroner Verlauf der Umwandlung von Vinylcyclopropan in Cyclopenten haben müßte. Als Ausgangspunkt diene das mit Substituenten maximal markierte Derivat (334). Symmetrie-erlaubt sind dann:

- die zu (335) führende antarafaciale [1,3]-Wanderung der 1,2-Bindung nach C-5 mit Retention an C-2;
- die zu (336) führende suprafaciale [1,3]-Wanderung der 1,2-Bindung nach C-5 mit Inversion an C-2.



Das Isomer (337) hingegen kann nicht Produkt einer symmetrie-erlaubten Umlagerung sein.

Photochemische [1,3]-Verschiebungen, die symmetrie-erlaubt sind und suprafacial verlaufen, sind in zahlreichen Fällen beobachtet worden [150].

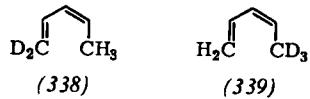
[147] B. S. Rabinowitch, E. W. Schlag u. K. B. Wiberg, J. chem. Physics 28, 504 (1958); B. S. Rabinowitch u. E. W. Schlag, J. Amer. chem. Soc. 86, 5996 (1960).

[148] K. W. Egger, D. M. Golden u. S. W. Benson, J. Amer. chem. Soc. 86, 5420 (1964).

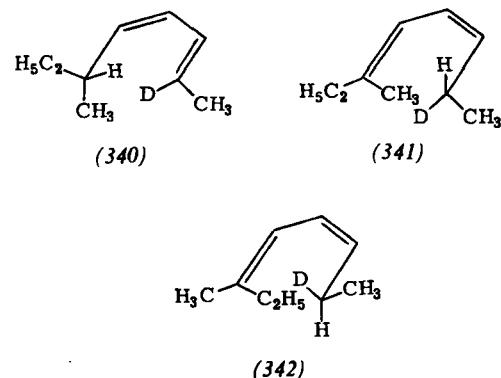
[149] M. R. Willcott u. V. M. Cargle, J. Amer. chem. Soc. 89, 723 (1967); W. R. Roth, persönliche Mitteilung.

[150] W. G. Dauben u. W. T. Wipke, Pure appl. Chem. 9, 539 (1964); J. J. Hurst u. G. M. Whitham, J. chem. Soc. 1960, 2864; R. C. Cookson, V. N. Gogte, J. Hudec u. N. A. Mirza, Tetrahedron Letters 1965, 3955; W. F. Erman u. H. C. Kretschmar, J. Amer. chem. Soc. 89, 3842 (1967); R. F. C. Brown, R. C. Cookson u. J. Hudec, Tetrahedron 24, 3955 (1968); R. C. Cookson, Chem. in Britain 5, 6 (1969); E. Baggio, H. P. Hamlow, K. Schaffner u. O. Jeger, Chimia 23, 181 (1969).

Gleiches gilt für [1,5]-Wanderungen [151]. Die einfachste [1,5]-Verschiebung in einem 1,3-Pentadien haben Roth und König [152] untersucht. Sie verglichen die Umlagerungen der Verbindungen (338) und (339) und fanden bei 25 °C einen großen kinetischen Isotopenef- fekt von 12.2, was für einen hochsymmetrischen Über- gangszustand in einem Synchronprozeß spricht. Die



Aktivierungsenergie für diese Umlagerung liegt bei 35 kcal/mol. Daß es sich hier um eine suprafacial und synchron verlaufende sigmatrope [1,5]-Wanderung eines Wasserstoffatoms handelt, haben die gleichen Autoren^[153] sehr elegant dadurch zeigen können, daß sie die vollkommen stereospezifische Umwandlung von (340) in (341) und (342) bewiesen.



Zahlreiche aufeinanderfolgende stereospezifische [1,5]-Verschiebungen sind in Cyclopentadienen und Cycloheptatrienen beobachtet worden [154-156].

Nach *Roth* haben [1,5]-Verschiebungen in cyclischen Systemen absoluten Vorrang vor [1,3]-Verschiebungen. So wird das Deuterium in (343) bei erhöhten Temperaturen durch [1,5]-Verschiebungen gleichmäßig über alle nicht-aromatischen Positionen verteilt [155], obwohl dabei das instabile Isoinden (344) durchlaufen werden muß. In deutlichem Gegensatz dazu findet man bei der Basen-Katalyse eine stereospezifische [1,3]-Verschiebung [157].

[151] Literaturzitate findet man in *D. S. Glass, R. S. Boikess u. S. Winstein, Tetrahedron Letters 1966, 999*. Eine interessante [1,5]-Wanderung einer Methylgruppe beschreiben *R. Grigg, A. W. Johnson, K. Richardson u. K. W. Shelton, Chem. Commun. 1967, 1192*; vgl. auch *V. Boekelheide u. E. Sturm, J. Amer. chem. Soc. 91, 902 (1969)*.

[152] *W. R. Roth* u. *J. König*, Liebigs Ann. Chem. 699, 24 (1966); siehe auch *H. Kloosterziel* u. *A. P. ter Borg*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 84, 1305 (1965).

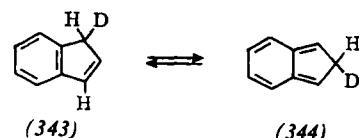
[153] *W. R. Roth u. J. König*, persönliche Mitteilung.

[154] *V. A. Mironov, E. V. Sobolev u. A. N. Elizarova, Tetrahedron 19, 1939 (1963); S. McLean u. R. Haynes, Tetrahedron Letters 1964, 2385.*

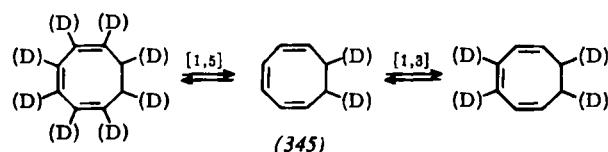
[155] W. R. Roth, Tetrahedron Letters 1964, 1009.

[156] A. P. ter Borg, H. Kloosterziel u. N. van Meurs, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82, 717, 741, 1189 (1963); E. Weth u. A. S. Dreiding, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 59; K. W. Egger, J. Amer. chem. Soc. 89, 3688 (1967).

[157] G. Bergsson u. A. Weidler, *Acta chem. scand.* 17, 1798 (1963); A. Weidler, *ibid.* 17, 2724 (1963); A. Weidler u. G. Bergsson, *ibid.* 18, 1484, 1487 (1964); J. Almy, R. T. Uyeda u. D. J. Cram, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 6768 (1967), und dort zitierte Arbeiten.



Auch ein weiterer Versuch, eine thermische [1,3]-Wanderung nachzuweisen, verlief negativ [158]: Im 7,8-Dideuteriocycloocta-1,3,5-trien (345) sollte sich das Deuterium durch eine Reihe reversibler sigmatroper [1,3]-Verschiebungen unter Einbeziehung des isomeren Cycloocta-1,3,6-triens statistisch über alle Positionen verteilen. Andererseits würden [1,5]-Verschiebungen das Isotop nur in die Positionen 3, 4, 7 und 8 bringen können, und genau dieses Ergebnis findet man experimentell.



Photochemische [1,5]-Verschiebungen unbekannter Stereochemie sind in offenkettigen Verbindungen, nicht aber in cyclischen Kohlenwasserstoffen [159] und in Heterocyclen [160] beobachtet worden.

Eine bemerkenswerte Reihe von Isomerisierungen methyl-substituierter Cycloheptatriene haben *Berson* und *Willcott* [161] beschrieben (Abbildung 35). Ihre Beobachtungen lassen sich durch eine Aneinanderfolge sigma- π -Verschiebungen und elektrocyclischer

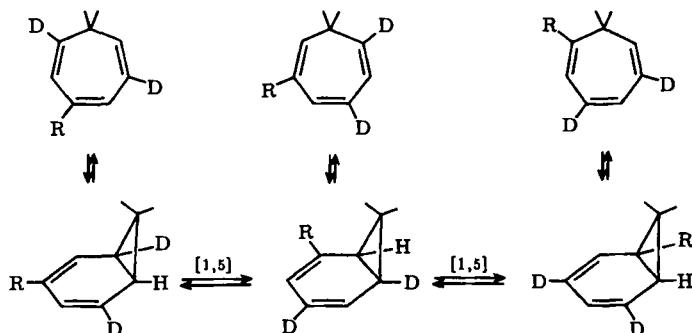


Abb. 35. Isomerisierungen methyl-substituierter Cycloheptatriene durch sigmatrope [1,5]-Umlagerungen und elektrocyclische Reaktionen.

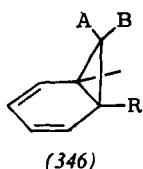
Reaktionen interpretieren. Wir behaupten, daß die suprafacinalen [1,5]-Verschiebungen unter Retention am wandernden Zentrum verlaufen. Das verlangt, daß die Substituenten am Cyclopropan-Ring ihre Stellung bei jeder Verschiebung um 180° ändern. *Berson* und *Willcott* [161] haben zur Prüfung dieser Voraussage die Pyrolyse der optisch aktiven Verbindung (346) vor-

[158] W. R. Roth, Liebigs Ann. Chem. 671, 25 (1964).

[159] Zum Beispiel R. Srinivasan, J. Amer. chem. Soc. 84, 3982 (1962); K. J. Crowley, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 17; H. Prinzbach u. E. Druckrey, Tetrahedron Letters 1964, 2959.

[160] *E. F. Zwicker, L. I. Grossweiner u. N. C. Yang*, J. Amer. chem. Soc. 85, 2671 (1963); *G. Wettermark*, Photochem. and Photobiol. 4, 621 (1965); *K. R. Huffman, M. Loy u. E. F. Ullman*, J. Amer. chem. Soc. 87, 5417 (1965); *G. Büchi u. N. C. Yang*, ibid. 79, 2318 (1957).

[161] *J. A. Berson u. M. R. Willcott, III, J. Amer. chem. Soc.* 87, 2751, 2752 (1965); 88, 2494 (1966).



(346)

geschlagen. Symmetrie-verbotene [1,5]-Verschiebungen mit Inversion, die eintreten müßten, falls das Prinzip der geringstmöglichen Bewegung bestimmend wäre, würden eine Racemisierung ergeben, während die optische Aktivität bei den von uns vermuteten Verschiebungen voll erhalten bliebe (Abbildung 36).

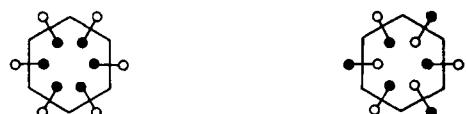
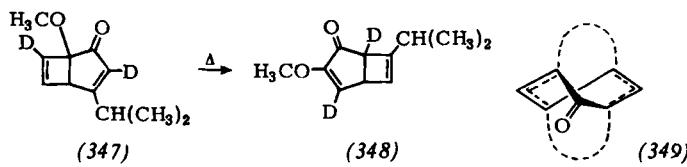


Abb. 36. Mögliche Stellungen der Substituenten an einem Cyclopropan-Ring, der durch eine Reihe sigmatroper [1,5]-Verschiebungen um einen Cyclohexadien-Ring wandert. Links: mit Retention, rechts: mit Inversion. Der Deutlichkeit halber stehen die Cyclopropan-Ringe senkrecht zur Papierebene und sind daher unsichtbar.

Die Cope- und Claisen-Umlagerungen, beide sigmatrope [3,3]-Verschiebungen, sind an so vielen Beispielen untersucht worden^[162], daß keine Möglichkeit besteht, sie alle hier zu nennen. Beide Umlagerungen sind als *supra, supra*- und als *antara, antara*-Reaktionen symmetrie-erlaubt. Auf den ersten Blick erscheint der Übergangszustand für den *antara, antara*-Prozeß sterisch unerreichbar, aber *Mukai*^[163] berichtete über die stereospezifische Umlagerung von (347) zu (348) und damit über eine *antara, antara*-Cope-Umlagerung. Das



ist ein hervorragendes Beispiel dafür, daß Gerüstspannungen symmetrie-erlaubte Reaktionen ermöglichen können, die in Abwesenheit dieser Spannungen nicht eintreten würden [vgl. den Übergangszustand (349)].

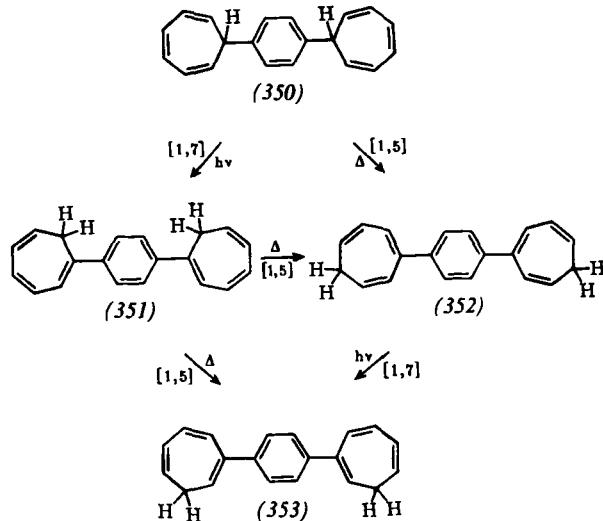
Eine seit einiger Zeit bekannte antarafaciale sigmatrope [1,7]-Verschiebung ist die Umwandlung von Praecalciferol in Calciferol^[164].

Im Cycloheptatrien ist eine antarafaciale [1,7]-Verschiebung unmöglich. Infolgedessen müssen solche Wanderungen in diesem System photochemisch induziert werden oder – wenn sie thermisch verlaufen – von einer Inversion am wandernden Zentrum begleitet

[162] Vgl. *W. von E. Doering u. W. R. Roth*, *Tetrahedron* 18, 67 (1962); *Angew. Chem.* 75, 27 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 115 (1963); *S. J. Rhoads* in *P. de Mayo: Molecular Rearrangements*, Interscience, New York 1963, Bd. 1, S. 655; *A. Jefferson u. F. Scheinmann*, *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* 22, 391 (1968).

[163] *T. Miyashi, M. Nitta u. T. Mukai*, *Tetrahedron Letters* 1967, 3433.

[164] *J. L. M. A. Schlatmann, J. Pot u. E. Havinga*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 83, 1173 (1964); *M. Akhtar u. C. J. Gibbons*, *Tetrahedron Letters* 1965, 509.



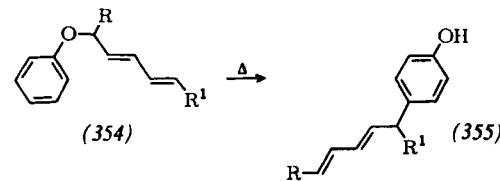
sein. Einige Sequenzen lichtinduzierter [1,7]-Umlagerungen sind bekannt^[165].

Murray und *Kaplan*^[166] haben bei den Isomeren (350) – (353) des 1,4-Dicycloheptatrienylbenzols die im Formelbild wiedergegebene Folge thermischer [1,5]- und photochemischer [1,7]-Wasserstoff-Wanderungen beobachtet.

Weitere faszinierende Beispiele für [1,7]-Umlagerungen hat *Schmid*^[166a] beschrieben.

Eine symmetrie-erlaubte sigmatrope [3,5]-Umlagerung, die an beiden Komponenten suprafacial verläuft, muß eine Reaktion im angeregten Zustand sein. Bisher scheint nur ein derartiger Fall bekannt geworden zu sein^[167].

Die erste sigmatrope [5,5]-Verschiebung fanden *Fräter* und *Schmid*^[168] in der leicht eintretenden stereospezifischen Umlagerung (354) → (355).



[1,2]-Verschiebungen in Carbonium-Ionen sind sehr häufig^[169]. Stereospezifische Wasserstoff- oder Methyl-Wanderungen in Benzolonium-Kationen^[170] dürften [1,2]- oder [1,6]-Verschiebungen sein.

[165] *A. P. ter Borg u. H. Kloosterziel*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 84, 241 (1965); *W. von E. Doering u. P. P. Gaspar*, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3043 (1963); *W. R. Roth*, *Angew. Chem.* 75, 921 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 688 (1963); *L. B. Jones u. V. K. Jones*, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 1540 (1968).

[166] *R. W. Murray u. M. L. Kaplan*, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 3527 (1966).

[166a] *R. Hug, H.-J. Hansen u. H. Schmid*, *Chimia* 23, 108 (1969).

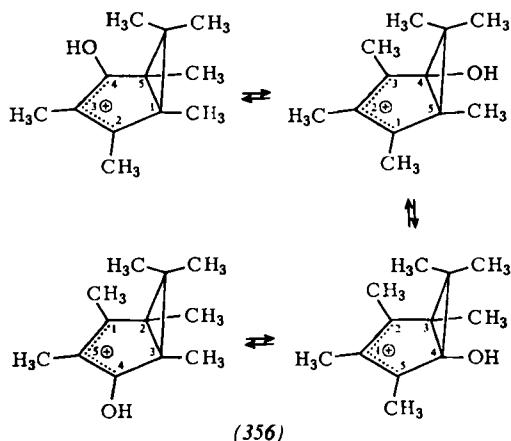
[167] *K. Schmid u. H. Schmid*, *Helv. chim. Acta* 36, 687 (1953).

[168] *Gy. Fräter u. H. Schmid*, *Helv. chim. Acta* 51, 190 (1968).

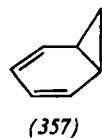
[169] Vgl. die Zusammenfassungen von *Y. Pocker* und von *J. A. Berson* in *P. de Mayo: Molecular Rearrangements*, Interscience, New York 1963, Bd. 1.

[170] *D. A. McCaulay u. A. P. Lien*, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 5953 (1957); *H. Steinberg u. F. L. J. Sixma*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 81, 185 (1962); *C. MacLean u. E. L. Mackor*, *J. chem. Physics* 34, 2208 (1961); *V. A. Koptyug, V. G. Shubin u. A. I. Rezvukhin*, *Izvest. Akad. Nauk SSSR* 1965, 201.

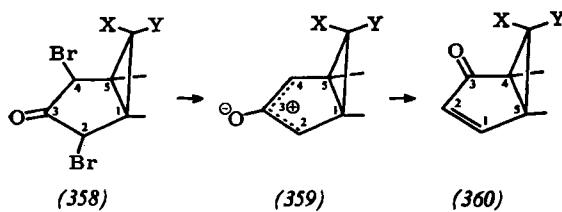
Sigmatrope Reaktionen der Ordnung [1,4], zum Beispiel Wanderungen im But-2-en-1-yl-Kation, sind erst kürzlich bekannt geworden, und zwar in der von Swanson und Hart^[171] beschriebenen, sehr rasch verlaufenden degenerierten Umlagerung, die das Formelbild (356) zeigt.



Wird eine sigmatrope [1,4]-Verschiebung gezwungen, suprafacial zu verlaufen, so muß sie mit einer Inversion am wandernden Zentrum verbunden sein. Anders ist die Situation dagegen bei einer [1,5]-Verschiebung in der sterisch sehr ähnlichen Verbindung (357).



Die erwartete Inversion bei der [1,4]-Wanderung ist kürzlich in mehreren Laboratorien nachgewiesen worden. *Hill*^[172] und *Zimmerman*^[173] zeigten, daß an der Faworski-Reaktion eines Bicyclo[3.1.0]hexanons [(358) \rightarrow (359) \rightarrow (360)] ein solcher Prozeß beteiligt ist.



Und nach *Hart* [174] verläuft die schon beschriebene Umlagerung (356) [171] tatsächlich unter Inversion. Am klarsten haben *Winstein* und *Childs* [175] die Natur dieser Umlagerung erkannt. Sie erzeugten in stark sauren Medien methylierte Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Kationen, z.B. (362), so daß sich deren NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen di-

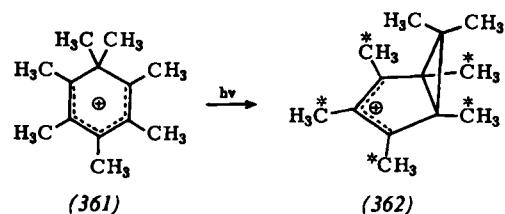
[171] D. W. Swatton u. H. Hart, J. Amer. chem. Soc. 89, 5075 (1967).

[172] *T. M. Brennan u. R. K. Hill, J. Amer. chem. Soc. 90, 5614 (1968).*

[173] *H. E. Zimmerman u. D. S. Crumrine, J. Amer. chem. Soc.* 90, 5612 (1968).

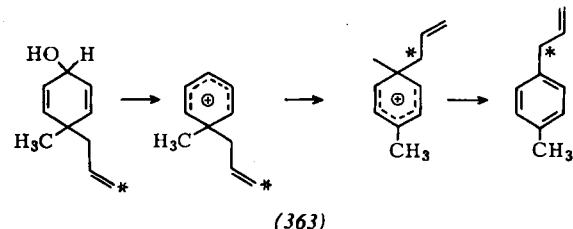
[174] *H. Hart, T. R. Rodgers u. J. Griffiths, J. Amer. chem. Soc. 91, 754 (1969).*

[175] *R. F. Childs u. S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 90, 7146 (1968).*



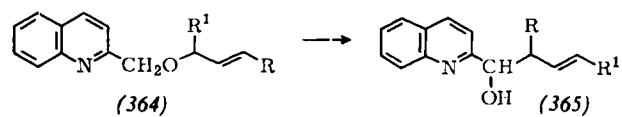
rekt beobachten ließen. Zur Produktion der Kationen (362) diente die symmetrie-erlaubte photochemische disrotatorische Cyclisierung der entsprechenden Cyclohexadienyl-Kationen, z.B. (361). Die Kationen (362) sind infolge einer symmetrie-erzwungenen Barriere gegen eine thermische Rückumwandlung in (361) verhältnismäßig beständig. Steigerte man die Temperatur bei der NMR-Messung, so wurden im Fall des Heptamethyl-Kations (362) die fünf mit einem Stern markierten Methylgruppen gleichwertig, während die beiden verbleibenden Methylgruppen weiterhin verschiedene NMR-Signale gaben.

Mehrere Beispiele kationischer sigmatroper [3,4]-Wanderungen sind in der letzten Zeit durch die eleganten Untersuchungen von Schmid^[176] bekannt geworden.



Bei diesen Dienol-Benzol-Umlagerungen (363) und ebenso bei den analogen Dienon-Phenol-Umlagerungen konkurrieren die [3,4]-Wanderungen mit gleichfalls erlaubten [1,2]- und [3,3]-Verschiebungen.

Möglicherweise bietet die Wittig-Umlagerung, d.h. die durch Basen katalysierte Umwandlung von Benzyl-äthern in Alkohole, Beispiele für anionische sigmatrope [2,3]-Reaktionen. So haben *Makisumi* und *Notzumoto*^[177] die durch Basen katalysierte Umlagerung (364)→(365) beobachtet. Und *Schöllkopf*^[178] erhielt



mit markierten 9-Fluorenyl-allylättern ähnliche Ergebnisse. Die isoelektronische Umwandlung (366) \rightarrow (367) formal neutraler Spezies tritt leicht ein und ist ein sehr verbreiteter Reaktionstyp^[179].

[176] H.-J. Hansen, B. Sutter u. H. Schmid, *Helv. chim. Acta* 51, 828 (1968).

[177] *Y. Makisumi u. S. Notzumoto, Tetrahedron Letters 1967, 6393.*

[178] U. Schöllkopf u. K. Fellenberger, Liebigs Ann. Chem. 698, 80 (1966); siehe auch H. E. Zimmerman in P. de Mayo: Molecular Rearrangements. Interscience, New York 1963, Bd. 1, S. 372.

[179] *J. E. Baldwin, R. E. Hackler u. D. P. Kelly, Chem. Commun. 1968, 537, 538; G. M. Blackburn, W. D. Ollis, J. D. Plackett,*

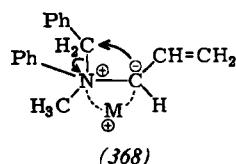
C. Smith u. *I. O. Sutherland*, *ibid.* 1968, 186; *R. B. Bates* u. *D. Feld*, *Tetrahedron Letters* 1968, 417; *B. M. Trout* u. *R. LaRochelle*, *ibid.* 1968, 3327; *J. E. Baldwin* u. *R. E. Peavy*, *ibid.* 1968, 5029; *W. Kirmse* u. *M. Kappas*, *Chem. Ber.* 101, 994, 1004 (1968).



(366) (367)

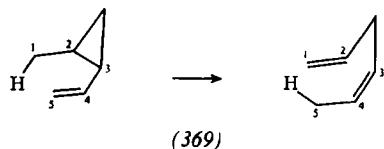
Wir würden erwarten, daß anionische [1,2]-Verschiebungen mit Inversion am wandernden Zentrum einhergehen. Solche Verschiebungen sind in nur aus Kohlenstoffatomen bestehenden Systemen beobachtet worden^[180], aber ihre Stereochemie ist nicht bekannt. Bei der Stevens-Umlagerung wandert eine Alkylgruppe von einem quartären Ammonium-Stickstoff zu einem benachbarten carbanionischen Zentrum. Die Reaktion ist also mit der [1,2]-Umlagerung eines Carbanions isoelektronisch, sie verläuft mit Sicherheit intramolekular^[181], und die Konfiguration am wandernden Kohlenstoffatom bleibt erhalten^[182]. Über den Mechanismus der Umlagerung besteht beträchtliche Uneinigkeit^[180, 182, 183]. Ionenpaar- und Diradikal-Mechanismen sind vorgeschlagen worden^[182, 183], durch die die Diskrepanz zu den Vorhersagen für eine Synchronreaktion gegenstandslos werden könnte.

Eine Alternative, die vielleicht etwas ungewöhnlich wirkt, könnte darin bestehen, daß die Metall-Ionen, die sich stets in solchen Systemen befinden, eine entscheidende Rolle spielen. Wenn ein Metall-Ion zu Beginn der Reaktion mit dem carbanionoiden Zentrum und nach dem Ende der Wanderung mit dem Stickstoffatom fest verbunden ist, wird der in (368) skizzierter, symmetrie-erlaubte Prozeß möglich. Dabei fände



(368)

sowohl am Stickstoffatom als auch am carbanionoiden Kohlenstoffatom Inversion statt, und ein p-Orbital des Metalls beteiligt sich an der Reaktion.



Wohlbekannt ist die im Formelbild (369) wiedergegebene sigmatrope homo-[1,5]-Verschiebung^[184].

[180] E. Grovenstein jr. u. G. Wentworth, J. Amer. chem. Soc. 89, 1852, 2348 (1967), und dort zitierte Arbeiten.

[181] T. S. Stevens, J. chem. Soc. (London) 1930, 2107; R. A. W. Johnstone u. T. S. Stevens, ibid. 1955, 4487; R. K. Hill u. T.-H. Chan, J. Amer. chem. Soc. 88, 866 (1966).

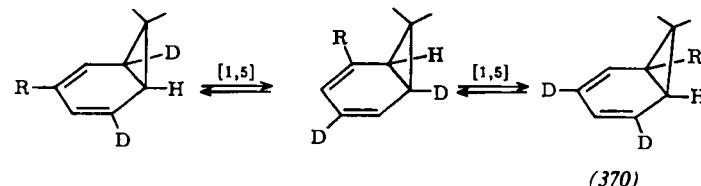
[182] J. H. Brewster u. M. W. Kline, J. Amer. chem. Soc. 74, 5179 (1952); B. J. Millard u. T. S. Stevens, J. chem. Soc. (London) 1963, 3397; E. F. Jenny u. J. Druey, Angew. Chem. 74, 152 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 155 (1962).

[183] D. J. Cram: Fundamentals of Carbanion Chemistry. Academic Press, New York 1965, S. 223; P. T. Lansbury, V. A. Patterson, J. D. Sidler u. J. B. Bieber, J. Amer. chem. Soc. 88, 78 (1966); A. R. Lepley, ibid. 91, 1237 (1969); J. E. Baldwin, persönliche Mitteilung.

[184] D. S. Glass, J. Zirner u. S. Winstein, Proc. chem. Soc. 1963, 276; R. J. Ellis u. H. M. Frey, ibid. 1964, 221; J. chem. Soc. 1964, Suppl. 1, 5578; W. R. Roth, Liebigs Ann. Chem. 671, 10 (1964);

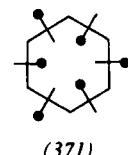
7.2. Sequenzen sigmatroper Verschiebungen

Den Anstoß für eine allgemeine Betrachtung aufeinanderfolgender sigmatroper Verschiebungen gab die von Berson und Willcott^[161] beobachtete Sequenz solcher Umwandlungen bei den Norcaradienen (370). Diese



(370)

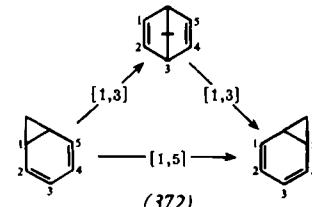
Prozesse müssen mit *Retention* am wandernden Kohlenstoffatom verlaufen. Das Ergebnis einer Aufeinanderfolge von Umlagerungen mit Retention zeigt (371). Dieses Bild ist praktisch eine Überlagerung von Momentaufnahmen, die die Stellungen des Substituenten



(371)

am Methylen-Kohlenstoffatom im Lauf der Wanderung um den sechsgliedrigen Ring zeigen (vgl. Abbildung 36).

Es wäre allerdings auch vorstellbar, wenngleich energetisch unwahrscheinlich, daß die Methylengruppe in einer Folge sigmatroper [1,3]-Verschiebungen über Norbornadien-Zwischenstufen (372) wandert.



(372)

In diesem Zusammenhang ergibt sich folgende Frage: Suprafaciale sigmatrope [1,5]-Verschiebungen verlaufen mit Retention, [1,3]-Verschiebungen, wenn sie erzwungenermaßen suprafacial sind, unter Inversion. Ist es richtig, daß eine statistische Aufeinanderfolge von [1,3]- und [1,5]-Wanderungen das gleiche Markierungsmuster ergibt wie die in (371) bereits analysierte

W. R. Roth u. J. König, ibid. 688, 28 (1965); W. Grimme, Chem. Ber. 98, 758 (1965); J. K. Crandall u. R. J. Watkins, Tetrahedron Letters 1967, 1717; R. M. Roberts, R. G. Landolt, R. N. Greene u. E. W. Heyer, J. Amer. chem. Soc. 89, 1404 (1967); G. Ohloff, Tetrahedron Letters 1965, 3795; W. R. Roth, Chimia 20, 229 (1966). – Die Reaktion ist auch bei Cyclopropylcarbonyl-Verbindungen bekannt: D. E. McGreer, N. W. K. Chiu u. R. S. McDaniel, Proc. chem. Soc. 1964, 415. Ein Sonderfall von einigem Interesse ist die „anomale Claisen-Umlagerung“. Sie wurde untersucht von E. N. Marvell, D. R. Anderson u. J. Ong, J. org. Chem. 27, 1109 (1962); W. M. Lauer u. T. A. Johnson, ibid. 28, 2913 (1963); A. Habich, R. Barner, W. von Philipsborn u. H. Schmid, Helv. chim. Acta 48, 1297 (1964); R. M. Roberts u. R. G. Landolt, J. Amer. chem. Soc. 87, 2281 (1965); R. M. Roberts, R. N. Greene, R. G. Landolt u. E. W. Heyer, ibid. 87, 2282 (1965); R. M. Roberts, R. G. Landolt, R. N. Greene u. E. W. Heyer, ibid. 89, 1404 (1967); siehe auch J. M. Conia, F. Leyendecker u. C. Dubois-Faget, Tetrahedron Letters 1966, 129; F. Rouessac u. J. M. Conia, ibid. 1965, 3313.

Sequenz, die nur aus [1,5]-Verschiebungen besteht? Die Antwort ist in diesem Falle bejahend, was aus Abbildung 37 zu erkennen ist, in der alle Norcaradien- und Norbornadien-Spezies durch alle denkbaren Pro-

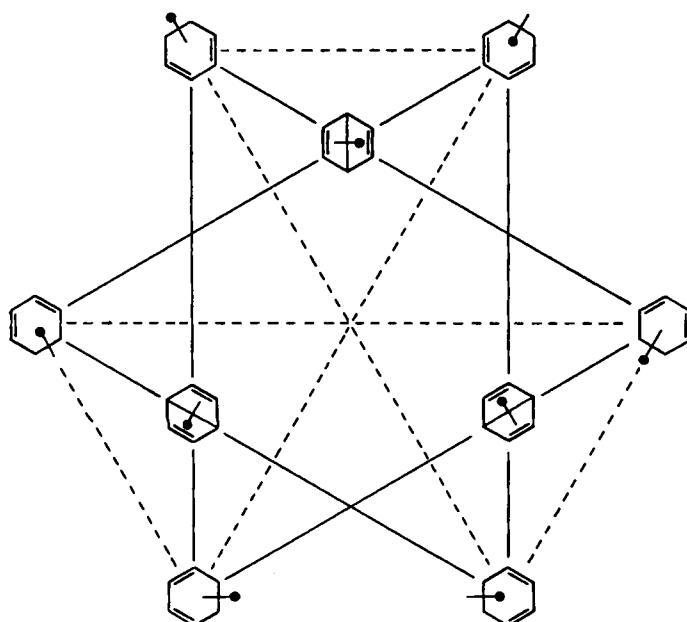
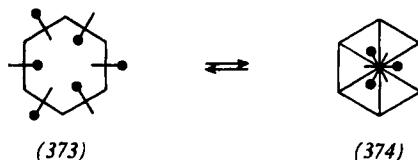
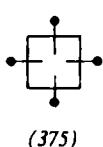


Abb. 37. Sigmatrope [1,3]- und [1,5]-Verschiebungen bei substituierten Norcaradien- und Norbornadien. — [1,3]-Verschiebungen; - - - [1,5]-Verschiebungen.

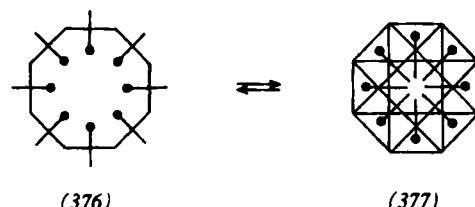
zesse verknüpft sind. Die Einzelheiten der Abbildung 37 sind zusammengefaßt noch einmal in den Formelbildern (373) und (374) wiedergegeben.



Ähnliche Fragen lassen sich für andere [2n.1.0]-Bicyclen stellen. Beim [2.1.0]-System sind nur [1,3]-Verschiebungen möglich. Sie ergeben das in (375) zusammengefaßte Markierungsmuster.



Im [6.1.0]-System können [1,3]-, [1,5]- und [1,7]-Verschiebungen auftreten. Ein Diagramm, das alle Isomeren miteinander in Beziehung setzt, ist sehr kompliziert, aber sein Inhalt läßt sich in den Schemata (376) und (377) summieren. Auch hier führt jede beliebige Se-



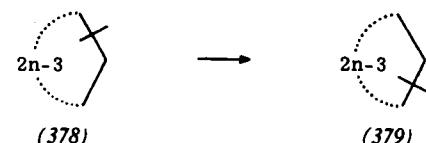
quenz von [1,3]-, [1,5]- und [1,7]-Verschiebungen zwischen zwei Isomeren zur gleichen Konfiguration, und es läßt sich zeigen, daß sich darin eine allgemeine topologische Eigenschaft bicyclischer [2n.1.0]-Systeme repräsentiert.

Der Beweis besteht aus zwei Teilen. Zunächst ist es klar, daß eine unter Retention am wandernden Zentrum verlaufende [1,5]-Verschiebung nicht zu unterscheiden ist von einer Sequenz zweier [1,3]-Verschiebungen, deren jede mit Inversion des wandernden Zentrums einhergeht. Ähnlich hat eine [1,7]-Verschiebung mit Inversion stereochemisch das gleiche Ergebnis wie eine Sequenz von drei [1,3]-Verschiebungen jeweils mit Inversion. Allgemein gilt:

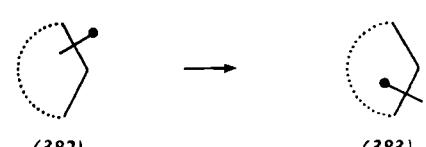
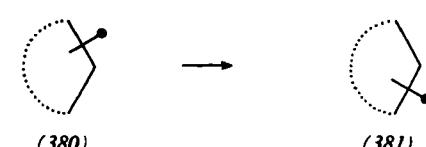
$$[1,(2q+1)] = [1,3]^q$$

Daher genügt es zum Beweis, eine statistische Folge von [1,3]-Verschiebungen zu betrachten.

Wir wollen zeigen, daß in einem Bicyclo[(2n-2).1.0]-System jede mögliche Folge von [1,3]-Verschiebungen,



die (378) in (379) überführt, bei geradzahligem n aus einer ungeraden Zahl von Verschiebungen, bei ungeradzahligem n dagegen aus einer geraden Zahl von Verschiebungen besteht. Das bedeutet, daß man bei geradzahligem n eine ungerade Zahl von Inversionen,

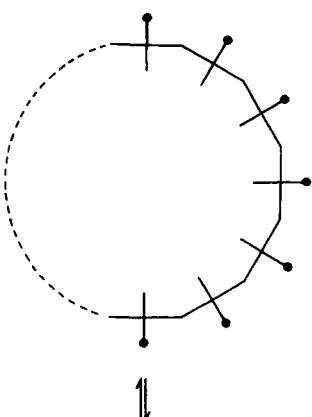


d.h. in summa eine Inversion hat $[(380) \rightarrow (381)]$, bei ungeradzahligem n hingegen Retention findet $[(382) \rightarrow (383)]$. Durch die cyclische Symmetrie der Umlagerung ergeben sich dann die im Formelbild (384) gezeigten Beziehungen zwischen den Isomeren.

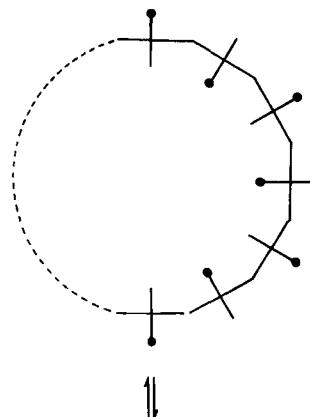
Um das der Umlagerungssequenz äquivalente mathematische Problem zu beschreiben, betrachten wir ein Polygon (385) mit $2n$ Ecken, die wir von irgendeinem Nullpunkt aus im Uhrzeigersinn numerieren. Sodann setzen wir auf die Ecken 1 und 2 die Markierungen A bzw. B und spielen ein Spiel mit folgenden Regeln:

- Durch eine beliebige Zahl aufeinanderfolgender Züge werden die Markierungen zu neuen Ecken geschoben.
- Bei jedem Zug bewegt sich entweder A oder B um zwei Ecken im oder gegen den Uhrzeigersinn. Befindet

n geradzahlig



n ungeradzahlig



Beweis: Wir messen den Abstand zwischen A und B bei B beginnend *im Uhrzeigersinn* anhand der Polygonseiten, die zwischen A und B liegen. Befindet sich B auf 2 und A auf 1, so ist der Abstand zwischen beiden maximal, nämlich $2n-1$. Sodann ermitteln wir die Zahl der Züge, die nötig sind, um diesen Abstand auf 1 zu reduzieren, d.h. um B auf 2 und A auf 3 zu bringen. Dazu stellen wir zunächst fest, wieviele Züge erforderlich sind, um den Abstand auf 1 zu reduzieren, wenn B auf einem beliebigen Eckpunkt steht. Der erste Zug vermindert den Abstand von $2n-1$ auf $2n-3$. Jeder folgende Zug kann dann als *wirksam* oder als *unwirksam* klassifiziert werden, je nachdem ob er den Abstand unter das bereits erreichte Minimum senkt oder nicht. Alle unwirksame Züge treten paarweise auf, denn ist der Abstand j und wird er durch den nächsten Zug auf $j+2$ erhöht, so ist ein weiterer Zug notwendig, um ihn wieder auf j zu bringen. Nur wirksame Züge verringern den Abstand zwischen A und B. Da jeder wirksame Zug den Abstand um 2 herabsetzt, ist die Gesamtzahl der Züge einer beliebigen Sequenz, die den Abstand von $2n-1$ auf 1 bringt:

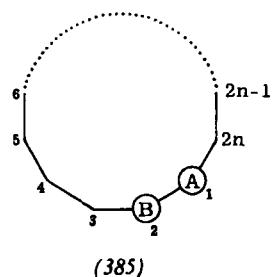
$$(2n-2)/2 = (n-1) \quad + \quad \begin{array}{l} \text{irgendeine gerade Zahl} \\ \text{wirksame Züge} \\ \text{unwirksame Züge} \end{array}$$

Damit kennen wir die Zahl der Züge, mit der wir den Abstand 1 erreichen. B befindet sich aber noch auf irgendeiner geradzahlig gekennzeichneten Ecke des Polygons. Da A und B jetzt aber auf jeden Fall auf *benachbarten* Ecken stehen, genügt eine gerade Zahl unwirksamer Züge, um sie auf die Ecken 3 bzw. 2 zu bringen. Die Gesamtzahl notwendiger Züge ist also

$$(n-1) + \text{irgendeine gerade Zahl.}$$

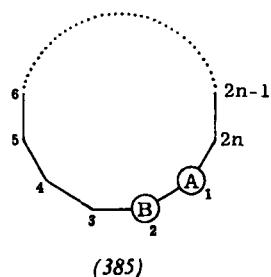
Daraus folgt, daß man es bei geradem n mit einer ungeraden Gesamtzahl, bei ungeradem n dagegen mit einer geraden Gesamtzahl zu tun hat, was zu beweisen war.

Bei kationischen sigmatropen Umlagerungen können sich die topologischen Beziehungen deutlich von denen unterscheiden, die wir soeben für neutrale Spezies abgeleitet haben. Wir betrachten zunächst die sigmatropen Umlagerungen eines Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Kations (386). In diesem System können [1,2]-, [1,4]- und



(384)

sich A also beispielsweise auf Position k , so gelangt es beim nächsten Zug auf die Position $k+2$ oder auf $k-2$.



(385)

c) Das Überspringen der anderen Markierung ist nicht erlaubt, d.h. befindet sich A bei k und B bei $k-1$, so darf A nicht nach $k-2$ gebracht werden, sondern kann nur nach $k+2$ gelangen.

Wir behaupten nun: Unter diesen Regeln muß jede beliebige Sequenz von Zügen, die mit A auf 1 und B auf 2 beginnt und mit A auf 3 und B auf 2 endet, aus einer geraden Zahl von Zügen bestehen, wenn n ungerade ist, und umgekehrt muß die Zahl der Züge bei geradem n ungerade sein.

Bevor wir diese Behauptung beweisen, versichere man sich, daß das Spiel und unsere Behauptung dem Problem der aufeinanderfolgenden Umlagerungen äquivalent sind. Dazu muß der Ring aus $2n$ Atomen, um den herum das Kohlenstoffatom wandert, dem Polygon entsprechen, und die Markierungen A und B müssen die Bindungen von den Ecken des Polygons zum wandernden Atom repräsentieren.



(386)

[1,3]-Verschiebungen auftreten. Die Erfahrung lehrt, daß ionische [1,2q]-Verschiebungen sehr viel schneller ablaufen als die neutralen [1,(2q+1)]-Umlagerungen. Mit den bereits eingeführten Konventionen und unter Beachtung der symmetrie-erzwungenen Tatsache, daß [1,2]-Verschiebungen mit Retention, [1,3]- und [1,4]-Verschiebungen dagegen unter Inversion verlaufen müssen, ergeben sich für die Umlagerungen von (386) die in Abbildung 38 dargestellten Beziehungen.

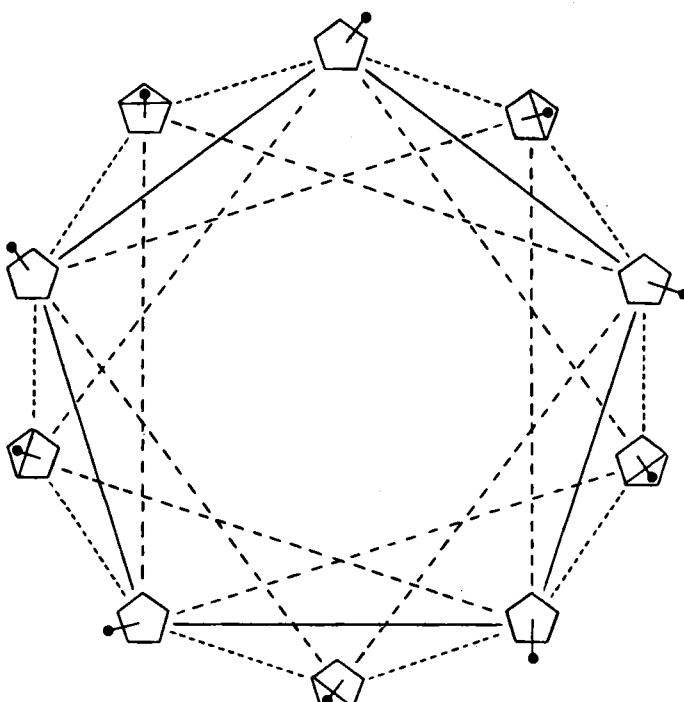
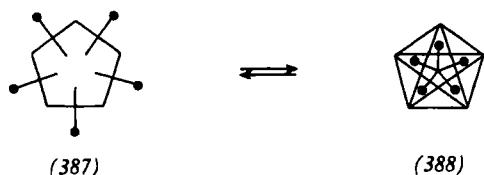
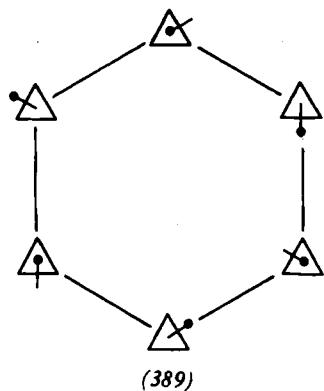


Abb. 38. Sigmatrope [1,4]-Verschiebungen (—), [1,2]-Verschiebungen (···) und [1,3]-Verschiebungen (- - -) im Kation (386).

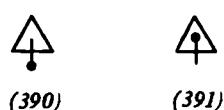
Sie sind in den Formeln (387) und (388) summarisch zusammengefaßt.



Man könnte jetzt den Eindruck gewinnen, daß eine Sequenz sigmatroper Reaktionen in cyclischen Polyenyl-Ionen stets die gleichen Folgen hat wie in cyclischen Polyenen. *Das ist nicht der Fall.* Als Beispiel betrachten wir das einfachste System, in dem [1,2]-Verschiebun-



gen möglich sind: das Bicyclo[1.1.0]butyl-Kation (389). In klarem Gegensatz zu allen bisher behandelten Fällen gleicht das Ergebnis dieser Sequenz einer Epimerisierung, d.h. durch eine Folge von Umlagerungen kann (391) aus (390) entstehen. Es ist leicht ein-



zusehen, daß ähnliche Verhältnisse sowohl bei 7-, 11- usw. -gliedrigen Ringen als auch bei 3-gliedrigen Ringen gelten (s. Abbildung 39).

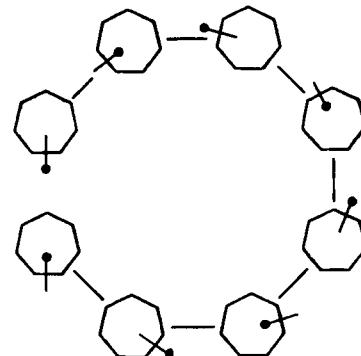
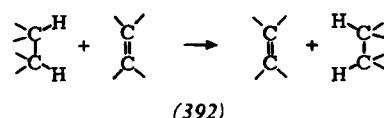


Abb. 39. Sigmatrope [1,6]-Verschiebungen bei Bicyclo[5.1.0]octadienyl-Kationen.

Die Bicyclo[(2n+1).1.0]-Kationen lassen sich in zwei Gruppen teilen. In der ersten Gruppe verlaufen sigma-trope [1,(2n+2)]-Verschiebungen *mit Retention*, und Epimerisierung ist die Folge einer Sequenz von (2n+3) solcher Verschiebungen. Diese Verhältnisse findet man bei [1,2]-, [1,6]-, [1,10]- usw. -Wanderungen, d.h. allgemein bei geradzahligem n. In die zweite Gruppe gehören alle Fälle mit ungeradzahligem n. Hier verlaufen sigmatrope [1,(2n+2)]-Verschiebungen *unter Inversion*, und es besteht – wie bei den Polyenen – keine Möglichkeit, durch irgendeine Sequenz symmetrie-erlaubter Wanderungen Epimerisierung zu erreichen.

8. Gruppenübertragungen und Eliminierungen

Wir betrachten die Synchronreaktion (392), in der in einem bezüglich beider Reaktanden suprafacialen Prozeß zwei Wasserstoffatome vom Äthan auf Äthylen



übertragen werden. Ein Korrelationsdiagramm (Abbildung 40) läßt sich für diese Reaktion unter Verwendung der die beiden Moleküle halbierenden Symmetrieebene leicht konstruieren. Der Prozeß ist symmetrie-erlaubt. Einen Gegensatz dazu bildet das Korrelationsdiagramm (Abbildung 41) für die synchrone

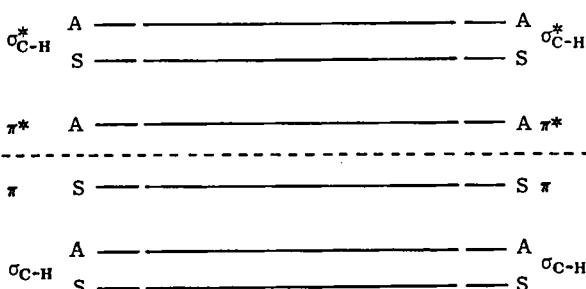
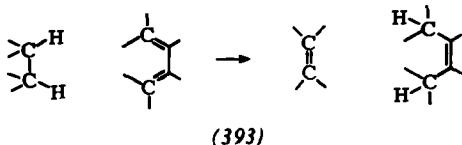


Abb. 40. Korrelationsdiagramm für die synchrone Übertragung zweier Wasserstoffatome vom Äthan auf Äthylen.



Übertragung von zwei Wasserstoffatomen vom Äthan auf die Endpunkte einer Butadien-Kette (393). Diese Reaktion ist symmetrie-verboten.

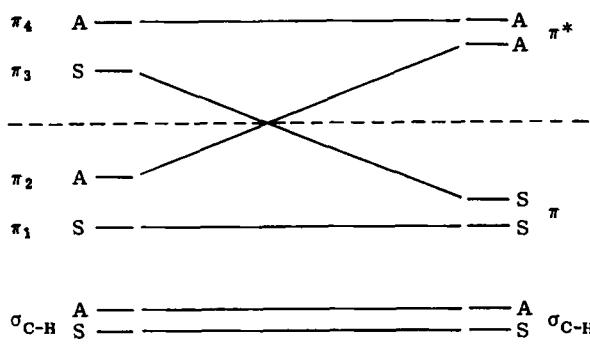
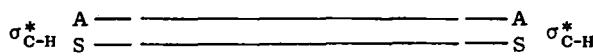
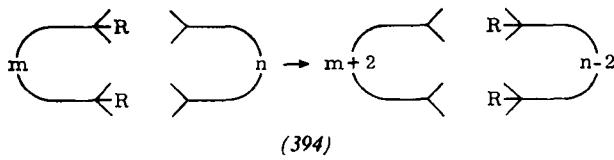


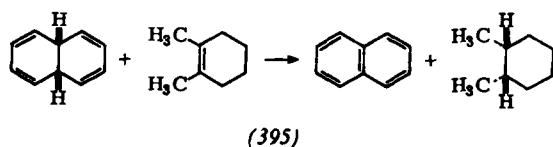
Abb. 41. Korrelationsdiagramm für die synchrone Übertragung zweier Wasserstoffatome vom Äthan auf die Endpunkte einer Butadien-Kette.

Für den allgemeinen Fall (394) läßt sich leicht die folgende Auswahlregel ableiten: Eine zweifache Gruppenübertragung ist im Grundzustand bei $m+n = 4q+2$,



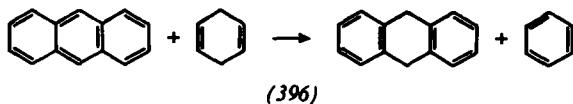
im angeregten Zustand bei $m+n = 4q$ symmetrie-erlaubt. Dabei geben m und n die Anzahlen der π -Elektronen wieder, und q ist eine ganze Zahl ($0, 1, 2 \dots$). Die gleiche Regel gilt für Prozesse, die bezüglich beider Komponenten antarafacial sind, und sie ist umzukehren, wenn die Reaktion nur an einer Komponente antarafacial verläuft. Besteht die Möglichkeit einer Inversion an R , so ist die Regel zu modifizieren (vgl. Abschnitt 11).

Das am besten bekannte Beispiel für diesen Reaktionstyp (mit $m = 0$ und $n = 2$) ist die Wasserstoffübertragung vom Diimid auf Olefine^[185]. Bei den Kohlenwasserstoffen gibt es analoge Fälle, so etwa die Reaktion (395), die Doering und Rosenthal^[186] beobachtet haben. Auch eine Umsetzung mit $m = 2$ und $n = 4$ ist bekannt geworden (396)^[187].

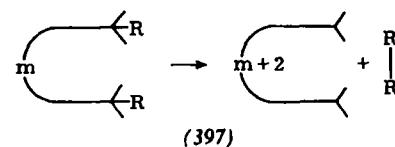


[185] Zusammenfassung: S. Hünig, H. R. Müller u. W. Thier, Angew. Chem. 77, 368 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 271 (1965); E. J. Corey, D. J. Pasto u. W. L. Mock, J. Amer. chem. Soc. 83, 2957 (1961).

[186] W. von E. Doering u. J. W. Rosenthal, J. Amer. chem. Soc. 89, 4535 (1967).



Die oben genannte Auswahlregel gilt auch für den Grenzfall mit $n = 0$, d.h. für die synchrone Eliminierung (397). Wir sagten daher vor einiger Zeit voraus,



daß die synchrone unkatalysierte Hydrierung eines Diens (ebenso wie umgekehrt die Eliminierung) in 1,4- und nicht in 1,2-Stellung stattfinden sollte. Als wir diese Behauptung aufstellten, gab es in der Literatur offenbar nur zwei relevante Befunde:

a) 2,5-Dihydrofuran verliert in einem unimolekularen Prozeß mit einer Aktivierungsenergie von 48.5 kcal/mol und negativer Aktivierungsentropie Wasserstoff, während 2,3-Dihydrofuran nicht in dieser Weise reagiert^[188].

b) Bei der Pyrolyse von 3,3,6,6-Tetramethyl-1,4-cyclohexadien in Pentan entstand wesentlich mehr Äthan (und *p*-Xylool) als sich in einer Radikalkettenreaktion hätte bilden dürfen^[189].

Später sind unsere Voraussagen dann durch mehrere Untersuchungen bestätigt worden. So fand Baldwin^[190] beim Studium der Wasserstoff-Eliminierung aus einem mit Isotopen markierten Cyclopenten eine Bevorzugung der 1,4- gegenüber der 1,2-Eliminierung im Verhältnis 10:1. Ellis und Frey^[191], Benson und Shaw^[192] sowie Kellner und Mitarbeiter^[193] haben in unabhängigen Arbeiten die Pyrolyse des 1,3- und des 1,4-Cyclohexadiens untersucht. Das 1,4-Dien zerfällt in unimolekularer Reaktion mit einer Aktivierungsenergie von 42.7 kcal/mol in Benzol und Wasserstoff. Bei der gleichen Temperatur bleibt das 1,3-Dien unverändert, und bei höheren Temperaturen zersetzt es sich hauptsächlich in einer Radikalkettenreaktion. Weitere interessante Beispiele für die synchrone Eliminierung von Wasserstoff stammen von Frey. Andererseits zeigen seine Arbeiten, daß Reaktionen, die zur Bildung von Methan oder Äthan führen, nach einem Radikalketten-Mechanismus verlaufen^[194].

Der synchrone Verlust zweier geminaler Gruppen (398) sollte eine Reaktion im angeregten Zustand sein, sofern sie einen Übergangszustand mit C_{2v} -Symmetrie hat (vgl. Abschnitt 10.1), und dann mit der vicinalen

[187] P. Dowd, persönliche Mitteilung; I. Fleming, persönliche Mitteilung.

[188] C. A. Wellington u. W. D. Walters, J. Amer. chem. Soc. 83, 4888 (1961).

[189] W. Reusch, M. Russell u. C. Dzurella, J. org. Chemistry 29, 2446 (1964).

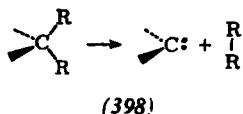
[190] J. E. Baldwin, Tetrahedron Letters 1966, 2953.

[191] R. J. Ellis u. H. M. Frey, J. chem. Soc. (London) A 1966, 553.

[192] S. W. Benson u. R. Shaw, Trans. Faraday Soc. 63, 985 (1967); J. Amer. chem. Soc. 89, 5351 (1967).

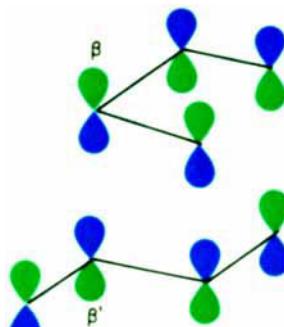
[193] W. D. Walters, persönliche Mitteilung.

[194] H. M. Frey u. D. H. Lister, J. chem. Soc. (London) A 1967, 509, 1800; H. M. Frey u. R. Walsh, Chem. Reviews 69, 103 (1969).



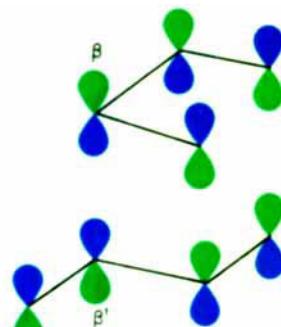
Eliminierung (397), $m = 0$, konkurrieren, die im angelegten Zustand ebenfalls symmetrie-erlaubt ist. Beide Fälle sind bekannt [195].

Energie einiger Niveaus erhöhen, die Energie anderer Niveaus aber herabsetzen. Die ins Gewicht fallenden Wechselwirkungen entstehen durch die symmetrie-erlaubte Mischung unbesetzter und besetzter Niveaus [196]. Im vorliegenden Fall zeigen die Diagramme (401) und (402), daß beide Möglichkeiten dieser Mischung zu einer bindenden, d. h. energie-senkenden



(401)

Mischung des höchsten besetzten „Dien“-Orbitals (oben) mit dem niedrigsten unbesetzten „Olefin“-Orbital (unten)



(402)

Mischung des niedrigsten unbesetzten „Dien“-Orbitals (oben) mit dem höchsten besetzten „Olefin“-Orbital (unten)

9. Sekundäre Effekte

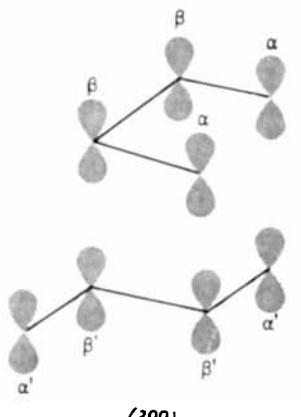
Betrachtungen der Orbitalssymmetrie lassen auch den Ursprung sekundärer konformativer Effekte erkennen, die bei synchronen Cycloadditionen auftreten.

Ein Beispiel ist die Diels-Alder-Reaktion zwischen zwei Molekülen Butadien, eine synchrone $[\pi 4s + \pi 2s]$ -Cycloaddition. A priori kommen für diese Reaktion zwei Übergangszustände, (399) und (400), in Frage. Die *endo*-Konfiguration (399) unterscheidet sich von

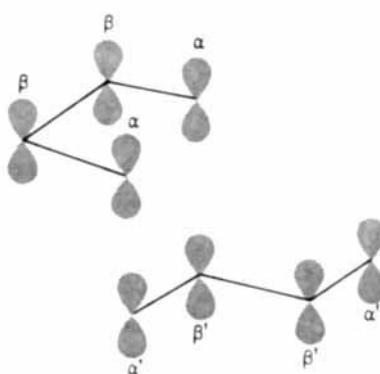
Wechselwirkung zwischen den benachbarten Orbitalen β und β' führen [197].

So wird also für die synchrone $[\pi 4s + \pi 2s]$ -Cycloaddition der *endo*-Übergangszustand (399) gegenüber der *exo*-Form (400) durch symmetrie-kontrollierte, sekundäre Orbital-Wechselwirkungen stabilisiert.

Die hier angedeuteten Orbitalssymmetrie-Beziehungen bilden eine einfache quantenchemische Basis für die Fülle experimenteller Beobachtungen, die in der von Alder formulierten Regel der *endo*-Addition zusam-



(399)



(400)

der *exo*-Konfiguration (400) hauptsächlich durch die Nähe der Orbitale β und β' . Alle sekundären Wechselwirkungen zwischen besetzten Molekülorbitalen des Dien und des Dienophils tragen nur sehr wenig zur Gesamtenergie des Übergangszustandes bei, da sie die

mengefaßt sind [198]. Unser Gesichtspunkt unterscheidet sich von früheren, bei denen die Rolle induktiver Kräfte [199], elektrostatischer Kräfte infolge eines La-

[195] Photolyse von Cyclohexadien: R. Srinivasan, J. Amer. chem. Soc. 83, 2806 (1961). Photolyse von Äthan und Äthylen: M. Okabe u. J. R. McNesby, J. chem. Physics 34, 668 (1962); Cyclohexan: R. P. Doepker u. P. Ausloos, ibid. 42, 3746 (1965). Es ist sicher, daß bei der Gasphasen-Photolyse von Azomethan der Primärprozeß überwiegend in der Bildung von Stickstoff und zwei Methyl-Radikalen besteht; es gibt jedoch Anzeichen dafür, daß daneben in kleinerem Ausmaß eine molekulare Eliminierung von Äthan stattfindet: R. E. Rebbert u. P. Ausloos, J. physic. Chem. 66, 2253 (1962).

[196] Das betont auch K. Fukui in P.-O. Löwdin u. B. Pullman: Molecular Orbitals in Chemistry, Physics, and Biology. Academic Press, New York 1964, S. 525.

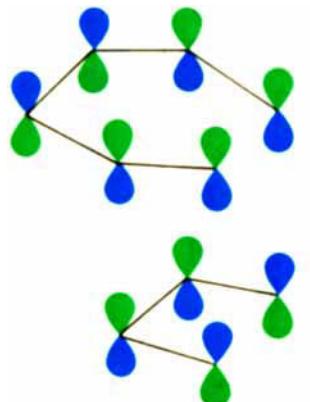
[197] Die Rolle anderer sekundärer Wechselwirkungen betont L. Salem, J. Amer. chem. Soc. 90, 543, 553 (1968).

[198] K. Alder u. G. Stein, Angew. Chem. 50, 514 (1937); K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 571, 157 (1951); K. Alder u. M. Schumacher, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe 10, 1 (1953). Ausnahmen von der Regel: J. A. Berson, Z. Hamlet u. W. A. Mueller, J. Amer. chem. Soc. 84, 297 (1962).

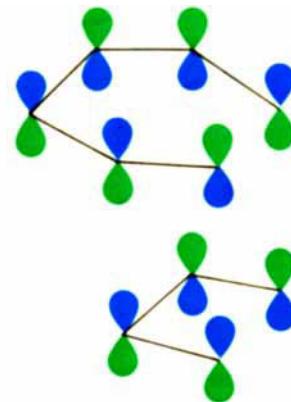
[199] A. Wassermann, J. chem. Soc. (London) 1935, 825, 1511; 1936, 432; Trans. Faraday Soc. 35, 841 (1939).

dungsübergangs zwischen Dien und Dienophil [200] oder der maximalen Häufung von Doppelbindungen [198] im Vordergrund stand. Insbesondere ist jetzt klar, daß die Orbital-Wechselwirkungen zwischen den an einer synchronen Cycloaddition beteiligten ungesättigten Zentren die Energie des *endo*-Übergangszustandes auch steigern statt erniedrigen können, so daß die *exo*-Addition bevorzugt ist, wenn Symmetrie-Faktoren dies ver-

endo-Addition gegenüber der *exo*-Addition bevorzugt sein sollte, bei der das *anti*-Dimer (406) entstünde. Bei Reaktionen mit verschiedenen Cyclobutadien-Vorstufen ist zwar die Bildung sowohl des *syn*- als auch des *anti*-Dimers beobachtet worden, aber dort, wo das intermediäre Auftreten eines freien Cyclobutadiens am wahrscheinlichsten war, bildete sich wie erwartet das Produkt der *endo*-Addition [204].



(403)



(404)

langen. Die Orbital-Diagramme (403) und (404) für die symmetrie-erlaubte $[\pi 6s + \pi 4s]$ -Reaktion zeigen, daß hier ein solcher Fall vorliegt.

Diese Tatsache war vor der Entdeckung der [6+4]-Cycloadditionen postuliert worden und wurde in der Zwischenzeit bestätigt [201]. Im Gegensatz dazu sollten die symmetrie-erlaubten $[\pi 8s + \pi 2s]$ - und $[\pi 2s + \pi 2s + \pi 2s]$ -Cycloadditionen den [4+2]-Reaktionen gleichen und bevorzugt *endo*-Übergangszustände haben. Ein Beispiel [202] einer $[\pi 2s + \pi 2s + \pi 2s]$ -Cycloaddition zeigt bereits, daß diese Voraussage zutrifft.

Ein Sonderfall, der im Licht der Orbitalsymmetrie-Beziehungen besonderes Interesse beansprucht, ist die Dimerisierung des Cyclobutadiens. Wenn die Doppelbindungen in diesem außerordentlich reaktionsfähigen Molekül tatsächlich weitgehend lokalisiert sind (und es scheint, daß dem so ist), dann kommen a priori $[\pi 2s + \pi 2s]$ -, $[\pi 2s + \pi 4s]$ - und $[\pi 4s + \pi 4s]$ -Cycloadditionen in Betracht. Unsere Auswahlregeln fordern eine Bevorzugung der synchronen $[\pi 2s + \pi 4s]$ -Reaktion, und es gibt inzwischen auch Anzeichen für die Richtigkeit dieser Behauptung [203]. Eine Untersuchung der sekundären Orbital-Wechselwirkungen im hier beschriebenen Sinne zeigt zudem, daß die zum *syn*-Dimer (405) führende

Bei 1,5-Hexadienen verläuft die sigmatrope [3,3]-Verschiebung leichter über den sesselförmigen Vierzentren-Übergangszustand (407) als über die wannenförmige Anordnung (408) [205]. Wir vermuten, daß diese



(407)

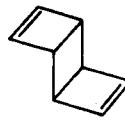


(408)

Bevorzugung ihre Ursache vor allem in Orbitalsymmetrie-Beziehungen hat. Abbildung 42 zeigt das Korrelationsdiagramm für die an der Umlagerung beteiligten Orbitale. Die Niveaus sind symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich der Spiegelebene m im wannenförmigen Übergangszustand oder bezüglich der zweizähligen Drehachse in der sesselähnlichen Form. Abbildung 42 gilt für die Wannenform. Das Diagramm für die Sesselform ist qualitativ ähnlich. Man erkennt, daß die Korrelation zwischen den bindenden Niveaus im Ausgangsmaterial und im Produkt alle Kennzeichen einer thermischen symmetrie-erlaubten Reaktion hat. In der Mitte zwischen Ausgangsmaterial und Produkt entspricht die Reihenfolge der Niveaus zwei in starker Wechselwirkung befindlichen Allylradikalen. Das Verhalten der Niveaus längs der Reaktionskoordinate ergibt sich aus erweiterten Hückel-Rechnungen.



(405)



(406)

[200] R. B. Woodward u. H. Baer, J. Amer. chem. Soc. 66, 645 (1944).

[201] R. C. Cookson, B. V. Drake, J. Hudec u. A. Morrison, Chem. Commun. 1966, 15; K. Houk, Dissertation, Harvard University 1968.

[202] R. C. Cookson, J. Dance u. J. Hudec, J. chem. Soc. 1964, 5416.

[203] G. Wittig u. J. Weinlich, Chem. Ber. 98, 471 (1965).

[204] R. Criegee, Angew. Chem. 74, 703 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 519 (1962), und dort zitierte Arbeiten; P. S. Skell u. R. J. Peterson, J. Amer. chem. Soc. 86, 2530 (1964), und dort zitierte Arbeiten; L. Watts, J. D. Fitzpatrick u. R. Pettit, ibid. 88, 623 (1966); E. Hedaya, R. D. Miller, D. W. McNeil, P. F. D'Angelo u. P. Schissel, J. Amer. chem. Soc. 91, 1875 (1969).

[205] W. von E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 18, 67 (1962); Angew. Chem. 75, 27 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 (1963); R. K. Hill u. N. W. Gilman, Chem. Commun. 1967, 619; neue theoretische Arbeiten: M. Simonetta, G. Favini, C. Mariani u. P. Gramaccioni, J. Amer. chem. Soc. 90, 1280 (1968). Ähnliche Verhältnisse bei der aromatischen Claisen-Umlagerung: Gy. Fráter, A. Habich, H.-J. Hansen u. H. Schmid, Helv. chim. Acta 52, 335 (1969).

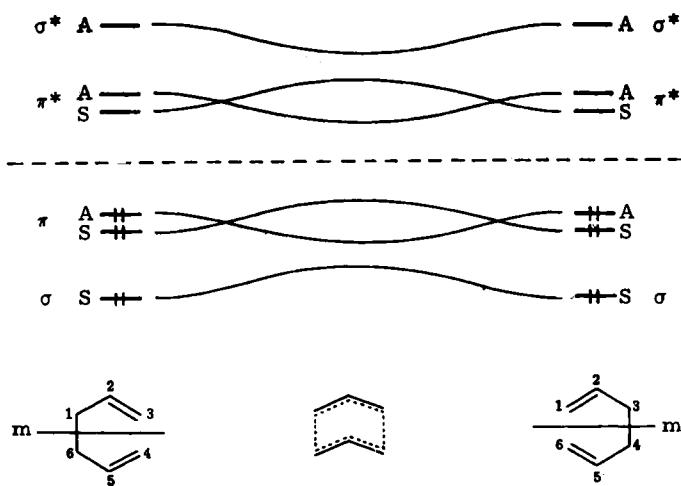


Abb. 42. Korrelationsdiagramm für die sigmatrope [3,3]-Umlagerung des 1,5-Hexadiens.

Wenn die Korrelationsdiagramme für sessel- und wannenförmigen Übergangszustand qualitativ ähnlich sind, worin liegt dann die Ursache für die beobachtete Bevorzugung der Sesselform? Die Beantwortung dieser Frage verlangt die Konstruktion zweier weiterer Korrelationsdiagramme (Abbildung 43) für die hypothetischen Fälle, daß sich zwei Allylradikale aus unendlicher Entfernung in parallelen Ebenen so nähern, daß zwischen beiden im einen Fall eine Quasi-Wannen-, im anderen eine Quasi-Sessel-Beziehung besteht.

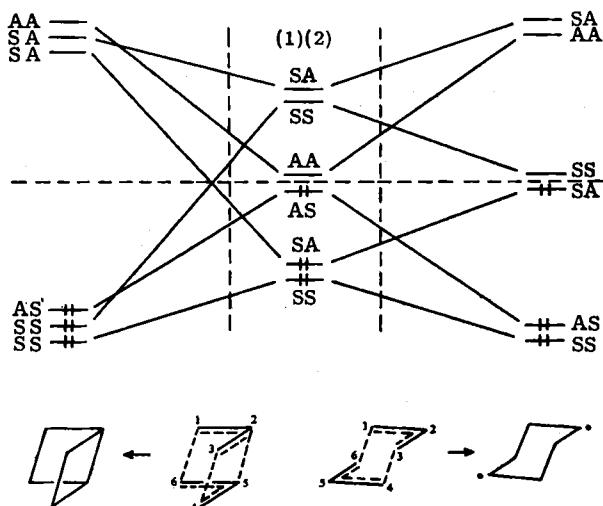


Abb. 43. Korrelationsdiagramm für die Näherung zweier Allylradikale aus unendlicher Entfernung zu einer Quasi-Wannen- und einer Quasi-Sessel-Anordnung. Die Zahlen (1) und (2) über der mittleren Spalte beziehen sich auf die Symmetrieelemente (siehe Text).

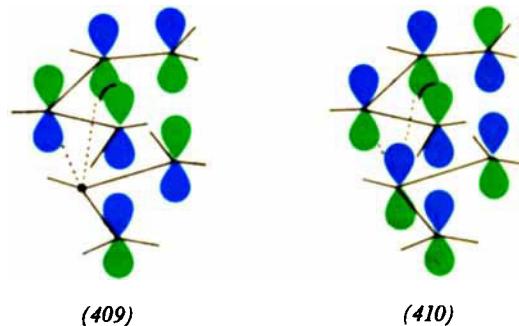
Für jeden dieser Fälle gibt es zwei Symmetrieelemente:

- In beiden eine Spiegelebene m_1 , die durch C-2 und C-5 geht und die Winkel C(1)-C(2)-C(3) sowie C(6)-C(5)-C(4) halbiert.
- In der Wannen-Anordnung eine zweite Spiegelebene m_2 , die parallel zu und in der Mitte zwischen den Ebenen liegt, in denen sich die Allylradikale einander nähern. In der Sessel-Anordnung eine zweizählige Symmetriechse, die mit der Schnittlinie von m_2 mit der Ebene C(1)-C(3)-C(4)-C(6) identisch ist.

Um die Korrelationen zu vervollständigen, muß man die Endprodukte dieser hypothetischen Bewegungen angeben. Bei der Annäherung in der Wannenform ist es das Bicyclohexan, bei der Sessel-Anordnung das 1,4-Cyclohexyliden-Diradikal. Der entscheidende Unterschied zwischen den beiden Wegen besteht im Verhalten des besetzten S_1A_2 -Niveaus, das bei der Wannen-Anordnung mit einem antibindenden σ -Orbital korreliert, bei der Sessel-Anordnung dagegen in ein nicht-bindendes Diradikal-Niveau übergeht. Kernpunkt des Arguments ist nun, daß eine gemäß Abbildung 42 verlaufende Reaktion auf halbem Weg eine Stelle in einem Korrelationsdiagramm durchschreiten muß, das einem der beiden in Abbildung 43 dargestellten Diagramme gleicht. Diese Stelle entspricht den Schnittpunkten der Korrelationseigenschaften des besetzten S_1A_2 -Orbitals die geringere Energie. Die entscheidende Konsequenz ist, daß Orbital-Wechselwirkungen zwischen C-2 und C-5 einen antibindenden, energie-erhöhenden Effekt haben. In diesem Sinne bedeutet unsere Überlegung eine Weiterentwicklung des einfachen von Doering und Berry^[205] vorgeschlagenen Orbital-Abstoßungseffektes.

Betont sei, daß die hier besprochenen Effekte wie zu erwarten klein sind, so daß sigmatrope [3,3]-Verschiebungen auch in Systemen, in denen die geometrischen Verhältnisse einen wannenförmigen Übergangszustand erzwingen, ohne besondere Schwierigkeiten vor sich gehen^[206].

Schließlich wollen wir das Verfahren an einer Reaktion – der [4+2]-Cycloaddition von Butadien an ein Allyl-Kation – illustrieren, deren experimentelles Ergebnis noch unbekannt ist. Die Diagramme (409) und (410) zeigen die beiden entscheidenden Wechselwirkungen.



Die in (409) dargestellten sekundären Wechselwirkungen sind zu vernachlässigen, während die in (410) antibindend wirken. Wir erwarten also eine Bevorzugung des *exo*-Übergangszustandes^[206a].

[206] J. M. Brown, Proc. chem. Soc. 1965, 226; W. von E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963); R. Merényi, J. F. M. Oth u. G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3150 (1964); H. A. Staab u. F. Vögtle, Tetrahedron Letters 1965, 54.

[206a] In der Zwischenzeit ist diese Voraussage bestätigt worden: H. M. R. Hoffmann u. D. R. Joy, J. chem. Soc. (London) B 1968, 1182.

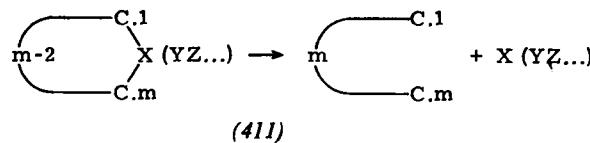
10. Divertimento

In den vorangehenden Abschnitten haben wir die Kontrolle der wichtigsten Arten organischer Synchronreaktionen durch den Zwang zur Erhaltung der Orbitalssymmetrie beschrieben und durch Beispiele belegt. Wir wenden uns nun zwei besonderen Fällen zu, die einzigartige Eigenschaften haben und abermals zeigen, wie nützlich dieses Prinzip für das Verständnis und die Voraussage des detaillierten Verlaufs chemischer Umwandlungen ist.

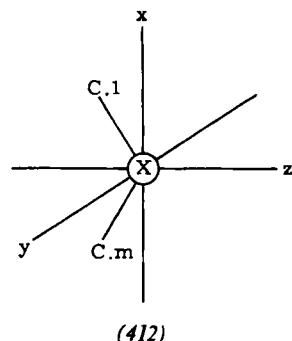
10.1. Cheletrope Reaktionen

Als *cheletrope Reaktionen* definieren wir Prozesse, bei denen zwei σ -Bindungen, die am gleichen Atom enden, synchron geöffnet oder gebildet werden.

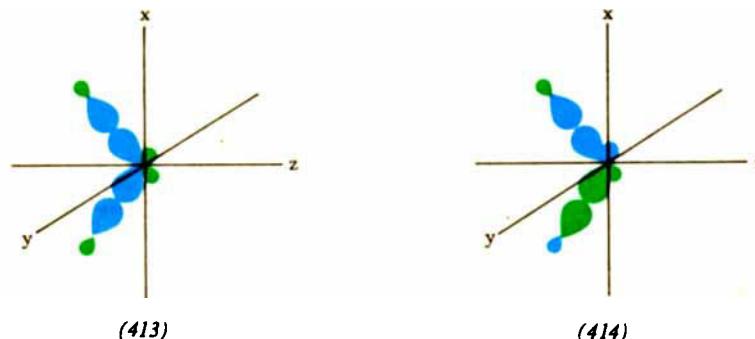
Ein Beispiel ist die cheletrope Reaktion (411), in deren Verlauf das kleine Molekül $X(YZ\dots)$ und ein Polyen mit einem System aus m π -Elektronen entstehen. Wir



wollen die geometrischen Aspekte dieser Reaktion bezüglich eines invarianten Koordinatensystems (412) untersuchen, dessen Ursprung sich stets bei X befinden soll und dessen z -Achse die Verbindungslinien zwischen $C.1$ und $C.m$ halbiert. Die zu öffnenden σ -Bin-

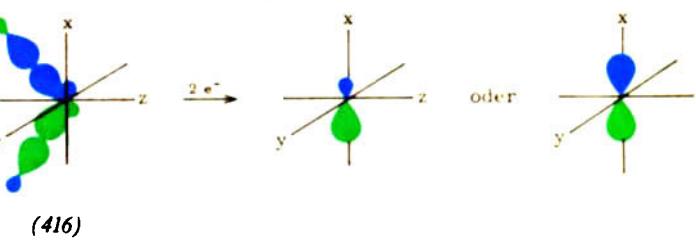
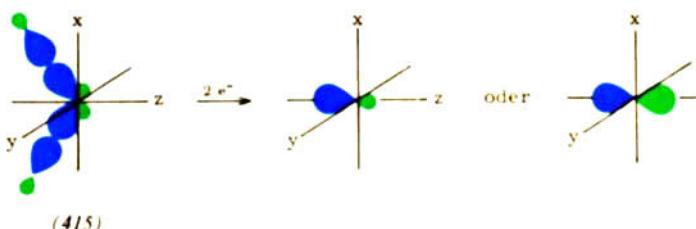


dungen liegen also in der xz -Ebene, und ihre vier Elektronen befinden sich wie üblich paarweise in den voll delokalisierten Orbitalen (413) und (414). Nun müssen, allgemein gesprochen, aus diesen Orbitalen je zwei



Elektronen an die Produkte abgegeben werden, und zwar unter Erhaltung der Orbitalsymmetrie. Das führt uns an einen entscheidenden Punkt: Für den Übergang zweier Elektronen aus den sich öffnenden σ -Bindungen in neue Orbitale des Produktmoleküls $X(YZ\dots)$ gibt es zwei Möglichkeiten:

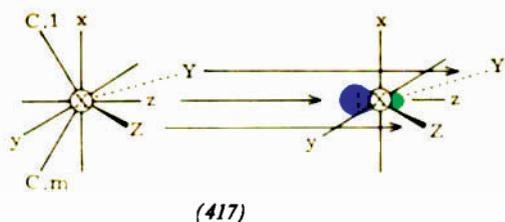
a) Zwei Elektronen aus dem symmetrischen Orbital (413) [$\equiv(415)$] erscheinen als einsames Paar in einem zur z -Achse symmetrischen Orbital in $X(YZ\dots)$, oder sie werden Bestandteil eines bezüglich der xy -Ebene antisymmetrischen π -Elektronensystems.



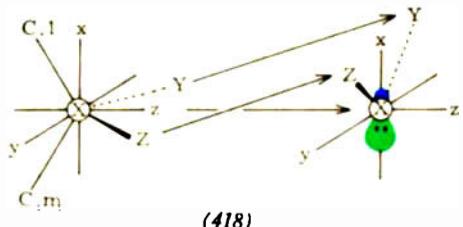
b) Zwei Elektronen aus dem antisymmetrischen Orbital (414) [$\equiv(416)$] erscheinen als einsames Paar in einem zur x -Achse symmetrischen Orbital in $X(YZ\dots)$, oder sie werden Bestandteil eines bezüglich der yz -Ebene antisymmetrischen π -Elektronensystems.

Im Licht dieser Analyse ist es klar, daß die geometrischen Veränderungen an $C.1$ und $C.m$ von der Geometrie des Austritts von $X(YZ\dots)$ abhängen und besonders von den Bewegungen der an X gebundenen Atome $YZ\dots$ Um diesen wichtigen Punkt zu verdeutlichen, wollen wir den Austritt eines gewinkelten Moleküls $Y-X-Z$ betrachten, das im Verlauf seiner Bildung am Zentralatom X ein symmetrisches, einsames Elektronenpaar erwerben muß. Die Reaktion kann in zweierlei Weise vor sich gehen, was in den Diagrammen (417) und (418) dargestellt ist.

a) Vgl. (417): X bekommt das benötigte einsame Elektronenpaar aus dem symmetrischen σ -Orbital (415),



während sich X, Y und Z colinear und in der yz-Ebene vom Rest des Ausgangsmoleküls trennen. Wir wollen



einen solchen Prozeß als *linear* cheletrope Reaktion bezeichnen. Bemerkt sei, daß sich das einsame Elektronenpaar des Produktes formal gesehen *suprafacial* verhält, da die beiden Bindungen, aus denen die zwei Elektronen stammen, auf der gleichen Seite der Knotenfläche (entsprechend etwa der Ebene xy) des Produktorbitals liegen, in das die Elektronen gelangen.

b) Vgl. (418): X bekommt das benötigte einsame Elektronenpaar aus dem antisymmetrischen σ -Orbital (416), während X sich colinear in der yz-Ebene vom Rest des Ausgangsmoleküls löst und Y und Z sich in Richtung der Achsen x und z verschieben, so daß das Produktmolekül schließlich in der xy-Ebene liegt. Wir wollen einen solchen Prozeß als *nicht-lineare* cheletrope Reaktion bezeichnen. In diesem Fall verhält sich das einsame Elektronenpaar an X *antarafacial*, da die beiden Bindungen, aus denen die zwei Elektronen stammen, auf verschiedenen Seiten der Knotenfläche (entsprechend etwa der Ebene yz) des Produktorbitals liegen, in das die Elektronen gelangen.

Es ist jetzt klar, daß bei linearen cheletropen Reaktionen vom Typ (411) zwei Elektronen aus dem antisymmetrischen σ -Orbital (416) [$\equiv(420)\equiv(423)$] in das

höchste besetzte π -Orbital des Polyens (419) übergehen müssen. Infolgedessen sind die Bewegungen an C.1 und C.m disrotatorisch, wenn $m = 4q$ [$(420)\rightarrow(421)$], und konrotatorisch, wenn $m = 4q+2$ [$(423)\rightarrow(424)$].

Verläuft die Fragmentierung (411) dagegen als nicht-lineare cheletrope Reaktion, so müssen die Elektronen aus dem symmetrischen σ -Orbital (415) [$\equiv(422)\equiv(425)$] in das höchste besetzte π -Orbital des Polyens (419) gelangen. In diesem Fall sind die Bewegungen an C.1 und C.m daher konrotatorisch, wenn $m = 4q$ [$(422)\rightarrow(421)$], und disrotatorisch, wenn $m = 4q+2$ [$(425)\rightarrow(424)$].

m	Erlaubte Reaktionen im Grundzustand	
	linear	nicht-linear
4q	disrotatorisch	konrotatorisch
4q+2	konrotatorisch	disrotatorisch

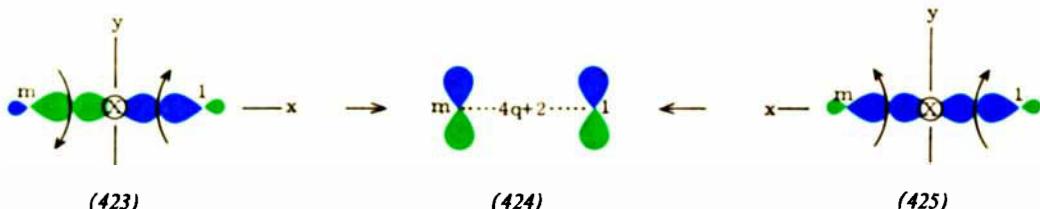
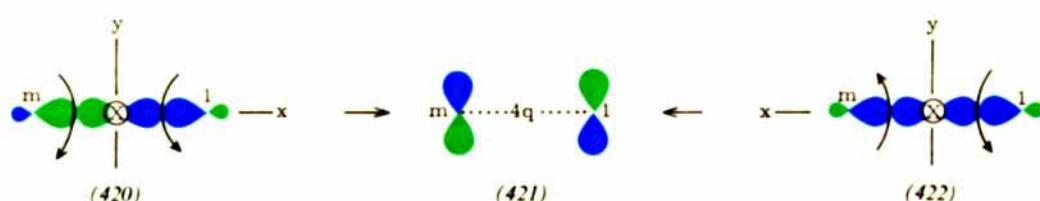
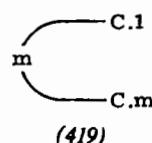
Abb. 44. Auswahlregeln für cheletrope Reaktionen.

Diese Auswahlregeln sind in Abbildung 44 noch einmal zusammengefaßt. Zweifellos gibt es bei diesen cheletropen Reaktionen zu jeder Umwandlung im Grundzustand einen Prozeß im angeregten Zustand, der durch das entgegengesetzte stereochemische Ergebnis gekennzeichnet ist. Das austretende kleine Molekül besitzt jedoch häufig zahlreiche besetzte Orbitale für einsame Elektronenpaare, und die damit zusammenhängende Möglichkeit zahlreicher $n\rightarrow\pi^*$ -Übergänge bewirkt, daß in jedem Fall auch Reaktionen im angeregten Zustand mit den gleichen stereochemischen Ergebnissen wie die entsprechende Umwandlung im Grundzustand auftreten können.

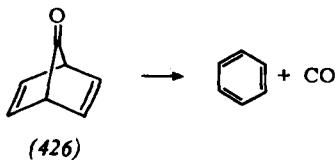
Lineare cheletrope Fragmentierungen, die unter Bildung von Stickstoff oder Kohlenmonoxid verlaufen, eignen sich besonders für die Konstruktion formaler Korrelationsdiagramme, wovon *Lemal*^[207], *Baldwin*^[208] und wir selbst Gebrauch gemacht haben. Die Stereochemie der Eliminierung von Kohlenmonoxid

[207] D. M. Lemal u. S. D. McGregor, J. Amer. chem. Soc. 88, 1335 (1966).

[208] J. E. Baldwin, Canad. J. Chem. 44, 2051 (1966).



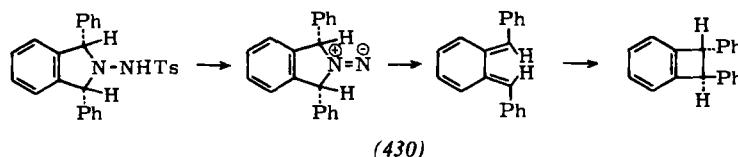
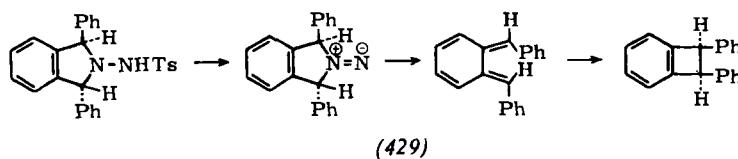
ist nicht bekannt. Man weiß jedoch, daß Cyclopent-3-en-1-one (m = 4) glatt decarbonylieren, offenbar in einer Synchronreaktion [208]. In diesem Zusammenhang ist der Gegensatz zwischen der Stabilität von Norbornanonen [209] und dem Mißlingen von Versuchen, Norbornadien-7-on (426) darzustellen, bemerkenswert.



Das 3,5-Cycloheptadienon (427) ist ein Fall mit m = 6. Bei der Photolyse zerfällt die Verbindung in Hexatrien und Kohlenmonoxid [210]. Die Reaktion ist eine der wenigen bekannten Decarbonylierungen in kondensierter Phase.



Lemal [207] hat die Eliminierung von Stickstoff aus Diazenen (428) sorgfältig untersucht. Die Reaktion verläuft wie vorausgesagt stereospezifisch und disrotatorisch. Der lineare disrotatorische Prozeß hat in diesem Fall eindeutig weniger Spannungen zu überwinden als die nicht-lineare konrotatorische Umwandlung.



Bemerkenswerte Reaktionsfolgen, in denen sich einer disrotatorischen Stickstoff-Eliminierung ein konrotatorischer elektrocyclischer Prozeß anschließt, hat Carpino [211] beschrieben [(429) und (430)].

Die reversible, glatt verlaufende Addition von Schwefeldioxid [212] an Diene ist wohlbekannt [213]. Der für

[209] Siehe zum Beispiel S. Yankelevich u. B. Fuchs, Tetrahedron Letters 1967, 4945.

[210] O. L. Chapman u. G. W. Borden, J. org. Chem. 26, 4185 (1961); O. L. Chapman, D. J. Pasto, G. W. Borden u. A. A. Griswold, J. Amer. chem. Soc. 84, 1220 (1962); D. I. Schuster, B. R. Skolnick u. F.-T. H. Lee, ibid. 90, 1300 (1968).

[211] L. A. Carpino, Chem. Commun. 1966, 494.

[212] Molekülorbital-Beschreibung von Schwefeldioxid und Sulfonen: W. Moffitt, Proc. Roy. Soc. A 200, 409 (1950).

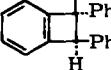
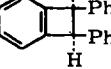
[213] H. Staudinger u. B. Ritzenhauer, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 455 (1935); G. Hesse, E. Reichold u. S. Majmudar, Chem. Ber. 90, 2106 (1957); M. P. Cava u. A. A. Deana, J. Amer. chem. Soc. 81, 4266 (1959). Auch einige interessante photochemische Eliminierungen von Schwefeldioxid sind beschrieben worden: M. P. Cava, R. H. Schlessinger u. J. P. Van Meter, J. Amer. chem. Soc. 86, 3173 (1964).

die Eliminierung von Schwefeldioxid aus einem Butadien-sulfon erwartete disrotatorische Verlauf wurde nachgewiesen [214]. Der entsprechende photochemische Prozeß verläuft zwar nicht vollkommen stereospezifisch, zeigt aber eine deutliche Bevorzugung des konrotatorischen Weges [215]. Schwefeldioxid reagiert auch mit Δ^3 -cis-Hexatrienen unter 1,6-Addition. Wie kürzlich gezeigt wurde, verläuft der umgekehrte Prozeß konrotatorisch und muß deshalb als lineare cheletrope Reaktion eingestuft werden [216].

Cheletrope Reaktionen, bei denen ein dreigliedriger Ring gebildet oder zerstört wird, d.h. Fragmentierungen vom Typ (411) mit m = 2, sind insofern von besonderem Interesse, als sie durch geometrische Faktoren zu disrotatorischem oder suprafacialem Verlauf gezwungen werden. Infolgedessen müssen solche Umwandlungen nicht-lineare cheletrope Reaktionen sein.

Die wohlbekannte [217] stereospezifische Vereinigung von Singulett-Carbenen mit Olefinen zu Cyclopropanen gehört zweifellos zur Gruppe der nicht-linearen cheletropen Reaktionen [218].

Cyclopropenone und Cyclopropanone verlieren thermisch unter milden Bedingungen [218, 220] und noch leichter bei Bestrahlung [219, 221] Kohlenmonoxid. Die Stereochemie dieser Decarbonylierungen ist unbekannt. Es ließ sich jedoch zeigen, daß die Abspaltung von Stickstoff aus alkyl-substituierten Diazenen mit dreigliedrigem Ring (431) stereospezifisch disrotato-



[214] W. L. Mock, J. Amer. chem. Soc. 88, 2857 (1966); S. D. McGregor u. D. M. Lemal, ibid. 88, 2858 (1966).

[215] J. Saltiel u. L. Metts, J. Amer. chem. Soc. 89, 2232 (1967).

[216] W. L. Mock, J. Amer. chem. Soc. 89, 1281 (1967); 91, 5682 (1969).

[217] P. S. Skell u. R. C. Woodworth, J. Amer. chem. Soc. 78, 4496 (1956); 81, 3383 (1959); P. S. Skell u. A. Y. Garner, ibid. 78, 5430 (1956); W. von E. Doering u. P. LaFlamme, ibid. 78, 5447 (1956); H. M. Frey, ibid. 80, 5005 (1958); W. R. Moore, W. R. Moser u. J. E. LaPrade, J. org. Chemistry. 28, 2200 (1963).

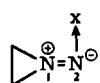
[218] Für diese Reaktion erhält man mit halbempirischen Berechnungen Ergebnisse, die eine erstaunliche Übereinstimmung mit den Resultaten der hier beschriebenen Analyse nicht-linearer cheletroper Prozesse haben. Vgl. R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 90, 1475 (1968).

[219] R. Breslow, T. Eicher, A. Krebs, R. A. Peterson u. J. Posner, J. Amer. chem. Soc. 87, 1320 (1965); R. Breslow, L. J. Altman, A. Krebs, E. Mohacs, I. Murata, R. A. Peterson u. J. Posner, ibid. 87, 1326 (1965); R. Breslow u. G. Ryan, ibid. 89, 3073 (1967).

[220] N. J. Turro, P. A. Leermakers, H. R. Wilson, D. C. Neckers, G. W. Byers u. G. F. Vesley, J. Amer. chem. Soc. 87, 2613 (1965).

[221] D. C. Zeher u. R. West, J. Amer. chem. Soc. 89, 153 (1967).

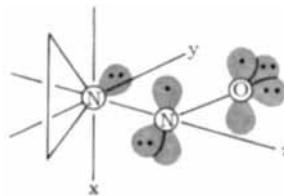
risch verläuft [222]. Hier muß es sich um eine nicht-lineare cheletrope Reaktion handeln, bei der sich N-2 in der Ebene des Aziridin-Rings in x-Richtung verschiebt.



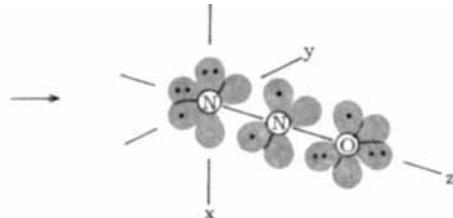
(431)

Episulfone geben in einem stereospezifischen, disrotatorischen Prozeß leicht Schwefeldioxid ab [223, 224]. Eine Schwierigkeit schien darin zu bestehen, daß eine lineare cheletrope Fragmentierung in diesem Fall symmetrie-verboten ist. Um diese Schwierigkeit zu umge-

4 π_y -System bleibt während der Fragmentierung erhalten, und aus dem bindenden antisymmetrischen σ -Orbital des Aziridin-Ringes bildet sich ein bezüglich der x-Achse symmetrisches Orbital für das einsame Elektronenpaar am Stickstoff (433). Hier sollte jedoch eine interessante Alternative nicht vergessen werden: Wenn die Nitroso-Verbindung die Konformation (434) annimmen kann, so dürfte aus dem einsamen Elektronenpaar am jetzt pyramidalen Aziridin-Stickstoff eines der bezüglich der z-Achse symmetrischen einsamen Elektronenpaare des Distickstoffmonoxids (435) werden, während das Elektronenpaar aus dem bindenden antisymmetrischen σ -Orbital des Aziridin-Ringes Bestandteil des 4 π_x -Systems wird. In Anbetracht der Tatsache,



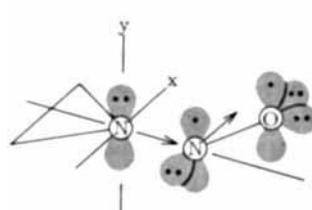
(434)



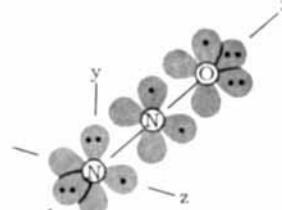
(435)

hen, wurde vorgeschlagen [224], daß die Reaktion nicht-synchron über eine definierte Zwischenstufe verlaufen könnte. Die Erörterungen in diesem Abschnitt zeigen aber, daß die Eliminierung ebenso gut eine symmetrie-erlaubte, nicht-lineare cheletrope Reaktion sein kann [vgl. (418)].

daß die Entkoppelung zweier Elektronen aus dem 4 π_y -System in (432) ca. 23 kcal/mol kostet (dieser Betrag ergibt sich aus der Rotationsschwelle in *N*-Nitrosaminen [226]), ist es wenig wahrscheinlich, daß das Molekül bei seiner Selbstzerstörung von diesem symmetrie-erlaubten Prozeß Gebrauch macht.



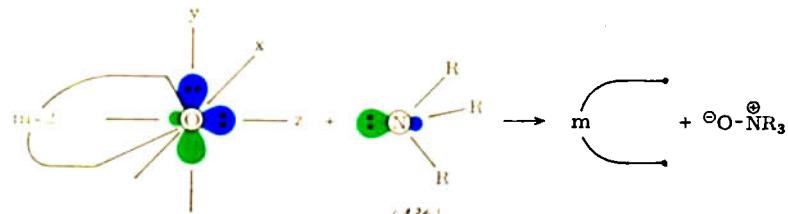
(432)



(433)

Vermutlich ist auch die glatte Eliminierung von Distickstoffmonoxid aus *N*-Nitrosoaziridinen [225] eine nicht-lineare cheletrope Reaktion [(432) \rightarrow (433)]. Das

Die hypothetische Übertragung von Sauerstoff (436) ist ein weiteres Beispiel einer cheletropen Umsetzung. Verläuft sie linear, so entstehen aus den einsamen Elek-



[222] J. P. Freeman u. W. H. Graham, J. Amer. chem. Soc. 89, 1761 (1967); die entsprechenden aryl-substituierten Verbindungen reagieren jedoch nicht-stereospezifisch; L. A. Carpino, persönliche Mitteilung.

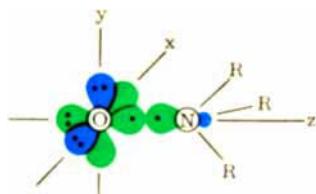
[223] N. P. Neureiter u. F. G. Bordwell, J. Amer. chem. Soc. 85, 1210 (1963); N. Tokura, T. Nagai u. S. Matsumura, J. org. Chem. 31, 439 (1966); L. A. Carpino u. L. V. McAdams III, J. Amer. chem. Soc. 87, 5804 (1965); N. P. Neureiter, ibid. 88, 558 (1966); L. A. Paquette, Accounts chem. Res. 1, 209 (1968).

[224] F. G. Bordwell, J. M. Williams jr., E. B. Hoyt jr. u. B. B. Jarvis, J. Amer. chem. Soc. 90, 429 (1968).

[225] R. D. Clark u. G. K. Helmckamp, J. org. Chemistry 29, 1316 (1964).

tronenpaaren am Amin-Stickstoff und am Sauerstoff die N–O-Bindung sowie die zur y- und z-Achse symmetrischen einsamen Elektronenpaare des *N*-Oxids (437). Das verbliebene, zur x-Achse symmetrische einsame Elektronenpaar des *N*-Oxids muß dann aus dem antisymmetrischen σ -Orbital der sich öffnenden Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen stammen, und zwei Elektronen aus dem entsprechenden symmetrischen σ -Or-

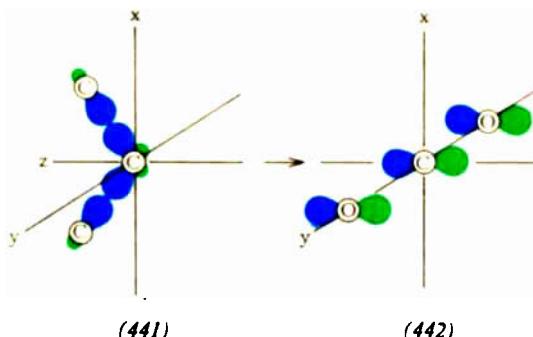
[226] C. E. Looney, W. D. Phillips u. E. L. Reilly, J. Amer. chem. Soc. 79, 6136 (1957).



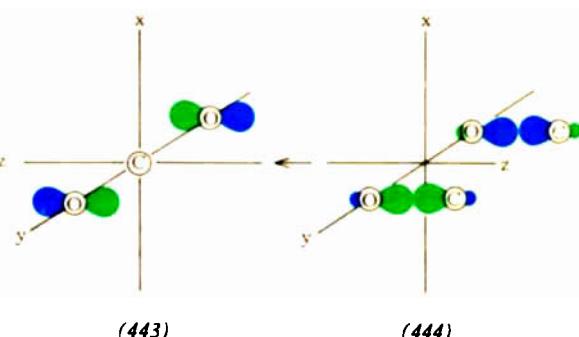
(437)

bital fallen an das Polyen-Produkt. Infolgedessen muß die Reaktion bei $m = 4q+2$ disrotatorisch und bei $m = 4q$ konrotatorisch verlaufen. Greift das Amin andererseits in *nicht-linearer* Weise, d.h. zwar in der xz -Ebene, aber in x -Richtung an, so gelten die entgegengesetzten stereochemischen Konsequenzen. Ein mögliches Analogon der linearen Reaktion ist die stereospezifische Übertragung von Schwefel aus den *cis*- und *trans*-Buten-episulfiden auf Phosphine [227].

dungen braucht das Kohlendioxid (440) noch zwölf Elektronen. Davon befinden sich acht in den beiden senkrecht aufeinander stehenden 4π -Systemen in den Ebenen xy und yz und vier als zwei einsame Paare in den zur y -Achse symmetrischen Orbitalen. Wenn die Reaktion *linear cheletrop* verläuft, können die acht Elektronen der einsamen Paare an den Sauerstoffatomen in (439) glatt und unter Erhaltung der Orbital-Symmetrie in die zur y -Achse symmetrischen Orbitale für einsame Paare und in das $4\pi_{xy}$ -System des Kohlendioxids (440) übergehen. Außerdem kann das dazu senkrechte $4\pi_{yz}$ -System nur gefüllt werden, indem zwei Elektronen aus dem symmetrischen $C-C-C-\sigma$ -Orbital (441) in das niedrigste besetzte symmetrische π_{yz} -Orbital (442) und zwei Elektronen aus dem anti-symmetrischen $O-C-O-\sigma$ -Orbital (444) in das höchste besetzte π_{yz} -Orbital (443) gelangen. Das bedeutet,

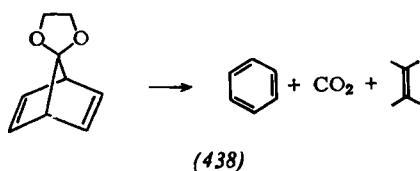


(441)



43) (444)

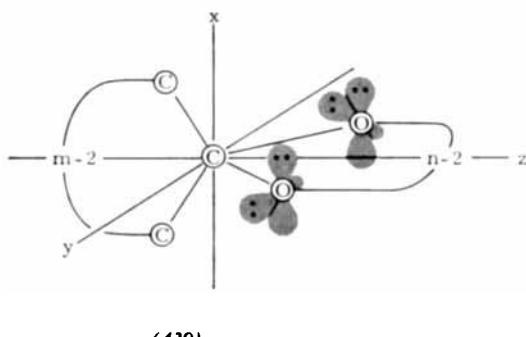
Eine bemerkenswerte Kombination aus cheletroper Fragmentierung und vicinaler Eliminierung ist die Zersetzung eines Spiroketals in Kohlendioxid und zwei Olefine. Bisher ist diese Reaktion nur an Äthylenketen substituierter Norbornadienone (438) beobachtet worden [228]. Die stereochemischen Aspekte sind indes-



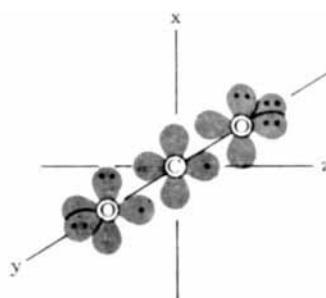
(438)

sen außerordentlich interessant. Das Diagramm (439) zeigt den allgemeinen Fall; m und n entsprechen den Elektronenzahlen in den π -Systemen der entstehenden Polyene. Außer vier Elektronen für die σ -Gerüstbin-

daß die Elektronen des antisymmetrischen C-C-C- σ -Orbitals (446) an das höchste besetzte Orbital des Polyens (445) abgegeben werden müssen und die Elektronen des symmetrischen O-C-O- σ -Orbitals (447) an das höchste besetzte Orbital des Polyens (448). Infolgedessen sind die geometrischen Verschiebungen bei der Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen disrotatorisch, wenn $m = 4q$, und konrotatorisch, wenn $m = 4q+2$. Dagegen verläuft die Spaltung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen bei $n = 4q+2$ disrotatorisch und bei $n = 4q$ konrotatorisch. Ist die Fragmentierung jedoch eine *nicht-lineare cheletrope* Reaktion, so hat die Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen natürlich die entgegengesetzten stereochemischen Konsequenzen. Schließlich sei bemerkt, daß die Analyse dieser Fragmentierung im



(439)

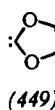
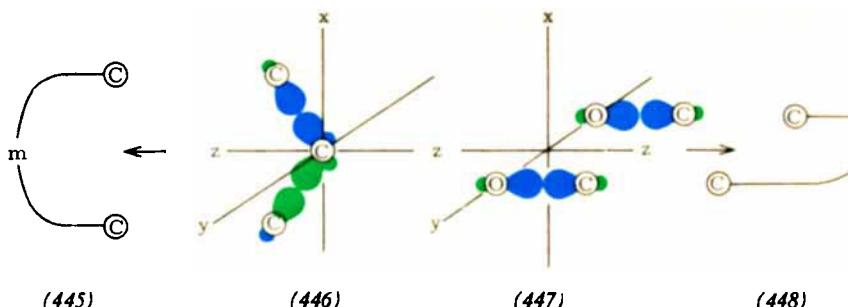


(440)

[227] *D. B. Denney u. M. J. Boskin, J. Amer. chem. Soc.* 82, 4736 (1960).

[228] D. M. Lemal, E. P. Gosselink u. S. D. McGregor, J. Amer. chem. Soc. 88, 528 (1966).

Sinne des Prinzips von der Erhaltung der Orbital-symmetrie unverändert bleibt, wenn die Potential-fläche der Reaktion ein Minimum aufweist, d.h. wenn intermedior ein Singulett-Carben (449) auftritt.



Es könnte scheinen, als erwiese sich das Prinzip von der Erhaltung der Orbitalssymmetrie bei den cheletropen Reaktionen als recht großzügig und nicht sehr spezifisch. Das ist jedoch nicht der Fall. Cheletrope Reaktionen sind insofern ungewöhnlich, als sich einige der stereochemischen Bedingungen, die im Ausgangsmaterial durch den Zwang zur Erhaltung der Orbitalssymmetrie hervorgerufen werden, in den Produkten nicht bemerkbar machen. Das bedeutet, daß sich detaillierte Voraussagen über den Verlauf cheletroper Reaktionen nicht einfach anhand der Stereochemie der Produkte prüfen lassen, sondern daß dafür feinere Untersuchungsmethoden erforderlich sind.

10.2. Cycloadditionen von Ketenen

Die Vereinigung von Ketenen mit Olefinen zu Cyclobutanen ist seit langem bekannt [229]. In den letzten Jahren ist diese Reaktion sehr eingehend untersucht worden, und man weiß jetzt, daß sie synchron verläuft. Sie hat eine große negative Aktivierungsentropie [230], ihre Geschwindigkeit hängt nur mäßig von der Polarität des Lösungsmittels ab [230,231], und stereometrische Beziehungen in den Reaktanden kehren in den Produkten wieder [232]. Das schlagendste Beispiel dafür ist die Bildung unterschiedlicher Addukte aus Dichlorketen und *cis*- oder *trans*-Cyclooctenen [233]. Am bemerkenswertesten ist die Beobachtung, daß die Umsetzung von Ketenen mit Dienen – selbst dann, wenn diese so gebaut sind, daß eine Addition an die Endpunkte bevorzugt sein sollte – nur Cyclobutane und keine Cyclohexene ergibt [234]. Beispielsweise entsteht aus Cyclopentadien und Diphenylketen nur die Verbindung (450) und nicht (451).

Die synchrone Vereinigung von zwei Äthylenmolekülen zum Cyclobutan muß eine $[\pi 2s + \pi 2a]$ -Reaktion sein,

[229] Siehe H. Staudinger: Die Ketene. Enke, Stuttgart 1912.

[230] R. Huisgen, L. A. Feiler u. P. Otto, Tetrahedron Letters 1968, 4485.

[231] W. T. Brady u. H. R. O'Neal, J. org. Chem. 32, 612 (1967).

[232] G. Binsch, L. A. Feiler u. R. Huisgen, Tetrahedron Letters 1968, 4497; J. C. Martin, V. W. Goodlett u. R. D. Burpitt, J. org. Chem. 30, 4309 (1965); R. Huisgen, L. Feiler u. G. Binsch, Angew. Chem. 76, 892 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 753 (1964).

[233] R. Montaigne u. L. Ghosez, Angew. Chem. 80, 194 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 221 (1968).

[234] R. Huisgen u. P. Otto, Tetrahedron Letters 1968, 4491.



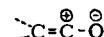
und man weiß, daß die olefinische Komponente suprafacial reagiert. Gibt es in der Struktur der Ketene einen besonderen Faktor, der sie dazu befähigt, in Cycloadditionen die Rolle des antarafacialen Partners zu spielen?

Wir haben gesehen (vgl. Abschnitt 6), daß sich die Partner einer $[\pi 2s + \pi 2a]$ -Reaktion senkrecht zueinander nähern müssen, d.h. daß die Orientierung der π -Elektronensysteme dem Diagramm (452) entsprechen



muß. Bei Abwesenheit spezieller Faktoren (vgl. Abbildung 25 im Abschnitt 6.1) ist dieser Weg nicht ohne weiteres gangbar. Bei normalen Olefinen entstünden unüberwindliche Schwierigkeiten durch sterische Hinderung und durch die Tatsache, daß im Übergangszustand Gerüstverzerrungen nötig wären, um eine wirksame Orbital-Überlappung zu erreichen.

Ketene sind kräftige Elektrophile. Chemisch ist ihre „Dolchspitze“ das Kohlenstoffatom der besonders reaktionsfähigen Carbonylgruppe. Dieser am deutlichsten in der Grenzformel (453) zum Ausdruck kommende Aspekt der Ketenstruktur läßt es geboten erscheinen, die Addition eines Ketens an ein Olefin bei der Analyse im Sinne des Prinzips von der Erhaltung der Orbitalssymmetrie als Addition eines Vinylium-Ions (454) an ein Olefin zu behandeln. Die entsprechenden

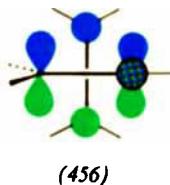
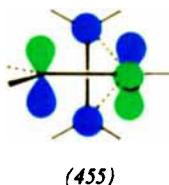


(453)



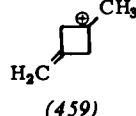
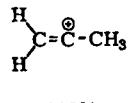
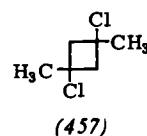
(454)

Orbital-Diagramme (455) und (456) zeigen dann, daß die entscheidenden Unterschiede gegenüber der einfachen Olefin-Olefin-Addition (452) einerseits in der sterisch günstigeren Situation und andererseits vor allem in der Anwesenheit des orthogonalen, vakanten p -Orbitals im Vinylium-Ion liegen [dieses Orbital ist in (455) grün und in (456) kariert gezeichnet]. Man sieht, daß

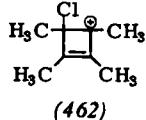
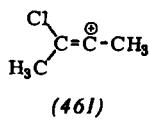
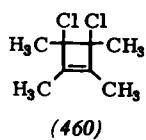


dieses Orbital zwei starke bindende Wechselwirkungen beträgt [in (455) durch punktierte Linien angedeutet], die bei der $[\pi_{2s} + \pi_{2a}]$ -Reaktion zwischen einfachen Olefinen fehlen; es sei darauf hingewiesen, daß man in (455) von oben auf das vakante p-Orbital blickt und daß es dessen untere Hälfte ist, die mit dem besetzten π -System des olefinischen Reaktanden in bindende Wechselwirkung tritt. Anders ausgedrückt: die normale, symmetrie-erlaubte Vereinigung eines Kations mit einem Äthylenmolekül bereitet hier den Weg für die $[\pi_{2s} + \pi_{2a}]$ Cycloaddition und fällt mit dieser zusammen.

Im Licht dieser Analyse wird deutlich, daß ein Vinylium-Ion die π_{2a} -Komponente par excellence für eine synchrone $[\pi_{2s} + \pi_{2a}]$ -Cycloaddition ist. Und es ist außerordentlich befriedigend, daß man die vorausgesagte Reaktion in der Tat beobachtet, wenngleich man sie bisher nicht als solche erkannt hat. Griesbaum^[235] fand, daß Allen bei -70°C mit Chlorwasserstoff zu einem Gemisch der stereoisomeren Dichlor-dimethyl-cyclobutane (457) reagiert. Es ist jetzt klar, daß sich dabei das zunächst gebildete Kation (458) in einer $[\pi_{2s} + \pi_{2a}]$ -Cycloaddition mit einem Molekül Allen zum Kation (459) vereinigt, das dann mit einem Chlorid-Ion und einem Molekül Chlorwasserstoff in die beobachteten Produkte (457) übergeht. Auch die sehr nützli-



che, bisher aber überraschende, wenn nicht sogar verwirrende Synthese von 1,2-Dichlor-1,2,3,4-tetramethylcyclobuten (460) aus 2-Butin und Chlor in Gegenwart von Bortrifluorid^[236, 237] läßt sich jetzt leicht er-



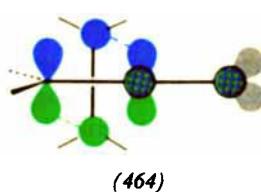
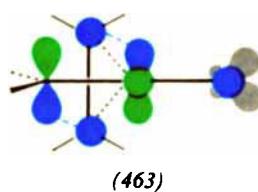
[235] K. Griesbaum, W. Naegele u. G. G. Wanless, J. Amer. chem. Soc. 87, 3151 (1965); K. Griesbaum, Angew. Chem. 78, 953 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 933 (1966).

[236] R. Criegee u. A. Moschel, Chem. Ber. 92, 2181 (1959).

[237] I. V. Smirnov-Zamkov, Doklady Akad. Nauk SSSR 83, 869 (1952); I. V. Smirnov-Zamkov u. N. A. Kostromina, Ukrainskij chim. Ž. 21, 233 (1953).

klären: die $[\pi_{2s} + \pi_{2a}]$ -Kombination des 2-Butins mit dem β -Chlorvinylum-Ion (461) führt direkt zum Cyclobutenyl-Kation (462), das sich mit einem Chlorid-Ion zu (460) vereinigt.

Diese Beispiele lassen keinen Zweifel daran, daß Vinylium-Ionen in hervorragendem Maße die vorausgesagte Fähigkeit besitzen, sich in synchronen Reaktionen mit π_{2s} -Systemen zu vereinigen. Und wir können jetzt auch mit Nachdruck die Frage bejahen, die am Anfang dieser Diskussion stand. Ketene eignen sich als Vinylium-Ylide (463) geradezu ideal als antarafaciale Partner für Umsetzungen mit π_{2s} -Systemen, und sie spielen diese symmetrie-erlaubte Rolle bei zahlreichen synchron verlaufenden Additionen an Olefine. Natürlich sind Ketene keine einfachen Vinylium-Ionen, aber die detaillierte Analyse zeigt, daß sich die Verhältnisse dadurch nicht wesentlich ändern. Für Ketene gelten die Orbital-Diagramme (463) und (464). Den Platz des



vakanten p-Orbitals im einfachen Vinylium-Ion nimmt hier das unbesetzte $\pi_{C=O}^*$ -Orbital des Ketenmoleküls ein [vgl. (463)]. Und es ist die außergewöhnlich niedrige Lage dieses Orbitals, die im Sinne der Molekülorbital-Theorie die große elektrophile Reaktionsfähigkeit der Ketene erklärt. Wie im Fall des einfachen Vinylium-Ions ändern sich die Bindungsverhältnisse durch die Wechselwirkung des zusätzlichen π -Systems mit dem π^* -Orbital der π_{2s} -Komponente nicht [vgl. (456) und (464)]. Schließlich sei besonders betont, daß die Wechselwirkung zwischen dem $\pi_{C=C}$ -System des Ketenmoleküls und dem antisymmetrischen Orbital des einsamen Elektronenpaares am Sauerstoffatom hier so gut wie keine Rolle spielt. Diese Wechselwirkung ist energetisch gesehen ohnehin gering. Sie erzeugt drei neue Allyl-Orbitale (Abbildung 45), von denen zwei besetzt sind; das niedrigere von diesen nimmt die Stelle des üblichen Zwei-Orbital- π -Systems ein [vgl. (464) und (456)], und die Elektronen des mittleren Orbitals werden mit fortschreitender Reaktion wieder zu einem einsamen Paar.

Bei der Dimerisierung von Ketenen, die ebenfalls als Synchronreaktion gilt^[238], verhält sich eines der beiden Ketenmoleküle als π_{2a} -Komponente, während das andere als normaler π_{2s} -Partner reagiert. In diesem Zusammenhang sei gesagt, daß das Verhalten eines Ketens als π_{2s} -Komponente durch das orthogonale $\pi_{C=O}$ -System nicht erleichtert wird und daß auch von der Wechselwirkung mit dem einsamen Elektronenpaar am Sauerstoff kein bedeutender Einfluß erwartet werden kann. Wenn Ketene bei Cycloadditionen also die Rolle des π_{2s} -Partners spielen, sollten sie sich nicht wesentlich von normalen Alkyläthylenen unterscheiden. Infolgedessen ist bei der Umsetzung

[238] R. Huisgen u. P. Otto, J. Amer. chem. Soc. 90, 5342 (1968).

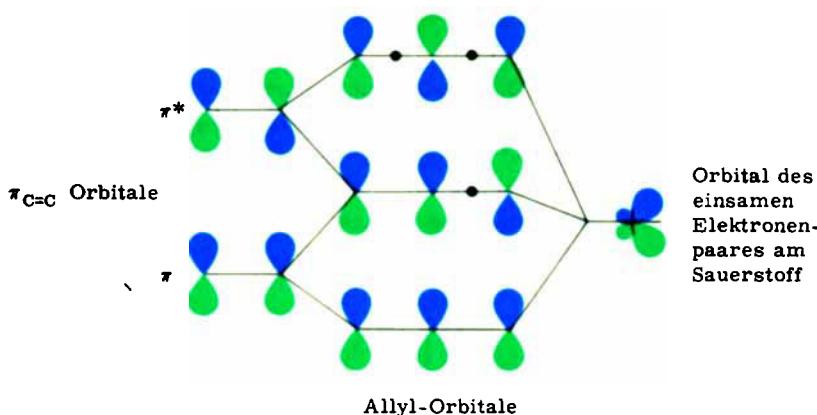


Abb. 45. Orbitale im Ketenmolekül. Infolge der relativen Stabilität des besetzten Sauerstoff-Atomorbitals befindet sich die Knotenfläche im mittleren Allyl-Orbital nicht am zentralen Kohlenstoffatom, wie dies in einem aus drei Kohlenstoffatomen bestehenden System der Fall wäre, sondern zwischen dem Kohlenstoff- und dem Sauerstoff-Atom.

von Ketenen mit Dienen nicht zu erwarten, daß die normale symmetrie-erlaubte $[\pi 4s + \pi 2s]$ -Reaktion leicht eintritt. Die $[\pi 4s + \pi 2a]$ -Reaktion ist natürlich symmetrie-verboten, und die $[\pi 4a + \pi 2a]$ -Reaktion schließlich kann durch ein orthogonales vakantes p-Orbital oder durch ein niedrig liegendes $\pi_{C=O}^*$ -System nicht erleichtert werden. Zusammengenommen bewirken diese Verhältnisse, daß bei der Umsetzung von Ketenen mit einfachen Dienen Cyclobutanone und keine Cyclohexenone entstehen.

11. Allgemeine Auswahlregeln für pericyclische Reaktionen

Mit der Beschreibung der Kontrolle chemischer Synchronreaktionen durch das Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie haben wir den Grund gelegt für eine allgemeine Betrachtung aller *pericyclischen* Reaktionen, d.h. aller Umwandlungen, bei denen sich Änderungen erster Ordnung in den Bindungsverhältnissen synchron auf einer geschlossenen Kurve vollziehen. Wir haben die Besonderheiten einiger klar gegeneinander abgegrenzter Reaktionstypen in Einzelheiten diskutiert. Aber wir haben dabei auch deutlich werden lassen, daß die verschiedenen Reaktionstypen manche Gemeinsamkeiten aufweisen. So haben wir insbesondere gezeigt, daß elektrocyclische Reaktionen und sigmatrope Verschiebungen in gleicher Weise als synchrone intramolekulare Cycloadditionen behandelt werden können. Jetzt geht es uns um die wichtige Verallgemeinerung, daß alle pericyclischen Reaktionen als synchrone Cycloadditionen betrachtet werden dürfen und damit den Auswahlregeln folgen müssen, die für diese gelten. Die Auswahlregeln für Cycloadditionen zweier Komponenten (vgl. Abbildung 22 im Abschnitt 6) lassen sich induktiv leicht auf jede beliebige Komponentenzahl erweitern. So erhalten wir für alle pericyclischen Reaktionen die folgende allgemeine Regel:

Eine pericyclische Reaktion im Grundzustand ist symmetrie-erlaubt, wenn die Gesamtzahl von $(4q+2)_s$ und $(4r)_a$ Komponenten ungerade ist.

Daraus folgt, daß die Reaktion bei gerader Gesamtzahl symmetrie-verboten ist. Allgemein entsprechen Systeme mit ungerader Elektronenzahl dem Verhalten der

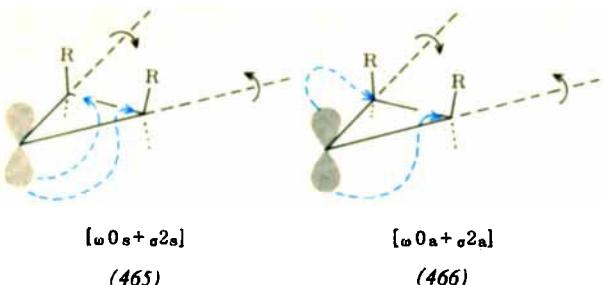
nächst höheren Systeme mit gerader Elektronenzahl, und im allgemeinen gibt es zu jeder Reaktion im Grundzustand eine entsprechende Reaktion im angeregten Zustand, für die die Regel in ihr Gegenteil zu verkehren ist.

Um die allgemeine Beschreibung pericyclischer Reaktionen zu vervollständigen, müssen wir eine weitere – und letzte – Konvention einführen: Bei q oder $r = 0$ entspricht eine $(4r)$ -Komponente einem einzelnen Atomorbital, und gleiches kann für eine $(4q+2)$ -Komponente gelten, d.h. eine solche Ein-Orbital-Komponente kann leer oder besetzt sein. Wie jeder andere Reaktionspartner können sich auch Ein-Orbital-Komponenten suprafacial oder antarafacial verhalten, und wir verwenden für sie daher als spezielles Symbol den vorangestellten Index ω , der zu den Symbolen für σ - und π -Komponenten paßt:

$\omega 0_s \ \omega 0_a \ \omega 2_s \ \omega 2_a$

Mit diesem Hilfsmittel ist es leicht, jede pericyclische Reaktion zu klassifizieren und zu ermitteln, ob sie symmetrie-erlaubt ist. Wir wollen hier die bereits erwähnten Beispiele rekapitulieren und das Verfahren dann an einigen neuen Fällen verdeutlichen. Vorausgeschickt sei, daß in allen folgenden Diagrammen gestrichelte Linien bindenden Wechselwirkungen im Übergangszustand entsprechen.

- Die konrotatorische elektrocyclische Öffnung der Cyclobutene (vgl. Abbildungen 23 und 24 im Abschnitt 6) kann als $[\pi 2s + \sigma 2a]$ - oder als $[\pi 2a + \sigma 2s]$ -Reaktion betrachtet werden, und unsere allgemeine Auswahlregel zeigt sogleich, daß sie symmetrie-erlaubt ist.
- Auch die suprafaciale sigmatrope [1,3]-Verschiebung mit Inversion am wandernden Zentrum (vgl. Abbildung 37 im Abschnitt 7) kann als symmetrie-erlaubte $[\pi 2s + \sigma 2a]$ - oder $[\pi 2a + \sigma 2s]$ -Reaktion gelten.
- Die disrotatorische elektrocyclische Umwandlung eines Cyclopropyl-Kations in ein Allyl-Kation ist entweder eine $[\omega 0_s + \sigma 2s]$ -Reaktion (465) oder eine $[\omega 0_a + \sigma 2a]$ -Reaktion (466) und ist damit symmetrie-erlaubt. Ist an einer pericyclischen Reaktion nur eine ω -Komponente beteiligt, so wandert – formal gesehen – das ω -Orbital in eine neue Position, und eine der zur Beschreibung der Analyse verwendeten gestrichelten Linien verschwindet im Produkt.



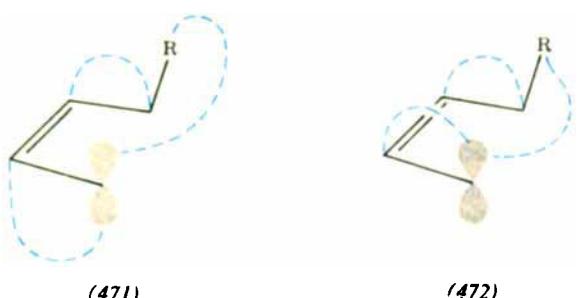
d) Eine sigmatrope [1,2]-Verschiebung in einem Kation kann nicht mit Inversion am wandernden Zentrum verbunden sein, denn $[\omega_0a + \sigma_2s]$ -Reaktionen (467) und $[\omega_0s + \sigma_2a]$ -Reaktionen (468) sind symmetrie-verboten. Eine antarafaciale Bindungsbeziehung



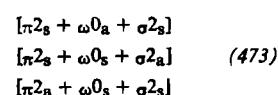
zwischen zwei Atomen, die durch eine unbeteiligte Bindung verknüpft und durch ein einzelnes Atom überbrückt sind, ist physikalisch unmöglich. So sind die beiden in (469) und (470) dargestellten $[\omega_0s + \sigma_2s]$ -Reaktionen symmetrie-erlaubte, aber physikalisch nicht realisierbare antarafaciale, sigmatrope [1,2]-Verschiebungen mit Inversion am wandernden Zentrum.



e) Die suprafaciale, sigmatrope [1,4]-Verschiebung mit Inversion am wandernden Zentrum kann u.a. als symmetrie-erlaubte $[\pi_2a + \omega_0a + \sigma_2a]$ -Reaktion (471) gelten.



Auch alle anderen formalen Beschreibungen (473) dieser Reaktion, die symmetrie-erlaubten Vorgängen entsprechen, verlangen Inversion an R; es gibt keinen symmetrie-erlaubten suprafacialen Prozeß, in dem R unter Konfigurationserhaltung wandert. Beispiele:

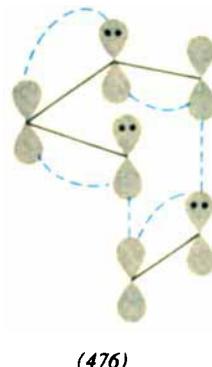


weise ist die in (472) dargestellte pericyclische $[\pi_2s + \omega_0s + \sigma_2a]$ -Reaktion symmetrie-verboten.

f) Die nicht-lineare cheletrope Abspaltung von Schwefeldioxid aus einem Episulfon [vgl. (418) im Abschnitt 10.1] ist eine symmetrie-erlaubte $[\sigma_2s + \sigma_2a]$ -Reaktion (474), und ihre Umkehrung wäre eine $[\pi_2s + \omega_2a]$ -Reaktion (475).



g) Die Diels-Alder-Reaktion ist offensichtlich ein symmetrie-erlaubter $[\pi_4s + \pi_2s]$ -Prozeß. Sie läßt sich aber auch als erlaubte $[\omega_0s + \omega_2s + \omega_0a + \omega_2a + \omega_0s + \omega_2s]$ -Reaktion (476) beschreiben.



Dieses Beispiel steht zum Teil des Spaßes halber hier. Es hat aber auch den ernsthaften Zweck zu zeigen, daß erstens die Beteiligung von ω -Komponenten beliebiger Art und Zahl an pericyclischen Reaktionen für die Analyse gemäß unserer allgemeinen Auswahlregel keine Schwierigkeit bietet und daß zweitens eine Polarisierte der an einer pericyclischen Reaktion beteiligten Bindungen die Kontrolle dieser Reaktion durch das Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie nicht verändert.

Betont sei, daß bei der Anwendung der allgemeinen Auswahlregel für pericyclische Reaktionen stets zweierlei zu beachten ist:

1. Die Geometrie jedes einzelnen Falles muß sorgfältig daraufhin überprüft werden, ob die Reaktion physikalisch realisierbar ist. Wir haben anhand des Beispiels d) und bei der Diskussion der Umlagerung des Esters (331) im Abschnitt 7.1 zwei Fälle kennengelernt, in denen eine formal symmetrie-erlaubte Umwandlung geometrisch unmöglich ist.

2. Wenn die miteinander reagierenden Komponenten direkt durch an der Reaktion nicht beteiligte Bindungen verknüpft sind, können erzwungene, außerhalb des an der Reaktion direkt beteiligten Bindungssystems liegende antibindende Wechselwirkungen eine an sich erlaubte Umwandlung symmetrie-verboten werden lassen. So kann Prisman nicht durch eine $[\sigma_2s + \sigma_2a + \sigma_2a]$ -Reaktion in drei isolierte, nicht miteinander in Wechselwirkung stehende Äthylen-Gruppen im Grundzustand übergehen. Die geometrischen Ver-

hältnisse innerhalb des an der Reaktion nicht beteiligten σ -Gerüsts bringen die gebildeten Äthylenreste zu einer kräftigen antibindenden Wechselwirkung, und die durch die Orbitalsymmetrie erzwungene elektronische Konfiguration des Gebildes ist die eines doppelt angeregten Zustandes des tatsächlich entstehenden Benzols (vgl. Abschnitt 6.4). Jeder Fall, in dem ähnliche Verhältnisse zu erwarten sind, sollte einer vollständigen Analyse im Sinne des Prinzips von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie unterworfen werden.

12. Ausnahmen

Ausnahmen gibt es nicht!

Auch ist nicht zu erwarten, daß ein so fundamentales Prinzip wie das der maximalen Bindung verletzt werden kann.

Um so wichtiger ist es, einige Reaktionen zu betrachten, die auf den ersten Blick der Erhaltung der Orbitalsymmetrie zuwiderzulaufen scheinen.

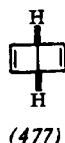
Zunächst sei ausdrücklich betont, daß eine symmetrieverlaubte Synchronreaktion nicht notwendigerweise dem tatsächlichen Verhalten der reagierenden Moleküle entsprechen muß. Es ist durchaus möglich, daß die Reaktion über reaktionsfähige Zwischenprodukte verhältnismäßig geringen Energieinhaltes verläuft, und daß dabei in einigen Fällen Produkte entstehen, die auch das Ergebnis symmetrieverbotener Synchronreaktionen wären. Es ist klar, daß die Umsetzung dann nicht synchron, sondern über definierte Zwischenstufen verläuft. Tatsächlich kann das Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie auch dazu dienen, die Bedingungen für solche stufenweisen Umsetzungen zu definieren. Das gilt zum Beispiel für die Vereinigung von zwei Molekülen Äthylen zum Cyclobutan. Die direkte, synchrone $[\pi 2s + \pi 2s]$ -Reaktion ist symmetrieverboten, und die erlaubte $[\pi 2s + \pi 2a]$ -Reaktion läßt sich nur unter besonderen Voraussetzungen verwirklichen. Dennoch gibt es zahlreiche Fälle, in denen Cyclobutane aus zwei Äthylen-Derivaten entstehen, ohne daß die Voraussetzungen für einen $[\pi 2s + \pi 2a]$ -Prozeß gegeben wären [239]. Und in diesen Fällen sprechen alle Anzeichen dafür, daß definierte diradikalische oder ionische Zwischenstufen durchlaufen werden [240]. Hinzu kommt, daß solche Reaktionen immer nur dann auftreten, wenn die miteinander reagierenden Äthylenmoleküle so substituiert sind, daß eine Stabilisierung der erforderlichen Zwischenstufen zustandekommt.

Es ist nun nur noch notwendig, den symmetrieverbotenen Reaktionen, für die es keinen stufenweisen Verlauf zu geben scheint, einige abschließende Worte zu widmen. Grundsätzlich ließe sich natürlich jede symmetrieverbotene Reaktion verwirklichen, sofern genug Energie und die Mittel zur Verfügung stünden, um

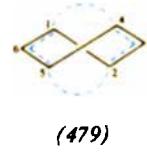
[239] Eine hervorragende Übersicht geben J. D. Roberts u. C. M. Sharts, *Organic Reactions* 12, 1 (1962).

[240] P. D. Bartlett, L. K. Montgomery u. B. Seidel, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 616 (1964); L. K. Montgomery, K. Schueler u. P. D. Bartlett, *ibid.* 86, 622 (1964); P. D. Bartlett u. L. K. Montgomery, *ibid.* 86, 628 (1964); P. D. Bartlett, *Science* 159, 833 (1968).

die Moleküle in energiereiche Konfigurationen zu zwingen. Ein sehr kraftvoller Maxwellscher Dämon könnte ein Cyclobutanmolekül erzeugen, wenn er in jede Hand ein Äthylenmolekül nähme und die beiden – nicht ohne damit einen eindrucksvollen Beweis seiner Stärke zu liefern – in paralleler Stellung zusammenzwinge. Er könnte auch ein Cyclobutenmolekül an seinen Methylengruppen greifen und es disrotatorisch aufreißen, um Butadien zu erhalten. Aber ohne solche dämonischen Eingriffe werden sich die Moleküle nur höchst selten in dieser Weise verhalten, denn fast immer stehen ihnen Reaktionswege offen, deren Energiefächen niedriger liegen als diejenigen der symmetrieverbotenen Prozesse. Dennoch bleibt die Möglichkeit offen, daß sich Moleküle konstruieren lassen, für die keine derartigen Reaktionswege existieren. Sie müßten, sofern genügend Energie vorhanden ist, in symmetrieverbotener Weise reagieren. Ein Beispiel könnten Derivate des *cis*-Bicyclo[2.2.0]hexadiens (477) sein. Diese



Verbindungen wandeln sich tatsächlich mit einer Aktivierungsenergie von etwa 37 kcal/mol in die entsprechenden Benzol-Derivate um [241]. Die einfache disrotatorische Spaltung der zentralen Bindung ist zwar symmetrieverboten, aber (477) ist relativ zum Benzol bereits um etwa 60 kcal/mol spannungsreicher [242], und weitere 37 kcal/mol könnten genügen, um die der disrotatorischen Spaltung entgegenstehenden Hemmnisse zu überwinden. Aber selbst hier ist die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß die Reaktion anders verläuft, d.h. daß eine definierte Zwischenstufe auftritt. Wäre die Lockerung der zentralen Bindung in (477) beispielsweise ein quasi-konrotatorischer Vorgang, so wäre sie von einer Verdrillung des Moleküls begleitet [vgl. (478)], was dem Übergang der Wannenform in die Twistform entspräche, und man erhielte als Resultat die Anordnung (479), in der zwei verdreht zueinander stehende Allylradikal-Systeme [C(5)-C(6)-C(1) und C(2)-C(3)-C(4)] orthogonal an ihren Endpunkten verknüpft sind. Ginge bei diesen



Bewegungen die gesamte Bindungsbeziehung zwischen C-1 und C-4 verloren, so würden die symmetrieverzogenen antibindenden Komponenten im Übergangszustand zum Benzol verschwinden, und die Reaktion könnte durch eine symmetrieverlaubte Vereini-

[241] J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* 80, 633 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 646 (1968); *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 87, 1185 (1968); H. C. Volger u. H. Hogeweijn, *ibid.* 86, 830 (1967).

[242] W. Schäfer, *Angew. Chem.* 78, 716 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 669 (1966).

gung der isolierten Allylradikale zu Ende laufen. Aber selbst wenn etwas 1,4-Bindung erhalten bliebe (was natürlich die Bildung einer Bindungsbeziehung zwischen C-2 und C-5 zur Folge hätte), wären die symmetrie-erzwungenen antibindenden Komponenten im Übergangszustand (479) immer noch kleiner als im Übergangszustand der einfachen symmetrie-verbetenen disrotatorischen Spaltung. Falls (479) tatsächlich dem Übergangszustand für die Umwandlung von Bicyclohexadienen in aromatische Verbindungen entspricht, so sollten sich die Bicyclohexadiene im Sinn der Formeln (480) \rightarrow (481) \rightarrow (482) isomerisieren können.



(480)

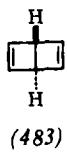


(481)



(482)

Schließlich möchten wir noch einmal betonen, daß die *cis*-Bicyclo[2.2.0]hexadiene ihre bemerkenswerte Beständigkeit symmetrie-erzwungenen Barrieren verdanken, und unseren Lesern spaßeshalber vorschlagen, die Lebensdauer des (vielleicht von unserem vielseitigen Dämon synthetisierten) Isomers (483) abzuschätzen.



(483)

13. Andere theoretische Arbeiten

In Anbetracht der Tatsache, daß sich das Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie als ein äußerst nützliches Hilfsmittel zur Voraussage und Deutung chemischer Reaktionen erwiesen hat, überrascht es nicht, daß einige andere theoretische Ansätze vorgeschlagen worden sind. In allen Fällen stimmen die entscheidenden Folgerungen notwendigerweise mit den unsrigen in jeder Hinsicht überein. Wir verweisen hier auf die interessanten Beiträge von *Fukui*^[243], *Salem*^[244], *Zimmerman*^[245], *Dewar*^[246], *Oosterhoff* und *van der Lugt*^[247] und natürlich von *Longuet-Higgins* und *Abrahamson*^[248].

Erwähnt seien auch einige mit unseren Überlegungen zusammenhängende und ihnen vorausgehende Arbeiten. Korrelationsdiagramme für die einfachsten chemischen Reaktionen sind keine Neuigkeit. *Laidler*^[249]

[243] *K. Fukui*, Tetrahedron Letters 1965, 2009, 2427; Bull. chem. Soc. Japan 39, 498 (1966); *K. Fukui* u. *H. Fujimoto*, Tetrahedron Letters 1966, 251; Bull. chem. Soc. Japan 39, 2116 (1966); 40, 2018 (1967).

[244] *L. Salem*, J. Amer. chem. Soc. 90, 543, 553 (1968).

[245] *H. E. Zimmerman*, J. Amer. chem. Soc. 88, 1563, 1566 (1966).

[246] *M. J. S. Dewar*, Tetrahedron, Suppl. 8, S. 75 (1966); Aromaticity. Special Publication of The Chemical Society No. 21, London 1967, S. 177.

[247] *W. Th. A. M. van der Lugt* u. *L. J. Oosterhoff*, Chem. Commun. 1968, 1235.

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

[249] *K. J. Laidler*: The Chemical Kinetics of Excited States. Oxford University Press, Oxford 1955.

hat einige interessante Anwendungen beschrieben. *Griffing*^[250] hat solche Diagramme benutzt, sie allerdings nicht richtig interpretiert. In einer wichtigen Arbeit zeigte *Herzfeld*^[251], daß für eine Gruppe von 2p-Orbitalen die Zahl der Knotenflächen in einem molekularen System erhalten bleibt, wenn die Atome einander genähert werden, und daß zwei energetisch verschiedene Zustände nicht die gleiche Zahl von Knotenflächen haben können, wenn sie in allen Orbitalen übereinstimmen. Von *Bader*^[252] stammt eine neuartige und interessante Diskussion einiger elementarer Reaktionen.

Wir haben bereits den von *Oosterhoff*^[253] geäußerten Vorschlag erwähnt, daß die Orbitalsymmetrie bei elektrocyclischen Reaktionen eine Rolle spielen könnte. *Syrkin*^[254] hat auf die Vorteile eines Sechs-Elektronen-Übergangszustandes aufmerksam gemacht. Seine Arbeiten und die von *Balaban*^[255] sowie die von *Mathieu* und *Valls*^[256] sind reich an Hinweisen auf mögliche Synchronreaktionen.

Zahlreiche Zusammenfassungen verschiedener Aspekte in der Anwendung des Prinzips von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie sind bereits veröffentlicht worden^[257].

Die Frontier-Elektronentheorie stammt von *Fukui*, der auch mehrere Rechenmethoden im Zusammenhang mit Problemen der chemischen Reaktionsfähigkeit eingehend untersucht hat^[258]. In einigen unserer Arbeiten haben wir erweiterte Hückel-Rechnungen^[259] verwendet, um qualitative Folgerungen zu bestätigen. Der Vorzug dieser Näherungsrechnungen liegt in der Tatsache, daß man sie für σ - und für π -Systeme gebrauchen kann. Das Verfahren wurde ursprünglich in Zusammenarbeit mit *Lipscomb* entwickelt und verdankt

[250] *V. Griffing*, J. chem. Physics 25, 1015 (1955); J. physic. Chem. 61, 11 (1957).

[251] *K. F. Herzfeld*, Z. Naturforsch. 3a, 457 (1948); Rev. mod. Physics 21, 527 (1949).

[252] *R. F. W. Bader*, Canad. J. Chem. 40, 1164 (1962); vgl. auch *R. G. Pearson*, J. Amer. chem. Soc. 91, 1252 (1969); *L. Salem*, Chem. Physics Letters 3, 99 (1969).

[253] *L. J. Oosterhoff*, zitiert in *E. Havinga* u. *J. L. M. A. Schlatmann*, Tetrahedron 16, 151 (1961).

[254] *Ya. K. Syrkin*, Izvest. Akad. Nauk SSSR 1959, 238, 389, 401, 600.

[255] *A. T. Balaban*, Rev. roum. Chim. 11, 1097 (1966); 12, 875 (1967).

[256] *J. Mathieu* u. *J. Valls*, Bull. Soc. chim. France 1957, 1509.

[257] Unter anderem: *J. J. Vollmer* u. *K. L. Servis*, J. chem. Educat. 45, 214 (1968); *S. J. Miller*, Advances in Physical Organic Chemistry 6, 185 (1968). *G. B. Gill*, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 22, 338 (1968); *D. Seebach*, Fortschr. chem. Forsch. 11, 177 (1969); *P. Millie*, Bull. Soc. chim. France 1966, 4031; *M. Orchin* u. *H. H. Jaffé*: The Importance of Antibonding Orbitals. Houghton-Mifflin, Boston 1967; *E. M. Kosower*: An Introduction to Physical Organic Chemistry. Wiley, New York 1968; *O. Cervinka* u. *O. Kitz*, Chem. Listy 61, 1036 (1967); 62, 321 (1968); *J. P. M. Houbiers*, Chem. Weekbl. 62, 61 (1966); *C. Hörig*, Z. Chem. 7, 298 (1967); *M. J. S. Dewar*: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York 1969.

[258] *K. Fukui* in *P.-O. Löwdin* u. *B. Pullman*: Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology. Academic Press, New York 1964, S. 513; *K. Fukui* in *O. Sinanoglu*: Modern Quantum Chemistry. Academic Press, New York 1965, S. 49.

[259] *R. Hoffmann* u. *W. N. Lipscomb*, J. chem. Physics 36, 2179 (1962); 37, 2872 (1962); *R. Hoffmann*, ibid. 39, 1397 (1963); 40, 2474, 2480, 2745 (1964); Tetrahedron 22, 521, 539 (1966).

viel den vorangegangenen Untersuchungen von *Longuet-Higgins* an Borhydriden.

Von besonderem Interesse sind einige Anwendungen des Prinzips von der Erhaltung der Orbitalssymmetrie in neuen Richtungen. Erwähnung verdienen hier vor allem die Ableitung von Auswahlregeln für die Isomerisierung und Substitution von Übergangsmetall-Komplexen^[260], der Vorschlag, daß die Orbitalssymmetrie auch bei Chemilumineszenz-Reaktionen eine bestimmende Rolle spielt^[261], und die Analyse der Orbitalssymmetrie bei der Energie-Übertragung im angeregten Zustand^[262].

14. Ausblick

Wir haben das Prinzip von der Erhaltung der Orbitalssymmetrie erklärt und seine Anwendung an Beispielen verdeutlicht. Zum Schluß ist es vielleicht nützlich zu

[260] D. R. Eaton, J. Amer. chem. Soc. 90, 4272 (1968).

[261] F. McCapra, Chem. Commun. 1968, 155.

[262] E. F. Ullman, J. Amer. chem. Soc. 90, 4158 (1968).

betonen, daß dieses Prinzip letzten Endes auf dem unumstößlichen Grundsatz beruht, daß eine chemische Reaktion umso glatter verläuft, je mehr *Bindungsbeziehungen* in ihrem Verlauf erhalten bleiben. Wir können also nicht daran zweifeln, daß dieses Prinzip von Dauer ist, einerlei in welcher Sprache man es beschreibt und in welchem Maße die Genauigkeit seiner Anwendung und seiner Formulierung zunehmen wird.

Es ist auch nicht daran zu zweifeln, daß es erweitert werden wird, sowohl im Grundsätzlichen als auch im Detail. Da jeder Elementarschritt einer *beliebigen* chemischen Umwandlung ein *Synchronprozeß* ist, muß dieses Prinzip auf *alle* Reaktionen anwendbar sein. Seine Brauchbarkeit in der anorganischen Chemie ist noch kaum untersucht worden. Und in dem schon abgesteckten Bereich begrenzt nur die Phantasie die Zahl und Art neuer und faszinierender Moleküle, mit denen sich noch nie dagewesene und trotzdem bereits als möglich erkannte Reaktionen verwirklichen lassen.

Eingegangen am 7. Januar 1969 [A 710]