

Die Vielfalt thermischer pericyclischer Reaktionen

Von James B. Hendrickson^[*]

Thermische pericyclische Sechselektronen-Reaktionen werden anhand eines Sechscentren- und eines Fünfzentren-Modells bezüglich der Zahl möglicher Reaktionstypen, die sich sowohl durch Variation der „ σ -Schale“ als auch durch Kombination verschiedener Atome in allen möglichen Anordnungen ableiten lassen, systematisch untersucht. Für diese Reaktionen, deren Anzahl in die Tausende geht, wird eine einfache und einheitliche Nomenklatur vorgeschlagen. Sie werden des weiteren nach ihrem potentiellen Nutzen für synthetische Grundverfahren gruppiert (Aufbau, Eliminierung, Umfunktionalisierung etc.). Die Methodik zielt darauf ab, Auswahlkriterien anzugeben, nach denen neue Reaktionen aufgefunden werden können. Die Diskussion von Reaktionsprofilen erlaubt die Ermittlung jener Atomanordnungen in Molekülen, welche eine Reaktion erleichtern.

1. Einleitung

Das Merkmal gewöhnlicher thermischer pericyclischer Reaktionen^[1] ist ein cyclischer Übergangszustand mit drei Elektronenpaaren, der durch größtmögliche Überlappung aller beteiligten Orbitale und Delokalisation aller sechs Elektronen stabilisiert wird. Diese Resonanzstabilisierung war schon früh von Evans^[2] erkannt worden. Dewar^[3a] hat neulich die Analogie von aromatischen Systemen und pericyclischen Reaktionen verdeutlicht. Jede cyclische Anordnung von $4n + 2$ delokalisierten Elektronen^[3b] ist die Grundlage eines stabilen aromatischen Moleküls, aber auch einer Reihe von pericyclischen Reaktionen. Wie im folgenden gezeigt wird, lassen sich diese Reaktionen formal darauf zurückführen, daß einzelne σ -Bindungen des ursprünglichen Molekülgerüstes gelöst werden. Die Reaktionen sind Gleichgewichte, und durch eine überschlagsmäßige Berechnung der mittleren Bindungsenergien kann in der Regel das stabilere Molekülensemble und somit die Lage des Gleichgewichts bestimmt werden. Die allgemeine Reaktion wird weder durch Austausch der beteiligten Atome, noch durch Anwesenheit anderer Moleküle (Lösungsmittel, Reagentien) wesentlich verändert; sie umfaßt eine beträchtliche Vielfalt von Spielarten, worunter mehrere von synthetischer Bedeutung sind. So bietet sie z. B. oft ausgezeichnete Möglichkeiten, C—C-Bindungen zu knüpfen sowie gespannte, empfindliche oder sonst schwer zugängliche Teilsysteme aufzubauen, wobei im allgemeinen eine hohe Stereospezifität beobachtet wird. Ziel dieser Abhandlung ist es, Anzahl und Art aller theoretisch möglichen Reaktionen zu untersuchen, die durch Veränderung des σ -Gerüstes und durch Variation der beteiligten Atome zustande kommen.

2. Sechscentren-Modell

Es empfiehlt sich, zur Lösung des Permutationsproblems den drei beweglichen Elektronenpaaren alternierende Bindungen in einem sechsgliedrigen Ring zuzuordnen. Sodann bildet man sämtliche möglichen Kombinationen von 0 bis 6 reaktionsin-

varianten σ -Bindungen (B), welche die sechs Atome verknüpfen. Diese reaktionsinvarianten σ -Bindungen bezeichnen wir als die „Schale“ der reagierenden Spezies. Es sind dreizehn verschiedene solcher Schalen möglich. Tabelle 1 zeigt sie mit und ohne Berücksichtigung der beweglichen Elektronenpaare. Obwohl die Schalen nur als σ -Bindungen definiert sind, kommen in einigen Fällen noch π -Bindungen hinzu, wie z. B. bei der Addition einer Acetylen-Komponente an ein Dien. Diese π -Bindungen sind aber weder Bestandteil des σ -Skeletts, noch gehören sie zu den beweglichen Elektronenpaaren und werden deshalb außer acht gelassen. Die reagierenden Spezies sind in Tabelle 1 so angeordnet, daß die stabilere der beiden Formen sich rechts vom Doppelpfeil befindet. Die Energieunterschiede zwischen den Formen werden für den carbocyclischen Fall angegeben; bei anderen Atomkombinationen kann sich die Gleichgewichtslage unter Umständen umkehren. In sechs der dreizehn aufgezeichneten Fälle sind die beiden Formen (für C₆) identisch.

Die Vielfalt der Schalen sowie der Atomkombinationen ist vergleichbar der Vielfalt mehrfach substituierter Aromaten, deren kürzlich eingeführte Buchstabenbezeichnung^[4] übernommen wurde. Alle Schalen, ausgenommen B=3_L, besitzen Symmetrie. Man kann zwei Arten zweizähliger Symmetrie unterscheiden: 1. Achse und Ebene durch gegenüberliegende Atome, in B=2_O und 4_T; 2. Achse und Ebene durch gegenüberliegende Bindungen, in B=1, 2_M, 3_V, 4_T und 5. Vierzählige Symmetrie findet man bei B=2_P und 4_X, sechszählige Symmetrie bei B=0, 3_A und 6. Die unterscheidbaren Positionen in einer Schale werden von einem Symmetrieelement aus nummeriert.

Die Schalen sind zudem durch die Art der Reaktion – d. h. durch die Zahl der an der Reaktion teilnehmenden Komponenten – charakterisiert: Ausgehend von zwei (oder drei) Komponenten findet eine *Cycloaddition* statt; *Fragmentierung* und *Umlagerung* sind durch die Umwandlung eines Moleküls in zwei oder mehr Komponenten bzw. in ein umgelagertes Molekül gekennzeichnet. Die Umlagerungen sind *sigmatrop* (B=4_T und 4_C) oder *elektrocyclisch* (B=5).

	vorwärts	rückwärts
Cycloaddition	B=0, 1, 2, 3, 4 _T	B 0, 1, 2 _O , 2 _P
Fragmentierung	keine	2 _M , 3, 4 _T
Umlagerung	4 _X , 4 _C , 5	4 _X , 4 _C , 5

[*] Prof. Dr. J. B. Hendrickson
Edison Chemistry Laboratories
Brandeis University
Waltham, Mass. 02154 (USA)

Tabelle 1. Kombinationen thermischer pericyclischer Reaktionen mit sechs Zentren.

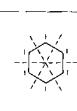
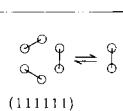
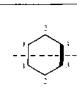
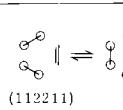
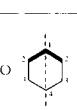
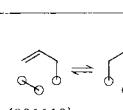
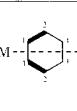
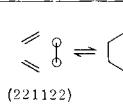
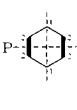
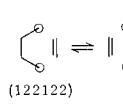
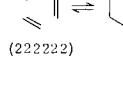
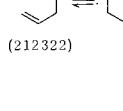
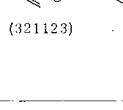
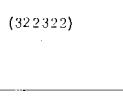
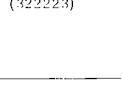
Schale	Symmetrie	Reaktion [a,d]	Atome [b]	C ₅ Z	C ₄ Z ₂ [c]			C ₃ Z ₃ [c]			Σ
					O	M	P	V	L	Δ	
B=0		 (111111) 0	N	1	1	1	1	1	1	7	
			O	1	1	1	1	1	1	7	
			NO		2	1	1			4	
			N ₂ O					3	6	10	
			NO ₂					3	6	10	
			Σ	2	4	3	3	8	14	38	
B=1		 (112211) 25	N	3	4	3	2	3	6	22	
			O	3	4	3	2	3	6	22	
			NO		6	6	3			15	
			N ₂ O					9	18	30	
			NO ₂					9	18	30	
			Σ	6	14	12	7	24	48	119	
B=2		 (321112) 0	N	4	3	4	2	4	6	2	25
			O	3	2	3	1	3	3	1	16
			NO		5	5	3				13
			N ₂ O					8	15	3	26
			NO ₂					7	12	3	22
			Σ	7	10	12	6	22	36	9	102
		 (221122) 50	N	3	4	3	2	3	6	1	22
			O	3	4	3	2	3	6	1	22
			NO		6	6	3				15
			N ₂ O					9	18	3	30
			NO ₂					9	18	3	30
			Σ	6	14	12	7	24	48	8	119
B=3		 (222222) 75	N	1	1	1	1	1	1	1	7
			O	1	1	1	1	1	1	1	7
			NO		2	1	1				4
			N ₂ O					3	6	1	10
			NO ₂					3	6	1	10
			Σ	2	4	3	3	8	14	4	38
		 (212322) 25	N	6	6	6	3	6	12	2	41
			O	5	4	4	2	3	6	1	25
			NO		10	10	5				25
			N ₂ O					15	30	5	50
			NO ₂					12	24	4	40
			Σ	11	20	20	10	36	72	12	181
B=4		 (321123) 25	N	3	4	3	2	3	6	1	22
			O	2	2	1	1	1	1	0	8
			NO		4	4	2				10
			N ₂ O					6	12	2	20
			NO ₂					4	7	1	12
			Σ	5	10	8	5	14	26	4	72
		 (322322) 0	N	2	2	2	2	2	3	1	14
			O	1	1	1	1	0	1	0	5
			NO		2	2	1				5
			N ₂ O					3	6	1	10
			NO ₂					2	4	1	7
			Σ	3	5	5	4	7	14	3	41
		 (322223) 50	N	3	4	3	2	3	6	1	22
			O	2	2	1	1	1	1	0	8
			NO		4	4	2				10
			N ₂ O					6	12	2	20
			NO ₂					4	7	1	12
		 (123332) 0	N	4	3	4	2	4	6	2	25
			O	2	1	1	0	1	0	0	5
			NO		3	3	2				8
			N ₂ O					5	9	2	16
			NO ₂					3	3	1	7
			Σ	6	7	8	4	13	18	5	61

Tabelle 1. (Fortsetzung)

Schale	Symmetrie	Reaktion [a,d]	Atome [b]	C ₅ Z	C ₄ Z ₂ [c]			V	C ₃ Z ₃ [c]			Σ		
					O	M	P		L	Δ				
B=5		\rightleftharpoons	N	3	4	3	2	3	6	1	22			
			O	1	1	0	0	0	0	0	2			
			NO	2	2	1	—	—	—	—	5			
			N ₂ O	—	—	—	—	3	6	1	10			
			NO ₂	1	—	—	—	1	1	0	2			
			Σ	4	7	5	3	7	13	2	41			
B=6		\rightleftharpoons	N	1	1	1	1	1	1	1	7			
			O	0	0	0	0	0	0	0	0			
			NO	0	0	0	—	—	—	—	0			
			N ₂ O	—	—	—	—	0	0	0	0			
			NO ₂	—	—	—	—	0	0	0	0			
			Σ	1	1	1	1	1	1	1	7			
				ΣΣ	62	113	104	64	190	354	70	957		
						281			614					

[a] Eingekreiste Atompositionen werden über σ -Bindungen verschoben; die Zahlen rechts unter den Strukturen sind die Differenzen der mittleren Bindungsgenergien (kcal/mol) für die C₆-Fälle.

[b] N und O sind verallgemeinerte Symbole für Atome und Gruppen mit v=3 bzw. v=2.

[c] Die relative Lage der Heteroatome Z ist angegeben.

[d] Für jede Schale ist in Klammern die minimale Valenz eines jeden Atoms angegeben; man beginnt bei einem Symmetrieelement (d. h. bei einem Atom mit der Nummer 1) im Uhrzeigersinn zu zählen.

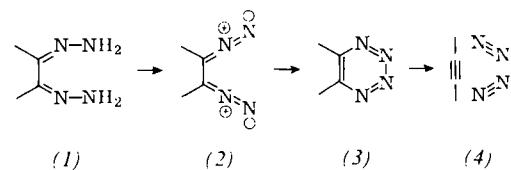
Der Fall mit kompletter Schale B=6 ist nichts anderes als die Grenzstrukturschreibweise für Benzol oder seine Heteroatom-Analoga (Pyridin, Pyrimidin, Pyrylium-Salze etc.).

Jeder Atomposition einer Schale kommt eine formale Minimalvalenz v (v=1, 2, 3) zu, welche in Tabelle 1 der Zahl von Bindungen, die von einem Atom ausgehen, entspricht. Die sechs notwendigen Minimalvalenzen der Atome sind für jede Schale aufgeführt. Die größten Minimalvalenzen (v=3) findet man im Fall B=6. Beispielsweise lautet die Valenzliste für B=4_T 322223. In den Fällen B≤3 (mit Ausnahme von B=3_A) sowie auch 4_C gibt es Atome der Minimalvalenz v=1. Wird eine solche Einfachbindung verschoben, so spricht man von einer σ -Verschiebung. Derartige Reaktionen sind in der synthetischen Chemie von großer Bedeutung, besonders wenn das betreffende Atom mit v=1 kein Wasserstoffatom ist. Es sind einige Beispiele bekannt, bei denen C-C-Bindungen verschoben werden, die nicht Teil eines weiteren Ringes sind^[15, 6]. Alle Reaktionen dieses Typs sind sigmatrope Umlagerungen; in den weitaus meisten Fällen^[11] wird jedoch ein H-Atom übertragen.

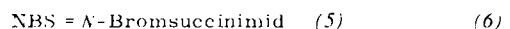
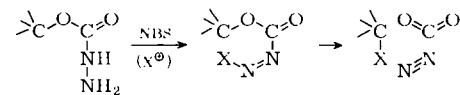
Zu den Heteroatomen oder Gruppen mit v=2 gehören O, S, SO, SO₂ und N-R; in Fällen mit v=3 ist häufig N beteiligt, seltener P oder O[⊕]. Als weitere Zentren kommen auch Metallatome und Metallionen in Frage. Die Gruppen mit v=3, 2 und 1 werden im folgenden durch N, O bzw. H symbolisiert.

Die Kombinationen, welche sich durch Einsetzen von Atomen der Gruppen N, O und II in die verschiedenen Positionen der σ -Schale erzeugen lassen, können nun tabelliert werden. Ihre Anzahl ist für jede Schale in Tabelle 1 aufgeführt. Die Bezeichnung bedeutet (vgl. ^[4]): C₅Z=monosubstituierte Schale; C₄Z₂=zwei Heteroatome (relative Lage: ortho (O), meta (M) oder para (P)); C₃Z₃=drei Heteroatome (relative Lage: V, L oder Δ); usw. Die größte Anzahl von Kombinationen tritt im Fall B=3_L auf, da hier keine Symmetrie vorhanden ist. Tabelle 1 zeigt die Zahl der Möglichkeiten für mono-, di- und trisubstituierte Schalen, wenn als Heteroatome Kombinationen der Gruppen N (v=3) und O (v=2) eingesetzt werden, d. h. N_nO_m (n, m=0, 1, 2). Die Möglichkeiten bei der zu-

sätzlichen Einführung von Atomen mit v=1 (H) sind in Tabelle 2 angegeben. Kombinationen mit mehr als drei Heteroatomen wurden nicht einbezogen, da einerseits die Anzahl möglicher Kombinationen von N_nO_m stark zunimmt, andererseits die Wahrscheinlichkeit der Realisierung von Reaktionen mit vier oder fünf Heteroatomen gering ist^[17]. Es sind allerdings einige konkrete Fälle bekannt, die eine solche Anhäufung von Heteroatomen aufweisen. Die Oxidation von 1,2-Bishydrazonen zu Acetylenen^[8] könnte durchaus über die Stufen (1) \rightarrow (2) \rightarrow (3) \rightarrow (4) verlaufen; die letzte Stufe wäre so eine Reaktion mit B=3_A (C₂N₄)₀.



Die kürzlich gefundene Umfunktionalisierung von Alkoholen^[9], (5) \rightarrow (6), lässt sich dem Typ B=2_M (C₂N₂OX) zuordnen.



Die einfachste pericyclische Reaktion, B=0 (H₆), scheint bei Wasserstoffs austauschvorgängen der bevorzugte Reaktionsweg zu sein. Die hohe Entropie zur Anordnung von drei Molekülen Wasserstoff zu einem Sechsring wird durch die dadurch erreichte Stabilisierung mehr als kompensiert^[10].

Tabelle 2 zeigt diejenigen Schalen mit B>1, welche Kombinationen mit Atomen der H-Gruppe zulassen (in Tabelle 1 durch Kreise bezeichnet). Weitere Substitution der verbleibenden Atome durch Elemente der Gruppen O und N führt dann zu den unter Z₁, Z₂ und Z₃ angegebenen Zahlen.

Die Summe aller Permutationen von Schalen und Heteroatomen kann nicht mit einer einfachen Formel berechnet werden.

Tabelle 2. Kombinationen thermischer pericyclischer Reaktionen mit sechs Zentren und Wasserstoffverschiebungen.

Schale	Symmetrie	Reaktion [a]	Atome [b]	Z ₁ [c]		Z ₂ [c]		Z ₃ [c]		Σ		
				O	M	P	V	L	A			
B ² O	H ₂		N	5	4	3	2	3	6	1	24	
			O	4	2	2	1	1	3	1	14	
			NO	6	5	3	1	7	14	3	14	
	H ₃		N ₂ O					5	10	3	18	
			NO ₂									
			Σ	9	12	10	6	16	33	8	94	
B ² P	H ₂		N	3	2	3	1	2	3	1	15	
			O	2	1	2	1	0	2	0	8	
			NO	3	3	2					8	
	H ₃		N ₂ O					3	8	1	12	
			NO ₂					2	7	1	10	
			Σ	5	6	8	4	7	20	3	53	
B ² S	H ₂		N	1	1	1	1	2	2	0	14	
			O	4	3	2	1	0	1	0	7	
			NO	3	1	1	1				9	
	H ₃		N ₂ O	4	3	2			4	5	0	
			NO ₂					2	4	0	6	
			Σ	7	8	6	4	8	12	0	45	
B ² Si	H ₂		N	3	2	2	1	1	1	1	11	
			O	2	0	2	0	0	0	1	5	
			NO	2	3	1			1	2	6	
	H ₃		N ₂ O					1	1	2	5	
			NO ₂					1	1	2	4	
			Σ	5	4	7	2	3	4	6	31	
B ² Ge	H ₂		N	2	1	1	0	1	0	0	5	
			O	1	0	1	0	0	0	0	2	
			NO	1	1	0			1	0	1	
	H ₃		N ₂ O					1	0	0	1	
			NO ₂					1	0	0	1	
			Σ	3	2	3	0	3	0	0	11	
B ² Al	H ₂		N	5	4	4	2	3	8	1	27	
			O	5	4	4	2	3	8	1	27	
			NO	8	8	4			6	24	3	
	H ₃		N ₂ O					6	24	3	33	
			NO ₂					6	24	3	33	
			Σ	10	16	16	8	18	64	8	140	
B ² Si ₂	H ₂		N	2	2	1	1	1	1	0	8	
			O	2	2	1	1	1	1	0	8	
			NO	3	2	1			3	3	6	
	H ₃		N ₂ O					3	3	0	6	
			NO ₂					3	3	0	6	
			Σ	4	7	4	3	8	8	0	34	
B ² P ₂	H ₂		N	3	2	3	1	2	3	1	15	
			O	3	2	3	1	2	3	1	15	
			NO	4	4	4	2		5	9	10	
	H ₃		N ₂ O					5	9	2	16	
			NO ₂					5	9	2	16	
			Σ	6	8	10	4	14	24	6	72	
B ² Si ₃	H ₂		N	1	1	1	1	0	1	0	5	
			O	1	1	1	1	0	1	0	5	
			NO	1	1	1	1				3	
	H ₃		N ₂ O					0	3	0	3	
			NO ₂					0	3	0	3	
			Σ	2	3	3	3	0	8	0	19	
B ² Al ₂	H ₂		N	5	4	4	2	3	6	1	25	
			O	4	2	3	1	1	2	1	14	
			NO	6	7	3			7	14	3	
	H ₃		N ₂ O					5	10	3	24	
			NO ₂					5	10	3	18	
			Σ	9	12	14	6	16	32	8	97	
B ² Al ₃	H ₂		N	5	4	4	2	3	6	1	25	
			O	3	1	1	1	0	1	0	7	
			NO	4	5	3			4	12	2	
	H ₃		N ₂ O					1	7	1	9	
			NO ₂					1	7	1	9	
			Σ	8	9	10	6	8	26	4	71	

Tabelle 2. (Fortsetzung)

[a] Wie in Tabelle 1 mit Wasserstoffatomen ($v=1$) in allen möglichen Positionen.

[b] Heteroatome (Z) wie in Tabelle 1, ausgenommen Wasserstoffatome.

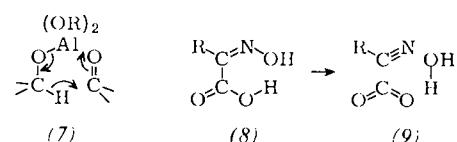
[c] Anzahl und relative Lage von Heteroatomen (ausgenommen Wasserstoff).

Die Summe der in den Tabellen 1 und 2 angeführten Kombinationen, zuzüglich die dreizehn C₆-Fälle, ergibt 1683 formal mögliche Reaktionen. Mit den hier nicht angegebenen Fällen (C₂Z₄, CZ₅ usw.) steigt ihre Zahl auf über 2000! Überdies kann man die Anzahl der Zentren unter Beibehaltung der Elektronenzahl 4n+2 ändern. Das 5-Zentren/6-Elektronen-Modell soll in Abschnitt 3 ausführlich besprochen werden. Die sich so ergebenden Systeme erinnern an die strukturelle Vielfalt von Heterocyclen, und ein gutes Verzeichnis bekannter Reaktionen könnte am besten analog dem Ring-Index^[11] für Heterocyclen aufgebaut werden.

Um die Beschreibung sowie Vergleiche pericyclischer Reaktionen, welche oft in der Literatur kaum als solche direkt erkennbar sind, zu erleichtern, brauchen wir eine einfache, ordnende Nomenklatur, die auf den verschiedenen Kombinationen der Schalen mit den Gruppen der Heteroatome beruht. Charakterisieren wir die σ -Schale mit B, so können wir die Atomkombinationen einfach in Klammern angeben (s. oben). Die Gesamtzahl der Zentren ist damit auch bestimmt. Beispiele: $C_4Z_2 = (C_4N_2)$, (C_4NO) , (C_4OH) usw.: $C_3Z_2 = (C_3O_2)$, (C_3NH) usw. – Die Positions isomere unterscheidet man am besten dadurch, daß man die relative Lage der Heteroatome oder der Kohlenstoffatome durch einen Buchstabenindex kennzeichnet. So bedeutet z. B. $(C_4NO)_p$, daß N und O *para*-Stellung enehmen: $(C_2N_4)_M \equiv (C_2N_4)_p$, wobei sich die erste Formel auf die Kohlenstoffatome, die zweite auf die Stickstoffatome bezieht. Die Verwendung eines einzigen Buchstabens genügt in den meisten Fällen; nur in komplizierten Fällen ist eine solche Beschreibung gelegentlich unvollständig, sei es bezüglich der relativen Orientierung von Heteroatomen wie z. B. bei $(C_3NOH)_t$, oder bezüglich der Lage solcher Atome auf einer vorgegebenen Schale. Der Gebrauch einer vollständigen Nomenklatur erscheint jedoch zu schwerfällig. Ein erstes Verzeichnis bekannter pericyclischer Reaktionen, die der Literatur entnommen wurden, befindet sich am Schluß dieses Beitrags.

Wir werden im folgenden auch außer acht lassen, ob eine Reaktion konzertiert, d. h. nach den Regeln der Erhaltung der Orbitalsymmetrie^[11], verläuft oder nicht; in manchen Fällen sind mechanistische Aspekte sowieso nicht bekannt. Ob-

wohl die C₆-Fälle (und auch die C+H-I-Fälle) von Schalen mit B < 3 bisher unbekannt sind (außer wir würden Wasserstoffübertragungen als $B = 2_p(C_4H_2)_p$ und katalytische allylische Wasserstoffaustauschreaktionen als $B = 2_o(C_3H_3)_v$ bezeichnen), gibt es eine ganze Anzahl von cyclischen Reaktionen mit Heteroatomen, welche in dieses Schema passen: die Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion sowie die Oppenauer-Oxidation mit $B = 2_p(C_2MO_2H)_M$ (vgl. (7)), die Cannizzaro- und die Leuckart-Reaktionen, die thermische Fragmentierung von α -Hydroxyiminoxsäuren ((8) → (9)): $B = 2_M(C_2NO_2H)_o$ und eine große Zahl pyrolytischer Decarboxylierungen.



Die Zahl der möglichen Variationen in der Schale der verallgemeinerten pericyclischen Reaktion ist zwar groß, aber endlich. Das hier vorgestellte Schema erlaubt es, die möglichen Reaktionen in etwa zu überblicken, was sich bei der Suche nach neuen Reaktionstypen als sehr nützlich erweisen sollte. Bei den meisten bekannten einschlägigen Reaktionen ist $B \geq 3$, und das Gerüst besteht fast nur aus Kohlenstoffatomen. Am häufigsten trifft man Schalen mit $B = 3_L, 4_X, 4_T, 4_U$ und 5 an. Um die Lage des Gleichgewichts festzustellen, kann die Energiedifferenz zwischen Produkt und Edukt überschlagsmäßig berechnet werden: Man braucht dazu nur die Differenz der Bindungsenergien zwischen den drei entstehenden und den drei sich lösenden Bindungen zu bilden. Mittlere Bindungsenergien sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Dort bedeutet die Zahl in der „ π “-Kolonne die Änderung der Bindungsenergie beim Übergang von einer Dreifach- zu einer Doppelbindung oder von der Doppel- zur Einfachbindung. Die „ σ “-Kolonne enthält die mittleren Bindungsenergien von Einfachbindungen. Da mit Ausnahme der Halogene die Bindungsenergien im allgemeinen von der chemischen Umgebung abhängig sind, wurden die Werte gerundet. Energiedifferenzen von weniger als etwa 20 kcal/mol sind zur Bestimmung der Gleichgewichtslage indessen mit Vorsicht zu interpretieren^{11,2}.

Tabelle 3. Mittlere Bindungsenergien [kcal/mol] [12].

	π	σ
C-C	60	85
C-N	75	75
C-O	100 (90) [a]	80 (90) [a]
N-N [b]	125	
	60	40
N-O	90	50
O-O	85	35
C-H		95
N-H		95
O-H		105 (120) [c]
C-Cl		82
C-Br		69
C-J		53
H-Cl		103
H-Br		88
H-J		71
Dreigliedriger Ring [d]		30

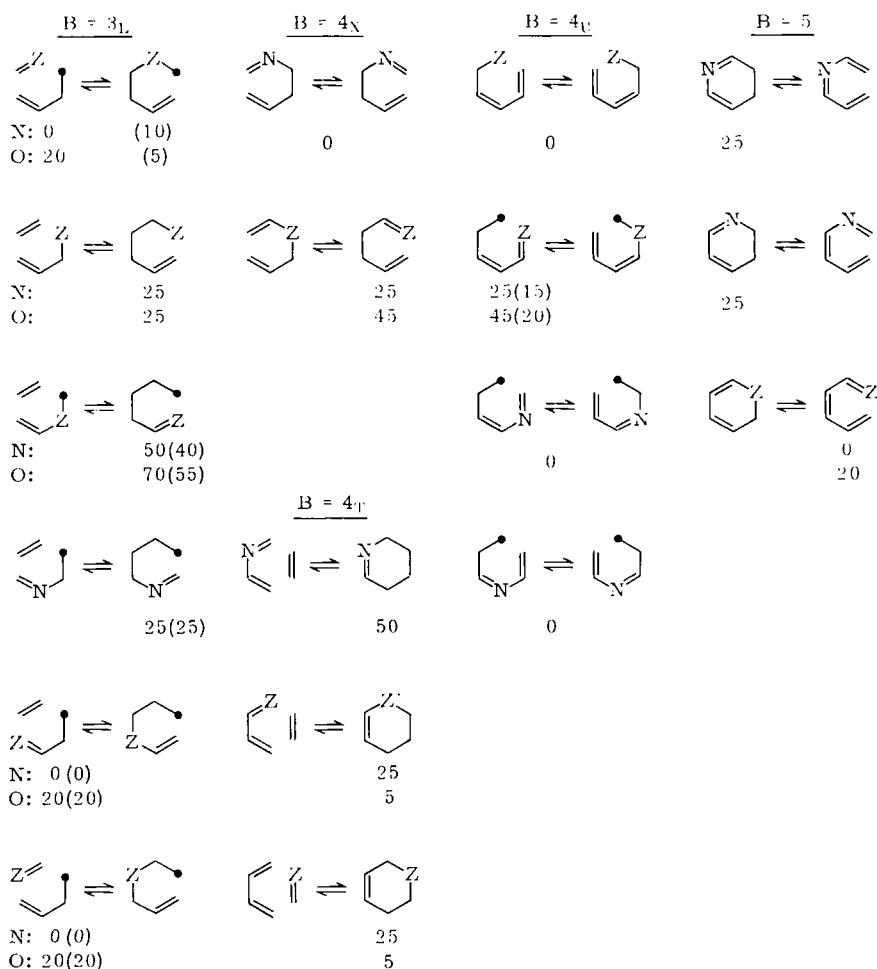
[a] Für C-OH.

[b] Der erste π -Wert gilt für N-N=N=N, der zweite für N=N-N-N.

[c] Für HO-H.

[d] Ungefährer Spannungsabbau.

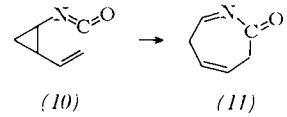
Die monosubstituierten Fälle (C_5Z) der oben erwähnten fünf Klassen ($B=3_L, 4_X, 4_T, 4_U$ und 5) sind in Schema 1 zusammengefaßt; es sind 29 Kombinationen auf 18 σ -Gerüsten angegeben.



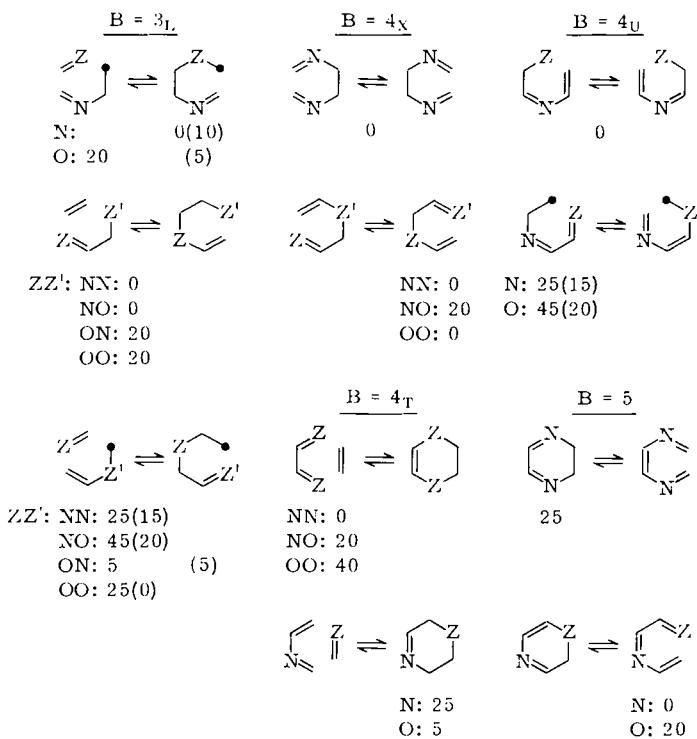
Schema 1. C_5Z -Kombinationen in höheren Schalen. Die Differenz der mittleren Bindungsenergien [12] ist unter der thermodynamisch stabileren Form in kcal/mol angegeben ($Z=N$ oder O). Ein schwarzer Punkt bezeichnet ein σ -verschobenes Atom: Der erste Energiewert bezieht sich auf C, der Wert in Klammern auf H.

Die Heteroatome Z ($= N$ oder O) und N gehören den Gruppen mit $v=2$ bzw. 3 an. Die mit einem schwarzen Punkt bezeichneten Atome gehören zur Gruppe $v=1$ ($B=3_L$ und 4_U). Ihre Positionen können zwar durch Kohlenstoff besetzt sein; häufiger findet man hier jedoch ein Wasserstoffatom. Unter der stabileren der beiden Formen ist die Differenz der mittleren Bindungsenergien für $Z=N$ und O eingetragen. In den Fällen, wo Atome mit $v=1$ vorkommen können, bedeutet die erste Zahl den Wert für eine σ -Verschiebung von Kohlenstoff; der Wert für eine σ -Verschiebung von Wasserstoff wurde in Klammern gesetzt.

Von diesen 29 Kombinationen (42 unter Einbezug der Wasserstoffatome) sind erst einige wenige verwirklicht^[13]. Die am besten untersuchte Reaktion ist die Claisen-Umlagerung^[14], $B=4_X(C_5O)$. Die Lage des Gleichgewichts wird hier hauptsächlich durch die Bildung einer Carbonyl-Gruppe bestimmt. Ein Beispiel der anderen $B=4_X$ -Reaktion ist bekannt für $(C_5N)^{[17]}$.



Die $C=N$ -Doppelbindung ist hier Teil einer Isocyanat-Gruppe; die treibende Kraft dieser Reaktion ist die Öffnung des



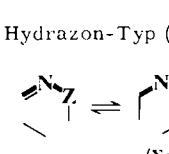
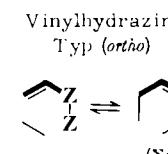
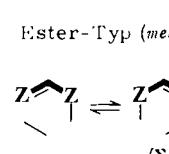
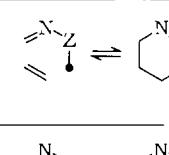
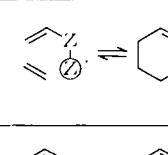
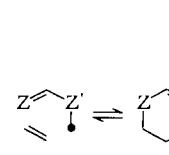
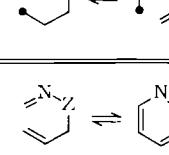
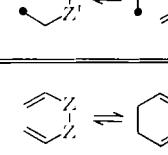
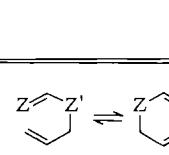
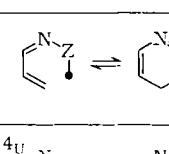
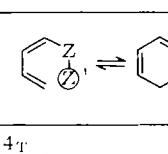
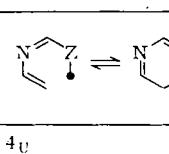
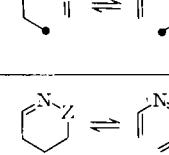
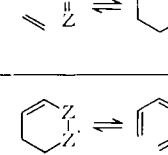
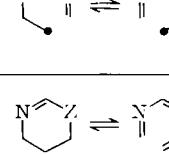
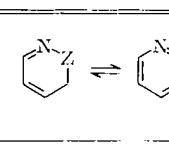
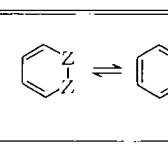
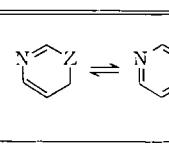
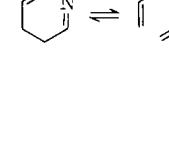
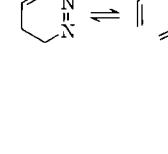
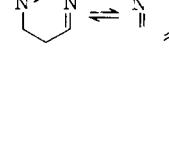
Schema 2. $para$ - C_4Z_2 -Kombinationen in höheren Schalen. Vgl. Schema 1.

Cyclopropanrings ((10) \rightarrow (11)). Dem dieser Umsetzung zugrundeliegenden Konzept dürfte allgemeine Bedeutung für die Herstellung von C-C-Bindungen zukommen.

Beispiele für „heterosubstituierte“ [4+2]-Cycloadditionen ($B=4_T$) wurden systematisch untersucht^[15]; nur der erste der drei angegebenen Fälle (Schema 1) scheint nicht bekannt zu sein. Die thermische Spaltung von Enol- und Inoläthern^[18] ist ein Beispiel für den fünften Fall von $B=3_L$. Der zweite Fall von $B=5$ erscheint in einer komplexen Umsetzung realisiert^[19]; wiederum ist die C=N-Doppelbindung Teil einer Isocyanat-Gruppe.

Die wesentlich größere Gruppe von C_4Z_2 -Reaktionen ist schon schwieriger zu ordnen. Die Summe von Atomkombinationen für die Schalen $B=3_L$, 4_X , 4_T , 4_U und 5 ergibt 121. Die *para*-orientierten Fälle mit Heteroatomen (26 Kombinationen auf 11 σ -Schalen) sind in Schema 2 aufgeführt. Die Zahl bekannter Reaktionen ist gering.

Die Anzahl *ortho*- sowie *meta*-orientierter Fälle ist etwas größer (49 *ortho* und 46 *meta*); bei näherer Betrachtung zeigt sich jedoch, daß nur jene Fälle von Interesse sind, in denen die Edukte verhältnismäßig einfach herzustellen sind. Als *ortho*-Fälle seien die Oxime, Hydrazone und ihre Tautomere erwähnt, als *meta*-Fälle die Gruppe der $Z=C-Z$ -Verbindungen, d. h. die Familie der Carbonsäure-Derivate. Wir wollen

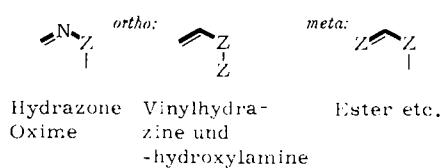
	Hydrazen-Typ (<i>ortho</i>)	Vinylhydrazin-Typ (<i>ortho</i>)	Ester-Typ (<i>meta</i>)
Minimalschale			
$B=3_L$			
$B=3_L$			
$B=4_X$			
$B=4_U$			
$B=4_T$			
$B=5$			
$B=5$			

Schema 3. Ausgewählte *ortho*- und *meta*- C_4Z_2 -Kombinationen mit partiellen Schalen $B_0=2_0$.

Schale	Hydrazon-Typ (<i>ortho</i>)			Vinylhydrazin-Typ (<i>ortho</i>)			Ester-Typ (<i>meta</i>)		
$B=3_L$	Z	N	N	N	N	O	O	N	N
	Z'	N	O	N	O	N	O	O	O
	20	50	75	70	90	110	25	45	5
	(10)	(40)					(15)	(0)	(-5)
$B=3_L$	Z	N	N	N	N	O	O		
	Z'	N	O	N	O	N	O		
	30	-5	50	65	65	105			
	(-30)	(-5)	(50)	(65)	(65)	(105)			
$B=4_X$	Z	N	N	N	N	O		N	N
	Z'	N	O	N	O	O		O	O
		-5	45	75	90	130		0	20
$B=4_U$	Z	N	N	N	N	O	O	N	N
	Z'	N	O	N	O	N	O	O	O
	-5	20	50	45	65	85	25	45	
	(-15)	(5)					(15)	(20)	
$B=4_U/4_T$	(4_U)	-50		(4_T)	N	O		(4_U)	O
		(-50)			55	30			(0)
$B=4_T$	Z	N	N	N	N	O	O	N	N
	Z'	N	O	N	O	N	O	O	O
	-55	-5	25	40	40	80	25	5	
$B=5$	Z	N	N	N	N	O		N	N
	Z'	N	O	N	O	O		N	O
	-30	-5	50	65	105		0	20	
$B=5$		-55			5			-25	

Schema 3 A. Differenzen der mittleren Bindungsenergien für die Beispiele von Schema 3. Die bevorzugte Gleichgewichtslage ist rechts für positive Werte, links für negative Werte [12]. Energiewerte in Klammern gelten für σ -Verschiebung von Wasserstoff (H).

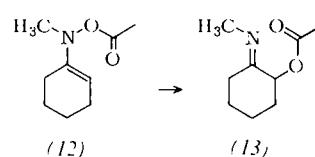
uns hier auf die Fälle beschränken, welche eine partielle *ortho*-Schale haben:



Durch diese Einschränkung kommen von den 19 *ortho*- σ -Schalen nur noch 16 in Frage: Gesättigte Hydrazine (zwei Fälle mit $B=3_L$) und die drei Diels-Alder-Reaktionen mit $Z=Z$ -Dienophilen ($B=4_T$) scheiden aus. Letztere sind gut bekannt für Sauerstoff, Azoverbindungen (Azodicarbonsäure-derivate) und Nitrosoverbindungen als Dienophile^[15]. Von den 18 *meta*- σ -Schalen werden so nur 7 berücksichtigt, nämlich diejenigen, bei denen die Schale selbst die beiden Heteroatome verbindet. Dadurch werden vor allem Acetale und ihre Stickstoffanaloga $Z-C(=O)-Z'$ ausgeschlossen. Mit diesen 7 *meta*- und den 16 *ortho*-Gerüsten sind anscheinend (mit Ausnahme der eben erwähnten Cycloadditionen) alle bekannten Reaktionen erfaßt. Schema 3 zeigt 54 der 95 möglichen *ortho*- und *meta*-Kombinationen. Die Differenzen der mittleren Bindungsenergien sind in Schema 3A zusammengestellt. Gut bekannt sind die Reaktionen von Vinylhydrazinen ($B=4_X$). Varianten der Cope-Umlagerung, darunter die Fischer-Indolsynthese (C_4N_2O); die $(C_4NO)_2$ -Analoga wurden in einem Übersichtsartikel von Hill et al.^[20] behandelt. Ein weiteres Beispiel ist die α -Acetoxylierung von Ketonen ((12) \rightarrow (13))^[21].

Ähnliche Umsetzungen findet man in den Esterpyrolysen (Schema 3 unter Ester-Typ; $B=3_L$, $(C_3O_2H)_L$, $(C_3OSH)_L$,

$(C_3NOH)_L$ usw.). Von diesen Eliminierungen sollte die Imino-ätherpyrolyse am leichtesten ablaufen. Unter den Ester-Typ-Reaktionen sind auch Allyumlagerungen ($B=4_X$) zu finden.



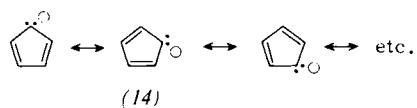
Bei der „En-Reaktion“ ($B=3_L(C_5H)$) liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Cycloadduktes. Die umgekehrte Fragmentierung verläuft jedoch im zweiten Vinylhydrazin-Fall von Schema 3 ($B=3_L$, $(C_3NOH)_L$) bereits bei Raumtemperatur mit Leichtigkeit^[22]; ein Grund dafür ist die Spaltung der schwachen N—O-Bindung.

3. Fünfzentren-Modell

Laut Definition von thermischen pericyclischen Reaktionen sind drei Elektronenpaare in einem cyclischen Übergangszustand notwendig, nicht aber sechs Zentren. Wie bei verwandten Aromaten, können daher auch für Reaktionen Ringe mit einer größeren oder kleineren Anzahl von Zentren in Betracht gezogen werden. Bei den Aromaten sind Fünfzentren-Gerüste am besten bekannt, beispielsweise Furan, Pyrrol, das Cyclopentadienyl-Anion etc. Ein Beispiel für einen siebengliedrigen Ring ist das Tropylium-Ion. Von diesem läßt sich eine Reihe von 7-Zentren/6-Elektronen-Reaktionen ableiten. Ähnlich können auch 4-Zentren/6-Elektronen-Systeme mit den dazugehörigen pericyclischen Reaktionen erfaßt werden. Für siebengliedrige

Ringe sind indessen Cycloadditionen aus Entropiegründen nicht so günstig; die viergliedrigen Ringe haben eine beträchtliche Winkelspannung. Diese beiden Modelle werden hier nicht behandelt.

Das Fünfzentren-Modell ist aus dem hexagonalen Modell herleitbar, wobei zwei Atome, die durch ein bewegliches Elektronenpaar verbunden sind, durch ein einziges Atom ersetzt werden, das zusätzlich ein nichtbindendes Elektronenpaar trägt. Auf diese Weise gelangt man zu einem fünfgliedrigen Ring mit zwei beweglichen Bindungen und einem nichtbindenden Elektronenpaar. Beispiele für die komplette σ -Schale ($B=5$) sind das Cyclopentadienyl-Anion (14) und seine neutralen Analoga, die 33 möglichen Heteroaromatnen mit $Z=N, O$ und S (O und S gehen in Tabelle 4 mit $v=3$ ein, da einige Grenzstrukturen $=O^{\oplus}-$ und $=S^{\oplus}-$ enthalten).



Die Symmetrie der Elektronenanordnung ist geringer als im Sechscentren-Modell: Anstelle von drei Symmetrieelementen gibt es nur eines (Ebene oder Achse). Infolgedessen findet man hier fünf verschiedene Formen, die sich dadurch unterscheiden, daß die beweglichen Elektronenpaare jeweils um den Winkel $2\pi/5$ gedreht sind. In Abbildung 1 sind diese fünf Formen mit α bezeichnet. Jede der α -Formen kann auch in die entsprechende β -Form umgewandelt werden, welche drei bewegliche Bindungen und gleiche Symmetrie wie die

α -Form besitzt. Die β -Formen entsprechen den Molekülen rechts des Doppelpfeils in Tabelle 1, wenn zwei Atome in der schon beschriebenen Weise durch ein einziges ersetzt werden. Das $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Gleichgewicht ist ebenfalls eine pericyclische Reaktion, wobei das Atom, welches das nichtbindende Elektronenpaar trägt, eine Valenzänderung erfährt. Die Reaktion $\alpha \rightarrow \beta$ ist formal eine Oxidation ($\Delta v = +1$), ihre Umkehrung eine Reduktion^[23]. Die unterbrochenen Linien in Abbildung 1 bezeichnen Zwei- oder Vierelektronen-Prozesse und verbinden gewöhnliche Resonanzformen miteinander (innerhalb des α -Kreises finden 4-Elektronen-Verschiebungen statt, außerhalb 2-Elektronen-Verschiebungen).

Wir können nun die acht möglichen σ -Schalen für fünf Zentren aufbauen. Für die relative Lage der Atome wird auch hier die Nomenklatur von Fünfring-Aromaten benutzt. Es gibt demnach je zwei Anordnungen für die Schalen $B=2$ und 3 , die zueinander komplementär sind. Sie werden mit *vicinal* (V) und *getrennt* (S; „separated“) bezeichnet. Die acht unterscheidbaren σ -Schalen sind nun: $B=0, 1, 2_V, 2_S, 3_V, 3_S, 4$ und 5 . Sechs Schalen haben ein einziges Symmetrieelement; nur $B=0$ und 5 weisen eine fünfzählige Symmetricachse auf. Überlagert man jetzt diese Schalen noch mit den beweglichen Elektronenpaaren, so erkennt man, daß es (mit Ausnahme von $B=0$ und 5) nur drei unterschiedliche Ringanordnungen und damit sechs verschiedene Formen gibt, die in Tabelle 4 für die Schalen $B>0$ dargestellt sind. Der Aufbau von Tabelle 4 ist analog Tabelle 1. Die Minimalvalenzen v_i sind für jedes Atom der α -Formen angegeben; man beginnt beim obersten Atom im Uhrzeigersinn zu zählen. Die β -Formen haben jeweils ein Atom mit höherer Valenz.

Zwischen den α - und den β -Formen sind in Klammern die entsprechenden Sechsring-Anordnungen angegeben. Diese entstehen aus den α -Formen wie folgt: Man ersetzt das Atom mit dem nichtbindenden Elektronenpaar durch zwei Atome, die durch eine Doppelbindung verknüpft sind. Dieselben hexagonalen Darstellungen entstehen aus den β -Formen, wenn man das gleiche Atom durch zwei Atome, die über eine σ -Bindung verbunden sind, ersetzt. Die Schale $B=5$ im pentagonalen Fall entspricht der Schale $B=6$ im hexagonalen Modell. Umwandlungen zwischen α -Formen, die durch gestrichelte Pfeile angedeutet sind, müssen nicht unbedingt einen cyclischen Übergangszustand aufweisen^[24]. Dies trifft für alle diejenigen Fälle zu, wo in den beiden Reaktionspartnern die Atome mit dem nichtbindenden Elektronenpaar nicht durch die σ -Schale verbunden sind. Alle Übergänge $\alpha \rightleftharpoons \beta$ verlaufen hingegen durch cyclische Übergangszustände. So läßt sich die Umsetzung von *cis*-Dibromiden mit Zink zum entsprechenden Olefin (15) als ein Beispiel für $B=1$, ($C_2X_2Zn/\alpha_1\beta_1$) auffassen^[26]. Demgegenüber ist die durch Jodid katalysierte *trans*-Eliminierung (16) ein Beispiel für die nichtcyclische Version von $B=1$ ($C_2X_3/\alpha_1\beta_2$).

Werden verschiedene Atome in eine pentagonale Schale eingefügt, so ist beim Übergang $\alpha \rightleftharpoons \beta$ zu beachten, daß an einem Atom eine Valenzänderung $\Delta v = \pm 1$ auftritt, was gewisse Einschränkungen für die Gruppen an jenem Zentrum mit sich bringt. Die häufigsten dieser Gruppen sind in Tabelle 5 für

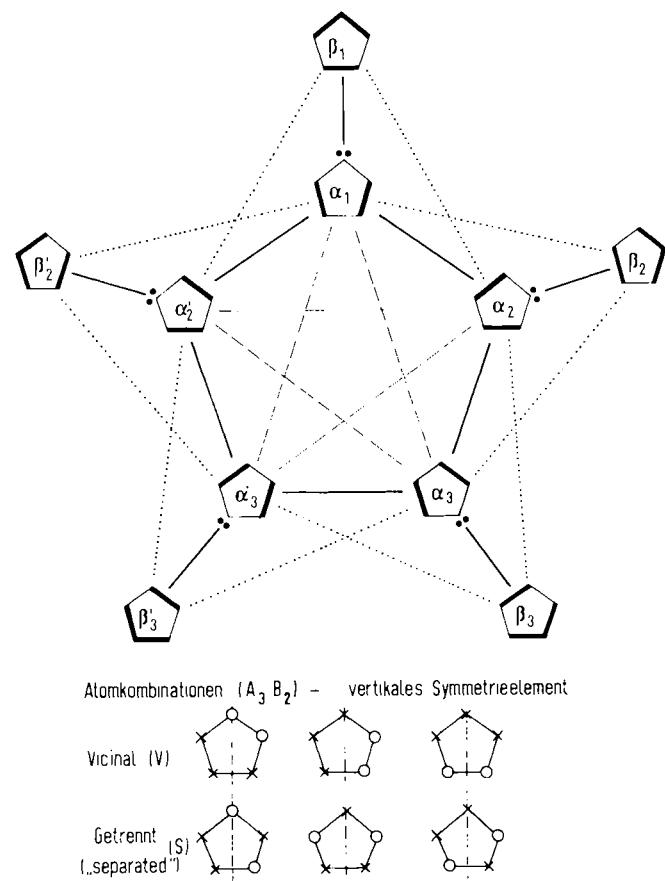


Abb. 1. Transformationsmöglichkeiten von Fünfring-Formen.

Tabelle 4. Kombinationen thermischer pericyclischer Reaktionen mit fünf Zentren ($\alpha \rightleftharpoons \alpha'$).

Schale	Reaktionen [a]	Atome [b]	C ₄ Z	C ₃ Z ₂ [c]	C ₂ Z ₃ [c]	CZ ₄	Σ	
			V	S	V	S		
B=1		N O NO N ₂ O NO ₂ N ₃ O N ₂ O ₂ NO ₃ Σ	3 3 5 — 8 8 10 16 10 10	3 3 5 — 8 8 10 16 10 10	3 3 — — — — — — 42	3 3 — — — — — — 114		
B=2v		N O NO N ₂ O NO ₂ N ₃ O N ₂ O ₂ NO ₃ Σ	3 2 4 — 6 5 — — 4	3 2 4 — 6 5 — — 4	3 1 — — — 5 — — 26	3 1 — — — 8 — — 79		
B=2s		N O NO N ₂ O NO ₂ N ₃ O N ₂ O ₂ NO ₃ Σ	3 3 5 — 8 8 — — 6	3 3 5 — 8 8 — — 42	3 3 — — — — — — 114	3 3 — — — 10 — — 18		
B=3v		N O NO N ₂ O NO ₂ N ₃ O N ₂ O ₂ NO ₃ Σ	3 2 3 — 3 3 — — 5	3 1 1 — — — — — 7	3 1 0 — — — — — 10	3 0 — — — 5 — — 56		
B=3s		N O NO N ₂ O NO ₂ N ₃ O N ₂ O ₂ NO ₃ Σ	3 2 4 — 6 5 — — 5	3 2 2 — 6 5 — — 9	3 1 1 — 6 5 — — 15	3 0 — — — 6 — — 79		
B=4		N O NO N ₂ O NO ₂ N ₃ O N ₂ O ₂ NO ₃ Σ	3 1 2 — 3 1 — — 4	3 1 0 — — 0 — — 6	3 0 0 — — — — — 7	3 0 — — — 4 — — 38		
B=5		N O Σ	1 0 1	1 0 1	1 0 1	1 0 1	6 0 6	
		$\Sigma\Sigma$	32	54	53	94	161	486

[a] Eingekreiste Atompositionen werden über σ -Bindungen verschoben; Minimalvalenzen in Klammern (vgl. Tabelle 1); die Numerierung beginnt beim obersten Atom auf dem vertikalen Symmetrieelement.

[b] N und O symbolisieren Atome und Gruppen mit $v=3$ bzw. 2.

[c] Die relative Lage der Heteroatome Z ist angegeben.

drei Valenzzübergänge aufgeführt. Die Tabellierung aller Kombinationen ist wegen der größeren Zahl von Anordnungen (6) in der Fünfzentren-Schale und der genannten Einschränkung der Valenzänderung nicht so übersichtlich. In den weit aus meisten Fällen kann eine bestimmte Schale nicht in allen

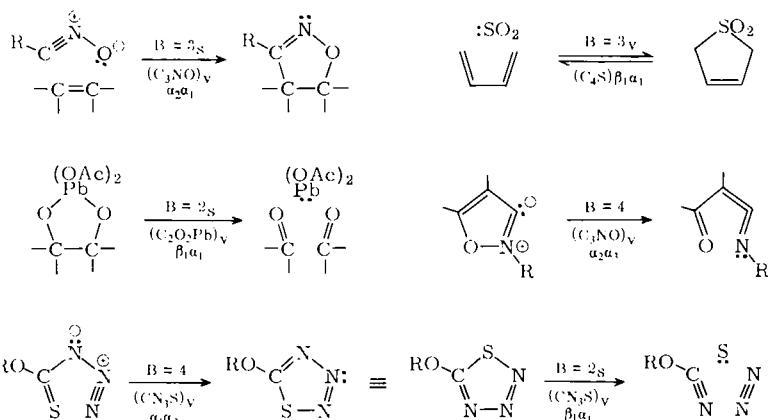
sechs Anordnungen vorliegen; in vielen Fällen existiert sogar nur eine einzige. Tabelle 4 zeigt die Anzahl von Kombinationen, wenn als Heteroatome N und O eingeführt werden, wobei die Schale in der α -Form vorliegen soll. In Tabelle 6 sind die Kombinationen aufgeführt, die sich ergeben, wenn ein

Atom Q vorhanden ist, das den Valenzzübergang $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ermöglicht. Q kann jede der drei unterscheidbaren Positionen besetzen (ausgenommen sind $B=0$ und 5); seine Lage bestimmt dann, welcher der drei $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Übergänge möglich ist. Tabelle 6 enthält die Kombinationen C_3QZ ($Z=N, O$), C_2QZ_2 und CQZ_3 für jede Lage von Q. Die Q's sind die Gruppen und Atome von Tabelle 5. Für jede Schale gibt es noch drei C_4Q -Formen.

Es fällt auf, daß für eine bestimmte Schale mit festgelegter Position von Q bei Einführung von Sauerstoff anstelle von

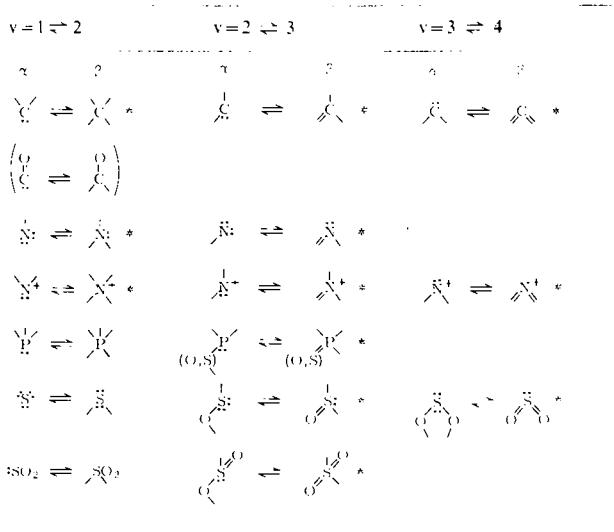
nur Positionen mit $v=1$ und 2 besetzen kann, kommt gewissen Schalen (wie z. B. $B=1$ und $B=2s$) die gleiche Zahl von Kombinationen zu; im allgemeinen nimmt die Zahl mit steigender Schalennummer ab (es werden mehr und mehr Atome der Minimalvalenz $v=3$ eingeführt).

Einige bekannte Beispiele sind in Schema 4 aufgeführt. Von den sehr zahlreichen Beispielen 1,3-dipolarer Cycloadditionen^[27] ist nur eines erwähnt ($B=3s$). Die Reaktion eines Sulfolens zum Dien unter Eliminierung von Schwefeldioxid, die Umkehrung einer gut bekannten Cycloaddition^[28], ist ein Bei-



Schema 4. Beispiele pericyclischer Fünfzentren-Reaktionen.

Tabelle 5. Atome oder Gruppen, welche eine Valenzänderung $\Delta v = +1$ eingehen können.

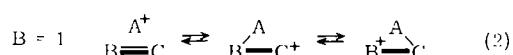
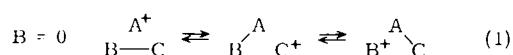


Atomen mit $v=3$ im allgemeinen die Zahl der Kombinationen abnimmt. Ein Grund dafür ist, daß Sauerstoff die Positionen mit der Minimalvalenz $v=3$ nicht einnehmen kann. Die größte Zahl von Kombinationen für monosubstituierte Heterocyclen ist deshalb unter N zu finden. Da die erste Anordnung von Q (Tabelle 6) in bezug auf die Schale symmetrisch ist, weist sie die geringste Anzahl von Kombinationen auf: $C_3QN=2$, $C_2QN_2=4$, $CQN_3=2$. Ist Q hingegen nicht symmetrisch bezüglich der Schale, so gilt: $C_3QN \geq 4$, $C_2QN_2 \geq 6$ und $CQN_3 \geq 4$. Die Summe von Kombinationen ist für jeden Sektor der Tabelle 6 in Klammern angegeben. Da Sauerstoff

spiel zu $B=3v$; analog verläuft die Eliminierung von Kohlenmonoxid aus überbrückten olefinischen Ketonen^[29]. Die Spaltung von Glykolen, Aminoalkoholen etc. mit Bleitetraacetat (oder mit Perjodat) kann durch $B=2s$ beschrieben werden. Ein Fall mit $B=4$ ist das Isoxazolium-Reagens von Woodward^[30]. In all diesen Fällen ist die σ -Schale symmetrisch zu einer vertikalen Achse angeordnet (wie in den Tabellen 4 und 6). Bemerkenswert sind die zwei aufeinanderfolgenden Reaktionen von Thioacylaziden^[31].

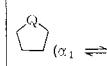
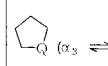
4. Andere pericyclische Systeme

Die einfachsten pericyclischen Reaktionen stammen von einem aromatischen 3-Zentren/2-Elektronen-System. Die volle σ -Schale ist im Cyclopropenyl-Kation verwirklicht ($B=3$). Die einzelnen σ -Schalen können durch drei verschiedene Formen charakterisiert werden. Die positive Ladung tritt dabei in Analogie zum Fünfzentren-System an jedem Atom auf. Die Schalen $B=0, 1$ und 2 sind in den Gleichungen (1)–(3) dargestellt. Die Schale $B=1$ schließt die Protonierung eines Olefins



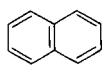
sowie die Wagner-Meerwein-Umlagerung ein; $B=2$ veranschaulicht die Solvolyse von Cyclopropyltosylaten^[32].

Tabelle 6. Kombinationen thermischer pericyclischer Reaktionen mit fünf Zentren ($\alpha \rightleftharpoons \beta$).

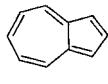
Schale	 ($\alpha_1 \rightleftharpoons \beta_1$)				 ($\alpha_2 \rightleftharpoons \beta_2$)				 ($\alpha_3 \rightleftharpoons \beta_3$)				Summe				Σ				
	C_3QZ	C_2QZ_2	CQZ_3	V	S	C_3QZ	C_2QZ_2	CQZ_3	V	S	C_3QZ	C_2QZ_2	CQZ_3	V	S						
B=1		N	2	2	2	1	1	4	3	3	2	2	4	3	3	2	2	36			
		O	2	2	2	1	1	4	3	3	2	2	4	3	3	2	2	36			
		NO	3	3	—	—	—	6	6	—	—	6	6	—	—	—	30				
		N_2O	—	—	3	3	—	—	6	6	—	—	6	6	—	—	15				
		NO_2	—	—	3	3	—	—	6	6	—	—	6	6	—	—	15				
		Σ	4	7	7	8	8	8	12	12	16	16	8	12	12	16	40				
		$\Sigma\Sigma$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40				
			4	—	14	—	16	—	8	—	24	—	32	—	24	—	80				
				(34)					(64)					(64)			162				
B=2 _V		N	2	2	2	1	1	4	3	3	2	2	4	3	3	2	2	36			
		O	2	2	2	1	1	3	2	1	1	0	3	1	2	0	1	22			
		NO	3	3	—	—	—	5	4	—	—	—	4	5	—	—	—	24			
		N_2O	—	—	3	3	—	—	5	4	—	—	4	5	—	—	12				
		NO_2	—	—	3	3	—	—	4	2	—	—	2	4	—	—	12				
		Σ	4	7	7	8	8	7	10	8	12	8	7	8	10	8	12	18			
		$\Sigma\Sigma$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	28			
			4	—	14	—	16	—	7	—	18	—	20	—	18	—	56				
				(34)					(45)					(45)			124				
B=2 _S		N	2	2	2	1	1	4	3	3	2	2	4	3	3	2	2	36			
		O	2	2	2	1	1	4	3	3	2	2	4	3	3	2	2	36			
		NO	3	3	—	—	—	6	6	—	—	—	6	6	—	—	—	30			
		N_2O	—	—	3	3	—	—	6	6	—	—	6	6	—	—	15				
		NO_2	—	—	3	3	—	—	6	6	—	—	6	6	—	—	15				
		Σ	4	7	7	8	8	8	12	12	16	16	8	12	12	16	40				
		$\Sigma\Sigma$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	80				
			4	—	14	—	16	—	8	—	24	—	32	—	24	—	162				
B=3 _X		N	2	2	2	1	1	4	3	3	2	2	4	3	3	2	2	36			
		O	1	0	1	0	0	2	1	0	0	0	3	2	1	1	0	12			
		NO	2	1	—	—	—	3	3	—	—	—	5	4	—	—	—	18			
		N_2O	—	—	1	2	—	—	3	3	—	—	5	4	—	—	9				
		NO_2	—	—	0	1	—	—	1	1	—	—	4	2	—	—	5				
		Σ	3	4	4	2	4	6	7	6	6	6	7	10	8	12	8	9			
		$\Sigma\Sigma$	—	—	8	—	6	—	6	—	13	—	12	—	18	—	38				
			3	—	(17)	—	(31)	—	7	—	18	—	20	—	16	—	93				
B=3 _S		N	2	2	2	1	1	4	3	3	2	2	4	3	3	2	2	36			
		O	2	2	2	1	1	3	2	1	1	0	3	1	2	0	1	22			
		NO	3	3	—	—	—	5	4	—	—	—	4	5	—	—	—	24			
		N_2O	—	—	3	3	—	—	5	4	—	—	4	5	—	—	12				
		NO_2	—	—	3	3	—	—	4	2	—	—	2	4	—	—	9				
		Σ	4	7	7	8	8	7	10	8	12	8	7	8	10	8	12	18			
		$\Sigma\Sigma$	—	—	14	—	16	—	7	—	18	—	20	—	18	—	56				
			4	—	(34)	—	(45)	—	7	—	18	—	20	—	18	—	124				
B=4		N	2	2	2	1	1	4	3	3	2	2	4	3	3	2	2	36			
		O	1	1	0	0	0	2	1	0	0	0	1	0	0	0	0	6			
		NO	2	1	—	—	—	3	3	—	—	—	1	2	—	—	—	12			
		N_2O	—	—	2	1	—	—	3	3	—	—	1	1	—	—	6				
		NO_2	—	—	1	0	—	—	1	1	—	—	0	0	—	—	5				
		Σ	3	5	3	4	2	6	7	6	6	6	5	4	5	3	3	11			
		$\Sigma\Sigma$	—	—	8	—	6	—	6	—	13	—	12	—	5	—	11				
			3	—	(17)	—	(31)	—	5	—	9	—	6	14	—	30	—	68			
Total	Σ	22	37	35	38	38	42	58	52	68	60	42	54	57	63	67	106	149	144	169	165
	Σ	22	—	—	—	—	—	42	—	—	—	—	111	—	130	—	106	—	293	—	334
	$\Sigma\Sigma$	22	—	72	—	76	—	42	—	110	—	128	42	—	111	(283)	—	106	—	293	—

Mit 10-Elektronen-Aromaten als Basis ergeben sich wesentlich komplexere Systeme. In den möglichen pericyclischen Reaktionen kommen nicht nur alle Kombinationen der σ -Schalen von $B=0$ bis 10 vor, in denen die beweglichen Elektronen sich an der Peripherie der Ringe befinden, sondern auch jene,

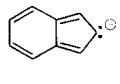
bei welchen Schalenbindungen die Systemperipherie kreuzen (verbrücken), wie z. B. in Naphthalin (17) und Azulen (18). Beispiele sind wahrscheinlich die Umlagerung von Allylacetoacetaten ($(20) \rightarrow (21)$, $B=6$) und die Pyrolyse von tertären Acetoacetaten ($(22) \rightarrow (23)$, $B=5$). In beiden Fällen



(17)

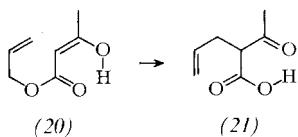


(18)



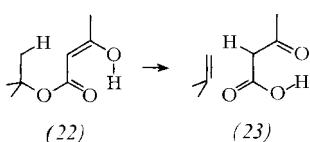
(19)

sind kreuzende Bindungen vorhanden. Auch eine sigmatrope Umlagerung mit C-Verschiebung ist bekannt^[5] ((24) \rightarrow (25), $B=8$ (C_{10})).



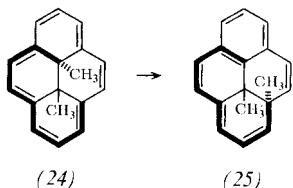
(20)

(21)



(22)

(23)



(24)

(25)

Die pericyclischen Reaktionen mit zehn Elektronen sind im übrigen nicht an zehn Zentren gebunden. Das Indenyl-Anion (19) ist ein Beispiel für ein 9-Zentren/10-Elektronen-System. Die Anwesenheit von σ -Bindungen, welche die Peripherie mit den beweglichen Elektronen kreuzen wie in Naphthalin und ähnlichen Molekülen wirft natürlich die Frage auf, ob solche Bindungen auch in den Sechselektronen-Reaktionen auftreten können. Im sechsgliedrigen Ring führt eine solche Bindung zu einem Dreiring (*meta*-Verknüpfung) oder zu einem Vierring (*para*-Verknüpfung). Die Vierring-Fälle werden hier begreiflicherweise nicht weiter untersucht. Die *meta*-Bindungen können in drei partielle σ -Schalen so eingeführt werden, daß dadurch der Dreiring als Teil des Gerüsts definiert ist. In Schema 5 sind diese Schalen mit den zugehörigen partiellen peripheren Schalen angegeben. Die erste Schale entspricht einem Satz von 1,2-Verschiebungen, die zweite stellt die Umlandung von Allyl- in Cyclopropyl-Einheiten dar; die dritte entspricht der Allyl-Umlagerung eines Cyclopropens und wird nicht weiter behandelt.

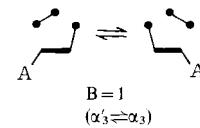
Die Anzahl unterscheidbarer Arten, auf welche eine *meta*-kreuzende Bindung in jede der dreizehn σ -Schalen (s. Tabelle 1) eingefügt werden kann, ist gleich der Anzahl unterscheidbarer Positionen auf diesen Schalen. In Schema 5 ist neben jeder partiellen Schale auch die Zahl von Kombinationsmöglichkeiten mit den dreizehn Standard- σ -Schalen angegeben. Die erste Gruppe (Umlagerung von A) ist mit einem Fünfzentren-Modell am besten zu erfassen. Die Gruppe A soll dabei an das nichtbindende Elektronenpaar gebunden sein, welches in eine benachbarte Position verschoben wird (Abb. 1, $\alpha \rightleftharpoons \alpha'$). Das Beispiel in Schema 6 ist das einfachste Modell für diese Umlagerung. Es entspricht der Reaktion $\alpha'_3 \rightleftharpoons \alpha_3$ ($B=1$) und ist identisch mit der Schale $B_0=0$ im Sechszentren-Modell mit einer *meta*-kreuzenden Bindung. Die zehn Umlagerungen, die den zehn Schalen von Schema 5 entsprechen, sind in

		Anzahl unterscheidbarer Anordnungen auf der Standard-Schale
	$B_0 = 0$	$B=0$ (1) $B=2_p$ (1) $B=1$ (2) $B=3_L$ (1) $B=2_o$ (2) $B=3_v$ (1) $B=2_m$ (1) $B=4_u$ (1)
		$\Sigma = 10$
	$B_0 = 1$	$B=1$ (1) $B=3_v$ (1) $B=2_o$ (1) $B=4_x$ (1) $B=2_m$ (2) $B=4_t$ (2) $B=2_p$ (1) $B=4_u$ (1) $B=3_a$ (1) $B=5$ (1) $B=3_L$ (4)
		$\Sigma = 16$
	$B_0 = 2_o$	$B=2_o$ (1) $B=4_t$ (1) $B=3_L$ (1) $B=4_u$ (2) $B=3_v$ (1) $B=5$ (2) $B=4_x$ (1)
		$\Sigma = 9$
		Summe = 35

Schema 5. Schalen mit kreuzenden Bindungen im Sechszentren-Modell.

Schema 6 aufgezählt. Die Schalen sind – wie in Tabelle 4 – symmetrisch angeordnet. Wir benutzen deshalb Tabelle 4, um für diese zehn Schalen die möglichen Atomkombinationen herzuleiten. Es ergeben sich so für jede Schale 486 Möglichkeiten^[34]. Alternativ können diese zehn Schalen auch von $B_0=1$ aus aufgebaut werden, indem man die Bindung, längs derer die Gruppe A wandert, in ihrer symmetrischen Position beläßt (vgl. Schema 6) und dann alle möglichen Schalenkombinationen so hinzufügt, daß die Wanderung $\alpha'_3 \rightleftharpoons \alpha_3$ erhalten bleibt. Diese Darstellung wurde für die Beispiele in Schema 7 verwendet.

Pentagonale Schale [a]	Entsprechende hexagonale Schale [b]	Reaktionsart [c]
$B=1$ ($\alpha_3 \rightleftharpoons \alpha'_3$)	$B=0$	CF
$B=2_v$ ($\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2$)	$B=1$	F/C
$B=2_s$ ($\alpha_2 \rightleftharpoons \alpha_3$)	$B=1$	F/C
$B=3_v$ ($\alpha_2 \rightleftharpoons \alpha_3 \rightleftharpoons \alpha'_3$)	$B=2_p; 2_o$	R
$B=3_s$ ($\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2$) ($\alpha_3 \rightleftharpoons \alpha'_3$)	$B=2_m$ $B=2_o$	F/C
$B=4$ ($\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2 \rightleftharpoons \alpha_3$)	$B=3_L; 3_v$	R
$B=5$ ($\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2$)	$B=4_u$	R

Schema 6. Umlagerungen im Fünfzentren-Modell.
[a] Die Schalen sind symmetrisch zum vertikalen Symmetrieelement angeordnet (wie in Tabelle 4).

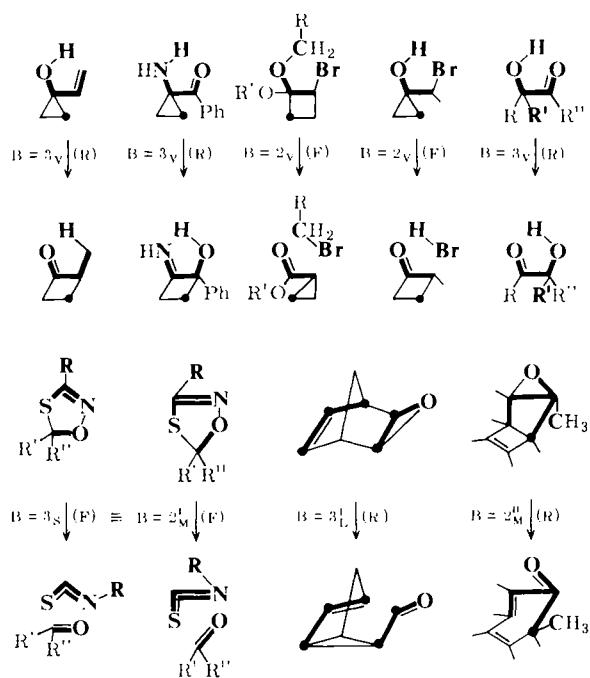
[b] Sechszentren-Schale plus kreuzende Bindung; 10 Fälle sind in Schema 5 aufgeführt.

[c] C = Cycloaddition; F = Fragmentierung; R = Umlagerung; Hin- und Rückreaktion werden angegeben.

Die Anzahl der Kombinationen für die Allyl-Cyclopropyl-Verschiebung kann nicht so einfach bestimmt werden. Geht man vom hexagonalen Modell zum pentagonalen über, so ist eine zusätzliche σ -Bindung zum sechsten Atom notwendig. Dies schränkt die Zahl der Atome, an die das sechste Zentrum gebunden sein kann, weiter ein. Da sich in der sechsten Position die Atome C, N und O befinden können, wird das Resultat

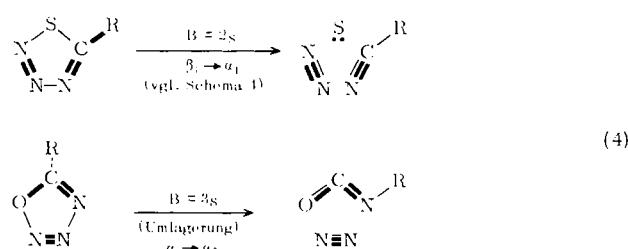
mit dem Faktor 3 multipliziert. Diese Schalen sind jedoch insgesamt mit dem hexagonalen Modell besser erfassbar (Schema 5), und alle 16 Schalen könnten einzeln aufgezählt werden (analog den Tabellen 1 und 2). Die Summen wären hier kleiner als in den Tabellen 1 und 2, da an den Enden der kreuzenden Bindung eine höhere Minimalvalenz erforderlich ist.

Es sind Beispiele für beide Modelle bekannt. Darunter sind Cycloadditionen, Fragmentierungen sowie Umlagerungen zu finden (Schema 7). In der ersten Reihe von Schema 7 stehen



Schema 7. Beispiele pericyclischer Reaktionen mit kreuzenden Bindungen.

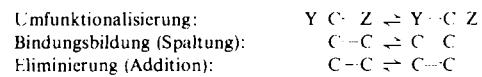
mehrere Umlagerungen, welche von Conia et al.^[35] diskutiert wurden; die Acyloin-Umlagerung^[36] ist eine mögliche Parallel dazu. In der zweiten Reihe findet man eine Fragmentierung^[37], die sowohl mit dem pentagonalen, als auch mit dem hexagonalen Modell dargestellt wurde. Daneben sind zwei Reaktionen vom Typ der Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung aufgeführt^[38]. Der zweite Fall weist zwei gekreuzte Bindungen auf. Gleichung (4) vergleicht das Verhalten von Thioacylaziden^[31] und Acylaziden. Wenn bei Acylaziden die erste Umlagerung gleich verläuft wie bei den Thio-Analoga, so besteht durchaus die Möglichkeit zur Fragmentierung bei der zweiten Reaktion, was zu einer alternativen Auffassung des Mechanis-



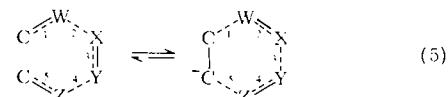
mus der Curtius- sowie der Wolff-Umlagerung führt. Die Reaktion verläuft anders als beim Thio-Analogon, weil Schwefel ein „Q-Atom“ (Tabelle 5) sein kann, Sauerstoff dagegen nicht.

5. Pericyclische Reaktionen in der Synthese

Die Vielzahl formal möglicher pericyclischer Reaktionen soll im folgenden nach ihrer Verwendbarkeit für Synthesen klassifiziert werden. Eine derartige Einteilung könnte auf der Art von Reaktionen beruhen, wie sie in der Synthese häufig gebraucht werden. Es gibt drei solcher Reaktionsklassen, die ein Kohlenstoffgerüst verändern können. Die erste ändert die funktionelle Gruppe an einem Kohlenstoffatom; die beiden anderen schließen (lösen) σ - oder π -Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen^[39]:



Jede dieser Klassen kann in ein verallgemeinertes Sechselektronen-Schema eingefügt werden (mit fünf oder sechs Zentren), wodurch die möglichen Kombinationen von Schalen und Atomen eine gewisse Beschränkung erfahren. Dies wird in Gleichung (5) am Beispiel einer Aufbau- bzw. Abbaureaktion für das Sechscentren-Modell demonstriert. Es bleiben noch fünf σ -Bindungen (1-5) und vier Atome (W,X,Y,Z) zu definieren. Auch Eliminierungen (Additionen) können mit Gleichung (5) durch Einführung einer σ -Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen erfaßt werden; diese Bindung stellt dann die minimal notwendige Schale dar ($B_0 = 1$). Umfunktionalisierungen lassen sich ebenfalls durch Gleichung (5) charakterisieren, wenn man das untere Kohlenstoffatom durch ein Heteroatom ersetzt und gleichzeitig $W \neq C$ annimmt.



Unter Zugrundelegung des Modells von Gleichung (5) läßt sich die Zahl der möglichen Kombinationen dadurch weiter einschränken, daß man – je nach Syntheseziel – weitere Atome und σ -Bindungen definiert.

Wie Tabelle 1 zeigt, variiert die Anzahl von Komponenten, die an der Reaktion beteiligt sind, zwischen eins und drei. Diese drei Fälle können in sechs Reaktionstypen (Arten) aufgegliedert werden (s. Tabelle 7). Wenn Edukt und Produkt nur je eine Komponente sind, muß die Reaktion eine *Umlagerung* (R) sein, elektrocyclisch oder sigmatrop für $B=4_x$, 4_u und 5. Besteht das Edukt nur aus einer Komponente, das Produkt aber aus mehreren, so handelt es sich um eine *Fragmentierung* (F). Zwei zusammenzufügende Komponenten werden oft in einem einzigen Molekül fixiert, das dann unter Ausstoßung eines besonders stabilen Fragments die gewünschte pericyclische Reaktion eingeht. Die Rückreaktionen sind *Cycloadditionen* von zwei (C_2) oder drei (C_3) Komponenten zu einem einzigen Molekül. Die C_2 -Cycloadditionen sind synthetisch sehr nützlich^[40]. Reaktionen, bei denen sowohl Produkt als auch Edukt aus zwei oder drei Komponenten bestehen, werden als *Cycloaddition-Fragmentierungen* (CF_2 bzw. CF_3) bezeichnet und sind für niedrige Schalen charakteristisch. Diese sechs Reaktionstypen (Tabelle 7) beschreiben jede pericyclische Reaktion. Die Typen R, F und C_2 haben sich als die synthetisch wertvollsten erwiesen und sind nur in den höheren Schalen

anzutreffen. Die sechs Reaktionstypen können auch nach der Anzahl von Edukt-Komponenten (Reaktanden) k geordnet werden: $k=1$: R und F; $k=2$: C_2 und CF_2 ; $k=3$: C_3 und CF_3 .

Tabelle 7. Zusammenfassung von Reaktionstypen (Arten) im Sechscentren-Modell.

Schale	σ -Verschiebungen [a]	Art [b]	Code [c]
$B=0$	6	CF_3	$CF_3\text{-}6$
1	4	$CF_2\rightleftharpoons CF_3$	$CF_2\text{-}4; CF_3\text{-}4$
2_o	3	CF_2	$CF_2\text{-}3$
2_M	2	$C_3\rightleftharpoons F$	$C_3\text{-}2; F\text{-}2$
2_P	2	CF_2	$CF_2\text{-}2$
3_A	0	$C_3\rightleftharpoons F$	$C_3\text{-}0; F\text{-}0$
3_I	1	$C_3\rightleftharpoons F$	$C_3\text{-}1; F\text{-}1$
3_V	2	$C_2\rightleftharpoons F$	$C_2\text{-}2; F\text{-}2$
4_X	0	R	R-0
4_T	0	$C_2\rightleftharpoons F$	$C_2\text{-}0; F\text{-}0$
4_U	1	R	R-1
5	0	R	R-0

Zusammenfassung [d]	Art	Schale
$k=3$	{ CF_3 { C_3	$B=0, 1$ $2_M, 3_A$
$k=2$	{ CF_2 { C_2	$1, 2_o, 2_P$ $3_L, 3_V, 4_T$
$k=1$	{ F { R	$2_M, 3_A, 3_I, 3_V, 4_T$ $4_X, 4_U, 5$

[a] Anzahl verschobener, σ -gebundener Atome;

[b] Umlagerung (R); Fragmentierung (F): Cycloaddition von zwei (C_2) oder drei (C_3) Komponenten; Cycloaddition-Fragmentierungen, ausgehend von zwei (CF_2) oder drei (CF_3) Komponenten;

[c] Die Bezeichnung kombiniert die Anzahl von Komponenten (unter „Art“ [b]) mit der Zahl σ -verschobener Atome;

[d] k = Zahl von Edukt-Komponenten.

Eine zweite Unterscheidung unter praktischem Aspekt betrifft die σ -verschobenen Atome (Tabelle 1, Fußnote [a]). Aufgrund höherer stereoelektronischer Anforderungen und Bindungsenergien von σ - gegenüber π -Bindungen sind die σ -Verschiebungsreaktionen verhältnismäßig wenig begünstigt, zumindest dann, wenn das zu verschiebende Atom kein Wasserstoffatom ist. Bei Aufbaureaktionen [Gl. (5)] ist es daher wichtig zu wissen, ob eines oder beide Kohlenstoffatome, zwischen denen eine Bindung geschlossen werden soll, σ -verschoben werden. Die Anzahl von σ -Verschiebungen ist auch hier eine Funktion der Schalengröße. Sie ist in Tabelle 7 zu finden, zusammen mit einer einheitlichen Bezeichnung (Code), welche die σ -Verschiebungen und die Zahl der Komponenten angibt.

Eine dritte Art, die verschiedenen Kombinationen zu sortieren, besteht darin, daß man für jede Reaktionskomponente die Zahl der Kohlenstoffatome angibt, welche am Sechsring-Übergangszustand [Gl. (5)] beteiligt sind. Es können zwei bis sechs Kohlenstoffatome auftreten, was zu sieben möglichen Gerüstanordnungen führt. Im Reaktionsprodukt finden wir so eine lineare Folge von $n \leq 6$ Kohlenstoffatomen^[41]:

Anordnung im Produkt: $C_6 (1+5), (2+4), (3+3)$ [42]
 $C_5 (1+4), (2+3)$
 $C_4 (1+3), (2+2)$
 $C_3 (1+2)$
 $C_2 (1+1)$

Diese Unterteilung erlaubt eine exaktere Erfassung der einzelnen Komponenten, welche die pericyclische Reaktion eingehen; die Art der Reaktion wird dabei nicht unbedingt einge-

Tabelle 8. Pericyclische Sechscentren-Reaktionen zur Synthese.

ProduktgröÙe	Synthese-Elemente	Schale [a]	Art	Anzahl [b]
C_6	6	$B_0=5$	R-0	1
	$2+4$	$B_0=4_T$	$CF_2\text{-}0$	1
C_5	$1+4$	$B_0=3_V$	$C_2\text{-}2$	3*
		$B_0+1=4_I$	$C_2\text{-}0$	2
		4_T	R-1	2*
		$B_0+2=5$	R-0	1
		Summe	4	8
(C_5Z)	$2+3$	$B_0=3_L$	$C_2\text{-}1$	3
		$B_0+1=4_X$	R-0	2
		4_T	$C_2\text{-}0$	2
		$B_0+2=5$	R-0	1
		Summe	4	8
C_4	$1+3$	$B_0=2_O$	$CF_2\text{-}3$	9*
		$B_0+1=3_L$	$C_2\text{-}1$	6
			F-1	4*
		3_V	$C_2\text{-}2$	6*
		$B_0+2=4_X$	R-0	2
		4_I	$C_2\text{-}0$	4
		4_T	R-1	2*
		$B_0+3=5$	R-0	1
		Summe	8	34
(C_4Z_2)	$2+2$	$B_0=2_M$	$C_3\text{-}2$	6
		$B_0+1=3_A$	$C_3\text{-}0$	3
		3_I	$C_2\text{-}1$	6
		$B_0+2=4_X$	R-0	3
		4_T	$C_2\text{-}0$	2
		$B_0+3=5$	R-0	1
		Summe	6	21

Tabelle 8. (Fortsetzung)

ProduktgröÙe	Synthese-Elemente	Schale [a]	Art	Anzahl [b]	
C_3	$1+2$	$B_0=1$	$CF_3\cdot 4$	(C_3Z_3)	$(C_4Z_2)[c]$
		$B_0+1=2_O$	$CF_2\cdot 3$	18^*	6^*
		2_M	$C_3\cdot 2$	12^*	6^*
			$C_3\cdot 2$	18^*	6^*
			2_P	$CF_2\cdot 2$	12^*
					6^*
(C_3Z_3) oder $(C_4Z_2)[c]$		$B_0+2=3_A$	$C_3\cdot 0$	8	4
		3_L	$C_2\cdot 1$	12	4^*
			$C_2\cdot 1$	4*	4*
			$C_2\cdot 1$	6	3^*
			$F\cdot 1$	8*	4*
		3_V	$C_2\cdot 2$	6*	3^*
		$B_0+3=4_X$	$R\cdot 0$	4	2
		4_T	$C_2\cdot 0$	4	2
			$C_2\cdot 0$	2	2
		4_U	$R\cdot 1$	2*	2*
		$B_0+4=5$	$R\cdot 0$	1	1
		Summe	16	144	64 (208)
				(C_2Z_4)	(C_3Z_3)
					$(C_4Z_2)[d]$
C_2	$1+1$	$B_0=0$	$CF_3\cdot 6$	$(X=C)$	$(Y=C)$
		$B_0+1=1$	$CF_3\cdot 4$	45^*	27^*
			$CF_3\cdot 4$	54^*	18^*
			$CF_2\cdot 4$	21^*	18^*
			$CF_2\cdot 4$	36^*	18^*
$(Gleichung (5))$		$B_0+2=2_O$	$CF_2\cdot 3$	18^*	9^*
			$CF_2\cdot 3$	12^*	12^*
		2_M	$C_3\cdot 2$	24^*	12^*
			$C_3\cdot 2$	21	12^*
			$F\cdot 2$	10^*	8*
		2_P	$CF_2\cdot 2$	24^*	12^*
			$C_2\cdot 0$	10	8
		3_L	$C_2\cdot 1$	12	6^*
			$C_2\cdot 1$	8*	4*
			$F\cdot 1$	8*	4*
		3_V	$C_2\cdot 2$	6*	3*
			$F\cdot 2$	3*	4*
		$B_0+3=3_A$	$R\cdot 0$	3	2
		4_T	$C_2\cdot 0$	4	2
		4_U	$R\cdot 1$	2*	2*
		$B_0+4=4_X$	$R\cdot 0$	1	1
		Summe	20	322	182 90 36 (630)

[a] Minimal notwendige Schale für das Edukt; vgl. Gl. (5).

[b] Anzahl Kombinationen mit Heteroatomen ($v=1(H)$, $2(O)$ und $3(N)$); bezeichnet σ -Verschiebung von Kohlenstoff.[c] In den C_3 -Fällen ($1+2$) wird $Y=C$ als ein besonderes „Reagens“-Kohlenstoffatom betrachtet; bei den C_2 -Aufbaureaktionen ($1+1$) ist X oder $Y=C$ wie in C_3Z_3 und $X=Y=C$ in C_4Z_2 bezogen auf Gleichung (5).[d] Eine Null ist für Fälle vermerkt, in denen die $C-C-\sigma$ -Bindung zwischen X und Y gebrochen wird.

schränkt. Zwei Molekülteile können in einer Cycloaddition zusammengefügt werden oder, wie dies bei Umlagerungen und Fragmentierungen der Fall ist, schon vor der pericyclischen Reaktion über Heteroatome miteinander verbunden werden (Beispiel: Claisen-Umlagerung, $B=4_X$ (C_5O)). Nur in den Fällen ($1+n$), wo eine Komponente nur ein Kohlenstoffatom aufweist, tritt eine σ -Verschiebung von Kohlenstoff auf. Die drei genannten Kategorien, die für die Syntheseplanung von Bedeutung sind, bilden die Grundlage von Tabelle 8. Jede der sieben Kombinationen von Gerüstanordnungen grenzt Gleichung (5) weiter ein. In der dritten Spalte von Tabelle 8 sind die minimal notwendigen Schalen (B_0) angegeben. Die höheren Schalen werden als B_0+1 , B_0+2 usw. bezeichnet und entstehen dadurch, daß man die in Tabelle 8 punktiert gezeichneten Bindungen durch Schalenbindungen ersetzt^[43]. In einigen Fällen sind mehrere Schalen mit dersel-

ben Bezeichnung möglich, wie im Fall von $B_0+1=2_M(C_3)$, wo es zwei 2_M -Schalen gibt, wenn die Bindung zwischen den beiden oberen Kohlenstoffatomen die Minimalschale darstellt. Es ist zu beachten, daß bei $C_4(1+3)$ die beiden Heteroatome sich in *ortho*-Stellung befinden müssen und daß zwischen ihnen eine π -Bindung geschlossen wird. Im Fall $C_4(2+2)$ sind die Heteroatome zwar auch in *ortho*-Stellung angeordnet, aber die Bindung zwischen ihnen (σ oder π) wird bei der Reaktion gelöst. Bei $C_3(1+2)/C_3Z_3$ kommen drei benachbarte Heteroatome vor, bei $C_2(1+1)/C_2Z_4$ deren vier.

Eine Zusammenstellung der Anzahl von Kombinationen befindet sich in Tabelle 9. Daraus ist ersichtlich, daß alle Fragmentierungen (und Cycloaddition-Fragmentierungen) σ -Verschiebung von Kohlenstoff einschließen^[44]. Durch die Einschränkung, daß minimal zwei getrennte Kohlenstoffatome vorhanden sein sollen [Gl. (5)], ergibt sich, daß die Gesamtzahl

Tabelle 9. Zusammenfassung pericyclischer Sechscentren-Aufbaureaktionen nach Art der Reaktion.

Produktgröße und Synthese-Elemente	Schalen	Art [a]		Art [a]		σ C*	+ übrige	\sum	= Summe			
		$k=3$ [b]	$k=2$ [b]	$k=2$ [b]	F							
C ₆	6 (C ₆)	2				1* + 1	1*	1	2			
C ₅	1+4 (C ₅ Z)	4		3* + 2		2* + 1	5*	3	8			
	2+3	4		5		3	0	8	8			
C ₄	1+3 (C ₄ Z ₂)	8		9*	6* + 10	4*	2* + 3	13	34			
	2+2	6		9	8	4	0	21	21			
C ₃	1+2 (C ₃ Z ₃)	16		27*	12* + 26	30*	10* + 24	8*	2*	40*	24	64
	(C ₄ Z ₂)	16		9*	6* - 10	12*	7* + 11	4*	2* + 3	89*	55	144
C ₂	1+1 (C ₂ Z ₄)	20		120*	24* - 31	90*	14* + 16	21*	2* + 4	271*	51	322
	(C ₃ Z ₃)	20		81*	24* + 20	83*	21* + 16	20*	4* + 3	233*	39	272
	(C ₄ Z ₂)	20		6*	6* - 3	6*	7* + 2	3*	2* + 1	30*	6	36
				243*	72* - 99	230*	68* + 94	60*	17* + 28	690*	221	911

[a] Die Fälle wurden aufgeteilt in solche ohne und solche mit σ -Verschiebung von Kohlenstoff; letztere sind mit * bezeichnet.

[b] Die Reaktionsarten sind nach Anzahl von Edukt-Komponenten k gegliedert.

von Kombinationen kleiner wird als in den Tabellen 1 und 2. Die Tabellen sind zwar nicht exakt vergleichbar (Tabelle 1 enthält die Fälle C₂Z₄ nicht, und Tabelle 2 berücksichtigt B=1 nicht), eine beträchtliche Verminderung der Fälle ist aber doch deutlich (911 gegenüber 1670). Beschränkt man sich zudem noch auf die (in der Praxis überwiegenden) Typen C₂, F und R, so gibt es noch 122 Reaktionen ohne und 145 Reaktionen mit σ -Verschiebung von Kohlenstoff. Davon wird so manche bisher unbekannte Reaktion sicherlich noch beobachtet werden können.

Das gleiche Konzept lässt sich auch auf das Fünfzentren-Modell übertragen, obwohl dort zusätzliche Schwierigkeiten auftauchen. Die größte liegt in der niedrigeren Symmetrie; eine einzige Reaktion zwischen zwei Spezies bestimmt eine Schale nicht vollständig; es müssen alle zehn α - und β -Formen (Abb. 1) berücksichtigt werden. Es gibt zwei Wege, eine Gleichung analog zu Gleichung (5) zu formulieren. Zum einen wird ein α / β -Paar als Referenz gewählt; die drei in bezug auf die Symmetriechse nichtäquivalenten Positionen für die zwei benachbarten Kohlenstoffatome werden durch geeignete Strukturen beschrieben, welche diese Positionen ineinander überführen. Zum anderen - wie hier verwendet - werden die Positionen der beiden benachbarten Kohlenstoffatome konstant gehalten; sie sind symmetrisch zur vertikalen Achse angeordnet, und die sechs nicht-äquivalenten Elektronen-Formen (Abb. 1) werden nun in bezug auf diese Kohlenstoffatome ineinander übergeführt. Dieser Satz von fünf Reaktionen (Abb. 2) ist äquivalent zu Gleichung (5) für das Sechscentren-Modell; es gibt drei verschiedene Edukte (eingekreist) für den Aufbau und drei Produkte (die Anordnung für den Abbau ist analog mit umgekehrten Pfeilen). Der sechste Übergang $\alpha_3 \rightarrow \alpha'_3$ ist kein Aufbau nach unserer Definition.

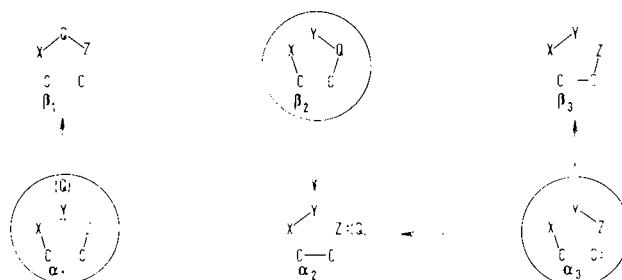


Abb. 2. Fünfzentren-Elektronenformen zur Synthese (Edukte eingekreist).

Valenzänderungen bieten hier eine weitere Schwierigkeit, die im Sechscentren-Modell nicht auftritt. Beim Aufbau, ausgehend von α_1 als Edukt, bieten sich zwei Wege an; die Reaktion $\alpha_1 \rightarrow \beta_1$ kann jedoch nur stattfinden, wenn das Atom Y (Abb. 2) = Q ist, welches seine Valenz um $\Delta v = +1$ zu ändern vermag. Ist das Edukt α_3 , so gibt es ebenfalls zwei alternative Reaktionswege. Das Atom Q ist nun aber Kohlenstoff; im Fall $\alpha_3 \rightarrow \beta_3$ muß C ein Carben sein^[45], während die Reaktion

Tabelle 10. Fünfzentren-Schalen und Reaktionsarten für den Aufbau.

Schalen [a]	B=1	B=2v	B=2s	B=3v	B=3s	B=4
(a)						
(b)						
(c)						
(d)						

[a] Schalen unterhalb der Querlinie [(c), (d)] sind Symmetrie-Duplikate, falls die Elektronen-Form ein vertikales Symmetrieelement aufweist (wie z.B. in α_1 und β_1).

Schale	Elektronen-Form				
	$\alpha_1\beta_1$	$\alpha_1\alpha_2$	$\beta_2\alpha_2$	$\alpha_3\alpha_2$	$\alpha_3\beta_3$
B=0	CF ₃ -4*	CF ₃ -3*	CF ₂ -4*	CF ₃ -3*	CF ₃ -4*
B=1	C ₃ -2*	CF ₃ -1*	CF ₂ -2*	CF ₃ -1	C ₃ -2
	CF ₂ -3*	CF ₂ -2*	F-2*	CF ₂ -1*	CF ₂ -2*
		CF ₂ -3*	CF ₂ -3*	CF ₃ -2*	C ₃ -2*
		CF ₃ -2*	CF ₂ -3*	CF ₂ -3*	CF ₂ -3*
B=2v	C ₂ -2*	CF ₂ -1*	F-1*	CF ₂ -0	C ₂ -1
	F-2*	F-2*	CF ₂ -1*	CF ₂ -1*	C ₂ -1*
	C ₂ -2*				
B=2s	C ₃ -0	C ₃ -0	C ₂ -1	C ₂ -1	C ₂ -1
	C ₂ -1*	C ₂ -1*	C ₂ -1*	C ₃ -0	C ₃ -0
		CF ₂ -1*	F-1*	F-1*	F-1*
B=3v	R-1*	R-1*	R-1*	C ₂ -0	C ₂ -0
	R-1*	R-1*	R-1*	R-1*	R-1*
B=3s	C ₂ -0				
	C ₂ -0	R-0	R-0	R-0	R-0
B=4	R-0	R-0	R-0	R-0	R-0

* σ -Verschiebung von Kohlenstoff notwendig.

$\alpha_3 \rightarrow \alpha_2$ keine Valenzänderung erfordert und C: demnach ein Carbanion ist. Im Fall $\beta_2 \rightarrow \alpha_2$ erfährt das Atom Z=Q eine Valenzänderung $\Delta v = -1$; ist Q=C, so muß das Produkt ein Carben sein.

Die sechs Reaktionstypen (Arten) sind dieselben wie im Sechszentren-Modell (CF₃, C₃, CF₂, C₂, F und R), aber ihre Beziehung zu den einzelnen Schalen ist komplizierter. Die Anordnung der verschiedenen Schalen in bezug auf die beiden fixier-

Tabelle 11. Pericyclische Fünfzentren-Reaktionen zur Synthese.

ProduktgröÙe	Synthese-Elemente	Schale	Art der Reaktion und Atom-Kombinationen			
			$\alpha_1 \rightarrow \beta_1$	$\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$	$\beta_2 \rightarrow \alpha_2$	(Carbanion)
$\alpha_1 \rightarrow \beta_1$	$\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$	$\beta_2 \rightarrow \alpha_2$	$\alpha_3 \rightarrow \alpha_2$	$\alpha_3 \rightarrow \beta_3$		
C ₅	(5) 1+4 2+3	B ₀ =4 B ₀ =3 _V B ₀ =3 _S				R-0(1) C ₂ -0(1) C ₂ -0(1)
C ₄	1+3	B ₀ =2 _V	C ₂ -2(3) [a]	CF ₂ -1(3)	C ₂ -2(3)* F-1(Q ₁) R-1(2)	C ₂ -2(3) CF ₂ -0(3)
(C ₄ Z)		B ₀ +1=3 _V			R-1(2)* C ₂ -0(2)	R-1(2) C ₂ -0(2)
		3 _S	C ₂ -0(2) [a]	C ₂ -0(2)	C ₂ -0(2)* R-1(Q ₂)	C ₂ -0(2) R-0(2)
		B ₀ +2=4	R-0(1) [a]		R-0(1)* R-0(Q ₃)	R-0(1) R-0(2)
(C ₄ Z)	2+2	B ₀ =2 _S B ₀ +1=3 _S	C ₃ -0(Q ₁) C ₂ -0(Q ₂)	C ₃ -0(2) C ₂ -0(2)	C ₂ -1(3)* C ₂ -0(3)* R-0(2)* R-0(1)*	C ₂ -1(3) [b] C ₂ -0(2) R-0(2) R-0(1)
		B ₀ +2=4	R-0(Q ₃)			
C ₃	1+2	B ₀ =1	C ₃ -2(3Q ₁)	CF ₃ -2(6) CF ₃ -1(6)	CF ₃ -3(9)* CF ₂ -2(3Q ₁)	CF ₂ -3(9) CF ₃ -1(9) [b]
(C ₃ Z ₂)		B ₀ +1=2 _V	C ₂ -2(3Q ₂)	CF ₂ -1(6)	C ₂ -2(6)* F-1(2Q ₁)	C ₂ -2(6) C ₂ -1(6) [b]
		2 _S	C ₃ -0(2Q ₁) C ₂ -1(2Q ₂)	C ₃ -0(8) CF ₂ -1(8)	C ₂ -1(6)* C ₂ -1(5Q ₃) [b]	C ₂ -1(12) [b] F-1(4)
		B ₀ +2=3 _V	R-1(2Q ₃)	C ₂ -1(4) R-1(2)	F-1(4)* R-1(2)*	C ₃ -0(4) R-1(2)
		3 _S	C ₂ -0(3Q ₂)	C ₂ -0(12)	R-0(2)* C ₂ -0(2Q ₃) C ₂ -0(4)* R-0(2Q ₂)	R-0(6) C ₂ -0(2) C ₂ -0(6)
		B ₀ +3=4	R-0(Q ₃)	R-0(1)* R-0(Q ₃)	R-0(1)	R-0(2)
C ₂	1+1	B ₀ =0 B ₀ +1=1	CF ₃ -4(6) [a] (6Q ₁) C ₃ -2(6) [a] (6Q ₁) CF ₂ -3(6) [a] (6Q ₂)	CF ₃ -3(6)(12) CF ₃ -1(6)(12) CF ₂ -2(6)(12)	CF ₂ -4(3Q ₁)(9Q ₁) CF ₂ -2(2Q ₁)(6Q ₁) CF ₂ -3(6Q ₂)(15Q ₂) F-2(2Q ₁)(4Q ₁) CF ₃ -2(6)(12)	CF ₃ -3(9)(27) CF ₃ -1(6)(18) [b] CF ₂ -3(6)(18) CF ₂ -1(6)(12) CF ₃ -2(6)(12)
(C ₃ Z ₂)		B ₀ +2=2 _V	C ₂ -2(3) [a] (3Q ₂) F-2(3) [a] (3Q ₃)	CF ₂ -1(3)(6)	F-1(Q ₁)(2Q ₁) F-2(2Q ₂)(2Q ₂)	CF ₂ -0(3)(6) C ₂ -2(3)(6)
oder						
(C ₂ Z ₃)		B ₀ +2=2 _S	C ₃ -0(3) [a] (3Q ₁) C ₂ -1(4) [a] (4Q ₂)	C ₃ -0(3)(6) C ₂ -1(4)(8)	C ₂ -1(2Q ₂)(6Q ₂) [b] F-1(2Q ₂)(4Q ₂) C ₂ -1(2Q ₃)(4Q ₂)	C ₂ -1(4)(12) [b] C ₃ -0(4)(8) F-1(4)(8)
		B ₀ +3=3 _V	R-1(2) [a] (2Q ₃)		R-1(Q ₂)(Q ₂) R-1(2Q ₃)(2Q ₃)	C ₂ -0(2)(2) R-1(2)(2)
		B ₀ +3=3 _S	C ₂ -0(2) [a] (2Q ₂)		C ₂ -0(2Q ₃)(4Q ₃)	C ₂ -0(2)(4)
		B ₀ +4=4	R-0(1) [a] (Q ₃)		R-0(Q ₂)(2Q ₂) R-0(Q ₃)(Q ₃)	R-0(2)(4) R-0(1)(1)

Anmerkungen: Die Anzahl von Atomkombinationen ist in Klammern angegeben; Q₁, Q₂ und Q₃ sind die Zahlen möglicher Atome und Gruppen (Tabelle 5), welche eine Valenzänderung $v=1 \rightleftharpoons 2$, $2 \rightleftharpoons 3$, $3 \rightleftharpoons 4$ zulassen. Bei den C₂(1+1)-Fällen stellt der erste Klammerausdruck C₃Z₂ (Y=C) und der zweite C₂Z₃ dar.

* deutet Carbene als Produkte an.

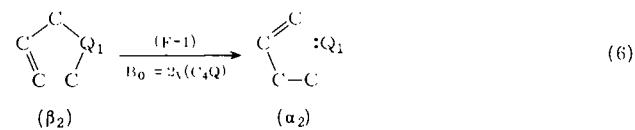
[a] Carbene als Edukte in $\alpha_1 \rightarrow \beta_1$ mit Y=C.

[b] Keine σ -Verschiebung von Kohlenstoff: alle übrigen σ -Verschiebungen schließen Kohlenstoff ein (Tabelle 10).

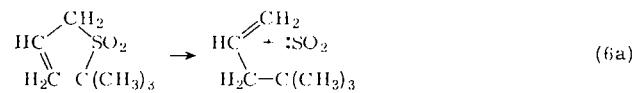
ten Kohlenstoffatome ermöglicht im allgemeinen 16 Varianten ($B=0$ eingeschlossen), oder nur 10, wenn die Elektronenform bezüglich der vertikalen Achse symmetrisch ist (α_1 und β_1). Die Schalen sind in Tabelle 10 mit ihren charakteristischen Reaktionstypen aufgeführt. Die Zahl der σ -verschobenen Atome ist wie in Tabelle 7 angegeben. Als eine weitere Komplikation tritt hier noch der Wechsel von einer σ -Bindung zu einem nichtbindenden Elektronenpaar, $-A\rightleftharpoons A$, auf. Dieser Wechsel wird nicht zu den σ -Verschiebungen gezählt, da die stereoelektronischen Anforderungen viel geringer sind und daher die Reaktionen leichter ablaufen. In fast allen Fällen mit σ -Verschiebungen muß mindestens eines der fixierten Kohlenstoffatome wandern; sie sind in Tabelle 10 hervorgehoben (*). Die einzigen Ausnahmen sind $B=1(a)$, $2v(a)$ und $2s(a)$, wenn das Edukt α_3 ist, sowie $B=2s(a)$ für die Reaktion $\beta_2\rightleftharpoons\alpha_2$; in all diesen Fällen erleidet das Atom Y eine σ -Verschiebung.

Es gibt zwar weniger Varianten von Teilschalen (nur die sechs erwähnten Fälle $C_2 \cdot C_5$), aber die geringere Symmetrie des Fünfzentren-Modells verlangt, daß für C_3 beide Fälle, (1+2) und (2+1), separat erfaßt werden, für C_4 die Fälle (1+3) und (3+1); d. h. das Kohlenstoffgerüst wird auf beiden Seiten der Formen von Abbildung 2 eingetragen. Ein einzelnes Kohlenstoffatom („Reagens-Kohlenstoff“) kann im Fünfzentren-Modell nur an der Position Y auftreten, und auch dies nur in den Fällen $C_2(1+1)=C_2Z_3$ oder C_3Z_2 . Eine vollständige Aufstellung all dieser Kombinationen befindet sich in Tabelle 11, die mit Tabelle 8 vergleichbar ist. Spaltungen von $C-C-\sigma$ -Bindungen sind nicht erlaubt; wenn Carbene als Produkt oder Edukt auftreten (ausgenommen α_3), so wird dies hervorgehoben (*). Dies gilt bei $\alpha_1\rightarrow\beta_1$, wenn $Y=C$. Leere Positionen zeigen an, daß entweder keine Reaktion möglich ist, oder daß dieselbe Reaktion in einer anderen Kolonne auch vorkommt; gewöhnlich ist $\alpha_1\rightarrow\alpha_2$ aufgrund anionischer Resonanz dem Übergang $\alpha_3\rightarrow\alpha_2$ äquivalent. In der Zusammenstellung wurden Hydride und Halogenide ($H:\ominus$ und $X:\ominus$) als Edukte weggelassen. Tabelle 11 ist ferner in Tabelle 12 zusammengefaßt nach Art der Reaktion und σ -Verschiebungen von Kohlenstoff.

Die Tabellen 8 und 11 erscheinen auf den ersten Blick wohl sehr komplex. Das war aber in Anbetracht der vielen möglichen pericyclischen Reaktionen auch zu erwarten. Eine Gliederung der Tabellen nach mehreren Kriterien zeigt erst ihren praktischen Wert. Stellt man an das allgemeine Schema zusätzlich spezifische Nebenbedingungen, so wird man im allgemeinen kaum mehr als etwa ein Dutzend Reaktionen finden. Diese Tabellen bilden so eine nützliche Grundlage für die Suche nach neuen Reaktionen. Betrachten wir z. B. die Klasse von Fünfzentren-Reaktionen, welche drei Kohlenstoffatome mit einer C_1 -Einheit verknüpft (d. h. $C_4(1+3)$). Die Reaktionen sollen nach $\beta_2\rightarrow\alpha_2$ verlaufen. Dazu stellen wir noch die Nebenbedingung, daß alle Atome schon vor der Reaktion durch ein Gerüst verbunden sein sollen, was $k=1$ oder F - und R -Reaktionen erfordert. Die kleinste Schale ist dann $B_0=2v$, eine Fragmentierung mit einer σ -Verschiebung von Kohlenstoff ($F-1$); größere Schalen ($B_0+1=3v$ oder $3s$; $B_0+2=4$) repräsentieren Umlagerungen mit einer σ -Verschiebung ($R-1$) für $B=3$, ohne σ -Verschiebung für $B=4$ ⁴⁶. Die allgemeine Form dieser Reaktion ist in Gleichung (6) angegeben; die Zahl der Atom-Kombinationen ist nur noch gleich der Anzahl möglicher Atomgruppen Q_1 .



Wir untersuchten das spezielle Beispiel (6a) und fanden eine glatte thermische Umwandlung bei 300 °C⁴⁷.



Das Edukt läßt sich auf einfache Weise herstellen, wobei man SO_2 durch eine Lösung von tert.-Butyllithium strömen

Tabelle 12. Zusammenfassung pericyclischer Fünfzentren-Aufbaureaktionen nach Art der Reaktion.

Produktgröße und Synthese-Elemente	Schalen	Art [a]		I	I σ C	\sum übrige	Summe
		$k=3$ [c]	$k=2$ [c]				
C_5	5 (C_5)	1					
	1+4	1					
	2+3	1					
C_4	1+3 (C_4Z)	4					
	(σ) [b]						
	2+2	3		3	15		
C_3	1+2 (C_3Z_2)	8		9	25+2Q	1	
	(σ) [b]			12	3Q	6	
					32+3Q	54+10Q	
C_2	1+1 (C_3Z_2)	16		20			
	(σ) [b]	48		12	56+11Q	21+4Q	
	(C_2Z_3)	16		40+3Q	21+5Q	7+2Q	
	(σ) [b]	102+6Q	12+6Q	108+36Q	42+12Q	14+7Q	54+6Q
Total		33	87+6Q	9	148+27Q	21+3Q	211+32Q
(σ) [b]		162+6Q	24+9Q	199+50Q	70+27Q	41+25Q	110+19Q
						269+85Q	379+104Q
						520+130Q	845+175Q

[a] Die Summen enthalten Q, das die Anzahl möglicher Gruppen angibt, welche eine Valenzänderung eingehen können.

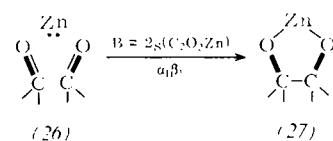
[b] σ -Verschiebung von Kohlenstoff notwendig.

[c] Die Reaktionsarten sind nach Anzahl von Edukt-Komponenten k gegliedert.

lässt; das entstandene tert.-Butylsulfinat wird anschließend mit Allylbromid alkyliert. Das konjugierte Isomere, welches sich bei Einwirkung von Kaliumcarbonat bildet, ist nicht zur pericyclischen Reaktion befähigt und bei 300 °C stabil; es zerfällt bei höherer Temperatur in mehrere Produkte. Obwohl bei dieser Reaktion die σ -Verschiebung eines Kohlenstoffatoms notwendig ist, hat sie doch einiges synthetisches Interesse, da ein quaternäres Kohlenstoffatom erzeugt wird.

Wir wollen weiter annehmen, daß unter den Reaktionen der Tabellen 11 und 12 lediglich jenen praktischer Wert zukommt, welche den Typen C₂ bzw. F und R angehören und die keine bzw. nicht mehr als eine σ -Verschiebung von Kohlenstoff aufweisen. Die jetzt noch möglichen Fälle sind in Schema 8 versammelt^[48].

Sie kann als B=2_S ($C_2O_2Zn/\alpha_1\beta_1$) formuliert werden, ist in Schema 8 jedoch nicht enthalten (Reaktion C₃-0).



Additions-/Eliminierungs-Gleichgewichte sind analog formulierbar, wenn man in Gleichung (5) oder in Abbildung 2 die beiden Kohlenstoffatome durch die σ -Schale verbindet. Wenn man nur die nächsten Nachbarn der Kohlenstoffatome be-

$\beta_1 \longleftrightarrow \alpha_1 \longleftrightarrow \alpha_2$	$\beta_2 \longrightarrow \alpha_2$	$\alpha_2 \longleftrightarrow \alpha_3 \longleftrightarrow \beta_3$
$B=2_V$ (F-2)	$\beta_2 \longrightarrow \alpha_2$ (F-1)	$\alpha_2 \longleftrightarrow \alpha_3 \longleftrightarrow \beta_3$ (F-1)
$B=3_V$ (R-1)	$\beta_2 \longrightarrow \alpha_2$ (R-1)	$\alpha_2 \longleftrightarrow \alpha_3 \longleftrightarrow \beta_3$ (C ₂ -0)
$B=3_S$ (C ₂ -0)	$\beta_2 \longrightarrow \alpha_2$ (R-1)	$\alpha_2 \longleftrightarrow \alpha_3 \longleftrightarrow \beta_3$ (C ₂ -0)
$B=4$ (R-0)	$\beta_2 \longrightarrow \alpha_2$ (R-0)	$\alpha_2 \longleftrightarrow \alpha_3 \longleftrightarrow \beta_3$ (R-0)
$\Sigma = 21Q$	48	$44Q$
		57
		$95 = 200 + 65Q$

Schema 8. Ausgewählte Fünfzentren-Aufbaureaktionen.

[a] Diese Produkte treten auch bei anderen Reaktionen auf und werden hier nicht mitgezählt.

Die 25 verallgemeinerten Umwandlungen stellen 200+65Q Atomkombinationen (Kohlenstoff eingeschlossen) dar, wobei Q die Anzahl von Q-Gruppen (Tabelle 5) symbolisiert. Zwei dieser Reaktionen sind nicht unbedingt pericyclisch in einer $\alpha \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung, da die Atome, welche das nichtbindende Elektronenpaar vor und nach der Reaktion tragen, nicht durch die σ -Schale verknüpft sind. Sie sind aber trotzdem ausgeführt, nämlich B=3_S ($\alpha_1 \rightarrow \alpha'_2$) und B=3_V ($\alpha_3 \rightarrow \alpha_2$). Die bekannte 1,3-dipolare Addition^[27] (C₂-0) ist in B=3_S ($\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$), oder in der anderen Resonanzform ($\alpha_3 \rightarrow \alpha_2$) zu erkennen. Daß es auch Aufbaureaktionen mit niedrigeren Schalen gibt, wird durch die Pinakol-Reduktion ((26) \rightarrow (27)) veranschaulicht.

trachtet, so kann man drei partielle σ -Schalen B₀ unterscheiden, wie in Schema 9 gezeigt wird. Es sind dort zwar Sechszentren-Reaktionen illustriert, die Fünfzentren-Fälle lassen sich jedoch durch Ringkontraktion ableiten. Es gibt 15 Varianten; alle sind wohlbekannte Reaktionen. Einige davon sind trivial, wie z. B. die Keton-Enol-Gleichgewichte, die β -Eliminierungen und die konjuguierten Additionen. Manche dieser Reaktionen brauchen nicht pericyclisch zu verlaufen. Einige sind Aufbau- oder Abbaureaktionen und werden deshalb am besten in die vorangegangene Erörterung eingereiht. Decarboxylierungen werden jedoch mit Vorteil zu den Eliminierungen gezählt und sind in Schema 9 aufgeführt. Da die Carboxy-

Gruppierung aber alle verbleibenden Atompositionen des Sechsringes besetzt, sind nur wenige Variationen möglich alle gut bekannt. Die Allyl-Umlagerungen und die Doppelbindungs-Isomerisierungen können als Umfunktionalisierungen eines Systems von drei Kohlenstoffatomen angesehen werden; auf sie werden wir im folgenden noch eingehen. Die synthetisch wichtigsten Reaktionen können also auf drei Typen beschränkt werden: $B_0 = 1/HZ$ und ZZ , $B_0 = 2_0/ZZ$.

Positionen X und Y (C_2Z_4), solche mit einem „Reagens“-Kohlenstoff in diesen Stellungen (C_3Z_3) und Fälle mit zwei Kohlenstoffatomen (C_4Z_2). Die R-, F- und C_2 -Reaktionen werden als „wahrscheinlich“ bezeichnet und sind getrennt summiert. Eine ähnliche Aufteilung wie in Tabelle 13 kann natürlich auch für das Fünfzentren-Modell durchgeführt werden, ist jedoch wesentlich komplizierter. Die Carben-Reaktion von Corey^[49] ist ein Beispiel einer Eliminierung vom Typ ZZ .

	$B_0 = 1$	HH	Hydrierung/Dehydrierung
		HZ	Acetat- und Tschugaefl-Pyrolysen
		HC	Aufbau/Abbau
		ZZ	Reduktive Eliminierung/oxidative Addition
		ZC	Aufbau/Abbau (Decarboxylierung)
		CC	Doppelter Aufbau/Abbau
	$B_0 = 2_0/2v$ [a]	HZ	Enolisierung/Ketonisierung
		HC	Doppelbindungs-Isomerisierung
		ZZ	Reduktive Eliminierung/oxidative Addition
		ZC	Allylumlagerungen (β -Eliminierung/konjugierte Addition von Heteroatomen)
		CZ	Aufbau/Abbau (Decarboxylierung)
		CC	Aufbau/Abbau (Decarboxylierung)
	$B_0 = 3v$	ZZ	Reduktion von α -Diketonen/Oxidation von Endiolen
		ZC	Reduktion von ungesättigten Ketonen (oder konjugierte Addition)
		CC	1,4-Addition an Diene/1,4-Eliminierung

Schema 9. Allgemeine Reaktionstypen bei pericyclischen Additions-/Eliminierungs-Additionen.
[a] Bezeichnung für das entsprechende Fünfzentren-System.

Diese wichtige Klasse der Additions-/Eliminierungs-Reaktionen ist für das Sechscentren-Modell in Tabelle 13 aufgeführt; die Tabelle ist ähnlich wie Tabelle 8 aufgebaut. Die Gesamtzahl möglicher Reaktionen ist angegeben, gefolgt von einer Aufzählung der HZ- und ZZ-Fälle von Schema 9 ($W+C\neq Z$); diese werden weiter aufgeteilt in Fälle ohne Kohlenstoff in den

$[B_0 = 1]$ in Schema 9] in einem Fünfzentren-System, zu bezeichnen als $B_0 + 2 = 3_5(C_3O_2/\alpha_1\beta_1)$.

Umfunktionalisierungen lassen sich in ähnlicher Weise analysieren. Wie in Tabelle 14 gezeigt ist, sind wiederum drei Reaktionstypen zu unterscheiden, je nachdem, ob das beteiligte Kohlenstoffatom eine, zwei oder drei Bindungen zu Heteroato-

Tabelle 13. Pericyclische Sechscentren-Additions-/Eliminierungs-Reaktionen.

Schale	Reaktionsrichtung	alle	Atom-Kombinationen				Σ	
			Elim.	Addn.	C_2Z_4	C_3Z_3		
	$B_0 = 1$	(CF ₂ -4)	136	45	27	6	78	
	$B_0 + 1 = 2_M$	F-2	144	36	30	6	72	
	2_P	(CF ₂ -2)	78	21	18	6	45	
	$B_0 + 2 = 3_A$	F-0	45	10	8	3	21	
	3_L	F-1	72	12	18	6	36	
	$B_0 + 3 = 4_T$	F-0	21	3	4	3	10	
Summe			496	127	105	30	362	
„wahrscheinlich“			282	61	60	18	139	
	$B_0 = 2_0$	(CF ₂ -3)	192	54	36	6	96	
	$B_0 + 1 = 3_L$	F-1	108	24	20	4	48	
	3_L	C ₂ -1	108	24	24	6	54	
	3_V	F-2	(C ₂ -2)	96	18	15	3	36
	$B_0 + 2 = 4_X$	R-0	R-0	54	8	12	4	24
	4_T	F-0	C ₂ -0	54	8	8	2	18
	4_U	R-1	R-1	48	6	9	3	18
Summe			684	144	128	30	302	
„wahrscheinlich“			492	90	92	24	206	
	$B_0 = 3_V$	(C ₂ -2)	F-2	78	21	12	3	36
	$B_0 + 1 = 4_T$	C ₂ -0	F-0	45	10	8	3	21
	4_U	R-1	R-1	72	12	10	2	24
	$B_0 + 2 = 5$	R-0	R-0	36	4	6	2	12
	5	R-0	R-0	21	3	2	1	6
Summe			252	50	38	11	99	

men aufweist (sie sind identisch mit den Funktionsklassen $Z=1, 2$ und 3 in [39]). Die drei Reaktionstypen werden am Sechszentren-Modell vorgestellt, lassen sich aber – zumindest in den ersten beiden Fällen – mühelos auf das Fünfzentren-Modell übertragen, wenn man dazu wie bei den Aufbaureaktionen verfährt (vgl. S. 87) und zugleich ein Kohlenstoffatom durch das Heteroatom B ersetzt. In der ganzen Substitutions-Gruppe (Tabelle 14) wird das Kohlenstoffatom σ -verschoben, und nur wenige Beispiele sind bekannt. Die verschiedenen möglichen Schalen werden allgemein dadurch erhalten, daß man in B_0 punktiert angedeutete Bindungen durch σ -Bindungen ersetzt. Für die Substitutionsreaktionen gilt zudem die Nebenbedingung, daß zwischen A und X stets eine σ -Bindung existie-

ren (R, F und C_2) berücksichtigt. In einigen Fällen erlaubt die Schale eine σ -Verschiebung von $B=H$; d. h. diese Reaktionen sind Reduktionen. Die Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion (möglicherweise auch die Cannizzaro- und die Leukart-Reduktion) ist ein Beispiel für $B_0+2=3_L(C_2O_2AlH)_M, F-1$, in der zweiten Gruppe. Trotz ihrer großen Zahl scheinen alle diese Umfunktionalisierungen von geringem Nutzen für Synthesen zu sein; bisher sind auch nur wenige Beispiele bekannt.

Die Umfunktionalisierungen können aber auch in bezug auf die Größe des Kohlenstoffskeletts untersucht werden. Man kann dabei von den gleichen Überlegungen wie früher bei den Aufbaureaktionen ausgehen. Man würde so zuerst A,

Tabelle 14. Allgemeine Reaktionstypen pericyclischer Umfunktionalisierungen.

Substitution	Reaktionsrichtung		Atom-Kombinationen		
	\rightarrow	\leftarrow	$B=N, O$	$B=H$	Σ
	$B_0+2=2_M$	F-2	F-2	108	54
	$B_0+3=3_V$	F-2	F-2	48	24
	3_L	F-1	C_2-1	72	0
	$B_0+4=4_U$	R-1	R-1	32	0
			Summe	260	78
					338
Katalisierung					
	$B_0+2=3_L$	F-1	C_2-1	54	27
	3_{C_2-1}	F-1	36	0	36
	3_L	C_2-1	72	36	108
	3_L	F-1	96	0	96
	$B_0+3=4_X$	R-0	R-0	36	0
	4_{C_2-0}	F-0	48	0	48
	4_L	$F-0$	36	0	36
	4_U	R-1	R-1	24	12
	$B_0+4=5$	R-0	R-0	16	0
			Summe	418	75
					493
Ester-Umfunktionalisierung					
	$B_0+1=3_L$	F-1	C_2-1	108	
	3_V	F-2	(C_2-2)	96	
	$B_0+2=4_X$	R-0	R-0	72	
	4_{C_2-0}	F-0	54		
	4_L	R-1	R-1	48	
	4_U	R-1	R-1	36	
	$B_0+3=5$	R-0	R-0	24	
	5	R-0	R-0	18	
			Summe	456	

Anmerkung: A und B sind Heteroatome (oder H); X, Y und Z entsprechen H, O, N oder C.

re, da sonst eine Cycloaddition an eine C – H- oder C – Z-Bindung vorläge; dies schränkt die Zahl möglicher σ -Schalen stark ein. In Tabelle 14 werden nur „wahrscheinliche“ Reaktio-

nen (R, F und C_2) berücksichtigt. In einigen Fällen erlaubt die Schale eine σ -Verschiebung von $B=H$; d. h. diese Reaktionen sind Reduktionen. Die Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion (möglicherweise auch die Cannizzaro- und die Leukart-Reduktion) ist ein Beispiel für $B_0+2=3_L(C_2O_2AlH)_M, F-1$, in der zweiten Gruppe. Trotz ihrer großen Zahl scheinen alle diese Umfunktionalisierungen von geringem Nutzen für Synthesen zu sein; bisher sind auch nur wenige Beispiele bekannt.

Tabelle 15. Allylische Umfunktionalisierungen.

	$B_0+2=2_O$	(CF_2-3)	$CF_2-3)$	24			
	$B_0+1=3_L$	F-1	C_2-1	18			
	$B_0+2=4_X$	R-0	R-0	6			
				Summe 48			
	$B_0+3=3_V$	(C_2-2)	F-2	24			
	$B_0+1=4_I$	C_2-0	F-0	12			
	4_U	R-1	R-1	18			
	$B_0+2=5$	R-0	R-0	4			
				Summe 58			

len zu Olefinen bzw. zu Dienen werden und daß ihre Umfunktionalisierungen lediglich die Additions-/Eliminierungs-Reaktionen von Tabelle 13 darstellen. Die C_3 -Schale stellt allylische Umfunktionalisierungen dar, die für das Sechscentren-Modell in Tabelle 15 zusammengestellt sind. Die entsprechenden Fünfzentren-Reaktionen lassen sich aus Tabelle 11 dadurch ableiten, daß man in $C_4(1+3)$ das Kohlenstoffatom C_1 durch ein Heteroatom ersetzt.

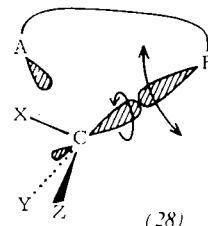
6. Energiebetrachtungen

Die meisten hier erörterten pericyclischen Reaktionen sind experimentell noch nicht realisiert worden; gar manche davon könnten jedoch von praktischem Interesse sein. Die vorangegangenen Abschnitte sollten es ermöglichen, pericyclische Reaktionen für eine bestimmte Umsetzung auszuwählen. Es bleibt nun noch die Frage, ob es Mittel und Wege gibt, die Reaktion so zu beeinflussen, daß sie in der gewünschten Weise abläuft. Da die Reaktionen Gleichgewichte sind, ist deren Lage von der Differenz der mittleren Bindungsenergien abhängig (Abschnitt 2; Tabelle 3). Die Werte von Tabelle 3 stammen jedoch aus verschiedenen, nicht miteinander korrelierten Experimenten und sind unter Umständen von der molekularen Umgebung beträchtlich abhängig^[50]. Die Analyse pericyclischer Gleichgewichte würde zu genaueren Daten für Bindungsenergien unter apolaren Bedingungen führen. Ein ungünstig liegendes Gleichgewicht kann in praxi oft dadurch verschoben werden, daß der energiereichere Reaktionspartner entfernt wird. Entsprechende Beispiele sind von Erans et al.^[51] an einem Fünfzentren-System erprobt und diskutiert worden ($B=3s$ ($C_3SO/\alpha_3\alpha'_3$)).

Da solche Reaktionen in einem geschlossenen System thermisch durchgeführt werden, ist das Hauptmerkmal die Temperaturschwelle, welche nur selten durch äußere Einflüsse (Lösungsmittel, Katalysatoren etc.) verändert werden kann. Diese Temperaturschwelle steht in direktem Zusammenhang mit der Aktivierungsenergie und variiert von Fall zu Fall stark. Viele heute noch unbekannte pericyclische Reaktionen könnten einfach übersehen worden sein, weil potentielle Substrate nicht gezielt über 300 °C erhitzt wurden. Andere wiederum müssen mit Reaktionen geringerer Aktivierungsenergie konkurrieren. Man verfügt erst über ganz grobe Näherungen zur semiquantitativen Bestimmung von Aktivierungsenergien, Stabilisierung des Übergangszustandes und dessen Lokalisierung auf der Reaktionskoordinate. Auch kann man meistens den Effekt der Veränderung von Atomkombinationen oder von Substituenten des pericyclischen Rings nicht abschätzen. Unbekannt ist auch der Einfluß stereoelektronischer Faktoren. Es gibt indessen einige qualitative Aspekte der Aktivierungsenergie (und somit der Temperaturschwelle), die beim Planen von Reaktionen nützlich sein können. Um den pericyclischen Übergangszustand zu erreichen, ist im allgemeinen eine hohe Aktivierungsentropie notwendig. Als Konsequenz davon ergibt sich, daß eine Verknüpfung der beteiligten Atome vor der Reaktion von Vorteil ist, d. h. Umlagerungen (R) und Fragmentierungen (F) sind den Cycloadditionen (C) in der Ausbildung des Übergangszustandes überlegen. Dies äußert sich darin, daß Cycloadditionen wie die Diels-Alder-Reaktion

im allgemeinen höhere Reaktionstemperaturen erfordern als Fragmentierungen oder Umlagerungen. Überdies können die stereoelektronischen Anforderungen anhand der Woodward-Hoffmann-Regeln abgeschätzt werden, wobei sich die für maximale Überlappung aller Orbitale einzustellende Geometrie an einem Modell erscheinen läßt. Das erlaubt zugleich eine Abschätzung der sterischen Hinderung von nicht-gebundenen Gruppen im Übergangszustand. Aufgrund der Tatsache, daß bei Claisen-Umlagerungen die Sessel-Konformation bevorzugt ist^[14], kann die sterische Hinderung von axialen Substituenten im Übergangszustand ermittelt werden.

Die Beteiligung von π -Bindungen ist wahrscheinlich jener von σ -Bindungen überlegen, nicht nur wegen ihrer geringeren Bindungsenergie, sondern auch weil π -Elektronenwolken beweglicher und leichter polarisierbar sind und daher schon relativ früh auf der Reaktionskoordinate zu einer stabilisierenden Überlappung führen. Andererseits ist die Verschiebung einer σ -Bindung von Kohlenstoff ungünstig, nicht nur weil die starre σ -Bindung keine so gute Überlappung zuläßt, sondern auch wegen der größeren Entropie, die für die richtige Drehung um zwei Achsen (vgl. (28)) aufgebracht werden muß.



Die Effekte von Substituenten auf die Stabilisierung des Übergangszustandes sind im allgemeinen kaum bekannt. Die Verallgemeinerung betreffend elektronenanziehende Gruppen bei der einen und Donor-Gruppen bei der anderen Komponente von Diels-Alder-Reaktionen^[52] könnte mehr mit der ursprünglichen Assoziation der beiden Komponenten als mit der Stabilisierung des Übergangszustandes zusammenhängen. Sie kann deshalb nicht einfach auf Umlagerungen und Fragmentierungen übertragen werden.

Die Theorie des Übergangszustandes besagt, daß bei Erniedrigung der Energie der Produkte oder bei Erhöhung der Energie der Edukte sich die Aktivierungsenergie verringert^[53]. Eine Auslotung der verantwortlichen Faktoren kann bei der Auswahl von Reaktionen sehr hilfreich sein. Im Sechscentren-Modell werden drei Bindungen geschlossen und drei gelöst. Wenn letztere relativ schwache Bindungen sind (z. B. σ -Bindungen zwischen zwei Heteroatomen oder σ -Bindungen in einem Dreierring), so wird dadurch eine Reaktion begünstigt (vgl. Tabelle 3). Dasselbe Ziel wird erreicht, wenn die Bindungsbildung stark exotherm verläuft, wie bei der Bildung von N_2 oder CO_2 .

Die Anwesenheit solcher Atomgruppierungen an geeigneten Stellen des Ringes sollte die Reaktion erleichtern; dies schafft eine Grundlage zur Analyse von Gleichung (5), wie in Tabelle 16 für Aufbau- und Eliminierungs-Reaktionen gezeigt wird. Im ersten Beispiel sind die möglichen Kombinationen für die Bildung einer π -Bindung (zwischen A und B) unter Ausstossung des Moleküls $A=B$ aufgeführt. Im zweiten Beispiel wird das Lösen einer schwachen σ -Bindung zwischen A und B untersucht (z. B. Spaltung einer $N-N$ - oder $N-O$ -Bindung;

Tabelle 16. Möglichkeiten zur Verringerung der Aktivierungsenergie.

	Aufbau	Kombinationen [b]	Eliminierung
1. Bildung einer günstigen π -Bindung [a]	$B_0 = 1$ (CF ₂ -4) (16) $B_0 + 1 = 2_M$ (F-2) 9 2_P (CF ₂ -2) (12) $B_0 + 2 = 3_L$ (F-1) 6	$B_0 = 2_M$ (F-2) $B_0 + 1 = 3_A$ (F-0) 3_L (F-1) $B_0 + 2 = 4_T$ (F-0)	
(A-B = CO-O, O-CO, N-N etc.)		Summe 43 „wahrscheinlich“ 15	
2. Spaltung einer günstigen σ -Bindung [a]	$B_0 = 1$ (CF ₂ -4) (12) $B_0 + 1 = 2_O$ (CF ₂ -3) (8) 2_M (F-2) 9 2_P (CF ₂ -2) (9) $B_0 + 2 = 3_L$ (F-1) 6 3_L (F-1) 6 3_L (C ₂ -1) 6 $(A-H = D-F, N-O, N-N etc.)$ $B_0 + 3 = 4_X$ (R-0) 4	$B_0 = 2_M$ (F-2) $B_0 + 1 = 3_V$ (F-2) 3_A (F-0) 3_L (F-1) $B_0 + 2 = 4_T$ (F-0) 4_T (F-0) 4_U (R-1) $B_0 + 3 = 5$ (R-0)	
		Summe 60 „wahrscheinlich“ 31	

[a] Aufbauraktionen ohne, Eliminierungen mit der gestrichelten Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen; beide führen zur gleichen Anzahl von Kombinationen [b]. Die günstige Bindung zwischen A und B wird durch eine Klammer hervorgehoben.

[b] Die Zahl der Atomkombinationen ist für H, O, N und C in den Positionen X und Y angegeben; Zahlen in Klammern bedeuten wenig wahrscheinliche Reaktionsarten (für den Aufbau) und werden bei der zweiten Summe („wahrscheinlich“) weggelassen.

Tabelle 17. Dreiring-Spaltungen zur Reaktionsförderung [a].

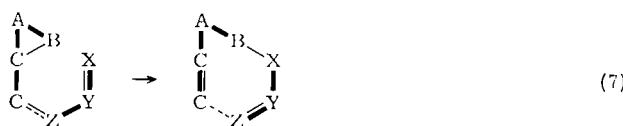
	Aufbau	Kombinationen [b]	Eliminierung
1.	$B_0 = 1$ (CF ₂ -4) (48) $B_0 + 1 = 2_O$ (CF ₂ -3) (24) 2_M (F-2) 27 2_P (CF ₂ -2) (36) $B_0 + 2 = 3_V$ (F-1) 12 3_L (C ₂ -1) 18 3_L (F-1) 18 $B_0 + 3 = 4_T$ (R-1) 8	$B_0 = 2_M$ (F-2) $B_0 + 1 = 3_L$ (F-1) 3_A (F-0) 3_L (F-1) $B_0 + 2 = 4_T$ (F-0) 4_X (R-0) 4_T (F-0) $B_0 + 3 = 5$ (R-0)	
		Summe 191 „wahrscheinlich“ 83	
2.	$B_0 = 1'$ (CF ₂ -4) (96) $B_0 + 1 = 2_O$ (C ₂ -3) (36) 2_M (F-2) 54 2_P (C ₂ -2) (72) $B_0 + 2 = 3_L'$ (C ₂ -1) 27 $3_L'$ (R-1) 36 3_V (R-2) 18 $B_0 + 3 = 4_U'$ (R-1) 12	$B_0 = 2_M'$ (F-2) $B_0 + 1 = 3_L'$ (R-1) $3_A'$ (F-0) $3_L'$ (R-1) $B_0 + 2 = 4_T'$ (R-0) $4_T'$ (R-0) $4_T'$ (R-0) $B_0 + 3 = 5'$ (R-0)	
		Summe 351 „wahrscheinlich“ 147	
3.	$B_0 = 1'$ (CF ₂ -4) (72) $B_0 + 1 = 2_O$ (CF ₂ -3) (36) 2_M (F-2) 36 2_P (C ₂ -2) (54) $B_0 + 2 = 3_L$ (R-1) 18 3_L (C ₂ -1) 27 3_L (R-1) 24 $B_0 + 3 = 4_X'$ (R-0) 12	$B_0 = 2_M$ (F-2) $B_0 + 1 = 3_V$ (F-2) 3_A (F-0) 3_L (R-1) $B_0 + 2 = 4_T$ (R-0) 4_U (R-1) 4_T (R-0) $B_0 + 3 = 5'$ (R-0)	
		Summe 279 „wahrscheinlich“ 117	

[a] Aufbau- und Eliminierungsreaktionen wie in Tabelle 16. Für den zweiten und dritten Teil wurden Standard-Bezeichnungen für periphere Schalen verwendet; der Strich deutet auf eine kreuzende Bindung hin, welche die Art der Reaktion in manchen Fällen ändert.

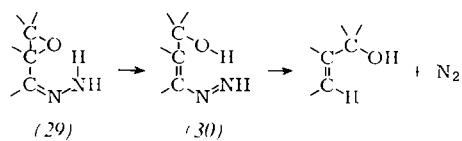
[b] Zahl der Kombinationen mit H, O, N und C in den Positionen X, Y und Z; die Atome A und B bleiben im ersten Teil unverändert.

vgl. auch Schema 3 und dessen Diskussion). Als minimale Schale wurde eine σ -Bindung zwischen B und Y angenommen; ohne sie fände eine Cycloaddition an eine σ -Bindung statt. Da Decarboxylierungen die Spaltung einer C—C-Bindung einschließen, wurden sie bei den Aufbaureaktionen zunächst (Abschnitt 5) weggelassen; sie sind jedoch in Tabelle 16 enthalten. Im zweiten Teil von Tabelle 16 kann auch die Spaltung eines Dreiringes untergebracht werden; in Tabelle 17 sind noch drei weitere Möglichkeiten dafür teilweise mit gekreuzten Bindungen angegeben. Im ersten Teil wurden die Atome A und B bei der Zählung nicht variiert wie in Tabelle 16, aber die A—B-Kombinationen schließen folgende sechs Fälle ein: C—C, C—N, N—C, N—N, O—C, O—N.

Bei den Aufbaureaktionen wurde zwischen B und X eine σ -Bindung angenommen, um Cycloadditionen mit σ -Verschiebungen zu vermeiden. Bei den Eliminierungen ist diese Bedingung nicht notwendig; es gibt daher 30 Fälle ohne σ -Bindung zwischen B und X, dafür mit σ -Bindungen zwischen X und Y oder Y und Z (oder C—C), wie Gleichung (7) zu entnehmen ist; d. h. B=3_L(F-1): 18 Fälle und B=4_L(R-1): 12 Fälle.



Da die Zahl der Möglichkeiten für die Spaltung eines Dreirings zur Reaktionsförderung weit größer ist als die Anzahl Reaktionen, bei denen eine andere schwache Bindung gelöst wird, sollte die Wahl pericyclischer Reaktionen, die nach Gleichung (7) verlaufen, besonders vorteilhaft sein. Sehr begünstigt ist die Öffnung eines Epoxid-Ringes unter Bildung einer Carbonyl-Gruppe [Tabelle 17, Gruppe 2 (X=C, W=O) oder Gruppe 3 (X=O, W=Y=C)]. Entsprechende Beispiele sind in der zweiten Reihe von Schema 7 zu finden. Die Öffnung des Epoxids bei der Reaktion (29) \rightarrow (30)^[54] könnte auch pericyclisch verlaufen; B=3_V(C₂N₂OH)₀. Der berechnete Energieunterschied zwischen Produkt und Edukt beträgt 5 kcal/mol; das Gleichgewicht wird jedoch durch die Folgereaktion verschoben.



Eine ähnliche Untersuchung günstiger Bindungen, die bevorzugt geschlossen oder gelöst werden, ließe sich auch für das Fünfzentren-Modell, ausgehend von Abbildung 2, durchführen. Sie erscheint jedoch bei weitem nicht so einfach wie beim Sechscentren-Modell. Die Kombinationen N—N, N—O etc. sind zwar nicht möglich, aber mannigfache Drciring-Spaltungen mit σ -Verschiebung von Kohlenstoff sollten für Aufbaureaktionen sehr günstig sein.

Schließlich kann hier auch die Valenzänderung des Atoms „Q“ eine spezielle Begünstigung der Reaktion hervorrufen; häufig ist sie sogar die treibende Kraft der Reaktion. Dies

tritt bei der Carben-Reaktion $\alpha_3 \rightarrow \beta_3$ besonders klar hervor, ist aber auch bei der Reduktion von α -Diketonen ((26) \rightarrow (27)) verwirklicht.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die Zahl thermischer pericyclischer Sechselektronen-Reaktionen ist sehr groß. Um sie zu erfassen, braucht man eine systematische Einteilung in Klassen, die auf molekularen Merkmalen aufgebaut ist. Zudem müssen die Reaktionen so ausgewählt werden können, daß sie spezielle Nebenbedingungen erfüllen. Deshalb wurden synthetisch nützliche Einteilungen geschaffen (Aufbau, Eliminierung, Umfunktionalisierung etc.). Es wurde auch zwischen Reaktionsarten unterschieden (R, F, C₂ usw.). Die Reaktionen wurden aufgegliedert nach Gerüstgröße, σ -Verschiebungen und potentiell begünstigenden Faktoren. Dadurch treten überblickbare Unterguppen hervor. Die Differenz zwischen der Zahl von möglichen und der Zahl realisierter Reaktionen ist noch enorm groß. Im Hinblick auf die weitere Entwicklung lohnt es sich, folgende Punkte zu beachten:

1. Der Bedarf nach einer synthetischen Methode kann durch die Auswahl geeigneter Moleküleinheiten gedeckt werden, welche neue pericyclische Reaktionen ermöglichen.
2. Viele Umsetzungen, die heute noch als ionische und/oder mehrstufige Prozesse aufgefaßt werden, könnten sich bei näherer Betrachtung als pericyclische Prozesse entpuppen.
3. Manche als stabil bekannte Verbindungen könnten bei erhöhter Temperatur pericyclische Reaktionen eingehen. Hohe Temperatur wirkt nicht unbedingt zerstörend!

Beispiele für alle hier aufgeführten Möglichkeiten sind im vorliegenden Fortschrittsbericht enthalten. Der nächste Schritt würde im Aufbau eines streng geordneten Katalogs bekannter oder potentieller pericyclischer Reaktionen bestehen. Ein erster Versuch in dieser Richtung ist als abgekürzter Anhang beigelegt. Anregungen zur Methodik und für den Aufbau des Katalogs sowie Hinweise auf spezielle Beispiele, welche bisher überschenkt wurden, nimmt der Autor gerne entgegen.

Ich danke den Mitgliedern meiner eigenen Forschungsgruppe, Herrn Samuel Silver, Brandeis University, und vielen interessierten Kollegen für stimulierende Diskussionen, wichtige konzeptionelle Beiträge und Sammlung pericyclischer Reaktionen.

8. Anhang

Ausgewählte Beispiele

Die hier zusammengestellten rund 130 Beispiele wurden zu meist der Literatur der letzten fünf Jahre entnommen. Die Liste enthält alle Typen von σ -Schalen und viele Atomkombinationen. Die Gesamtzahl bekannter pericyclischer Reaktionen beträgt vermutlich mehrere Hundert. Etwa 720 frühere Zitate im Übersichtsartikel von Mathieu und Valls^[16] wurden nicht berücksichtigt. Manche Literaturhinweise gelten mehrfachen pericyclischen Reaktionen und werden deshalb an verschiedenen Stellen zitiert. Bei den mit * bezeichneten Reaktionen wurde ein pericyclischer Reaktionsmechanismus von den Autoren nicht in Betracht gezogen.

Reaktion [a]	Art [b]	σ -Verschiebung Kohlen- stoff	Reaktionstyp	Umfunktionali- sierung [c]	Lit.			
			Aufbau [c]	Eliminierung [d]	Addition [d]			
1. Sechszentren-Modell								
B=0	(H ₆)	CF ₃	0	6		[10]		
B=1	(C ₂ O ₂ XH ₂ O)	CF ₂	0	4	HO-1	[55]		
B=2 ₀	(C ₄ OH) ₀	(CF ₂)	1	1	HC-2	[56]		
	(C ₄ O ₂ X) ₀ *	CF ₂	2	1	CO-2	[57, 58]		
	(C ₃ OXM) ₀	CF ₂	1	2	CO-2	[73]		
B=2 _M	(C ₃ O ₂ H) _M	F	0	2	CO-1	[59]		
	(C ₂ N ₂ O ₂ X) _M	F	1	1		[9]		
	(C ₂ BOXH) ₀ *	F	0	2	HO-1	[60]		
B=2 _P	(C ₃ O ₂ M) _M *	(CF ₂)	1	1	1+1	[61]		
B=3 _A	(C ₂ N ₃ O) ₀ *	F	0	0		[62]		
B=3 _I	(C ₆)	(C ₂)	1	0	1+3	CC-1,2	[56]	
	(C ₅ O)	(C ₂)	1	0	1+2	CC-1,2	[56]	
	(C ₅ H)	C ₂	0	1	2+3	HC-2	[63] [f]	
	(F)	0	1		HC-2	[64]		
	(C ₄ NH) ₀ *	(C ₂)	0	1	2+2	HC-1	[65]	
	(C ₄ O ₂ M)	(C ₂)	1	0	1+2	CO-2	[66]	
	(C ₄ OH) ₀	(C ₂)	0	1	2+2	HC-1	[67, 75]	
				1+3	HC-2	[68]		
	(C ₄ OH) _P	F	0	1	HO-1	HO-2	[69]	
	(C ₃ N ₃) _V	F	1	0	1+2		[70]	
	(C ₃ O ₂ H) _{L,M}	F	0	1	HO-1		[179]	
	(C ₃ OSH) _L	F	0	1	HO-1		[179]	
	(C ₃ BOX) _P *	C ₂	0	1	1+2	CX-1	[60]	
	(C ₂ NOSH) _P	F	0	1		OH(K)	[71]	
	(CN ₄ H) _X	C ₂	0	1		NN(K)	[63]	
B=3 _V	(C ₄ XH) ₀	F	0	2	HC-2(XC-2)		[55]	
		C ₂	0	2		HC-2(XC-2)	[72]	
	(C ₂ N ₂ O ₂ H) ₀ *	F	0	2	ON-3		[74]	
B=4 _X	(C ₆)	R	0	0	3+3	CC-2	[1, 14] [f]	
	(C ₅ N)	R	0	0	2+3	CN-2	[77, 78, 79]	
		R	0	0	1+4	CC-2	[17]	
	(C ₅ O)	R	0	0	1+2+3	CO-2	[80] [f] [81]	
	(C ₅ S)	R	0	0	2+3	CS-2	[82, 83]	
	(C ₄ N ₂ O)	R	0	0	2+2	CN-2	[84]	
	(C ₄ NO) ₀	R	0	0	2+2	CN-2	[85]	
	(C ₄ NS) _M	R	0	0		CS-2	NS(A)	[86]
	(C ₄ O ₂ M)	R	0	0		CO-2	OO(A)	[87, 88]
	(C ₅ NO ₂) _M	R	0	0			HO(S)	[89]
	(C ₂ O ₄) _P	R	0	0			OO(E)	[90]
B=4 _T	(C ₆)	C ₂	0	0	2+4	CC-3	[1, 15, 52] [f]	
	(C ₅ N)	C ₂	0	0	2+3	CH-3	[15, 91] [f]	
	(C ₅ O)	F	0	0		CO-2	[92]	
	(C ₄ N ₂) ₀	C ₂	0	0	2+2	CN-1	[15] [f] [93]	
	(C ₄ NO) ₀	C ₂	0	0		CC-3	[15] [f] [94]	
	(C ₄ NS) ₀	C ₂	0	0		CC-3	[15] [f] [95]	
	(C ₃ N ₃) _Δ	C ₂	0	0			NN(K)	[15] [f] [97]
	(C ₃ N ₂ O) _Δ	C ₂	0	0			NO, ON(K)	[98]
	(C ₃ N ₂ O) _{L,0}	C ₂	0	0			NO(K)	[99]
B=4 _L	(C ₅ H)	R	0	1		CH-2	[1] [f] [101]	
						CH-2	[102]	
	(C ₃ N ₂ H) _V *	R	0	1		CH-2	[103]	
B=5	(C ₆)	R	0	0	(6)	CC-3	[1, 14] [f]	
	(C ₅ N)	R	0	0	2+3	CN-3	[19]	
	(C ₅ N)*	R	0	0		CN-2	[104]	
	(C ₅ O)	R	0	0		CO-2	[100, 102, 105, 106]	
Mit gekreuzten Bindungen [g]								
B=2 _P	(C ₃ NOM) _V *	F	1	1	1+2	CN-1	[107]	
4 _X	(C ₅ O)*	R	0	0		CO-2(CC-2)	[108]	
4 _T	(C ₅ O)	R	0	0		CO-2(CC-2)	[101]	
2. Fünfzentren-Modell								
B=1 $\beta_1 \beta_2$	(C ₂ S ₂ X) _{SV}	F	1	1			XS(S)	[109]
	(CN ₄)*	F	1	1			NN(E)	[110]
B=2 _V $\alpha_1 \alpha_2$	(CN ₄)*	(F)	1	1			NN(E)	[110]
	$\alpha_3 \alpha_3$ (C ₄ N)	(C ₂)	0	0	1+3	CN-2		[111]
B=2 _S $\alpha_1 \beta_1$	(C ₂ N ₂ S) _S	C ₃	0	0			SN, NN(E)	[112]
	$\beta_1 \alpha_1$ (C ₃ NHS) _V *	F	0	0		CS-1		[65]
	(C ₂ N ₂ S) _V	F	0	0		SN-1		[113]
	(C ₂ NOS) _S	F	0	0			NO(E), OS(K)	[114]
	(C ₃ O ₂ M) _S	F	0	0		OO-1		[115]
	(CN ₃ OH)*	(F)	0	0			ON(K)	[116]
	(CN ₃ S) _V *	F	0	0			NS(E)	[31]
$\alpha_2 \alpha_3$	(C ₂ OSH) _S	F	0	1			OH(K)	[117]
	(CNOSH)	F	0	1			NH(K)	[118]

Reaktion [a]	Art [b]	σ -Verschiebung Kohlen- stoff	Reaktionstyp [c]	Umfunktionali- sierung [e]	Lit.	
		andere Aufbau	Eliminierung [d]	Addition [d]		
B = 3 _v / $\alpha_1\beta_1$ (C ₄ N) (C ₄ O) (C ₄ S) (C ₂ PO ₂) _{VS}	C ₂ C ₂ C ₂ C ₂	0 0 0 0 0 0 0 0	1+3 CO-3 CC-3 OO-3	CC-3 CC-2 CS-2 --	[119] [120] [28] [121]	
$\beta_1\alpha_1$ (C ₅) (C ₄ P) (C ₄ S)	F F F	0 0 0 0 0 0	-- CP-2 CS-2	CC-3 CC-3 CC-3	[29] [122] [28, 130]	
$\alpha_2\alpha_3$ (C ₃ O ₂) _S (C ₂ NO) _{SV} (C ₂ NO ₂) _{SS}	R R R	1 1 1 0 1 0	-- -- --	OH-2 -- NO(S) OO(S)	[123, 124] [125] [126]	
$\alpha_3\alpha_2$ (C ₄ S) (C ₃ SO) _S	R R	1 1 1 0	1+3 HO-2	HC-2 --	CC-2 OS(S)	[127] [128]
B = 3 _S / $\beta_1\alpha_1$ (C ₃ S ₂) _S	R	0 1	--	NS-2	[129]	
$\alpha_1\alpha_2$ (C ₃ NO) _S (C ₂ NOS) _{S*}	F F	0 0 0 0	-- --	SS-1 --	[131] [132]	
$\alpha_2\alpha_1$ (C ₄ N) (C ₄ O) (C ₃ N ₂) _V (C ₃ NO) _V	C ₂ C ₂ C ₂ C ₂	0 0 0 0 0 0 0 0	2+2 2+2 1+2 1+2	CC-1 CC-1 CN-1 CO-1	NO(K) [114] [133, 134] [135] [129, 136]	
(C ₃ NO) _S (C ₃ NS) _V (C ₂ N ₃) _S (C ₂ NPO) _V (C ₂ NOS) _S (CN ₃ O) _V	C ₂ C ₂ C ₂ C ₂ C ₂ (C ₂)	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	1+1 1+2 1+1 1+1 1+1 1+3	ON(K) -- NN(K) -- OS, SN(K) ON(K)	[132, 137] [114] [140] [141] [142, 181] [143]	
$\alpha_3\beta_3$ (C ₄ S) (C ₃ N ₂) _V	R R	0 0 0 0	1+3 1+3	CS-2 CN-2	[144] [145]	
$\alpha_3\alpha'_3$ (C ₅) (C ₄ P) (C ₄ O) (C ₄ S) (C ₃ N ₂) _V (C ₃ NO) _V (C ₃ PO) _V (C ₃ OS) _S (C ₃ OS) _V (C ₂ O ₂ S) _{SS}	R R R R R R R R R R	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	1+3 1+3 1+3 1+3 1+3 1+3 1+3 1+3 1+3 1+2	CC-2 CC-2 CN-1 CP-2 CC-2 CC-2 CS-2 CN-2 CO-2 CP-2 CO-2 CS-2 NN(A) ON(A) PO(A) OH(S) SO(A) OH(S)	[146] [147] [148] [149, 150] [151] [152, 153] [154] [155, 156] [51, 157] [159] [160] [160] [161] [162] [163] [143]	
B = 4/ $\alpha_1\alpha_2$ (C ₄ N) (C ₃ N ₂) _V (C ₂ N ₃) _V (CN ₃ S) _V	R R R R	0 0 0 0 0 0 0 0	1+3 1+2 -- --	CH-2 CN-2 NN-3	[160] [160] [161] [162]	
$\alpha_2\alpha_1$ (C ₃ NO) _S	R	0 0	OH-2	NS(E)	[31]	
$\alpha_2\alpha_3$ (C ₃ NO) _V	R	0 0	CH-2	ON(E)	[132, 137]	
$\alpha_3\alpha_2$ (C ₅) (C ₄ N)*	R R	0 0 0 0	(5) 1+3	CO-3 CC-2,3	[30] [162] [163]	
$\alpha_3\beta_3$ (C ₂ N ₃) _V *	R	0 0	--	NN-3	[143]	
Mit Umlagerung [h]						
B = 2 _v / $\alpha_1\alpha_2$ (C ₃ OH) _V ~ C*	(F)	0 2	1+3 [h]	CH-1	[164]	
(C ₃ OX) _S ~ C	F	1 1	1-2 [h]	XO(S)	[165, 166]	
(C ₂ O ₂ H) _V ~ C	F	0 2	1+2 [h]	--	[171]	
B = 3 _v / $\alpha_1\alpha'_3$ (C ₃ OH) _V ~ C	R	0 1	1+3 [h]	CH-1	[167]	
(C ₂ NOH) _V ~ C	R	0 1	1+2 [h]	--	[168]	
(C ₂ O ₂ H) _{VS} ~ C	R	0 1	1+2 [h]	--	[169, 170]	
B = 3 _S / $\alpha_1\alpha_2$ (C ₄ O) ~ H	(F)	0 0	--	CO-1	OH(K) [172]	
(C ₃ O ₂) _S ~ C	F	0 0	1+2 [h]	--	[173]	
(C ₂ NOS) _S ~ C	F	0 0	--	OS(K)	[181]	
(C ₂ NOS) _S ~ H	F	0 0	--	OS(K)	[142]	
$\alpha_3\alpha'_3$ (C ₂ N ₃) _V ~ C*	R	0 0	1+2 [h]	--	[174]	
(C ₂ NO ₂) _S ~ H	R	0 0	--	OH(S)	[180]	
B = 4/ $\alpha_1\alpha_2$ (C ₃ N ₂) _S	R	0 0	1+3 [h]	SN, NN(K)	[175]	
$\alpha_2\alpha_1$ (C ₃ NO) _V ~ C*	R	0 0	CO-2	[138]		
$\alpha_3\alpha_2$ (C ₃ N ₂) _V ~ O*	R	0 0	CN-3	CN-2	[103]	
B = 5/ $\alpha_1\alpha_2$ (C ₅) ~ Si	R	0 0	1+5 [h]	--	[176]	
(C ₅) ~ C	R	0 0	1+5 [h]	--	[65]	
(C ₅) ~ D	R	0 0	CC-3	CC-3	[177]	
(C ₄ N) ~ C	R	0 0	1+5 [h]	CC-3	CN-3	[178]

[a] Halogene werden allgemein mit X bezeichnet, Metalle mit M; H befindet sich immer am Schluß der Atomliste. Ein einzelner Buchstabenindex bezeichnet die relative Lage von zwei oder drei Kohlenstoffatomen; im Fall von vier Kohlenstoffatomen ist die relative Lage der übrigen Atome angegeben. In den Fällen C₂-3Z₃-2 wurde ein zweiter Buchstabenindex beigelegt, um Unklarheiten zu vermeiden.

[b] Die Bezeichnung der Reaktionsart steht in Klammern bei Fällen, wo das pericyclische Gerüst zwar eine Cycloaddition (C₃, C₂, CF₃, CF₂) oder Fragmentierung (F) zeigt, aber bei denen die Komponenten durch das übrige Molekülerüst zusammengehalten werden [40], z. B. bei internen Diels-Alder-Reaktionen.

[c] Aufbaureaktionen sind durch „m+n“ charakterisiert; die Zahl von Kohlenstoffatomen wird für jedes Syntheseelement angegeben (vgl. Tabellen 8-12). Bindungsspaltungen sind nicht aufgeführt.

[d] Eliminierungen und Additionen werden wie in Schema 9 bezeichnet, d. h. es werden die beiden addierten oder eliminierten Atome angegeben; die nachfolgende Zahl (1, 2 oder 3) bezieht sich auf die Minimalschalen von Schema 9 (B₀ = 1, 2₀(2_v), 3_v).

[e] Der erste Buchstabe bedeutet das Atom, welches eine neue Bindung zu Kohlenstoff schließt, der zweite gibt das Atom an, dessen Bindung zu Kohlenstoff gelöst wird. Die Buchstaben in Klammern beziehen sich auf die Abschnitte in den Tabellen 14 und 15. Es bedeuten: S = Substitution; K = Ketalisierung; E = Ester-Umfunktionalisierung; A = allylische Umfunktionalisierung.

[f] Übersichtsartikel.

[g] Fälle mit gekreuzten Schalenbindungen werden nur durch die periphere Schale charakterisiert, sind aber zusätzlich durch einen Strich markiert. Nur die Allyl-Cyclopropyl-Umwandlungen von Schema 5 werden aufgeführt; die Umlagerungen sind als Fünfzentren-Fälle angegeben (s. Anmerkung [h]).

[h] Umlagerungen unter den Fünfzentren-Reaktionen, die der ersten Gruppe in Schema 5 entsprechen, werden in der Nomenklatur des Fünfzentren-Modells angegeben; das wandernde Atom wird als $\sim C$, $\sim H$ etc. bezeichnet. Alle Umlagerungen von Kohlenstoff sind formale Aufbaureaktionen; sie werden als solche in der Liste vermerkt.

Allgemeine „Namen-Reaktionen“ als pericyclische Reaktionen.

Reaktion	Art	Name	Lit.
$B=3\Lambda$	C_3	[2+2+2]-Cycloaddition	[1]
$B=3_1$	C_2	En-Reaktion	[63]
$3_1(C_3O_2H)_{1,M}$	F	Acetat-Pyrolyse	[179]
$3_1(C_3OSH)_{1,M}$	F	Tschugaeff-Reaktion	[179]
$B=4\chi(C_6)$	R	Cope-Umlagerung	[1, 14]
$4\chi(C_5Z)$	R	Claisen-Umlagerung	[14, 76, 80]
$4\chi(C_4N_2)$	R	Fischer-Indolsynthese	[84]
$B=4_1$	C_2	Diels-Alder-Reaktion	[15, 52]
$B=4_1$	R	1,5-sigmatrope Umlagerung	[1]
$B=5$	R	Electrocyclische Reaktion	[1]
$B=2_S\beta_1\alpha_1(C_2O_2M)_{VS}$	F	Glycolsplaltung	[115]
$B=3_S/\alpha_2\alpha_1$	C_2	1,3-dipolare Addition	[27]
$3_S/\alpha_3\alpha_3$	R	2,3-sigmatrope Umlagerung	

Eingegangen am 31. Oktober 1972 [A 968]
Übersetzt von Werner Angst, Zürich

[1] R. B. Woodward u. R. Hoffmann: Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970; The Conservation of Orbital Symmetry. Academic Press, New York 1970.

[2] M. G. Evans u. E. Warhurst, Trans. Faraday Soc. 34, 614 (1938); 35, 824 (1939).

[3] a) M. J. S. Dewar, Angew. Chem. 83, 859 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 761 (1971); b) Thermische pericyclische Reaktionen mit 4n Elektronen sind bekannt [1], werden jedoch hier nicht behandelt.

[4] J. B. Hendrickson, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6854 (1971). Die Buchstabsymbole für die Schale $B=2$ entsprechen *ortho*(O), *meta*(M) und *para*(P); für die Schalen $B=3$ und 4 veranschaulichen sie Orientierungen: die Verbindungslien zwischen den Mittelpunkten der Schalenbindungen ergeben den betreffenden Buchstaben. Sie werden als Index der Zahl der Schalenbindungen hinzugefügt, z. B. $B=4_1$ für die Diels-Alder-Reaktion etc. Diese Bezeichnungsweise kann so zur Festlegung der relativen Lage von Substituenten an Aromaten gebraucht werden, andererseits auch zur Charakterisierung von Schalen bei pericyclischen Reaktionen sowie von Atomkombinationen in einer Schale.

[5] V. Bockelheide u. E. Sturm, J. Amer. Chem. Soc. 91, 902 (1969).

[6] R. Grigg, A. W. Johnson, K. Richardson u. K. W. Shelton, Chem. Commun. 1967, 1192.

[7] Die Anzahl von Kombinationen bei C_2N_4 und CN_5 ist gleich wie bei C_4N_2 bzw. C_5N (Tabelle 1). Die Zahlen bei C_2O_4 und CO_5 sind dieselben wie bei den Formen mit $B \leq 2$ und bei $B=3_1(C_2O_4=5; CO_5=1)$; bei $B=3_V$, 4_X und 4_1 ist $C_2O_4=1$ und $CO_5=0$.

[8] A. T. Blomquist u. L. H. Liu, J. Amer. Chem. Soc. 75, 2153 (1953). Zwischenprodukt ist ein Aromat (C_2N_4), der entweder zu Acetylen + $2N_2$ oder (von der anderen Kekulé-Form aus) zu einem Dinitril + N_2 fragmentieren kann; dieser Fall wurde offenbar bei einem gehinderten Cyclohexan-Derivat beobachtet: D. E. Applequist, P. A. Gebauer, D. E. Gwynn u. L. H. O'Connor, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4272 (1972).

[9] D. L. J. Clive u. C. V. Denyer, Chem. Commun. 1971, 1113.

[10] J. S. Wright, Chem. Phys. Lett. 6, 476 (1970).

[11] A. M. Patterson, L. T. Capell u. D. F. Walker: The Ring Index, 2nd Edit. Amer. Chem. Soc. 1960.

[12] Zur Diskussion mittlerer Bindungsenergien und ihrer Genauigkeit vgl. S. W. Benson, J. Chem. Educ. 42, 502 (1965) und dort zit. Lit. Die Werte in Tabelle 3 sind dem Übersichtsartikel von Benson entnommen, z. T. auch J. A. Kerr u. A. F. Trotman-Dickenson in: Handbook of Chemistry and Physics, 51st Edit. The Chemical Rubber Co., Cleveland 1970, S. F-158-166.

[13] Es sei betont, daß das Auffinden solcher Beispiele in der Literatur im allgemeinen recht schwierig ist. Vgl. dazu [14-16].

[14] S. J. Rhoads in P. de Mayo: Molecular Rearrangements. Wiley-Interscience, New York 1963, S. 655ff.

[15] J. Hamer: 1,4-Cycloaddition Reactions. Academic Press, New York 1967.

[16] J. Mathieu u. J. Valls, Bull. Soc. Chim. Fr. 1957, 1509.

[17] E. Vogel u. R. Erb, Angew. Chem. 74, 76 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 53 (1962).

[18] J. Nieuwenhuis u. J. F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 77, 761 (1958).

[19] G. Ege u. E. Beisiegel, Angew. Chem. 80, 316 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 303 (1968).

[20] M. E. Synerholm, N. W. Gilman, J. W. Morgan u. R. K. Hill, J. Org. Chem. 33, 1111 (1968).

[21] H. O. House u. F. A. Richey Jr., J. Org. Chem. 34, 1430 (1969).

[22] R. Manning, persönliche Mitteilung.

[23] In Bezug auf die Valenz v_i des Atoms i gilt: $Av_i=0$ für 5 α - und 6-Ringe; $\sum v_i=r+2B$ (r = Ringgröße). $\sum v_{i,\max}=3r$: für β -Formen ($r=5$) ist $\sum v_i=r+2B+1=6+2B$.

[24] Diese linearen Fragmentierungen [25] lassen sich formal in ähnlicher Weise charakterisieren, wenn man alle möglichen Atomkombinationen mit den zehn möglichen σ -Schalen kombiniert. Von den zehn Schalen repräsentieren nur drei echte Fragmentierungen ($B=4$ ist eine Resonanzform). Die restlichen sechs Schalen stellen Additionen von zwei oder drei Komponenten zu einem Übergangskomplex dar, welcher anschließend fragmentiert.

$B=4$ $\ddot{A}-B=C-D=E \rightleftharpoons A=B-C=D-E$ (72) Resonanzformen

$B=3$ $\ddot{A}-B=C-D-E \rightleftharpoons A=B-C=D-E$ (144) $\ddot{A}-B-C-D=E \rightleftharpoons A=B-C=D-E$ (162) $\ddot{A}-B-C-D-E \rightleftharpoons A=B-C=D-E$ (324) Fragmente rungen

Alle möglichen Atomkombinationen mit den Atomen H, O, N und C sind jeweils in Klammern angegeben.

[25] C. A. Grob u. P. W. Schiess, Angew. Chem. 79, 1 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1 (1967).

[26] Da es bei den Formen mit fünf Zentren mehr als eine Umwandlungsmöglichkeit für jede Kombination von Atomen mit einer Schale gibt, werden die α - oder β -Formen näher bezeichnet: $\alpha_1\beta_1 - \alpha_1 \rightarrow \beta_1$ usw. Die hier verwendete Bezeichnung der Schalen setzt ihre symmetrische Anordnung in Bezug auf das vertikale Symmetriezentrum voraus.

[27] R. Huisgen, Bull. Soc. Chim. Fr. 1965, 3431; Angew. Chem. 80, 329 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 321 (1968).

[28] S. D. Türk u. R. L. Cobb, [15], S. 13.

[29] W. Diltzey, W. Schommer u. O. Trösker, Chem. Ber. 66, 1627 (1933).

[30] R. B. Woodward u. D. J. Woodman, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3169 (1966).

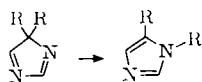
[31] D. Martin, Angew. Chem. 76, 303 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 311 (1964).

[32] P. v. R. Schleyer, G. W. Van Dine, U. Schöllkopf u. J. Paust, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2868 (1966).

[33] C. Frisell u. S.-O. Lawesson, Ark. Kemi 17, 401 (1961).

[34] $B=5$ bedeutet hier keine Resonanzform, vielmehr eine Umlagerung, die im Sechscentren-Modell als $B=4_1$ mit einer gekreuzten Bindung beschrieben werden kann (diese Bindung verknüpft die Positionen 2 in der Schale

$B=4_4$; Tabelle 1). Die Zahl der Möglichkeiten, Heteroatome (nur N) einzuführen, nimmt daher zu: C_4N (3), C_3N_2-V (3), C_3N_2-S (2), C_2N_3-V (2), C_2N_3-S (3), CN_4 (2); die Summe ist 15 anstatt 6, d. h. für diese Schale gibt es insgesamt 495 statt 486 Möglichkeiten. Ein Beispiel für C_3N_2-S sei angeführt:



- [35] J. M. Conia u. J. Salaun, *Accounts Chem. Res.* 5, 40 (1972).
- [36] Y. Pocker in P. de Mayo, *Molecular Rearrangements*, Wiley-Interscience, New York 1963, S. 18; C. L. Stevens, T. A. Treat u. P. M. Pillai, *J. Org. Chem.* 37, 2091 (1972).
- [37] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 73, 656 (1961).
- [38] R. Grigg u. G. Shelton, *Chem. Commun.* 1971, 1247.
- [39] J. B. Hendrickson, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 6847 (1971).
- [40] Cycloaddition dreier Komponenten ist selten von großem synthetischem Nutzen, obgleich es einige wichtige Fälle gibt, wo zwei Komponenten durch das nicht beteiligte Molekülgerüst verbunden sind, wie bei gewissen $[2+2+2]$ -Cycloadditionen [1] ($B=3_4$).
- [41] So legt z. B. die Produktgröße C_4 den Aufbau einer linearen Schale von vier Kohlenstoffatomen nahe. Sie kann aus zwei Elementen auf zwei Arten, ($1+3$) oder ($2+2$), zusammengefügt werden. Im Falle ($1+3$) könnte eine C_1 -Einheit mit einem größeren Molekül reagieren, das die anderen drei Kohlenstoffatome enthält, welche zur pericyclischen Reaktion befähigt sind, oder vice versa. Die Zahlen beziehen sich nur auf die an der pericyclischen Reaktion beteiligten Kohlenstoffatome; natürlich können die einzelnen Syntheseelemente noch weitere Atome aufweisen. Die Fischer-Indolsynthese ($B=4_4(C_4N_2)$) ist ein Beispiel für eine $C_4(2+2)$ -Kombination. Zum Begriff der Produktgröße, der minimal notwendigen linearen Schale, vgl. J. B. Hendrickson, noch unveröffentlicht.
- [42] Von den neun aufgeführten Kombinationen sind im Text nur sieben erwähnt. Die Paare ($1+5$) und ($3+3$) sind in die C_n -Aufbaureaktionen nicht einbezogen, da hierbei nicht zwei verschiedene Kohlenstoffgerüste vereinigt werden, sondern sich nur eines umlagert, d. h. es wird eine $C-C$ -Bindung gebildet, gleichzeitig aber auch eine gelöst. Diese beiden Reaktionen sind die $[1,5]$ - bzw. $[3,3]$ -sigmatrope Umlagerung ($B=4_0$ bzw. $4_4(C_6)$).
- [43] Es gibt einige Einschränkungen beim Aufbau höherer Schalen, die immer noch eine bestimmte Partialschale enthalten sollen. So kann 3_3 keine partielle Schale 2_0 enthalten, auch kann 4_0 nicht aus 3_3 gebildet werden. Genau die gleichen Beschränkungen sind gegeben, wenn zu einem n -substituierten Benzolring neue Substituenten bestimmter relativer Lage hinzugefügt werden. Am einfachsten ist das Problem durch Verwendung eines Reaktions-Graphen (Abb. 2 in [2]) lösbar. Da die Nomenklatur für die pericyclischen Schalen gleich ist, ist diesem Graphen zu entnehmen, welche höheren Schalen aus bestimmten niedrigeren Schalen hervorgehen können.
- [44] Dies ist auch eine logische Folge von Gl. (5). Wir stellen die Bedingung, daß die C-Atome durch π -Bindungen an ihre Nachbarn gebunden sind (d. h. $C=W$ und $C=Z$), wodurch eine σ -Verschiebung von Kohlenstoff ausgeschlossen wird. Das ergibt eine Minimalschale $B_0=2_M$ und das Produkt besteht aus einer einzigen Komponente; die Reaktion ist deshalb keine Fragmentierung. Dies gilt auch für alle höheren Schalen B_0+n , welche eine Partialschale $B_0=2_M$ enthalten [43].
- [45] Die Frage, ob ein Carben eher eine 6-Elektronen-Cycloaddition an ein Dien eingeht als eine 4-Elektronen-Cycloaddition (Ausbildung eines Dreirings) soll hier nicht erörtert werden; die Aufstellungen enthalten die 6-Elektronen-Cycloadditionen als Möglichkeiten.
- [46] Einige der Fälle $B=3$ liefern als Reaktionsprodukt ein Carben, da das zentrale Kohlenstoffatom als „ Q “ fungiert. Sie sind besonders gekennzeichnet (*) und haben nur geringe Wahrscheinlichkeit, beobachtet zu werden.
- [47] R. Bergeron, noch unveröffentlichte Untersuchungen. Die Umsetzung findet im Bombenrohr statt, d. h. in der Gasphase was die Wahrscheinlichkeit für eine konzertierte Reaktion vergrößert.
- [48] Es gibt nur eine Fragmentierung (F-2) für das Edukt γ_1 (in der Schale $B=2_4$, vgl. Tabelle 10); sie ist in Schema 8 enthalten. Die Umwandlung $\gamma_1 \rightarrow \beta_1$ ist eine Aufbaureaktion analog der von Corey et al. [49] untersuchten Eliminierung ($X=Z=O$; $Y=C$).
- [49] E. J. Corey u. R. A. E. Winter, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 2677 (1963); 87, 934 (1965).
- [50] Für C-H- und O-H-Bindungsenergien variieren die in der Literatur angegebenen Werte [12] um ca. 15 kcal/mol. Die mittleren Bindungsenergien von C-H und C-C in allylischer Position sind um 10-15 kcal/mol niedriger als bei gewöhnlichen Aliphaten. Ob diese Differenz auch bei pericyclischen Berechnungen eingesetzt werden darf, oder ob sich darin einfach das experimentelle System widerspiegelt, kann nicht entschieden werden. Werte für besondere Bindungsverhältnisse wie $\text{C}=\text{N}R_2$, $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ etc. sind nicht erhältlich, während andere ($-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}_2$, 30 kcal/mol) mit der qualitativen Erfahrung nicht übereinstimmen.

- [51] D. A. Evans, G. C. Andrews u. C. L. Simms, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 4956 (1971).
- [52] J. Sauer, *Angew. Chem.* 78, 233 (1966); 79, 76 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 211 (1966); 6, 16 (1967); A. S. Osičenko: *Dienoyvi Sintez*. Izdatel'stvo Akad. Nauk SSR, Moskau 1963; *Diene Synthesis*. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1964.
- [53] Je größer die berechnete Differenz ΔE für das Gleichgewicht ist, umso kleiner sollte die Aktivierungsenergie in der bevorzugten Richtung sein. Die Verringerung der Aktivierungsenergie (von einem Modell mit $\Delta E \approx 0$ hergeleitet) sollte ein Drittel bis die Hälfte der Differenz ΔE von Produkt und Edukt betragen.
- [54] P. S. Wharton u. D. H. Bohlen, *J. Org. Chem.* 26, 3615 (1961).
- [55] C. J. Harding, A. G. Loudon, A. MacColl, R. G. Rodgers, R. A. Ross, S. K. Wong, J. Shapiro, E. S. Swinbourne, V. R. Stimson u. P. J. Thomas, *Chem. Commun.* 1967, 1187.
- [56] E. D. Brown, T. W. Sam u. J. K. Sutherland, *Tetrahedron Lett.* 1969, 5025.
- [57] C. W. Mortenson u. M. A. Spielman, *J. Amer. Chem. Soc.* 62, 1609 (1940).
- [58] S. M. McElvain, B. E. Kent u. C. L. Stevens, *J. Amer. Chem. Soc.* 68, 1924 (1946).
- [59] R. L. Shriner, S. O. Ford u. L. J. Roll, *Org. Syn. Coll. Vol. II*, 368 (1943).
- [60] P. I. Paetzold u. S. Kosma, *Chem. Ber.* 103, 2003 (1970).
- [61] M. J. Betts u. P. Yates, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 6982 (1970).
- [62] H. W. Moore, H. R. Sheldon, D. W. Deters u. R. J. Wilholm, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 1675 (1970).
- [63] H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 597 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 556 (1969).
- [64] J. K. Crandall u. R. J. Watkins, *Tetrahedron Lett.* 1967, 1717.
- [65] D. C. De Jongh u. G. N. Everson, *J. Org. Chem.* 37, 2152 (1972).
- [66] M. S. Newman, S. S. Gupte u. S. K. Sankarappa, *J. Org. Chem.* 35, 2757 (1970).
- [67] J. A. Marshall u. N. H. Andersen, *Tetrahedron Lett.* 1967, 1219; *J. Org. Chem.* 35, 186, 858 (1970).
- [68] E. N. Marrell u. B. Schatz, *Tetrahedron Lett.* 1967, 67.
- [69] A. T. Blades u. G. W. Murphy, *J. Amer. Chem. Soc.* 74, 1039 (1952).
- [70] D. F. Detar, *Org. React.* 9, 409 (1957); vgl. C. Graebe u. F. Ullmann, *Liebigs Ann. Chem.* 291, 16 (1896).
- [71] R. F. C. Brown, E. N. Cain, G. V. Meehan u. R. N. Warrener, *Tetrahedron Lett.* 1967, 5249.
- [72] P. J. Gorton u. R. Walsh, *Chem. Commun.* 1972, 782.
- [73] D. Y. Curtin u. A. R. Stein, *Org. Syn.* 46, 115 (1966).
- [74] S. Hauptmann, M. Kluge, K.-D. Seidig u. H. Wilde, *Angew. Chem.* 77, 678 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 685 (1965).
- [75] J. W. Wilson u. S. A. Sherrod, *Chem. Commun.* 1968, 143.
- [76] A. Jefferson u. F. Scheinman, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 22, 391 (1968).
- [77] G. Opitz, *Liebigs Ann. Chem.* 650, 122 (1961).
- [78] R. K. Hill u. N. W. Gilman, *Tetrahedron Lett.* 1967, 1421.
- [79] C. George, E. W. Gill u. J. A. Hudson, *J. Chem. Soc. C* 1970, 74.
- [80] H. J. Hansen u. H. Schmid, *Chimia* 24, 89 (1970).
- [81] W. J. Croxall u. J. O. van Hook, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 806 (1950).
- [82] H. Kwart u. T. J. George, *Chem. Commun.* 1970, 433.
- [83] B. W. Bycroft u. W. Landon, *Chem. Commun.* 1970, 168, 967.
- [84] B. Robinson, *Chem. Rev.* 63, 373 (1963).
- [85] T. Sheradsky u. G. Salemnick, *J. Org. Chem.* 36, 1061 (1971).
- [86] W. G. Young, I. D. Webb u. H. L. Goering, *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 1081 (1951).
- [87] F. W. Bachelor u. G. A. Miana, *Tetrahedron Lett.* 1967, 4733.
- [88] E. S. Lewis u. J. T. Hill, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 7450 (1969).
- [89] H. O. House u. F. A. Richey, Jr., *J. Org. Chem.* 34, 1430 (1969).
- [90] M. J. Goldstein u. H. A. Judson, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 4119 (1970).
- [91] R. Gompper, *Angew. Chem.* 81, 348 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 312 (1969).
- [92] K. Hafner, J. Häring u. W. Jäkel, *Angew. Chem.* 82, 135 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 159 (1970).
- [93] H. Gotthardt, R. Huisgen u. H. O. Bayer, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 4340 (1970).
- [94] L. Caglioti, G. Rosini, P. Tundo u. A. Vigerani, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2349.
- [95] G. Kresze, *Angew. Chem.* 78, 648 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 614 (1966).
- [96] W. Wicherpfennig, *Tetrahedron Lett.* 1967, 3235.
- [97] H. M. Blatter, *Tetrahedron Lett.* 1964, 1087.

- [98] *H. Ulrich*, *Angew. Chem.* **79**, 1020 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 1000 (1967).
- [99] *D. Mackay, J. A. Campbell u. C. P. R. Jennison*, *Can. J. Chem.* **48**, 81 (1970).
- [100] *A. Roedig*, *Angew. Chem.* **76**, 276 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 317 (1964).
- [101] *P. Schiess*, *Angew. Chem.* **84**, 345 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* **11**, 288 (1972).
- [102] *W. H. Pirkle, H. Seto u. W. V. Turner*, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 6984 (1970).
- [103] *D. Gordon, L. Frye u. H. Sheffer*, *Acta Chem. Scand.* **23**, 3577 (1969).
- [104] *E. N. Marcell, G. Caple u. I. Shahidi*, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4646, 5641 (1970).
- [105] *P. Schiess u. H. L. Chia*, *Helv. Chim. Acta* **53**, 485 (1970); *P. Schiess, R. Seeger u. C. Suter*, *ibid.* **53**, 1713 (1970).
- [106] *A. Roedig, G. Märkl u. H. Schaller*, *Chem. Ber.* **103**, 1011 (1970).
- [107] *K. N. Campbell, B. K. Campbell, L. G. Hess u. I. J. Schaffner*, *J. Org. Chem.* **9**, 184 (1944).
- [108] *W. von E. Doering u. H. D. Roth*, *Tetrahedron* **26**, 2825 (1970).
- [109] *D. L. J. Clive u. C. V. Denyer*, *J. C. S. Chem. Comm.* **1972**, 773.
- [110] *D. W. Jones*, *Chem. Commun.* **1970**, 1084.
- [111] *L. A. Paquette u. M. Rosen*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 703.
- [112] *W. Mack*, *Angew. Chem.* **79**, 1106 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 1084 (1967).
- [113] *G. Wittig u. R. W. Hoffmann*, *Angew. Chem.* **73**, 435 (1961); *Chem. Ber.* **95**, 2718, 2729 (1962).
- [114] *J. E. Franz u. L. L. Black*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1381.
- [115] *R. L. Augustine*: *Oxidation: Techniques and Applications in Organic Synthesis*, Vol. 1, S. 189 (1969).
- [116] *R. Grashey*, *Angew. Chem.* **74**, 155 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 158 (1962).
- [117] *C. R. Johnson, J. C. Sharp u. W. G. Phillips*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 5299.
- [118] *J. C. Craig u. K. K. Purushothaman*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 5305.
- [119] *R. Appel u. O. Büchner*, *Angew. Chem.* **74**, 430 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 333 (1962).
- [120] *D. L. Storm u. T. A. Spencer*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1865.
- [121] *F. Ramirez u. N. B. Desai*, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 2652 (1960); **85**, 3252 (1963).
- [122] *F. B. Clarke u. F. H. Westheimer*, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 4541 (1971).
- [123] *V. Rosnati, F. Sannicolo u. G. Zeechi*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 599.
- [124] *K. Schank*, *Chem. Ber.* **103**, 3093 (1970).
- [125] *A. F. Hegarty, J. A. Kearney, M. P. Cashman u. F. L. Scott*, *Chem. Commun.* **1971**, 689.
- [126] *U. Schöllkopf u. I. Hoppe*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4527.
- [127] *J. F. Biellmann u. J. B. Ducep*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2899.
- [128] *M. Takaku, Y. Hayasi u. H. Nozaki*, *Tetrahedron* **26**, 1243 (1970).
- [129] *W. Barbieri, L. Bernardi, P. Masi, L. Caglioti u. G. Rosini*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1343, 1347.
- [130] *M. P. Cara u. R. L. Shirley*, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 654 (1960).
- [131] *H. D. Hartzler*, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 1412, 1413 (1970).
- [132] *R. Huisgen u. E. Funke*, *Angew. Chem.* **79**, 320 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 365 (1967).
- [133] *R. Huisgen, H. Gothardt, H. O. Bayer u. F. C. Schaefer*, *Chem. Ber.* **103**, 2356, 2368, 2611, 2625, 2639 (1970).
- [134] *H. Gothardt, R. Huisgen u. H. O. Bayer*, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4340 (1970).
- [135] *D. R. Arnold u. L. A. Karnischky*, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 1404 (1970).
- [136] *J. Jaz u. W. Millet*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2777.
- [137] *U. Schöllkopf u. R. Schröder*, *Angew. Chem.* **84**, 289 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* **11**, 311 (1972).
- [138] *U. Strauss, H. P. Härtler, M. Neuenschwander u. O. Schindler*, *Helv. Chim. Acta* **55**, 771 (1972).
- [139] *O. Tsuge, M. Tashiro u. Y. Nishihara*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3769.
- [140] *R. Grashey, H. Leitermann, R. Schmidt u. K. Adelsberger*, *Angew. Chem.* **74**, 491 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 407 (1962).
- [141] *R. Huisgen u. J. Wulff*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 917.
- [142] *D. S. C. Black u. K. G. Watson*, *Angew. Chem.* **84**, 34 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* **11**, 47 (1972).
- [143] *R. Grashey*, *Angew. Chem.* **74**, 155 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 158 (1962).
- [144] *J. E. Baldwin u. J. A. Walker*, *J. C. S. Chem. Comm.* **1972**, 354.
- [145] *J. E. Baldwin, J. E. Brown u. G. Hoefle*, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 788 (1971).
- [146] *J. E. Baldwin u. F. J. Urban*, *Chem. Commun.* **1970**, 165.
- [147] *J. E. Baldwin u. C. H. Armstrong*, *Chem. Commun.* **1970**, 631.
- [148] *J. E. Baldwin, J. DeBernardis u. J. E. Patrick*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 353; *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 3556 (1971).
- [149] *E. Hunt u. B. Lythgoe*, *J. C. S. Chem. Comm.* **1972**, 757.
- [150] *J. E. Baldwin, R. E. Hackler u. D. P. Kelly*, *Chem. Commun.* **1968**, 537, 538, 1083.
- [151] *J. E. Baldwin, J. E. Brown u. R. W. Cordell*, *Chem. Commun.* **1970**, 31.
- [152] *A. C. Cope u. P. H. Towle*, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 3427 (1949).
- [153] *M. Moriwaki, S. Sawada u. Y. Inouye*, *Chem. Commun.* **1970**, 419.
- [154] *A. I. Pudovik, I. M. Aladzheva u. L. V. Spirina*, *Zh. Obshch. Khim.* **37**, 700 (1967).
- [155] *A. Terada u. Y. Kishida*, *Chem. Pharm. Bull.* **18**, 505 (1970).
- [156] *U. Schöllkopf, J. Schössig u. G. Ostermann*, *Liebigs Ann. Chem.* **737**, 158 (1970).
- [157] *R. Tang u. K. Mislow*, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 2100 (1970).
- [158] *S. Tamagaki, S. Kozuka u. S. Oae*, *Tetrahedron* **26**, 1795 (1970).
- [159] *S. Glue, I. T. Kay u. M. R. Kipps*, *Chem. Commun.* **1970**, 1158.
- [160] *Y. Tamura, N. Tsujimoto, Y. Sumida u. M. Ikeda*, *Tetrahedron* **28**, 21 (1972).
- [161] *S. Hauptmann, H. Wilde u. K. Moser*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3295.
- [162] *S. N. Staley u. J. P. Erdman*, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 3832 (1970).
- [163] *D. Lednicer u. D. E. Emmert*, *J. Heterocycl. Chem.* **7**, 575 (1970).
- [164] *L. Bang, I. G. Guest u. G. Ourisson*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2089.
- [165] *J. Salaun u. J. M. Conia*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4545.
- [166] *J. E. Baldwin u. J. E. Gano*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1101.
- [167] *H. H. Wasserman, R. E. Cochoy u. M. S. Baird*, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 2375 (1969).
- [168] *J. M. Conia u. J. Salaun*, *Accounts Chem. Res.* **5**, 40 (1972).
- [169] *C. L. Stevens, T. A. Treat u. P. M. Pillai*, *J. Org. Chem.* **37**, 2091 (1972).
- [170] *W. H. Urry, J. C. Duggan u. M. H. Pai*, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 5785 (1970).
- [171] *A. J. Sisti*, *J. Org. Chem.* **35**, 2670 (1970).
- [172] *R. W. LaRochelle u. B. M. Trast*, *Chem. Commun.* **1970**, 1353.
- [173] *J. C. Leffingwell*, *Synth. Commun.* **2**, 105 (1972).
- [174] *A. Hassner u. J. S. Teeter*, *J. Org. Chem.* **35**, 3397 (1970).
- [175] *V. P. Shah, R. Ketcham, K. J. Palmer u. R. Y. Wong*, *J. Org. Chem.* **37**, 2155 (1972).
- [176] *A. J. Ashe, III*, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 1233 (1970).
- [177] *H. Tanida, Y. Hata u. H. Ishitobi*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 361.
- [178] *H. Adkins u. H. L. Coonradt*, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1567 (1941).
- [179] *C. H. de Puy*, *Chem. Rev.* **60**, 431 (1960).
- [180] *S. Tamagaki, S. Kozuka u. S. Oae*, *Tetrahedron* **26**, 1795 (1970).
- [181] *R. Huisgen, W. Mack u. E. Ameser*, *Angew. Chem.* **73**, 656 (1961).