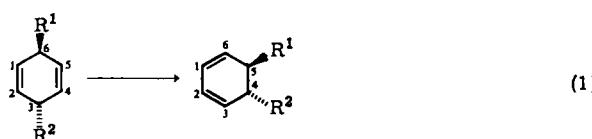


Dyotrope Umlagerungen, eine neue Klasse orbitalsymmetrie-gesteuerter Reaktionen. Typ II

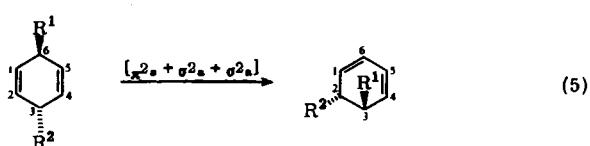
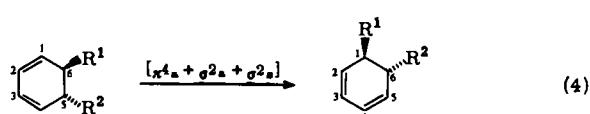
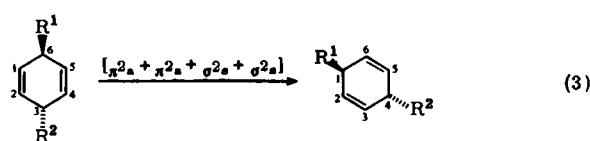
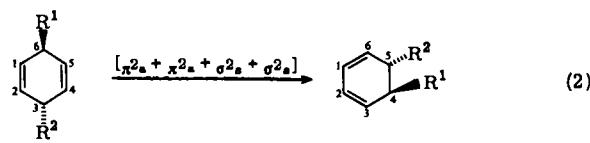
Von Manfred T. Reetz^[1]

Eine dyotrope Reaktion vom Typ II wurde als intramolekularer Vorgang definiert^[1], bei dem zwei σ -Bindungen gleichzeitig wandern, ohne dabei ihre Stellungen miteinander zu vertauschen. In dieser Mitteilung wird gezeigt, daß strukturell sehr unterschiedliche Moleküle solche Reaktionen eingehen können, und daß für ein gegebenes System mehrere Reaktionswege denkbar sind.

Substituierte Cyclohexadiene dienen zur Illustration. Die Wanderung beider Gruppen R unter Retention der Konfiguration wie in (1) ist eine dyotrope Umlagerung vom Typ II.



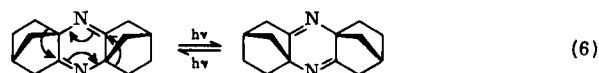
Die Analyse dieser Reaktion mit einem Korrelationsdiagramm unter Verwendung einer zweizähligen Symmetriechse zeigt, daß bei einer thermischen Reaktion die Orbitalsymmetrie^[2] nicht erhalten bleibt. Vier weitere dyotrope Reaktionsmöglichkeiten sind in (2), (3), (4) und (5) wiedergegeben^[3]. Die Anwendung der Orbitalsymmetrie-Regeln^[2] führt zur Voraussage, daß (2), (3) und (4) thermisch verboten sind^[4], es sei denn, eine der Gruppen R wandere unter Inversion. In (5) ist eine der Doppelbindungen nicht direkt an der Reaktion beteiligt, wodurch die Umlagerung von vornherein thermisch erlaubt ist. Bei photochemischen Umlagerungen kehren sich die Voraussagen um.



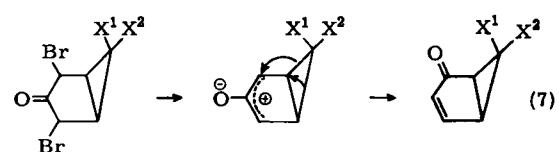
Dyotrope Reaktionen am Cyclohexadien selbst sind bislang unbekannt. Jedoch haben Farnum und Carlson^[5] ein

[*] Dr. M. T. Reetz
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

zu (3) analoges System untersucht. Um die photochemisch induzierte Racemisierung des abgebildeten Dihydropyrazins zu erklären, postulierten sie eine Umlagerung (6), in der entsprechend (3) zwei σ -Bindungen gleichzeitig wandern.

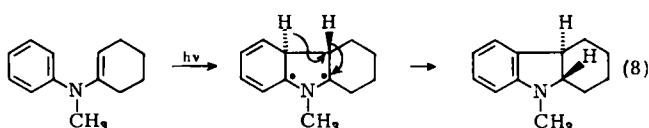


Von einer zu (4) analogen Reaktion, bei der die eine σ -Bindung eine neue Position einnimmt und die andere gleichzeitig deren „Spur“ folgt, ist kürzlich berichtet worden: Für die Favorski-Reaktion (7) von Bicyclo[3.1.0]hexanon-Derivaten hat Zimmerman^[6] zur Erklärung der Stereochemie eine sigmatrope [1,4]-Umlagerung unter Inversion der Konfiguration herangezogen.



In derselben Veröffentlichung zeigte Zimmerman eine alternative Betrachtungsmöglichkeit auf, in der beide σ -Bindungen des Cyclopropanrings gleichzeitig am C₅-Gerüst „entlang gleiten“ (siehe Pfeile). Dies ist eine thermisch erlaubte dyotrope [_{2s} + _{2s} + _{2s}]-Reaktion.

Kürzlich hat Chapman^[7] bei der Photocyclisierung von N-Aryl-enaminen u. a. eine doppelte Wasserstoffverschiebung nach (8) in Erwägung gezogen, was einer photochemisch erlaubten, dyotropen [_{4s} + _{2s} + _{2s}]-Reaktion entspräche.



Diese Beispiele zeigen, daß dyotrope Umlagerungen prinzipiell als Reaktionsmöglichkeit berücksichtigt werden sollten. Da jedoch eine gleichzeitige Lösung von zwei σ -Bindungen im allgemeinen eine hohe Aktivierungsenergie erfordert, kann nicht vorausgesagt werden, in welchem Ausmaß dyotrope Reaktionen realisierbar sind.

Eingegangen am 27. Dezember 1971 [Z 548 b]

[1] M. T. Reetz, Angew. Chem. 84, 161 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 2 (1972).

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

[3] syn-Reaktionswege sind hier nicht aufgezeigt. Sie verhalten sich in der Orbitalsymmetrie wie die diskutierten anti-Umlagerungen. Zwei „gleichzeitig“ ablaufende sigmatrope [1,3]-Reaktionen werden ebenfalls nicht erörtert.

[4] Außer als dyotrope Reaktion kann (2) auch als Sequenz von zwei sigmatropen Umlagerungen, [1,3] und [1,5], dargestellt werden.

[5] D. G. Farnum u. G. R. Carlson, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6700 (1970).

[6] H. E. Zimmerman u. D. S. Crumrine, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5612 (1968); siehe auch T. M. Brennan u. R. K. Hill, ibid. 90, 5614 (1968).

[7] O. L. Chapman, G. L. Eian, A. Bloom u. J. Clardy, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2918 (1971).