

# Orbitalkorrespondenz-Analyse mit maximaler Symmetrie<sup>[\*\*]</sup>

Von E. Amitai Halevi<sup>[\*]</sup>

Der Gebrauch der Orbitalkorrespondenz-Analyse mit maximaler Symmetrie (OCAMS<sup>[\*\*\*]</sup>) zur Bestimmung des erlaubten Verlaufs einer Reaktion wird in der Ausdrucksweise der vertrauten „A,S“-Notation erläutert. Mehrere allgemein bekannte thermische und photochemische Reaktionen werden als Beispiele behandelt: der Polyen-Ringschluß, die Fragmentierung und Dimerisierung des Cyclobutadiens, die  $[\pi 4 + \pi 2]$ -Cycloaddition und die Isomerisierung des Dewarbenzols. Der Zusammenhang zwischen dem OCAMS-Verfahren und den klassischen Korrelationsverfahren von Woodward und Hoffmann und von Longuet-Higgins und Abrahamson wird ebenso verdeutlicht wie auch die Ursache der gelegentlich auftretenden Widersprüche zwischen den Voraussagen von OCAMS und denen der klassischen Verfahren.

## 1. Einleitung

Obwohl das Erkennen der Symmetrie als wichtigen Faktor für die chemische Reaktivität nahezu ein halbes Jahrhundert zurückliegt<sup>[1]</sup>, wurden Symmetriebetrachtungen erst nach dem Erscheinen des klassischen Beitrags von Woodward und Hoffmann<sup>[2]</sup> zu einem wesentlichen Bestandteil der Denkweise fast aller Chemiker – insbesondere der Organiker – bei der Behandlung von Reaktionsmechanismen.

Seither sind die Entwicklungen auf diesem Gebiet so rasch und mannigfaltig, daß der Vorschlag eines weiteren, formal andersartigen Eindringens in den Problemkreis<sup>[3]</sup> nur mit Zurückhaltung aufgenommen werden kann. Selbst nach der theoretischen Absicherung<sup>[4]</sup> der neuen Methode ist deren Begründung auf folgende Fragen vorbereitet:

1. Enthält die Methode wirklich neue Gesichtspunkte, durch die sie so aus herkömmlichen Verfahren herausgehoben wird, daß es sich lohnt, sie zu beherrschen?

2. Wenn ja, ist sie genügend einfach zu erlernen und hinreichend leicht anzuwenden, so daß man hoffen kann, daß sie als praktikabler Ersatz für die konventionellen Verfahren akzeptiert wird, immer dann, wenn diese keine eindeutigen Aussagen erlauben?

Der vorliegende Beitrag ist ein Versuch, diese beiden Fragen für die Orbitalkorrespondenz-Analyse mit maximaler Symmetrie (OCAMS)<sup>[3,4]</sup> positiv zu beantworten. Wie das Woodward-Hoffmann-Verfahren und im Gegensatz zu Methoden, die auf dem VB-Formalismus aufbauen<sup>[5,6]</sup> oder Konfigurationswechselwirkung berücksichtigen<sup>[7]</sup>, ist OCAMS im wesentlichen ein Einelektronen-HMO-Verfahren, wenngleich es auch als Basis für Zustandskorrelationen mit Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung benützt werden kann<sup>[8]</sup>. Weiterhin wird die explizite Betrachtung der Topologie<sup>[9,10]</sup> oder Aromatizität<sup>[11,12,6a]</sup> vermieden, obwohl Orbitalsymmetrie und molekulare Topologie in klarem Zusammenhang stehen. Schließlich wird den Grenzorbitalen keine besondere Bedeu-

tung zugemessen<sup>[13,14]</sup>, sondern alle besetzten Orbitale von Edukt und Produkt werden a priori als gleichwertig angesehen.

OCAMS ist in mancher Hinsicht mit der bahnbrechenden Arbeit von Bader<sup>[15]</sup> verwandt, die in jüngerer Zeit wieder aufgefrischt und erweitert worden ist<sup>[16,17]</sup>, und hat auch gemeinsame Züge mit der kürzlich von McIver vorgeschlagenen Methode<sup>[18]</sup>. Am engsten ist die Beziehung jedoch zum Orbitalkorrelationsverfahren von Woodward und Hoffmann<sup>[19]</sup>, das von Longuet-Higgins und Abrahamson mittels Konfigurationskorrelation formal untermauert wurde<sup>[20]</sup>. Deshalb werden Vorgehen und Ergebnisse des OCAMS-Verfahrens in der folgenden Diskussion immer wieder verglichen mit dieser „WHLHA-Analyse“, die nicht nur in ihren Hauptzügen ähnlich, sondern auch von den bisher verwendeten Methoden bei weitem die bekannteste ist. Dies ist auch der Grund, weshalb in diesem Beitrag die gebräuchliche „A,S“-Bezeichnung übernommen wird anstelle der gruppentheoretischen Notation, die – obwohl kompakter und eindeutiger – vielen Organikern wenig vertraut ist.

## 2. Orbitalkorrespondenz-Analyse: Polyen-Cyclisierung

In ihrer ersten Mitteilung<sup>[13]</sup> hatten Woodward und Hoffmann den Polyenringschluß lediglich anhand der Symmetrieeigenschaften des höchsten besetzten und tiefsten unbesetzten Molekülorbitals (HOMO und LUMO) diskutiert. In ihrer zweiten Mitteilung<sup>[19]</sup> kamen sie auf die gleiche Reaktion zurück – die auch Longuet-Higgins und Abrahamson als zentrales Beispiel benutzten<sup>[20]</sup> – berücksichtigten nunmehr aber die Korrelationen zwischen allen an der Reaktion beteiligten Edukt- und Produktorbitalen. Ein kurzer Überblick über die wohlbekannte WHLHA-Analyse der Cyclisierung von *s-cis*-Butadien zum Cyclobuten möge die anschließende Darlegung des OCAMS-Verfahrens erleichtern.

### 2.1. WHLHA-Korrelationsverfahren

Man erkennt in Abbildung 1 oben, daß das Edukt (1) und das Produkt (2) zwei gemeinsame Symmetrieelemente haben: eine zweizählige Drehachse  $C_2$  und eine Spiegelebene  $\sigma$ , die das Molekül halbiert. (1) und (2), die der Symmetriepunktgruppe  $C_{2v}$  angehören, haben jeweils noch eine Spiegelebene in der Molekülebene; aber dieses dritte Symmetrieelement, das wir mit  $\sigma'$  bezeichnen können, wird als „nutzlos“

[\*] Prof. Dr. E. A. Halevi  
Department of Chemistry  
Technion-Israel Institute of Technology  
Haifa (Israel)

[\*\*] Dieser Beitrag wurde geschrieben während sich der Autor der Gastfreundschaft des Department of Chemistry, University of California, Irvine, erfreute.

[\*\*\*] Von englisch: Orbital Correspondence Analysis in Maximum Symmetry.

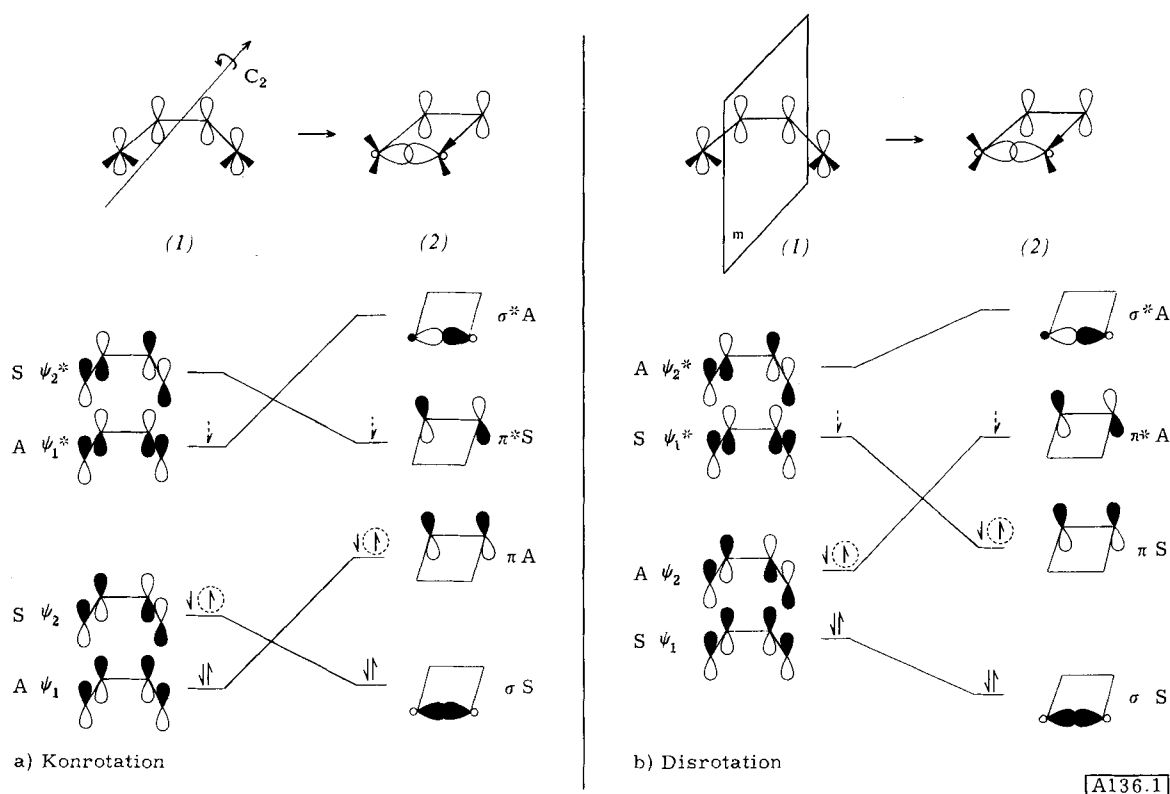


Abb. 1. WHLHA-Korrelationsdiagramme für den Ringschluß des *s-cis*-Butadiens.

außer acht gelassen, da es keine Bindungen halbiert, die bei der Reaktion geknüpft oder gelöst werden<sup>[2]</sup>.

Um (1) in (2) umzuwandeln, müssen die beiden Methylengruppen um jeweils 90° gedreht werden; wenn diese Drehungen aber zeitlich voneinander unabhängig stattfinden, wird jegliche molekulare Symmetrie entlang des Reaktionsweges aufgehoben. Werden die beiden Drehungen konzertiert ausgeführt, dann kann entweder  $C_2$  oder  $m$  – nicht aber alle beide – als Symmetrieelement beibehalten werden; welches erhalten bleibt, hängt davon ab, ob die beiden Methylengruppen gleichsinnig (Konrotation) oder gegensinnig (Disrotation) gedreht werden. Daher sind zwei Korrelationsdiagramme aufzustellen, für jede der beiden Bewegungsarten eines. In jedem werden die Symmetrieeigenschaften der Molekülorbitale bezüglich des Symmetrieelementes spezifiziert, das entlang des Reaktionsweges erhalten bleibt, also  $C_2$  bei der Konrotation (Abb. 1 a) und  $m$  bei der Disrotation (Abb. 1 b). Die Anordnung der Molekülorbitale nach steigender Energie, die natürlich in beiden Diagrammen die gleiche ist, ist selbstverständlich, genau so wie die Charakterisierung der Orbitale als S (symmetrisch) oder A (antisymmetrisch) für jede der beiden Bewegungsarten. Zwischen Edukt- und Produktorbitalen gleicher Symmetrie werden Korrelationslinien gezogen, wobei darauf zu achten ist, die quantenmechanische Regel nicht zu verletzen, wonach Korrelationslinien gleicher Symmetrie sich nicht schneiden dürfen („Non-crossing“-Regel).

Abbildung 1 a zeigt, daß die beiden im Grundzustand des Diens zweifach besetzten Orbitale beim konrotatorischen Ringschluß mit den beiden besetzten Orbitalen des Produktes korrelieren. In der Sprache der Konfigurationskorrelationen heißt dies, daß die Grundzustandskonfiguration des Edukts mit der des Produkts korreliert:  $\psi_1(A)^2 \psi_2(S)^2 \rightleftharpoons \sigma(S)^2 \pi(A)^2$ .

Sowohl vom Standpunkt der Orbital- als auch der Konfigurationskorrelation kann die thermische Reaktion im Grundzustand als konrotatorisch „erlaubt“ charakterisiert werden. Im Gegensatz dazu zeigt Abbildung 1 b, daß der thermische Ringschluß disrotatorisch „verboten“ ist, ob man nun das Kreuzen der Korrelationslinien zwischen besetzten und unbesetzten Orbitalen – bekanntlich als HOMO-LUMO-Kreuzen bezeichnet – zu Rate zieht, oder die fehlende Korrelation zwischen den beiden Grundzustandskonfigurationen:  $\psi_1(S)^2 \psi_2(A)^2 \nrightarrow \sigma(S)^2 \pi(S)^2$ .

Ehe wir zur Reaktion im angeregten Zustand übergehen, müssen wir uns in Erinnerung rufen, daß kein Einelektronenmodell zwischen Singulett und Triplett der gleichen Elektronenkonfiguration unterscheiden kann. Unter Vorwegnahme der Diskussion von „Open-shell“-Reaktionen (Abschnitt 5) sind die den Spin veranschaulichenden Halbpfeile in Abbildung 1 für den Triplettzustand gezeichnet. Zunächst wird aber die Reaktion im angeregten Zustand so behandelt, als wäre sie für beide Multiplizitäten gleich.

Wir kehren zu Abbildung 1 a zurück und betrachten die Anregung aus dem HOMO  $\psi_2$  in das LUMO  $\psi_1^*$ , wodurch beide Orbitale einfach besetzt werden. Da das einfach besetzte Orbital  $\psi_2$  mit dem zweifach besetzten Orbital  $\sigma$  korreliert, und nicht mit dem einfach besetzten  $\pi$  oder  $\pi^*$ , ist die konrotatorische Reaktion im angeregten Zustand „verboten“, eine Folgerung, die durch die fehlende Konfigurationskorrelation zwischen den beiden tiefsten angeregten Zuständen bestätigt wird:  $\psi_1(A)^2 \psi_2(S)^1 \psi_1^*(A)^1 \nrightarrow \sigma(S)^2 \pi(A)^1 \pi^*(S)^1$ .

Aus Abbildung 1 b geht hervor, daß aufgrund der sich überkreuzenden Korrelationslinien zwischen den einfach besetzten HOMOs und LUMOs sowie der Tatsache, daß die beiden zweifach besetzten Orbitale  $\psi_1$  und  $\sigma$  beide symmetrisch sind,

oder – damit äquivalent und kürzer –, daß aufgrund der Korrelation  $\psi_1(S)^2 \psi_2(A)^1 \psi_1^*(S)^1 \rightleftharpoons \sigma(S)^2 \pi(S)^1 \pi^*(A)^1$  die photochemische Reaktion disrotatorisch „erlaubt“ ist.

Zum Vergleich mit der OCAMS-Methode halten wir zwei wichtige Merkmale der WHLHA-Methode fest:

1. Nicht alle dem Edukt und Produkt gemeinsamen Symmetrieelemente werden in der Analyse benützt. Im Beispiel wurde die molekulare Spiegelebene  $m'$  als „unwichtig“ außer acht gelassen.

2. Reaktionswege, die auf unterschiedliche Weise die Symmetrierniedrigen, werden getrennt analysiert. Die symmetrieraufhebende Bewegung (hier eine Kon- oder Disrotation) wird nicht explizit erfaßt; statt dessen werden ihre Konsequenzen dadurch berücksichtigt, daß jedes Orbital bezüglich der Symmetrieelemente charakterisiert wird, die nach der symmetrierniedrigenden Störung noch vorhanden sind (in unserem Beispiel entweder  $C_2$  oder  $m$ , nicht aber beide).

Es wird nun gezeigt, wie OCAMS auf andere Weise über den Polyenringschluß die gleiche Information liefert, nämlich durch die Untersuchung der Symmetrieeigenschaften nicht nur der Molekülorbitale, sondern auch der symmetrierniedrigenden Bewegungen, und durch die Gewähr, daß diese Symmetrieeigenschaften bezüglich aller dem Edukt und Produkt gemeinsamer Symmetrieelemente bestimmt werden, und nicht nur bezüglich einiger willkürlich ausgewählter.

## 2.2. Direkte Korrespondenz

Zuerst untersuchen wir die Symmetrie der Molekülorbitale bezüglich der beiden „wichtigen“ Symmetrieelemente. Abbildung 2, die im wesentlichen eine Überlagerung der Abbildungen 1a und 1b ist, zeigt, daß es bei ungestörter Geometrie vier verschiedene Orbitaltypen gibt: erstens SS, symmetrisch bezüglich  $C_2$  und  $m$ ; zweitens AA, antisymmetrisch bezüglich  $C_2$  und  $m$ ; drittens SA, symmetrisch bezüglich  $C_2$ , aber antisymmetrisch bezüglich  $m$ ; und viertens AS, entsprechend umgekehrt. Die Orbitale der beiden ersten Typen liegen offensichtlich in der Molekülebene  $m'$  und sind bezüglich Spiegelung an ihr symmetrisch, während die der beiden letzten Typen einen Knoten in der Molekülebene aufweisen und somit bezüglich  $m'$  antisymmetrisch sind. Mit anderen Worten, die Orbitale des Typs 1 und 2 sind  $\sigma$ -, die des Typs 3 und 4  $\pi$ -Orbitale. Wollten wir den  $\pi$ - oder  $\sigma$ -Charakter eines jeden Orbitals explizit kennzeichnen, dann könnten wir den beiden Symmetriespezifikationen bezüglich  $C_2$  und  $m$  noch ein drittes A oder S hinzufügen, das die Symmetrie bezüglich  $m'$  spezifiziert. AS würde so zu ASA, SA zu SAA, und die beiden  $\sigma$ -Typen zu SSS und AAS. In der  $C_{2v}$ -Symmetrie ist diese Überspezifikation unnötig, da der  $\pi$ - oder  $\sigma$ -Charakter eines jeden Orbitals auch so klar ist. Die Symmetrieeigenschaften bezüglich  $C_2$ ,  $m$  und  $m'$  sind eindeutig bestimmt durch die Angabe von beliebigen zwei davon<sup>[21]</sup>.

Zwei der vier Orbitale des Cyclobutens können in *direkte Korrespondenz* mit denen des Butadiens gebracht werden ( $SA \leftrightarrow SA$ ;  $AS \leftrightarrow AS$ ); damit ist sichergestellt, daß zwei Produktorbitale ohne irgendwelche Symmetrierniedrigung mit zwei Eduktorbitalen korrelieren können. Selbst wenn die Symmetrie durch eine Kon- oder Disrotation erniedrigt werden sollte, könnten diese Orbitalpaare immer noch miteinander korrelieren, da ihre Symmetrieeigenschaften bezüglich  $C_2$  und  $m$  jeweils identisch sind und es bezüglich des Symmetrieelements bleiben, das entlang der Reaktionskoordinate erhalten bleibt.

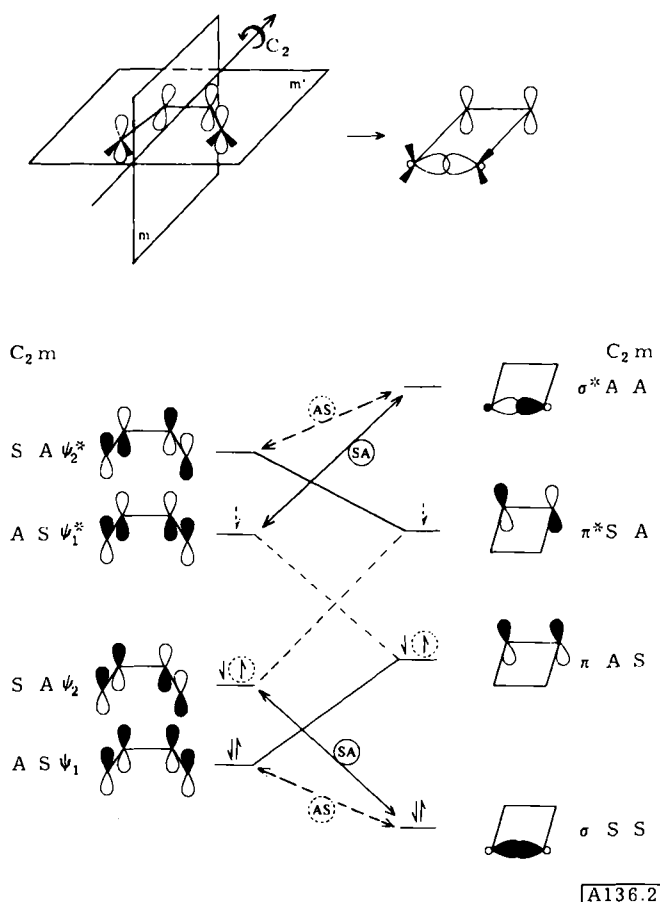


Abb. 2. Korrespondenzdiagramm für den Ringschluß des s-cis-Butadiens.

	Direkte Korrespondenz	Induzierte Korrespondenz
konrotatorisch	—	—
disrotatorisch	—	—

Bemerkenswert ist aber, daß  $\pi$  mit  $\psi_1$  und  $\psi_1^*$  korrespondiert sowie  $\pi^*$  mit  $\psi_2$  und  $\psi_2^*$ , während entlang eines Reaktionsweges jedes Produktorbital nur mit einem Eduktorbital korrelieren kann. Eine Korrespondenzlinie zwischen Orbitalen gleicher Gesamtsymmetrie, also eine direkte Korrespondenz, zeigt deshalb lediglich an, daß die beiden Orbitale miteinander korrelieren können, ob die Symmetrie nun reduziert wird oder nicht, nicht aber, ob sie wirklich miteinander korrelieren werden. Die wirklichen Orbitalkorrelationen, die für verschiedene Reaktionswege verschieden sind, können schwerlich ermittelt werden, solange die Natur des Reaktionsweges nicht bestimmt worden ist<sup>[22]</sup>. Da die beiden  $\sigma$ -Orbitale, insbesondere das im Grund- und im ersten angeregten Zustand zweifach besetzte Orbital  $\sigma(SS)$ , nicht an direkten Korrespondenzen beteiligt sind, ist es einleuchtend, daß der Ringschluß nicht ohne Symmetrierniedrigung verlaufen kann, und zwar wegen der strikten Notwendigkeit, daß zwei Elektronen aus einem  $\pi$ -Orbital des Butadiens in ein  $\sigma$ -Orbital des Cyclobutens übergehen.

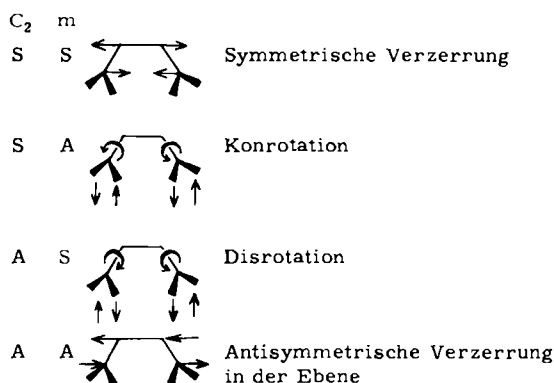
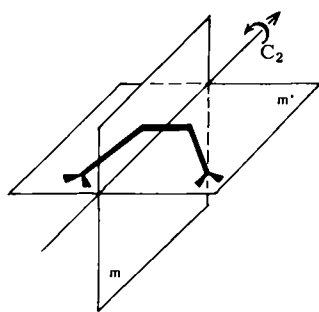
## 2.3. Induzierte Korrespondenz

Wir müssen deshalb eine Möglichkeit finden, eine Korrespondenz zwischen einem der beiden zweifach besetzten  $\pi$ -Orbitale des Butadiens und dem bindenden  $\sigma$ -Orbital des Cyclobutens zu induzieren. Zu diesem Zwecke wird aus der Theorie zur Bestimmung spektroskopischer Auswahlregeln ein Verfahren entlehnt und folgendermaßen umformuliert: *Korrespon-*

denz zwischen zwei Orbitalen, die bezüglich eines gegebenen Symmetrieelementes beide symmetrisch oder beide antisymmetrisch sind, kann nur durch eine bezüglich dieses Symmetrieelementes symmetrische Geometriestörung induziert werden. Ist das eine Orbital symmetrisch und das andere antisymmetrisch bezüglich eines bestimmten Symmetrieelementes, dann können sie nur durch eine bezüglich dieses Symmetrieelementes antisymmetrische Störung der Geometrie in Korrespondenz gebracht werden.

Um beispielsweise eine Korrespondenz  $AS \leftrightarrow SS$  zu induzieren, muß das System entlang einer Koordinate verzerrt werden, die antisymmetrisch bezüglich  $C_2$ , aber symmetrisch bezüglich  $m$  ist, die also als AS klassifiziert werden kann. Umgekehrt bedarf es einer Bewegung mit dem Symmetrieverhalten SA, um die Korrespondenz  $SA \leftrightarrow SS$  (und/oder  $AS \leftrightarrow AA$ ) zu induzieren.

Die Bestimmung der Symmetrieeigenschaften molekularer Geometrieänderungen – allgemeine Übung in der Schwingungsspektroskopie – ist den Organikern weniger vertraut, aber nicht schwieriger als die ähnliche Charakterisierung von Molekülorbitalen. Abbildung 3 zeigt einige Symmetriekoordinaten, d. h. Koordinaten, die entweder symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich aller Symmetrieelemente des Systems sind, wobei die Bewegungen der einzelnen Atome durch Pfeile gekennzeichnet werden. Wenn bei der Durchführung einer bestimmten Symmetrieeoperation, beispielsweise Spiegelung an  $m$ , alle Pfeile in sich selber oder in Pfeile gleicher Länge und Richtung übergehen, ist die Koordinate bezüglich  $m$  symmetrisch (S); wenn diese Spiegelung an  $m$  alle Pfeile in Pfeile der gleichen Länge, aber entgegengesetzter Richtung überführt, ist die Koordinate antisymmetrisch (A). Geschieht weder das eine noch das andere, ist die Bewegung keine Symmetriekoordinate<sup>[23]</sup>.



A136.3

Abb. 3. Einige Symmetriekoordinaten von s-cis-Butadien.

Das Korrespondenzdiagramm in Abbildung 2 kann nun vervollständigt werden, indem man den direkten Korrespondenzen zwischen besetzten Orbitalen die notwendigen induzierten Korrespondenzen hinzufügt (die durch Doppelpfeile gekenn- und entsprechend der Symmetrie der induzierenden Koordinate bezeichnet werden). Für die Reaktion im Grundzustand verlangt  $\psi_2(SA) \leftrightarrow \sigma(SS)$  eindeutig nach einer Bewegung SA, und das ist nach Abbildung 3 die Konrotation. Entsprechend ist für die Reaktion im angeregten Zustand eine Disrotation – in Abbildung 3 als AS charakterisiert – geeignet, die geforderte Korrespondenz  $\psi_1(AS) \leftrightarrow \sigma(SS)$  zu induzieren. Die Übereinstimmung mit den WHLHA-Voraussagen wird noch deutlicher, wenn man beachtet, daß der durch die Konrotation ausgewählte Satz direkter und induzierter Korrespondenzen (ausgezogene Linien in Abb. 2) die Korrelationslinien der Abbildung 1 a reproduziert, während die disrotatorischen Korrespondenzen (gestrichelte Linien in Abb. 2) in gleicher Weise Abbildung 1 b wiedergeben.

## 2.4. Wurde irgend etwas gewonnen?

Da die Voraussagen von OCAMS für den Polyenringschluß mit denen der WHLHA-Analyse identisch sind, müssen wir zu weniger einfachen Reaktionen übergehen, um die größere Aussagekraft von OCAMS deutlich zu machen. Einige Vorteile am Rande sind aber schon bemerkbar:

a) Die Triebkraft der Reaktion und der die Stereochemie determinierende Faktor sind für thermische wie auch photochemische Reaktion eindeutig die Bildung einer  $\sigma$ -Bindung aus einem  $\pi$ -Elektronenpaar. Dieser Aspekt bleibt bei der herkömmlichen Analyse verborgen, in der  $\pi$ - und  $\sigma$ -Orbitale, die beide S oder A bezüglich  $C_2$  oder  $m$  sein können, formal nicht voneinander unterschieden werden.

b) Die Rechtfertigung dafür, bestimmte Symmetrieelemente für wichtiger zu erachten als andere, wird klar.  $C_2$  ist das entscheidende Symmetrieelement für eine Konrotation und  $m$  für eine Disrotation, da dies jeweils die diagnostischen Symmetrieelemente sind, die entlang der Reaktionskoordinate nicht zerstört werden. Die geringere Bedeutung der Spiegelebene  $m'$  liegt nicht darin, daß sie keine Bindungen halbiert, die während der Reaktion gebildet oder aufgebrochen werden, sondern vielmehr darin, daß sie entlang keines der beiden zum Ringschluß führenden Reaktionswege beibehalten wird. Im Falle anderer Reaktionen, wie sie in den folgenden Abschnitten behandelt werden, kann sie gute diagnostische Dienste leisten, ob sie nun zu knüpfende oder zu lösende Bindungen halbiert oder nicht<sup>[24]</sup>.

c) Durch die vollständige Charakterisierung der Orbitale vor der Symmetrierniedrigung enthebt OCAMS der Notwendigkeit, den Reaktionsweg durch Intuition oder „trial and error“ zu bestimmen. Dieser Aspekt kann besonders wichtig sein bei Reaktionen, bei denen mögliche Reaktionswege intuitiv weniger leicht zugänglich sind als in unserem Beispiel, und deshalb ein solcher Reaktionsweg möglicherweise übersehen werden kann.

## 3. Maximale Symmetrie: Reaktionen des Cyclobutadiens

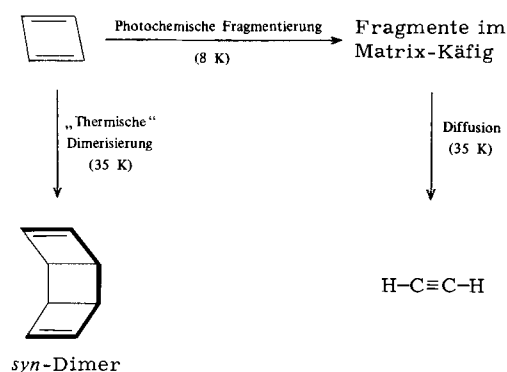
Chapman et al. haben Cyclobutadien photochemisch bei sehr tiefen Temperaturen in einer Argonmatrix dargestellt

und die in Schema 1 zusammengefaßten Reaktionen beobachtet<sup>[25]</sup>. Anhand dieser Reaktionen werden die Vorteile zweier Aspekte der maximalen Symmetrie demonstriert:

a) Ein bevorzugter Reaktionsweg ergibt sich zwanglos aus einem Korrespondenzdiagramm, und wird nicht dadurch erhalten, daß man mehrere mögliche Reaktionswege intuitiv aussucht und einzeln daraufhin untersucht, ob sie „erlaubt“ sind.

b) Alle Symmetrieelemente, die zur vollständigen Charakterisierung des Systems notwendig sind, werden beibehalten und nicht einige von ihnen willkürlich als wichtig und andere als weniger wichtig angesehen.

Schema 1.



### 3.1. Fragmentierung von Cyclobutadien

Der Grundzustand des Cyclobutadiens ist fast sicher ein planares Singulett; ob das Molekül aber – wie von der Hückel-Theorie gefordert – rechteckig ist, oder ob die Elektronenkorrelation stark genug ist, es bevorzugt in der quadratischen Geometrie zu stabilisieren, ist weniger klar<sup>[26, 27]</sup>. In beiden Fällen unterscheidet die Fragmentierung in zwei Acetylenmoleküle notwendigerweise zwischen den Bindungen, die gespalten werden, und denen, die im Produkt erhalten bleiben. Der „Reaktant“ kann deshalb entweder als eines der beiden äquivalenten rechteckigen Isomere des Cyclobutadiens aufgefaßt werden, oder – falls das tiefste Singulett tatsächlich quadratisch ist – als leicht verzerrt in Richtung auf die Fragmentierung hin.

Wieder beginnen wir mit der WHLHA-Analyse und charakterisieren die Molekülorbitale in Abbildung 4 bezüglich der beiden „wichtigen“ Spiegelebenen  $m_1$  und  $m_2$ , welche die neuen  $\pi$ -Bindungen und die aufbrechenden  $\sigma$ -Bindungen halbieren. Die vier besetzten Orbitale und das tiefste unbesetzte Orbital (das als einziges unbesetztes Orbital in der Abbildung gezeigt wird) werden auf beiden Seiten aufgrund der üblichen Überlegungen energetisch angeordnet:  $\sigma$ -Wechselwirkungen sind stärker als  $\pi$ -Wechselwirkungen; die Energie nimmt mit der Zahl der Knotenflächen zu; etc. Zwei spezielle Punkte sollten beachtet werden: 1.  $\psi_-$  und  $\psi_+^*$ , die im quadratisch-planaren Molekül energiegleich wären, sind in der gezeigten Weise in das HOMO und das LUMO aufgespalten. 2. Wie häufig erforderlich, wenn das Produkt aus zwei separaten Molekülen besteht, stellt man es als einen Punkt auf der Reaktionskoordinate dar, an dem sich die beiden Moleküle noch in Wechselwirkung miteinander befinden. Andernfalls wären alle vier Kombinationen der bindenden  $\pi$ -Orbitale entartet, und es gäbe

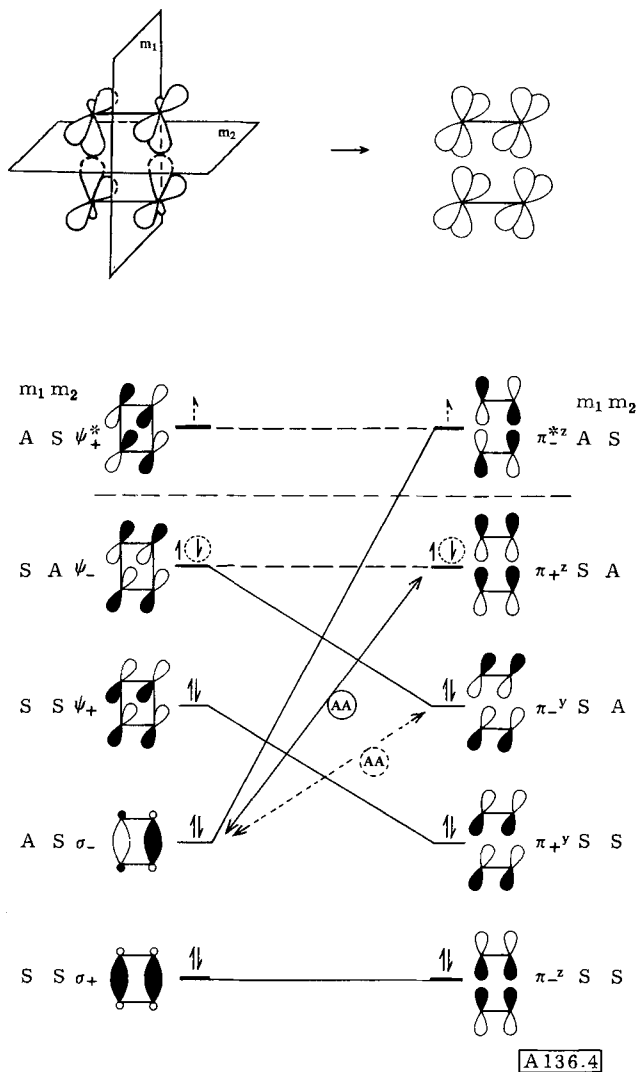


Abb. 4. Vorläufige Analyse der Fragmentierung des Cyclobutadiens (die höheren unbesetzten Orbitale werden nicht gezeigt). Ausgezogene Linien: WHLHA-Korrelationen. Doppelpfeile: Induzierte Korrespondenzen (ausgezogen: thermisch; gestrichelt: photochemisch).

keinen Grund dafür,  $\pi^{*z}$  – die am wenigsten antibindende Kombination der  $\pi^*$ -Orbitale – als das LUMO zu charakterisieren und die drei anderen Kombinationen zu ignorieren.

Zeichnet man die üblichen WHLHA-Korrelationslinien in Abbildung 4 ein, so ergibt sich, daß die Reaktion thermisch und photochemisch verboten ist, weil das stark bindende zweifach besetzte Orbital  $\sigma_-(AS)$  mit dem LUMO korreliert, das im Grundzustand nicht und im tiefsten angeregten Zustand nur einfach besetzt ist.

Im Sinne der bereits bekannten Eigentümlichkeiten von OCAMS können wir die WHLHA-Korrelationslinien als direkte Korrespondenzen auffassen und untersuchen, ob sich die fehlende Korrespondenz durch eine Geometrieänderung induzieren läßt, die als sinnvolle Reaktionskoordinate dienen könnte. Für die Reaktion im Grundzustand ist dies die Korrespondenz  $\sigma_-(AS) \leftrightarrow \pi_+^z(SA)$ , die durch eine Geometrieänderung entlang einer AA-Symmetriekoordinate induziert werden kann. Im angeregten Zustand korrespondieren die einfach besetzten HOMOs und LUMOs direkt miteinander; es wird daher die Korrespondenz  $\sigma_-(AS) \leftrightarrow \pi_-^z(SA)$  gefordert, die ebenfalls eine Geometrieänderung vom Typ AA notwendig macht. Die beobachtete photochemische Fragmentierung kann also mit einer bezüglich  $m_1$  und  $m_2$  antisymmetrischen

Reaktionskoordinate verständlich gemacht werden. Warum wird dann aber die thermische Fragmentierung, die eine Reaktionskoordinate mit gleicher Symmetrie zu erfordern scheint, nicht auch beobachtet?<sup>[28]</sup>

Der Grund für diesen offensichtlichen Widerspruch ist, daß zwei Koordinaten – oder auch zwei Orbitale – beide als AA charakterisiert werden können und trotzdem symmetrisch nicht äquivalent sind, da ihre Charakterisierung lediglich mit Hilfe von  $m_1$  und  $m_2$  in der für das System angenommenen höheren Symmetrie unzureichend ist<sup>[29]</sup>.

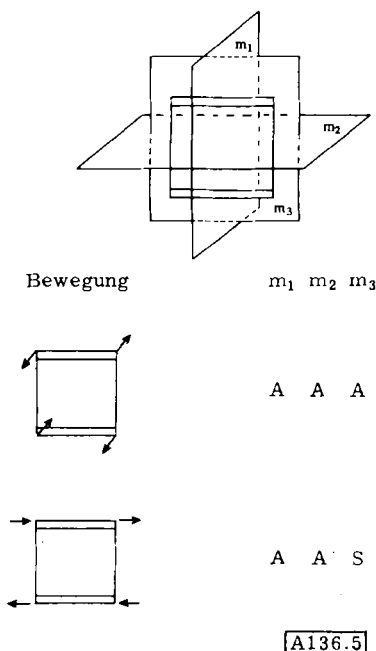
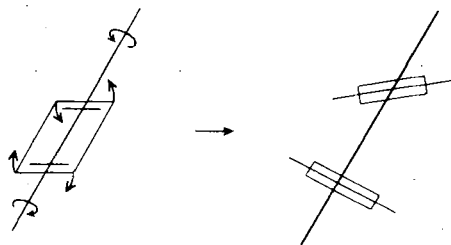


Abb. 5. AA-Koordinaten von Cyclobutadien.

Von den beiden AA-Koordinaten in Abbildung 5 entspricht die eine einer Bewegung aus der Molekülebene heraus, die bezüglich des unberücksichtigten Symmetrieelementes  $m_3$  antisymmetrisch ist, und die andere einer bezüglich  $m_3$  symmetrischen Verzerrung in der Molekülebene. Die erste Koordinate mit der vollständigen Charakterisierung AAA könnte nach Schema 2 eine geeignete Reaktionskoordinate für den konzentrierten Bruch der beiden  $\sigma$ -Bindungen unter Bildung zweier Acetylenmoleküle sein; nicht aber die zweite Koordinate AAS, da die Schwächung der beiden Bindungen an der Längsseite des Rechtecks wahrscheinlich von der Bildung einer neuen Bindung über die Diagonale hinweg zu einer transoiden  $C_4$ -Kette begleitet wäre.

Schema 2.



Um festzustellen, welche dieser beiden Koordinaten der thermischen und welche der photochemischen Fragmentie-

rung zuzuordnen ist, wird Abbildung 4 nochmals als Abbildung 6 gezeichnet, in der die Orbitale nun bezüglich  $m_1$ ,  $m_2$  und  $m_3$  charakterisiert werden.

Die direkten Korrespondenzen zwischen den drei bindenden Orbitalpaaren bleiben die gleichen. Die für die Induktion der von der thermischen Fragmentierung geforderten Korrespondenz notwendige Geometrieänderung offenbart sich nun als der ungeeignete Typ AAS; damit wird verständlich, warum diese Reaktion nicht beobachtet werden kann, da eine Reaktion, die formal entlang einer Symmetriekoordinate „erlaubt“ ist, welche aus geometrischen Gründen nicht als Reaktionskoordinate in Frage kommt, sicherlich ebenso wenig abläuft wie eine formal „verbotene“ Reaktion. Die für die photochemische Fragmentierung notwendige Korrespondenz  $\sigma_-(\text{ASS}) \leftrightarrow \pi_-(\text{SAA})$  wird genau durch die in Schema 2 als günstig erkannte Bewegung induziert. Diese AAA-Koordinate ist auch geeignet, eine überkreuzende Korrespondenz zwischen HOMO und LUMO zu induzieren, die jetzt nicht mehr – wie in Abbildung 4 fehlerhaft gezeigt – in direkter Korrespondenz stehen. Das beobachtete Fragmentierungsverhalten von Cyclobutadien konnte auf diese Weise erklärt werden, aber erst, nachdem die Analyse mit *maximaler Symmetrie* durchgeführt wurde.

### 3.2. Dimerisierung von Cyclobutadien: Alternative Produktstereochemie

Die Wahl der Geometrie, in der die Analyse durchgeführt wird, ist nicht entscheidend; eine schlechte Wahl wird von OCAMS dadurch korrigiert, daß eine Umordnung in eine andere Geometrie nahegelegt wird. Die axiale, nicht coplanare Anordnung in Abbildung 7 oben wurde für die Analyse der Cyclobutadien-Dimerisierung ausgewählt, um drei Punkte deutlich zu machen:

a) Maximale Symmetrie bedeutet nicht, dem System möglichst viele Symmetrieelemente aufzuzwingen. In der hier angenommenen Geometrie ist das System zweifellos weniger symmetrisch als in der coplanaren Anordnung (vgl. Abb. 8a), die – zusätzlich zu den drei Drehachsen – auch drei Spiegelebenen und ein Inversionszentrum besitzt. Abbildung 8a impliziert ein Produkt mit ebenem Cyclobutanring, Abbildung 7 hingegen eines mit gefaltetem zentralem Ring. Beide sind durch eine leichte, energetisch wenig aufwendige Verdrillung um die Längsachse  $C_2$  ineinander überführbar<sup>[30]</sup>, und daher ist zu erwarten, daß die Analyse beider Geometrien das gleiche Ergebnis liefern wird, was tatsächlich der Fall ist. Die T-förmige Anordnung in Abbildung 8b hat ebenso viele Symmetrieelemente wie die axiale, ist aber eo ipso weniger symmetrisch, da das obere Molekül zur Bildung der  $\sigma$ -Bindungen mit dem unteren Molekül jede seiner beiden  $\pi$ -Bindungen benützen kann, während das untere Molekül auf die beiden C-Atome nächst dem Partner beschränkt ist. Derartige Anordnungen können zu falschen Schlußfolgerungen führen und werden deshalb vermieden.

b) Drehachsen alleine genügen zur hinreichenden Charakterisierung von Orbitalen und Koordinaten; Spiegelebenen bieten ihnen gegenüber keine besonderen Vorteile.

c) Die Analyse kann in einer angenommenen Geometrie durchgeführt werden, die keinesfalls die des stabilen Produktes sein kann. Das axialsymmetrische Dimer in Abbildung 7 (oben rechts) ist für ein reales Molekül zu sehr gespannt; es soll jedoch einen Punkt auf der Reaktionskoordinate repräsentieren, an dem sich die Reaktanden für die beginnende Bildung

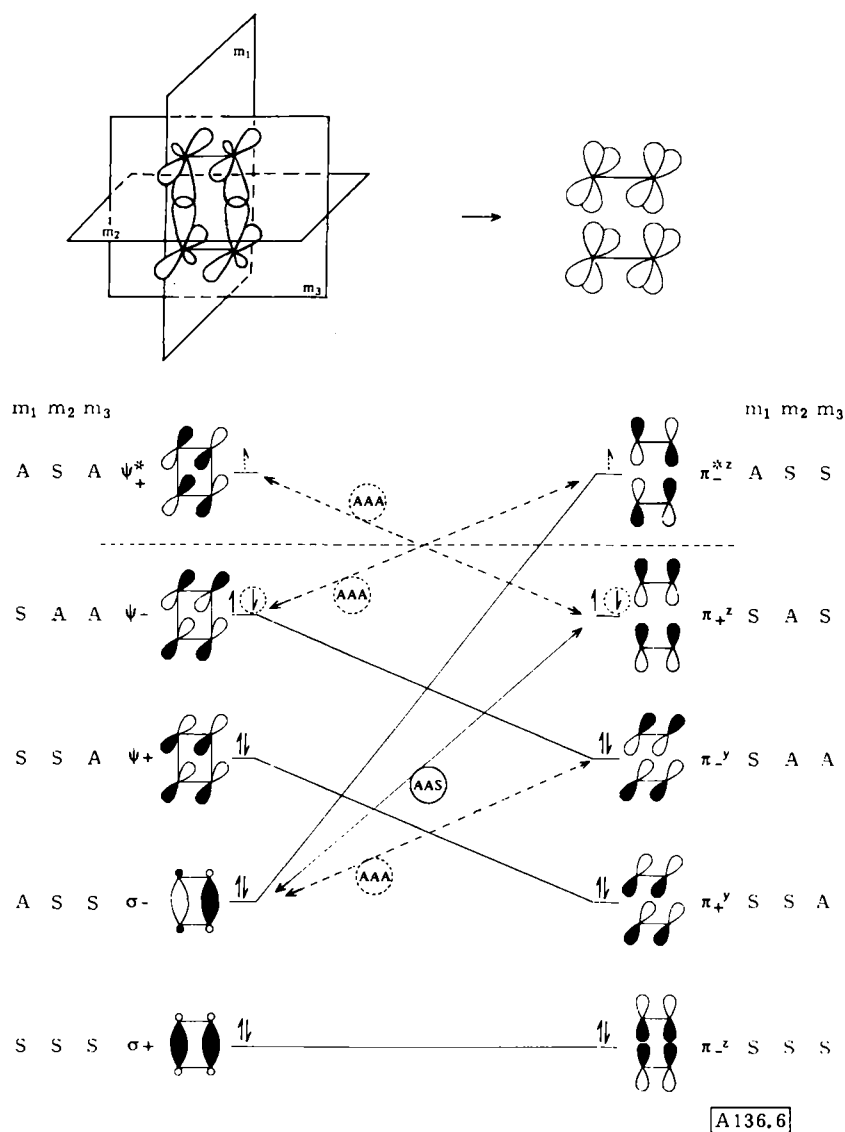


Abb. 6. Korrespondenzdiagramm für die Fragmentierung des Cyclobutadiens (die höheren unbesetzten Orbitale werden nicht gezeigt).

der  $\sigma$ -Bindungen bereits nahe genug gekommen sind, aber noch ehe das System durch die zunehmende sterische Spannung in die *syn*- oder *anti*-Konformation gezwungen wird. Welches der beiden Stereoisomere bevorzugt wird, ermittelt man mit Hilfe des Korrespondenzdiagramms.

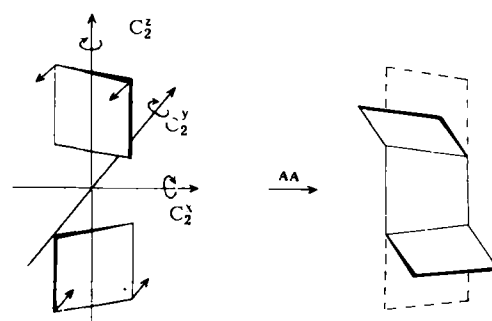
Wie die Fragmentierungsprodukte in Abbildung 6 werden die reagierenden Eduktmoleküle so nahe zueinander gebracht, daß eine Wechselwirkung möglich ist. Setzt man voraus, daß die Verdrillung um die *z*-Achse nicht zu ausgeprägt ist, dann wird die energetische Anordnung der Orbitale – von denen wir bis auf das LUMO alle antibindenden vernachlässigen dürfen – selbstverständlich<sup>[31]</sup>. Wie bei der Symmetriepunktgruppe  $C_{2v}$ , genügen zwei der drei diagnostischen Symmetrieelemente zur eindeutigen Charakterisierung der Molekülorbitale. Die Wahl der Symmetrieelemente  $C_2^x$  und  $C_2^y$  anstelle eines der beiden und  $C_2^z$  ist willkürlich.

Die drei obersten Paare zweifach besetzter Orbitale stehen miteinander in direkter Korrespondenz, so daß die Reaktion im Grundzustand entlang einer AA-Koordinate (d. h. antisymmetrisch bezüglich  $C_2^x$  und  $C_2^y$  und damit zwangsweise symmetrisch bezüglich  $C_2^z$ ) erlaubt ist, weil dadurch die Korrespondenz  $\psi_1(AA) \leftrightarrow \sigma(SS)$  induziert wird. Die zum *syn*-Dimer füh-

rende Faltbewegung (Schema 3) hat offensichtlich die dazu notwendige Symmetrie; die alternative Bewegung zur *anti*-Konformation hat – wie ebenfalls leicht einzusehen ist – die ungeeignete AS-Symmetrie. Wir sollten auch festhalten, daß die stereochemischen Voraussetzungen für die thermische und die photochemische Reaktion die gleichen sind, und daß man beim *syn*-Dimer photochemische Fragmentierung zum Cyclobutadien erwarten sollte, nicht aber beim *anti*-Dimer.

Woodward und Hoffmann<sup>[2]</sup> charakterisieren die Bildung beider Dimere als  $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -Cycloaddition und folglich als

Schema 3.



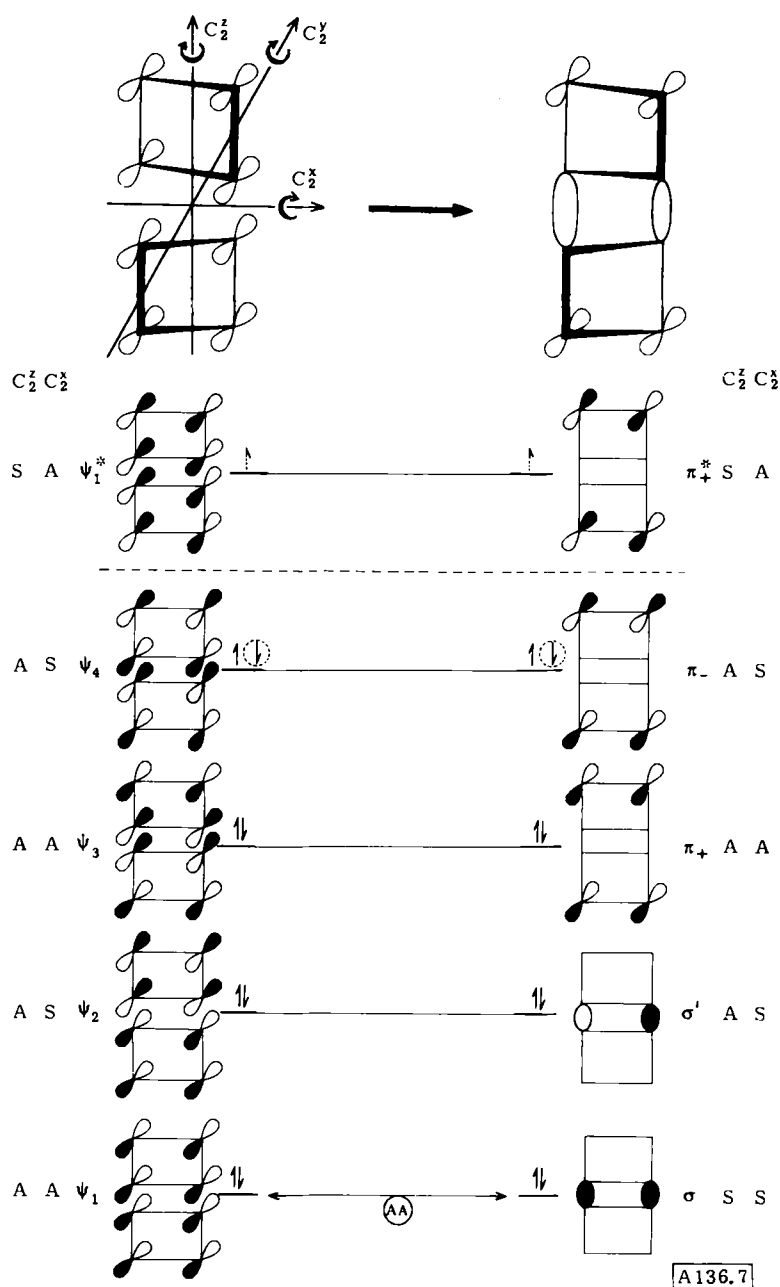


Abb. 7. Korrespondenzdiagramm für die Dimerisierung des Cyclobutadiens (die höheren unbesetzten Orbitale werden nicht gezeigt).

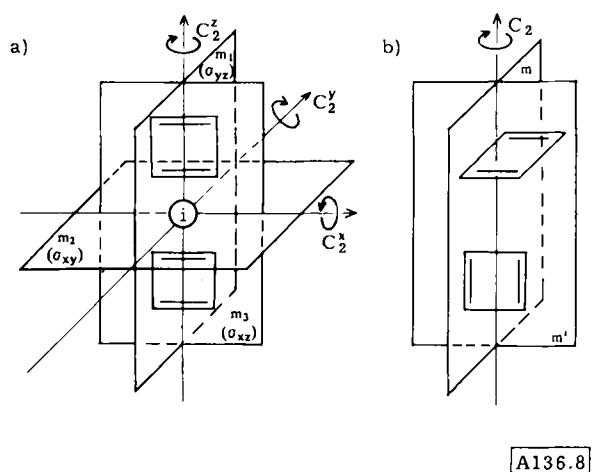


Abb. 8. Alternative Anfangsorientierungen: a) Eben-rechteckig (annehmbar); b) T-förmige Anordnung (nicht annehmbar – vgl. Text).

thermisch erlaubt, favorisieren aber das *syn*-Dimer aufgrund sekundärer Orbitalwechselwirkungen. Nach dem OCAMS-Verfahren kann die Reaktion nicht eindeutig als  $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ , sondern genau so gut auch als  $[\pi 4_s + \pi 4_s]$  oder  $[\pi 2_s + \pi 2_s]$  charakterisiert werden, und die Präferenz für das beobachtete *syn*-Isomer folgt zweifelsfrei primär aus der Methode selbst.

#### 4. Symmetrie, Geometrie und Energie: $[\pi 4 + \pi 2]$ -Cycloaddition

Obwohl die Voraussagen von OCAMS für den Prototyp der Diels-Alder-Reaktion, die Cycloaddition von Ethylen an Butadien, sich nicht wesentlich von denen der WHLHA-Methode unterscheiden, bietet sich diese vertraute Reaktion an, um weitere Eigenarten der OCAMS-Methode kennenzulernen:

a) Die Beeinflussung der Analyseergebnisse durch die Wahl der Edukt- und Produktgeometrien.

b) Die Anwendbarkeit der Methode auf Systeme, bei denen das Produkt inhärent weniger symmetrisch ist als das Edukt, weil es als eines von mehreren möglichen chemisch identischen Isomeren gebildet werden kann, die sich nur durch die Bindungssequenz chemisch ununterscheidbarer Atome unterscheiden.

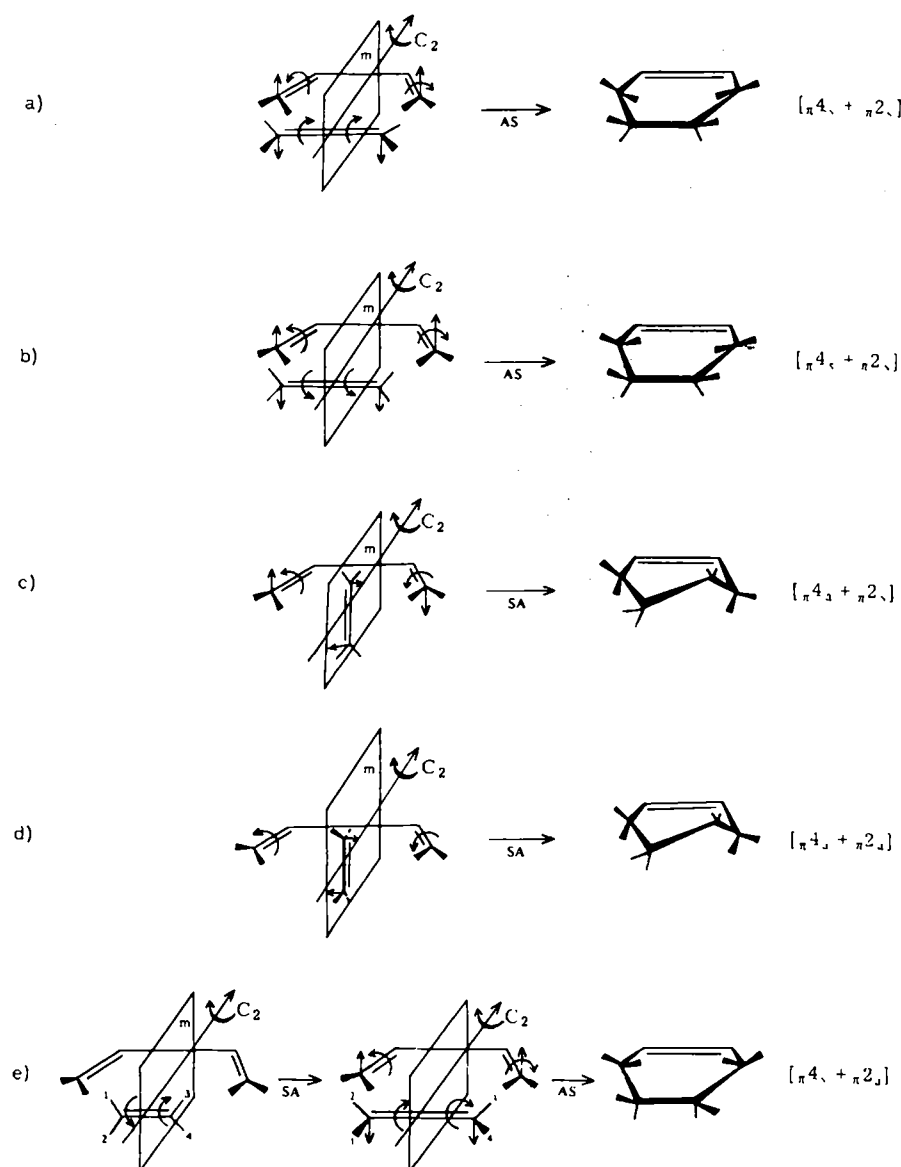
c) Die Untersuchung eines möglichen Reaktionsweges, der keine Symmetriekoordinate ist.

d) Die Grenzen der ausschließlichen Symmetriebetrachtungen und Fälle, in denen es notwendig ist, Energiebetrachtungen - immer implizit in Orbitalsymmetrieargumenten enthalten - explizit durchzuführen.

Woodward und Hoffmann<sup>[2]</sup> charakterisieren  $[\pi 4 + \pi 2]$ -Cycloadditionen im Grundzustand als „erlaubt“, wenn beide Reaktanden suprafacial  $[\pi 4_s + \pi 2_s]$  oder antarafacial  $[\pi 4_a + \pi 2_a]$  reagieren, und im angeregten Zustand als erlaubt, wenn einer der Reaktanden - nicht aber beide - antarafacial reagiert, also  $[\pi 4_s + \pi 2_a]$  oder  $[\pi 4_a + \pi 2_s]$ .

Die coplanare Anordnung der beiden Reaktanden in Abbildung 9a betont die Analogie mit einem sechsgliedrigen Aren-

ring und scheint ein guter Ausgangspunkt für die erlaubte  $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -Reaktion zu sein, sicherlich aber nicht der einzige. Beispielsweise wurde in Abbildung 9b das Ethylenmolekül so um seine Bindungsachse gedreht, daß jede der beiden Methylengruppen durch die Ebene, in der das Butadien liegt, halbiert wird; dies ist eine ebenso gute Ausgangsgeometrie für eine  $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -Cycloaddition, die entlang einer AS-Koordinate abläuft. Ausgehend von der Anordnung in 9c erhält man eine für die  $[\pi 4_a + \pi 2_s]$ -Cycloaddition geeignete Geometrie durch eine Bewegung entlang der gezeigten SA-Koordinate. Die anfängliche Orientierung der Reaktanden in 9d sollte sich besonders für die  $[\pi 4_a + \pi 2_a]$ -Cycloaddition entlang der SA-Koordinate eignen. Die vierte Art der Cycloaddition,  $[\pi 4_s + \pi 2_a]$ , legt keine Ausgangsgeometrie nahe, von der aus die Reaktion entlang einer einzigen Symmetriekoordinate ablaufen kann. Eine geeignete Reaktionskoordinate kann aber als Sequenz zweier Koordinaten zusammengesetzt werden: Ausgehend von der gleichen Anfangsorientierung wie in 9b wird in 9e durch eine entgegengesetzte Drehung der beiden ethylenischen Methylengruppen um jeweils  $90^\circ$  eine coplanare



A 136,9

Abb. 9. Mögliche Reaktionswege für die  $[\pi 4 + \pi 2]$ -Cycloaddition.

Anordnung gebildet, die sich von der in 9a nur dadurch unterscheidet, daß die H-Atome – beispielsweise 1 und 3 – die ursprünglich in *cis*-Position waren, jetzt *trans*-ständig sind. Schließt sich daran die gleiche AS-Koordinate wie in 9a an, dann erhält man wieder die *cis*-Geometrie, aber das Ethylen hat diesmal antarafacial reagiert.

Während einige Anfangsorientierungen als besonders prädestiniert für einen einzigen Reaktionsweg erscheinen, können andere gute Ausgangspunkte für mehr als einen sein; und für einige Reaktionswege – beispielsweise für den der  $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -Cycloaddition – scheint es überhaupt keine guten Ausgangspunkte zu geben. Ein gutes Verfahren zur Analyse der Reaktionswege anhand der Symmetrie sollte nicht abhängig sein von der Art, das Problem zu präsentieren. Wir werden erkennen, daß OCAMS weitgehend, aber nicht vollkommen unabhängig von der verwendeten Modellgeometrie ist: Eine schlechte Wahl bei der Bestimmung der Anfangsorientierung der Reaktanden kann zwar einen möglichen Reaktionsweg verschleiern, wird aber nicht einen „verbotenen“ Reaktionsweg als „erlaubt“ erscheinen lassen.

#### 4.1. Die Wahl einer Ausgangsgeometrie

Anstatt mit der allzu bekannten Anordnung a) in Abbildung 9 und deren engen Beziehungen zur Aromatizität zu beginnen, legen wir dem Korrespondenzdiagramm in Abbildung 10 die Anordnung b) zugrunde. Das „Produkt“ wird so gezeichnet, als habe es auch  $C_{2v}$ -Symmetrie, obwohl es sicher aus der ebenen Anordnung heraus in eine *cis*- oder *trans*-Konformation gezwungen wird. Wie bei der Cyclobutadiendimerisierung (Abschnitt 3.2) repräsentiert es einen Punkt auf der Reaktionskoordinate, gerade ehe sich das System entschieden hat, wie die Symmetrie erniedrigt wird.

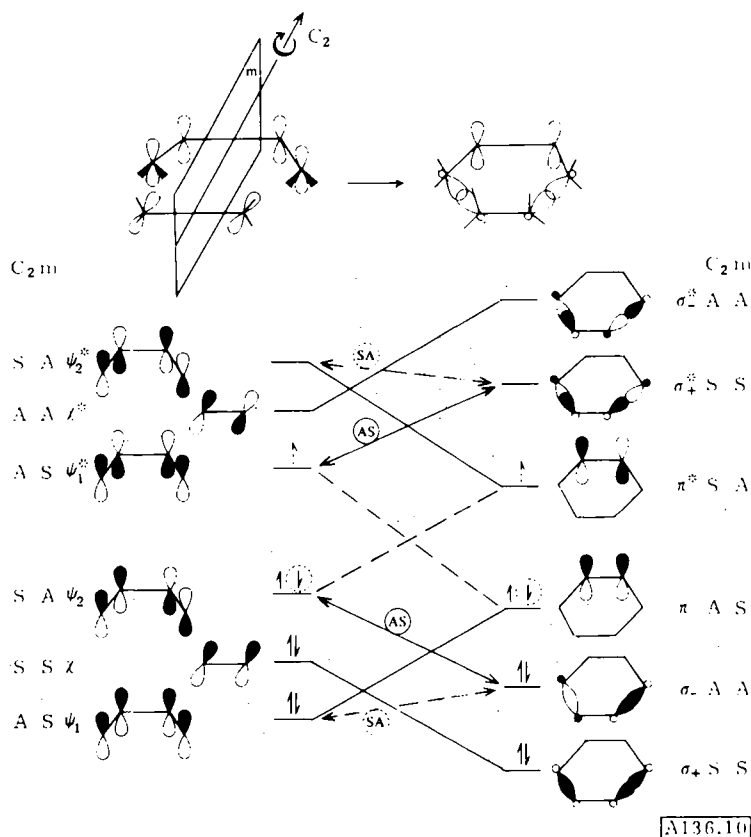


Abb. 10. Korrespondenzdiagramm für die  $[\pi 4 + \pi 2]$ -Cycloaddition (Anfangsgeometrie von Abb. 9b).

Für die thermische Reaktion gibt es zwei direkte Korrespondenzen,  $\psi_1(AS) \leftrightarrow \pi(AS)$  und  $\chi(SS) \leftrightarrow \sigma_+(SS)$ , während die dritte Korrespondenz  $\psi_2(SA) \leftrightarrow \sigma_-(AA)$  durch eine Bewegung AS induziert wird. Eine Koordinate, die in geeigneter Weise bezüglich  $m$  symmetrisch und bezüglich  $C_2$  antisymmetrisch ist, ist die in Abbildung 9b gezeigte, die – mit Ausnahme der Disrotation der terminalen Methylengruppen des Diens – bloß eine Umorientierung ohne Energieverbrauch darstellt. Die  $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -Reaktion wird deshalb als in hohem Maße erlaubt angesehen. Im Gegensatz dazu gibt die Analyse überhaupt keinen Hinweis auf die  $[\pi 4_a + \pi 2_a]$ -Reaktion.

Gehen wir zur photochemischen Reaktion über, so erkennen wir, daß die überkreuzende Korrespondenz HOMO-LUMO direkt ist und deshalb keine stereochemischen Bedingungen stellt. Von den Zweielektronenkorrespondenzen bleibt  $\chi(SS) \leftrightarrow \sigma_+(SS)$  erhalten,  $\psi_1(AS)$  muß aber jetzt mit  $\sigma_-(AA)$  in Korrespondenz gebracht werden und zwar durch eine SA-Verschiebung, die der in Abbildung 9c sehr ähnlich ist und auch zur  $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -Cycloaddition führt. Nun ist es die  $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -Cycloaddition, welche ja den Vorteil hat, das stabilere *cis*-verknüpfte Produkt zu bilden, die nicht in der Analyse auftaucht!

Wir versuchen es noch einmal, jetzt mit der coplanaren Anordnung aus Abbildung 9a, und konstruieren das in Abbildung 11 gezeigte neue Korrespondenzdiagramm. Die beiden  $\pi$ -Systeme zeigen Wechselwirkung, und als Folge davon haben die  $\pi$ -Orbitale des „Reaktanden“ auffallende Ähnlichkeit mit denen eines gestörten Benzolrings, die Reihenfolge der Orbitale bleibt aber unverändert. Die Korrespondenzen unterscheiden sich von denen in Abbildung 10, nicht aber die Ergebnisse; diese sind lediglich vollständiger. Für die thermische Reaktion gibt es nur eine direkte Korrespondenz:  $\chi(AS) \leftrightarrow \pi(AS)$ . Die beiden übrigen Korrespondenzen können auf zweierlei Weise

induziert werden: 1. Eine zur  $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -Cycloaddition führende AS-Koordinate (vgl. Abb. 9a) induziert  $\psi_1(AS) \leftrightarrow \sigma_+(SS)$  und  $\psi_2(SA) \leftrightarrow \sigma_-(AA)$ ; 2. eine Bewegung entlang einer SA-Koordinate induziert  $\psi_1(AS) \leftrightarrow \sigma_-(AA)$  und  $\psi_2(SA) \leftrightarrow \sigma_+(SS)$ .

ideal für die  $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -Cycloaddition, aber zu weit entfernt von der für die  $[\pi 4_a + \pi 2_a]$ -Cycloaddition notwendigen Ausgangsgeometrie. Um die Ausgangsgeometrie der Abbildung 9b in die von 9d umzuwandeln, muß eine Bewegung des

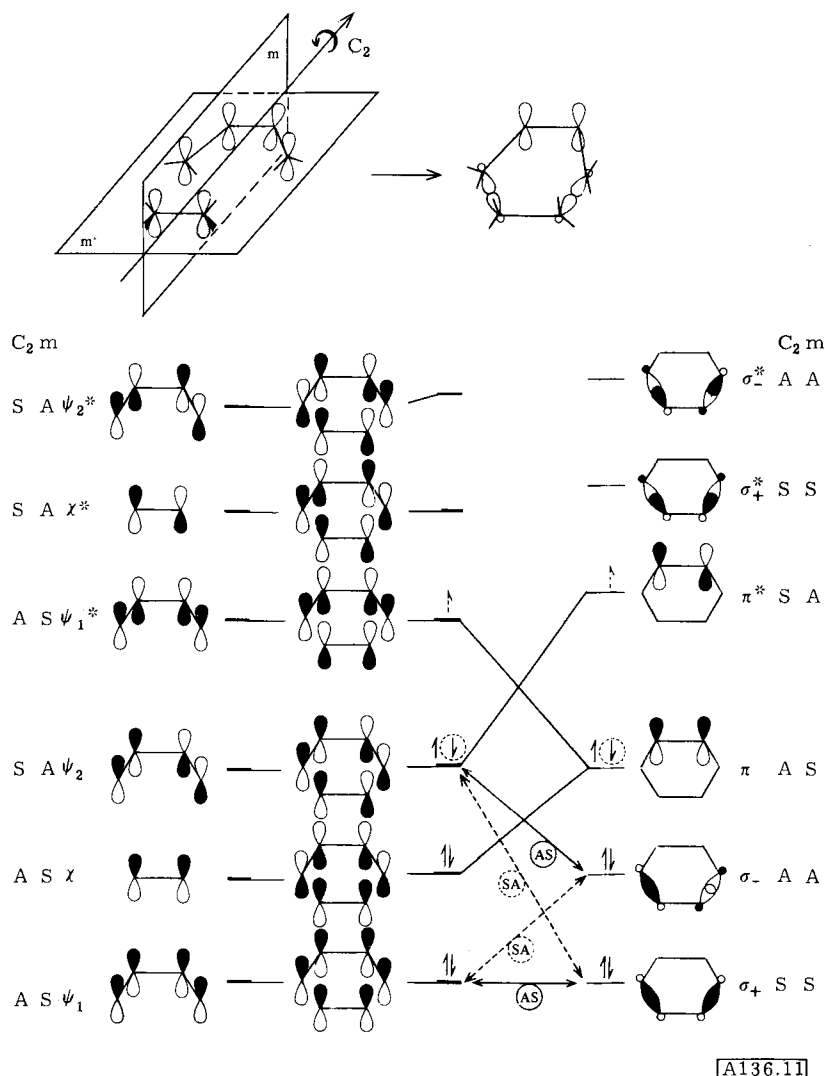


Abb. 11. Korrespondenzdiagramm für die  $[\pi 4 + \pi 2]$ -Cycloaddition (Anfangsgeometrie von Abb. 9a).

Wir stellen nun fest, daß eine Rotation des Ethylens um die  $C_2$ -Achse mit SA-Charakter die Ausgangsgeometrie von Abbildung 9d erzeugt und somit zur  $[\pi 4_a + \pi 2_a]$ -Cycloaddition führt. Diese Umorientierung braucht keine Energie, und die konrotatorische Drehung in 9d ist energetisch nicht aufwendiger als die in 9c. Abgesehen von der typischen Instabilität des *trans*-verknüpften Produktes ist daher die  $[\pi 4_a + \pi 2_a]$ -Reaktion erlaubt.

Warum ergibt sich dann aber dieser Reaktionstyp nicht aus Abbildung 10? Es ist nicht die „Aromatizität“ der in Abbildung 11 angenommenen coplanaren Anordnung, die diese zu einer besseren Ausgangsgeometrie macht; die  $\pi$ -Wechselwirkung ändert nichts an der Reihenfolge der Orbitale und ist deshalb – für qualitative Zwecke – unwesentlich. Der Vorteil der coplanaren Anordnung liegt einfach darin, daß sie durch eine Bewegung entlang nur einer Symmetriekoordinate, nämlich AS oder SA, in eine für die  $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ - oder  $[\pi 4_a + \pi 2_a]$ -Cycloaddition geeignete Geometrie gebracht werden kann. Die anfängliche Anordnung der Reaktanden in Abbildung 9b ist

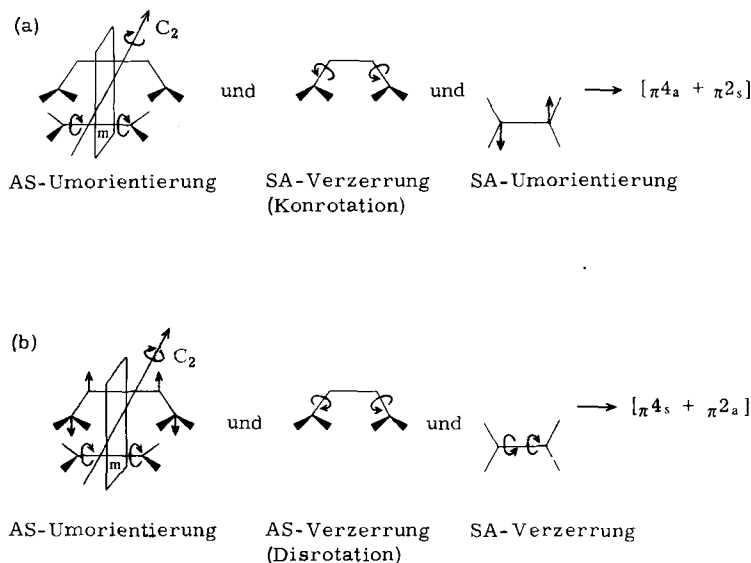
Ethylens entlang zweier Symmetriekoordinaten' stattfinden: zuerst eine Drehung des Moleküls um seine Längsachse (AS) zur Anfangsorientierung in 9a, dann eine Drehung um die  $C_2$ -Achse (SA). Eine andere mögliche Folge ist, zuerst um die  $C_2$ -Achse zur Orientierung in 9c zu drehen und anschließend um die „neue“ Längsachse (AA). Keine dieser beiden Folgen erfordert Energie, aber bei beiden wird vor der Wiederrückführung der Symmetrie diese formal vollständig aufgehoben, so daß die Vorhersage aus Abbildung 11, die thermische  $[\pi 4_a + \pi 2_a]$ -Cycloaddition sei erlaubt, aus Abbildung 10 nicht hervorgeht.

Ein anderer scheinbarer Widerspruch betrifft die photochemische  $[\pi 4_a + \pi 2_s]$ -Reaktion, die in Abbildung 11 nicht auftaucht, obwohl sie nach Abbildung 10 erlaubt ist. In beiden Diagrammen sind die HOMO-LUMO-Korrespondenzen direkt, aber in Abbildung 11 sind die beiden tiefsten Orbitale im Edukt AS, im Produkt hingegen ist eines AA und eines SS. Daraus folgt, daß eine geeignete Reaktionskoordinate für die photochemische Reaktion eine Bewegung sowohl entlang

einer AS- als auch entlang einer SA-Koordinate notwendig macht. Der scheinbare Widerspruch läßt sich klären, wenn man sich vergegenwärtigt, daß die Ausgangsgeometrie der Abbildung 9a durch Drehung des Ethylens um seine Achse (AS) in die von 9b übergeht, von der aus – wie Abbildung 10 bestätigt – eine Rotation um die  $C_2$ -Achse (SA) zur  $[\pi 4_a + \pi 2_s]$ -Cycloaddition führt.

Wir haben einige der Beschränkungen der Symmetrieargumente kennengelernt, wenn diese unabhängig von Energiebetrachtungen angewendet werden, besonders wenn das Edukt oder das Produkt aus zwei Molekülen besteht, die beliebig zueinander angeordnet sein können. Die Charakterisierung von Bewegungen allein aufgrund ihrer Symmetrieeigenschaften kann Umordnungen, die keine Energie verbrauchen, nicht von molekularen Verzerrungen unterscheiden, die Energie benötigen. So ist – lediglich vom Standpunkt der Symmetrie her – die soeben beschriebene Folge aus einer AS-Umordnung und einer sich daran anschließenden SA-Reaktionskoordinate mit vergleichsweise geringer Verzerrung äquivalent der Folge in Abbildung 9e. Die Aufgliederung der beiden Folgen in Schema 4 macht deutlich, daß sie sich vom Standpunkt der Energie aus sehr unterscheiden: Die Tatsache, daß zwei der Symmetriekoordinaten in (a) Umorientierungen, in (b) hingegen Verzerrungen – eine davon recht kräftig – sind, ist dafür verantwortlich, daß die photochemische  $[\pi 4_a + \pi 2_s]$ -Cycloaddition sich grundsätzlich von der photochemischen  $[\pi 4_s + \pi 2_a]$ -Reaktion unterscheidet. Deshalb kann erstere – obwohl sie zum weniger stabilen Produkt führt – als wahrlich erlaubt angesehen werden, nicht aber letztere<sup>[32]</sup>.

Schema 4.



## 4.2. Alternative Bindungsanordnungen

Eine wichtige Eigenschaft der  $[\pi 4_a + \pi 2_s]$ - und  $[\pi 4_s + \pi 2_a]$ -Cycloadditionen, die sie mit vielen anderen Reaktionen teilen, wird in Abbildung 12 deutlich. Oben links und rechts werden die Anfangsorientierungen aus Abbildung 9c und 9d gezeigt, die durch eine Drehung des Ethylens um seine Längsachse (AA) ineinander überführbar sind. Das Reaktandenpaar hat in beiden Anordnungen  $C_{2v}$ -Symmetrie, und die Molekülorbitale werden dementsprechend charakterisiert.

Das Produkt hat, so wie es in Abbildung 12 oben dargestellt wird, niedrigere Symmetrie, da es in zwei verschiedenen Verknüpfungsfolgen gebildet werden kann:  $[1 u l 4]$  oder  $[1 l u 4]$ , je nachdem, ob das obere („upper“: u) C-Atom des Ethylens mit C-1 und das untere („lower“: l) mit C-4 verbunden wird oder umgekehrt. Wie in den vorhergehenden Beispielen können wir das „Produkt“ per definitionem durch einen Punkt auf der Reaktionskoordinate repräsentieren, an dem die Symmetrierniedrigung gerade noch nicht eingesetzt hat. Die Tatsache aber, daß zwei Verknüpfungsfolgen – nicht zwei mögliche Geometrien – offenstehen, muß sich in den Symmetrieeigenschaften der Molekülorbitale des Produkts widerspiegeln.

Das HOMO  $\pi$  und das LUMO  $\pi^*$  werfen – da in beiden Enantiomeren gleich – kein Problem auf. Das gleiche gilt auch für die beiden tiefsten Orbitale der beiden möglichen Produkte. Im  $[1 u l 4]$ -Produkt sind dies die symmetrische und die antisymmetrische Kombination der  $\sigma$ -Bindungen 1—u und 4—l, im  $[1 l u 4]$ -Produkt die entsprechenden Kombinationen der Bindungen 1—l und 4—u. Um die  $C_{2v}$ -Symmetrie im Produkt beizubehalten, wird es so verallgemeinert, daß es beide Alternativen enthält; das tiefste Orbital wird nun durch eine geeignete Überlagerung der beiden symmetrischen, das zweitiefste Orbital durch eine Überlagerung der beiden antisymmetrischen Kombinationen dargestellt. Dabei taucht die Schwierigkeit auf, die Phasen in den beiden Überlagerungen korrekt zu spezifizieren. Sollte beispielsweise das tiefste Orbital, wie in Abbildung 12 gezeichnet, SS sein, oder sollte es durch die a priori gleichwertige Kombination SA repräsentiert werden, in der 4—l und 1—u eine zu 1—l und 4—u

entgegengesetzte Phase haben? Die Entscheidung wird durch die Forderung bestimmt, daß das generalisierte Orbital in Einklang damit sein muß, daß die beiden Enantiomere gleich wahrscheinlich gebildet werden. Da bis zu dem Punkt, an dem sich entscheidet, welches der beiden Enantiomere entsteht, beispielsweise C-1 zu C-u und C-l gleich starke Wechselwirkungen aufweisen muß, müssen 1—u und 1—l phasengleich sein. Diese Bedingung reicht aus, um  $\sigma_+(SS)$  und  $\sigma_-(AA)$  als die beiden  $\sigma$ -Orbitale des verallgemeinerten Produktes zu bestimmen.

Die Korrespondenzlinien werden in der üblichen Weise gezogen. Die thermische  $[\pi 4_a + \pi 2_s]$ -Cycloaddition fordert formal eine Induktion der Korrespondenz  $\psi_2(\text{SA}) \leftrightarrow \sigma_-(\text{AA})$  durch eine AS-Bewegung, die Geometrie hingegen fordert eine SA-Bewegung (vgl. Abb. 9c). Letztere hat die richtige Symmetrie, um die notwendige Korrespondenz  $\psi_1(\text{AS}) \leftrightarrow \sigma_-(\text{AA})$  für die photochemische  $[\pi 4_a + \pi 2_s]$ -Cycloaddition zu induzieren,

3. Über Reaktionen, bei denen Edukt und Produkt unterschiedliche Spinmultiplizität haben, wurde schon und wird vermutlich in Zukunft noch häufiger berichtet. Eine Orbitalmethode wie OCAMS kann ohne Modifikation solche Reaktionen nicht behandeln, aber es kann ein Vorschlag gemacht werden, in welcher Richtung eine Erweiterung des vorliegenden Modells erfolgversprechend erscheint.

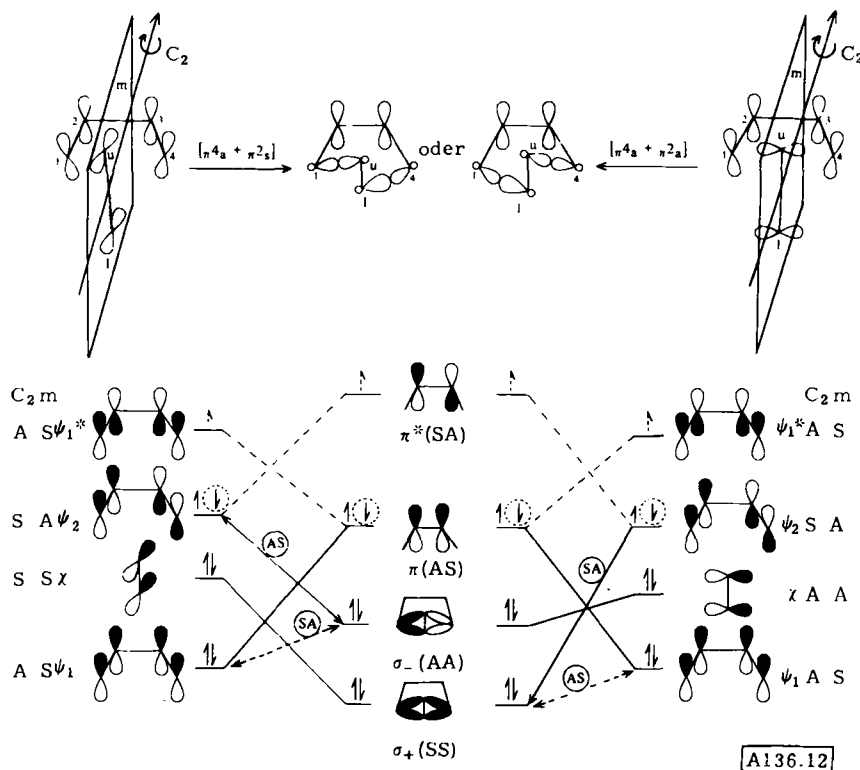


Abb. 12. Korrespondenzdiagramme für die  $[\pi 4_a + \pi 2_s]$ - und  $[\pi 4_a + \pi 2_a]$ -Cycloaddition (die höheren unbesetzten Orbitale werden nicht gezeigt).

die deshalb erlaubt ist. Umgekehrt wird die thermische  $[\pi 4_a + \pi 2_a]$ -Cycloaddition durch die geometrisch geeignete SA-Bewegung (vgl. Abb. 9d) erlaubt, während die photochemische Reaktion eine unpassende AS-Bewegung fordert. Unsere früheren Ergebnisse werden somit erneut bestätigt. Die Korrespondenzdiagramme in Abbildung 12 unterscheiden sich von denen in Abbildung 10 und 11; ihre Ergebnisse stimmen aber miteinander überein, und die aus ihnen jeweils gewonnenen Teilaspekte ergänzen sich gegenseitig.

## 5. „Open-shell“-Reaktionen

Die drei in diesen Abschnitt aufgenommenen Themen hängen dadurch miteinander zusammen, daß in allen Fällen ungepaarte Elektronen eine Rolle spielen:

1. Systeme mit ungerader Elektronenzahl eignen sich ebenso gut für das OCAMS-Verfahren wie solche mit gerader Elektronenzahl, obwohl ihre photochemischen Reaktionen einen neuen Unsicherheitsfaktor einführen.

2. Die unterschiedliche photochemische Reaktivität angeregter Zustände im Singulett und im Triplett sprengt den Rahmen jeglicher qualitativen MO-Theorie, die notwendigerweise die Elektronenkorrelation vernachlässigt, erfordert aber im vorliegenden Zusammenhang einige Bemerkungen.

### 5.1. Reaktionen von Systemen mit ungerader Elektronenzahl: Ringschluß des Butadien-Anions

Wird zu s-cis-Butadien ein Elektron addiert, so besetzt es das LUMO  $\psi_1^*$  in Abbildung 2, die dadurch zu einem Korrespondenzdiagramm für den thermischen Ringschluß des Radikalanions wird, vorausgesetzt, die fünf Halbpfeile ( $\uparrow$  oder  $\downarrow$ ) werden als graphische Darstellung für fünf Elektronen aufgefaßt, und nicht als solche für vier Elektronen in zwei verschiedenen Konfigurationen.

Wie beim thermischen Ringschluß des neutralen Diens ist die Korrespondenz zwischen  $\psi_1(\text{AS})$  und  $\pi(\text{AS})$  direkt, und die verbleibende Zweielektronenkorrespondenz  $\psi_2(\text{SA}) \leftrightarrow \sigma(\text{SS})$  erfordert eine Konrotation. Die Einelektronenkorrespondenz  $\psi_1^*(\text{AS}) \leftrightarrow \pi^*(\text{SA})$  macht eine AA-Bewegung notwendig, die nach Abbildung 3 weder eine Kon- noch eine Disrotation, sondern eine Verzerrung in der Ebene beschreibt. In Schema 5 wird jedoch gezeigt, daß eine Disrotation von  $45^\circ$ , die einer Konrotation von  $45^\circ$  folgt, die Drehung einer Methylengruppe um  $90^\circ$  zu einer Geometrie bewirkt, die – wenn auch nur momentan – bezüglich  $m'$  symmetrisch ist, nicht aber bezüglich  $C_2$  oder  $m$ . Schema 5 veranschaulicht die Tatsache, daß – wenn auch nur bedingt – die Überlagerung einer AS- und einer SA-Bewegung einer AA-Bewegung äquivalent ist<sup>[33]</sup>.

Folglich wäre unsere Voraussage aus Abbildung 2, daß aufgrund der Zweielektronenkorrespondenzen der thermische Ringschluß des Butadien-Anions grundsätzlich konrotatorisch abläuft, daß aber – um auch die Eielektronenkorrespondenz zu induzieren – der Konrotation etwas Disrotation beige-mischt werden muß, d.h. es ist zu erwarten, daß sich die beiden Methylengruppen mit etwas unterschiedlicher Ge-schwindigkeit drehen<sup>[34]</sup>.

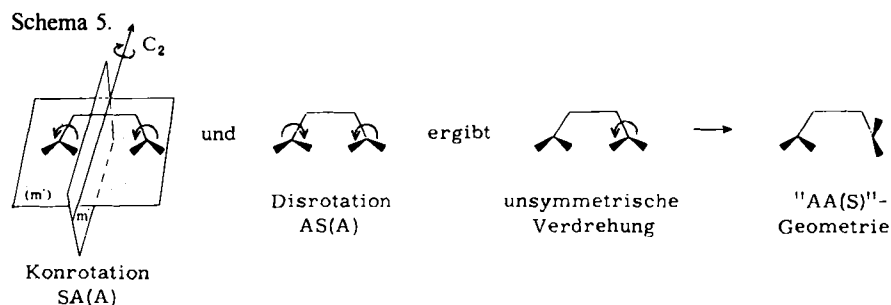


Abbildung 2 kann auch für die Diskussion der photochemi-schen Reaktion benützt werden. Die Natur des ersten angere-gten Produktzustandes ist nebensächlich, da es für das angeregte Edukt keinen einleuchtenden Grund gibt, nicht unmittelbar mit dem Grundzustand des Produktes zu korrelieren. Im ange-regten Zustand des Dien-Anions ist anstelle von  $\psi_1^*(AS)$  das Orbital  $\psi_2^*(SA)$  einfach besetzt, welches direkt mit  $\pi^*(SA)$  korrespondiert, so daß im angeregten Zustand die Reaktion konrotatorisch erlaubt ist. Die photochemische Rückreaktion ist auch konrotatorisch erlaubt, wenn wir annehmen, das Cy-clobuten-Anion sei  $\sigma^* \leftarrow \pi^*$ -angeregt, da die Korrespondenz  $\sigma^*(AA) \leftrightarrow \psi_1^*(AS)$  – wie die zwischen  $\sigma(SS)$  und  $\psi_2^*(SA)$  – die Konrotation fordert. Wäre statt dessen der tiefste an-geregte Zustand das Ergebnis einer  $\pi^* \leftarrow \pi$ -Anregung, dann wären die Korrespondenzen  $\pi^*(SA) \leftrightarrow \psi_2^*(SA)$  und  $\pi(AS) \leftrightarrow \psi_1^*(AS)$  direkt, aber die Korrespondenz zwischen  $\sigma(SS)$  und  $\psi_1^*(AS)$  verlangte eine Disrotation. Eine sichere Voraussage kann daher – wie immer bei photochemischen Reaktionen – nicht gemacht werden, solange der photoreaktive Zustand nicht bekannt ist; auf die sichere Identifizierung des angeregten Produktzustandes kann – wie bereits festgestellt – verzichtet werden, wenn das System nur ein ungepaartes Elektron besitzt.

## 5.2. Bemerkungen zu photochemischen Reaktionen

Die Anwendbarkeit der Orbitalsymmetriebetrachtungen auf photochemische Reaktionen – eine Frage, die eine ausgedehnte Diskussion entzündet hat<sup>[35]</sup> – wird hier nur kurz berührt.

Im vorhergehenden Beispiel wurde deutlich, daß – anders als bei thermischen Reaktionen, wo es ausreicht zu wissen, welche Orbitale besetzt sind und welche nicht – eine zuverlässige OCAMS-Studie einer photochemischen Reaktion zumin-dest noch die Identifikation von HOMO und LUMO des Reaktanden notwendig macht. Für einen Reaktanden mit nur einem ungepaarten Elektron ist dies eine hinreichende Bedin-gung, nicht aber für photochemische Reaktionen von Systemen mit gerader Elektronenzahl. *Van der Lugt* und *Oosterhoff* haben früh die Frage aufgeworfen, ob ein durch einen Zweielektronen-übergang angeregter Zustand des Reaktanden mit beiden Elektronen im LUMO nicht „wie durch einen Trichter“ so rasch zum Grundzustand zurückfällt – auf ähnliche Weise wie oben für Systeme mit ungerader Elektronenzahl postuliert

– daß der erste angeregte Zustand ( $HOMO^1LUMO^1$ ) vollstän-dig übergangen wird<sup>[36]</sup>. Selbst wenn das erste angeregte Singu-lett gebildet wird, muß „internal conversion“ zum schwin-gungsangeregten Molekül im elektronischen Grundzustand in Betracht gezogen werden. Das Produkt wird immer dann im Grundzustand gebildet, wenn die Schwingungsenergie des Edukts vor ihrer Desaktivierung ihren Weg in eine Koordinate geeigneter Symmetrie – und Geometrie – findet, um die not-

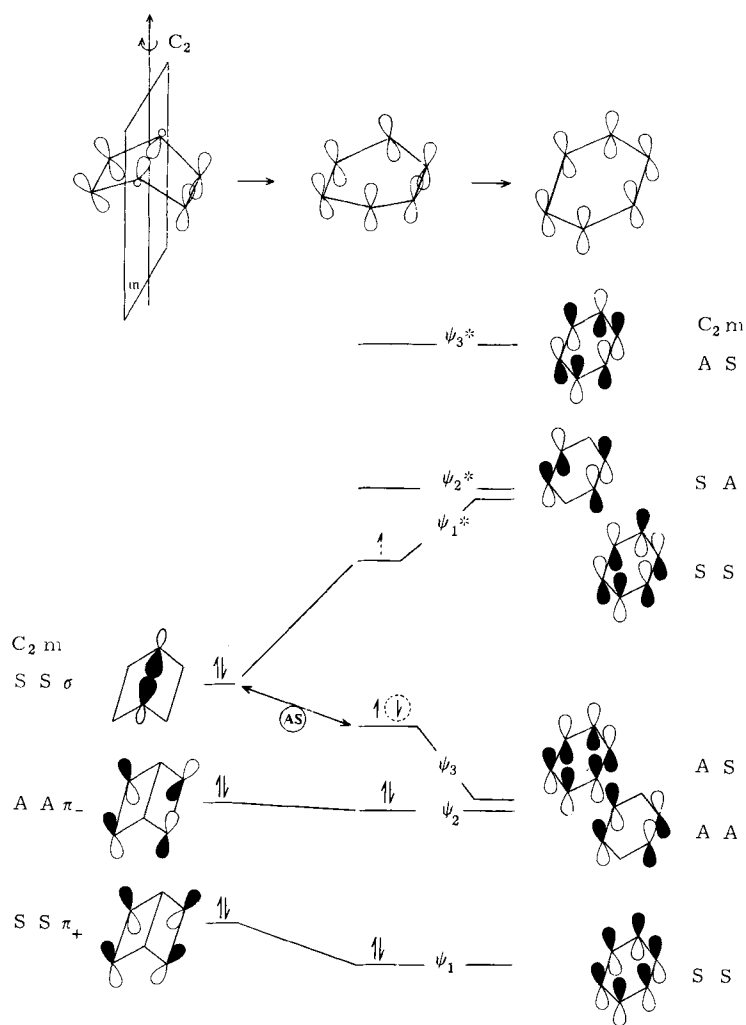
wendige Korrespondenz mit dem Grundzustand des Produkts zu induzieren. „Internal conversion“ ist normalerweise ein derart leicht ablaufender Vorgang – mit Ausnahme vielleicht sehr kleiner Moleküle in verdünnter Gasphase – daß es ange-bracht erscheint daran zu zweifeln, daß die Korrelation zwis-chen dem tiefsten angeregten Singulett des Edukts und dem des Produkts ein verlässliches qualitatives Kriterium zur Vor-aussage photochemischer Reaktionswege sein kann.

Im Bewußtsein dieser Einschränkung wurden alle Korre-spondenzdiagramme in diesem Beitrag so gezeichnet, als ob die photochemische Reaktion zwischen dem tiefsten Triplet des Edukts und dem des Produktes ablief. Die Tripletzustän-de haben in bezug auf „intersystem crossing“ zum Grundzu-stand eine genügend lange Lebensdauer, um eine erlaubte „Open-shell“-Reaktion als allgemein gangbaren Reaktions-weg zwischen ihnen zu betrachten. Sicherlich kann man sich eine Reaktion vorstellen, bei der das tiefste Triplet des Edukts glatt in das Singulett des Produkts im Grundzustand übergeht. Ein solcher Vorgang wäre vergleichbar den thermi-schen Singulett-Triplett-Reaktionen (vgl. Abschnitt 5.3) und fände wie diese nur unter besonderen Umständen statt. Nor-malerweise wird der Tripletzustand des Edukts entweder zum Singulett des eigenen Grundzustandes desaktiviert – wobei keine Reaktion einträte – oder die Multiplizität wird bis zur Bildung des Produkts beibehalten, und erst dann erfolgt Des-aktivierung zum Grundzustand.

## 5.3. Singulett-Triplett-Reaktionen: Isomerisierung des Dewar-benzols

Kürzlich wurden mehrere Reaktionen beschrieben, bei de-nen ein relativ instabiler Reaktand aus dem Singulett des Grundzustands heraus entweder in ein Singulett- und ein Tripletfragment zerfällt oder sich zum Triplet eines stabileren Isomers umlagert<sup>[37]</sup>.

Das Korrespondenzdiagramm für die Umwandlung von Dewarbenzol zu Benzol in Abbildung 13 enthält nur die drei besetzten Orbitale des Reaktanden. Die bekannten sechs Mo-lekülorbitale des Benzols mit den zwei entarteten Orbitalpaaren werden ganz rechts gezeigt. Die einfachste Möglichkeit, Edukt und Produkt auf eine gemeinsame Symmetrie zu bringen – in diesem Fall  $C_{2v}$  – besteht darin, das Produkt geringfügig in Richtung auf das Edukt hin zu verzerren, d.h. zwei *para*-



A136.13

Abb. 13. Korrespondenzdiagramm für die Umlagerung Dewarbenzol-Benzol (die unbesetzten Orbitale des Dewarbenzols werden nicht gezeigt).

ständige C-Atome aus der Benzolebene heraus aufeinander hin zu drehen. Dadurch werden die beiden Entartungen in der angegebenen Weise aufgehoben:  $\psi_3(AS)$  wird energetisch angehoben und  $\psi_1^*(SS)$  abgesenkt.

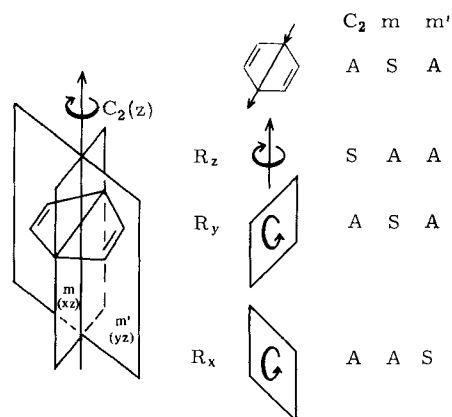
Bei der thermischen Reaktion ist nur die Korrespondenz  $\sigma(SS) \leftrightarrow \psi_3(AS)$  nicht direkt, die eine Störung des Dewarbenzols entlang einer bezüglich  $C_2$  antisymmetrischen, aber bezüglich  $m$  symmetrischen Koordinate fordert. Wenn eines der beiden  $\sigma$ -gebundenen C-Atome entlang einer  $AS$ -Koordinate – wie in Abbildung 14 oben gezeigt – nach außen gezogen würde, dann bewege sich das andere C-Atom in der gleichen Richtung und es fände kein Bruch der langen Bindung statt. Eine derartige Bewegung ist offensichtlich für die Bildung des Benzols im Grundzustand ungeeignet, so daß die thermische Isomerisierung verboten ist.

Die Gesamtenergie des Dewarbenzols liegt nicht nur über der des Benzols im Grundzustand, sondern auch über der des Benzols im tiefsten Triplettzustand. Die Umwandlung von Dewarbenzol zum Benzol im tiefsten Triplett kann stattfinden, wenn gleichzeitig zwei Bedingungen erfüllt sind:

1. Es gibt einen Mechanismus zur Entkopplung der antiparallelen Spins eines Elektronenpaares in einem zweifach besetzten Orbital, vorzugsweise  $\sigma(SS)$ , einem Orbital, das nicht in direkter Korrespondenz mit einem zweifach besetzten Produktorbital steht.

2. Eines dieser entkoppelten Elektronen kann dann direkt aus  $\sigma(SS)$  ins Orbital  $\psi_1^*(SS)$  übergehen; um aber dem anderen Elektron den Übergang von  $\sigma(SS)$  nach  $\psi_3(AS)$  zu ermöglichen, muß noch eine Störung mit dem Symmetrieverhalten  $AS$  gefunden werden.

Ein Mechanismus mit den richtigen Eigenschaften, um beide Bedingungen gleichzeitig zu erfüllen, ist die Spin-Bahn-Kopplung. Die drei Spinkomponenten eines Triplets haben die



A136.14

Abb. 14. Die geometrisch ungeeignete  $AS$ -Koordinate und die drei Rotationskoordinaten des Dewarbenzols.

gleichen Symmetrieeigenschaften wie Rotationen um drei zueinander senkrechte Achsen. Abbildung 14 entnehmen wir, daß die Rotation in der xz-Ebene, die m enthält, die richtige Symmetrie besitzt, um die Korrespondenz zwischen einem SS- und einem AS-Orbital zu induzieren. Es muß ausdrücklich betont werden, daß wir nicht von einer molekularen Rotation sprechen, die – trotz geeigneter Symmetrie – die potentielle Energie des reagierenden Systems nicht beeinflußt und deshalb wirkungslos ist. Die Störung, die wir meinen, ist die Spin-Bahn-Kopplung, die beim Entkoppeln der antiparallelen Spins eines Elektronenpaares einen Nettospin um genau die richtige Achse – in unserem Beispiel y – erzeugt, um das tiefste Triplet des Benzols zu bilden.

Obwohl gezeigt werden konnte, daß ein Spin-Bahn-Kopplungsmechanismus dieser Art theoretisch wohlbegründet und – zumindest in einem Fall – von ausreichender Größe ist<sup>[38]</sup>, gibt es bis jetzt weder experimentelle noch theoretische Hinweise dafür, daß er tatsächlich wirksam ist. Da er bestenfalls eine zukünftige Modifikation für die Erweiterung der OCAMS-Methode über ihre derzeitigen Grenzen hinaus in Aussicht stellt, bietet er sich zudem als passender Abschluß dieses Fortschrittsberichtes an.

Eingegangen am 4. Mai 1976 [A 136]

Übersetzt von Dr. Wolf-Dieter Stohrer, Frankfurt am Main

- [1] E. Wigner u. E. E. Wittmer, *Z. Phys.* 51, 859 (1928).
- [2] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 789 (1969); Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970; The Conservation of Orbital Symmetry. Academic Press, New York 1970.
- [3] E. A. Halevi, *Helv. Chim. Acta* 58, 2136 (1975).
- [4] J. Katriel u. E. A. Halevi, *Theor. Chim. Acta* 40, 1 (1975).
- [5] W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 793 (1972).
- [6] a) J. J. C. Mulder u. L. J. Oosterhoff, *Chem. Commun.* 1970, 305, 307; b) W. T. van der Hart, J. J. C. Mulder u. L. J. Oosterhoff, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 5724 (1972).
- [7] N. D. Epiotis, *Angew. Chem.* 86, 825 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 751 (1974).
- [8] E. A. Halevi, J. Katriel, R. Pauncz, F. A. Matsen u. T. L. Welsher, unveröffentlicht.
- [9] E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.* 1964, 1923.
- [10] H. E. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.* 4, 272 (1971); zit. Lit.
- [11] M. G. Evans u. E. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.* 34, 614 (1938).
- [12] M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* 83, 859 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 761 (1971); zit. Lit.
- [13] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 395 (1965).
- [14] H. Fukui, *Acc. Chem. Res.* 4, 57 (1971); zit. Lit.
- [15] R. F. W. Bader, *Can. J. Chem.* 40, 1164 (1962).
- [16] L. Salem u. J. S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5947 (1969).
- [17] R. G. Pearson, *Acc. Chem. Res.* 4, 152 (1971).
- [18] J. W. McIver, Jr., *Acc. Chem. Res.* 7, 72 (1974); zit. Lit.
- [19] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 2046 (1965).
- [20] H. C. Longuet-Higgins u. E. W. Abrahamson, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 2045 (1965).
- [21] Liegt das Molekül in der xz-Ebene mit seiner C<sub>2</sub>-Achse längs z, so gilt: SS=A<sub>1</sub>; SA=A<sub>2</sub>; AA=B<sub>1</sub>; AS=B<sub>2</sub>. Dies sind die vier irreduziblen Darstellungen in C<sub>2v</sub>, so daß die Symmetrie eines jeden Orbitals vollständig charakterisiert ist.
- [22] Wir unterscheiden zwischen Korrelation und Korrespondenz und benutzen dafür die Symbole  $\leftrightarrow$  bzw.  $\longleftrightarrow$ .
- [23] Das OCAMS-Verfahren meidet entartete Koordinaten, auf die diese Kriterien nicht zutreffen, wie es auch entartete Orbitale meidet; vgl. z. B. die Abschnitte 3.1, 3.2 und 5.3.
- [24] Vgl. W. G. Dauben, L. Salem u. N. J. Turro, *Acc. Chem. Res.* 8, 41 (1975). Die Autoren weisen darauf hin, daß die Ebene, welche die entscheidenden Reaktionszentren enthält, für viele photochemische Reaktionen das entscheidende Symmetrieelement ist.
- [25] O. L. Chapman, C. L. McIntosh u. J. Pacansky, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 614 (1973).
- [26] W. J. Hehre u. J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6941 (1975); zit. Lit.
- [27] Sowohl OCAMS als auch ein Hückel-Hubbard-Zustandskorrelationsdiagramm zeigen, daß eine gegenseitige Umwandlung der beiden äquivalenten rechteckig-planaren Isomere leicht über einen rhomboiden Übergangszustand stattfinden sollte: E. A. Halevi, F. A. Matsen u. T. L. Welsher, noch unveröffentlicht.
- [28] R. J. Buenker u. S. D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.* 48, 354 (1968), haben berechnet, daß Cyclobutadien weniger stabil sei als zwei Acetylenmoleküle; die Energiedifferenz ist allerdings nicht groß. Solange dieses Ergebnis nicht endgültig ist, könnte man argumentieren, die thermische Fragmentierung sei zwar symmetrieerlaubt, fände aber nicht statt, da sie endotherm sei. Wie immer die Energieverhältnisse sein mögen, die Symmetrieanalyse bis hierher ist zu oberflächlich, um die thermische oder die photochemische Reaktion als erlaubt zu klassifizieren.
- [29] Ein eben-rechteckiges System hat die acht Symmetrieelemente der Symmetriepunktgruppe D<sub>2h</sub>; es läßt sich aber leicht zeigen, daß m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub> und m<sub>3</sub> die acht irreduziblen Darstellungen „aufspannen“, genauso wie C<sub>2</sub> und m die vier der Symmetriepunktgruppe C<sub>2v</sub> (vgl. [21]).
- [30] J. M. Stone u. I. M. Mills, *Mol. Phys.* 18, 631 (1970).
- [31] Werden die beiden Ringe gedreht bis ihre Ebenen senkrecht aufeinander stehen, dann werden  $\psi_1$  und  $\psi_2$  sowie  $\psi_3$  und  $\psi_4$  ununterscheidbar, und die Bindungsanordnung im Produkt wird unbestimmt. Eine leichte Verdrehung zurück in Richtung Coplanarität beseitigt alle diese Unsicherheiten.
- [32] Eine „photochemische Diels-Alder-Reaktion“ – formal [ $\pi 4_s + \pi 2_a$ ] – scheint bei der Cyclisierung von Hexatrien aufzutreten. In diesem Fall wird aber die Reaktion durch OCAMS erlaubt, da das „Dien“ und das „Dienophil“ Bestandteil des gleichen konjugierten Polyens sind. Diese Reaktion sowie eine Diskrepanz mit den Woodward-Hoffmann-Regeln bezüglich der thermischen [ $\pi 2_s + \pi 2_a$ ]-Cycloaddition werden in [3] ausführlich diskutiert.
- [33] Wie in [4] erklärt wird, ist die zusammengesetzte Koordinate (AS und SA) in zweiter Ordnung einer AA-Symmetriekoordinate äquivalent. Formal führt die reduzierbare Darstellung [ $A_2 + B_2$ ] Terme zweiter Ordnung der irreduziblen Darstellung  $A_2 \times B_2 = B_1$  in die potentielle Energie ein.
- [34] M. J. S. Dewar u. S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 6809 (1974), haben gezeigt, daß das „Verbotensein“ der disrotatorischen thermischen Ringöffnung Cyclobuten  $\rightarrow$  Butadien stark gemildert wird, wenn sich die Drehung der beiden Methylengruppen der brechenden Bindung nicht streng synchron vollziehen muß.
- [35] Weiterführende Literatur: J. Michl, *Top. Curr. Chem.* 46, 1 (1974).
- [36] W. Th. A. M. van der Lugt u. L. J. Oosterhoff, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6042 (1969).
- [37] N. J. Turro u. P. Lechtken, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 264 (1973); P. Lechtken, R. Breslow, A. H. Schmidt u. N. J. Turro, *ibid.* 95, 3025 (1973).
- [38] E. A. Halevi, R. Pauncz, I. Schek u. H. Weinstein, *Jerusalem Symp. Quantum Chem. Biochem.* 6, 167 (1974).