

## Allgemeine Theorie pericyclischer Reaktionen

Von Nicolaos D. Epiotis<sup>[\*]</sup>

Zu den pericyclischen Reaktionen zählen thermische und photochemische Cycloadditionen und Cycloreversionen, electrocyclische Reaktionen und sigmatrope Verschiebungen. Die Konfigurationswechselwirkungsanalyse gestattet Voraussagen über den bevorzugten Reaktionsweg, über die Reaktionsgeschwindigkeit, über die Lage eventuell vorhandener Zwischenstufen und vor allem über die Stereochemie derartiger Reaktionen.

### 1. Einleitung

In einer Reihe vorläufiger Mitteilungen veröffentlichten *Woodward* und *Hoffmann*<sup>[1]</sup> 1965 erstmals das Prinzip der Erhaltung der Orbitalsymmetrie bei konzertierten Reaktionen. Seitdem gab es drei wichtige Entwicklungen in der Theorie der pericyclischen Reaktionen:

Die erste war die Publikation anderer theoretischer Betrachtungsweisen<sup>[2–9]</sup>, welche mit wenigen Ausnahmen zu denselben Schlüssen wie die ursprüngliche Formulierung von *Woodward* und *Hoffmann* führten. Natürlich unterscheiden sich alle diese theoretischen Ansätze in ihrer Strenge, ihrer allgemeinen Anwendbarkeit und der Einfachheit des Konzeptes voneinander, doch schärften auch sie unsere Intuition für das Verständnis der verwickelten elektronischen Faktoren, welche den Verlauf pericyclischer Reaktionen bestimmen.

Die zweite Entwicklung war die Erkenntnis, daß die Woodward-Hoffmann-Regeln je nach der elektronischen Natur der Reaktanten modifiziert werden können, wenn sich zur Beschreibung des Übergangszustandes andere Elektronenkonfigurationen als die des Grundzustandes als wichtig erweisen. Wir haben die Bedeutung von Charge-transfer-Konfigurationen bei thermischen und photochemischen Cycloadditionen<sup>[10]</sup> sowie die Bedeutung doppelt angeregter Zustände zur Beschreibung thermischer pericyclischer Reaktionen verschie-

dener Arten in einigen neueren Publikationen diskutiert<sup>[11]</sup>. Die Erkenntnis, daß die Konfigurationswechselwirkung die elektronischen Eigenschaften von Übergangszuständen wesentlich mitbestimmt, scheint rückblickend unvermeidlich gewesen zu sein. In der Tat haben die Spektroskopiker schon vor vielen Jahren erkannt, daß die elektronischen Übergänge von Molekülen nur auf der Basis einer Theorie verstanden werden können, in der die Konfigurationswechselwirkung eine Schlüsselrolle spielt<sup>[12]</sup>. In den letzten Jahren diskutierten *Bader*<sup>[13]</sup>, *Salem*<sup>[14]</sup> und *Pearson*<sup>[15]</sup> die Bedeutung elektronisch angeregter Zustände für die elektronischen Eigenschaften von Molekülen und Übergangszuständen. Deshalb war die Entwicklung neuer Stereoauswahlregeln auf der Grundlage der Konfigurationswechselwirkungstheorie ein unausweichlicher Schritt beim weiteren Ausbau der ursprünglichen Ideen von *Woodward* und *Hoffmann*. Zum Verständnis der Änderungen, die unser Ein-Konfigurationen-Bild von Molekülen und Reaktionen durch die Konfigurationswechselwirkungsanalyse erfährt, sollte man zusätzlich zu unseren Arbeiten die interessanten Beiträge von *Baldwin*<sup>[16]</sup>, *Michl*<sup>[17]</sup> und *Schmidt*<sup>[18]</sup> sowie die theoretischen Arbeiten von *Buenker* und *Peyerimhoff*<sup>[19]</sup>, *Dewar*<sup>[20]</sup>, *Trindle*<sup>[21]</sup>, *Jackson*<sup>[22a]</sup> sowie *Raff* und *Porter*<sup>[22b]</sup> erwähnen.

Die dritte Entwicklung war schließlich die Erkenntnis, daß Wechselwirkungen zwischen anderen Orbitalen als den Frontorbitalen den Weg einer konzertierten Reaktion beeinflussen können<sup>[23]</sup>. Die beiden letzten Entwicklungen müßten zu weiteren theoretischen und experimentellen Arbeiten anregen und

[\*] Prof. Dr. N. D. Epiotis  
Department of Chemistry, University of Washington  
Seattle, Washington 98195 (USA)

könnten helfen, eine enorme Anzahl chemischer Befunde in ein System zu bringen.

In diesem Fortschrittsbericht wird eine formale Theorie der Konfigurationswechselwirkungen vorgestellt, welche zu halb-quantitativen oder qualitativen Voraussagen der bevorzugten Reaktionswege benutzt werden kann. Das Hauptaugenmerk wurde auf die qualitative Anwendung der Theorie auf stereochemische und kinetische Voraussagen bei pericyclischen Reaktionen gelegt mit dem Ziel, zu einem allgemeinen, im Laboratorium nachprüfbaren Schema zu gelangen.

## 2. Theorie

In dieser Arbeit richten wir unser Interesse auf drei allgemeine Reaktionstypen:

- Intermolekulare Cycloadditionen,
- elektrocyclische Reaktionen,
- sigmatrope Verschiebungen.

Ein typisches Beispiel einer intermolekularen Cycloaddition ist die Vereinigung zweier Äthylenmoleküle zu Cyclobutan. Der Übergangszustand einer solchen Reaktion kann durch die Wechselwirkung von zwei Molekülen, nämlich den beiden Äthylenmolekülen, beschrieben werden. Ein typisches Beispiel einer elektrocyclischen Reaktion ist die Cyclisierung von Butadien zu Cyclobuten. Am Übergangszustand einer solchen Reaktion ist die Wechselwirkung von zwei formalen Molekülen, nämlich den beiden Doppelbindungen des Butadiens, beteiligt. Für eine sigmatrope Verschiebung schließlich ist die [1,3]-Verschiebung einer Methylgruppe im 1-Buten ein typisches Beispiel. Der Übergangszustand einer solchen Reaktion umfaßt die Wechselwirkung zweier formaler Radikale, nämlich des Gerüsts (Allylradikal) und der wandernden Gruppe (Methylradikal).

Ganz allgemein treten bei den meisten Reaktionen im Übergangszustand zwei Fragmente in Wechselwirkung; diese Fragmente sind entweder reale oder formale Moleküle. Außer wenn die beiden Fragmente gleich sind, kann man eines davon als Donorfragment D und das andere als Acceptorfragment A definieren<sup>[10]</sup>. Die elektronischen Zustände des Übergangskomplexes DA bei einer intermolekularen Cycloaddition, einer elektrocyclischen Reaktion oder einer sigmatropen Verschiebung können als Linearkombinationen von Wellenfunktionen beschrieben werden, welche den Fragmenten D und A entsprechen. Um die Theorie möglichst einfach abzufassen und trotzdem die wichtigen Merkmale unserer Ableitung beizubehalten, wählen wir einen minimalen Basissatz von Konfigurationswellenfunktionen nullter Ordnung. Diese Wellenfunktionen sind:

- Die „no bond“-Konfiguration DA,
  - die lokal angeregten Konfigurationen D<sup>\*</sup>A und DA<sup>\*</sup>,
  - die Charge-transfer-Konfigurationen D<sup>+</sup>A<sup>-</sup> und D<sup>-</sup>A<sup>+</sup>.
- Zur Abkürzung werden wir ab jetzt das Wort „Konfiguration“ anstelle von „Konfigurationswellenfunktion nullter Ordnung“ verwenden.

Die besetzten und unbesetzten MOs der Fragmente D und A sind in Abb. 1 dargestellt. Unter Anwendung der üblichen Schreibweise der Quantenchemie können wir jede Konfiguration des Basissatzes als Funktion der Spin-Molekülorbitale der beiden Fragmente aufschreiben.

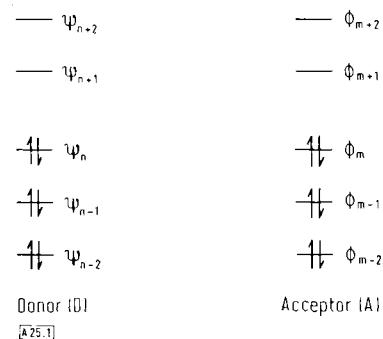


Abb. 1. Molekülorbitale des Donor- (D) und Acceptorfragmentes (A).

$$W_{DA} = A[\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\dots\psi_n(2n-1)\bar{\psi}_n(2n)\phi_1(2n+1)\bar{\phi}_1(2n+2)\dots\phi_m(2n+2m-1)\bar{\phi}_m(2n+2m)]$$

$$W_{D^+A^-} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ A[\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\dots\psi_n(2n-1)\bar{\phi}_{m+1}(2n)\phi_1(2n+1)\bar{\phi}_1(2n+2)\dots\phi_m(2n+2m-1)\bar{\phi}_m(2n+2m)] - A[\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\dots\bar{\psi}_n(2n-1)\phi_{m+1}(2n)\phi_1(2n+1)\bar{\phi}_1(2n+2)\dots\phi_m(2n+2m-1)\bar{\phi}_m(2n+2m)] \}$$

$$W_{D^0A^0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ A[\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\dots\psi_n(2n-1)\bar{\psi}_n(2n)\phi_1(2n+1)\bar{\phi}_1(2n+2)\dots\phi_m(2n+2m-1)\bar{\phi}_{m+1}(2n+2m)] - A[\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\dots\psi_n(2n-1)\bar{\psi}_n(2n)\phi_1(2n+1)\bar{\phi}_1(2n+2)\dots\phi_m(2n+2m-1)\phi_{n+1}(2n+2m)] \}$$

$$W_{D^*A} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ A[\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\dots\psi_n(2n-1)\bar{\psi}_{n+1}(2n)\phi_1(2n+1)\bar{\phi}_1(2n+2)\dots\phi_m(2n+2m-1)\bar{\phi}_m(2n+2m)] - A[\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\dots\bar{\psi}_n(2n-1)\bar{\psi}_{n+1}(2n)\phi_1(2n+1)\bar{\phi}_1(2n+2)\dots\phi_m(2n+2m-1)\bar{\phi}_m(2n+2m)] \}$$

$$W_{DA^*} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ A[\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\dots\psi_n(2n-1)\bar{\psi}_n(2n)\phi_1(2n+1)\bar{\phi}_1(2n+2)\dots\phi_m(2n+2m-1)\bar{\phi}_{m+1}(2n+2m)] - A[\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\dots\psi_n(2n-1)\bar{\psi}_n(2n)\phi_1(2n+1)\bar{\phi}_1(2n+2)\dots\phi_m(2n+2m-1)\phi_{m+1}(2n+2m)] \}$$

In den obigen Gleichungen ist A der Antisymmetrieroperator. Die Funktionen  $\bar{\psi}$  und  $\bar{\phi}$  bedeuten die Spin-Molekülorbitale mit  $\alpha$ -Spin, die Funktionen  $\psi$  und  $\phi$  entsprechend die Spin-Molekülorbitale mit  $\beta$ -Spin. Alle fünf Konfigurationen sind Singulettkonfigurationen, welche dem Pauli-Prinzip Rechnung tragen. Die Energien der fünf Konfigurationen ergeben sich zu:

$$E(DA) = 0 \quad (1)$$

$$E(D^+A^-) = -\epsilon_n + \epsilon_{m+1} - C = I_D - A_A - C \quad (2)$$

$$E(D^0A^0) = -\epsilon_m + \epsilon_{n+1} - C' = I_A - A_D - C' \quad (3)$$

$$E(D^*A) = -\epsilon_n + \epsilon_{n+1} \approx h\nu(n \rightarrow n+1) \quad (4)$$

$$E(DA^*) = -\epsilon_m + \epsilon_{m+1} \approx h\nu(m \rightarrow m+1) \quad (5)$$

In den Gleichungen (1) bis (5) ist  $\epsilon$  die SCF-MO-Energie,  $I_D$  das erste (niedrigste) Ionisationspotential des Donors,  $I_A$  das erste (niedrigste) Ionisationspotential des Acceptors,  $A_D$  die Elektronenaffinität des Donors,  $A_A$  die Elektronenaffinität des Acceptors, C und C' die elektrostatische Anziehung des überschüssigen Elektrons des einen Fragmentes durch die Elektronenlücke des anderen; der Rest der Symbole hat die übliche Bedeutung.

An dieser Stelle möchten wir darauf hinweisen, daß im Falle gleicher Fragmente die Charge-transfer-Konfiguration und die lokal angeregten Konfigurationen durch Ladungsresonanz-

Konfigurationen bzw. Anregungsresonanz-Konfigurationen ersetzt werden müssen<sup>[24]</sup>. In einem solchen Fall sind die Energien der Ladungsresonanz-Konfigurationen nach wie vor durch die Gleichungen (2) und (3) gegeben, während die Energien der Anregungsresonanz-Konfigurationen aus den Gleichungen (4) und (5) unter Berücksichtigung der Anregungswechselwirkung der beiden Fragmente berechnet werden können<sup>[25]</sup>.

Ein Blick auf die Gleichungen (1) bis (5) zeigt, daß die Größen  $I_D$ ,  $I_A$ ,  $A_D$ ,  $A_A$ ,  $h\nu(n \rightarrow n+1)$  und  $h\nu(m \rightarrow m+1)$  aus experimentellen Daten zugänglich sind und nur  $C$  und  $C'$  explizit berechnet werden müssen<sup>[26]</sup>. Wir sind demnach imstande, die Konfigurationen nach ihren relativen Energien zu ordnen, die sich aus experimentellen Daten ergeben. Diese Konfigurationen repräsentieren die elektronischen Zustände des Übergangskomplexes für den hypothetischen Fall verschwindender Konfigurationswechselwirkung. Ohne Frage ergeben sich die wahren elektronischen Zustände des Übergangskomplexes, wenn die Wechselwirkungen der Konfigurationen berücksichtigt werden. Der Energieunterschied zwischen einer Konfiguration und dem entsprechenden elektronischen Zustand kann als die Stabilisierung oder Destabilisierung angesehen werden, die durch die Konfigurationswechselwirkung verursacht wurde.

Wir können jetzt ausführlich ableiten, wie Konfigurationen in Wechselwirkung treten und elektronische Zustände erzeugen. Unsere erste Aufgabe ist, den Hamilton-Operator unter Berücksichtigung der Tatsache zu definieren, daß bei den behandelten Reaktionen im Übergangszustand mehr als nur eine Bindung gebildet wird.

$$H = H_D + H_A + H' \quad (6)$$

Um unsere Ableitung zu vereinfachen, wählen wir einen Hamilton-Operator, der nur aus Einelektronentermen besteht, und versuchen Elektronenzustände zu entwickeln, die durch Mischen von Einelektronen-Konfigurationen entstehen. In Gl. (6) wirkt  $H_D$  nur auf das Fragment D,  $H_A$  nur auf das Fragment A und  $H'$  auf die zwei oder mehr sich bildenden Bindungen. Wir nehmen an, daß die MOs des Fragmentes D orthogonal bezüglich  $H_D$  und die MOs des Fragmentes A orthogonal bezüglich  $H_A$  sind. Dann ist  $H'$  allein verantwortlich für das Mischen der Konfigurationen. Der elektronische Zustand des Übergangskomplexes DA kann dann sehr einfach quantitativ bestimmt werden. Es läßt sich eine Energiematrix konstruieren, deren Diagonalelemente die Energien der Konfigurationen nullter Ordnung und deren Nichtdiagonalelemente die Wechselwirkungsterme zwischen diesen Konfigurationen sind. Wichtig ist dabei, daß viele dieser Matrixelemente empirisch aus experimentellen Daten ermittelt werden können. Die Lösung der entsprechenden Säkulardeterminante liefert die Eigenwerte und Eigenvektoren der Zustandswellenfunktionen. Leistungsfähige Computer und die Verfügbarkeit von Ionisationspotentialen und spektroskopischen Daten als empirische Eingabe ermöglichen die Berechnung solcher Konfigurationswechselwirkungen für chemisch interessante Systeme. Während der Theoretiker sich vielleicht für die Feinheiten eines Problems interessiert, die sich nur durch explizite Rechnungen enthüllen lassen, ist dem Organiker mehr an einer allgemeinen qualitativen Theorie gelegen, die er ohne Benutzung von Großrechnern auf seine praktischen Probleme an-

wenden kann. Deshalb sollten wir das quantitative Schema auf ein qualitatives reduzieren, welches aber die wesentlichen Merkmale der Theorie beibehält. Eine solche qualitative Konfigurationswechselwirkungsanalyse erfordert die folgenden Schritte:

1. Schritt: Man ordne die Konfigurationen des Basissatzes nach ihrer relativen Energie; dazu können die Gleichungen (1) bis (5) herangezogen werden.
2. Schritt: Man konstruiere die Wechselwirkungsmatrix für diese Konfigurationen.
3. Schritt: Man bilde die elektronischen Zustände eines gegebenen Übergangskomplexes und berücksichtige dabei, daß die Energieänderung zweier beliebiger nichtentarteter Basissatzkonfigurationen, die sich aus der Wechselwirkung ergibt, umgekehrt proportional ihrer Energiedifferenz und direkt proportional dem Quadrat ihres Matrixelementes ist. Die Analogie zwischen der Aufspaltung zweier Molekülorbitale, mit welcher der Organiker vertraut ist<sup>[27]</sup>, und der Aufspaltung zweier Konfigurationen als Resultat ihrer Wechselwirkung ist in Abb. 2 dargestellt.

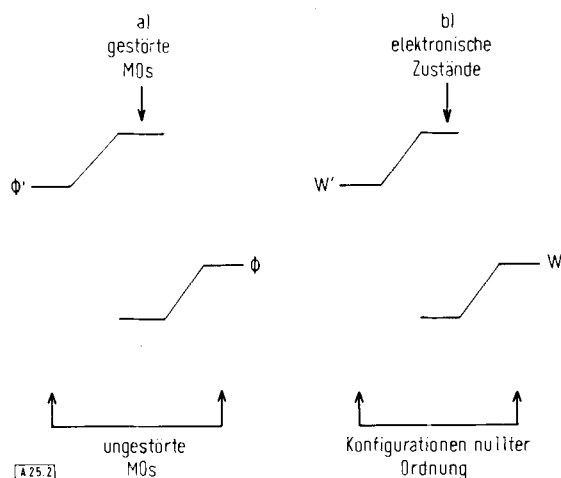


Abb. 2. a) MO-Wechselwirkungsdiagramm, b) Konfigurationswechselwirkungsdiagramm.  $W$  und  $W'$  sind Konfigurationen.

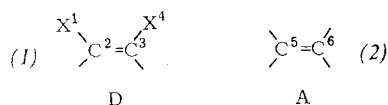
Sind diese Schritte getan, kann der bevorzugte stereochemische Weg einer thermischen Reaktion bestimmt werden, indem die relativen Energien der niedrigsten elektronischen Zustände der Übergangskomplexe aller denkbaren stereochemischen Wege der Reaktion miteinander verglichen werden. Analog läßt sich die bevorzugte Stereochemie einer photochemischen Reaktion durch Vergleich der relativen Energien der ersten elektronisch angeregten Zustände der Übergangskomplexe ermitteln. Weitere Merkmale einer Reaktion können in ähnlicher Weise festgestellt werden<sup>[28]</sup>.

Wir befassen uns nun damit, wie die qualitative Konfigurationswechselwirkungstheorie auf Cycloadditionen mit  $4n$  und  $4n+2$  Elektronen, auf electrocyclische Reaktionen und auf sigmatrope Verschiebungen angewendet werden kann. Wir werden versuchen, die bevorzugte Stereochemie solcher Reaktionen unter der Annahme zu bestimmen, daß sie konzertiert ablaufen und daß im Übergangszustand ununterbrochene Bindungsbeziehungen zwischen allen Atomen existieren, die das Gerüst des neuen Ringes bilden. Einen solchen Übergangszustand wollen wir „pericyclisch“ nennen.

### 3. Intermolekulare [2+2]-Cycloadditionen

#### 3.1. Unpolare intermolekulare [2+2]-Cycloadditionen

Als erstes untersuchen wir den Fall unpolarer Cycloadditionen (AD) von (1) und (2), wobei (1) der Donor und (2) der Acceptor sei. X sei ein Heteroatom mit einem einsamen Elektronenpaar im  $p_z$ -Orbital.



Um die Diskussion zu vereinfachen, nehmen wir an, daß sich im Übergangszustand gleiche Bindungen zwischen C<sup>2</sup> und C<sup>5</sup> und zwischen C<sup>3</sup> und C<sup>6</sup> bilden. Der Einelektronen-Hamilton-Operator ergibt sich zu

$$H = H_{(1)} + H_{(2)} + H'$$

wobei

$$H' = H_{25} + H_{36}$$

Die Basissatzkonfigurationen des Übergangszustandes einer unpolaren [2+2]-Cycloaddition sind in Abb. 3 dargestellt. Die zugehörigen Wellenfunktionen können als Slater-Determinanten geschrieben werden, wie in Abschnitt 2 gezeigt wurde. Die Energie der „no bond“-Konfiguration DA ist der

$\epsilon_4, \phi_4$	—	$-\psi_2, \epsilon'_2$	—	+	+	—	+	—	—	+
$\epsilon_3, \phi_3$	+	$+\psi_1, \epsilon'_1$	+	+	+	+	+	+	+	+
$\epsilon_2, \phi_2$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$\epsilon_1, \phi_1$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DA	A	D <sup>⊕</sup> A <sup>⊖</sup>	A <sup>⊖</sup> D <sup>⊕</sup>	D <sup>⊖</sup> A <sup>⊕</sup>	A <sup>⊕</sup> D <sup>⊖</sup>	D <sup>⊕</sup> A	A	D	A <sup>⊕</sup>	

Abb. 3. Basissatzkonfigurationen für eine unpolare [2+2]-Cycloaddition. D ist das Donor-, A das Acceptorfragment.

Nullpunkt der Energieskala. Die nächste Konfiguration in der Reihenfolge zunehmender Energie ist die Charge-transfer-Konfiguration D<sup>⊕</sup>A<sup>⊖</sup>. Diese Konfiguration muß notwendigerweise eine niedrigere Energie als die lokal angeregten Konfigurationen D<sup>\*</sup>A und DA<sup>\*</sup> haben, weil die Anregungsenergie  $\epsilon_3 - \epsilon'_2$  in der D<sup>⊕</sup>A<sup>⊖</sup>-Konfiguration kleiner ist als die Anregungsenergien  $\epsilon_3 - \epsilon_4$  und  $\epsilon'_1 - \epsilon'_2$  in den Konfigurationen D<sup>\*</sup>A bzw. DA<sup>\*</sup> und weil außerdem die Energie der Konfiguration D<sup>⊕</sup>A<sup>⊖</sup> durch den Coulomb-Anziehungsterm C der beiden Fragmente weiter erniedrigt wird. Die relative Energie der beiden lokal angeregten Konfigurationen D<sup>\*</sup>A und DA<sup>\*</sup> hängt zum größten Teil ab vom Energieunterschied zwischen  $\phi_3$  und  $\phi_4$  im Donor und vom Energieunterschied zwischen  $\psi_1$  und  $\psi_2$  im Acceptor. Die Charge-transfer-Konfiguration D<sup>⊕</sup>A<sup>⊖</sup> schließlich kann je nach der Größenordnung des Coulomb-Anziehungsterms C' relativ zur Anregungsenergie  $\epsilon'_1 - \epsilon_4$  eine niedrigere oder höhere Energie als eine oder beide der lokal angeregten Konfigurationen D<sup>\*</sup>A und DA<sup>\*</sup> haben.

Der nächste Schritt ist das Aufstellen der Wechselwirkungsmatrix. Dies erfordert die Berechnung von Matrixelementen zwischen determinanten Wellenfunktionen, was leicht möglich ist, wenn man sich an die bekannten, einfachen Regeln hält<sup>[29]</sup>.

Die Wechselwirkungsmatrix ist in Schema 1 gezeigt<sup>[30]</sup>.

	DA	D <sup>*</sup> A	DA <sup>*</sup>	D <sup>⊕</sup> A <sup>⊖</sup>	D <sup>⊖</sup> A <sup>⊕</sup>
DA	X				
D <sup>*</sup> A	0	X			
DA <sup>*</sup>	0	0	X		
D <sup>⊕</sup> A <sup>⊖</sup>	$\langle \phi_3   H'   \psi_2 \rangle$	$\langle \phi_4   H'   \psi_2 \rangle$	$\langle \phi_3   H'   \psi_1 \rangle$	X	
D <sup>⊖</sup> A <sup>⊕</sup>	$\langle \phi_4   H'   \psi_1 \rangle$	$\langle \phi_3   H'   \psi_1 \rangle$	$\langle \phi_4   H'   \psi_2 \rangle$	0	X

Schema 1. Wechselwirkungsmatrix für eine unpolare [2+2]-Cycloaddition [30].

An dieser Stelle erscheint es angebracht, auf die physikalische Bedeutung der Matrixelemente einzugehen. In allen Fällen, die uns interessieren, wirkt der Einelektronenoperator H' längs den beiden Paaren der sich verbindenden Atome, sagen wir den Paaren A und B. Man kann H' als Summe zweier Einelektronenoperatoren schreiben, wovon der eine (H<sub>A</sub>) entlang dem Paar A, der andere (H<sub>B</sub>) entlang dem Paar B wirkt:

$$H' = H_A + H_B$$

Die Matrixelemente der Konfigurationen W<sub>1</sub> und W<sub>2</sub> bezüglich des Operators H' können geschrieben werden als

$$\langle W_1 | H' | W_2 \rangle = \langle W_1 | H_A | W_2 \rangle + \langle W_1 | H_B | W_2 \rangle$$

Uns interessieren die folgenden Fälle:

a)  $\langle W_1 | H_A | W_2 \rangle$  und  $\langle W_1 | H_B | W_2 \rangle$  sind von Null verschieden und haben das gleiche Vorzeichen. In einem solchen Fall ist  $\langle W_1 | H' | W_2 \rangle$  in der absoluten Größe groß, die beiden Konfigurationen mischen stark, und es ist pericyclische Bindung vorhanden, das heißt, der entstehende elektronische Zustand enthält bindende Wechselwirkungen zwischen den beiden Atompaaren.

b)  $\langle W_1 | H_A | W_2 \rangle$  und  $\langle W_1 | H_B | W_2 \rangle$  sind von Null verschieden, haben aber verschiedene Vorzeichen. In diesem Fall ist das Matrixelement  $\langle W_1 | H' | W_2 \rangle$  sehr klein oder Null, die beiden Konfigurationen mischen nur wenig oder gar nicht, und es ist keine pericyclische Bindung vorhanden; der entstehende elektronische Zustand enthält eine bindende und eine antibindende Wechselwirkung zwischen den Atompaaren.

c)  $\langle W_1 | H_A | W_2 \rangle$  ist von Null verschieden, aber  $\langle W_1 | H_B | W_2 \rangle$  ist Null. In diesem Fall ist  $\langle W_1 | H' | W_2 \rangle$  immer noch bedeutend; die beiden Konfigurationen mischen, doch ist keine pericyclische Bindung vorhanden: Der resultierende elektronische Zustand enthält eine bindende und eine nichtbindende Wechselwirkung zwischen den Atompaaren. In allen folgenden Diskussionen sind die Matrixelemente bezüglich H' bestimmt; die resultierenden elektronischen Zustände werden als pericyclisch oder nichtpericyclisch bezeichnet.

Die  $\pi$ -Molekülorbitale von (1) und (2) haben die folgende allgemeine Form:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= C_{11}p_1 + C_{12}p_2 + C_{13}p_3 + C_{14}p_4 \\ \phi_2 &= C_{21}p_1 + C_{22}p_2 - C_{23}p_3 - C_{24}p_4 \\ \phi_3 &= C_{31}p_1 - C_{32}p_2 - C_{33}p_3 + C_{34}p_4 \\ \phi_4 &= C_{41}p_1 - C_{42}p_2 + C_{43}p_3 - C_{44}p_4 \end{aligned}$$

wobei

$$\begin{aligned} C_{11} &= C_{14}, C_{12} = C_{13} \\ C_{21} &= C_{24}, C_{22} = C_{23} \\ C_{31} &= C_{34}, C_{32} = C_{33} \\ C_{41} &= C_{44}, C_{42} = C_{43} \end{aligned}$$

und

$$\psi_1 = C_{15}p_5 + C_{16}p_6$$

$$\psi_2 = C_{25}p_5 - C_{26}p_6$$

wobei

$$C_{15} = C_{16}; C_{25} = C_{26}$$

In den obigen Gleichungen ist  $C_{\mu\nu}$  der Koeffizient des 2p-Atomorbitals des  $\nu$ -ten Atoms im  $\mu$ -ten Molekülorbital, und  $p_\nu$  ist das 2p-Atomorbital des  $\nu$ -ten Atoms. Aus der Symmetrie von (1) und (2) folgen die allgemeinen Beziehungen

$$C_{\mu 1} = C_{\mu 4}$$

$$C_{\mu 2} = C_{\mu 3}$$

und

$$C_{\mu 5} = C_{\mu 6}$$

Die MO-Integrale der halben Wechselwirkungsmatrix können nun in AO-Integrale entwickelt werden. Bei diesem und jedem folgenden Fall werden wir uns nicht mit dem Vorzeichen beschäftigen, da wir uns mit Wechselwirkungen der Basissatzkonfigurationen befassen werden, worin die Energieänderung dem Quadrat des Matrixelementes proportional ist. Deshalb führen wir ein, daß jedes Wechselwirkungsmatrixelement für positiv gehalten wird. Für den Fall einer  $[2s+2s]$ -Cycloaddition ( $s$  = suprafacial) ergeben sich die folgenden MO-Integrale:

$$\langle \phi_3 | H' | \psi_2 \rangle = 0$$

$$\langle \phi_4 | H' | \psi_1 \rangle = 0$$

$$\langle \phi_4 | H' | \psi_2 \rangle = 2C_{42}C_{25}\gamma_{25}$$

$$\langle \phi_3 | H' | \psi_1 \rangle = 2C_{32}C_{15}\gamma_{25}$$

wobei

$$\gamma_{25} = \langle p_2 | H' | p_5 \rangle;$$

$$\gamma_{36} = \langle p_3 | H' | p_6 \rangle$$

Diese Resonanzintegrale sind auf eine  $[2s+2s]$ -Vereinigung anwendbar; wir können definieren:

$$\gamma_{25} = \gamma_{36} = \gamma_s$$

Im Falle einer  $[2s+2a]$ -Cycloaddition ( $a$  = antarafacial) errechnet man folgende MO-Integrale:

$$\langle \phi_3 | H' | \psi_2 \rangle = 2C_{32}C_{25}\gamma'_{25}$$

$$\langle \phi_4 | H' | \psi_1 \rangle = 2C_{42}C_{15}\gamma'_{25}$$

$$\langle \phi_4 | H' | \psi_2 \rangle = 0$$

$$\langle \phi_3 | H' | \psi_1 \rangle = 0$$

wobei

$$\gamma'_{25} = \langle p_2 | H' | p_5 \rangle;$$

$$\gamma'_{36} = \langle p_3 | H' | p_6 \rangle$$

Diese Resonanzintegrale gelten für  $[2s+2a]$ -Vereinigungen; wir definieren:

$$\gamma'_{25} = \gamma'_{36} = \gamma_a$$

Die damit erhaltenen halben Wechselwirkungsmatrizen für  $[2s+2s]$ - und  $[2s+2a]$ -Cycloadditionen sind in Schema 2 gezeigt.

Betrachtet man die beiden Wechselwirkungsmatrizen, so kommt man zu folgenden Schlüssen:

a) $[2s+2s]$	DA	D*A	DA*	$D^{\oplus}A^{\ominus}$	$D^{\ominus}A^{\oplus}$
DA	X				
D*A	0	X			
DA*	0	0	X		
$D^{\oplus}A^{\ominus}$	0	$2C_{42}C_{25}\gamma_s$	$2C_{32}C_{15}\gamma_s$	X	
$D^{\ominus}A^{\oplus}$	0	$2C_{32}C_{15}\gamma_s$	$2C_{42}C_{25}\gamma_s$	0	X

b) $[2s+2a]$	DA	D*A	DA*	$D^{\oplus}A^{\ominus}$	$D^{\ominus}A^{\oplus}$
DA	X				
D*A	0	X			
DA*	0	0	X		
$D^{\oplus}A^{\ominus}$	$2C_{32}C_{25}\gamma_a$	0	0	X	
$D^{\ominus}A^{\oplus}$	$2C_{42}C_{15}\gamma_a$	0	0	0	X

Schema 2. Halbe Wechselwirkungsmatrizen für  $[2s+2s]$ - und  $[2s+2a]$ -Cycloadditionen.

1. Im Falle einer  $[2s+2s]$ -Vereinigung mischen die beiden lokal angeregten Konfigurationen D\*A und DA\* stark mit den beiden Charge-transfer-Konfigurationen  $D^{\oplus}A^{\ominus}$  und  $D^{\ominus}A^{\oplus}$ ; es ergeben sich elektronische Zustände  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  und  $S_4$  mit pericyclischer Bindung der beiden Cycloadditionspartner. Im Gegensatz dazu ist der verbleibende elektronische Zustand  $S_0$  ein Ein-Konfigurationenzustand ohne pericyclische Bindung. Der elektronische Zustand  $S_0$  ist ein nichtbindender Zustand.

2. Im Falle einer  $[2s+2a]$ -Vereinigung kann die Grundzustandskonfiguration DA mit den Charge-transfer-Konfigurationen  $D^{\oplus}A^{\ominus}$  und  $D^{\ominus}A^{\oplus}$  in schwache Wechselwirkung treten und dabei die elektronischen Zustände  $A_0$ ,  $A_1$  und  $A_4$  mit pericyclischer Bindung der Reaktionspartner erzeugen. Im Gegensatz dazu sind die beiden übrigen elektronischen Zustände  $A_2$  und  $A_3$  Ein-Konfigurationenzustände ohne pericyclische Bindung.  $A_2$  und  $A_3$  sind nichtbindende elektronische Zustände.

Diese Überlegungen lassen sich anhand von Abb. 4 leicht verstehen. Abb. 4 illustriert, wie die Basissatzkonfigurationen in Wechselwirkung treten und die elektronischen Zustände der Übergangskomplexe der  $[2s+2s]$ - und der  $[2s+2a]$ -Cycloadditionen erzeugen<sup>[31]</sup>. Das Konfigurationswechselwirkungsdiagramm (Abb. 4) ist unter der Annahme gezeichnet, daß die Resonanzintegrale für die  $[2s+2s]$ - und die  $[2s+2a]$ -Vereinigung den gleichen Betrag haben:

$$\gamma_s = \gamma_a$$

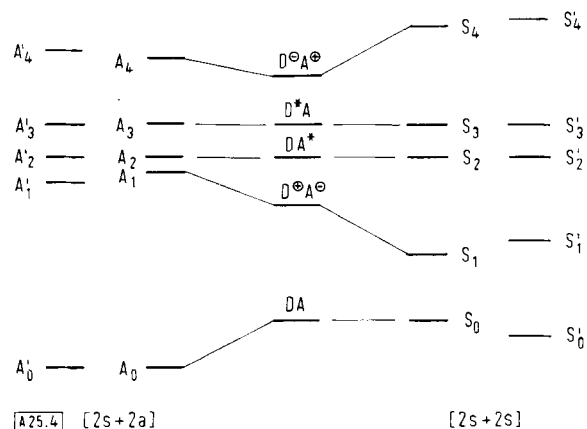


Abb. 4. Konfigurationswechselwirkungsdiagramm für eine unpolare  $[2+2]$ -Cycloaddition. Die Zustände S und A beziehen sich auf symmetrische, die Zustände S' und A' auf unsymmetrische Übergangszustände.

Diese Annahme vereinfacht die Konstruktion des Diagrammes und erlaubt es, das Interesse den elektronischen Faktoren zuzuwenden, die für das Mischen der Konfigurationen verantwortlich sind. Wir müssen jedoch zusätzlich zum Konfigurationswechselwirkungsdiagramm die sterischen Gegebenheiten der  $[2s+2s]$ - und  $[2s+2a]$ -Übergangskomplexe berücksichtigen, um die relativen Energien der entsprechenden elektronischen Zustände zuverlässig abschätzen zu können.

Die chemischen Folgerungen aus dem Konfigurationswechselwirkungsdiagramm sind einfach:

1. Eine konzertierte, unpolare  $[2+2]$ -Cycloaddition wird thermisch nach einem  $[2s+2a]$ -Mechanismus verlaufen, da der niedrigste elektronische Zustand  $A_0$  pericyclisch ist und energetisch unter dem nichtpericyclischen elektronischen Zustand  $S_0$  liegt. Die elektronische Stabilisierung (SE) der  $[2s+2s]$ - und  $[2s+2a]$ -Übergangskomplexe durch die Konfigurationswechselwirkung ist:

$$\begin{aligned} SE(2s+2a) &= E(A_0) - E(DA) > 0 \\ SE(2s+2s) &= E(S_0) - E(DA) = 0 \end{aligned}$$

Nun, der Betrag der elektronischen Stabilisierung des  $[2s+2a]$ -Übergangskomplexes ist klein, da die Energiedifferenz der Konfigurationen  $DA$ ,  $D^{\oplus}A^{\ominus}$  und  $D^{\ominus}A^{\oplus}$  groß ist. Zudem ist der  $[2s+2a]$ -Übergangskomplex sterisch destabilisiert. Demnach darf man erwarten, daß ein Diradikalmechanismus über eine konzertierte  $[2s+2a]$ -Vereinigung der Cycloaddenden bei thermischen, unpolaren  $[2+2]$ -Cycloadditionen dominieren kann.

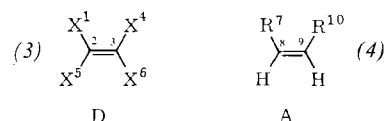
2. Eine konzertierte, unpolare  $[2+2]$ -Cycloaddition wird photochemisch auf einem  $[2s+2s]$ -Weg stattfinden, da der erste elektronisch angeregte Zustand  $S_1$  energetisch tiefer als der erste elektronisch angeregte Zustand  $A_1$  liegt. Beide Zustände sind pericyclisch. Außerdem kann eine sterische Destabilisierung der angeregten elektronischen Zustände des  $[2s+2a]$ -Übergangskomplexes, wenn überhaupt vorhanden, diese Bevorzugung des  $[2s+2s]$ -Weges nur noch unterstützen. Der Zustand  $S_1$  hat excimeren Charakter<sup>[32]</sup>, da er eine Mischung aus Charge-transfer- und lokal angeregten Konfigurationen ist, während der Zustand  $A_1$  aufgrund der Mischung der „no bond“-Konfiguration mit Charge-transfer-Konfigurationen Charge-transfer-Charakter<sup>[33]</sup> aufweist. Ferner erkennen wir, daß der Zustand  $A_1$  schwach pericyclisch ist. Dies beruht darauf, daß  $S_1$  im Gegensatz zu  $A_1$  das Produkt starker Konfigurationswechselwirkung ist.

Die oben gegebene theoretische Ableitung gilt für unpolare Cycloadditionen zweier symmetrischer Moleküle, die im Übergangszustand gleiche Bindungen bilden. In der Praxis kann jedoch einer oder können beide Reaktionspartner unsymmetrisch substituiert sein, so daß sich im Übergangszustand zwei verschiedene Bindungen bilden. Unter diesen Umständen können gewisse MO-Integrale von Null verschieden werden, doch sind sie im allgemeinen betragsmäßig klein. Es resultiert eine zusätzliche Konfigurationswechselwirkung, die in Abb. 4 dargestellt ist. Rechnungen ergeben, daß in den meisten Fällen die durch die Unsymmetrie induzierte Konfigurationswechselwirkung klein ist und vernachlässigt werden kann, wenn man sich auf qualitative Verallgemeinerungen beschränkt<sup>[34]</sup>. Ein Blick auf Abb. 4 zeigt, daß diese unsymmetrie-induzierte Konfigurationswechselwirkung unsere qualitativen Schlüsse nicht ändert.

Es gibt eine Feinheit bei der unsymmetrie-induzierten Konfigurationswechselwirkung, die am besten anhand eines Beispiels erklärt wird. Im Falle einer unpolaren  $[2s+2s]$ -Cycloaddition kann die „no bond“-Konfiguration  $DA$  mit keiner anderen Konfiguration in Wechselwirkung treten, wenn der Übergangszustand hohe Symmetrie aufweist. Das Fehlen solcher hoher Symmetrie nun ermöglicht es, daß die Konfiguration  $DA$  mit den Konfigurationen  $D^{\oplus}A^{\ominus}$  und  $D^{\ominus}A^{\oplus}$  in schwache Wechselwirkung tritt und den elektronischen Zustand  $S'_0$  erzeugt. In den meisten Fällen führt eine solche induzierte Wechselwirkung nicht zu einem pericyclischen Übergangszustand. Stattdessen besteht eine bindende Wechselwirkung zwischen dem einen Zentrenpaar und eine antibindende Wechselwirkung zwischen dem anderen, wobei die erstere überwiegt. Im Endeffekt setzt die induzierte Konfigurationswechselwirkung zwar die Energie von  $S'_0$  relativ zu  $S_0$  herab, bewirkt aber trotzdem nicht die Bildung eines pericyclischen Übergangszustandes. Grob ausgedrückt macht die unsymmetrie-induzierte Konfigurationswechselwirkung zwar aus einem nicht-bindenden einen schwach-bindenden, aber keinen pericyclischen Zustand. Diese Diskussion gilt auch für alle folgenden Fälle, bei denen die unsymmetrie-induzierte Konfigurationswechselwirkung eine realistische Möglichkeit darstellt.

### 3.2. Polare intermolekulare $[2+2]$ -Cycloadditionen

Wir wenden uns nun dem Fall einer polaren Cycloaddition (AX) von (3) und (4) zu; (3) sei der Donor und (4) der Acceptor. X sei ein Heteroatom mit einem einsamen Elektronenpaar im  $p_z$ -Orbital, R ein elektronenanziehender Substituent.



Um unsere Diskussion zu vereinfachen, nehmen wir wiederum an, daß im Übergangszustand gleiche Bindungen zwischen  $C^2$  und  $C^8$  und zwischen  $C^3$  und  $C^9$  gebildet werden. Der Einelektronen-Hamilton-Operator  $H$  ergibt sich zu

$$H = H_{(3)} + H_{(4)} + H'$$

wobei

$$H' = H_{28} + H_{39}$$

Unsere Analyse erfolgt genau auf die gleiche Art wie im Fall unpolarer Cycloaddition. Die Basissatzkonfigurationen für den Übergangskomplex der  $[2+2]$ -Cycloaddition sind in Abb. 5 dargestellt. Die entsprechenden Wellenfunktionen können als Slater-Determinanten geschrieben werden. Die relativen Energien der Basissatzkonfigurationen sind Abb. 6 zu entnehmen. Die Situation ähnelt derjenigen der unpolaren  $[2+2]$ -Cycloaddition mit einem wichtigen Unterschied: Bei der polaren  $[2+2]$ -Cycloaddition kann die Charge-transfer-Konfiguration  $D^{\oplus}A^{\ominus}$  die Konfiguration mit der niedrigsten Energie sein, das heißt, die Konfigurationen  $D^{\oplus}A^{\ominus}$  und  $DA$  werden bei der Anordnung der Konfigurationen nach ihrer Energie vertauscht. Ganz allgemein gilt, daß die Konfiguration  $D^{\oplus}A^{\ominus}$  bei einer polaren  $[2+2]$ -Cycloaddition stabiler ist als bei einer unpolaren. Im Grenzfall einer stark polaren Cycloaddition kann

die Konfiguration  $D^{\oplus}A^{\ominus}$  energetisch tiefer liegen als die Konfiguration DA.

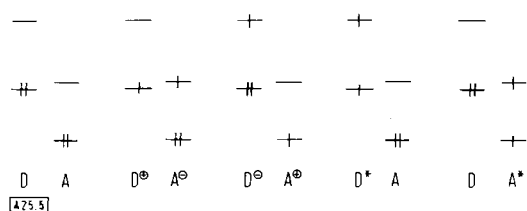


Abb. 5. Basissatzkonfigurationen für eine polare  $[2+2]$ -Cycloaddition. D ist das Donor-, A das Acceptorfragment. Es sind nur das HOMO und das LUMO der beiden Fragmente dargestellt.

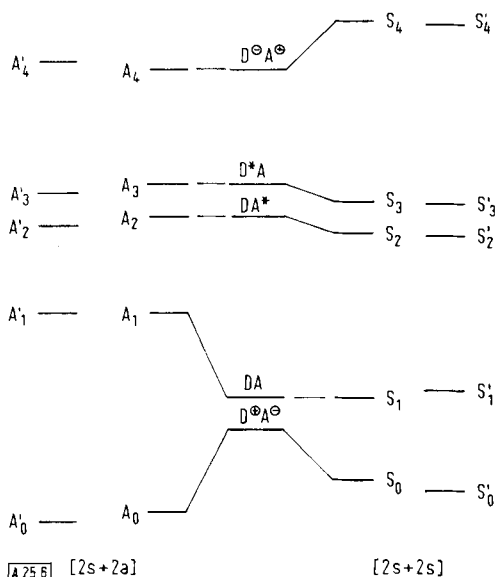
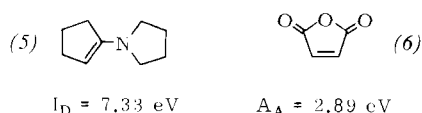


Abb. 6. Konfigurationswechselwirkungsdiagramm für eine polare  $[2+2]$ -Cycloaddition. Die Zustände S und A beziehen sich auf symmetrische, die Zustände S' und A' auf unsymmetrische Übergangszustände.

Es ist interessant, die Bedingungen zu untersuchen, unter welchen die Konfigurationen  $D^{\oplus}A^{\ominus}$  und DA die gleiche Energie haben. Bei typischen  $[2+2]$ -Cycloadditionen beträgt der Coulomb-Term C zwischen 3 und 6 eV<sup>[35]</sup>. Man erwartet deshalb aufgrund qualitativer Überlegungen, daß die Energie der Konfiguration  $D^{\oplus}A^{\ominus}$  niedriger als die der Konfiguration DA ist, falls die Größe  $I_D - A_A$  einen Wert zwischen 3 und 6 eV annimmt. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn sich die Cycloaddition zwischen einem guten Donor und einem guten Acceptor abspielt. Als Beispiel sei das Ionisationspotential  $I_D$  des guten Donors (5)<sup>[36]</sup> und die Elektronenaffinität  $A_A$  des guten Acceptors (6) angegeben<sup>[37]</sup>. Die Größe  $I_D - A_A$  beträgt 4.44 eV. Noch kleinere Werte erwartet man für noch bessere Donoren und Acceptoren.



Die Möglichkeit, daß eine Charge-transfer-Konfiguration  $D^{\oplus}A^{\ominus}$  eine höhere, die gleiche oder eine niedrigere Energie als die „no bond“-Konfiguration DA haben kann, wurde von Kosower in seiner Diskussion der Charge-transfer-Komplexe betont<sup>[38]</sup>.

Wir möchten hervorheben, daß die Schätzungen der Energien der Konfigurationen  $D^{\oplus}A^{\ominus}$ ,  $D^{\ominus}A^{\oplus}$ ,  $DA^*$  und  $D^*A$  mit Vorsicht zu genießen sind. Im Übergangszustand werden die Doppelbindungen während der Bildung des Cyclobutans gestreckt.

Die Streckung von Bindungen bewirkt eine Hebung des HOMOs und eine Senkung des LUMOs, so daß ein Molekül im Übergangszustand ein besserer Donor oder ein besserer Acceptor als im Gleichgewichtszustand ist. Als Resultat werden die Konfigurationen  $D^{\oplus}A^{\ominus}$ ,  $D^{\ominus}A^{\oplus}$ ,  $D^*A$  und  $DA^*$  energetisch sogar noch tiefer liegen als es sich aus den Daten der freien Cycloaddenden berechnen läßt<sup>[39]</sup>.

Wir können nun fortfahren zu untersuchen, wie die Basissatzkonfigurationen in Wechselwirkung treten und die elektronischen Zustände erzeugen. Nach der Methode, die für eine unpolare  $[2+2]$ -Cycloaddition gezeigt wurde, können wir eine allgemeine Wechselwirkungsmatrix konstruieren und die MO-Integrale auf AO-Integrale erweitern, so daß wir die Wechselwirkungsmatrizen für eine  $[2s+2s]$ - und eine  $[2s+2a]$ -Reaktion der beiden Cycloaddenden erhalten. Die resultierenden elektronischen Zustände sind in Abb. 6 gezeigt. Für die Konstruktion des Wechselwirkungsdiagramms (Abb. 6) wurde wiederum angenommen, daß  $\gamma_S = \gamma_A$  ist. Man sieht, daß die Zustände  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_4$ ,  $S_0$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  und  $S_4$  im Gegensatz zu den Zuständen  $A_2$ ,  $A_3$  und  $S_1$  pericyclisch sind. Die weitere Untersuchung des Wechselwirkungsdiagramms führt zu den folgenden Schlüssen:

1. Im Gegensatz zu einer konzertierten unpolaren  $[2+2]$ -Cycloaddition kann eine konzertierte polare  $[2+2]$ -Cycloaddition thermisch auf einem  $[2s+2s]$ -Weg erfolgen, da beide elektronischen Zustände  $S_0$  und  $A_0$  pericyclisch sind. Für die elektronische Stabilisierung der  $[2s+2s]$ - und  $[2s+2a]$ -Übergangskomplexe durch die Konfigurationswechselwirkung gilt:

$$SE(2s+2a) = E(A_0) - E(D^{\oplus}A^{\ominus}) > 0$$

$$SE(2s+2s) = E(S_0) - E(D^{\oplus}A^{\ominus}) > 0$$

Der Betrag der elektronischen Stabilisierung ist für den  $[2s+2a]$ -Übergangskomplex größer als für den  $[2s+2s]$ -Übergangskomplex. Dies beruht in erster Linie darauf, daß die Energiedifferenz zwischen den Konfigurationen DA und  $D^{\oplus}A^{\ominus}$  klein ist, während sich die Konfigurationen  $D^{\oplus}A^{\ominus}$ ,  $D^*A$  und  $DA^*$  energetisch stärker unterscheiden. Der  $[2s+2a]$ -Übergangskomplex ist aber im Vergleich zum  $[2s+2s]$ -Übergangskomplex sterisch stark destabilisiert. Deshalb wird eine Kombination beider Effekte beinahe mit Sicherheit dazu führen, daß der elektronische Zustand  $S_0$  energetisch tiefer liegt als  $A_0$ . Die elektronische Stabilisierung einer konzertierten  $[2s+2s]$ -Cycloaddition und deren sterische Vorteile lassen uns erwarten, daß eine polare  $[2+2]$ -Cycloaddition thermisch vorzugsweise nach einem konzertierten  $[2s+2s]$ -Mechanismus verläuft.

2. Eine konzertierte polare  $[2+2]$ -Cycloaddition wird photochemisch auf einem  $[2s+2a]$ -Weg verlaufen, da der erste elektronisch angeregte Zustand  $A_1$  pericyclisch ist, der erste elektronisch angeregte Zustand  $S_1$  dagegen nicht;  $S_1$  ist ein nicht-bindender Zustand. Außerdem liegt der niedrigste elektronisch angeregte Zustand  $A_1$ , der einem pericyclischen  $[2s+2a]$ -Übergangskomplex entspricht, energetisch tiefer als  $S_2$ , der niedrigste elektronisch angeregte Zustand, der einem pericyclischen  $[2s+2s]$ -Übergangskomplex entspricht. In allen Fällen, in denen die sterische Destabilisierung des angeregten elektronischen Zustandes des  $[2s+2a]$ -Übergangskomplexes klein ist, wird  $A_1$  eine kleinere Energie als  $S_2$  aufweisen. Wir halten fest, daß  $S_2$ , der niedrigste elektronisch angeregte Zustand des  $[2s+2s]$ -Übergangskomplexes, excimeren Charakter hat, während  $A_1$ , der niedrigste elektronisch angeregte Zustand

des  $[2s+2a]$ -Übergangskomplexes, Charge-transfer-Charakter aufweist. Ebenfalls nehmen wir zur Kenntnis, daß  $A_1$  einem stark pericyclischen Übergangskomplex entspricht und  $S_2$  einem schwach pericyclischen Übergangskomplex.

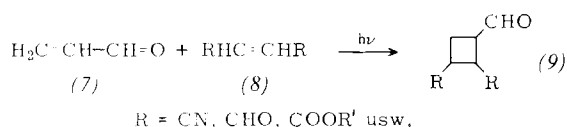
Eine unsymmetrie-induzierte Wechselwirkung kann auch bei polaren  $[2+2]$ -Cycloadditionen auftreten. Ist einer oder sind beide Cycloaddenden unsymmetrisch substituiert oder werden im Übergangszustand zwei ungleiche Bindungen gebildet, so können gewisse Integrale von Null verschieden werden, bleiben allerdings betragsmäßig klein. Als Folge davon tritt zusätzliche Konfigurationswechselwirkung auf; dies ist in Abb. 6 dargestellt. Der Effekt ist wiederum klein und kann bei qualitativen Betrachtungen vernachlässigt werden. Abb. 6 zeigt auch, daß die unsymmetrie-induzierte Konfigurationswechselwirkung unsere qualitativen Schlüsse nicht beeinträchtigt.

Es gibt zwei wichtige Klassen unpolarer  $[2+2]$ -Photocycloadditionen, die unsere spezielle Aufmerksamkeit verdienen:

1. Unpolare  $[2+2]$ -Photocycloadditionen mit  $n\pi^*$ -Anregung eines Cycloaddenden,
2. Unpolare  $[2+2]$ -Photocycloadditionen mit elektronischer Anregung einer Carbonylgruppe.

Wir werden diese beiden Fälle im Detail besprechen.

Die Reaktion von (7) und (8) zu (9) ist ein charakteristisches Beispiel einer unpolaren  $[2+2]$ -Photocycloaddition mit  $n\pi^*$ -Anregung eines Cycloaddenden.



Bei einer solchen Reaktion greift ein  $n\pi^*$ -angeregtes Enon (7) ein elektronenarmes Olefin (8) an, welches sich im elektronischen Grundzustand befindet. Das einfach besetzte, nichtbindende Orbital des elektronisch angeregten Enons nimmt nicht an der Reaktion teil; das heißt, nur die olefinische Doppelbindung des elektronisch angeregten Enons ist an der Photocycloaddition beteiligt. Aus diesem Grunde können die elektronischen Zustände des Übergangskomplexes nur aus Konfigurationen nullter Ordnung konstruiert werden, welche ein einfach besetztes, nichtbindendes Orbital im Enon besitzen. Die wichtigsten Konfigurationen dieser Art sind in Abb. 7, das entsprechende Konfigurationswechselwirkungsdiagramm ist in Abb. 8 gezeigt. Es ist klar, daß solche Photoreaktionen  $[2s+2s]$ -stereselektiv sein müssen.

$\phi_6$	—	—	—	—	—	—	—
$\phi_5$	—	—	—	—	—	—	—
$\phi_4$	—	—	—	—	—	—	—
$\psi_4$	+	+	+	+	+	+	+
$\psi_3$	—	—	—	—	—	—	—
$\psi_2$	+	+	+	+	+	+	+
$\psi_1$	—	—	—	—	—	—	—
$\phi_3$	—	—	—	—	—	—	—
$\phi_2$	—	—	—	—	—	—	—
$\phi_1$	—	—	—	—	—	—	—
A	$\epsilon_n^*$	$A^\ominus$	$\epsilon_n^\ominus$	$A^\ominus$	$(\epsilon_n^\ominus)^*$	$A^\ominus$	$(\epsilon_n^\ominus)^*$

[A25.7]

Abb. 7. Basissatzkonfigurationen für eine unpolare  $[2+2]$ -Photocycloaddition eines  $n\pi^*$ -angeregten Enons an ein Acceptorolefin. E ist das Enon-Fragment, A das Acceptorolefin-Fragment.

Eine unpolare  $[2+2]$ -Photocycloaddition einer elektronisch angeregten Carbonylgruppe sei durch das Beispiel  $(10) + (8) \rightarrow (11)$  illustriert.

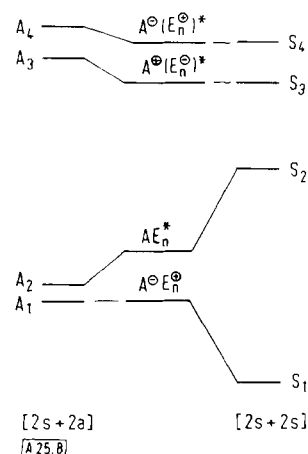
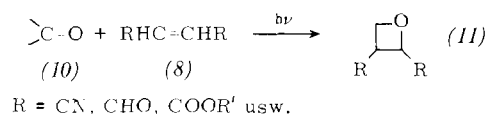
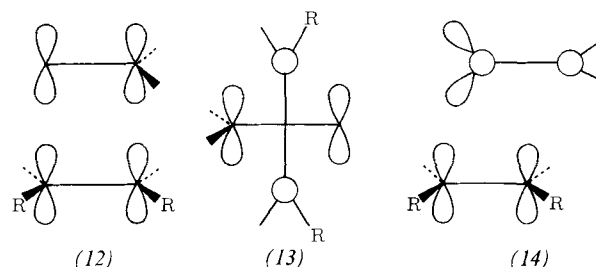


Abb. 8. Konfigurationswechselwirkungsdiagramm für eine unpolare  $[2+2]$ -Photocycloaddition eines  $n\pi^*$ -angeregten Enons an ein Acceptorolefin.



Bei dieser Reaktion können entweder die n- oder die  $\pi$ -Elektronen der Carbonylgruppe an der Photocycloaddition beteiligt sein. Dadurch ergeben sich drei mögliche Geometrien des Übergangszustands: (12), (13) und (14).



Die Basissatzkonfigurationen (Abb. 9) enthalten sowohl  $n\pi^*$ - als auch  $\pi\pi^*$ -angeregte Konfigurationen. Wird nun die Photo-

$\psi_2$	—	—	—	—	—	—	—
$\psi_1$	—	—	—	—	—	—	—
$\phi_3$	—	—	—	—	—	—	—
$\phi_2$	—	—	—	—	—	—	—
$\phi_1$	—	—	—	—	—	—	—
C	A	$C_n^*$	A	$C_n$	$A^*$	$C^\ominus$	$A^\ominus$
$\psi_2$	—	—	—	—	—	—	—
$\psi_1$	—	—	—	—	—	—	—
$\phi_3$	—	—	—	—	—	—	—
$\phi_2$	—	—	—	—	—	—	—
$\phi_1$	—	—	—	—	—	—	—
C	A	$C_n^*$	A	$C_n$	$A^*$	$C^\ominus$	$A^\ominus$

[A25.9]

Abb. 9. Basissatzkonfigurationen für eine unpolare  $[2+2]$ -Photocycloaddition unter Beteiligung einer Carbonylgruppe. C ist das Carbonyl-Fragment, A das Acceptorolefin-Fragment.



cycloaddition durch eine  $n\pi^*$ -Anregung eingeleitet, dann ergeben sich die passenden elektronisch angeregten Zustände des Übergangskomplexes aus den Konfigurationen nullter Ordnung, welche mit der  $C_n^*A$ -Konfiguration in Wechselwirkung treten (C bedeutet die Carbonylgruppe). Schema 3 zeigt die entsprechende allgemeine Wechselwirkungsmatrix.

	CA	$C_n^*A$	$C_n^{\oplus}A^{\ominus}$	$(C_n^{\ominus})^*A^{\oplus}$	$(C_n^{\oplus})^*A^{\ominus}$	$C^{\ominus}A^{\oplus}$
CA	X					
$C_n^*A$	0	X				
$C_n^{\oplus}A^{\ominus}$	$\langle n H \phi_4\rangle$	$\langle \psi_2 H \phi_4\rangle$	X			
$(C_n^{\ominus})^*A^{\oplus}$	0	$\langle \psi_2 H \phi_3\rangle$	0	X		
$(C_n^{\oplus})^*A^{\ominus}$	0	$\langle \psi_1 H \phi_4\rangle$	0	0	X	
$C^{\ominus}A^{\oplus}$	$\langle \phi_3 H \psi_2\rangle$	$\langle n H \phi_3\rangle$	0	0	0	X

Schema 3. Allgemeine Wechselwirkungsmatrix für eine unpolare  $[2+2]$ -Photocycloaddition unter Beteiligung einer Carbonylgruppe.

Das resultierende Konfigurationswechselwirkungsdiagramm ist in Abb. 10 wiedergegeben. In diesem Fall, wie in Abb. 12 und Abb. 13, nimmt die  $C^{\ominus}A^{\oplus}$ -( $C^{\ominus}D^{\oplus}$ )-Konfiguration nicht an der Bildung der  $[2s+2s]$ - und  $[2s+2a]$ -Zustände teil, da diese Konfiguration nicht mit den anderen Konfigurationen mischen kann und einen hochliegenden nichtbindenden Zustand darstellen würde. Es folgt daraus, daß unpolare  $[2+2]$ -Photocycloadditionen unter Beteiligung einer Carbo-

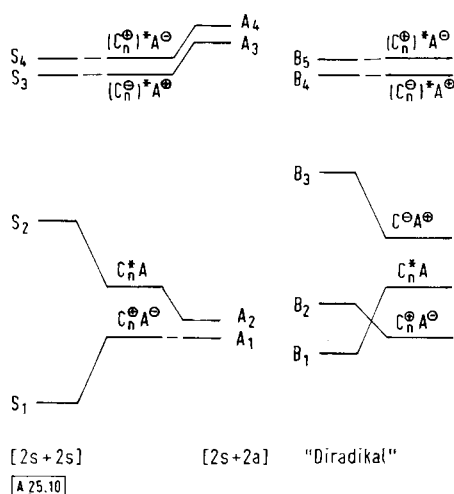


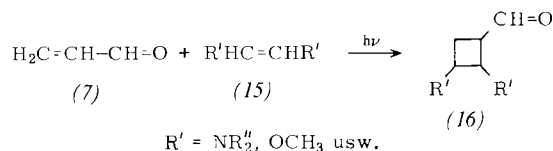
Abb. 10. Konfigurationswechselwirkungsdiagramm für eine unpolare  $[2+2]$ -Photocycloaddition einer  $n\pi^*$ -angeregten Carbonylgruppe an ein Acceptorolefin. Die Zustände  $B_1$ – $B_3$  beziehen sich auf ein Pseudo-Diradikal.

nylgruppe  $[2s+2s]$ -stereoselektiv ablaufen<sup>[40]</sup>. Dagegen werden bei Photocycloadditionen, die durch eine  $\pi\pi^*$ -Anregung der Carbonylgruppe oder des Olefins eingeleitet werden, die angeregten elektronischen Zustände des Übergangskomplexes durch die Konfigurationen nullter Ordnung gebildet, die mit der  $C_n^*A$ - oder der  $C_n^{\pi}A^*$ -Konfiguration in Wechselwirkung treten.

Die beiden letzten Beispiele entsprechen dem bereits diskutierten Fall einer unpolaren  $[2+2]$ -Photocycloaddition zweier gewöhnlicher Olefine. Interessant bei diesen Photocycloadditionen ist der Befund, daß eine Unsymmetrie des Übergangszustandes eine Wechselwirkung zwischen den  $n\pi^*$ - und  $\pi\pi^*$ -Konfigurationen induzieren kann. Falls eine solche durch Unsymmetrie induzierte Wechselwirkung stark ist, können sowohl  $n\pi^*$ - als auch  $\pi\pi^*$ -Anregung zu ähnlichen Produkten

führen, die sich über den gleichen angeregten Übergangskomplex bilden. Es soll jedoch betont werden, daß auch diese unsymmetrie-induzierte Wechselwirkung nichts an der Voraussage ändert, daß nämlich unpolare Cycloadditionen mit einer elektronisch angeregten Carbonylverbindung  $[2s+2s]$ -stereoselektiv verlaufen.

Zum Schluß betrachten wir die interessanten Fälle polarer  $[2+2]$ -Photocycloadditionen unter Beteiligung einer  $n\pi^*$ -Anregung des einen Cycloaddenden oder einer elektronisch angeregten Carbonylgruppe. Ein typisches Beispiel der ersteren Art ist die Reaktion von (7) mit (15) zu (16).



Dabei greift das  $n\pi^*$ -angeregte Enon (7) ein elektronenreiches Olefin (15) im elektronischen Grundzustand an. Wiederum können die elektronisch angeregten Zustände des Übergangskomplexes nur aus solchen Konfigurationen konstruiert werden, die ein einfach besetztes, nichtbindendes Orbital des Enons enthalten. Das Konfigurationswechselwirkungsdiagramm (Abb. 11) zeigt, daß solche Reaktionen außer bei großer sterischer Hinderung  $[2s+2a]$ -stereoselektiv verlaufen.

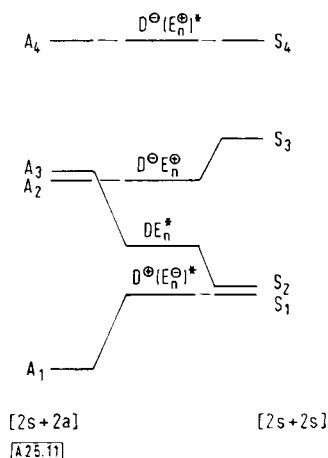
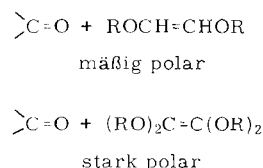


Abb. 11. Konfigurationswechselwirkungsdiagramm für eine polare  $[2+2]$ -Photocycloaddition eines Donorolefins (D) an ein  $n\pi^*$ -angeregtes Enon (E).

Ein interessanter Fall ist die polare  $[2+2]$ -Photocycloaddition einer elektronisch angeregten Carbonylgruppe. Man kann dabei zwischen mäßig polaren und extrem polaren Reaktionen unterscheiden, die sich in ihrer Stereoselektivität unterscheiden.



Die Basissatzkonfigurationen ergeben sich in üblicher Weise und enthalten  $n\pi^*$ - und  $\pi\pi^*$ -Konfigurationen. Anschließend wird die allgemeine Wechselwirkungsmatrix entwickelt, aus der man, falls die Photocycloaddition durch eine  $n\pi^*$ -Anregung der Carbonylgruppe ausgelöst wurde, die elektronisch angeregten Zustände des Übergangskomplexes berechnet. Diese ergeben sich aus Konfigurationen, welche mit der  $C_n^*D$ -Kon-

figuration in Wechselwirkung treten. Die auf diese Art erhaltenen Konfigurationswechselwirkungsdiagramme (Abb. 12 und 13) zeigen, daß mäßig polare  $[2+2]$ -Photocycloadditionen einer  $n\pi^*$ -angeregten Carbonylgruppe über ein Pseudo-Diradikal verlaufen<sup>[40]</sup>, während extrem polare Reaktionen des gleichen Typs  $[2s+2a]$ -stereoselektiv sind.

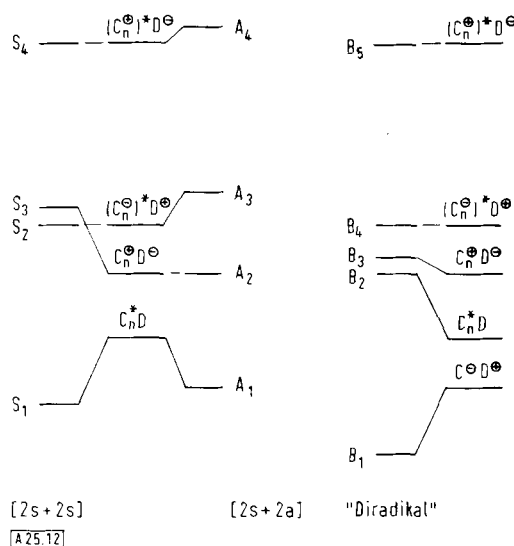


Abb. 12. Konfigurationswechselwirkungsdiagramm für eine mäßig polare  $[2+2]$ -Photocycloaddition eines Donorolefins (D) an eine  $n\pi^*$ -angeregte Carbonylgruppe (C). Die Zustände  $B_1$ – $B_5$  beziehen sich auf ein Pseudo-Diradikal.

Wird hingegen die Photocycloaddition durch eine  $\pi\pi^*$ -Anregung der Carbonylgruppe oder des Olefins ausgelöst, so ergeben sich die elektronisch angeregten Zustände des Übergangskomplexes aus denjenigen Konfigurationen, die mit der  $C_n^*D$ - oder der  $C_nD^*$ -Konfiguration mischen. Die beiden letzten Fälle entsprechen wiederum der bereits diskutierten polaren  $[2+2]$ -Photocycloaddition zweier Olefine. Der Leser sei nochmals darauf aufmerksam gemacht, daß die unsymmetrie-induzierte Konfigurationswechselwirkung bei den Photoreaktionen der Carbonylgruppe wichtig sein kann. Diese Wechselwirkung führt im Falle mäßig polarer Photocycloadditionen zu einem diradikalischen Mechanismus und im Falle stark polarer Photocycloadditionen zu einem  $[2s+2a]$ -Mechanismus.

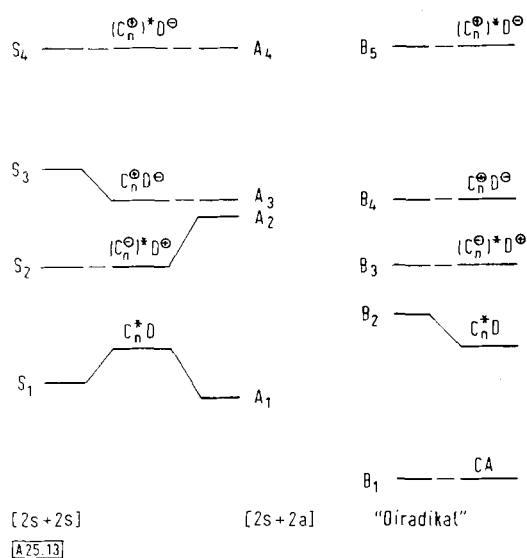
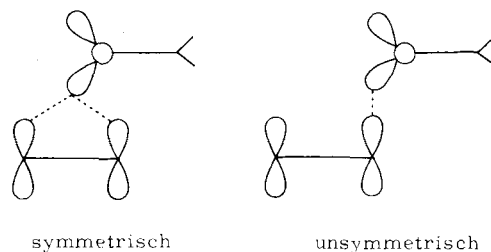


Abb. 13. Konfigurationswechselwirkungsdiagramm für eine stark polare  $[2+2]$ -Photocycloaddition eines Donorolefins (D) an eine  $n\pi^*$ -angeregte Carbonylgruppe (C).

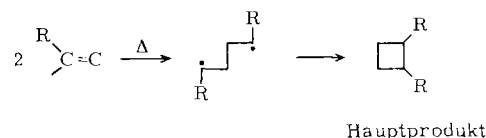
Es bleibt noch ein Detail zu erwähnen. Bei der theoretischen Diskussion nahmen wir eine „unsymmetrische“ Pseudodiradikal-Geometrie an, da dies bei gemischten Konfigurationen der allgemeinste Fall ist. Bei mäßig polaren  $[2+2]$ -Photocycloadditionen einer Carbonylgruppe kann die „Pseudodiradikal“-Geometrie „symmetrisch“ oder „unsymmetrisch“ sein.



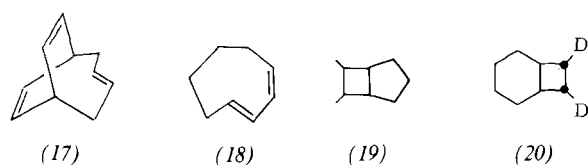
$B_1$  ist nun das Produkt der Wechselwirkung der Konfigurationen  $C_n^*D$  und  $C_nD^*$ . Das Matrixelement dieser beiden Konfigurationen ist jedoch für die symmetrische Geometrie größer als für die unsymmetrische; deshalb hat der Zustand  $B_1$  im symmetrischen Fall eine niedrigere Energie als im unsymmetrischen Fall. Daraus ergibt sich, daß das „Diradikal“ bei einer mäßig polaren  $[2+2]$ -Photocycloaddition einer Carbonylgruppe merklichen Dreizentrenbindungscharakter enthält.

### 3.3. Anwendungsbeispiele

Wir sind nun darauf vorbereitet, unsere Voraussagen mit experimentellen Daten zu vergleichen. Thermische  $[2+2]$ -Cyclodimerisierungen (AA-Cycloadditionen) sind Beispiele für extrem unpolare  $[2+2]$ -Cycloadditionen. Bei solchen Reaktionen ist der konzertierte  $[2s+2a]$ -Reaktionsweg sehr wenig und der  $[2s+2s]$ -Weg überhaupt nicht stabilisiert, und deshalb ist ein zweistufiger Reaktionsmechanismus sehr wahrscheinlich. Die Regioselektivität einer thermischen  $[2+2]$ -Cyclodimerisierung ist mit einem Diradikalmechanismus im Einklang, nicht aber mit einem  $[2s+2a]$ -Mechanismus<sup>[41]</sup>. Ein Diradikalmechanismus führt in den meisten Fällen, aber nicht in allen, zu Kopf-Kopf-Cyclobutenderivaten, ein  $[2s+2a]$ -Mechanismus zu Kopf-Schwanz-Produkten. Die beobachtete Kopf-Kopf-Selektivität von thermischen  $[2+2]$ -Cyclodimerisierungen spricht hauptsächlich für einen Diradikalmechanismus.



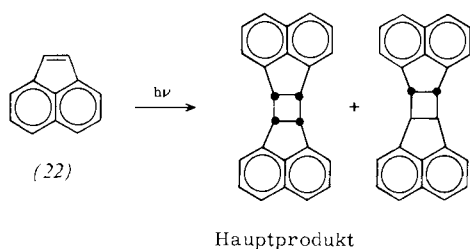
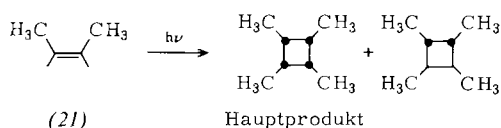
Die Stereochemie von thermischen  $[2+2]$ -Cyclodimerisierungen ist eingehend untersucht worden. Es wurde vermutet, daß die thermische  $[2+2]$ -Cyclodimerisierung des Bicyclus (17) nach einem konzertierten  $[2s+2a]$ -Mechanismus verläuft<sup>[42]</sup>. Padwa et al. fanden, daß die thermische  $[2+2]$ -Cyclodimerisierung der Verbindung (18) über diradikalische Zwischenstufen verläuft<sup>[43, 44]</sup>.



Mit der Stereochemie extrem unpolarer  $[2+2]$ -Cycloadditionen und Cycloreversionen haben sich viele Autoren befaßt; in den meisten Fällen sprechen die Ergebnisse für einen Diradikalmechanismus. So verläuft die Zersetzung von *cis*- und *trans*-6,7-Dimethylbicyclo[3.2.0]heptan (19) nach einem Diradikalmechanismus<sup>[45]</sup>; die experimentellen Resultate sind denjenigen für die Zersetzung von *cis*- und *trans*-1,2-Dimethylcyclobutan<sup>[46]</sup> recht ähnlich. Die Cycloaddition von Tetrafluoräthylen und 1,2-Dideuterioäthylen liefert Cyclobutan-Derivate, deren Stereochemie mit einem Diradikalmechanismus im Einklang ist<sup>[47]</sup>. Ferner ergibt die Pyrolyse von (20) *trans*-1,2-Dideuterioäthylen als Hauptprodukt; der Anteil des *trans*-Produktes ist größer als bei einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion zu erwarten wäre<sup>[48]</sup>. Diese Resultate lassen erkennen, daß vermutlich ein konzertierter  $[2s+2a]$ -Mechanismus mit einem stufenweisen Diradikalmechanismus konkurriert.

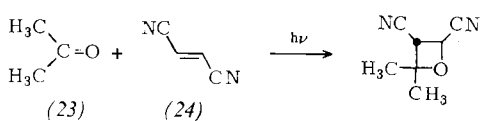
Zusätzlich soll erwähnt werden, daß die kinetischen Parameter der Zersetzung von Cyclobutan sowohl qualitativ als auch quantitativ für einen Diradikalmechanismus sprechen<sup>[49, 50]</sup>. Kurz gesagt hat es den Anschein, als ob regiochemische, stereochemische und kinetische Faktoren einen zweistufigen Mechanismus bei den meisten thermischen  $[2+2]$ -Cycloadditionen begünstigen, sofern diese Reaktionen *extrem* unpolar sind.

Für photochemische  $[2+2]$ -Cyclodimerisierungen, die über den ersten elektronisch angeregten Zustand des Übergangskomplexes erfolgen, erwartet man einen  $[2s+2s]$ -stereoselektiven Verlauf. Die verfügbaren experimentellen Daten stützen diese Voraussagen<sup>[51-53]</sup>. Die Reaktionen von (21) und (22) sind Beispiele.



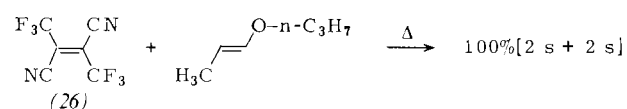
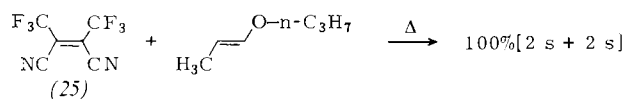
Es ist sehr wichtig festzustellen, daß die Regioselektivität dieser beiden Photodimerisierungen für einen konzertierten  $[2s+2s]$ -Mechanismus spricht<sup>[41]</sup>. In neueren Übersichtsartikeln<sup>[54]</sup> findet man zahlreiche Angaben über  $[2+2]$ -Photocyclisierungen, deren Produkte mit einem konzertierten  $[2s+2s]$ -Mechanismus zu vereinbaren sind.

Man erwartet für unpolare  $[2+2]$ -Photocycloadditionen elektronisch angeregter Carbonylgruppen einen stereoselektiven  $[2s+2s]$ -Verlauf. Experimentelle Ergebnisse, z. B. bei der Umsetzung von (23) mit (24), bestätigen diese Voraussage<sup>[55]</sup>.

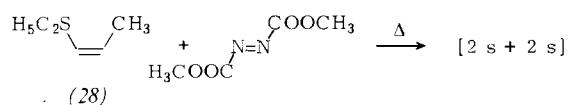
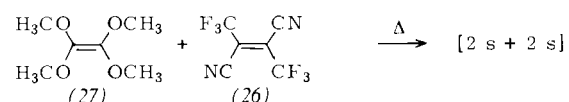


Polare  $[2+2]$ -Cycloadditionen sind eingehend untersucht worden. Bei solchen Reaktionen werden beide konzertierte

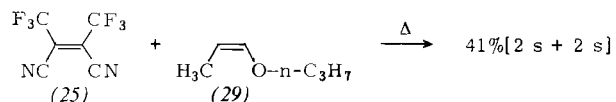
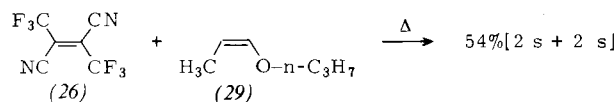
Reaktionswege ( $[2s+2a]$  wie auch  $[2s+2s]$ ) elektronisch begünstigt. Die ungünstigen sterischen Verhältnisse im  $[2s+2a]$ -Übergangszustand lassen jedoch erwarten, daß polare  $[2+2]$ -Cycloadditionen nach einem  $[2s+2s]$ -Mechanismus verlaufen. Nach unserer Ansicht weisen die experimentellen Ergebnisse deutlich darauf hin, daß diese Voraussage in den meisten Fällen richtig ist. Die Reaktionen von (25) und (26) sind Beispiele stereospezifischer  $[2s+2s]$ -Cycloadditionen<sup>[56]</sup>.



Die polaren Cycloadditionen von (27) und (28) sind  $[2s+2s]$ -stereospezifisch bezüglich des stereochemisch markierten Donors oder Acceptors; daraus ergibt sich, daß die Gesamtreaktion ein konzertierter  $[2s+2s]$ -Prozeß ist<sup>[57, 58]</sup>. Es sind noch viele andere Reaktionen dieser Art bekannt<sup>[56, 59]</sup>.

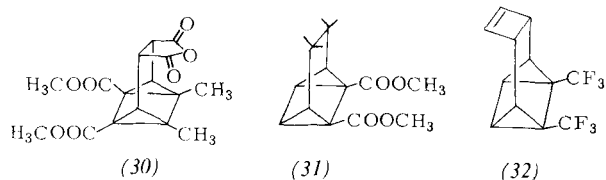


Die Ausnahmen von dieser Regel sind ebenfalls interessant. Zum Beispiel verlaufen die Reaktionen des *cis*-Propoxy-1-propens (29) mit (26) und mit (25) nicht stereospezifisch; die Produkte könnten sich über ein dipolares Zwischenprodukt gebildet haben. Möglich wäre es auch, daß konkurrierende  $[2s+2s]$ - und  $[2s+2a]$ -Mechanismen beteiligt sind. Diese letztere Interpretation wird noch annehmbarer aufgrund der Beobachtung, daß die  $[2s+2a]$ -Produkte unter ausschließlicher Rotation des Acceptors entstanden sein müssen. Tatsächlich bedingte ein Reaktionsweg über eine dipolare Zwischenstufe die Rotation sowohl des Donors als auch des Acceptors.



Es gibt auch kinetische Gründe, die für einen konzertierten  $[2s+2s]$ -Mechanismus der polaren Cycloadditionen sprechen. Polare  $[2+2]$ -Cycloadditionen treten sehr leicht ein, sogar bereits bei Raumtemperatur. Die intramolekularen Cycloreversionen der Moleküle (30)–(32) führten in allen drei Fällen zum Norbornadien-Derivat.

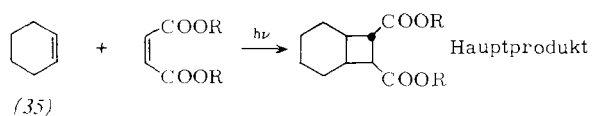
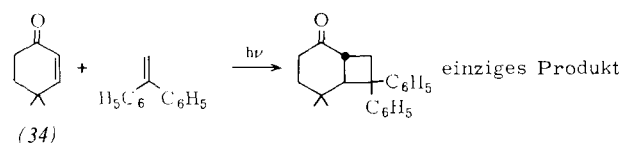
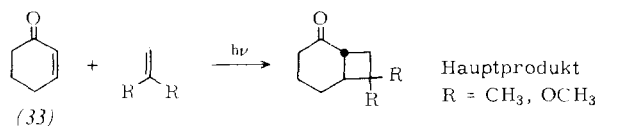
(32) zersetzt sich langsam bei 80°C<sup>[60]</sup>, (31) hat bei 19°C eine Halbwertszeit von 12 min<sup>[61]</sup>, und (30) hat bei 20°C eine Halbwertszeit von 3 min<sup>[62]</sup>. Mit anderen Worten: zunehmend polarer Charakter der Cycloreversion beschleunigt die Reak-



tion. Ein noch eindrücklicheres Resultat lieferte die Bestimmung der kinetischen Größen<sup>[62]</sup>.  $\Delta H^\ddagger$  ist bei der Reaktion von (30) zum Norbornadien-Derivat viel kleiner als bei der Reaktion von Quadricyclan zu Norbornadien. Und noch beeindruckender ist der Befund, daß  $\Delta S^\ddagger$  bei der Reaktion von (30) eine sehr ähnliche Größe wie bei der Umlagerung von *cis*-Divinyl-cyclobutan hat – einer konzertierten Reaktion. Andere Beispiele für leicht eintretende intramolekulare polare [2+2]-Cycloadditionen können der Literatur entnommen werden<sup>[62]</sup>.

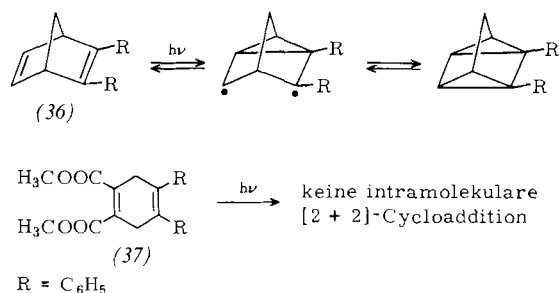
Früher wurde die Stereoselektivität thermischer [2+2]-Cycloadditionen damit erklärt, daß eine diradikalische oder eine dipolare Zwischenstufe entsteht. Mit der Annahme solcher Zwischenstufen können zwar alle beliebigen experimentellen Ergebnisse verständlich gemacht werden, doch bietet das Konzept nur eine dürftige Basis für Voraussagen. Kurz gesagt, wir glauben, daß die Annahme solcher Zwischenstufen bei thermischen [2+2]-Cycloadditionen eine Sache der Bequemlichkeit war. Allgemein kann man erwarten, daß diradikalische Zwischenstufen in extrem unpolaren Fällen wichtig sein können, in denen sowohl die *Einelektronen-* als auch die *Zweielektronen-Konfigurationswechselwirkung* klein ist. Semipolare und polare Cycloadditionen verlaufen zu einem beträchtlichen Teil über pericyclische Übergangszustände und können keine zweistufigen Reaktionen im klassischen Sinn sein. Die Stereoselektivität der [2+2]-Cycloadditionen von substituierten Butadienen mit substituierten Olefinen kann mit einem vorwiegend konzertierten [2s+2a]-Mechanismus erklärt werden<sup>[10]</sup>. Solche Umsetzungen sind als Cycloadditionen durchschnittlicher Reaktivität einzustufen; der [2s+2a]-Übergangskomplex kann beträchtlich stabilisiert sein. Die Stereospezifität polarer [2+2]-Cycloadditionen läßt sich durch Überwiegen des [2s+2s]-Mechanismus erklären.

Polare [2+2]-Photocycloadditionen, die über den ersten angeregten Singulettzustand des Reaktionskomplexes verlaufen, werden erwartungsgemäß [2s+2a]-stereoselektiv sein, außer wenn die Energie des niedrigsten elektronisch angeregten, pericyclischen Übergangskomplexes aus sterischen Gründen erhöht ist. Allgemein wird man [2s+2a]-Photocycloadditionen erwarten, wenn mindestens eines der Edukte ein *cis*-substituiertes

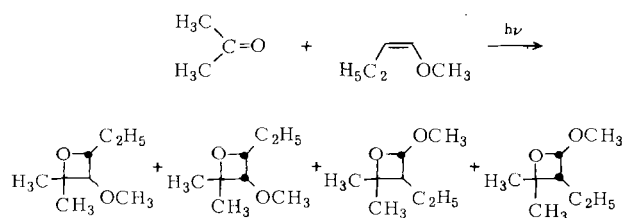


Äthylenmolekül ist. In solchen Fällen können sich die beiden Reaktionspartner nach [2s+2a]-Art unter beträchtlicher Orbitalüberlappung einander nähern. Zudem kann eine antarafaciale Reaktion durch eine verdrehte Geometrie des elektronisch angeregten Reaktionspartners erleichtert werden. Die Reaktionen der Cyclohexene (33)–(35) sind Beispiele polarer, stereoselektiver [2s+2a]-Photocycloadditionen<sup>[63–66]</sup>.

Sehr interessante Fragen werden aufgeworfen, wenn man versucht, eine polare [2+2]-Photocycloaddition durchzuführen, die aus sterischen Gründen nicht nach einem [2s+2a]-Mechanismus erfolgen kann. In den Systemen (36) und (37) können intramolekulare photochemische [2+2]-Cycloadditionen ausschließlich über den niedrigsten angeregten [2s+2s]-Übergangszustand ablaufen, der, wie wir gesehen haben, infolge geringer Konfigurationswechselwirkung nur schwach pericyclisch ist. Deshalb findet die intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition entweder schrittweise statt oder überhaupt nicht. Diese Erwartungen wurden durch das Experiment bestätigt<sup>[67]</sup>.



Polare Photocycloadditionen unter Beteiligung von Carbonylgruppen sind ebenfalls bekannt. Mäßig polare [2+2]-Photocycloadditionen von Carbonylgruppen sollten über einen „Diradikalmechanismus“ verlaufen. Diese Erwartung konnte *Tur-*

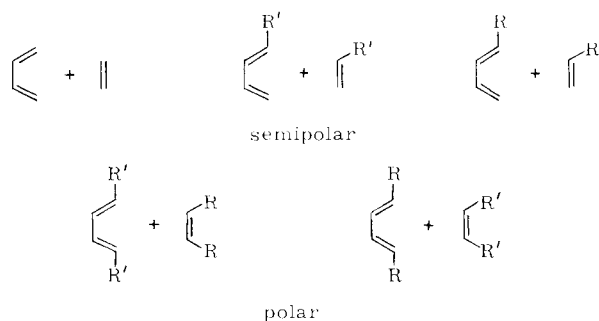


*ro*<sup>[68]</sup> bestätigen. Extrem polare [2+2]-Photocycloadditionen von Carbonylgruppen sollten dagegen [2s+2a]-stereoselektiv sein, wurden bis jetzt aber noch nicht untersucht.

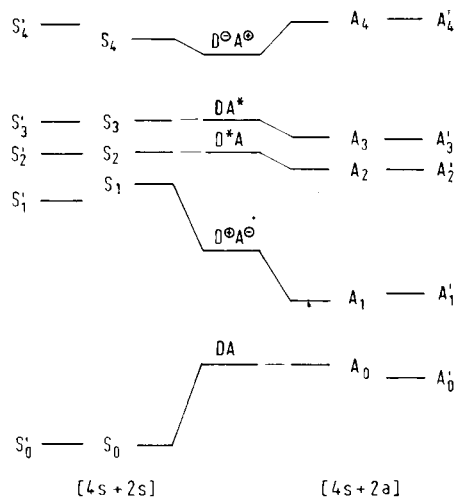
#### 4. Intermolekulare [4+2]-Cycloadditionen

Im Falle der intermolekularen [2+2]-Cycloadditionen unterscheiden wir unpolare (AD) und polare (AX) Reaktionen; die intermolekularen [4+2]-Cycloadditionen lassen sich in semipolare (AM) und polare (AX) Reaktionen einteilen. Bei den abgebildeten typischen Beispielen semipolarer und polarer [4+2]-Cycloadditionen sei R' der Donor- und R der Acceptor-substituent.

Die Stereoselektivität semipolarer und polarer [4+2]-Cycloadditionen wird ebenso wie die Stereoselektivität polarer und unpolarer [2+2]-Cycloadditionen analysiert. Analog wird der eine Reaktionspartner als Donor, der andere als

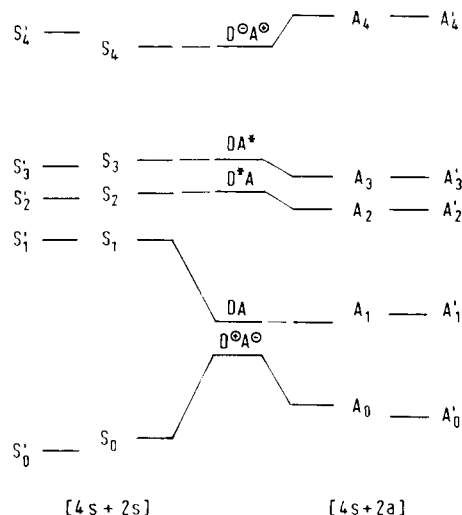


Acceptor definiert; man stellt die Basissatzkonfigurationen mit den entsprechenden Slater-Determinanten-Wellenfunktionen auf und berechnet die allgemeine Wechselwirkungsmatrix. Das Erweitern der MO-Integrale auf die AO-Integrale führt zu Wechselwirkungsmatrizen für  $[s+s]$ - und  $[s+a]$ -Vereinigung und letztlich zu den resultierenden elektronischen Zuständen. Abb. 14 zeigt die elektronischen Zustände für semipolare  $[4s+2s]$ - und  $[4s+2a]$ -, Abb. 15 die elektronischen Zustände für polare  $[4s+2s]$ - und  $[4s+2a]$ -Reaktionen. Die Auswirkungen unsymmetrie-induzierter Konfigurationswechselwirkungen sind ebenfalls in den Diagrammen enthalten. Man kommt zu den folgenden Schlüssen:



A25.14

Abb. 14. Konfigurationswechselwirkungsdiagramm für eine semipolare  $[4+2]$ -Cycloaddition. Die Zustände S und A beziehen sich auf symmetrische, die Zustände S' und A' auf unsymmetrische Übergangszustände.



A25.15

Abb. 15. Konfigurationswechselwirkungsdiagramm für eine polare  $[4+2]$ -Cycloaddition. Die Zustände S und A beziehen sich auf symmetrische, die Zustände S' und A' auf unsymmetrische Übergangszustände.

a) Eine konzertierte, semipolare  $[4+2]$ -Cycloaddition wird thermisch nach einem  $[4s+2s]$ -Mechanismus erfolgen, da der niedrigste elektronische Zustand  $S_0$  einem pericyclischen Übergangskomplex entspricht und energetisch tiefer als der entsprechende Zustand  $A_0$  (der nicht pericyclisch ist) liegt. Die elektronischen Stabilisierungen der Übergangskomplexe betragen:

$$SE(4s+2s) = E(S_0) - E(DA) > 0$$

$$SE(4s+2a) = E(A_0) - E(DA) = 0$$

Der Betrag der elektronischen Stabilisierung des  $[4s+2s]$ -Übergangskomplexes ist bescheiden; es liegt keine sterische Destabilisierung vor. Ein konzertierter  $[4s+2s]$ -Mechanismus kann deshalb erfolgreich mit einem (stufenweisen) Diradikalmechanismus konkurrieren. Trotzdem betonen wir, daß die Stabilisierung  $SE(4s+2s)$  im extrem semipolaren Fall minimal wird.

b) Eine konzertierte, semipolare  $[4+2]$ -Cycloaddition wird photochemisch nach einem  $[4s+2a]$ -Mechanismus verlaufen, da  $A_1$  eine kleinere Energie als  $S_1$  hat und beides pericyclische Übergangszustände sind. Immer wenn der  $[4s+2a]$ -Übergangskomplex sterisch nur wenig destabilisiert ist, wird  $A_1$  eine kleinere Energie als  $S_1$  aufweisen. Es soll jedoch betont werden, daß bei solchen photochemischen Reaktionen die konkurrierende  $[2s+2s]$ -Photocycloaddition vorherrscht, bei der nur eine Doppelbindung des Diens mit der Doppelbindung des Dienophils reagiert. Schließlich sei noch festgestellt, daß  $A_1$  excimeren Charakter hat und stark pericyclisch ist,  $S_1$  dagegen Charge-transfer-Charakter aufweist und nur schwach pericyclisch ist.

c) Eine konzertierte, polare  $[4+2]$ -Cycloaddition wird thermisch nach einem  $[4s+2s]$ -Mechanismus verlaufen, da die Zustände  $S_0$  und  $A_0$  pericyclisch sind. Für die elektronische Stabilisierung der Übergangskomplexe der  $[4s+2s]$ - und  $[4s+2a]$ -Reaktion gilt:

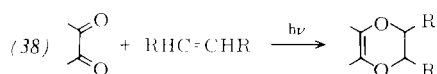
$$SE(4s+2s) = E(S_0) - E(D^{\oplus}A^{\ominus}) > 0$$

$$SE(4s+2a) = E(A_0) - E(D^{\oplus}A^{\ominus}) > 0$$

Der Betrag dieser durch Konfigurationswechselwirkung erzeugten Stabilisierung ist für die  $[4s+2s]$ -Reaktion größer als für die  $[4s+2a]$ -Reaktion. Zudem ist der  $[4s+2s]$ -Übergangskomplex sterisch viel günstiger als der  $[4s+2a]$ -Übergangskomplex. Thermische, polare  $[4+2]$ -Cycloadditionen sollten deshalb aus sterischen wie auch aus elektronischen Gründen nach einem konzertierten  $[4s+2s]$ -Mechanismus erfolgen. Ein schrittweiser Mechanismus ist als unwahrscheinlich anzusehen, da die Gesamtstabilisierung des  $[4s+2s]$ -Übergangskomplexes für extrem polare  $[4+2]$ -Cycloadditionen maximal wird.

d) Eine konzertierte, polare  $[4+2]$ -Cycloaddition wird photochemisch nach einem  $[4s+2s]$ -Mechanismus verlaufen, da der erste angeregte Zustand  $S_1$  pericyclisch ist,  $A_1$  aber nicht;  $A_1$  ist ein nichtbindender Zustand. Zudem ist  $S_1$ , der niedrigste angeregte Zustand, der  $[4s+2s]$ -pericyclisch ist, energetisch günstiger als  $A_2$ , der niedrigste pericyclische Zustand des  $[4s+2a]$ -Übergangskomplexes. Sterische Effekte können den Energieunterschied zwischen  $S_1$  und  $A_2$  nur vergrößern. Zu bemerken bleibt noch, daß  $S_1$  Charge-transfer-Charakter hat und stark pericyclisch ist,  $A_2$  excimeren Charakter aufweist und schwach pericyclisch ist.

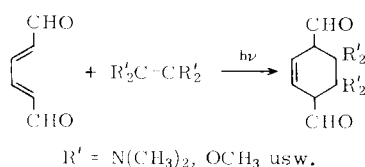
Eine wichtige Klasse semipolarer [4+2]-Photocycloadditionen verläuft unter Beteiligung der elektronisch angeregten Carbonylgruppe von Diketonen wie (38). Man kann diese



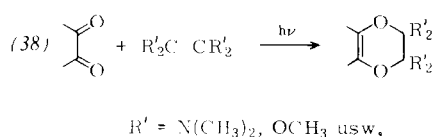
Reaktionen in der gleichen Art wie die unpolaren [2+2]-Photocycloadditionen mit angeregten Carbonylgruppen studieren. Dabei ergibt sich, daß solche Reaktionen [4s+2a]-stereoselektiv sind; die alternative [2s+2s]-Reaktion wird jedoch sehr wahrscheinlich vorherrschen.

Es gibt zwei Klassen polarer [4+2]-Photocycloadditionen, die den Organiker besonders interessieren:

a) Polare [4+2]-Photocycloadditionen, die über eine  $n\pi^*$ -Anregung des einen Cycloaddenden verlaufen,



b) Polare [4+2]-Photocycloadditionen, an denen eine elektronisch angeregte Carbonylgruppe beteiligt ist.

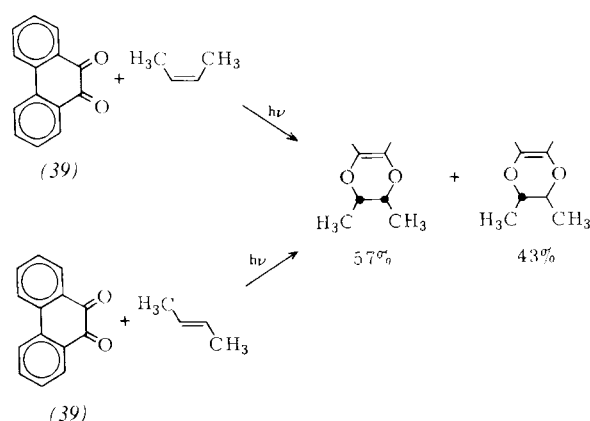


Wir schließen aus der wie im Fall der entsprechenden [2+2]-Photocycloadditionen durchgeführten Analyse, daß eine polare [4+2]-Photocycloaddition [4s+2s]-stereoselektiv verläuft, wenn die Reaktion durch eine  $n\pi^*$ -Anregung eines Cycloaddenden eingeleitet wird. Eine mäßig polare [4+2]-Photocycloaddition unter Beteiligung einer  $n\pi^*$ -angeregten Carbonylgruppe wird nach einem Diradikalmechanismus erfolgen, während eine stark polare Reaktion der gleichen Art [4s+2s]-stereoselektiv sein wird<sup>[69]</sup>.

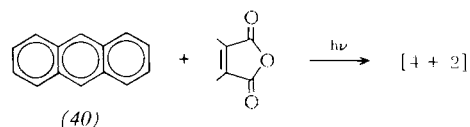
Bei thermischen, semipolaren [4+2]-Cycloadditionen ist der konzertierte Weg über einen [4s+2s]-Mechanismus elektronisch begünstigt, der konzertierte [4s+2a]-Weg aber nicht. Man erwartet für diese Reaktionen einen konzertierten Verlauf, da der [4s+2s]-Übergangszustand sterisch nicht gehindert ist. Die elektronische Stabilisierung des [4s+2s]-Übergangszustandes semipolarer [4+2]-Cycloadditionen ist allerdings gering. Als Folge davon kann der Übergangszustand stark unsymmetrisch und beinahe ein „Diradikal“ sein. Diese Argumente werden sowohl durch experimentelle Ergebnisse<sup>[71]</sup> als auch durch theoretische Überlegungen gestützt. So wurde zum Beispiel gefunden, daß die beobachtete Regioselektivität semipolarer [4+2]-Cycloadditionen mit einem stark unsymmetrischen, diradikal-ähnlichen Übergangszustand vereinbart werden kann<sup>[41]</sup>. Zudem ergeben kinetische Daten für gewisse semipolare [4+2]-Cycloadditionen Hinweise für einen Diradikalmechanismus<sup>[70]</sup>. Eine interessante Anmerkung: die Stereochemie extrem semipolarer [4+2]-Cycloadditionen ist noch nicht untersucht worden. Solche Experimente könnten wichtige mechanistische Informationen ergeben.

Für semipolare [4+2]-Photocycloadditionen, die über den ersten angeregten Singulettzustand des Reaktionskomplexes verlaufen, erwartet man eine [4s+2a]-Stereoselektivität. Diese sterisch ungünstige Reaktion dürfte vermutlich durch die sterisch ungehinderte [2s+2s]-Reaktion unterdrückt werden. Der Mechanismus unpolarer [4+2]-Photocycloadditionen ist schwierig zu untersuchen.

Semipolare [4+2]-Photocycloadditionen von Carbonylgruppen lassen sich ebenfalls nur schlecht untersuchen. Bei diesen Reaktionen stellt sich das gleiche Problem wie bei den entsprechenden Reaktionen normaler ungesättigter Systeme: Die [2s+2s]-Reaktion dominiert über die [4s+2a]-Photocycloaddition. Mäßig polare [4+2]-Reaktionen dieser Art sollten über einen Pseudodiradikal-Mechanismus verlaufen. Typische experimentelle Daten für Reaktionen des letzteren Typs – z. B. die Umsetzung von Phenanthrenchinon (39) mit *cis*- und *trans*-2-Buten – sind im Formelschema aufgeführt<sup>[72]</sup>.

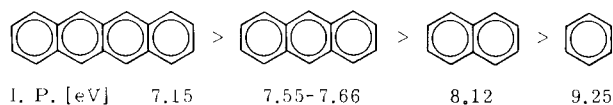


Sowohl die kinetischen Daten<sup>[10, 73]</sup> als auch die Regiochemie<sup>[41, 74]</sup> und die Stereochemie<sup>[75]</sup> polarer, thermischer [4+2]-Cycloadditionen sind mit einem konzertierten [4s+2s]-Mechanismus in Einklang. Solche Reaktionen sind eingehend untersucht worden; es besteht allgemeine Übereinstimmung, daß die meisten von ihnen konzertierte Reaktionen sind. Bei [4+2]-Photocycloadditionen, die über den ersten angeregten Zustand des Übergangskomplexes verlaufen, erwartet man [4s+2s]-Stereoselektivität. Solche Reaktionen sind schon seit langem bekannt<sup>[76]</sup>.

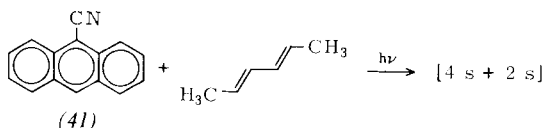
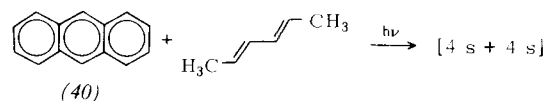


Vor kurzem veröffentlichten Yang et al. ein besonders eindrucksvolles Beispiel einer [4s+2s]-stereoselektiven, polaren [4+2]-Photocycloaddition<sup>[77]</sup>. Zwei typische Befunde ihrer Untersuchungen an Anthracen (40) und 9-Anthracencarbonitril (41) sind im Formelschema gezeigt. Offensichtlich verschiebt die zunehmende Polarität der Reaktanten die Stereoselektivität von [4s+4s] nach [4s+2s]. Weitere stereoselektive, polare [4s+2s]-Photocycloadditionen sind ebenfalls bekannt<sup>[78]</sup>.

Es ist interessant, daß Hückel-Rechnungen wie auch experimentelle Ionisationspotentiale (I.P.) und Elektronenaffinitäten<sup>[79]</sup> zeigen, daß die Donor- und Acceptorfähigkeiten vieler Arene in der folgenden Sequenz abnehmen:

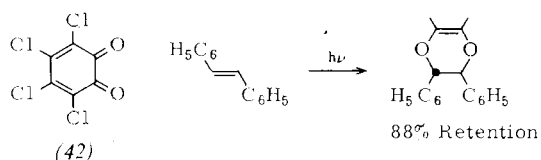
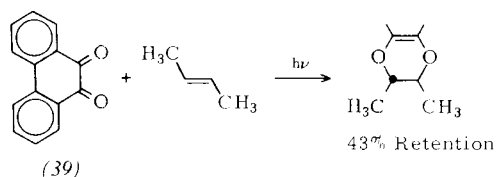


Bekanntlich reagiert Benzol, ein schlechter Donor, photochemisch mit Maleinsäureanhydrid zu einem [2+2]-Photoadd-



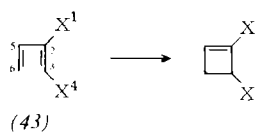
dukt<sup>[80]</sup>, während Anthracen, ein guter Donor, mit Maleinsäureanhydrid ein [4+2]-Photoaddukt ergibt. Dieses unterschiedliche Verhalten läßt sich mit unserer Analyse schnell erklären.

Von hochpolaren [4+2]-Cycloadditionen weiß man, daß sie [4s+2s]-stereoselektiv verlaufen. Die Resultate an Phenanthrenchinon (39) und Tetrachlor-*o*-benzochinon (42) zeigen, daß zunehmende Donorfähigkeit des einen und zunehmende Acceptorfähigkeit des anderen Partners zu einer gesteigerten [4s+2s]-Stereoselektivität der Reaktion führen<sup>[81, 82]</sup>.



## 5. Electrocyclische Reaktionen

Wie wir bereits diskutiert haben, sind electrocyclische Ringschlüsse konzertierte, intramolekulare Cycloadditionen und electrocyclische Ringöffnungen konzertierte, intramolekulare Cycloreversionen. Allgemein entsprechen intramolekulare [2s+2a]-Cycloadditionen und -Cycloreversionen konrotatorischen Ringschlüssen bzw. Ringöffnungen, während intramolekulare [2s+2s]-Cycloadditionen oder -Cycloreversionen disrotatorischen Ringschlüssen bzw. Ringöffnungen entsprechen. Man erwartet deshalb, daß die Stereoselektivität electrocyclischer Reaktionen der Stereoselektivität konzertierter intermolekularer Cycloadditionen ähnlich sein wird. Im Hinblick darauf werden wir die Einelektronen-Konfigurationswechselwirkungstheorie electrocyclischer Reaktionen hier unter Weglassung von Einzelheiten entwickeln, die Abschnitt 3 entnommen werden können.



Betrachten wir zuerst den unpolaren Ringschluß (AD) eines Butadiens (43).

Diese Reaktion ist der intramolekularen [2+2]-Cycloaddition von (1) und (2) formal äquivalent, wobei (1) der Donorpartner, (2) der Acceptorpartner ist (s. Abschnitt 3.1). Im Gegensatz zu intermolekularen [2+2]-Cycloadditionen können sich im Übergangszustand zwischen C<sup>3</sup> und C<sup>6</sup> und zwischen C<sup>2</sup> und C<sup>5</sup> nur ungleiche Bindungen bilden. Der Einelektronen-Hamilton-Operator, die Basissatzkonfigurationen und die entsprechenden Slater-Determinanten sind die gleichen wie bei der intermolekularen, unpolaren Cycloaddition von (1) und (2). Das Entwickeln der MO-Integrale auf die AO-Integrale liefert jedoch wegen der ungleichen Bindungen andere Resultate. So erhält man für die MO-Integrale im Falle disrotatorischen Ringschlusses:

$$\begin{aligned}\langle \phi_3 | H' | \psi_2 \rangle &= C_{32} C_{25} (\beta - \gamma) \\ \langle \phi_4 | H' | \psi_1 \rangle &= C_{42} C_{15} (\beta - \gamma) \\ \langle \phi_4 | H' | \psi_2 \rangle &= C_{42} C_{25} (\beta + \gamma) \\ \langle \phi_3 | H' | \psi_1 \rangle &= C_{32} C_{15} (\beta + \gamma)\end{aligned}$$

wobei

$$\begin{aligned}\beta &= \langle p_2 | H' | p_5 \rangle \quad |\beta| > |\gamma| \\ \gamma &= \langle p_3 | H' | p_6 \rangle\end{aligned}$$

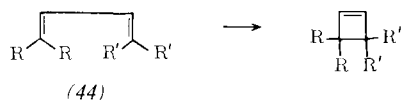
Im Falle konrotatorischen Ringschlusses, d. h. intramolekularer [2s+2a]-Cycloaddition, erhält man für die MO-Integrale:

$$\begin{aligned}\langle \phi_3 | H' | \psi_2 \rangle &= C_{32} C_{25} (\beta + \gamma) \\ \langle \phi_4 | H' | \psi_1 \rangle &= C_{42} C_{15} (\beta + \gamma) \\ \langle \phi_4 | H' | \psi_2 \rangle &= C_{42} C_{25} (\beta - \gamma) \\ \langle \phi_3 | H' | \psi_1 \rangle &= C_{32} C_{25} (\beta - \gamma)\end{aligned}$$

Die Berechnung der Wechselwirkungsmatrizen für disrotatorischen und konrotatorischen Ringschluß führt zu den Konfigurationswechselwirkungsdiagrammen, die zeigen, wie sich die elektronischen Zustände für die beiden Ringschlußarten aus den Basissatzkonfigurationen ergeben. Diese Diagramme sind qualitativ denjenigen der unsymmetrischen, intermolekularen, unpolaren [2+2]-Cycloadditionen ähnlich (Abb. 4). In diesem Falle sind A<sub>n</sub> die elektronischen Zustände für die Konrotation und S<sub>n</sub> die elektronischen Zustände für die Disrotation. Wenn spezielle Spannungen fehlen, so sind die sterischen Effekte für die Disrotation und für die Konrotation vergleichbar. Die relativen Energien der elektronischen Zustände, die der Disrotation und der Konrotation entsprechen, lassen sich deshalb bereits aus den Konfigurationswechselwirkungsdiagrammen ableiten. Aus Abb. 4 kann entnommen werden, daß der thermische Ringschluß eines unpolaren Butadiens konrotatorisch erfolgen wird, da der niedrigste elektronische Zustand A<sub>0</sub> pericyclisch ist und eine viel kleinere Energie als der niedrigste elektronische Zustand S<sub>0</sub> hat. Mit anderen Worten: Der konrotatorische Übergangszustand wird durch Konfigurationswechselwirkung stark stabilisiert, während die elektronische Stabilisierung des disrotatorischen Übergangszustandes vernachlässigbar klein ist.

Dagegen wird der photochemische, konzertierte Ringschluß eines unpolaren Butadiens disrotatorisch erfolgen, weil der erste angeregte Zustand S<sub>1</sub> eine geringere Energie als der erste elektronisch angeregte Zustand A<sub>1</sub> aufweist; beide Zustände sind pericyclisch. Es ist wichtig festzustellen, daß der erste angeregte Zustand für die Disrotation eximeren Charakter hat und stark pericyclisch ist, während der erste angeregte

Zustand für die Konrotation Charge-transfer-Charakter hat und nur schwach pericyclisch ist.



R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CHO, COOCH<sub>3</sub> usw.

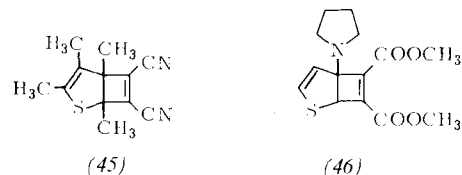
R' = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub> usw.

Wir untersuchen nun den polaren (AX) Ringschluß von Butadienen des Typs (44). Diese Reaktion ist einer intramolekularen [2+2]-Cycloaddition formal äquivalent. Wiederum können nur ungleiche Bindungen gebildet werden. Unsere Analyse wird mit den gleichen Argumenten wie beim Ringschluß eines unpolaren Butadiens geführt. Die Basissatzkonfigurationen des Übergangszustandes ergeben sich auf die übliche Art; die entsprechenden Wellenfunktionen werden als Slater-Determinanten geschrieben. Die anschließende Erweiterung der MO-Integrale auf AO-Integrale führt zu den Wechselwirkungsmatrizen des disrotatorischen oder des konrotatorischen Ringschlusses. Die Konfigurationswechselwirkungsdiagramme sind qualitativ denen der unsymmetrischen, polaren, intermolekularen [2+2]-Cycloadditionen ähnlich (Abb. 6). In diesem Fall sind A<sub>n</sub> die elektronischen Zustände für die Konrotation und S<sub>n</sub> diejenigen für die Disrotation. Im Gegensatz zum unpolaren Ringschluß sind sowohl A<sub>0</sub> als auch S<sub>0</sub> pericyclisch: A<sub>0</sub> hat eine kleinere Energie als S<sub>0</sub>. Wir folgern deshalb, daß A<sub>0</sub> energetisch tiefer als S<sub>0</sub> bleiben wird und der Ringschluß auf konrotatorischem Wege stattfindet, solange keine Spannungen vorhanden sind. Mit anderen Worten: Sowohl der konrotatorische als auch der disrotatorische Übergangszustand werden durch Konfigurationswechselwirkung stabilisiert, der konrotatorische Übergangszustand wird jedoch (zumindest in den meisten Fällen) eine kleinere Energie als der disrotatorische haben. A<sub>1</sub> ist aber pericyclisch, S<sub>1</sub> dagegen praktisch nicht. Zudem hat der niedrigste elektronisch angeregte Zustand für den konrotatorischen Ringschluß, A<sub>1</sub>, eine geringere Energie als S<sub>2</sub>, der niedrigste elektronisch angeregte pericyclische Zustand für den disrotatorischen Ringschluß. Ein photochemischer Ringschluß von Butadien wird deshalb konrotatorisch erfolgen. Wieder ist es wichtig festzustellen, daß der erste angeregte Zustand für die Konrotation stark pericyclisch ist und Charge-transfer-Charakter aufweist, während der erste angeregte Zustand für die Disrotation excimeren Charakter hat und nur schwach pericyclisch ist.

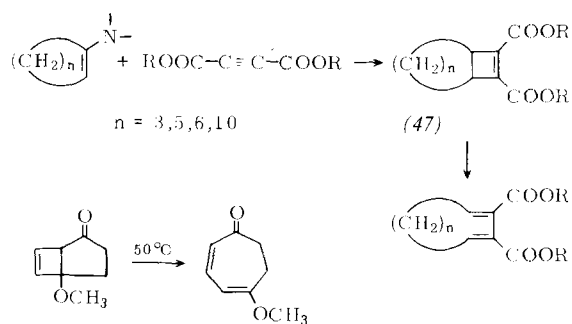
Aus diesen Ergebnissen folgern wir, daß thermische Ringschlüsse von Butadienen konrotatorisch erfolgen sollten, und zwar unabhängig davon, ob die beiden Doppelbindungen nun Substituenten ähnlichen oder entgegengesetzten elektronischen Charakters tragen. Es ist tatsächlich gezeigt worden, daß Reaktionen des Typs Cyclobuten → Butadien und Butadien → Cyclobuten konrotatorisch verlaufen, wenn die Substituenten in beiden Reaktionsfragmenten übereinstimmen<sup>[83]</sup>. Es sind aber noch keine derartigen Systeme untersucht worden, bei denen die Substrate Substituenten entgegengesetzter elektronischer Natur tragen.

Während die Konrotation im gesamten Reaktivitätsbereich über die Disrotation dominieren sollte, werden die Aktivierungsenergien für die Konrotation und für die Disrotation um so stärker abnehmen, je unsymmetrischer substituiert das

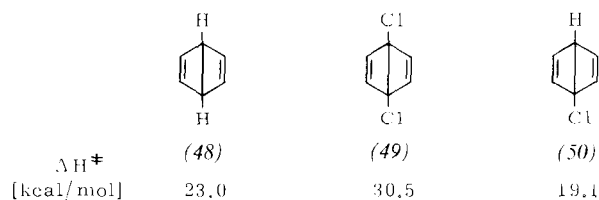
Edukt ist. Wenn demnach ein Ringschluß oder eine Ringöffnung aus sterischen Gründen gezwungenermaßen disrotatorisch erfolgt, so wird eine unsymmetrische Substitution des Cyclobutens oder des Butadiens die Aktivierungsenergie der disrotatorischen Reaktion verkleinern. Es gibt viele Beispiele, die diese Voraussagen stützen. So wurde gefunden, daß (45) thermisch stabil ist, daß sich (46) aber beim Erhitzen zum siebengliedrigen Ring öffnet<sup>[84]</sup>.



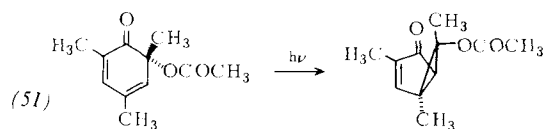
Eine Fülle von Reaktionen, von denen man annimmt, daß sie über unsymmetrisch substituierte Cyclobutene verlaufen, ergeben Produkte mit geöffnetem Cyclobutenring. Diese Reaktionen treten ein, obwohl sich das Cyclobuten-Zwischenprodukt, z. B. (47), nur disrotatorisch öffnen kann<sup>[85, 86]</sup>.



Eine sehr beachtenswerte Illustration des Einflusses unsymmetrischer Substitution auf die Aktivierungsenergie veröffentlichten Breslow et al.<sup>[87]</sup>. Sie bestimmten die Aktivierungsenthalpien der disrotatorischen Ringöffnungsreaktionen der drei typischen Dewar-Benzole (48)–(50). Andere Beispiele sind ebenfalls bekannt<sup>[88]</sup>.

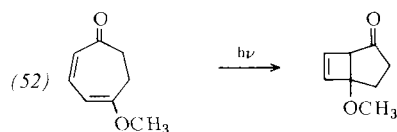


Photochemische Ringöffnungen und Ringschlußreaktionen symmetrisch substituierter Reaktanten sollten disrotatorisch verlaufen, wenn man annimmt, daß der erste angeregte Zustand des Übergangskomplexes an der Reaktion beteiligt ist. Die experimentellen Daten bestätigen diese Voraussage<sup>[89]</sup>. Die interessante Voraussage, daß unsymmetrisch substituierte Reaktanten bei der photochemischen Reaktion konrotatorische Ringöffnungen und Ringschlüsse erleiden sollten, wurde allerdings noch nicht überprüft. Es ist jedoch bemerkenswert, daß 2,4-Cyclohexadienone wie (51), die einen photochemischen Ringschluß gezwungenermaßen auf disrotatorische Weise eingehen müßten, bei der Bestrahlung nicht unter Ringschluß reagieren<sup>[90]</sup>.





Die beweglicheren 2,4-Cycloheptadienone wie (52) liefern dagegen bei Bestrahlung die entsprechenden Ringschlußprodukte<sup>[91]</sup>. Es wäre sehr interessant zu untersuchen, ob bei diesen Reaktionen ein durch konrotatorischen Ringschluß entstandenes *trans*-anelliertes bicyclisches Zwischenprodukt überhaupt beteiligt ist<sup>[92]</sup>.



Wie im Fall des Butadienringschlusses können wir beim Hexatrien zwischen semipolarem (AM) und polarem (AX) Ringschluß unterscheiden. Unsere Konfigurationswechselwirkungsanalyse geht in der gleichen Art wie bei den Cyclisierungen des Butadiens vonstatten. Die Konfigurationswechselwirkungsdiagramme für semipolaren, konrotatorischen und semipolaren, disrotatorischen Ringschluß ähneln denen in Abb. 14, die Konfigurationswechselwirkungsdiagramme für polaren, konrotatorischen und polaren, disrotatorischen Ringschluß ähneln denen in Abb. 15. In beiden Abbildungen entsprechen  $A_n'$  den elektronischen Zuständen des konrotatorischen und  $S_n'$  denen des disrotatorischen Übergangszustandes. Es lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen:

a) Ein konzertierter, semipolarer Hexatrienringschluß wird thermisch disrotatorisch verlaufen, da der niedrigste elektronische Zustand  $S_0$  pericyclisch ist und eine kleinere Energie als der niedrigste elektronische Zustand  $A_0'$  hat.

b) Ein konzentrierter, semipolarer Hexatrienringschluß wird photochemisch konrotatorisch verlaufen, da der erste elektronisch angeregte Zustand  $A_1'$  eine kleinere Energie als der erste elektronisch angeregte Zustand  $S_0$  hat; beide Zustände sind pericyclisch.

c) Ein konzertierter, polarer Hexatrienringschluß wird thermisch disrotatorisch verlaufen, da der niedrigste elektronische Zustand  $S_0$  eine kleinere Energie als der niedrigste elektronische Zustand  $A_0'$  hat; beide Zustände sind pericyclisch.

d) Ein konzertierter, polarer Hexatrienringschluß wird photochemisch disrotatorisch verlaufen, da  $S'_1$  stark pericyclisch,  $A'_1$  aber nur schwach pericyclisch ist, d.h.  $A'_1$  ist beinahe ein nicht-bindender Zustand. Zudem liegt  $S'_1$ , der niedrigste angeregte, pericyclische Zustand der disrotatorischen Reaktion, energetisch tiefer als  $A'_2$ , der niedrigste angeregte, pericyclische Zustand der konrotatorischen Reaktion.

Thermische bzw. photochemische electrocyclische Reaktionen symmetrisch substituierter Hexatriene und Cyclohexadiene verlaufen bekanntlich disrotatorisch bzw. konrotatorisch<sup>[9,31]</sup>. Den Einfluß unsymmetrischer Substitution auf die Aktivierungsenergie der Cyclisierungen und Retrocyclisierungen hat man noch nicht untersucht. Die Voraussage, daß unsymmetrisch substituierte Hexatriene und Cyclohexadiene photochemisch auf disrotatorischem Weg reagieren sollten, ist ebenfalls noch nicht überprüft worden.

## 6. Sigmatrope Verschiebungen

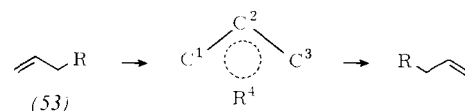
### 6.1. [1,3]-Verschiebungen

Wir untersuchen zuerst den Fall unpolarer (AD) [1,3]-Verschiebungen. Dabei unterscheiden wir zwei Arten:

a) Typ I: Unpolare, sigmatrope [1,3]-Verschiebungen, bei denen das  $\sigma$ -Gerüst das Donorfragment und die wandernde Gruppe das Acceptorfragment ist; die Donorfähigkeit und die Acceptorfähigkeit der beiden Fragmente unterscheiden sich aber nur wenig, d. h. das Ionisationspotential des  $\sigma$ -Gerüsts ist nur geringfügig kleiner als das der wandernden Gruppe.

b) Typ II: Unpolare, sigmatrope [1,3]-Verschiebungen, bei welchen das  $\sigma$ -Gerüst das Acceptorfragment und die wandernde Gruppe das Donorfragment ist; die Donorfähigkeit und die Acceptorfähigkeit der beiden Fragmente unterscheiden sich aber nur wenig, d. h. das Ionisationspotential des  $\sigma$ -Gerüsts ist nur geringfügig größer als das der wandernden Gruppe.

Untersuchen wir detailliert ein Beispiel einer unpolaren [1,3]-Verschiebung vom Typ I. Bei der abgebildeten Reaktion ist



der Allylrest in (53) das  $\sigma$ -Gerüst, der Rest R die wandernde Gruppe. Das  $\sigma$ -Gerüst fungiert als Donorfragment und die wandernde Gruppe als Acceptorfragment. Um die Diskussion zu vereinfachen, nehmen wir an, daß die Bindungen zwischen R und C<sup>1</sup> und zwischen R und C<sup>3</sup> im Übergangszustand gleich sind. Der Einelektronen-Hamilton-Operator ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} H &= H(\text{Allyl}) + H_R + H' \\ H' &= H_{41} + H_{43} \end{aligned}$$

Die Basissatzkonfigurationen für den Typ I unpolarer [1,3]-Verschiebungen sind in Abb. 16 dargestellt; die entsprechenden Wellenfunktionen können als Slater-Determinanten geschrieben werden, wie es in Abschnitt 2 gezeigt wurde. In diesem Fall brauchten wir einen größeren Basissatz von sechs Konfigurationen nullter Ordnung, da wir es mit dem speziellen Problem der Wechselwirkung zweier „Open-shell“-Systeme zu tun haben.

Bei der Wechselwirkung zweier „Closed-shell“-Systeme ist die Größe  $I_D-A_A$  durch die Energiedifferenz zwischen dem HOMO des Donors und dem LUMO des Acceptors nach der einfachen Hückel-Theorie zufriedenstellend approximiert. Im Gegensatz dazu kann die Größe  $I_D-A_A$  für den Fall

[illegible]

Abb. 16. Basissatzkonfigurationen für eine unpolare, sigmatrope [1,3]-Verschiebung. D ist das Donor-, A das Acceptorfragment.

zweier in Wechselwirkung stehender „Open-shell“-Systeme nicht durch die Energiedifferenz zwischen den einfach besetzten nichtbindenden MOs der beiden Fragmente approximiert werden. In solchen Fällen müssen die experimentell bestimmten Werte für  $I_D$  und  $A_A$  verwendet werden.

Diese Überlegungen sollen am speziellen Beispiel einer unpolaren, sigmatropen [1,3]-Verschiebung eines Methylrestes über ein Allylgerüst demonstriert werden. Die Konfigurationen des Übergangszustandes der Umlagerung sind qualitativ den in Abb. 16 gezeigten Konfigurationen ähnlich. Nach der Hückel-Theorie werden die Gesamtenergien von DA,  $D^{\oplus}A^{\ominus}$  und  $D^{\ominus}A^{\oplus}$  durch Summation über alle besetzten Einelektronen-MOs gefunden; bei den Energien der Konfigurationen  $D^{\oplus}A^{\ominus}$  und  $D^{\ominus}A^{\oplus}$  wird eine Korrektur für die Coulomb-Wechselwirkungen angebracht:

$$\begin{aligned} E(\text{DA}) &= 2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_4 \\ E(D^{\oplus}A^{\ominus}) &= 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_4 - C \\ E(D^{\ominus}A^{\oplus}) &= 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 - C' \end{aligned}$$

Für vernünftige Abstände der beiden Fragmente im Übergangszustand betragen C und C' zwischen 3 und 6 eV. Es läßt sich nunmehr voraussagen, daß die beiden Charge-transfer-Konfigurationen viel kleinere Energien haben werden als die „no bond“-Konfiguration. Die relative Stabilität der Konfigurationen sollte demnach sein:  $D^{\oplus}A^{\ominus} > D^{\ominus}A^{\oplus} > \text{DA}$ . Wir können nun die relativen Energien der Konfigurationen DA,  $D^{\oplus}A^{\ominus}$  und  $D^{\ominus}A^{\oplus}$  aus experimentellen Größen, nämlich den Ionisationspotentialen<sup>[94]</sup> und den Elektronenaffinitäten<sup>[95]</sup> des Methyl- und des Allylrestes, abschätzen.

$$\begin{aligned} E(\text{DA}) &= 0 \\ E(D^{\oplus}A^{\ominus}) &= 8.16 - 1.1 - C \\ E(D^{\ominus}A^{\oplus}) &= 9.84 - 2.1 - C' \end{aligned}$$

Im Gegensatz zu den obigen Berechnungen und unter der Annahme, daß C und C' im Bereich zwischen 3 und 6 eV liegen, wird die relative Stabilität der Konfigurationen wie folgt vorausgesagt:  $\text{DA} > D^{\oplus}A^{\ominus} > D^{\ominus}A^{\oplus}$ .

Diese Folgerung muß die richtige sein, da die experimentellen Werte der Ionisationspotentiale und der Elektronenaffinitäten die Elektronen-Elektronen-Abstoßungsterme enthalten, welche durch die einfache Hückel-Theorie nicht berücksichtigt werden. Bei den folgenden Diskussionen sigmatroper Verschiebungen sind die relativen Energien der Konfigurationen nullter Ordnung aus experimentellen Daten gewonnen worden und in Übereinstimmung mit den Gleichungen (1) bis (5).

Die relativen Energien der Basissatzkonfigurationen für unpolare, sigmatrope [1,3]-Verschiebungen sind in Abb. 17 dargestellt; Schema 4 zeigt die allgemeine Wechselwirkungsmatrix. Die  $\pi$ -Molekülorbitale des Allylrestes und des Restes R sind von der folgenden allgemeinen Form:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= C_{11}p_1 + C_{12}p_2 + C_{13}p_3 \\ \phi_2 &= C_{21}p_1 - C_{23}p_3 \\ \phi_3 &= C_{31}p_1 - C_{32}p_2 + C_{33}p_3 \end{aligned}$$

und

$$\psi_1 = p_4$$

Die MO-Integrale der allgemeinen Wechselwirkungsmatrix können auf AO-Integrale erweitert werden; es ergeben sich die in Schema 5 bzw. 6 gezeigten Wechselwirkungsmatrizen für suprafaciale Wanderung mit Retention bzw. suprafaciale Wanderung mit Inversion.

Aus diesen Wechselwirkungsmatrizen können die folgenden Schlüsse gezogen werden:

	DA	$D^{\oplus}A^{\ominus}$	$D^{\ominus}A^{\oplus}$	$D^*A$	$(D^{\ominus})^*A^{\oplus}$	$(D^{\oplus})^*A^{\ominus}$
DA	X					
$D^{\oplus}A^{\ominus}$	$\langle \phi_2   H'   \psi_1 \rangle$	X				
$D^{\ominus}A^{\oplus}$	$\langle \phi_2   H'   \psi_1 \rangle$	0	X			
$D^*A$	0	$\langle \phi_3   H'   \psi_1 \rangle$	0	X		
$(D^{\ominus})^*A^{\oplus}$	$\langle \phi_3   H'   \psi_1 \rangle$	0	0	$\langle \phi_2   H'   \psi_1 \rangle$	X	
$(D^{\oplus})^*A^{\ominus}$	$\langle \phi_1   H'   \psi_1 \rangle$	0	0	0	0	X

Schema 4. Allgemeine Wechselwirkungsmatrix für unpolare, sigmatrope [1,3]-Verschiebungen.

	DA	$D^{\oplus}A^{\ominus}$	$D^{\ominus}A^{\oplus}$	$D^*A$	$(D^{\ominus})^*A^{\oplus}$	$(D^{\oplus})^*A^{\ominus}$
DA	X					
$D^{\oplus}A^{\ominus}$	$C_{21}\gamma_{14} + C_{23}\gamma_{34}$	X				
$D^{\ominus}A^{\oplus}$	$C_{21}\gamma_{14} + C_{23}\gamma_{34}$	0	X			
$D^*A$	0	0	0	X		
$(D^{\ominus})^*A^{\oplus}$	0	0	0	$C_{21}\gamma_{14} + C_{23}\gamma_{34}$	X	
$(D^{\oplus})^*A^{\ominus}$	0	0	0	0	0	X

Schema 5. Wechselwirkungsmatrix für eine suprafacial mit Inversion verlaufende sigmatrope [1,3]-Verschiebung.

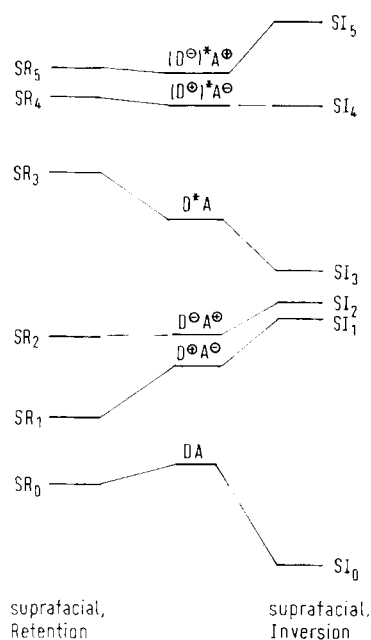
	DA	$D^{\oplus}A^{\ominus}$	$D^{\ominus}A^{\oplus}$	$D^*A$	$(D^{\ominus})^*A^{\oplus}$	$(D^{\oplus})^*A^{\ominus}$
DA	X					
$D^{\oplus}A^{\ominus}$	0	X				
$D^{\ominus}A^{\oplus}$	0	0	X			
$D^*A$	0	$C_{31}\gamma'_{14} + C_{33}\gamma'_{34}$	0	X		
$(D^{\ominus})^*A^{\oplus}$	$C_{31}\gamma'_{14} + C_{33}\gamma'_{34}$	0	0	0	X	
$(D^{\oplus})^*A^{\ominus}$	$C_{11}\gamma'_{14} + C_{13}\gamma'_{34}$	0	0	0	0	X

Schema 6. Wechselwirkungsmatrix für eine suprafacial mit Retention verlaufende sigmatrope [1,3]-Verschiebung.

1. Im Falle suprafacialer Wanderung mit Retention ergibt die Konfigurationswechselwirkung fünf elektronische Zustände mit pericyclischem Charakter ( $SR_0$ ,  $SR_1$ ,  $SR_3$ ,  $SR_4$  und  $SR_5$ ) und einen ohne pericyclischen Charakter ( $SR_2$ ).  $SR_2$  hat nichtbindenden Charakter.

2. Im Falle suprafacialer Wanderung mit Inversion entstehen durch Konfigurationswechselwirkung ebenfalls fünf elektronische Zustände mit pericyclischem Charakter ( $SI_0$ ,  $SI_1$ ,  $SI_2$ ,  $SI_3$  und  $SI_5$ ) und ein Zustand ohne pericyclischen Charakter ( $SI_4$ ). Auch  $SI_4$  ist nichtbindend.

Diese Überlegungen lassen sich anhand von Abb. 17 leicht verstehen, welche zeigt, wie durch Wechselwirkung der Basisatzkonfigurationen in den beiden Fällen (suprafacial mit Re-



**A25.17**

Abb. 17. Konfigurationswechselwirkungsdiagramm für eine unpolare, sigma-trope  $[1,3]$ -Verschiebung.

tention und suprafacial mit Inversion) die elektronischen Mehrkonfigurationenzustände entstehen. Das Konfigurationswechselwirkungsdiagramm der Abb. 17 wurde unter der Annahme konstruiert, daß die Resonanzintegrale für die Wanderung mit Retention ( $\gamma'$ ) und für die Wanderung mit Inversion ( $\gamma$ ) den gleichen Betrag haben:

$$\gamma'_{14} = \gamma_{14}$$

$$\gamma'_{34} = \gamma_{34}$$

Diese Annahme hat den doppelten Zweck, die Konstruktion des Wechselwirkungsdiagramms zu vereinfachen und unsere Aufmerksamkeit den elektronischen Faktoren zuzuwenden, die für das Mischen der Konfigurationen verantwortlich sind. Einmal mehr müssen wir zusätzlich zum Konfigurationswechselwirkungsdiagramm die sterischen Umstände der Wanderung mit Inversion berücksichtigen, um zuverlässige Aussagen über die relativen Energien der dazugehörigen elektronischen Zustände machen zu können. Für die Chemie ergeben sich aus Abb. 17 die folgenden, leicht verständlichen Konsequenzen:

1. Eine konzertierte, unpolare, sigmatrope [1,3]-Verschiebung kann thermisch auf einem der beiden folgenden stereochemischen Wege vor sich gehen:

a) Inversion der Konfiguration der wandernden Gruppe, soweit dies sterisch möglich ist.

b) Retention der Konfiguration der wandernden Gruppe, falls die Verschiebung mit Inversion der wandernden Gruppe sterisch nicht möglich ist. Dieser Weg steht offen, da sowohl der elektronische Zustand  $SI_0$  als auch der Zustand  $SR_0$  pericyclisch sind. Die elektronische Stabilisierung der beiden Übergangszustände durch Konfigurationswechselwirkung trägt:

$$SE(\text{Retention}) = E(SR_0) - E(D^{\oplus}A^{\ominus}) > 0$$

$$SE(\text{Inversion}) = E(SI_0) - E(D^{\oplus}A^{\ominus}) > 0$$

Der Betrag der elektronischen Begünstigung der Inversion ist viel größer als derjenige der Retention. Wichtig ist jedoch die Tatsache, daß beide Reaktionswege stabilisiert werden. Die [1,3]-Verschiebung mit Inversion ist aber sterisch ungünstiger als die [1,3]-Verschiebung mit Retention. Die relative Stabilisierung der beiden Reaktionswege ist demnach eine sehr empfindliche Folgeerscheinung des Wechselspiels entgegengerichteter elektronischer und sterischer Effekte. Wahrscheinlich die wichtigste Folgerung liegt darin, daß anstelle einer aus sterischen Gründen unmöglichen Verschiebung mit Inversion eine konzertierte Verschiebung mit Retention stattfinden kann. Auf anderem Wege kamen *Berson* und *Salem* zum gleichen Schluß<sup>[23]</sup>. Im Gegensatz zu unpolaren, intermolekularen Cycloadditionen und electrocyclischen Reaktionen stehen unpolare, sigmatropen [1,3]-Verschiebungen zwei konzertierte Wege zur Verfügung. Mehrstufige Mechanismen sind deshalb bei solchen Reaktionen sehr unwahrscheinlich.

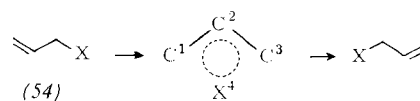
2. Photochemisch wird eine konzertierte, unpolare, sigmatrope [1,3]-Verschiebung mit Retention der Konfiguration der wandernden Gruppe erfolgen, da der erste elektronisch angeregte Zustand für die Retention ( $SR_1$ ) eine niedrigere Energie als der erste angeregte Zustand für die Inversion ( $SI_1$ ) hat. Es ist wichtig zu vermerken, daß  $SR_1$  excimeren Charakter,  $SI_1$  dagegen Charge-transfer-Charakter aufweist.

Das  $\sigma$ -Gerüst kann wiederum unsymmetrisch substituiert sein, so daß sich im Übergangszustand ungleiche Bindungen bilden. Unter diesen Umständen können einige MO-Integrale von Null verschieden werden, wenngleich sie auch betragsmäßig klein bleiben. Auch hier zeigen Rechnungen, daß sich die qualitativen Ergebnisse durch diese unsymmetrieinduzierte Konfigurationswechselwirkung nicht ändern.

Wir kommen nun zum Fall (AX), sigmatroper [1,3]-Verschiebungen. Wie bei den unpolaren [1,3]-Verschiebungen unterscheiden wir zwei Typen:

a) Typ I: Polare, sigmatrope [1,3]-Verschiebungen, bei welchen das  $\sigma$ -Gerüst das Donorfragment und die wandernde Gruppe das Acceptorfragment ist. Die Donorfähigkeit und die Acceptorfähigkeit der beiden Fragmente unterscheiden sich stark, d. h. das Ionisationspotential des  $\sigma$ -Gerüsts ist viel kleiner als das Ionisationspotential der wandernden Gruppe.

b) Typ II: Polare, sigmatrope [1,3]-Verschiebungen, bei welchen das  $\sigma$ -Gerüst das Acceptorfragment und die wandernde Gruppe das Donorfragment ist. Die Donorfähigkeit und die



Acceptorfähigkeit der beiden Fragmente unterscheiden sich stark, d. h. das Ionisationspotential des  $\sigma$ -Gerüsts ist viel größer als das Ionisationspotential der wandernden Gruppe. Wir werden Typ I einer polaren sigmatropen [1,3]-Verschiebung detailliert besprechen. In (54) fungiert der Allylrest als  $\sigma$ -Gerüst und ein stark elektrophiler Rest X als wandernde Gruppe.

Das Gerüst ist das Donorfragment und X das Acceptorfragment. Wiederum wird angenommen, daß die Bindungen X—C<sup>1</sup> und X—C<sup>3</sup> im Übergangszustand gleich sind. In unserer Ableitung folgen wir genau dem Weg, den wir im Falle unpolarer [1,3]-Verschiebungen gegangen sind. Der Einelektronen-Hamilton-Operator ergibt sich zu:

$$H = H(\text{Allyl}) + H(X) + H'$$

$$H' = H_{21} + H_{43}$$

Die Basissatzkonfigurationen des Übergangszustandes einer polaren, sigmatropen [1,3]-Verschiebung sind in Abb. 18 dargestellt; die entsprechenden Wellenfunktionen können als Sla-

$\epsilon_3, \phi_3$	—	—	—	—	—
$\epsilon_2, \phi_2$	+	—	—	+	—
$\epsilon_1, \phi_1$	+	+	+	+	—
	D	A	D <sup>+</sup>	A <sup>+</sup>	D <sup>+</sup> A <sup>+</sup>
	+	+	+	—	—
	—	+	+	+	—
	+	+	+	—	+
[425, 18]	D*	A	(D <sup>+</sup> )*	A*	(D <sup>+</sup> )* A*

Abb. 18. Basissatzkonfigurationen für eine polare, sigmatrope [1,3]-Verschiebung. D ist das Donor-, A das Acceptorfragment.

ter-Determinanten geschrieben werden. Die relativen Energien der Basissatzkonfigurationen sind in Abb. 19 gezeigt. Die Situation ist anders als bei unpolaren, sigmatropen [1,3]-Verschiebungen. Der Grund dafür liegt im folgenden: Geht man von unpolaren zu polaren [1,3]-Verschiebungen über, so werden die Energien der Charge-transfer-Konfigurationen D<sup>+</sup>A<sup>+</sup> und (D<sup>+</sup>)\*A<sup>+</sup> immer kleiner, während die Energien der Charge-transfer-Konfigurationen D<sup>+</sup>A<sup>+</sup> und (D<sup>+</sup>)\*A<sup>+</sup> stetig zunehmen.

Wir können nun untersuchen, wie die Basissatzkonfigurationen in Wechselwirkung treten und die elektronischen Zustände erzeugen. Wir konstruieren die allgemeine Wechselwirkungsmatrix, erweitern die MO-Integrale auf AO-Integrale und gelangen letzten Endes zu den Wechselwirkungsmatrizen für Wanderung mit Retention und Wanderung mit Inversion. Die resultierenden elektronischen Zustände sind in Abb. 19 dargestellt. Man erkennt, daß alle Zustände außer SR<sub>3</sub> und SI<sub>1</sub> pericyclisch sind. Es lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Polare, sigmatrope [1,3]-Verschiebungen können thermisch unter Retention der wandernden Gruppe vor sich gehen. Der Grund liegt darin, daß sowohl SR<sub>0</sub> als auch SI<sub>0</sub>

pericyclisch sind. Die elektronische Stabilisierung der beiden Reaktionswege beträgt:

$$SE(\text{Retention}) = E(\text{SR}_0) - E(\text{D}^{\oplus}\text{A}^{\ominus}) > 0$$

$$SE(\text{Inversion}) = E(\text{SI}_0) - E(\text{D}^{\oplus}\text{A}^{\ominus}) > 0$$

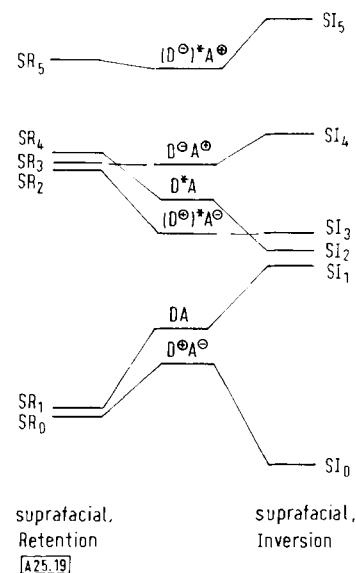


Abb. 19. Konfigurationswechselwirkungsdiagramm für eine polare, sigmatrope [1,3]-Verschiebung.

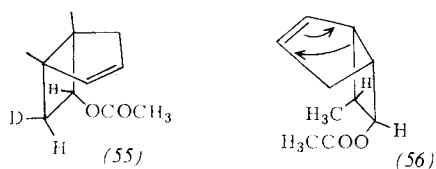
Wie bei unpolaren, sigmatropen [1,3]-Verschiebungen kann die elektronische Stabilisierung des Übergangszustandes der Reaktion mit Retention beträchtlich sein. Daraus ergibt sich, daß bei polaren, sigmatropen [1,3]-Verschiebungen die konzertierte Wanderung mit Retention sogar dann bevorzugt ist, wenn die konzertierte Wanderung mit Inversion sterisch möglich wäre. Das Vorhandensein zweier konzertierter Reaktionswege macht einen stufenweisen Mechanismus sehr unwahrscheinlich.

2. Photochemisch wird eine polare, sigmatrope [1,3]-Verschiebung mit Inversion der Konfiguration der wandernden Gruppe verlaufen, wenn SR<sub>0</sub> und SR<sub>1</sub> entartet oder fast entartet sind, da der niedrigste angeregte Zustand für eine konzertierte Reaktion mit Inversion (SI<sub>1</sub>) eine kleinere Energie als der niedrigste angeregte Zustand für eine konzertierte Reaktion mit Retention (SR<sub>2</sub>) hat. Wenn SR<sub>0</sub> und SR<sub>1</sub> aber nicht entartet sind, wird eine polare, sigmatrope [1,3]-Verschiebung photochemisch mit Retention erfolgen, da SR<sub>1</sub> eine kleinere Energie als SI<sub>1</sub> haben wird. Wiederum ist es wichtig festzustellen, daß bei polaren, sigmatropen [1,3]-Verschiebungen der niedrigste angeregte Zustand für eine konzertierte Wanderung mit Retention (SR<sub>2</sub>) exzimeren Charakter aufweist, während der niedrigste angeregte Zustand für konzertierte Wanderung mit Inversion (SI<sub>1</sub>) Charge-transfer-Charakter besitzt.

Einmal mehr kann eine unsymmetrische Substitution des Gerüsts eine zusätzliche Konfigurationswechselwirkung oder die Bildung ungleicher Bindungen im Übergangszustand bewirken. Der Effekt ist jedoch klein und hat keinen Einfluß auf unsere qualitativen Folgerungen.

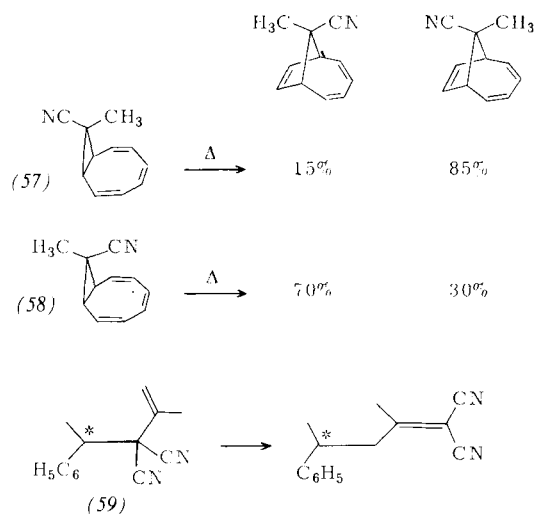
Im Falle unpolarer, sigmatropen [1,3]-Verschiebungen werden bei der thermischen Reaktion beide konzertierte Wege begünstigt, sowohl der Weg mit Retention als auch der Weg mit Inversion. Die letztere Reaktion wird allerdings stärker bevor-

zugt, und man erwartet deshalb, daß bei fehlenden sterischen Verboten die Reaktion mit Inversion dominieren sollte. Die experimentellen Befunde stimmen mit dieser Erwartung überein. Die Thermolyse der Verbindung (55) ist ein Beispiel einer suprafacialen sigmatropen Verschiebung mit Inversion<sup>[96]</sup>.

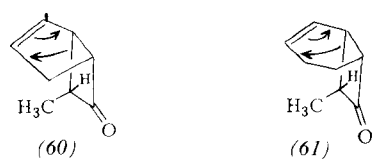


Wenn die Wanderung mit Inversion aus sterischen Gründen nicht möglich ist, kann die Reaktion mit Retention aber ebenfalls konzertiert verlaufen. Solche Beispiele [vgl. (56)] sind jetzt ebenfalls bekannt<sup>[97]</sup>.

Photochemisch sollten unpolare, sigmatrope [1,3]-Verschiebungen mit Retention verlaufen. Ist ein solcher Reaktionsverlauf jedoch sterisch ungünstig, kann die Wanderung über den höheren elektronischen Zustand mit Inversion erfolgen. Es ist klar, daß die Retention in den meisten Fällen sterisch günstiger ist als die Inversion. Bei polaren, sigmatropen [1,3]-Verschiebungen werden bei der thermischen Reaktion ebenfalls beide konzertierte Reaktionswege elektronisch stabilisiert. Die Kombination sterischer und elektronischer Effekte führt jedoch dazu, daß die Reaktion mit Retention stärker stabilisiert wird. Man wird deshalb erwarten, daß die Reaktion mit Retention selbst dann dominiert, wenn die Reaktion mit Inversion sterisch möglich wäre. Dies wurde experimentell auch bestätigt<sup>[98, 99]</sup>. Beispiele sind die Reaktionen von (57)–(59).



Selbstverständlich erwartet man das gleiche Resultat, wenn der Mechanismus mit Inversion sterisch unmöglich ist. Einige von Berson et al. beigesteuerte Beispiele konzertierter, sigmatroper [1,3]-Verschiebungen, die mit Retention verlaufen, können als mehr oder weniger polare Umlagerungen angesehen werden; solche Systeme sind z. B. (60) und (61)<sup>[100]</sup>.



Ein wichtiger Punkt muß noch geklärt werden. Für unpolare, sigmatrope [1,3]-Verschiebungen erwartet man nach unserem Konfigurationswechselwirkungsmodell wie auch nach dem orbitalkontrollierten Ein-Konfigurationenmodell, daß die suprafaciale [1,3]-Verschiebung mit Retention stabilisiert wird. Für eine polare, sigmatrope [1,3]-Verschiebung läßt sich mit unserem Konfigurationswechselwirkungsmodell ebenfalls die Bevorzugung der suprafacialen Reaktion mit Retention voraussagen, während nach dem Orbitalmodell ein solcher Effekt höchstwahrscheinlich nicht existiert. Die Verschiedenheit bei den unpolaren und polaren [1,3]-Verschiebungen kann im Orbitalmodell anhand der beiden Wechselwirkungsdiagramme in Abb. 20 verstanden werden. Im unpolaren Fall führen die Orbitalwechselwirkungen zu einem pericyclischen Komplex, im polaren Fall dagegen zu einem Ionenpaar.

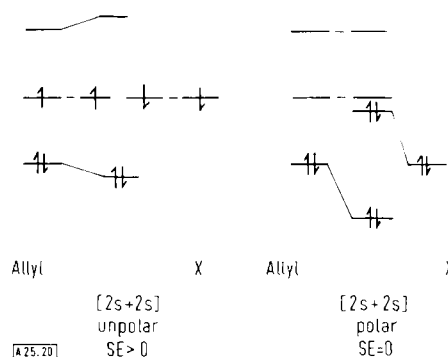
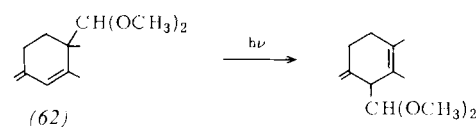
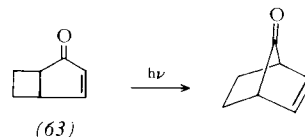


Abb. 20. Orbitalwechselwirkungen für unpolare und polare [1,3]-Verschiebungen.

Photochemische, polare, sigmatrope [1,3]-Verschiebungen sollten entweder mit Inversion oder Retention erfolgen. Intramolekulare, polare, sigmatrope [1,3]-Verschiebungen – z. B. von (62) – wurden photochemisch beobachtet, jedoch ist der stereochemische Verlauf nicht bekannt<sup>[101, 102]</sup>.



Cookson hat eine photochemische, polare, sigmatrope [1,3]-Verschiebung beschrieben, die mit Retention verläuft<sup>[102]</sup>. Die Reaktion von (63) hingegen ist nicht stereoselektiv; es wurde ein Diradikalmechanismus vorgeschlagen<sup>[103]</sup>.



Bei der letzten Reaktion kann die nicht vorhandene Stereoselektivität zwei konkurrierende, konzertierte Mechanismen über  $SR_2$  (oder  $SR_1$ ) oder  $SI_1$  widerspiegeln. Zusätzliche Untersuchungen solcher Reaktionen könnten diese Fragen klären.

## 6.2. [1,5]-Verschiebungen

Wir wenden nun unsere Aufmerksamkeit den sigmatropen [1,5]-Verschiebungen zu. Wie im Falle der sigmatropen [1,3]-Verschiebungen kann es auch hier zwei Arten polarer und

zwei Arten unpolare Umlagerungen geben. Wir können den Fall unpolare und polarer, sigmatroper [1,5]-Verschiebungen, bei welchen das Gerüst das Donorfragment, die wandernde Gruppe das Acceptorfragment ist, auf die gleiche Art untersuchen, die bei den unpolaren und polaren [1,3]-Verschiebungen dieses Typs beschrieben worden ist. Die elektronischen Zustände für unpolare, sigmatrope [1,5]-Verschiebungen mit Inversion und mit Retention sind in Abb. 21 gezeigt. Ähnlich

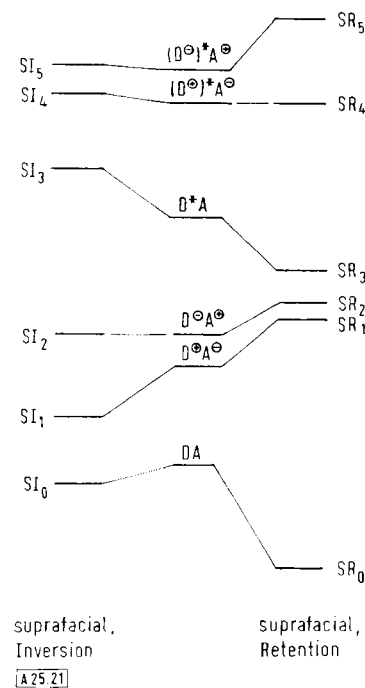


Abb. 21. Konfigurationswechselwirkungsdiagramm für eine unpolare, sigmatrope [1,5]-Verschiebung.

sind in Abb. 22 die elektronischen Zustände für die analogen polaren Reaktionen dargestellt. Aus diesen Abbildungen ziehen wir die folgenden Schlüsse:

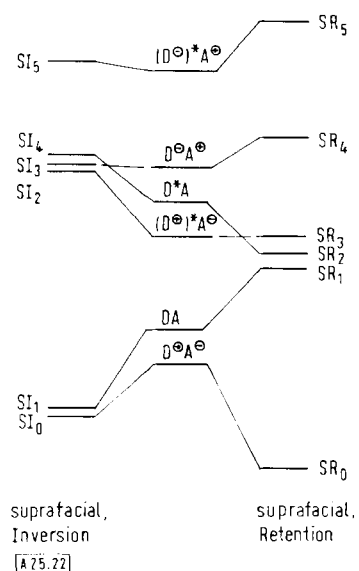


Abb. 22. Konfigurationswechselwirkungsdiagramm für eine polare, sigmatrope [1,5]-Verschiebung.

a) Eine konzertierte, unpolare, sigmatrope [1,5]-Verschiebung wird thermisch mit Retention ablaufen, da der elektronische Zustand  $SR_0$  eine viel kleinere Energie als der elektronische Zustand  $SI_0$  hat. Beide Zustände sind pericyclisch. Die elektro-

nische Stabilisierung der Übergangszustände der Reaktionen mit Retention und mit Inversion ist:

$$SE(\text{Retention}) = E(SR_0) - E(D^{\oplus}A^{\ominus}) > 0$$

$$SE(\text{Inversion}) = E(SI_0) - E(D^{\oplus}A^{\ominus}) > 0$$

Die elektronische Begünstigung der Reaktion mit Retention ist groß; es gibt dabei keine sterische Destabilisierung. Die elektronische Begünstigung der Reaktion mit Inversion ist dagegen klein, und der Übergangszustand ist sterisch destabilisiert. Man darf deshalb erwarten, daß die Wanderung mit Retention vor dem alternativen konzertierten Mechanismus wie auch vor jedem mehrstufigen Reaktionsverlauf bevorzugt ist.

b) Eine konzertierte, unpolare, sigmatrope [1,5]-Verschiebung wird photochemisch mit Inversion ablaufen, da der erste angeregte Zustand für die Reaktion mit Inversion ( $SI_1$ ) eine kleinere Energie als der erste angeregte Zustand für die Reaktion mit Retention ( $SR_1$ ) hat.

c) Eine konzertierte, polare, sigmatrope [1,5]-Verschiebung wird thermisch mit Retention ablaufen, da  $SI_0$  und  $SR_0$  pericyclische Zustände sind. Die elektronischen Stabilisierungen der beiden Reaktionswege durch die Konfigurationswechselwirkung betragen:

$$SE(\text{Retention}) = E(SR_0) - E(D^{\oplus}A^{\ominus}) > 0$$

$$SE(\text{Inversion}) = E(SI_0) - E(D^{\oplus}A^{\ominus}) > 0$$

Nun wird aber der Reaktionsweg mit Retention sowohl sterisch als auch elektronisch viel stärker stabilisiert als der Reaktionsweg mit Inversion. Deshalb begünstigen sterische und elektronische Faktoren eine konzertierte Umlagerung mit Retention gegenüber einer konzertierten Umlagerung mit Inversion.

d) Eine konzertierte, polare, sigmatrope [1,5]-Verschiebung wird photochemisch mit Retention ablaufen, wenn  $SI_0$  und  $SI_1$  entartet oder fast entartet sind, da der niedrigste angeregte Zustand für eine konzertierte Umlagerung mit Retention ( $SR_1$ ) eine kleinere Energie als der niedrigste angeregte Zustand für eine konzertierte Reaktion mit Inversion ( $SI_2$ ) hat. Im Fall der Nichtentartung von  $SI_0$  und  $SI_1$  wird eine Umlagerung unter Inversion ablaufen.

## 7. Wasserstoffverschiebungen

Sigmatrope Wasserstoffverschiebungen sind unpolare, sigmatrope Umlagerungen, an welchen das 1s-Orbital des Wasserstoffs beteiligt ist. Eine sigmatrope [1,3]-Verschiebung eines Wasserstoffatoms kann genau wie eine unpolare [1,3]-Verschiebung eines Kohlenstoffzentrums untersucht werden. Das  $\sigma$ -Gerüst sei der Allylrest und die wandernde Gruppe das Wasserstoffatom. Falls wir annehmen, daß die suprafaciale Wanderung die einzige Möglichkeit der Reaktion ist, kommen wir zur Folgerung, daß der Übergangszustand der thermischen Wanderung durch die Konfigurationswechselwirkung nur wenig stabilisiert wird und daß es eine Vielzahl angeregter, stark pericyclischer Zustände gibt, über welche die Reaktion photochemisch verlaufen kann. Es sind sowohl thermische als auch photochemische [1,3]-Wasserstoffverschiebungen bekannt, und man darf zuversichtlich annehmen, daß diese konzertiert erfolgen.

$$\begin{array}{lcl} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 & \begin{array}{l} \nearrow [1,3] \\ \searrow [1,5] \end{array} & \begin{array}{l} \begin{array}{c} \text{H}^6 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^1=\text{C}^2-\text{C}^3-\text{C}^4=\text{C}^5 \end{array} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \begin{array}{c} \text{H}^6 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^1=\text{C}^2-\text{C}^3-\text{C}^4-\text{C}^5 \end{array} \longrightarrow \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array} \end{array}$$

$\phi_5$	—	—	—	—
$\phi_4$	—	—	—	—
$\phi_3$	+	—	+	+
$\phi_2$	—	—	+	—
$\phi_1$	—	—	—	+
$\emptyset$	$\psi_1$	$\emptyset^\oplus$	$\emptyset^\ominus$	$\emptyset^\oplus$
	A	A	A	A
—	—	—	—	—
—	—	+	+	—
—	—	—	+	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
$\emptyset^\oplus$	$A^\oplus$	$\emptyset^\oplus$	$A^\oplus$	$\emptyset^\oplus$

	DA	$D^{\oplus}A^{\ominus}$	$(D^{\oplus})^{\dagger}A^{\ominus}$	$(D^{\ominus})^{\dagger}A^{\oplus}$	$D^{\ominus}A^{\oplus}$	$D^*A$	$(D^{\ominus})^*A^{\oplus}$
DA	X						
$D^{\oplus}A^{\ominus}$	$\langle \phi_3   H   \psi_1 \rangle$	X					
$(D^{\oplus})^{\dagger}A^{\ominus}$	$\langle \phi_3   H'   \psi_1 \rangle$	0	X				
$(D^{\oplus})^{\dagger}A^{\ominus}$	$\langle \phi_1   H'   \psi_1 \rangle$	0	0	X			
$D^{\ominus}A^{\oplus}$	$\langle \phi_1   H'   \psi_1 \rangle$	0	0	0	X		
$D^*A$	0	$\langle \phi_4   H'   \psi_1 \rangle$	0	0	0	X	
$(D^{\ominus})^*A^{\oplus}$	$\langle \phi_4   H'   \psi_1 \rangle$	0	0	0	0	$\langle \phi_3   H'   \psi_1 \rangle$	X

suprafaciale  
[1,3]-Wasserstoff-  
verschiebung

[A 75.24]

Angew. Chem. / 86. Jahrg. 1974 / Nr. 23

S<sub>5</sub>) pericyclisch sind. Dagegen sind sechs der insgesamt sieben Zustände für die [1,5]-Wanderung pericyclisch, und nur einer (S<sub>3</sub>) ist dies nicht. Das Konfigurationswechselwirkungsdiagramm führt zu den folgenden Schlüssen:

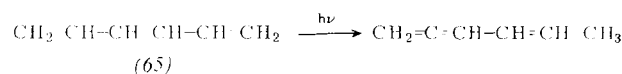
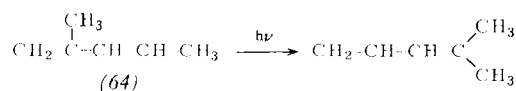
a) Thermisch wird eine konzertierte [1,5]-Wasserstoffverschiebung über die konkurrierende [1,3]-Wasserstoffverschiebung dominieren.

b) Photochemisch wird eine *konzertierte* [1,5]-Wasserstoffverschiebung ebenfalls über die konkurrierende konzertierte [1,3]-Wasserstoffverschiebung dominieren, weil der Zustand S<sub>1</sub> eine geringere Energie als S<sub>5</sub> besitzt.

Die erste der beiden Folgerungen konnte erwartet werden; es gibt genügend Hinweise auf ihre Richtigkeit<sup>[104]</sup>. Die zweite Folgerung dagegen ist neuartig und eine direkte Folge der Knotenflächen von  $\phi_2$ ,  $\phi_3$  und  $\phi_4$  durch C<sup>3</sup> des Pentadienylrestes, des Gerüsts der beiden konkurrierenden sigmatropen Verschiebungen.

Die vorangegangene Diskussion befaßte sich nur mit suprafacialen Wasserstoffverschiebungen. Nun, eine antarafaciale [1,5]-Wasserstoffverschiebung kann eine annehmbare Alternative sein<sup>[105]</sup>. Führt man die analoge Ableitung für diesen Fall durch, so kann man zeigen, daß bei thermischen Reaktionen die antarafaciale [1,5]-Wasserstoffverschiebung weniger stabilisiert wird als die suprafaciale. Eine antarafaciale [1,5]-Wasserstoffverschiebung kann dagegen über einen angeregten pericyclischen Zustand verlaufen, der eine geringere Energie als die angeregten Zustände der photochemischen suprafacialen [1,3]- und [1,5]-Wasserstoffverschiebungen hat. Grob ausgedrückt wird eine [1,5]-Wanderung sowohl photochemisch als auch thermisch die dominierende Reaktion sein.

Daß die thermische [1,5]-Wasserstoffverschiebung vor der thermischen [1,3]-Wasserstoffverschiebung bevorzugt ist, weiß man aus vielen Beispielen. Die neuartige Voraussage, daß die photochemische [1,5]-Wasserstoffverschiebung (ob suprafacial oder antarafacial) ebenfalls über die konkurrierende [1,3]-Verschiebung dominieren sollte, wird experimentell, z. B. durch die Reaktionen von (64) und (65), gestützt<sup>[106]</sup>. Andere Beispiele sind bekannt<sup>[107]</sup>.



Zum Schluß eine Warnung: Ist eine photochemische, sigmatrope [1,5]-Wasserstoffverschiebung aufgrund von Spannungen des Systems sterisch nicht möglich, so kann eine photochemische [1,3]-Wasserstoffverschiebung beobachtet werden. Die letztere Reaktion kann konzertiert sein und über S<sub>5</sub> ablaufen. Beispiele sind in der Literatur beschrieben<sup>[108]</sup>.

## 8. Über die Natur thermischer und photochemischer, pericyclischer Reaktionen

Unser Konfigurationswechselwirkungsverfahren kann nicht nur als Grundlage zum Verständnis der Stereoselektivität thermischer, pericyclischer Reaktionen dienen, sondern auch zum Verständnis des Einflusses von Substituenten auf die Geschwindigkeiten derartiger Reaktionen beitragen, die entweder

über einen Weg der kleinsten Bewegungen oder einen anderen Reaktionsweg führen<sup>[109]</sup>. Tabelle 1 zeigt die relative Stabilisierung typischer, extrem unpolarer und extrem polarer, pericyclischer Reaktionen.

Tabelle 1. Elektronische Stabilisierung der Übergangszustände von polaren und unpolaren, pericyclischen Reaktionen.

Pericyclische Reaktion	unpolar	polar
1. Cycloadditionen		
[2s + 2s]	null	mittel
[2s + 2a]	klein	groß
[4s + 2s]	klein	groß
[4s + 2a]	null	mittel
2. Ringschlußreaktionen		
4n-konrotatorisch	klein	groß
4n-disrotatorisch	null	mittel
4n + 2-konrotatorisch	null	mittel
4n + 2-disrotatorisch	klein	groß
3. Sigmatrope Verschiebungen		
[1,3]-suprafacial mit Inversion	mittel	groß
[1,3]-suprafacial mit Retention	[a]	[a]
[1,5]-suprafacial mit Inversion	[a]	[a]
[1,5]-suprafacial mit Retention	mittel	groß

[a] Die Differenz zwischen der elektronischen Stabilisierung der polaren und unpolaren Reaktionen ist klein.

Anhand Tabelle 1 läßt sich die folgende allgemeine Regel formulieren: Die Geschwindigkeit einer konzertierten, pericyclischen Reaktion wird unabhängig von ihrem stereochemischen Verlauf um so größer sein, je höher die Polarität der Reaktion ist. Einfach ausgedrückt: Je polarer die Reaktion ist, desto schneller ist sie auch. Experimentelle Daten, welche diese Verallgemeinerung illustrieren, werden im folgenden besprochen.

1. Cycloadditionen. Es ist allgemein bekannt, daß die Geschwindigkeiten von [2 + 2]-Cycloadditionen mit der Polarität der Reaktion zunehmen. Zudem deckt sich der Effekt von Substituenten auf die Geschwindigkeiten von Diels-Alder-Reaktionen (Tabelle 2) mit unseren Voraussagen.

Tabelle 2. Reaktion von Dienophilen mit Cyclopentadien und 9,10-Dimethylantracen in Dioxan.

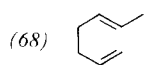
Dienophil	Cyclopentadien 10 <sup>5</sup> k <sub>2</sub> bei 20 °C [l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	9,10-Dimethyl-anthracen 10 <sup>6</sup> k <sub>2</sub> bei 20 °C [l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
Tetracyanäthylen	≈ 43 000 000	≈ 13 000 000 000
Tricyanäthylen	483 000	5 880 000
1,1-Dicyanäthylen	45 500	127 000
Fumarsäurenitril	81	139
Maleinsäurenitril	91	131
Acrylnitril	1,04	0,89

2. Elektrocyclische Reaktionen. Die relativen Geschwindigkeiten der Ringöffnung der Verbindungen (66) und (67) sind unter den Formeln angegeben. Die erhöhte Elektronenaffinität des einen der beiden Fragmente in (67) wird von einer Beschleunigung der Reaktion begleitet<sup>[110]</sup>.

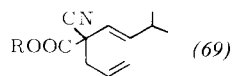




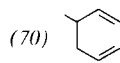
3. Sigmatrope Verschiebungen. Die Geschwindigkeit einer Cope-Umlagerung wird größer, wenn die beiden Reaktionsfragmente – formal Allylradikale – entgegengesetzte Polarität besitzen<sup>[111]</sup>. Beispiele sind die Verbindungen (68)–(71).



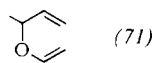
$$E_a = 35,3 \text{ kcal/mol}$$



$$E_a = 28,6 \text{ kcal/mol}$$

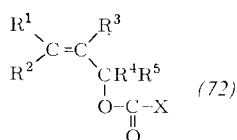


$$E_a = 34,2 \text{ kcal/mol}$$

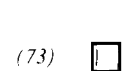


$$E_a = 27,9 \text{ kcal/mol}$$

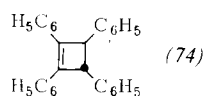
Die Geschwindigkeiten der sigmatropen Verschiebungen von Molekülen wie (72) nehmen zu, wenn die Elektronegativität des Substituenten X steigt und wenn der elektronenabgebende Charakter der Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> ebenfalls größer wird<sup>[112]</sup>.



Es soll betont werden, daß unser Verfahren in einfacher Weise auf Reaktionen ausgedehnt werden kann, bei welchen beide Fragmente zugleich gute Elektronendonoren und gute Elektronenacceptoren sind. Dies ist der Fall, wenn beide Fragmente hochkonjugierte Systeme sind und sowohl ein hochliegendes HOMO als auch ein tiefliegendes LUMO aufweisen. Man erwartet deshalb, daß eine Zunahme der Konjugation der beiden Reaktionsfragmente zu einer Beschleunigung der Reaktion führt. Dies wird durch das Beispiel der Cycloreversionen der Cyclobutene (73) und (74) sehr hübsch illustriert<sup>[113]</sup>.



$$E_a = 32,5 \text{ kcal/mol}$$



$$E_a = 21,0 \text{ kcal/mol}$$

An dieser Stelle sollte erwähnt werden, daß sich Cyclobutene in zwei Phasen öffnen könnten: Einer Phase der Rotation folgte eine Phase der Bindungsbildung<sup>[19]</sup>. Substituenten können demnach die Energetik beider Reaktionsphasen beeinflussen; unsere Ableitung gilt nur für die Rotationsphase.

Wir hoffen, daß diese Diskussion der Geschwindigkeiten pericyclischer Reaktionen solchen unklaren Ideen wie „Substituenteneffekte auf konzertierte Reaktionen sind klein“ oder „die Geschwindigkeit einer konzertierten Reaktion wird auf Kosten der entsprechenden nichtkonzertierten Reaktion größer“ ein Ende setzen wird.

Eine korrekte und allgemeine theoretische Behandlung irgendeines organisch-chemischen Problems sollte sich für Vereinfachungen eignen. Abb. 25 zeigt, wie unsere detaillierte Konfigurationswechselwirkungsanalyse thermischer [2+2]-Cycloadditionen in Form von Wechselwirkungsdiagrammen kurz zusammengefaßt werden kann. Dieses einfache Verfahren wurde ursprünglich von uns beschrieben<sup>[10]</sup>; es bietet eine bequeme Möglichkeit, um zu zeigen, wie sich die Woodward-Hoffmann-Regeln bei thermischen Reaktionen umkehren kön-

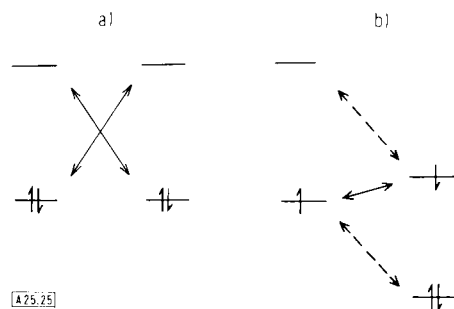
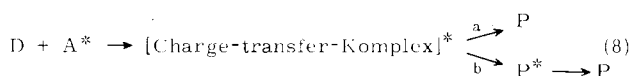


Abb. 25. Konfigurationswechselwirkungsdiagramm für a) eine unpolare [2+2]-Cyclodimerisierung und b) eine polare [2+2]-Cycloaddition. Die ausgezogenen Pfeile zeigen die dominierenden MO-Wechselwirkungen, welche den [2s+2a]-Übergangszustand stabilisieren, die gestrichelten Pfeile die Wechselwirkungen, welche den [2s+2s]-Übergangszustand stabilisieren. Es sind nur die HOMOs und die LUMOs der Cycloaddenden gezeichnet.

nen. Bei unpolaren Cycloadditionen ist die „no bond“-Konfiguration DA am stärksten am elektronischen Grundzustand des Übergangskomplexes beteiligt, bei polaren Cycloadditionen dagegen die Charge-transfer-Konfiguration D<sup>+</sup>A<sup>−</sup>. Deshalb wird die Stereoselektivität unpolarer Cycloadditionen durch die Orbitalwechselwirkungen bestimmt, die in DA vorherrschen, die Stereoselektivität polarer Cycloadditionen jedoch durch die Orbitalwechselwirkungen, welche in D<sup>+</sup>A<sup>−</sup> entscheidend sind. So kommt es, daß bei unpolaren [2+2]-Cycloadditionen nur der Übergangszustand der [2s+2a]-Reaktion stabilisiert wird, bei polaren [2+2]-Cycloadditionen aber beide Übergangskomplexe ([2s+2a] und [2s+2s]) stabilisiert werden. In ähnlicher Weise können wir die Stereoselektivitäten der semipolaren und polaren [4+2]-Cycloadditionen untersuchen.

Die Natur des Übergangszustandes bei Woodward-Hoffmann-erlaubten und -verbotenen pericyclischen Reaktionen ist verschieden, wie mit unserem Konfigurationswechselwirkungsverfahren gezeigt wurde. Kurz gesagt kann die Umkehrung der Woodward-Hoffmann-Regeln bei polaren, thermischen Reaktionen auf die Existenz einer tiefliegenden Charge-transfer-Konfiguration D<sup>+</sup>A<sup>−</sup> wie auch auf die Existenz eines angeregten Zustandes zurückgeführt werden, welcher mit D<sup>+</sup>A<sup>−</sup> in Wechselwirkung tritt und zu einem pericyclischen Übergangszustand führt.

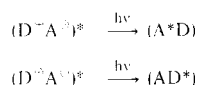
Die Geschwindigkeiten photochemischer, pericyclischer Reaktionen können auf keinerlei fundierte qualitative Art diskutiert werden, bevor nicht der Prozeß der internen Energieumwandlung theoretisch und experimentell besser bekannt ist<sup>[114]</sup>. Unser Konfigurationswechselwirkungsverfahren kann jedoch interessante Einblicke in die Natur der Übergangszustände photochemischer Reaktionen ermöglichen. Wie eine solche Untersuchung zeigt, gibt es zwei Arten pericyclischer, photochemischer Reaktionen, welche durch die Gleichungen (7) und (8) beschrieben werden.



Die nach Woodward-Hoffmann erlaubten Reaktionen verlaufen nach Gl. (7). Bei polaren, photochemischen Reaktionen sind die Woodward-Hoffmann-Regeln umzukehren, da es einen angeregten Charge-transfer-Zustand gibt [siehe Gl. (8)].

der energetisch tiefer liegt als der entsprechende excimer Zustand.

An dieser Stelle möchten wir abschweifen und darauf eingehen, daß die beiden Mechanismen, die aufgrund unserer Analyse vorgeschlagen wurden, durch spektroskopische Arbeiten gestützt werden, die in ganz anderem Zusammenhang ausgeführt worden sind. Der erste Mechanismus [Gl. (7)] führt über die Bildung eines excimeren Komplexes aus D und A\* (oder D\* und A), der sich hauptsächlich aus den Charge-transfer-Konfigurationen  $D^{\oplus}A^{\ominus}$  und  $D^{\ominus}A^{\oplus}$  wie auch aus den lokal angeregten Konfigurationen  $D^*A$  und  $DA^*$  zusammensetzt. Diese Komplexbildung nun ist erlaubt. Der Zerfall des excimeren Komplexes zu P\* (P = Produkt) ist äußerst wahrscheinlich, da am excimeren Zustand die lokal angeregten Konfigurationen  $D^*A$  und  $DA^*$  beteiligt sind. Ein Zerfall des excimeren Komplexes zu P ist aber ebenfalls möglich, da der Übergangszustand ein wenig der „no bond“-Konfiguration DA enthält. Dieses Zumischen von DA ist das Resultat einer vibratorisch induzierten Wechselwirkung, die im Übergangszustand signifikant sein muß und nichts anderes als eine Art unsymmetrie-induzierte Konfigurationswechselwirkung ist, die wir bereits diskutiert haben. Es können somit beide Reaktionswege a und b verfolgt werden. Beim zweiten Mechanismus [Gl. (8)] wird aus D und A\* (oder D\* und A) ein Übergangskomplex mit Charge-transfer-Charakter gebildet, der sich hauptsächlich aus den beiden Charge-transfer-Konfigurationen  $D^{\oplus}A^{\ominus}$  und  $D^{\ominus}A^{\oplus}$  zusammensetzt, aber auch sie „no-bond“-Konfiguration DA enthält. Nun kann die vibratorisch induzierte Konfigurationswechselwirkung, die als signifikant für den Übergangszustand angesehen wird, dem Charge-transfer-Komplex erheblichen  $D^*A$ - und  $DA^*$ -Charakter verleihen, und dadurch wird die Komplexbildung erlaubt. Diese vibratorisch induzierte Konfigurationswechselwirkung ist wiederum nichts anderes als eine Art unsymmetrie-induzierter Wechselwirkung, die wir bereits besprochen haben. Spektroskopische Ergebnisse stützen dieses Argument<sup>[11,5]</sup>. Laser-Experimente haben gezeigt, daß die folgenden Anregungen möglich sind:



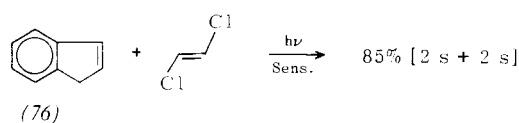
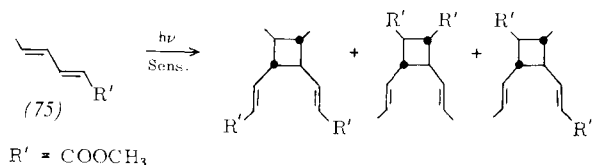
Dies sind „umgekehrte Charge-transfer-Übergänge“, die aufgrund der Anwesenheit lokal angeregter Konfigurationen in  $(D^{\oplus}A^{\ominus})^*$  erlaubt sind. Die Zulässigkeit solcher Übergänge muß bei photochemischen Reaktionen noch weit besser ausgeprägt sein. Der Zerfall des Charge-transfer-Komplexes zu P ist am wahrscheinlichsten, da der Charge-transfer-Komplex prinzipiell die „no bond“-Konfiguration DA enthält. Wiederum können sowohl der Weg a als auch der Weg b verfolgt werden.

Zum Schluß soll ein befriedigendes Reaktivitätsschema aufgestellt werden. Photochemische Reaktionen, die über excimer Zustände verlaufen, werden aus elektronischen Gründen die umgekehrte Stereoselektivität wie die entsprechenden thermischen Reaktionen haben, denn die Stereoselektivität wird bei photochemischen Reaktionen in erster Linie durch das Mischen von  $D^{\oplus}A^{\ominus}$ ,  $D^{\ominus}A^{\oplus}$ ,  $D^*A$  und  $DA^*$  bestimmt, bei thermischen Reaktionen dagegen hauptsächlich durch das Mischen von  $D^{\oplus}A^{\ominus}$ ,  $D^{\ominus}A^{\oplus}$  und DA. Im Gegensatz dazu werden photochemische Reaktionen, die über Charge-transfer-Zustände ver-

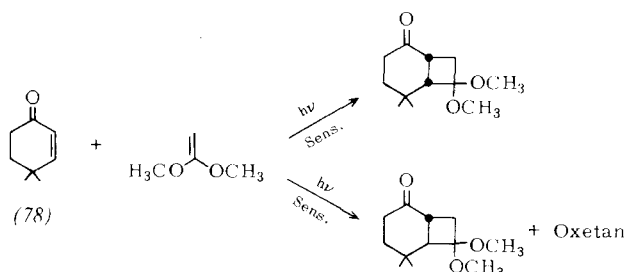
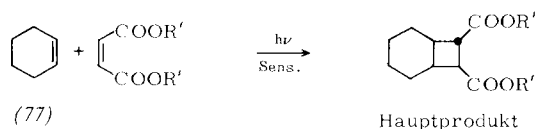
laufen, aus elektronischen Gründen die gleiche Stereoselektivität wie die thermischen Reaktionen haben, da die Stereoselektivität in beiden Fällen hauptsächlich durch das Mischen von  $D^{\oplus}A^{\ominus}$ ,  $D^{\ominus}A^{\oplus}$  und DA bedingt ist.

Unsere ausführliche Konfigurationswechselwirkungsanalyse photochemischer Cycloadditionen kann durch MO-Wechselwirkungsdiagramme bequem zusammengefaßt werden. Der Übergangszustand läßt sich als Resonanzhybrid der Zustände  $D^*A$  (oder  $DA^*$ ) und  $D^{\oplus}A^{\ominus}$  ansehen. Die Stereoselektivität unpolarer Cycloadditionen hängt von den Orbitalwechselwirkungen in  $D^*A$  ab und die Stereoselektivität polarer Cycloadditionen von den Orbitalwechselwirkungen in  $D^{\oplus}A^{\ominus}$ . In den meisten Fällen kommt man zu den gleichen Folgerungen, wenn man sowohl bei unpolaren als auch bei polaren Cycloadditionen einfach die wichtigsten Wechselwirkungen energienaher Orbitale in  $D^*A$  untersucht. Diese einfachen Ansätze, die zu den gleichen Schlüssen wie unser detaillierteres Verfahren führen, sind in einer Veröffentlichungsreihe diskutiert worden<sup>[10]</sup>.

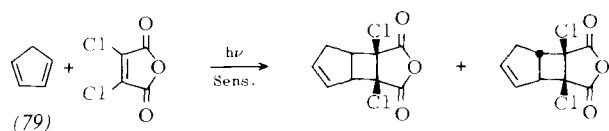
Unsere Betrachtung photochemischer Reaktionen ist formal auf Singulett-Reaktionen anwendbar. Man kann sich jedoch Situationen vorstellen, bei welchen Triplet-Reaktionen durch eine Spin-Bahn-Kopplung den Singulett-Reaktionen praktisch äquivalent werden. Die Spin-Bahn-Kopplung wird durch die Bildung von Charge-transfer-Komplexen des triplett-angeregten Moleküls erleichtert<sup>[11,6]</sup>, und, wie wir gesehen haben, weisen alle Übergangskomplexe photochemischer, pericyclischer Reaktionen Charge-transfer-Anteile auf. Dieser Charge-transfer-Charakter variiert von groß (excimerer Übergangszustand) bis sehr groß (Charge-transfer-Übergangszustand). Deshalb besagt der Befund, daß eine Singulett- und eine Triplet-Reaktion die gleiche Stereoselektivität haben, nicht unbedingt, daß beide Reaktionen über ein gemeinsames Zwischenprodukt verlaufen. Dieser Befund kann auch sehr gut bedeuten, daß beide Reaktionen konzertiert sind und daß die Spin-Bahn-Kopplung groß ist. Die unterschiedliche Stereoselektivität und Produktverteilung einer Singulettreaktion und einer Tripletreaktion kann dagegen als beinahe sicherer Hinweis gewertet werden, daß den beiden Reaktionen verschiedene Mechanismen zugrunde liegen. Eine Durchsicht der experimentellen Ergebnisse von sensibilisierten Photocycloadditionen zeigt, daß viele Triplet-Photocycloadditionen mit derjenigen Stereoselektivität verlaufen, die für konzertierte Singulett-Photocycloadditionen erwartet wird<sup>[11,7]</sup>. Unserer Meinung nach kann dies ein Hinweis darauf sein, daß die Spin-Bahn-Kopplung zu schneller Spinumkehr führt und die Triplet-Photocycloadditionen deshalb die für die konzertierten Singulett-Reaktionen erwartete Stereoselektivität aufweisen. Beispiele sind die unpolaren, sensibilisierten  $[2s+2s]$ -Photocycloadditionen der Verbindungen (75) und (76)<sup>[11,8,11,9]</sup> und die polaren, sensibili-



sierten [2s+2a]-Photocycloadditionen der Verbindungen (77) und (78)<sup>[120]</sup>.



Bei der Reaktion von (78) entstehen die beiden Stereoisomeren über zwei verschiedene Triplett-Zustände: Eine Triplett-Reaktion kann stereospezifisch sein! Die verblüffende Stereoisomerie der Produkte der polaren, sensibilisierten Photocycloaddition von (79) ist ein deutlicher Hinweis, daß eine [2s+2a]-Reaktion trotz ihrer ungünstigen sterischen Voraussetzungen mit einer [2s+2s]-Reaktion konkurriert<sup>[121]</sup>.



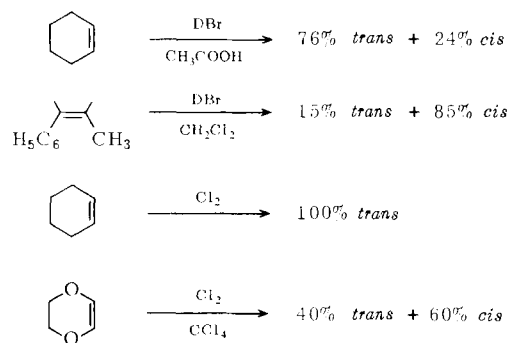
Es soll betont werden, daß schwere Atome bei einigen der aufgeführten Reaktionen die Spin-Bahn-Kopplung verstärken. Wir möchten den Leser noch auf eine interessante Arbeit von Ross und George<sup>[18]</sup> aufmerksam machen, in der die formale Unanwendbarkeit der Wigner-Wittmer-Spinregeln auf chemische Reaktionen diskutiert wird.

Abschließend sei noch folgendes angemerkt: Wir haben die Regeln zur Bestimmung der Stereoselektivität von photochemischen Reaktionen unter der Annahme abgeleitet, daß diese Reaktionen über den ersten angeregten Zustand des „Übergangskomplexes“ verlaufen. Wir können dieses Gebilde als Photoreaktionskomplex bezeichnen. Unser Verfahren sagt voraus, daß es zwei Arten von Photoreaktionskomplexen gibt, von denen der eine einem angeregten Charge-transfer-Komplex, der andere einem excimeren Komplex ähnelt. Bei jeder Reaktion führen die beiden Komplextypen zu verschiedenen Stereoselektivitäten. Diese einfache Vorstellung scheint für solche Reaktionen vernünftig zu sein, bei denen die Reaktanten und der Photoreaktionskomplex sich im Ausmaß der Konjugation ähneln, wie es bei Photocycloadditionen und photochemischen Cyclisierungen der Fall ist. Wenn die Reaktanten allerdings weniger konjugiert sind als der Photoreaktionskomplex, kann die Situation anders aussehen. Dies ist bei photochemischen Cycloreversionen, Ringöffnungen, sigmatropen Umlagerungen usw. der Fall. Die Energie bei der Photoanregung der Reaktanten kann so groß sein, daß ein höher angeregter Zustand des Photoreaktionskomplexes erreicht wird. Dieser höher angeregte Zustand kann nun entweder direkt zum Grundzustand des Produktes zerfallen oder elektronisch angeregte Produkte liefern, die anschließend in den Grundzustand übergehen<sup>[122]</sup>. Unser Konfigurationswechselwirkungsverfahren

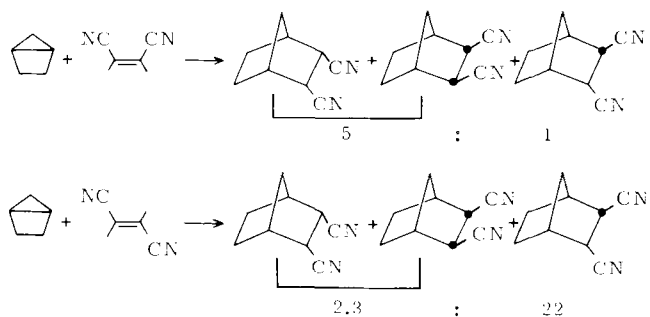
beschreibt die vielen höher angeregten Zustände des Photoreaktionskomplexes für jeden stereochemischen Reaktionsweg. Es ist demnach zu hoffen, daß die Stereoselektivität von photochemischen Reaktionen, welche über höher angeregte Zustände verlaufen, eines Tages mit unserem Modell verstanden werden kann.

In dieser Arbeit untersuchten wir die Stereoselektivität und die Reaktionsgeschwindigkeiten konzentrierter Cycloadditionen und Cycloreversionen, electrocyclischer Reaktionen und sigmatroper Umlagerungen<sup>[123]</sup>. Selbstverständlich kann das gleiche Verfahren auch auf andere allgemeine Reaktionstypen angewendet werden, zum Beispiel elektrophile Additionen an Doppelbindungen, Additionen gespannter Bicyclen an Olefine, Austauschreaktionen, ionische Umlagerungen und andere mehr. In diesen Fällen scheinen die experimentellen Ergebnisse unsere qualitativen Aussagen stark zu stützen. So wurden zum Beispiel die folgenden Tendenzen beobachtet:

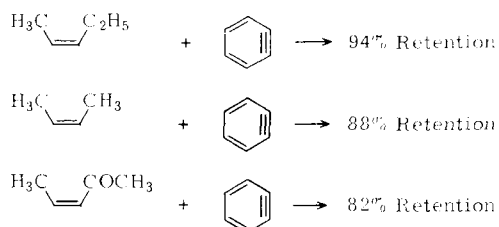
1. Bei elektrophilen Additionen an Doppelbindungen führt eine Verstärkung der Donoreigenschaft des Olefins zu erhöhter *cis*-Stereoselektivität<sup>[124-127]</sup>.



2. Gespannte bicyclische Moleküle können an Acceptorolefine mit hoher *cis*-Stereoselektivität angelagert werden<sup>[128]</sup>.



3. Dehydrobenzol lagert sich an elektronenreiche *cis*-Olefine mit ausgeprägter *cis*-Stereoselektivität an<sup>[129]</sup>.



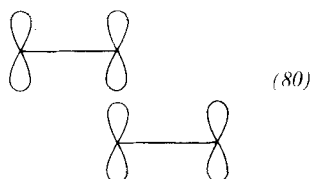
## 9. Die Frage nach der Zwischenstufe

Wir werden nun die postulierten Mechanismen über „diradikalische“ und „dipolare“ Zwischenstufen genauer untersuchen<sup>[130]</sup>.

Solche Zwischenstufen können für Cycloadditionen vernünftig definiert werden. Wir werden uns deshalb auf derartige Reaktionen beschränken und speziell den Fall der  $[2+2]$ -Cycloadditionen diskutieren. Viele Chemiker vergessen anscheinend die wichtige Tatsache, daß solche diradikalischen oder dipolaren Zwischenstufen in einer transoiden Geometrie gebildet werden müssen, so daß die beiden Enden nicht überlappen. Eine unsymmetrische Überlappung aller verbindender Zentren würde unweigerlich zu einer Variante des konzertierten Mechanismus führen. Befassen wir uns zum Beispiel mit dem Fall einer schrittweisen  $[2+2]$ -Cycloaddition:



Die Reaktionsgeschwindigkeit kann von Schritt 1 oder Schritt 2 bestimmt werden. Ist Reaktionsschritt 1 geschwindigkeitsbestimmend, so kann unsere Konfigurationswechselwirkungsanalyse Hinweise geben, ob ein Stufenmechanismus oder ein konzertierter Mechanismus bei der  $[2+2]$ -Cycloaddition wirksam ist. Die elektronischen Zustände der Übergangskomplexe der beiden konzertierten Reaktionen ( $[2s+2s]$  und  $[2s+2a]$ ) und die elektronischen Zustände des diradikaloiden<sup>[131]</sup> Übergangszustandes (80) lassen sich in der uns nun bekannten Weise ableiten, so daß deren relative Energien verglichen werden können.



Im diradikaloiden Übergangszustand kann maximale Konfigurationswechselwirkung auftreten, doch sind die Matrixelemente nur ungefähr halb so groß wie die von Null verschiedenen Matrixelemente des  $[2s+2s]$ - und des  $[2s+2a]$ -Übergangszustandes. Konstruiert man die entsprechenden Konfigurationswechselwirkungsdiagramme und berücksichtigt die sterischen Faktoren der Übergangszustände, so kommt man zu den folgenden Schlüssen:

a) Bei unpolaren  $[2+2]$ -Cycloadditionen werden die Übergangszustände der thermischen  $[2s+2a]$ - und der photochemischen  $[2s+2s]$ -Reaktionen stabilisiert. Der Übergangszustand der stufenweisen Reaktion wird ebenfalls stabilisiert, jedoch weniger als die Übergangszustände der konzertierten Reaktionen. Sterische Effekte können zwar den thermischen  $[2s+2a]$ -Reaktionsweg ungünstiger machen, aber nicht den photochemischen  $[2s+2s]$ -Reaktionsweg. Daraus ergibt sich, daß ein Stufenmechanismus über diradikalische Zwischenstufen eine thermische  $[2s+2a]$ -Cycloaddition unterdrücken kann, jedoch nicht die photochemische, konzertierte  $[2s+2s]$ -Reaktion, außer wenn der angeregte Cycloaddend in einer nahezu rechtwinkligen Geometrie reagiert.

b) Bei polaren  $[2+2]$ -Cycloadditionen wird die thermische  $[2s+2a]$ -Reaktion elektronisch stärker begünstigt als der  $[2s+2s]$ -Mechanismus und der stufenweise Prozeß. Die letzteren beiden Reaktionswege werden vergleichbar stark stabilisiert. Die ungünstigen sterischen Verhältnisse im  $[2s+2a]$ -Übergangszustand jedoch machen die  $[2s+2s]$ -Reaktion und die stufenweise Reaktion günstiger, und deshalb erwartet man, daß polare, thermische  $[2+2]$ -Cycloadditionen nach dem

konzertierten- ( $[2s+2s]$ ) Mechanismus oder dem konkurrierenden stufenweisen Mechanismus verlaufen. Die photochemische Reaktion wird dagegen vorwiegend über angeregte Zwischenstufen erfolgen, und dieser Reaktionsweg wird über die konzertierte Reaktion ( $[2s+2s]$ ) dominieren. Nach diesen Voraussagen erwartet man, daß polare, thermische  $[2+2]$ -Cycloadditionen und in noch stärkerem Maße polare, photochemische  $[2+2]$ -Cycloadditionen nicht stereoselektiv sind, da sie über transoide Zwischenstufen verlaufen, welche vor dem Ringschluß freie Rotation aufweisen können. Wie wir bereits gesehen haben, stehen die experimentellen Resultate im Widerspruch zu diesen Schlußfolgerungen.

Die obigen Überlegungen gelten nämlich nur, wenn der Übergangszustand einer stufenweisen Reaktion zwischen den Edukten und der Zwischenstufe durchlaufen wird. Ob diese Annahme für unpolare Reaktionen gilt, ist zweifelhaft: für polare Reaktionen gilt sie vermutlich nicht. Die Überführung der Zwischenstufe in das Produkt benötigt einige Aktivierungsenergie für die Rotation um die Bindung  $C^2-C^3$ , wobei die cisoiden Zwischenstufe entsteht, und weitere Aktivierungsenergie für den Ringschluß der letzteren zum Produkt. Nun können Ringschlüsse diradikalischer Zwischenstufen aber Aktivierungsenergien erfordern, die nach thermochemischen Berechnungen von Benson und O'Neil<sup>[132]</sup> ungefähr 6 kcal/mol betragen. Zudem können die Barrieren für die Rotation um die Bindung  $C^2-C^3$  beträchtlich sein, wenn die Kohlenstoffatome  $C^1$  und  $C^4$  Substituenten tragen. Falls wir annehmen, daß die Aktivierungsenergie für den Rückzerfall eines Diradikals in die Reaktanten in der Größenordnung von 6 kcal/mol liegt (die ungefähre Aktivierungsenergie für den Zerfall des Tetramethyldiradikals), dann kommen wir zum Schluß, daß der Übergangszustand einer stufenweisen, unpolaren  $[2+2]$ -Cycloaddition mit größter Wahrscheinlichkeit zwischen der diradikalischen Zwischenstufe und dem Produkt liegt. Bei polaren  $[2+2]$ -Cycloadditionen muß noch ein weiterer Faktor berücksichtigt werden, und zwar die Solvatationsenergie der beiden Enden der dipolaren Zwischenstufe; solche Desolvatationsenergien, die beim Ringschluß verlorengehen, können sehr groß sein<sup>[133]</sup>. Bei stufenweisen, polaren  $[2+2]$ -Cycloadditionen kann deshalb mit Sicherheit angenommen werden, daß der Übergangszustand zwischen der dipolaren Zwischenstufe und dem Produkt liegt.

Man kommt somit zu folgendem Schluß: Bei polaren und möglicherweise auch bei unpolaren Cycloadditionen ist das Modell eines diradikaloiden Übergangszustandes nicht geeignet, um daraus quantenmechanische Folgerungen in bezug auf Stereochemie, Geschwindigkeit usw. von solchen Reaktionen abzuleiten<sup>[134]</sup>. Wird die Energie eines diradikaloiden Übergangszustandes nach einer quantenmechanischen Methode berechnet, so muß die Energiedifferenz zwischen dem Übergangszustand des ersten Reaktionsschrittes und dem Übergangszustand des zweiten Reaktionsschrittes addiert werden, um die Energie des Übergangszustandes der Stufenreaktion korrekt zu ermitteln.

Wir können nun zu unserer Konfigurationswechselwirkungsanalyse der elektronischen Zustände diradikaloider Übergangskomplexe zurückkehren. Falls Schritt 2 geschwindigkeitsbestimmend ist und nicht Schritt 1, wie wir vorhin angenommen hatten, muß die Energie des diradikaloiden Übergangszustandes nach höheren Energien hin korrigiert werden. Bei unpolaren, thermischen Cycloadditionen werden deshalb der Stufenmechanismus und der konzertierte

[2s + 2a]-Mechanismus konkurrieren, während bei unpolaren, photochemischen Cycloadditionen der [2s + 2s]-Mechanismus dominierend sein wird, sofern nicht der angeregte Cycloaddend aus einer nahezu rechtwinkligen Geometrie reagiert. Zudem wird bei polaren, thermischen Cycloadditionen der stufenweise Mechanismus durch den [2s + 2s]-Mechanismus unterdrückt, während bei polaren, photochemischen Cycloadditionen der konzertierte ([2s + 2a])-Mechanismus wenn nicht sogar dominieren, so doch zumindest mit dem Stufenmechanismus konkurrieren wird.

Kurz gesagt glauben wir, daß es qualitative Gründe gibt, aus denen die Bevorzugung der konzertierten Reaktionen vor ihren stufenweisen Alternativen zu erwarten ist. Ausnahmen sind unpolare, thermische [2 + 2]-Cycloadditionen und möglicherweise semipolare, thermische [4 + 2]-Cycloadditionen. Darüber hinaus wird die erwartete Zufälligkeit der Stereochemie von Reaktionen, die über diradikalische oder dipolare Zwischenstufen verlaufen, in den meisten Fällen experimentell nicht beobachtet. Vorwiegend, wenn auch nicht ausschließlich konzertierte Mechanismen scheinen deshalb gute Argumente für eine plausible Erklärung des Ursprungs der Stereoselektivität zu sein.

## 10. Schlußfolgerungen

In der vorliegenden Arbeit beschrieben wir ein einfaches Konfigurationswechselwirkungsverfahren für die Behandlung pericyclischer Reaktionen. Wir verwendeten einen Hamilton-Operator, welcher nur Einelektronenterme enthielt, und erlaubten dadurch nur die Wechselwirkung zwischen Konfigurationen, welche sich höchstens in einem Spinorbital unterscheiden. Durch Einführen von Zweielektronentermen in den Hamilton-Operator wird auch die Wechselwirkung von Konfigurationen gestattet, welche sich in höchstens zwei Spinorbitalen unterscheiden. Schließlich wird die Berücksichtigung von Ein- und Zweielektronentermen zusammen mit einer Erweiterung des Konfigurationsbasissatzes ein Rechenschema von quantitativer ausreichender Genauigkeit liefern. Der Einfluß der zusätzlichen Konfigurationswechselwirkung bei Einführung der Zweielektronenterme auf die Stereoselektivität thermischer, pericyclischer Reaktionen ist von uns in einer Reihe von Arbeiten diskutiert worden; es besteht eine recht weitgehende Parallelität zum Effekt der Einelektronen-Konfigurationswechselwirkung. Wir glauben deshalb, daß die Dichotomie zwischen polaren und unpolaren, pericyclischen Reaktionen real ist und daß weitere experimentelle Untersuchungen diese Annahme stützen werden. Wir möchten nun noch einige Bemerkungen zu den Woodward-Hoffmann-Regeln machen:

a) Für thermische Reaktionen zweier Cycloaddenden oder Fragmente wird durch das Konfigurationswechselwirkungsverfahren der gleiche stereochemische Verlauf vorausgesagt wie durch die Woodward-Hoffmann-Regeln. Unser Konfigurationswechselwirkungsmodell enthüllt jedoch, daß bei polaren Reaktionen ein anderer stereochemischer Verlauf elektronisch ebenfalls stabilisiert werden kann.

b) Bei thermischen Reaktionen können die Orbitalsymmetrieüberlegungen nach Woodward-Hoffmann den Rahmen für die Diskussion von Zweielektronen-Konfigurationswechselwirkungseffekten bilden. Wir wie bereits dargestellt haben, liegen doppelt angeregte Zustände bei polaren Reaktionen

energetisch relativ niedrig; dies kann zu übereinstimmender Orbitalsymmetrie des Übergangszustandes der nach Woodward-Hoffmann verbotenen Reaktion und der entsprechenden Produkte führen.

c) Für polare, photochemische Cycloadditionen wird durch die Konfigurationswechselwirkungsanalyse das umgekehrte stereochemische Verhalten wie durch die Woodward-Hoffmann-Regeln vorausgesagt. Der Grund dafür liegt darin, daß die Charge-transfer-Anregung ausschlaggebend ist. Das Prinzip der Erhaltung der Orbitalsymmetrie wird jedoch auch dieser Situation gerecht. So kann zum Beispiel mit Orbitalsymmetrie-Argumenten die umgekehrte Stereoselektivität von polaren und unpolaren [4 + 2]-Photocycloadditionen vorausgesagt werden. Abb. 26 zeigt das Orbitalkorrelationsdiagramm

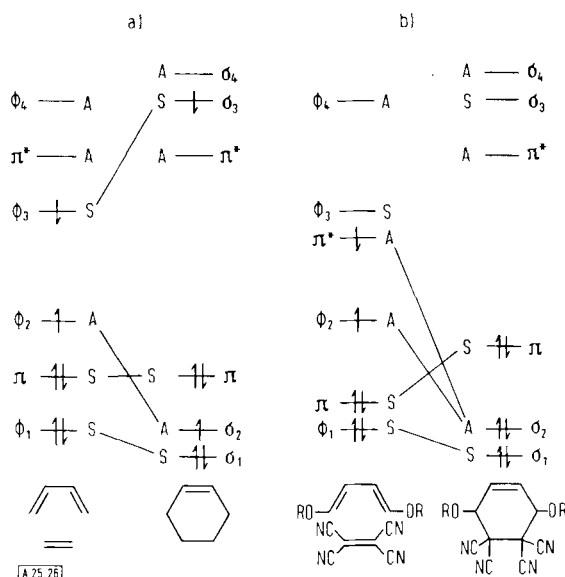
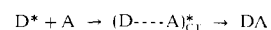


Abb. 26. Korrelationsdiagramm für a) eine semipolare und b) eine polare, suprafaciale [4 + 2]-Cycloaddition.  $\phi_1$ ,  $\phi_2$ ,  $\phi_3$  und  $\phi_4$  sind die  $\pi$ -MOs des ungestörten oder gestörten Butadiens,  $\pi$  und  $\pi^*$  sind die  $\pi$ -MOs des ungestörten oder gestörten Äthylens. Die MO-Korrelationen gelten als „beabsichtigte“ Korrelationen.

für eine semipolare und eine polare, suprafaciale [4 + 2]-Photocycloaddition. Bei der semipolaren Reaktion stimmt die Orbitalsymmetrie des ersten angeregten Zustandes der Reaktanten (eines lokal angeregten Zustandes) nicht mit derjenigen des ersten angeregten Zustandes oder des Grundzustandes des Produktes überein. Im Gegensatz dazu korreliert bei der polaren [4 + 2]-Photocycloaddition der erste angeregte Zustand der Reaktanten (ein Charge-transfer-Zustand) mit einem höher angeregten Zustand des Produktes oder mit dem Grundzustand des Produktes. Wir haben hier einen Fall, bei welchem die Orbitalsymmetrie den Mechanismus und die Stereoselektivität einer Reaktion diktieren kann. Polare [4 + 2]-Cycloadditionen sind [4s + 2s]-stereoselektiv und verlaufen nach dem folgenden Mechanismus:



Das Prinzip der Erhaltung der Orbitalsymmetrie liefert einen bequemen theoretischen Rahmen zur Erforschung der Stereoselektivität sowohl polarer als auch unpolarer pericyclischer Reaktionen, wenn man dies wünscht. Allerdings bietet sich im Konfigurationswechselwirkungsmodell ein genügend einfaches Verfahren an, um Reaktivitätstendenzen sogar in Fällen zu erkennen, bei denen jede Symmetrie fehlt.

Die grundlegenden Ideen und das theoretische Konzept dieser Arbeit gehen auf wichtige Beiträge fähiger Theoretiker zurück. Mullikens Arbeit über Molekülkomplexe<sup>[1,35]</sup> gab den Anstoß zu dieser Untersuchung. Das hier beschriebene Verfahren der Konfigurationswechselwirkung wurde von Mulliken sowie von Longuet-Higgins und Murrell<sup>[1,36]</sup> bei ihren Untersuchungen über die elektronischen Zustände ungesättigter Verbindungen vorgeschlagen<sup>[1,37]</sup>. Schließlich wäre es ein unverzeihliches Versäumnis, nicht zu betonen, daß die hier dargelegten Gedanken eine indirekte Folge zahlloser experimenteller Beiträge von hervorragenden Chemikern sind.

Eingegangen am 12. Juli 1973 [A 25]  
Übersetzt von Dr. P. K. Bischof, Darmstadt

- [1] Vollständige Darstellung der klassischen Arbeit von Woodward und Hoffmann siehe: R. B. Woodward und R. Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie, Weinheim 1970; Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969). Siehe ebenfalls: H. C. Longuet-Higgins u. L. W. Abrahamson, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2045 (1965).
- [2] M. J. S. Dewar, Angew. Chem. 83, 859 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 761 (1971).
- [3] H. L. Zimmerman, Accounts Chem. Res. 4, 272 (1971).
- [4] K. Fukui, Accounts Chem. Res. 4, 57 (1971).
- [5] L. Salem, J. Amer. Chem. Soc. 90, 543, 553 (1968).
- [6] C. Trindle, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3251, 3255 (1969).
- [7] W. A. Goddard III, J. Amer. Chem. Soc. 94, 793 (1972).
- [8] J. F. George u. J. Ross, J. Chem. Phys. 55, 3851 (1971).
- [9] J. Langlet u. J.-P. Malrieu, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7254 (1972); W. L. van der Hart, I. L. C. Mulder u. L. J. Oosterhooft, ibid. 94, 5724 (1972).
- [10] N. D. Epitris, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1924, 1935, 1941, 1946 (1972).
- [11] N. D. Epitris, J. Amer. Chem. Soc. 95, 1191, 1200, 1206, 1214 (1973).
- [12] C. Sandorfy: Electronic Spectra and Quantum Chemistry, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1964.
- [13] R. F. W. Bader, Can. J. Chem. 40, 1164 (1962).
- [14] L. Salem u. J. S. Wright, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5947 (1969).
- [15] R. G. Pearson, Accounts Chem. Res. 4, 152 (1971).
- [16] J. E. Baldwin u. A. H. Andrist, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3289 (1971); J. E. Baldwin, A. H. Andrist u. R. K. Prinschmidt, Jr., Accounts Chem. Res. 5, 402 (1973).
- [17] J. Kice u. J. Michl, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4147 (1970).
- [18] W. Schmidt, Helv. Chim. Acta 54, 862 (1971); K. A. Muskat u. W. Schmidt, ibid. 54, 1195 (1971); W. Schmidt, Tetrahedron Lett. 1972, 581.
- [19] K. Hsu, R. J. Buenker u. S. D. Peyerimhoff, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2117 (1971); R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff u. K. Hsu, ibid. 93, 5005 (1971).
- [20] R. C. Bingham u. M. J. S. Dewar, J. Amer. Chem. Soc. 96, 9107 (1972).
- [21] F. S. Collins, J. K. George u. C. Trindle, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3732 (1972).
- [22] a) R. L. Jackson, J. Chem. Soc. B 1970, 58; b) L. M. Rull u. R. N. Porter, J. Chem. Phys. 51, 4701 (1969).
- [23] J. A. Berson u. L. Salem, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8917 (1972).
- [24] S. P. McGlynn, A. T. Armstrong u. T. Azumi, Mod. Quantum Chem. Lect. Istanbul Int. Summer Sch. 3 (1965).
- [25] I. S. Daviden: Theory of Molecular Excitons, McGraw-Hill, New York 1962.
- [26] Solche Berechnungen sind in Artikeln über Charge-transfer-Wechselwirkungen beschrieben. Siehe: R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc. 74, 811 (1952); L. J. Andrews u. R. M. Keefer, Molecular Complexes in Organic Chemistry, Holden-Day, San Francisco 1964.
- [27] M. J. S. Dewar: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York 1969; R. Hoffmann, Accounts Chem. Res. 4, 1 (1971).
- [28] Zum Beispiel kann die Regioselektivität einer Reaktion mit einer solchen Methode bestimmt werden.
- [29] Diese einfachen Regeln sind in den meisten Lehrbüchern der Quantenchemie zu finden. Siehe z. B.: L. Salem: The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems, Benjamin, New York 1966.
- [30] Die mit den MO-Integralen zu multiplizierenden Proportionalitätsfaktoren wurden aus Platzgründen weggelassen.
- [31] Die Beträge der Coulombterme  $C$  und  $C'$  in den Ausdrücken der Energien für  $D^+A^-$  und  $D^-A^+$  hängen von der Geometrie der Annäherung

der beiden Cycloaddenden ab. Die Energien der Konfigurationen  $D^+A^-$  und  $D^-A^+$  werden deshalb für die  $[s+s]$ - und die  $[s+a]$ -Vereinigung etwas verschieden sein. Um die Konstruktion der Konfigurationswechselwirkungsdiagramme zu vereinfachen, haben wir angenommen, daß die Energien von  $D^+A^-$  und  $D^-A^+$  für beide Arten der Annäherung gleich sind.

- [32] Einen Überblick über Excimere als besondere photochemische Zwischenstufen gibt I. Förster, Angew. Chem. 81, 364 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 333 (1969).
- [33] In diesem Fortschrittsbericht bedeutet der Ausdruck "angeregter Charge-transfer-Komplex" das gleiche wie "angeregter Charge-transfer-Komplex und Exciplex".
- [34] N. D. Epitris, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [35] Für intermolekulare Abstände zwischen 1,75 und 3,0 Å.
- [36] R. Sustmann, unveröffentlichte Ergebnisse, zit. in R. Sustmann u. H. Trill, Angew. Chem. 84, 887 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 838 (1972).
- [37] A. L. Farragher u. F. M. Page, Trans. Faraday Soc. 63, 2369 (1967).
- [38] E. M. Kosower, Progr. Phys. Org. Chem. 3, 81 (1965).
- [39] Siehe dazu auch [4].
- [40] Durch Fin-Konfigurationsanalyse und PMO-Rechnungen kam Herndon zu ähnlichen Folgerungen; W. C. Herndon, Tetrahedron Lett. 1971, 125; W. C. Herndon u. W. B. Giles, Mol. Photochem. 2, 277 (1970).
- [41] N. D. Epitris, J. Amer. Chem. Soc. 95, 5624 (1973).
- [42] K. Kraft u. G. Koltzenburg, Tetrahedron Lett. 1967, 4357, 4723.
- [43] A. Pawda, W. Koen, J. Masaruchia, C. L. Osborn u. D. J. Trecker, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3633 (1971).
- [44] Beispiele für intramolekulare  $[2+2]$ -Cyclodimerisierungen und Cycloreversionen, die eventuell über diradikalische Zwischenstufen verlaufen, siehe in: L. A. Paquette u. J. A. Schwartz, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3215 (1970). Einen anderen Standpunkt vertreten M. J. Goldstein u. M. S. Benson, ibid. 94, 5119 (1972).
- [45] A. T. Cocks, H. M. Frey u. I. D. R. Stevens, Chem. Commun. 1969, 458.
- [46] H. R. Gerberich u. W. D. Walters, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3935, 4884 (1961).
- [47] P. D. Bartlett, G. M. Cohen, S. P. Elliott, K. Hummel, R. A. Mims, C. M. Sharts u. J. Y. Fukunaga, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2899 (1972). Die Energien des  $\pi$ -HOMOs und des  $\pi$ -LUMOs liegen bei Tetrafluoräthylen ähnlich wie bei Äthylen. Deshalb ist die elektronische Stabilisierung des  $[2s+2a]$ -Übergangszustandes bei der Cycloaddition von Tetrafluoräthylen an Äthylen und bei der Cyclodimerisierung zweier Äthylenmoleküle ebenfalls sehr ähnlich.
- [48] J. E. Baldwin u. P. W. Ford, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7192 (1969).
- [49] H. E. O'Neal u. S. W. Benson, J. Phys. Chem. 72, 1866 (1968); Int. J. Chem. Kinet. 1, 221 (1969).
- [50] Siehe auch: E. N. Cain u. R. K. Solly, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3830 (1972).
- [51] H. Yamazaki u. R. J. Cretanovic, J. Amer. Chem. Soc. 91, 520 (1969).
- [52] R. Livingston u. K. S. Wei, J. Phys. Chem. 71, 541 (1967).
- [53] D. O. Cowan u. R. L. Drisko, Tetrahedron Lett. 1967, 1255.
- [54] D. J. Trecker, Org. Photochem. 2, 63 (1969).
- [55] J. C. Dalton, P. A. Wriede u. N. J. Turro, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1318 (1970).
- [56] S. Proskow, H. E. Simmons u. T. L. Cairns, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5254 (1966).
- [57] R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 80, 823 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 754 (1968).
- [58] J. Firl u. S. Sommer, Tetrahedron Lett. 1972, 4713.
- [59] P. D. Bartlett u. A. P. Schapp, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3223 (1970); P. D. Bartlett, Quart. Rev. (London) 24, 473 (1970); J. K. Williams, D. W. Wiley u. B. C. McKusick, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2210 (1962).
- [60] R. S. H. Liu, Tetrahedron Lett. 1969, 1409.
- [61] H. Prinzbach, W. Eberbach u. G. Philippoussian, Angew. Chem. 80, 910 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 887 (1968).
- [62] S. F. Nelson u. J. P. Gillespie, Tetrahedron Lett. 1969, 3259; verwandtes Beispiel siehe: J. R. Edman, J. Org. Chem. 32, 2920 (1967).
- [63] E. T. Corey, J. D. Bass, R. Le Mahieu u. R. B. Mitra, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5570 (1964).
- [64] T. A. Rettig, Ph. D. Thesis, Iowa State University, Ames, Iowa 1965.
- [65] R. Robson, P. W. Grubbe u. J. A. Burltrap, J. Chem. Soc. 1964, 2153.
- [66] Weitere experimentelle Beweise für das Zutreffen der theoretischen Voraussagen siehe: A. O. Cov, P. de Mayo u. R. W. Yip, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1043 (1966); R. L. Cargill u. M. R. Willcott III, J. Org. Chem. 31, 3938 (1966).

- [67] G. Kaupp, *Angew. Chem.* 83, 361 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 340 (1971). Bei substituierten Cyclohexadienen können jedoch auch Konformationseffekte wichtig sein.
- [68] N. J. Turro u. P. A. Wriede, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 320 (1970). Siehe ebenfalls: D. R. Arnold, R. L. Hinman u. A. H. Glick, zit. in *Advan. Photochem.* 6, 301 (1968).
- [69] Eine Ein-Konfigurationen-MO-Näherung führt zu ähnlichen Folgerungen. W. C. Herndon u. W. B. Giles, *Chem. Commun.* 1969, 497.
- [70] H. E. O'Neal u. S. W. Benson, *J. Phys. Chem.* 72, 1866 (1968).
- [71] J. A. Berson u. A. Remanick, *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 4947 (1961).
- [72] I. L. Chow u. T. C. Joseph, *Chem. Commun.* 1968, 604.
- [73] R. Sustman, *Tetrahedron Lett.* 1971, 2717, 2721.
- [74] J. Feuer, W. C. Herndon u. L. H. Hall, *Tetrahedron* 24, 2575 (1968).
- [75] R. Huisgen, R. Grashey u. J. Sauer in *S. Patai: The Chemistry of Alkenes*, Wiley, New York 1964.
- [76] J. P. Simons, *Trans. Faraday Soc.* 56, 391 (1960).
- [77] N. C. Yang u. J. Libman, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 1405 (1972); N. C. Yang, J. Libman, L. Barrett, Jr., M. H. Hui u. R. L. Loesch, *ibid.* 94, 1406 (1972).
- [78] J. A. Berson u. S. S. Olin, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 1086 (1970).
- [79] R. S. Becker u. E. Chen, *J. Chem. Phys.* 45, 2403 (1966).
- [80] H. F. Angus u. D. Bryce-Smith, *Proc. Chem. Soc.* 1959, 327; *J. Chem. Soc.* 1960, 4791.
- [81] S. Farid, *Chem. Commun.* 1967, 1268.
- [82] D. Bryce-Smith u. A. Gilbert, *Chem. Commun.* 1968, 1701.
- [83] Solche experimentellen Ergebnisse sind in [1] diskutiert.
- [84] D. N. Reinholdt, H. C. Volger, C. G. Kouwenhoven, H. Wynberg u. R. Helder, *Tetrahedron Lett.* 1972, 5269.
- [85] K. C. Brannock, R. D. Bupitt, V. W. Goodlett u. J. G. Thweatt, *J. Org. Chem.* 28, 1464 (1963).
- [86] O. L. Chapman, D. T. Pasto, G. W. Borden u. A. A. Griswold, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 1220 (1962).
- [87] R. Breslow, J. Napierski u. A. H. Schmidt, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 5906 (1972).
- [88] R. Gompper, E. Kutter u. H. Kast, *Angew. Chem.* 79, 147 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 171 (1967); R. Gompper, H. U. Wagner u. E. Kutter, *Chem. Ber.* 101, 4123, 4144 (1968); R. Gompper u. G. Seybold, *Angew. Chem.* 83, 45 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 68 (1971).
- [89] Solche experimentellen Ergebnisse sind in [1] diskutiert. Siehe auch: W. G. Dauben, M. S. Kellogg, J. I. Seeman, N. D. Vietmeyer u. P. H. Wendschuh, *Pure Appl. Chem.* 33, 197 (1973).
- [90] G. Quinkert, *Pure Appl. Chem.* 33, 285 (1973); G. Quinkert, *Angew. Chem.* 84, 1157 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 1072 (1972); J. Griffiths u. H. Hart, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 5296 (1968).
- [91] O. L. Chapman u. G. W. Borden, *J. Org. Chem.* 26, 4185 (1961); O. L. Chapman, D. J. Pasto, G. W. Borden u. A. A. Griswold, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 1220 (1962); K. E. Hine u. R. F. Childs, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 145; H. Hart, *Pure Appl. Chem.* 33, 247 (1973).
- [92] Die Möglichkeit der *cis-trans*-Photoisomerisierung des Cycloheptadienons und des anschließenden konrotatorischen Ringschlusses zum *cis*-anellierten bicyclischen Produkt sollte nicht leichtfertig außer acht gelassen werden.
- [93] Dies wird in [1] diskutiert.
- [94] D. W. Turner, *Progr. Phys. Org. Chem.* 4, 31 (1966).
- [95] N. S. Hush u. J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* 51, 600 (1955).
- [96] J. A. Berson u. G. L. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 5303 (1967); J. A. Berson, *Accounts Chem. Res.* 1, 152 (1968).
- [97] J. A. Berson u. G. L. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 1096 (1970).
- [98] F. G. Klärner, *Tetrahedron Lett.* 1971, 3611.
- [99] R. C. Cookson u. J. E. Kemp, *Chem. Commun.* 1971, 385.
- [100] J. A. Berson u. R. Holder, zit. in [23].
- [101] K. Schaffner, *Pure Appl. Chem.* 33, 329 (1973).
- [102] Siehe auch: R. C. F. Braum, R. C. Cookson u. J. Hudec, *Chem. Commun.* 1967, 823; R. C. Cookson, F. N. Gogte, J. Hudec u. N. A. Mirza, *Tetrahedron Lett.* 1965, 3955.
- [103] R. L. Cargill, B. M. Gimarc, D. M. Pond, T. Y. King, A. B. Sears u. M. R. Wilcott, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3809 (1970).
- [104] Siehe [1].
- [105] Siehe jedoch J. A. Berson, *Accounts Chem. Res.* 1, 152 (1968).
- [106] K. J. Crowley, *Proc. Chem. Soc.* 1964, 17; R. Srinivasan, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 3982 (1962).
- [107] R. M. Roberts u. R. G. Landolt, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 2281 (1965); E. F. Kiefer u. C. H. Tanna, *ibid.* 91, 4478 (1969); E. F. Kiefer u. J. Y. Fukunaga, *Tetrahedron Lett.* 1969, 773.
- [108] W. G. Dauben u. W. T. Wipke, *Pure Appl. Chem.* 9, 539 (1964).
- [109] G. W. Wheland: *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl. Wiley, New York 1960; J. Hine, *J. Org. Chem.* 31, 1236 (1966); *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 5525 (1966).
- [110] L. E. Friedrich u. G. B. Schuster, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 4602 (1971).
- [111] H. M. Frey u. R. K. Solly, *Trans. Faraday Soc.* 64, 1858 (1968); E. Foster, A. C. Cope u. F. Daniels, *J. Amer. Chem. Soc.* 69, 1893 (1947); H. M. Frey u. D. C. Montague, *Trans. Faraday Soc.* 64, 2369 (1968).
- [112] E. S. Lewis, J. T. Hill u. E. R. Newman, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 662 (1968).
- [113] W. Cooper u. W. D. Walters, *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 4220 (1958); H. H. Freedman, G. A. Doorakian u. V. R. Sandel, 87, 3019 (1965).
- [114] G. S. Hammond, *Advan. Photochem.* 7, 373 (1969).
- [115] Einen Überblick über diese Resultate vermittelt M. Ottolenghi, *Accounts Chem. Res.* 6, 153 (1973).
- [116] S. P. McGlynn, T. Azumi u. M. Kinoshita: *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1969.
- [117] Das heißt mit derjenigen Stereoselektivität, die nach den theoretischen Überlegungen dieser Arbeit vorausgesagt wird.
- [118] H. P. Kaufmann u. A. K. Sen Gupta, *Liebigs Ann. Chem.* 681, 39 (1965).
- [119] W. Metzner, *Tetrahedron Lett.* 1968, 1321.
- [120] O. L. Chapman, T. H. Koch, F. Klein, P. J. Nelson u. E. L. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1657 (1968).
- [121] H. D. Scharf, *Tetrahedron Lett.* 1967, 4231. Diese Reaktion verläuft auch ohne Sensibilisierung.
- [122] Siehe A. Zweig, *Pure Appl. Chem.* 33, 389 (1973).
- [123] Außer unserer Arbeit sind noch zwei allgemeine theoretische Ansätze zum Verständnis photochemischer Reaktionen erschienen: R. C. Dougherty, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 7187 (1971); J. Michl, *Mol. Photochem.* 4, 243, 257, 287 (1972).
- [124] L. I. Smirnov-Zamkow u. G. A. Piskovitina, *Ukr. Khim. Zh.* 28, 531 (1962).
- [125] M. J. S. Dewar u. R. C. Fahey, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 3645 (1963).
- [126] M. L. Poutsma, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 2161 (1965).
- [127] R. K. Summerbell u. H. E. Lunk, *J. Amer. Chem. Soc.* 79, 4802 (1957).
- [128] P. G. Gassman, *Accounts Chem. Res.* 4, 128 (1971); A. Cairncross u. E. P. Blanchard, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 496 (1966).
- [129] H. H. Wasserman, A. J. Solodar u. L. S. Keller, *Tetrahedron Lett.* 1968, 5597; L. Friedman, R. J. Osiewicz u. P. W. Rabideau, *ibid.* 1968, 5735.
- [130] Die Theorie der Diradikale wurde von L. Salem u. C. Rowland, *Angew. Chem.* 84, 86 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 92 (1972), überzeugend entwickelt.
- [131] Die Bezeichnung „Diradikaloid“ gilt für ein Diradikal mit mehr oder weniger starker Ladungstrennung.
- [132] Diese thermochemischen Berechnungen beziehen sich auf extrem unpolare Cycloreversionen wie die Zersetzung von Cyclobutan, von denen man annehmen kann, daß sie über diradikalische Zwischenstufen verlaufen. Siehe H. E. O'Neal u. S. W. Benson, *J. Phys. Chem.* 72, 1866 (1968).
- [133] G. Klapman, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 223 (1968).
- [134] Stephenson et al. warnen vor möglichen Unzulänglichkeiten einfacher quantenmechanischer Modelle zur Beschreibung diradikalischer Wechselwirkungen. Siehe: L. M. Stephenson, T. A. Gibson u. J. I. Brauman, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 2849 (1973).
- [135] R. S. Mulliken u. W. B. Person: *Molecular Complexes*, Wiley-Interscience, New York 1969.
- [136] H. C. Longuet-Higgins u. J. N. Murrell, *Proc. Phys. Soc. (London)* A 68, 601 (1955); J. N. Murrell, *J. Chem. Phys.* 37, 1162 (1962); J. N. Murrell: *The Theory of Electronic Spectra of Organic Molecules*, Methuen, London 1963.
- [137] Siehe auch die folgenden interessanten Zusammenfassungen: H. Suzuki: *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules*, Academic Press, New York 1967; S. P. Glynn, L. G. Vanquickenborne, M. Kinoshita u. D. G. Carroll: *Introduction to Applied Quantum Chemistry*, Holt, Rinehart and Winston, New York 1972.