

Übergangsstrukturen in pericyclischen Reaktionen von Kohlenwasserstoffen

Von Kendall N. Houk*, Yi Li und Jeffrey D. Evanseck

Rund fünfundzwanzig Jahre nach der Entdeckung einer sehr umfangreichen neuen Klasse von Reaktionen in der Organischen Chemie, die von Woodward und Hoffmann als „pericyclische Reaktionen“ bezeichnet wurden, lassen jetzt quantenmechanische ab-initio-Rechnungen eine detaillierte Analyse der Geometrien, Energien und elektronischen Eigenschaften der Übergangsstrukturen solcher Reaktionen zu. All diese Reaktionen weisen Gemeinsamkeiten auf, die es ermöglichen, Vorhersagen über die Geometrien und Energien anderer Übergangsstrukturen zu machen. Sie zeigen aber auch eine große Vielfalt an Übergangsstrukturen, von stark gebundenen, geschlossenschaligen bis hin zu schwach gebundenen, flexiblen mit Diradikalcharakter.

1. Einleitung

1.1. Pericyclische Reaktionen – Definitionen, Beispiele und offene Fragen

Im Jahr 1965 wurde eine Reihe von Kurzmitteilungen publiziert, die unter den Chemikern großes Aufsehen erregte^[1]. Die Entdeckungen, über die R. B. Woodward und Roald Hoffmann berichteten, führten schließlich zu ihrem berühmten Aufsatz „Die Erhaltung der Orbitalssymmetrie“, der vier Jahre später in dieser Zeitschrift erschien^[2]. Diese Arbeit regte die Vorstellungskraft der Chemiker an, da sie zeigte, daß der Ablauf chemischer Reaktionen mit einfachen theoretischen Prinzipien erklärt werden kann. Die Eigenschaften und Wechselwirkungen von Molekülorbitalen werden seitdem sehr häufig verwendet, um Vorhersagen über die Stereochemie und den Mechanismus von Reaktionen in der Organischen Chemie zu machen.

Pericyclische Reaktionen wurden von Woodward und Hoffmann als „reactions in which all first-order changes in bonding relationships take place in concert on a closed shell“ definiert^[2]. In den letzten Jahrzehnten hat man sehr viel über diese Reaktionen dazugelernt. Ihre Übergangsstrukturen geben jedoch weiterhin Rätsel auf und sind Anlaß zu stimulierenden Kontroversen. In diesem Beitrag geben wir eine Zusammenfassung von Forschungsarbeiten, in denen die Übergangsstrukturen pericyclischer Reaktionen mit quantenmechanischen ab-initio-Methoden bestimmt wurden.

Abbildung 1 zeigt einige typische thermisch erlaubte pericyclische Reaktionen unter Angabe der Woodward-Hoffmann-Nomenklatur sowie der allgemein gebräuchlichen Namen. Bei all diesen Reaktionen treten Bindungsänderungen auf, an denen sechs Elektronen beteiligt sind. Im rechten Teil der Abbildung sind die zugehörigen Übergangsstrukturen skizziert. Seit dieser erstmaligen Systematisierung pericyclischer Reaktionen galt deren Übergangsstrukturen und der theoretischen Untermauerung der Woodward-Hoffmann-Regeln ein besonderes Interesse^[3]. Diese Regeln besagen, daß thermisch erlaubte Reaktionen über einen konzertierten Mechanismus ablaufen können, da während der gesamten

Reaktion starke bindende Wechselwirkungen auftreten. In anderen theoretischen Ansätzen ging man davon aus, daß die Übergangszustände aromatischen Charakter haben^[4]. Gelegentlich wurden jedoch auch sehr unsymmetrische („hoch asynchrone“) Übergangsstrukturen postuliert^[5].

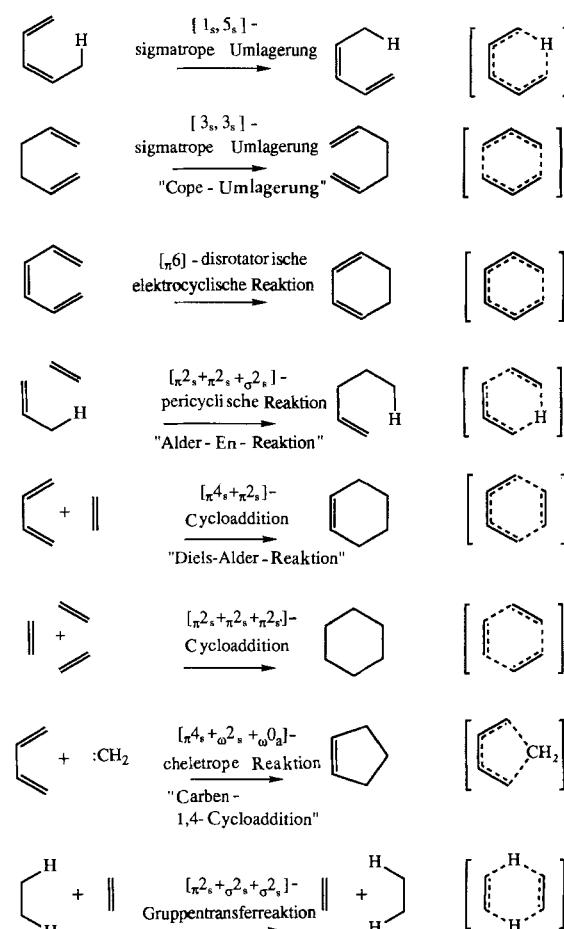


Abb. 1. Beispiele für die üblichen pericyclischen Reaktionen, an denen sechs Elektronen beteiligt sind.

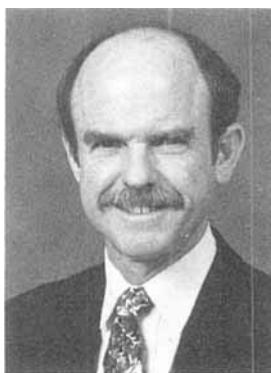
Pericyclische Reaktionen haben ein großes Anwendungsspektrum in der Synthese^[6]. Abbildung 2 zeigt Beispiele hierfür. Einige Glanzleistungen der Gruppe von Woodward wie die Synthese des Steroidhormons Cortison (Abb. 2a)

[*] Prof. Dr. K. N. Houk, Dr. Y. Li, Dr. J. D. Evanseck
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, Los Angeles
Los Angeles, CA 90024-1569 (USA)

basierten auf der Diels-Alder-Reaktion^[7a]. Ireland et al. machten in ihrer Lasalocid-A-Synthese (Abb. 2b) von einer [3,3]-sigmatropen Umlagerung, einer Version der Claisen-Umlagerung, Gebrauch^[7b]. Wichtige Teilschritte in der Synthese von Xylopinin durch Kametani et al.^[7c] sind die elektrocyclische Ringöffnung von Benzocyclobuten und der elektrocyclische Ringschluß eines Hexatriens (Abb. 2c).

Pericyclische Reaktionen treten auch in biologischen Systemen in der Natur auf. Ergosterin wird über eine Reihe photochemischer und thermischer pericyclischer Reaktionen in Vitamin D₂ umgewandelt (Abb. 3a)^[8]. Die Umwandlung der Chorismin- in die Prephensäure, welche in Pflanzen während der Biosynthese aromatischer Aminosäuren stattfindet, ist eine Claisen-Umlagerung, welche durch das Enzym Chorismat-Mutase (vielleicht durch Änderung des Mechanismus) katalysiert wird (Abb. 3b)^[9]. Die Aktivität der Esperamicin- und Calicheamicin-Antibiotica ist auf ein in einer elektrocyclischen Reaktion gebildetes Diradikal zurückzuführen, welches mit der DNA reagiert (Abb. 3c)^[10]. Diese Wirkungsweise hat ein großes Interesse an derartigen Reaktionen geweckt sowie daran, thermisch erlaubte Umlagerungen zur Erzeugung biologisch relevanter, reaktiver Zwischenstufen zu nutzen^[11].

Die Mechanismen pericyclischer Reaktionen fanden große Beachtung und waren häufig Gegenstand hitziger Debatten. Statt über einen konzertierten Mechanismus können thermisch erlaubte pericyclische Reaktionen auch über einen stufenweisen Mechanismus mit Diradikalzwischenstufen ablaufen (Abb. 4). Diels-Alder-Reaktionen und andere Cycloadditionen sowie sigmatrope Umlagerungen, an denen zwei π -Systeme beteiligt sind, gehören zu jenen pericyclischen Reaktionen, für die am häufigsten Diradikalzwischenstufen postuliert werden. Die beiden ersten Beispiele in Abbildung 4 stellen Reaktionen dar, in denen zwei π -Systeme miteinander reagieren. Hierfür können relativ stabile Diradikale als potentielle Zwischenstufen formuliert werden. In Abbildung 4 sind weiterhin die gemessenen Aktivierungsenthalpien angegeben sowie bestmögliche Abschätzungen der Energien, die zur Bildung von Diradikalzwischenstufen nötig sind. Die Differenz zwischen diesen beiden Energien wurde von Doering et al. als Übergangszustands-Resonanzenergie („energy of concert“) bezeichnet^[12]. Bei Diels-Alder-Reaktionen und anderen Cycloadditionen sind diese Resonanzenergien relativ klein, bei sigmatropen Wasserstoffverschiebungen und elektrocyclischen Reaktionen jedoch normalerweise sehr groß. Für thermisch erlaubte Reaktionen ist



Kendall N. Houk ist Professor und Chairman des Department of Chemistry and Biochemistry an der University of California, Los Angeles (UCLA). Er wurde 1943 in Nashville, Tennessee, geboren, studierte an der Harvard University und promovierte dort 1968 bei R. B. Woodward. Über die Louisiana State University und die University of Pittsburgh kam er 1986 an die UCLA. 1981 verbrachte er mit dem Senior U.S. Scientist Award der Alexander-von-Humboldt-Stiftung als Gastprofessor in Erlangen, Köln, Darmstadt und München. 1989 erhielt er den Arthur C. Cope Scholar Award der American Chemical Society und 1991 den James Flack Norris Award in Physikalisch-organischer Chemie. Von 1988 bis 1990 war er Direktor der National Science Foundation Chemistry Division.



Yi Li ist ein wissenschaftlicher Mitarbeiter (Research Associate) an der UCLA. Er studierte an der Wuhan Universität und an der University of Pittsburgh im Rahmen des von W. von E. Doering organisierten Chemistry Graduate Program und promovierte 1988 an der UCLA bei K. N. Houk.



Jeffrey D. Evanseck wurde 1961 geboren. Nach einem Studium an der Purdue University bei William L. Jorgensen promovierte er 1990 an der UCLA bei K. N. Houk über theoretische Studien an reaktiven Intermediaten. Derzeit setzt er als Postdoc bei Martin Karplus an der Harvard University theoretische Verfahren dazu ein, das Verständnis der enzymatischen Katalyse zu verbessern.

der konzertierte Mechanismus über eine aromatische Übergangsstruktur die Regel und nicht die Ausnahme. Allerdings können Substituenten zu Änderungen der Übergangsstrukturen und sogar der Reaktionsmechanismen führen.

Über die Geometrien von derart kurzlebigen Spezies, wie es Übergangsstrukturen sind, können nur Rechnungen Aufschluß geben^[13]. Seit kurzem ist es möglich, Geometrien und Energien von Übergangszuständen detailliert zu berechnen, während man vorher auf Abschätzungen angewiesen war, die aus experimentellen Daten abgeleitet wurden. In dieser Übersicht zeigen wir, wie Übergangsstrukturen berechnet werden, welche Art von Informationen man aus diesen Rechnungen erhält und wie verlässlich die Ergebnisse in Abhängigkeit vom Theorie-Niveau der Rechnung sind. Weiterhin werden wir Geometrien und Bindungscharakteristika der Übergangsstrukturen pericyclischer Reaktionen detailliert beschreiben. Das Augenmerk ist dabei vor allem auf Reaktionen der einfachsten Kohlenwasserstoffe gerichtet. Wir werden jedoch auch einige Reaktionen substituierter Kohlenwasserstoffe aufführen, um zu zeigen, wie Energie und Geometrie der Übergangsstruktur durch Substituenten beeinflußt werden.

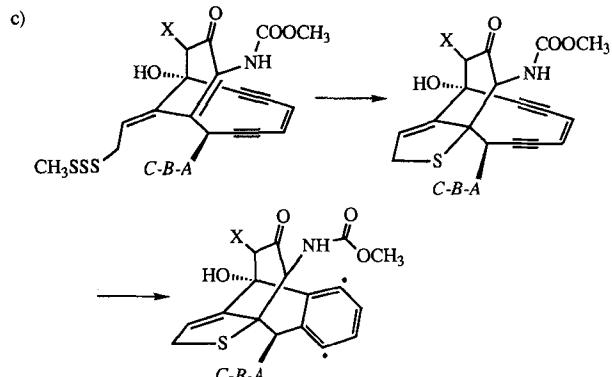
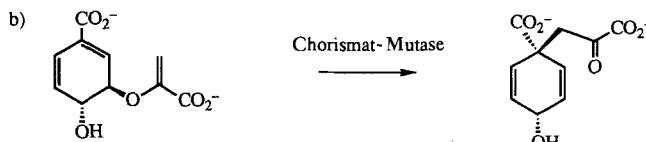
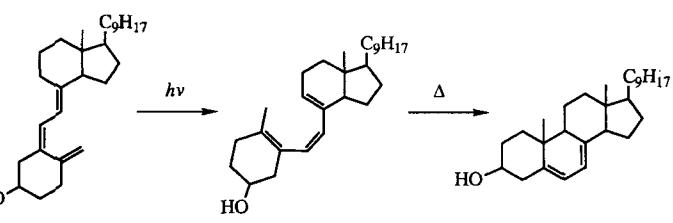
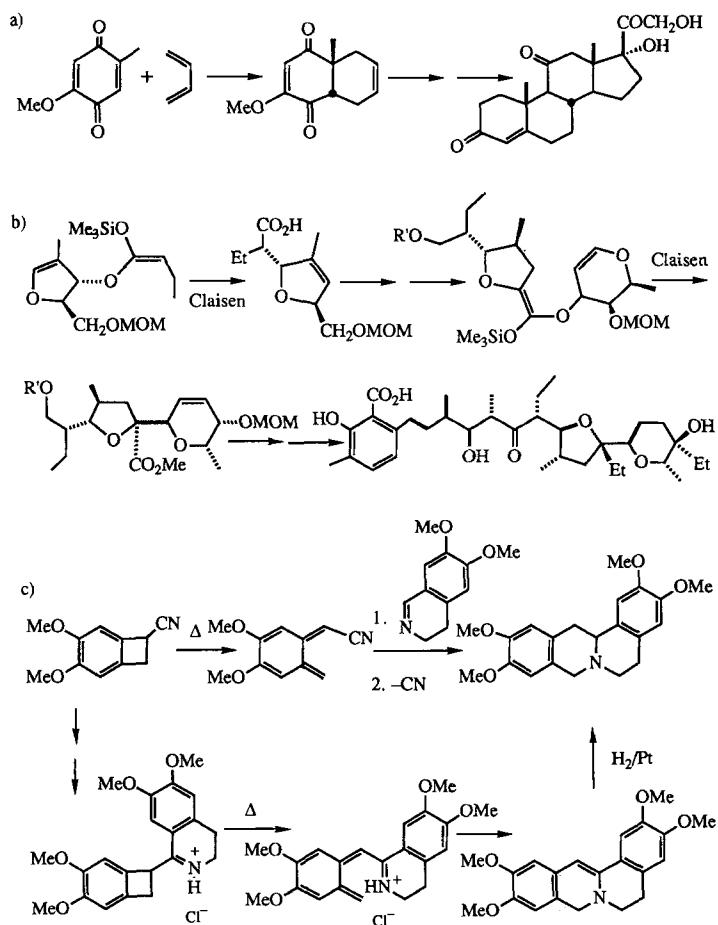


Abb. 3. Einige pericyclische Reaktionen in biologischen Systemen. a) Präcalciferol → Vitamin D₂; b) Chorismat → Prephenat; c) Bildung der reaktiven Diradikale aus Esperamicin/Calicheamicin, C-B-A = Zuckerreste.

sam darzustellen sowie quantitativ nutzbare Verallgemeinerungen über Geometrien, Energien und andere Eigenschaften der Übergangsstrukturen pericyclischer Reaktionen zu entwickeln.

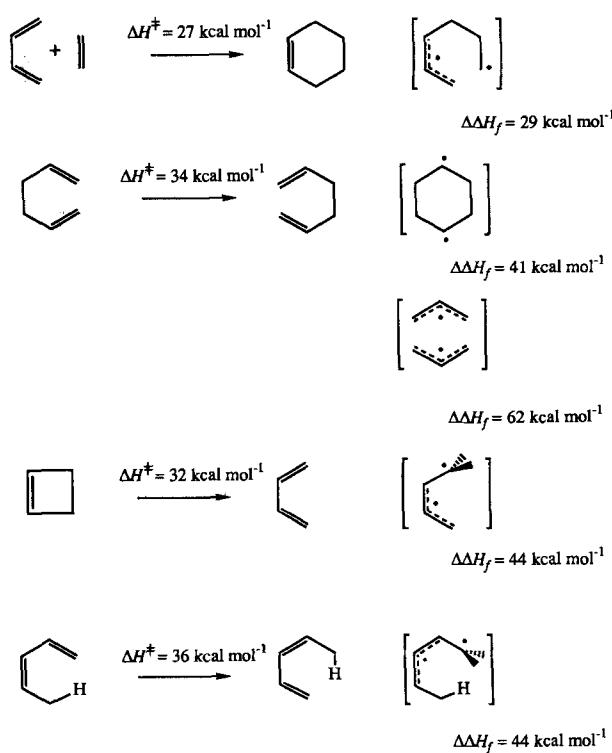


Abb. 2. Einige Naturstoffsynthesen, an denen pericyclische Reaktionen beteiligt sind. a) Cortison [7a]; b) Lasalocid A [7b]; MOM = Methoxymethyl, R' = Benzyl; c) Xylopinin [7c].

Wir werden versuchen, Konzepte wie die des „frühen“ und „späten“ Übergangszustandes, der „Gleichzeitigkeit“ und des „aromatischen Übergangszustandes“ um eine quantitative Interpretation zu erweitern. Unser Anliegen ist es, Übergangsstrukturen semiquantitativ anschaulich und einprä-

Abb. 4. Experimentelle Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger im Vergleich zu den geschätzten Energien für die Bildung von Diradikalzwischenstufen ($\Delta\Delta H_f$) in einigen pericyclischen Reaktionen.

1.2. Übergangsstrukturen und Übergangszustände

Eine „Übergangsstruktur“ entspricht einem Sattelpunkt auf einer theoretisch bestimmten Hyperfläche der potentiellen Energie, der zwei Energieminima voneinander trennt (Abb. 5)^[14-16]. Der Begriff ist eng verwandt – jedoch nicht identisch – mit dem Begriff „Übergangszustand“, der den von Eyring et al. in der Theorie des Übergangszustandes definierten quasi-thermodynamischen Zustand bezeichnet^[17]. Ein Übergangszustand entspricht einem Maximum der Gibbs-Energie G auf der Reaktionskoordinate, das zwei Energieminima voneinander trennt. ΔG unterscheidet sich von ΔH um die Größe $-T\Delta S$. ΔH ist gegeben als $\sum(\Delta E + \Delta(ZPE) + \Delta C_v T) + \Delta n RT$ mit ZPE = Nullpunktsenergie, C_v = Wärmekapazität und Δn = Änderung der Zahl der Moleküle während der Reaktion (vgl. Abschnitt 1.5).

Nach der Theorie des Übergangszustandes wird die Geschwindigkeit eines Reaktionsschrittes durch die Differenz zwischen den Gibbs-Energien von Übergangszustand und Reaktanten bestimmt sowie durch die Geschwindigkeit, mit der die Region des Übergangszustandes durchlaufen wird^[17, 18].

Für eine Reaktion mit einer relativ hohen Barriere und einem sich wenig ändernden Entropieterm in der Nähe des Maximums der potentiellen Energie entspricht der Übergangszustand nahezu dem Maximum der potentiellen Energie dieser Reaktion (Abb. 5b). Der Übergangszustand hat

Mit Hilfe der Born-Oppenheimer-Näherung kann man quantenmechanisch die potentielle Energie von Molekülen bei beliebiger Anordnung der Kerne bestimmen. Werden sehr viele solche Rechnungen ausgeführt, erhält man eine Energiehyperfläche für ein nichtschwingendes System. Von größtem Interesse auf einer derartigen multidimensionalen Oberfläche sind die Bereiche, die stationären Punkten entsprechen. An einem stationären Punkt sind alle ersten Ableitungen der Energie nach den $3N - 6$ unabhängigen räumlichen Freiheitsgraden gleich Null. Energieminima sind jene stationären Punkte, an denen alle Kraftkonstanten (zweiten Ableitungen der Energie nach den $3N - 6$ Atomkoordinaten) positive Werte haben. Übergangstrukturen sind Sattelpunkte, d.h. für sie ist genau eine dieser zweiten Ableitungen negativ, die anderen $3N - 7$ zweiten Ableitungen sind positiv. Die negative zweite Ableitung entspricht einer Kraftkonstante für die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate ϱ . Sie wird auch als „imaginäre Schwingungsfrequenz“ bezeichnet, da die Schwingungsfrequenz der Quadratwurzel der Kraftkonstanten proportional ist^[16].

1.3. Die Lokalisierung von Übergangsstrukturen mit ab-initio-Methoden

Mit modernen Programmen wie GAUSSIAN 90 und GAMESS ist es möglich, Energieminima wie auch Sattelpunkte effizient zu suchen, denn in diesen Programmen werden alle ersten und zweiten Ableitungen der Energie nach allen geometrischen Variablen analytisch berechnet^[19, 20]. In der Praxis wird zunächst die Energiehyperfläche im Bereich stationärer Punkte etwas genauer erkundet. Dann können mehrere im Programm enthaltene Verfahren dazu verwendet werden, einen Punkt zu finden, dessen sämtliche ersten Ableitungen sich weniger als einen vorzugebenden Grenzwert von Null unterscheiden. Generell ist es schwieriger, Sattelpunkte, d.h. Übergangstrukturen, zu finden als Energieminima^[21]. In einigen Fällen dienen Symmetriebeschränkungen dazu, die Lokalisierung einer Übergangsstruktur zu erleichtern. In diesem Fall müssen die Schwingungsfrequenzen für alle $3N - 6$ Freiheitsgrade berechnet werden, um sicherzustellen, daß es sich bei dem stationären Punkt um eine Übergangsstruktur handelt. Während es durchaus möglich ist nachzuweisen, daß ein Energieminimum gefunden wurde, gibt es kein Verfahren, mit dem bewiesen werden könnte, daß es sich bei dem gefundenen Minimum um das globale Minimum handelt. Analog kann durch Berechnung der Schwingungsfrequenzen festgestellt werden, ob eine Übergangsstruktur vorliegt oder nicht. Will man jedoch überprüfen, ob sie auch die energetisch günstigste ist, muß die gesamte Energiehyperfläche abgetastet werden. Da – aus Rechenzeitgründen – ein vollständiges Abtasten kaum möglich ist, verläßt man sich – unter Einbeziehung der chemischen Intuition – auf die Untersuchung begrenzter Bereiche der Energiehyperfläche.

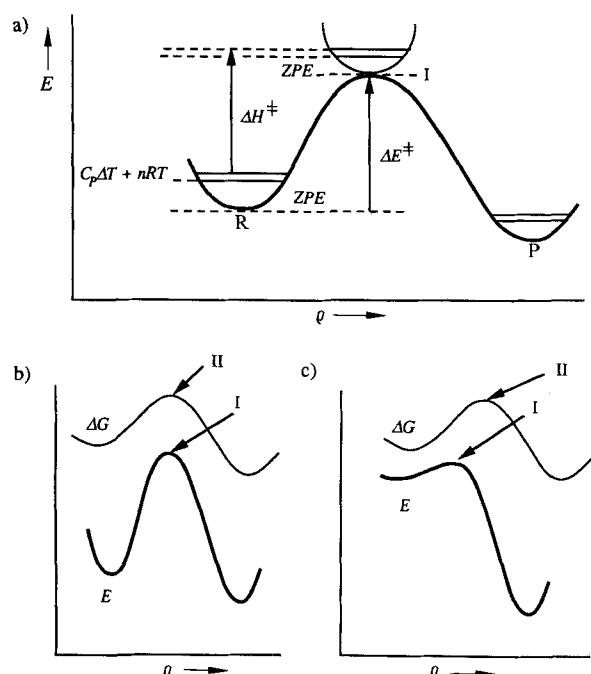


Abb. 5. a) Zusammenhang zwischen ΔH und E entlang eines Reaktionsweges ϱ . ZPE = Nullpunktsenergie, R = Reaktanten, P = Produkte, I = Übergangsstruktur. b) Übergangsstruktur I und Übergangszustand II fallen zusammen. c) Übergangsstruktur I und Übergangszustand II fallen nicht zusammen.

dann im wesentlichen die gleiche Geometrie wie die Übergangsstruktur. Für eine Reaktion mit einer niedrigen Barriere und einem sich stark ändernden Entropieterm im Bereich des Maximums der potentiellen Energie kann die Geometrie des Übergangszustandes beträchtlich von der Geometrie der berechneten Übergangsstruktur abweichen (Abb. 5c).

1.4. Ab-initio-Methoden und Theorie-Niveaus

Alle hier beschriebenen Rechnungen sind ab-initio-Rechnungen auf der Basis von Molekülorbitalen^[16] und wurden mit den Programmen durchgeführt, die von Pople et al. während der letzten zwei Jahrzehnte entwickelt wurden^[19]. Ab-

initio-Rechnungen sind quantenmechanische Rechnungen, in denen die Schrödinger-Gleichung näherungsweise durch Verwendung von Hartree-Fock(HF)-Gleichungen^[22] gelöst wird, wobei keine willkürlichen Parameter verwendet werden. Die Molekülorbitale eines Moleküls erhält man als Linearkombinationen von Ein-Elektronen-Wellenfunktionen, welche die Atomorbitale jedes einzelnen Atoms beschreiben. Diesen Satz von Funktionen bezeichnet man als Basissatz. „Kleine“ Basissätze schränken die mathematische Beschreibung der Atomorbitale ein. „Große“ Basissätze ermöglichen eine flexiblere Beschreibung, die die Rechnungen allerdings auch teurer macht. Durch Verwendung großer Basissätze kann man sich dem Hartree-Fock-Limit nähern, der bestmöglichen Approximation, die mit HF-Gleichungen möglich ist. Die von uns verwendeten Basissätze wurden von Pople et al. entwickelt und reichen vom „minimalen“ STO-3G- bis hin zum relativ großen STO-6-311G**-Basissatz. Sie sind in den GAUSSIAN82-90-Programmen^[19] implementiert und wurden detailliert von Hehre et al.^[16] beschrieben.

In der HF-Beschreibung von Molekülen wird die Elektron-Elektron-Abstoßung als Abstoßung zwischen einem einzelnen Elektron und dem gemittelten Feld aller anderen Elektronen berechnet (*Self-Consistent Field Method, SCF-Methode*). Solche Rechnungen können nicht genau sein, da sie die Korrelation der Elektronenbewegung vernachlässigen, welche die Elektronenabstoßung vermindert. Eine der weniger kostenintensiven Methoden, mit welcher der Beitrag der Elektronenkorrelation abgeschätzt werden kann, ist die auf Møller und Plesset zurückgehende Viel-Teilchen-Störungstheorie^[23]. Die Störungsreihe, die nach dem n -ten Glied abgebrochen wird, bezeichnet man als MP-Störung n -ter Ordnung (kurz: MP n). Auch mit der Methode der Konfigurationswechselwirkung kann die „dynamische Korrelationsenergie“ berechnet werden. Hierbei werden andere Verteilungen der Elektronen auf die MOs (Konfigurationen) mit der Konfiguration des Grundzustands gemischt, um eine bessere Wellenfunktion zu erhalten.

MCSCF-Rechnungen (*Multiconfiguration Self-Consistent Field*) werden bei Systemen angewendet, die durch eine einzige Konfiguration schlecht beschrieben werden^[24]. Mit diesem Verfahren lässt sich die „nichtdynamische Korrelationsenergie“ berücksichtigen. Eine der gängigen MCSCF-Methoden ist die Methode des „gesamten aktiven Raums“ (*Complete Active Space; CAS-SCF*), bei der alle Konfigurationen, die sich unter Beteiligung der „aktiven“ Orbitale bilden lassen, berücksichtigt werden. Die aktiven Orbitale sind definitionsgemäß jene Orbitale, deren Bindungscharakteristika sich während der Reaktion signifikant ändern^[25a]. Beispielsweise sind bei der Spaltung einer σ -Bindung die mit insgesamt zwei Elektronen besetzten Orbitale σ und σ^* die aktiven Orbitale. Pulay et al. haben rechnerische Methoden zur Bestimmung des aktiven Raums beschrieben^[25b]. Die in diesem Beitrag beschriebenen MCSCF-Rechnungen wurden mit GAMESS durchgeführt, einem für allgemeine quantenmechanische Problemstellungen von Dupuis et al. entwickelten Programm^[20].

Die Wahl einer bestimmten theoretischen Methode hängt von der Art der Problemstellung, von der gewünschten Genauigkeit und von der Größe des Moleküls ab. Bei der Berechnung der Geometrien stabiler Moleküle ist die Korrelationsenergie im allgemeinen von untergeordneter Bedeu-

tung. Wie wir noch zeigen werden, trifft dies auch auf die Berechnung der Übergangsstrukturen vieler Arten von konzentrierten pericyclischen Reaktionen zu, obwohl diese oft verzerrte Geometrien aufweisen, mit Bindungslängen und -winkeln, aufgrund derer man für die Wellenfunktion einen Diradikalcharakter hätte erwarten können. Bei verbotenen Reaktionen dagegen beeinflusst die nicht-dynamische Korrelation die Geometrien der Übergangsstrukturen enorm. Zur Berechnung verlässlicher Aktivierungsenergien sind Korrekturen für die Korrelationsenergie unerlässlich, da die Korrelationsenergie in Übergangsstrukturen größer ist als in stabilen Molekülen.

1.5. Die aus Rechnungen erhältlichen Größen

Die mit den im letzten Abschnitt beschriebenen Methoden erhaltenen stationären Punkte befinden sich auf einer schwingungslosen Energiehyperfläche, wie es in Abbildung 5a skizziert ist. Tatsächlich hat ein Molekül jedoch selbst bei 0 K eine gewisse Schwingungsenergie. Die berechneten Energien müssen daher korrigiert werden, um sie direkt mit experimentell erhaltenen Werten vergleichen zu können. Der größte Korrekturbeitrag ist die Nullpunktsenergie $\frac{1}{2} \sum \hbar v_i$, die Schwingungsenergie eines Moleküls bei 0 K. Sie wird aus den Schwingungsfrequenzen v_i erhalten, die für optimierte stationäre Punkte routinemäßig berechnet werden können. Bei höheren Temperaturen enthält ein Molekül noch zusätzliche Schwingungsenergie $C_p \Delta T$, die ebenfalls aus den Schwingungsfrequenzen berechnet werden kann. Aus der inneren Energie erhält man durch Addition von $P \Delta V$ ($= \Delta n RT$) die Enthalpie eines Moleküls bei einer bestimmten Temperatur. Schließlich kann die Entropie eines Moleküls oder eines Übergangszustandes bei einer bestimmten Temperatur aus den Massen, den Trägheitsmomenten und den Schwingungsfrequenzen erhalten werden^[26]. Da Trägheitsmomente und Schwingungsfrequenzen berechenbare Größen sind – erstere lassen sich sehr genau bestimmen, letztere werden um ca. 10% überschätzt^[27] –, lassen sich Enthalpie, Entropie und Gibbs-Energie von gasphasenstabilen Molekülen und Übergangszuständen leicht berechnen. Mit der Gleichung von Bigeleisen und Goeppert-Mayer^[28] kann man aus der Geometrie einer Übergangsstruktur und ihren Kraftkonstanten kinetische Isotopeneffekte berechnen, die dann mit experimentell erhaltenen Werten verglichen werden können^[29]. Die Messung kinetischer Isotopeneffekte ist eine der wenigen Möglichkeiten, Energiehyperflächen experimentell detailliert zu untersuchen^[30].

Auch andere Eigenschaften von Übergangsstrukturen sind aus ab-initio-Rechnungen erhältlich, beispielsweise geometrische Details und elektronische Strukturen. Geometrie und Elektronenverteilung sind außerordentlich wichtig, um die Wechselwirkung der Übergangsstruktur mit ihrer Umgebung zu verstehen, also z. B. bei Reaktionen in Lösung oder bei Reaktionen, die unter Einwirkung von Enzymen oder Katalysatoren ablaufen. Die Rechnungen geben auch Aufschluß über Form und Energie der Grenzorbitale. Eine qualitative Abschätzung der Wechselwirkung zwischen diesen Orbitalen und denen von Substituenten kann dazu dienen, den Einfluß von Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit vorherzusagen. Eine Reihe von Methoden ermöglicht es zudem, die Bindungsordnungen partieller Bindungen

in Übergangsstrukturen zu berechnen^[31]. Diese können jedoch auch mit der Methode von Pauling oder anderen empirischen Bindungslänge-Bindungsordnungs-Beziehungen bestimmt werden^[32]. Eine derartige Analyse erleichtert es, die Art der partiellen Bindungen in Übergangsstrukturen zu verstehen^[33]. Schließlich ist es nützlich, zwischen einem thermodynamischen Beitrag zu einer Aktivierungsbarriere und einer „intrinsischen Barriere“ zu unterscheiden. Eine systematische theoretische Untersuchung der intrinsischen Reaktionsbarriere, die entsprechend der Marcus-Theorie für eine Reaktion $A-B + C \rightarrow A + B-C$ als das Mittel der Barrieren der Reaktionen $A-B + A \rightarrow A + B-A$ und $C-B + C \rightarrow C + B-C$ definiert ist^[34], kann zum Verständnis von Substituenteneffekten beitragen^[35].

2. Kann die Theorie zuverlässige, chemisch relevante Informationen über Übergangsstrukturen und -energien liefern? – Drei Fallstudien

Es gibt keine Methode, um Geometrien von Übergangszuständen experimentell zu bestimmen^[13]. Auch exakte Rechnungen sind für typische organisch-chemische Reaktionen nicht möglich, so daß man lediglich Rechnungen auf zunehmend höherem Theorie-Niveau durchführen kann, bis sich Geometrien und Energien nicht mehr signifikant ändern. In den Abschnitten 2.1–2.3 werden wir für drei Arten pericyclischer Reaktionen zeigen, wie sich Geometrie und Energie in Abhängigkeit vom Theorie-Niveau voraussagen lassen. Dieser Teil dient auch als Gültigkeitsbeweis für die später diskutierten Ergebnisse.

2.1. Die [1,5]-sigmatrope Wasserstoffverschiebung in (Z)-1,3-Pentadien

Die Übergangsstruktur der [1_s,5_s]-Wasserstoffverschiebung in (Z)-1,3-Pentadien kann besonders gut durch eine Reihe von Rechnungen ermittelt werden. Dies ist darin begründet, daß keine alternativen, energetisch ähnlich günstigen Mechanismen existieren: Die Abspaltung von H mit anschließender Rekombination würde mindestens 58 kcal mol⁻¹ erfordern, eine 90°-Drehung des einen Kettenendes mit anschließendem Wasserstofftransfer ca. 44 kcal mol⁻¹^[36]. Die gemessene Aktivierungsenergie beträgt jedoch nur 36 kcal mol⁻¹^[37]. Diese Betrachtungen zeigen, daß die Woodward-Hoffmann-Regeln bei konzertierten Reaktionen, für die es keine alternativen Reaktionswege gibt (sigmatrope Wasserstoffverschiebungen, electrocyclische Reaktionen), die Stereochemie sehr zuverlässig wiedergeben. Dagegen werden Mechanismen und Stereochemie bei Cycloadditionen, cheletropen Reaktionen und bei sigmatropen Verschiebungen anderer Gruppen als Wasserstoff, für die man mehrere, bezüglich der Energie sehr ähnliche Mechanismen formulieren kann, durch die Woodward-Hoffmann-Regeln weniger gut beschrieben.

Abbildung 6 zeigt die Übergangsstrukturen für die entartete [1,5]-Wasserstoffverschiebung in 1,3-Pentadien, die auf mehreren ab-initio-Niveaus^[38, 39] sowie mit mehreren der Methoden von Dewar et al.^[40] berechnet wurden^[41]. Bei alleiniger Betrachtung des Bildes könnte man meinen, daß die Geometrien alle gleich sind! Eine detaillierte Analyse

zeigt jedoch, daß die mit einem minimalen STO-3G-Basisatz erhaltenen Ergebnisse sich deutlich von jenen mit besseren Basissätzen unterscheiden. Die RHF/3-21G- und RHF/6-31G**-Geometrien ähneln einander sehr. Der Hauptunterschied zwischen RHF- und MP2-optimierten Strukturen ist die Verlängerung der Bindungen, die jedoch normalerweise nicht mehr als einige Hundertstel Ångström beträgt. Bei MP2-optimierten Strukturen wirkt sich die Größe des Basissatzes deutlicher aus als bei RHF-optimierten Strukturen. Insgesamt unterscheiden sich jedoch in den verschiedenen Rechnungen die Bindungswinkel nur um wenige Grad und die Bindungslängen um höchstens 0.04 Å. Die RHF/3-21G-Struktur ist der auf MP2/6-31G*-Niveau berechneten bemerkenswert ähnlich. Bei derartigen Reaktionen von Kohlenwasserstoffen, für die es keine mechanistischen Alternativen gibt, weichen die auf 3-21G-Niveau berechneten Bindungslängen der Übergangsstrukturen nur wenige Hundertstel Ångström von den auf MP2/6-31G*-Niveau berechneten ab^[39].

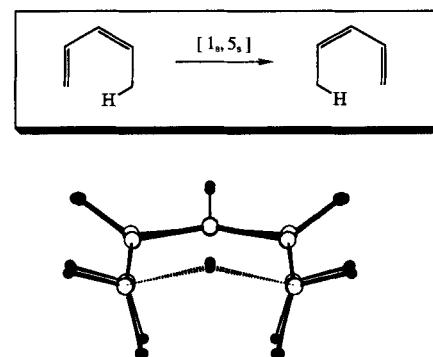


Abb. 6. Überlagerte Übergangsstrukturen der [1,5]-sigmatrope Wasserstoffverschiebung in Pentadien, berechnet auf STO-3G-, 3-21G-, 6-31G-, 6-31G**, MP2/3-21G- und MP2/6-31G*-Niveau.

Obwohl die Übergangsstruktur sowie eine sinnvolle Aktivierungsenergie problemlos berechnet werden können – für letztere ist der rechnerische Aufwand etwas größer (siehe Abschnitt 2.4) –, ist der für diesen Prozeß berechnete Isotopeneffekt zu klein. Um eine relativ gute Übereinstimmung mit experimentell erhaltenen Werten zu erzielen, muß eine Korrektur für Tunnelprozesse vorgenommen werden^[29c].

2.2. Die elektrocyclische Ringöffnung von Cyclobuten zu Butadien

Unabhängig vom Theorie-Niveau ähneln sich, wie Abbildung 7 zeigt, die Geometrien der Übergangsstrukturen für die Ringöffnung von Cyclobuten sehr^[42–44]. Die größte Abweichung in den Bindungslängen betrifft die C-C-Bindung, die gespalten wird. Hier treten Abweichungen bis zu 0.14 Å auf. Die unter Berücksichtigung von zwei Konfigurationen (TCSCF; Two Configuration Self-Consistent Field) erhaltene Geometrie zeigt mit einer C-C-Bindungslänge von 2.238 Å die am weitesten fortgeschrittene Bindungsoffnung, während bei der RHF/STO-3G-Geometrie mit einer C-C-Bindungslänge von 2.102 Å die Bindung am wenigsten geöffnet ist. Die RHF-optimierten Geometrien ähneln den MP2/6-31G*-optimierten Geometrien. Die MP2/3-21G-Geo-

metrie weicht am deutlichsten von der MP2/6-31G*-Geometrie ab, weil für gute Rechnungen auf MP2-Niveau relativ große Basissätze erforderlich sind. Alle Rechnungen ergeben eine ausgeprägte Abweichung des Kohlenstoffgerüsts von der Planarität (C=C-C=C-Torsionswinkel zwischen 12 und 16°).

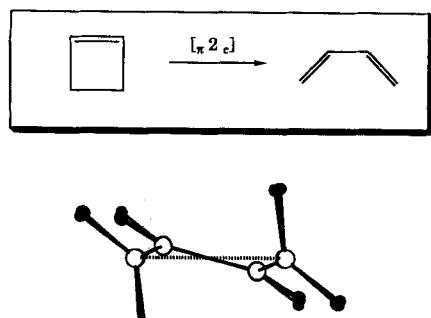


Abb. 7. Überlagerte Übergangsstrukturen für die elektrocyclische Ringöffnung von Cyclobuten auf STO-3G-, 3-21G-, 4-31G-, 6-31G-, 6-31G**-, MP2/3-21G- und MP2/6-31G*-Niveau.

Die Strukturen von Molekülen im Grundzustand, die auf RHF/3-21G-Niveau oder unter Berücksichtigung der Korrelation auf MP2/6-31G*-Niveau berechnet wurden, stimmen ausgezeichnet mit den experimentell bestimmten überein – beispielsweise bei Cyclobuten: experimentell (MP2/6-31G*): C1-C2 = 1.342 (1.345), C2-C3 = 1.517 (1.512) und C3-C4 = 1.566 Å (1.564 Å). Die maximale Abweichung bei Cyclobuten beträgt für die Bindungslängen weniger als 0.005 Å und für die Bindungswinkel weniger als 1.5°.

2.3. Die Diels-Alder-Reaktion

Die Diels-Alder-Reaktion zwischen 1,3-Butadien und Ethylen ist mit 40 kcal mol⁻¹ exotherm und weist eine Reaktionsbarriere von 27 kcal mol⁻¹ auf^[45]. Thermochemische Abschätzungen zeigen, daß es zum konzertierten Mechanismus eine plausible Alternative gibt, denn die Aktivierungsenergie für eine Diradikalzwischenstufe liegt nur wenige kcal mol⁻¹ über der experimentellen Aktivierungsenergie^[12]. Angesichts der langanhaltenden Kontroverse über den Mechanismus dieser Diels-Alder-Reaktion ist erstaunlich, daß sich auch die für einen konzertierten Mechanismus auf verschiedenen Theorie-Niveaus^[46-49] berechneten Übergangsstrukturen sehr stark ähneln. Abbildung 8 zeigt die Geometrien dieser Übergangsstrukturen, die durch semi-empirische Methoden^[46], ab-initio-HF- und -MP2-^[47, 48] sowie MCSCF-Rechnungen^[49] erhalten wurden. Die optimierten Bindungslängen weichen nur wenige Hundertstel Ångström voneinander ab. Die größten Unterschiede treten bei den sich bildenden C-C-Bindungen auf, für die je nach Niveau Bindungslängen zwischen 2.20 Å und 2.28 Å erhalten werden, wobei die Bindungen bei der Berücksichtigung der Elektronenkorrelation länger werden. Mit den ersten von Dewar et al. entwickelten semiempirischen Methoden wurden sehr asynchrone Übergangsstrukturen vorhergesagt. Mit AM1 und PM3 ergeben sich jedoch, ähnlich wie mit den ab-initio-Methoden, Übergangsstrukturen, die einem konzertierten Mechanismus entsprechen^[46a].

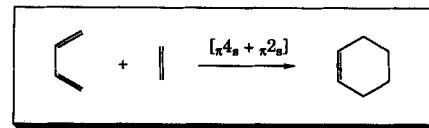


Abb. 8. Überlagerte Übergangsstrukturen für die Diels-Alder-Reaktion zwischen Butadien und Ethylen auf 3-21G-, 6-31G*, MP2/6-31G*, MCSCF/STO-3G- und MCSCF/4-31G-Niveau.

Die hier vorgestellten drei Typen von pericyclischen Reaktionen vermitteln einen Eindruck von der zu erwartenden Genauigkeit der berechneten Übergangsstrukturen. In den RHF/3-21G- oder MP2/6-31G*-Geometrien, die im folgenden normalerweise beschrieben werden, sollten die Bindungslängen höchstens einige Hundertstel Ångström und die Bindungswinkel höchstens einige Grad von den tatsächlichen Werten abweichen. Die RHF/3-21G-Geometrien sind bei Kohlenwasserstoffen relativ gut, jedoch werden MP2/6-31G*-Optimierungen empfohlen. Für Moleküle mit Heteroatomen ist dagegen der 6-31G*-Basisatz erforderlich, damit die Ergebnisse genauso zuverlässig sind wie die für Kohlenwasserstoffe unter Verwendung des 3-21G-Basisatzes. Auch hier sei eine MP2/6-31G*-Optimierung empfohlen, wann immer dies machbar ist. Vor kurzem haben Pople et al. eine ab-initio-Methode vorgestellt, mit der sich auch für sehr viel anspruchsvollere Fälle als die von uns beschriebenen Geometrien und Bindungsdissoziationsenergien berechnen lassen, die nur wenige kcal mol⁻¹ von den experimentellen Werten abweichen^[50]. Diese Methode erfordert MP2/6-31G*-Geometrieoptimierungen, und die Übereinstimmung von Theorie und Experiment wird auch durch Rechnungen auf höherem Niveau nicht signifikant verbessert.

Sehr genaue Energiewerte erhält man jedoch nur auf sehr viel höheren Theorie-Niveaus.

2.4. Die Berechnung von Reaktionsenergien

Um die experimentellen Aktivierungsenergien mit den theoretischen vergleichen zu können, welche für ein schwungloses System berechnet wurden, müssen sie um den Betrag der thermischen Schwingungsenergie und der Nullpunktsenergie korrigiert werden. Diese Korrekturterme wurden aus RHF/3-21G-Rechnungen erhalten. Für die [1,5]-Wasserstoffverschiebung in Pentadien beträgt die experimentelle Aktivierungsenergie 36.1 ± 2.2 kcal mol⁻¹^[37], für die conrotatorische elektrocyclische Ringöffnung von Cyclobuten 32.9 ± 0.5 kcal mol⁻¹^[51] und für die Diels-Alder-Reaktion zwischen Butadien und Ethylen 26.5 ± 2 kcal mol⁻¹^[45]. Die entsprechenden korrigierten (schwunglosen) Aktivierungsenergien sind 39.7 ^[39], 34.5 ^[44] bzw. 27 kcal mol⁻¹^[47a]. Die Reaktionswärme wurde in ähnlicher Weise korrigiert, so daß sie für die Cyclobuten-Ringöffnung

–10.9 statt –11.4 kcal mol^{–1} beträgt^[44]. Für die Diels-Alder-Reaktion zwischen Butadien und Ethylen ergibt sich nach Abzug der Nullpunktsenergien eine Reaktionswärme von –34 kcal mol^{–1}. In Tabelle 1 werden die experimentellen und berechneten Aktivierungsenergien sowie Reaktionswärmen für die drei hier diskutierten Reaktionen verglichen.

Tabelle 1. Berechnete Reaktionsbarrieren ΔE^* und -energien ΔE_{rxn} [kcal mol^{–1}] für die [1,5]-Wasserstoffverschiebung in (Z)-1,3-Pentadien (I), die elektrocyclische Ringöffnung von Cyclobuten (II) und die Diels-Alder-Reaktion zwischen Butadien und Ethylen (III). Der Index rxn bedeutet Reaktion.

Theorie-Niveau	I	II	III		
	ΔE^*	ΔE^*	ΔE_{rxn}	ΔE^*	ΔE_{rxn}
RHF/STO-3G	64.3	79.7	–12.5	36.0	–104.7
RHF/3-21G	54.8	31.6	–18.0	35.9	–43.1
RHF/4-31G		41.9	–20.1	–42.6	–34.4
RHF/6-31G	56.5	41.9	–20.3		
RHF/6-31G*	58.7	46.9	–10.6	45.0	
RHF/6-31G*//3-21G	58.7	46.2	–13.5	45.1	
RHF/6-31G**	58.1	46.5	–18.4		
MP2/3-21G	39.3	32.7	–22.0		
MP2/6-31G*	36.5	36.8	–7.8	17.6	
MP2/6-31G*//RHF/3-21G	37.6	36.6	–8.1	17.0	
MP2/6-31G**//MP2/6-31G*	36.5	36.8			
MP3//MP2/6-31G*	44.7	40.2		26.9 [a]	
MP4(DQ)/MP2/6-31G*	46.3	40.5			
MP4(SDQ)/MP2/6-31G*	46.1	39.8		29.0 [a]	
MP4(SDTQ)/MP2/6-31G*	41.1	36.6		21.9 [a]	
MC-SCF		39.4 [b]	–5.0 [b]	32.7 [c]	
MC-SCF		35.8 [d]	–6.2 [d]	33.3 [e]	
MINDO/3-CI [f]		48.9	–1.1	28.2	
MNDO [f]		49.9	–2.0	45.4	–53.9
AM1 [f]		35.3	–15.9	23.8	–56.5
Experimentelles ΔE^*	38.8 ± 2.2	34.5 ± 0.5	25.1 ± 2		
Arrhenius E_a	36.1 ± 2.2	32.9 ± 0.5	26.5 ± 2		
Experimentelles ΔH_{rxn}	0.0		–10.9		–38.4

[a] Mit RHF/6-31G*-Geometrien[47b]. [b] TCSCF(DZ) [42b]. [c] CAS2/STO-3G [49]. [d] CISD(DZ) [42b]. [e] CAS1/4-31G [49]. [f] Mit diesen Methoden erhält man ΔH - statt der ΔE -Werte.

Eine systematische Untersuchung der Auswirkungen des verwendeten Basissatzes ergab, daß der minimale STO-3G-Basissatz außerordentlich schlechte Ergebnisse liefert. Dagegen stimmen die mit der 3-21G-Basis erhaltenen Ergebnisse relativ gut mit den auf höheren RHF-Niveaus erhaltenen überein. Für die [1,5]-Wasserstoffverschiebung nähert sich das mit dem 6-31G*-Basissatz berechnete ΔE^* dem Hartree-Fock-Limit von 58–59 kcal mol^{–1} und liegt damit ca. 20 kcal mol^{–1} über dem experimentellen Wert. Für die Cyclobuten-Ringöffnung konvergiert ΔE^* auf dem RHF-Niveau gegen 46–47 kcal mol^{–1}, ein Wert, der ca. 12 kcal mol^{–1} größer als der experimentelle ist. Der kleinere Fehler durch die Vernachlässigung der Korrelation bei der Cyclobuten-Ringöffnung resultiert daraus, daß nur vier Elektronen an den Bindungsänderungen beteiligt sind, während es im Falle der [1,5]-Wasserstoffverschiebung sechs Elektronen sind. Für die Diels-Alder-Reaktion liegt die auf dem RHF-Niveau berechnete Reaktionsbarriere ca. 20 kcal mol^{–1} über dem experimentellen Wert. Auch hier sind sechs Elektronen an den Bindungsänderungen beteiligt.

Der Einfluß der Korrelation auf die Aktivierungsenergie („correlation energy of activation“) entspricht der Differenz zwischen der Aktivierungsenergie am Hartree-Fock-Limit und dem experimentellen Wert. Dieser Einfluß ist je nach Reaktion unterschiedlich groß. Die Korrelationsenergie

nimmt mit der Größe des Systems – d.h. mit der Zahl der Elektronen – zu. Bei Übergangsstrukturen ist die Korrelationsenergie größer, da bei partiell gebildeten und partiell gespaltenen Bindungen größere Korrelationseffekte auftreten als bei voll ausgebildeten Bindungen. Wie anhand der Beispiele gezeigt wurde, ist die Korrelationsenergie größer, wenn sechs statt vier Elektronen an den Bindungsänderungen beteiligt sind. Der Einfluß der Korrelation auf die Aktivierungsenergie beträgt in den hier untersuchten Beispielen 3–4 kcal mol^{–1} pro Elektron. Dies ermöglicht eine grobe Abschätzung der Aktivierungsenergien von Reaktionen, für die lediglich aus RHF-Rechnungen erhaltene Werte zur Verfügung stehen. Ein Substituent beeinflußt sowohl die Energie der Reaktanten als auch die der Übergangsstruktur, nicht jedoch die Zahl der am Prozeß beteiligten Elektronen. Häufig sind daher relative Aktivierungsenergien von Stammverbindungen und deren substituierten Analoga auch dann recht gut, wenn die Korrelationsenergie nicht berücksichtigt wurde.

Auf dem MP2-Niveau stimmt die mit dem 6-31G*-Basisatz berechnete Reaktionsbarriere für die [1,5]-Wasserstoffverschiebung gut mit dem experimentellen Wert überein. Werden höhere Glieder der Møller-Plesset-Störungsreihe einbezogen, dann oszilliert das berechnete ΔE^* , scheint aber langsam zu konvergieren. Mit MP-Störungstheorie höherer Ordnung und unter Verwendung des 6-311G**-Basisatzes würde die Aktivierungsenergie für die [1,5]-Wasserstoffverschiebung schätzungsweise 39 kcal mol^{–1} betragen, ein Wert, der innerhalb der Fehlertoleranz des experimentellen Wertes von 38.8 ± 2.2 kcal mol^{–1}^[39] liegt.

Für die Cyclobuten-Ringöffnung ist die Berücksichtigung der Korrelation auf relativ hohem Niveau erforderlich, um eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Aktivierungsenergien und Reaktionswärmen zu erzielen. Das Theorie-Niveau, welches die Reaktionswärme gut reproduzieren kann, muß nicht notwendigerweise auch die Berechnung der Aktivierungsenergie ausreichen. Auf dem MP4(SDTQ)/6-31G**//MP2/6-31G*-Niveau entsprechen sowohl ΔE^* als auch ΔE_{rxn} mit einer Toleranz von 2.5 kcal mol^{–1} den experimentellen Werten^[44].

Im Falle der Diels-Alder-Reaktion wird die Elektronenkorrelation durch die MP2-Korrektur überschätzt, und ΔE^* dadurch zu klein. Die Aktivierungsenergie auf dem MP2/6-31G*-Niveau liegt 7 kcal mol^{–1} unter dem experimentellen Wert. Zur Berechnung der Aktivierungsenergie sind Korrekturen für die Korrelationsenergie auf höherem Niveau erforderlich^[45b]. Trotzdem erhält man eine relativ gute Geometrie für die Übergangsstruktur bereits auf dem RHF/3-21G-Niveau, wie ein Vergleich mit den MP2/6-31G*- und CAS-SCF-Ergebnissen zeigt.

Diese Befunde legen nahe, daß sinnvolle Geometrien der Übergangsstrukturen pericyclischer Reaktionen von Kohlenwasserstoffen bereits auf dem RHF/3-21G-Niveau, besser jedoch auf dem MP2/6-31G*-Niveau berechnet werden können. Aktivierungsenergien müssen dagegen mindestens auf dem MP2/6-31G*-Niveau berechnet werden, und sogar dieses Niveau ist häufig unzureichend. Da die Korrelationskorrektur für die Art der Bindungen in Reaktanten und Übergangsstrukturen charakteristisch zu sein scheint, ist es möglich, empirische Korrekturen der Energie auf der Grundlage der Aktivierungsenergie am Hartree-Fock-Limit vorzunehmen.

3. Die Klassifizierung pericyclischer Reaktionen

Woodward und Hoffmann haben die pericyclischen Reaktionen in fünf Kategorien unterteilt: Cycloadditionsreaktionen, elektrocyclische Reaktionen, sigmatrope Umlagerungen, cheletrope Reaktionen und Gruppentransferreaktionen^[2]. Einige, beispielsweise die En-Reaktionen, passen nicht in dieses Klassifikationsschema; diese Reaktionen haben wir „miscellaneous“ genannt^[52]. Eine weitere Klasse von Reaktionen wurde von Reetz als dyotrope Umlagerungen bezeichnet^[53].

Es scheint sinnvoll, diese Reaktionen entsprechend der Art der auftretenden Bindungstransformationen weiter zu klassifizieren (siehe auch Abb. 1). Molekulare Umordnungen ohne Änderung der Zahl von π - und σ -Bindungen (Reaktionswärmen nahe Null) kommen in einigen sigmatrophen Umlagerungen und Gruppentransferreaktionen vor. Transformationen einer π -Bindung in eine σ -Bindung treten in elektrocyclischen und in En-Reaktionen auf; spannungs-freie Reaktionen dieser Art sind mit einem Betrag von 23 kcal mol⁻¹ exotherm. Für Cycloadditionen und cheletrope Reaktionen ist eine Umwandlung von zwei π - in zwei σ -Bindungen kennzeichnend. Die Transformationen von drei π - in drei σ -Bindungen kommt in Drei-Komponenten-Cycloadditionen wie [2+2+2]-Reaktionen vor. Bei den beiden letzten Transformationstypen handelt es sich um exotherme Reaktionen mit $\Delta H \approx -46$ bzw. -69 kcal mol⁻¹. Auf der Basis des Hammond-Prinzips^[54] oder des Bell-Evans-Polanyi-Prinzips^[55] erwartet man entlang dieser ΔH -Reihe (-23 , -46 und -69 kcal mol⁻¹) eine graduelle Verschiebung von einem „zentralen“ zu einem eher „frühen“ Übergangszustand. Diese Reihenfolge haben wir auch für die nachfolgend diskutierten Reaktionen beibehalten, wobei eine zusätzliche Unterteilung anhand der Zahl der beteiligten Elektronen vorgenommen wurde.

4. Übergangsstrukturen pericyclischer Reaktionen

Im folgenden beschreiben wir die besten quantenchemisch erhaltlichen Übergangsstrukturen aller Arten thermisch erlaubter pericyclischer Reaktionen von Kohlenwasserstoffen und diskutieren, wie Substituenten deren Energie und Geometrie beeinflussen. Bei hier erstmals beschriebenen Ergebnissen wird jeweils das Theorie-Niveau angegeben, auf dem die Reaktion untersucht wurde, sowie die Person namentlich genannt, welche die Rechnungen durchgeführt hat. Schließlich werden alle diesen Prozessen gemeinsamen Eigenschaften zusammengefaßt werden.

4.1. Sigmatrope Umlagerungen

Für sigmatrope Umlagerungen ist die Wanderung einer σ -Bindung entlang eines oder zweier π -Systeme charakteristisch. Diese Reaktionen wurden von Woodward und Hoffmann analysiert, welche die elektronischen Strukturen der Übergangszustände als zwei schwach wechselwirkende Radikale interpretierten^[2]. Für sigmatrope Umlagerungen berechnete Übergangstrukturen haben strukturell tatsächlich eine gewisse Ähnlichkeit mit Radikalfragmenten. Man erhält jedoch für diese Fragmente eine beträchtliche Wechsel-

wirkungsenergie, so daß im allgemeinen keine freien Radikalzwischenstufen auftreten.

4.1.1. [1,2]-sigmatrope Umlagerungen

Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Zahl der beteiligten Elektronen in [1,2]-Verschiebungen demonstriert deutlich die enorme Aussagekraft von Orbitalsymmetrie-Betrachtungen. Die von der Orbitalsymmetrie her erlaubten Zwei-Elektronen-[1,2]-sigmatrophen Umlagerungen von Carbokationen sind in der Tat sehr leicht möglich. Die überbrückten („nichtklassischen“) Ethyl- und Vinyl-Kationen, die man für Übergangsstrukturen zwischen klassischen Kationen halten könnte, sind sogar Minima auf den Energiehyperflächen, wie anhand von Berechnungen auf hohem Niveau gezeigt werden konnte^[56]. Diese Ionen können – wie auch die Übergangsstrukturen in pericyclischen Reaktionen^[4] – als „aromatisch“ betrachtet werden, wobei zwei Elektronen cyclisch delokalisiert sind. In Singulett-Methylcarben und -Vinyliden finden ebenfalls sehr schnelle [1,2]-Wasserstoffverschiebungen statt, die zu den sehr viel stabileren Molekülen Ethylen bzw. Acetylen führen. Bei Berücksichtigung der Elektronenkorrelation liegen die Übergangsstrukturen energetisch nur geringfügig höher als die Singulett-Carbene selbst^[57]. Bei [1,2]-Wasserstoffverschiebungen in Drei-Elektronen-Kohlenwasserstoff-Radikalen^[58] und Vier-Elektronen-Kohlenwasserstoff-Anionen^[59] sind die Energien der Übergangsstrukturen der konzertierten Reaktion und der in einem stufenweisen Dissoziations-Rekombinations-Mechanismus gebildeten Teilchen ähnlich. Die Barrieren für [1,2]-Verschiebungen in Radikalen und Anionen sind hoch, weil die Übergangsstrukturen einen nichtaromatischen bzw. antiaromatischen Charakter aufweisen.

4.1.2. [1,3]-sigmatrope Umlagerungen

Die [1,3]-sigmatrope Wasserstoffverschiebung in Propen wurde intensiv untersucht^[38, 60–62]. Die Übergangsstruktur des erlaubten [1_a,3_a]-Prozesses (Abb.9) ist stark verdrillt und energetisch mit einem Allyl-Radikal plus einem Wasserstoffatom vergleichbar, wie sie in einem Dissoziations-Rekombinations-Mechanismus gebildet würden. Auf dem CAS-SCF/6-31G*-Niveau beträgt die Länge der partiellen C-H-Bindungen 1.61 Å, und die C-C-Bindungen ähneln mit

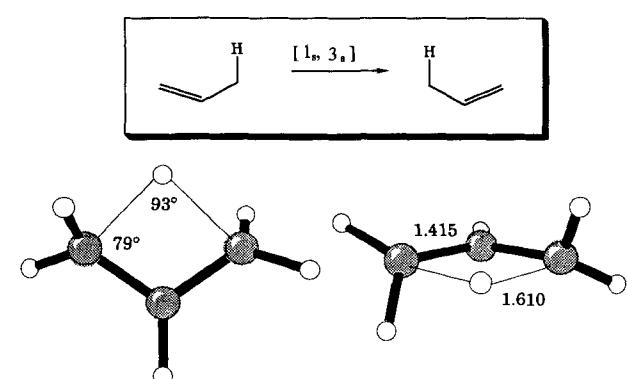


Abb. 9. Die CAS-SCF/6-31G*-Übergangsstruktur der [1_a,3_a]-sigmatrophen Wasserstoffverschiebung in Propen (J. W. Storer).

Längen, die etwa zwischen denen einer Doppel- und einer Einfachbindung liegen, den Bindungen in einem Allyl-Radikal. Die terminalen Kohlenstoffatome liegen nicht in einer Ebene mit ihren Substituenten, sondern sind „pyramidalisiert“, so daß eine partielle Bindung zum wandernden Wasserstoffatom aufrecht erhalten werden kann.

Die symmetrieverbotene $[1_s, 3_s]$ -Wasserstoffverschiebung ist sehr ungünstig. Unrestricted-Hartree-Fock (UHF) – wie auch MCSCF-Rechnungen sagen eine Übergangsstruktur voraus, die einem Trimethylen-Diradikal ähnelt^[62]. Gemäß Rechnung ist diese Spezies 60 kcal mol⁻¹ weniger stabil als Propen. Experimentell gibt es keinen Hinweis auf thermisch erlaubte konzertierte $[1,3]$ -Wasserstoffverschiebungen in einfachen Kohlenwasserstoffen.

4.1.2.1. $[1,3]$ -sigmatrope Wasserstoffverschiebung in einem Radikalkalkation

Die $[1_s, 3_s]$ -sigmatrope Umlagerung des Propyl-Radikalations wurde auf dem MP2-Niveau mit UHF/6-31G*-Geometrien untersucht^[63]. Die Übergangsstruktur ist C_s -symmetrisch und ähnelt dem Trimethylen-Radikalkalkation, welches einem Energieminimum entspricht^[63b]. Die berechnete Aktivierungsenergie beträgt 30 kcal mol⁻¹ und ist damit signifikant niedriger als die entsprechende Reaktionsbarriere bei Propen (ca. 60 kcal mol⁻¹). Dies macht ein allgemeines Prinzip deutlich: Verbotene Reaktionen werden durch Entfernen eines Elektrons erleichtert. Dies resultiert daraus, daß der Übergangszustand einer verbotenen Reaktion – wie der vorher beschriebene – im Vergleich zu den Reaktanten ein sehr niedriges Ionisationspotential haben wird. Die Differenz der Ionisationspotentiale entspricht dem Betrag, um den die Aktivierungsenergie durch das Entfernen eines Elektrons erniedrigt wird. Das niedrige Ionisationspotential des Übergangszustands ist die Folge einer vermiedenen HOMO-LUMO-Kreuzung, die in verbotenen Reaktionen auftritt.

4.1.2.2. $[1,3]$ -sigmatrope Methylverschiebungen

Die einzige geometrisch sinnvolle thermisch erlaubte Verschiebung einer Methylgruppe in 1-Buten ist die $[1_s, 3_s]$ -Verschiebung (Abb. 10)^[64]. Ein Hinweis auf ungünstige sterische Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen

der Methylgruppe und dem Allylfragment sind die ungewöhnlich langen C-C-Bindungen (2.5 Å) zwischen der wandernden Methylgruppe und der Allyleinheit. Dieser Abstand ist etwa 0.3 Å länger als partielle C-C-Einfachbindungen in spannungsfreien Übergangsstrukturen pericyclischer Reaktionen. Tatsächlich ist bei einem Abstand von 2.5 Å der bindende Charakter wahrscheinlich sehr gering, besonders da das p-Orbital der wandernden Gruppe nicht direkt auf das C1- und das C3-Atom der Allyleinheit gerichtet ist. Die auf dem MP2/6-31G*//3-21G-Niveau berechnete Aktivierungsenergie ist mit 96 kcal mol⁻¹ größer als die für die C-C-Bindungsspaltung erforderliche Energie von 72 kcal mol⁻¹^[65]. Nach Berson und Salem soll eine konzertierte symmetrieverbotene $[1_s, 3_s]$ -sigmatrope Umlagerung günstiger sein als ein stufenweiser Prozeß, da Wechselwirkungen zwischen Orbitalen niedriger Energie den Übergangszustand der verbotenen Reaktion stabilisieren würden^[66]. Wie bei der Wasserstoffverschiebung ähnelt jedoch auch bei der $[1_s, 3_s]$ -Methylverschiebung die Übergangsstruktur einem Trimethylen-Diradikal. Sowohl die für den erlaubten als auch die für den verbotenen Prozeß berechneten Aktivierungsenergien sind ähnlich der Energie, die für die C-C-Bindungsspaltung und -Rekombination benötigt wird, oder größer als diese. Für $[1,3]$ -sigmatrope Alkylverschiebungen in acyclischen Systemen gibt es bisher keine eindeutige experimentelle Bestätigung. In cyclischen oder bicyclischen Systemen, in denen die wandernde Gruppe über weitere Bindungen mit der Alkeneinheit verknüpft ist, sind die Beispiele allerdings zahlreich; einige davon werden nachstehend diskutiert.

4.1.2.3. $[1,3]$ -sigmatrope Methylenverschiebungen

Experimentell wurden zahlreiche $[1,3]$ -Methylenverschiebungen beobachtet^[67]. Hierzu gehören die Methylencyclopropan-Umlagerung, die Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung, das entartete Analogon davon – die „Walk“-Umlagerung von Bicyclo[2.1.0]penten – und die Umlagerungen vieler bicyclischer Alkene, wie die von Bicyclo[3.2.0]hept-2-en in Norbornen. Aus geometrischen Gründen müssen diese Reaktionen bezüglich des Allylsystems suprafacial ablaufen, während die wandernde Gruppe unter Retention oder Inversion reagieren kann.

Abbildung 11 zeigt die Übergangsstruktur für den erlaubten $[1_s, 3_s]$ -Prozeß bei der Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung^[64]. Mit einer Länge von 2.21 Å ist die C-C-Bindung im Cyclopropanring nahezu gespalten, während die neue C-C-Bindung mit einer Länge von 2.56 Å noch nicht entsprechend ausgebildet ist. Das π -System ähnelt mit C-C-Bindungslängen von 1.38 Å und 1.39 Å dem eines Allyl-Radikals. Die Inversion der wandernden Methylengruppe findet in der Übergangsstruktur statt. Die auf dem RHF-Niveau berechnete Reaktionsbarriere beträgt 84 kcal mol⁻¹. Aus MCSCF-Rechnungen resultiert eine niedrigere Reaktionsbarriere; die Übergangsstruktur enthält dann jedoch einen stärkeren Diradikalcharakter, so daß ein stufenweiser Mechanismus energetisch wahrscheinlich mit einem konzertierten vergleichbar ist^[68].

Die Übergangsstruktur für die „Walk“-Umlagerung in Bicyclo[2.1.0]penten ist in Abbildung 12 dargestellt^[69]. Die Länge der partiellen C-C-Einfachbindungen beträgt 2.24 Å, die partiellen Doppelbindungen ähneln jenen des Allyl-Ra-

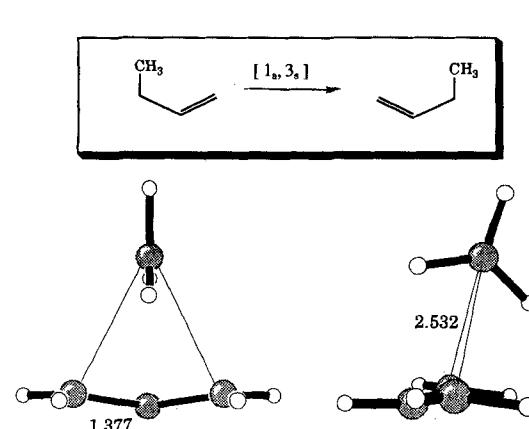


Abb. 10. Zwei Ansichten der RHF/3-21G-Übergangsstruktur der $[1_s, 3_s]$ -sigmatrophen Methylverschiebung in 1-Buten (J. W. Storer).

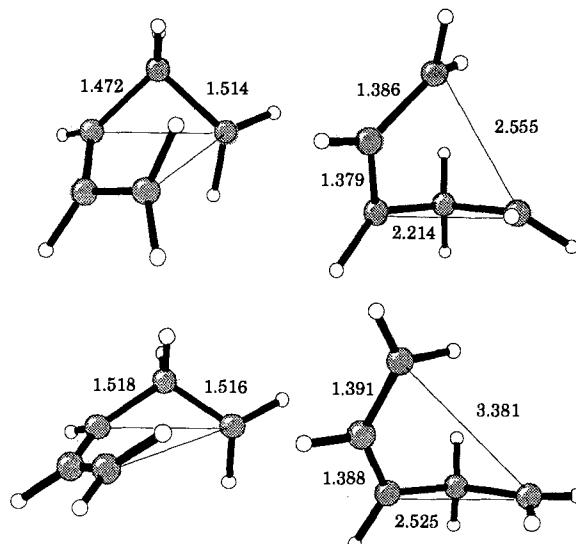
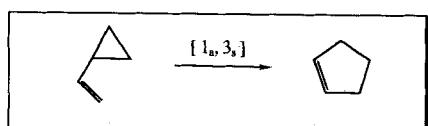


Abb. 11. Die RHF/6-31G* (oben) und CAS-SCF/3-21G-Übergangsstrukturen (unten) der $[1_a,3_s]$ -sigmatropen Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung (J. W. Storer).

radicals. Der Cyclobutengring ist nahezu planar, was für eine geringe Pyramidalisierung an den beiden Enden des Allylsystems und kaum bindende Wechselwirkungen mit der wandernden Gruppe spricht. Die auf dem MP2/6-31G*-Niveau berechnete Aktivierungsenergie für eine konzertierte $[1,3]$ -Verschiebung stimmt gut mit dem geschätzten experimentellen Wert von 35 kcal mol^{-1} überein. Für den verbotenen $[1_s,3_s]$ -Prozeß wurde demgegenüber ein wenigstens 8 kcal mol^{-1} energiereicherer Übergangszustand vorausgesagt [69].

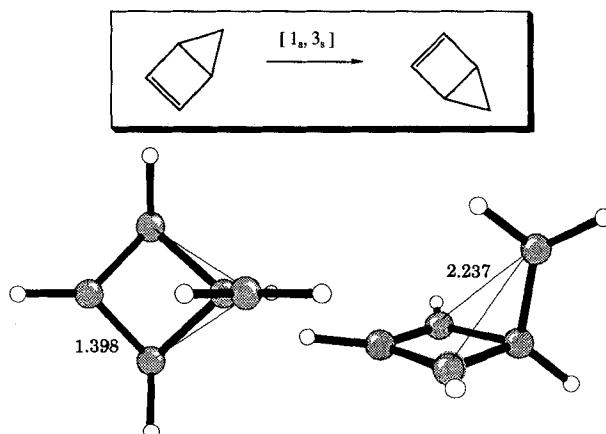


Abb. 12. Die RHF/3-21G-Übergangsstruktur der $[1_a,3_s]$ -sigmatropen Methylenverschiebung in Bicyclo[2.1.0]penten [69a].

Um einen bestimmten Mechanismus definitiv zu beweisen, benötigt man noch bessere Rechnungen. Die Übergangsstrukturen von $[1,3]$ -Verschiebungen scheinen jedoch einen starken Diradikalcharakter zu haben, so daß die Stereochemie nur dann durch die Orbitalsymmetrie kontrolliert

werden könnte, wenn das wandernde Kohlenstoffatom durch das Kohlenstoffgerüst zu einer starken Wechselwirkung mit dem Allylsystem gezwungen wird.

4.1.3. $[1,4]$ -sigmatrope Umlagerungen

Eine $[1,4]$ -sigmatrope Wasserstoffverschiebung im *cis*-1-Methylallyl-Kation kann über einen thermisch erlaubten $[1_s,4_a]$ - oder einen verbotenen $[1_s,4_s]$ -Prozeß verlaufen. Versuche, die entsprechenden Übergangsstrukturen auf dem RHF/6-31G*-Niveau zu lokalisieren, führten statt dessen zu einer C_{2v} -symmetrischen Struktur als Minimum (Abb. 13a) [70], die eine nichtklassische, wasserstoffüberbrückte kationische Zwischenstufe darstellt.

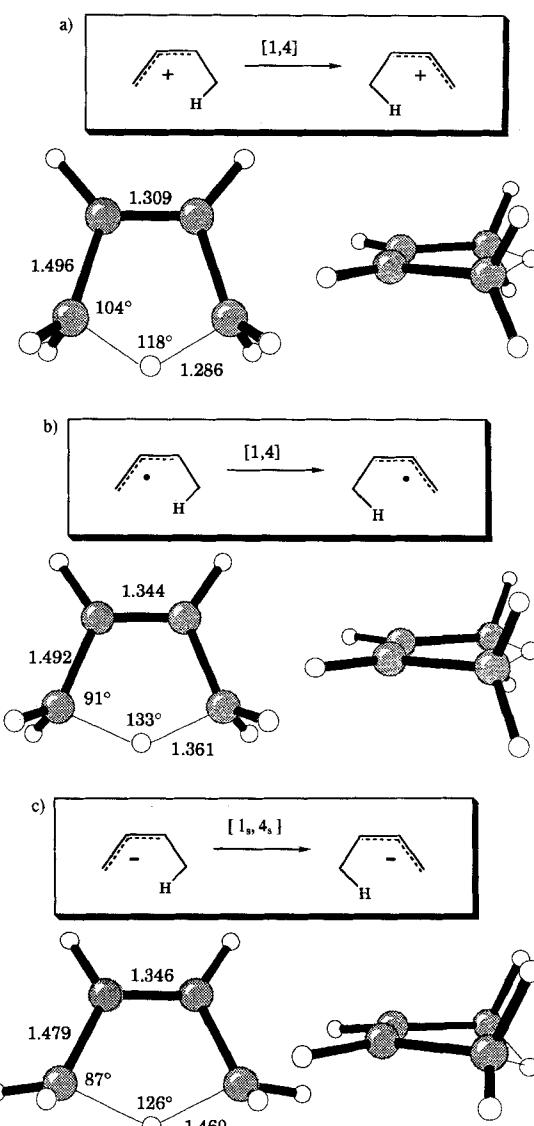


Abb. 13. a) Die RHF/6-31G*-Geometrie des wasserstoffüberbrückten Butenyl-Kations (S. M. Ernst). b) Die UMP2/6-31G*-Übergangsstruktur der $[1,4]$ -sigmatropen Wasserstoffverschiebung im Butenyl-Radikal (Y. Li). c) Die RHF/6-31G*-Übergangsstruktur der $[1,4]$ -Wasserstoffverschiebung im Butenyl-Anion (Y. Li).

Für das Methylallyl-Radikal sowie für das entsprechende Anion dagegen können Übergangsstrukturen für die $[1,4]$ -Wasserstoffverschiebung lokalisiert werden [71]. Im Falle des

Methylallyl-Radikals hat die Übergangsstruktur C_{2v} -Symmetrie (Abb. 13b). Die Länge der partiellen C-H-Bindungen beträgt 1.36 Å, die C-C-C-Winkel sind auf 113° verkleinert. Die zentrale C-C-Bindung (1.34 Å) entspricht im wesentlichen einer Doppelbindung, während die terminalen C-C-Bindungen mit einer Länge von 1.49 Å Einfachbindungen sind. Dieses sehr interessante Ergebnis zeigt, daß die Übergangsstruktur für diese Wasserstoffverschiebung formal als ein verbrücktes Drei-Zentren-drei-Orbitale-System, C-H-C, betrachtet werden kann. Beim analogen Wasserstofftransfer zwischen einem Methanmolekül und einem Methylradikal liegt eine C-H-Bindungslänge von 1.3 Å vor. Da der H-C-C-C-Diederwinkel in der Übergangsstruktur 0° beträgt, ist die Überlappung zwischen der Doppelbindung und dem C-H-C-Fragment gering.

Abbildung 13c zeigt die Übergangsstruktur für die erlaubte $[1_s, 4_s]$ -Wasserstoffverschiebung im 1-Methylallyl-Anion. Mit einem H-C-C-C-Diederwinkel von 15° liegt das wandernde Wasserstoffatom nur geringfügig außerhalb der Ebene durch die Kohlenstoffatome. Die terminalen Methylengruppen sind so orientiert, daß die Wechselwirkungen mit diesem Wasserstoffatom erhalten bleiben. Wie im Fall des Radikals sind die terminalen C-C-Bindungen (1.48 Å) länger als die zentrale C-C-Bindung (1.35 Å); die Länge der partiellen C-H-Bindungen beträgt 1.46 Å. Mit einer Reaktionsbarriere von 30 kcal mol⁻¹, die durch eine Einzelpunkt-MP2/6-31G*-Rechnung ermittelt wurde, ist die $[1,4]$ -Wasserstoffverschiebung im Methylallyl-Anion ungünstiger als im Methylallyl-Radikal.

Auf dem RHF/3-21G-Niveau wurde die Übergangsstruktur für die „Walk“-Umlagerung der Methylengruppe des in

Abbildung 14a gezeigten bicyclischen Kations bestimmt [70]. Die für die erlaubte $[1_a, 4_s]$ -Methylenverschiebung berechnete Aktivierungsenergie beträgt 18 kcal mol⁻¹, der experimentelle Wert 15 kcal mol⁻¹ [72]. Die Geometrie der Übergangsstruktur des verbotenen $[1_s, 4_s]$ -Prozesses ist stark verzerrt (Abb. 14b). Für diesen Prozeß wurde eine Aktivierungsenergie von 33 kcal mol⁻¹ vorausgesagt.

4.1.4. $[1,5]$ -sigmatrope Umlagerungen

Die Übergangsstruktur der $[1,5]$ -sigmatropen Wasserstoffverschiebung ist, wie bereits erwähnt, intensiv untersucht worden [38–40]. Bei (*Z*)-1,3-Pentadien liegt das wandernde Wasserstoffatom in der Übergangsstruktur mit einem H-C-C-C-Diederwinkel von 30° außerhalb der Ebene der Kohlenstoffatome (Abb. 15). Die Länge der partiellen

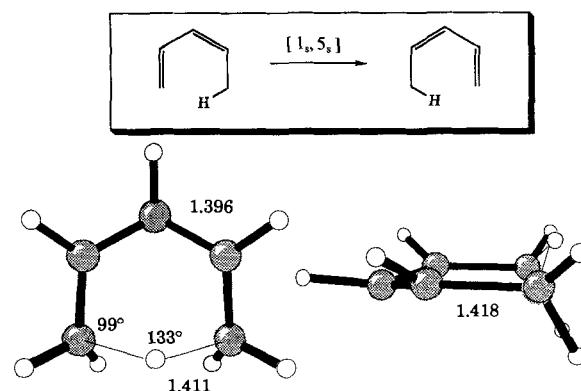


Abb. 15. Die MP2/6-31G*-Übergangsstruktur der $[1_s, 5_s]$ -sigmatropen Wasserstoffverschiebung in Pentadien [39a].

C-H-Bindungen beträgt 1.41 Å, der C-H-C-Winkel 133°. Die C-C-Abstände liegen bei 1.40 und 1.42 Å, wobei die endständigen C-C-Bindungen die längeren sind. Zwei der an die entständigen Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome kommen einander sehr nahe. Im Falle größerer Substituenten würde diese Konformation zu erheblichen sterischen Wechselwirkungen führen.

Abbildung 16 zeigt die Übergangsstruktur der $[1,5]$ -Wasserstoffverschiebung in Cyclopentadien. Mit Ausnahme des

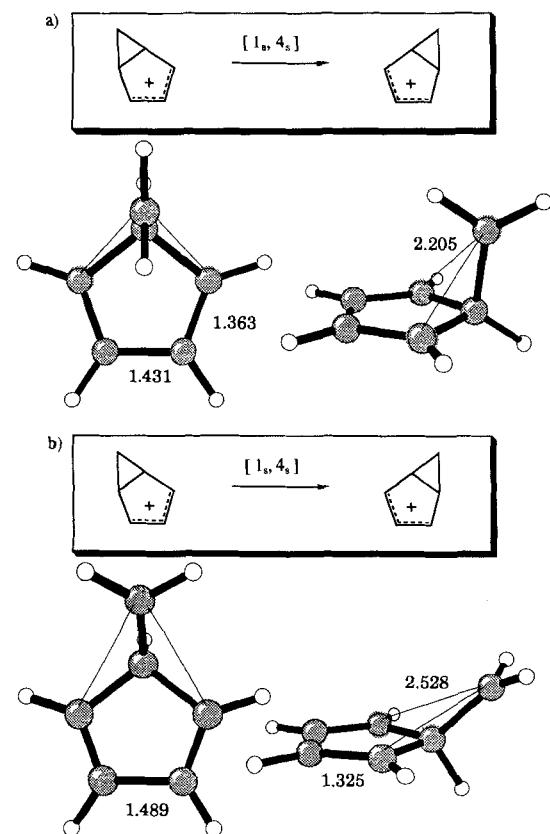


Abb. 14. Die RHF/3-21G-Übergangsstrukturen der $[1,4]$ -sigmatropen Methylenverschiebungen im Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Kation (S. M. Ernst). a) Der $[1_a, 4_s]$ -Prozeß; b) der $[1_s, 4_s]$ -Prozeß.

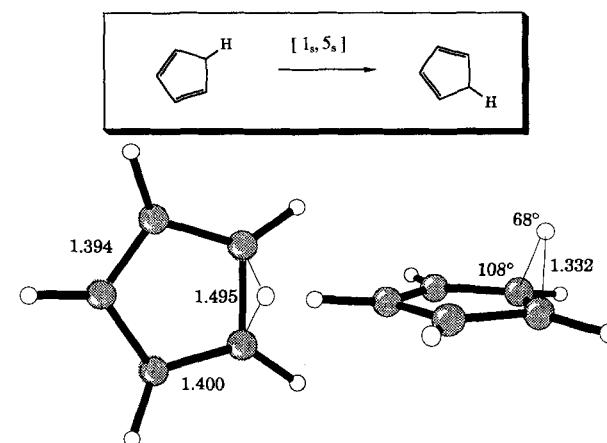


Abb. 16. Die RHF/3-21G-Übergangsstruktur der $[1_s, 5_s]$ -sigmatropen Wasserstoffverschiebung in Cyclopentadien [39c].

wandernden Wasserstoffatoms, das 79° aus der Ebene des Cyclopentadienrings herausgedreht ist, sind alle anderen Atome annähernd coplanar. Alle C-C-Bindungen außer der, die durch das Wasserstoffatom überbrückt ist, entsprechen den Bindungen in aromatischen Systemen; die partiellen C-H-Bindungen sind sehr kurz. Die Aktivierungsenergie für diese Reaktion ist mit 21 kcal mol^{-1} niedrig^[139]. Die [1,5]-Verschiebung in Cyclopentadien ist von der in Pentadien deutlich verschieden, weil bei ersterem Ausgangs- und Endpunkt der Verschiebung nahe beieinander liegen. Dadurch kann das wandernde Wasserstoffatom gut mit den entsprechenden Kohlenstoffatomen wechselwirken.

Die Übergangsstruktur der thermisch erlaubten $[1_s, 5_s]$ -sigmatropen Methylverschiebung in *cis*-1,3-Hexadien ist in Abbildung 17^[173] gezeigt. Die Orbitale der terminalen Koh-

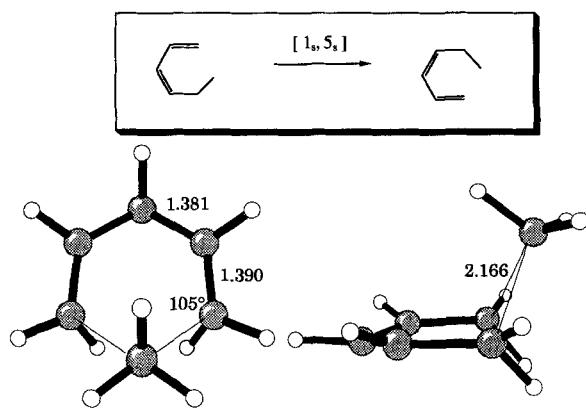


Abb. 17. Die RHF/3-21G-Übergangsstruktur der $[1_s, 5_s]$ -sigmatropen Methylverschiebung in 1,3-Hexadien (F. Jensen).

lenstoffatome sind pyramidalisiert und so orientiert, daß sie mit der wandernden Methylgruppe wechselwirken können. Trotzdem sind die entsprechenden C-C-Bindungen mit einer Länge von 2.17 \AA schwach. Auf dem MP2/6-31G*-Niveau wird eine Aktivierungsenergie von 73 kcal mol^{-1} vorausgesagt. Dagegen beträgt die Reaktionsbarriere für die analoge [1,5]-Wasserstoffverschiebung in Pentadien nur 38 kcal mol^{-1} , was auf starke bindende Wechselwirkungen in der Übergangsstruktur hindeutet. Bei 1,3-Hexadien sind die Aktivierungsenergien für die [1,5]-Methylverschiebung bei einem stufenweisen und einem konzertierten Mechanismus ähnlich. Wie in Abschnitt 4.1.5 beschrieben wird, kann sich eine Methylgruppe nicht so gut wie ein Wasserstoffatom an einer Mehrzentrenbindung beteiligen.

Die Beispiele für [1,5]-Methylverschiebungen in Cyclopentadiensystemen sind zahlreich. Die experimentellen Aktivierungsenthalpien liegen im Falle von einfachen methylsubstituierten Cyclopentadienen zwischen 40 und 44 kcal mol^{-1} ^[174]. Abbildung 18 zeigt die Übergangsstruktur der erlaubten $[1_s, 5_s]$ -Methylverschiebung in 5-Methylcyclopentadien^[173]. Die partielle C-C-Einfachbindung hat eine Länge von 1.99 \AA , während die Längen der partiellen C-C-Doppelbindungen im Bereich derer aromatischer Doppelbindungen liegen. Die Kohlenstoffatome des Ringes weichen nur wenig aus der Ringebene ab; dies gilt auch für jene beiden, die formal die partielle Bindung zur wandernden Methylgruppe ausbilden. Die berechnete Reaktionsbarriere beträgt auf dem RHF/3-21G-Niveau 53 kcal mol^{-1} , was ei-

ner tatsächlichen Barriere von ca. 33 kcal mol^{-1} entsprechen dürfte. Wegen der guten Überlappung eines Methylorbitals mit den Orbitalen benachbarter Kohlenstoffatome im Cyclopentadienring ist die [1,5]-Verschiebung einer Methylgruppe in diesem System relativ leicht möglich. Dies spiegelt sich in einer Bindungslänge von 1.99 \AA für die partielle C-C-Bindung wider, die im Falle des Hexadiens 2.17 \AA beträgt. Allerdings ist eine Wasserstoffwanderung immer noch wesentlich einfacher.

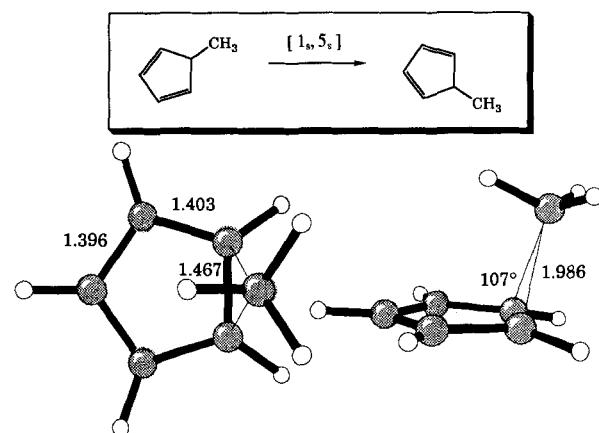


Abb. 18. Die RHF/3-21G-Übergangsstruktur der $[1_s, 5_s]$ -sigmatropen Methylverschiebung in Methylenpentadien (J. Jensen).

Die [1,5]-sigmatrope Methylenverschiebung in Bicyclo[4.1.0]heptadien (Norcaradien) wurde auf dem HF/3-21G-Niveau untersucht^[173]. Für diese Verschiebung sind nur zwei Übergangsstrukturen möglich, die entweder dem erlaubten $[1_s, 5_s]$ - oder dem verbeten $[1_a, 5_s]$ -Prozeß entsprechen. Abbildung 19 zeigt die Übergangsstruktur für den erlaubten Prozeß. Die experimentelle Aktivierungsenergie für die [1,5]-sigmatrope Methylenverschiebung in Norcaradien ist nicht bekannt. Einzelpunkt-MP2/6-31G*-Rechnungen lieferten für die erlaubte $[1_s, 5_s]$ - und die verbotene $[1_a, 5_s]$ -Umlagerung Aktivierungsenergien von 53 bzw. 87 kcal mol^{-1} . Diese Ergebnisse scheinen der beobachteten Stereochemie zu widersprechen, da angenommen wird, daß die Reaktion in substituierten Systemen fast ausschließlich unter Inversion der wandernden Gruppe erfolgt^[175]. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion nach einem Mechanismus mit einer Diradikal-Zwischenstufe. Die berechnete Aktivie-

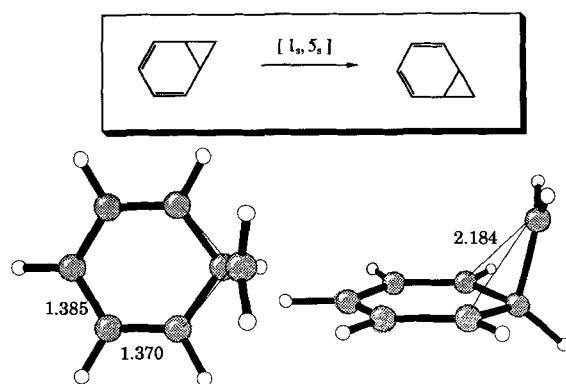


Abb. 19. Die RHF/3-21G-Übergangsstruktur der $[1_s, 5_s]$ -sigmatropen Methylenverschiebung in Norcaradien (S. M. Ernst).

rungsgenergie und die Geometrie der Übergangsstruktur (Abb. 19) zeigen, daß zwischen der Methylengruppe und den beiden Enden des Pentadienylsystems nur eine schwache oder gar keine bindende Wechselwirkung besteht. Vorausgesetzt, die Geschwindigkeit der Rekombination des Diradikals ist wesentlich größer als die einer Drehung um die C-C-Bindung, könnte die Reaktion stereospezifisch unter Inversion der wandernden Gruppe verlaufen.

4.1.5. [1,7]-sigmatrope Umlagerungen

Hess, Schaad und andere haben eine Übergangsstruktur für die erlaubte $[1_s, 7_a]$ -Wasserstoffverschiebung veröffentlicht^[38]. Abbildung 20 zeigt die auf dem RHF/3-21G-Niveau optimierte Übergangsstruktur mit C_2 -Symmetrie^[73].

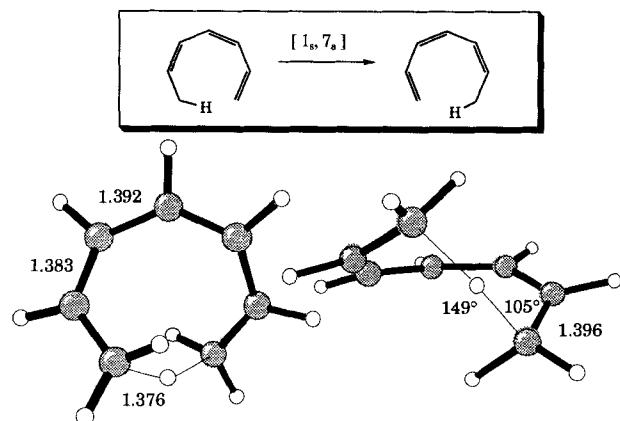
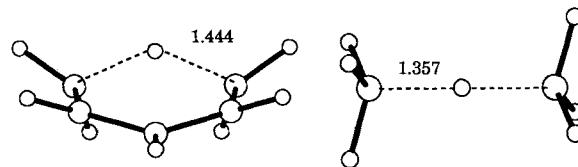


Abb. 20. Die RHF/3-21G-Übergangsstruktur der $[1_s, 7_a]$ -sigmatropen Wasserstoffverschiebung in Heptatrien [38].

Auf dem gleichen Niveau beträgt die Aktivierungsenergie 44 kcal mol^{-1} , 11 kcal mol^{-1} weniger als für die $[1,5]$ -Wasserstoffverschiebung auf diesem Niveau berechnet. Unter Berücksichtigung der Korrelation wird die Reaktionsbarriere auf 25 kcal mol^{-1} geschätzt, was im Bereich der experimentellen Daten liegt^[76]. Die niedrigere Barriere resultiert aus der im Vergleich zur $[1,5]$ -Verschiebung besseren Überlappung der partiellen C-H-Bindungen mit dem π -System^[73].

Bei allen sigmatropen Wasserstoffverschiebungen spielt ein C-H-C-Fragment eine Rolle, das für die Wasserstoffübertragung optimal angeordnet ist. Dieses Fragment kann mehr oder weniger mit dem ungesättigten System wechselwirken, das die beiden an der Übertragung beteiligten Kohlenstoffatome verbindet. Der Vergleich der Übergangsstrukturen sigmatroper Wasserstoffverschiebungen mit denen intermolekularen Wasserstoffatomübertragungen verdeutlicht diesen Sachverhalt (Abb. 21)^[77]. Die C-H-Abstände bei sigmatropen Wasserstoffverschiebungen sind mit 1.33 – 1.41 \AA ungefähr genauso groß wie in der Übergangsstruktur für die Übertragung eines Wasserstoffatoms von Methan auf ein Methyl-Radikal. Das gleiche gilt für Methylverschiebungen. Allerdings ist die Aktivierungsenergie für den Wasserstoffatomtransfer von Methan auf ein Methyl-Radikal auf dem UHF/6-31G*-Niveau 37 kcal mol^{-1} niedriger als die für den Methylgruppentransfer.

HF/6-31G*



HF/3-21G

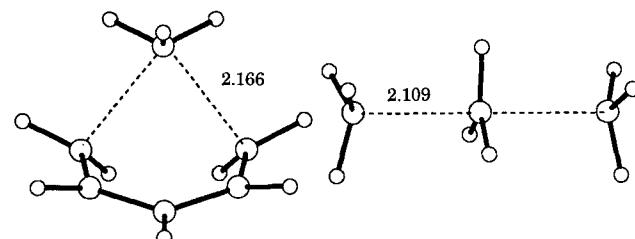


Abb. 21. Vergleich der 6-31G*-Übergangsstrukturen der sigmatropen Wasserstoffverschiebung und der intermolekularen Wasserstoffübertragung (oben) sowie der 3-21G-Übergangsstrukturen der sigmatropen Methylverschiebung und der intermolekularen Methylübertragung (unten).

Wasserstoff- und Methylverschiebungen unterscheiden sich in mehreren Punkten. Die erlaubten und geometrisch möglichen Wasserstoffverschiebungen haben alle nennenswerte Übergangzustands-Resonanzenergien. Stufenweise Mechanismen würden also eine deutlich höhere Aktivierungsenergie erfordern als die tatsächlich beobachteten Reaktionen. Dagegen zeigen die Alkylverschiebungen eine deutlich geringere oder gar keine Resonanzenergie. Die Übergangsstrukturen sind hier Radikalfragmente, die kaum aneinander gebunden sind. Die Reaktionsbarrieren sind für die Alkylverschiebungen deutlich höher als für die entsprechenden Wasserstoffverschiebungen. Die Ursache hierfür ist, daß ein Wasserstoffatom leicht zu zwei Zentren gleichzeitig einigermaßen starke Bindungen ausbilden kann. Dies ist für eine Alkylgruppe schwierig, denn unabhängig davon, ob Vorderseiten- oder Rückseitenangriff stattfindet, kann die gleichzeitige Überlappung des gerichteten Orbitals einer Alkylgruppe mit zwei anderen Orbitalen nur gering sein.

4.1.6. [3,3]-sigmatrope Umlagerungen

Für die $[3,3]$ -sigmatrope Umlagerung sowie für alle anderen sigmatropen Umlagerungen höherer Ordnung sind zwei stufenweise Mechanismen möglich: Fragmentierung in zwei Allyl- oder höher konjugierte Radikalsysteme und anschließende Rekombination, oder aber Bildung eines Diradikals durch Verknüpfung der beiden Enden der π -Bindungen und anschließende Spaltung. Bei einem konzertierten Mechanismus kann die Übergangsstruktur jedem dieser beiden Extrema ähneln. Es könnten sogar mehrere konzertierte Reaktionsabläufe konkurrieren^[78].

Einen Fall, für den der genaue Reaktionsmechanismus noch nicht geklärt ist, stellt die entartete Cope-Umlagerung von $[1,5]$ -Hexadien dar. Die Reaktion wurde mit mehreren theoretischen Methoden untersucht^[79–82]. Ab-initio-CAS-SCF-Rechnungen sagen eine geschlossenenschalige, delokalisierte, „aromatische“ Übergangsstruktur vorher

(Abb. 22)^[79]. Mit 2.09 Å liegen die partiellen σ -Bindungen im üblichen Bereich. Es wurden Übergangsstrukturen mit Boot- und mit Sesselkonformation gefunden, wobei die Sesselkonformation die günstigere ist, was mit experimentellen Befunden bezüglich der Stereochemie der Reaktion in Einklang ist^[83]. Die für die Sesselkonformation berechnete Aktivierungsentropie stimmt mit dem experimentellen Wert gut überein, während sie bei der Bootkonformation zu klein ist. Die experimentell beobachteten Isotopeneffekte bei der Cope-Umlagerung sind mit einem konzertierten Mechanismus mit aromatischer Übergangsstruktur in Einklang^[70]. Die Energie eines 1,4-Diyls wird außerdem deutlich höher geschätzt als die experimentell ermittelte Aktivierungsenergie^[84]. Trotzdem sind Rechnungen auf sehr hohem Niveau erforderlich, um alle experimentell verfügbaren Daten zu reproduzieren.

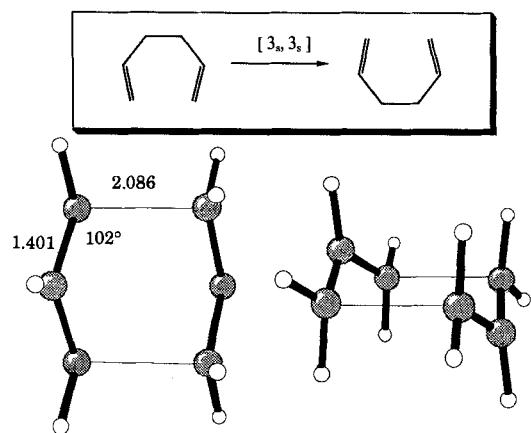


Abb. 22. Die CAS-SCF/3-21G-Übergangsstruktur der [3s,3s]-sigmatropen Umlagerung (Cope-Umlagerung) von 1,5-Hexadien [79].

Auch die Cope-Umlagerungen vieler anderer ungesättigter Kohlenwasserstoffe wurden auf dem RHF/3-21G-Niveau untersucht^[70]. Abbildung 23 zeigt die Übergangsstruktur der [3,3]-sigmatropen Umlagerung von 1,5-Hexadiin in 1,2,4,5-Hexatetraen. In der Übergangsstruktur be-

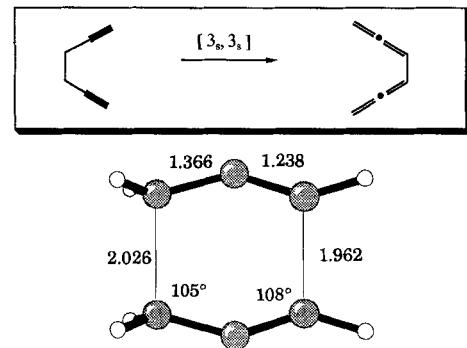


Abb. 23. Die RHF/3-21G-Übergangsstruktur der [3s,3s]-sigmatropen Umlagerung von 1,5-Hexadiin (S. M. Ernst und K. Black).

trägt die Länge der sich bildenden C-C-Bindung 1.96 Å und die der sich öffnenden 2.03 Å. Der Winkel der $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$ -Fragmente weicht mit 147° deutlich von der linearen Anordnung im Edukt ab. Die Reaktionsbarriere

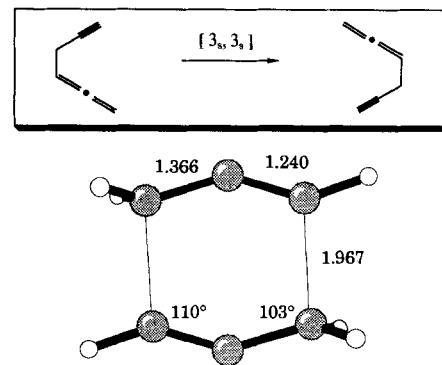


Abb. 24. Die RHF/3-21G-Übergangsstruktur der [3s,3s]-sigmatropen Umlagerung von Hexa-1,2-dien-5-in (S. M. Ernst und K. Black).

von 37 kcal mol⁻¹ auf dem MP2/6-31G*-Niveau kommt dem experimentellen Wert von 34 kcal mol⁻¹ sehr nahe^[85].

Die Übergangsstrukturen für die entartete Umlagerung von Hexa-1,2-dien-5-in und für die Umlagerung von Hex-1-en-5-in in 1,2,5-Hexatrien sind in Abbildung 24 bzw. 25 gezeigt^[70, 86]. RHF-Rechnungen zufolge sind in beiden Fällen

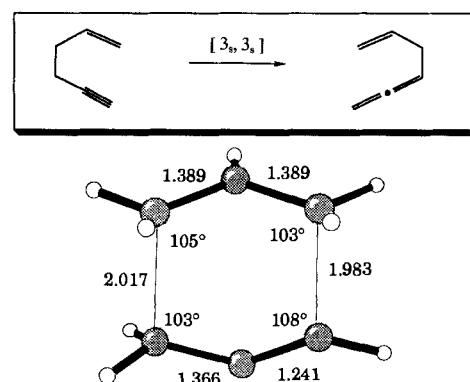


Abb. 25. Die RHF/3-21G-Übergangsstruktur der [3s,3s]-sigmatropen Umlagerung von Hex-1-en-5-in (S. M. Ernst und K. Black).

konzertierte Mechanismen günstiger. Wie bei Cope-Umlagerungen selbst, erwartet man jedoch auch hier, daß sich diradikalische und konzertierte Mechanismen energetisch nicht stark unterscheiden^[87].

4.2. Gruppentransferreaktionen

Feller, Schmidt und Ruedenberg veröffentlichten ab initio-Untersuchungen über die konzertierte Übertragung zweier Wasserstoffatome von Ethan auf Ethylen^[88]. Die Übergangsstruktur des konzertierten Prozesses (Abb. 26) hat D_{2h} -Symmetrie^[89]. Die C-H-Bindungen zu den wandernden Wasserstoffatomen sind auf 1.38 Å verlängert, die C-C-Bindungslängen entsprechen den für aroamatische Systeme üblichen. Die partiellen σ -C-H-Bindungen können, wie bei den sigmatropen Wasserstoffverschiebungen, als Dreizentren(C-H-C)-Drei-Elektronenbindungen beschrieben werden. Als Reaktionsbarriere berechnet man auf dem MCSCF-Niveau 71 kcal mol⁻¹ und auf dem MP2/6-31G*//3-21G-Niveau 51 kcal mol⁻¹^[71]. Aus Experimenten weiß man, daß mehrere Verbindungen unter konzertierter zweifacher Wasserstoffübertragung reagieren^[90].

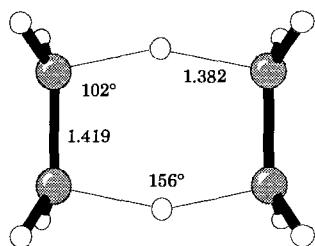
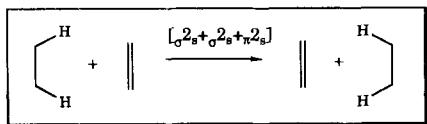


Abb. 26. Die CAS-SCF/3-21G-Übergangsstruktur der Wasserstoffübertragung zwischen Ethan und Ethylen (Gruppentransferreaktion) [89].

Abbildung 27 zeigt Übergangsstrukturen der Wasserstoffübertragung von cis-2-Buten auf 1,3-Butadien^[71]. Sowohl in der *endo*- als auch in der *exo*-Übergangsstruktur sind die partiellen C-H-Bindungen 1.38 Å lang, und die Längen der partiellen C-C-Doppelbindungen in den Butadienfragmente liegen mit 1.38–1.40 Å im üblichen Bereich. Die *endo*-

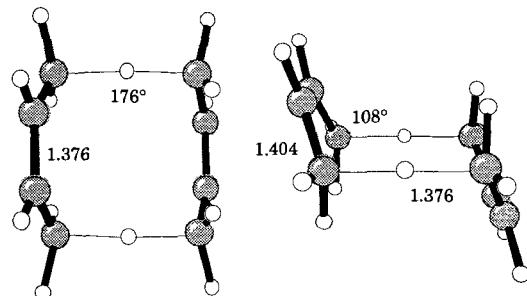
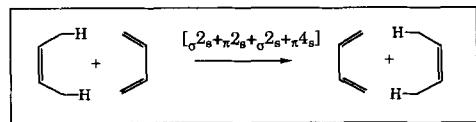


Abb. 27. Die RHF/3-21G-Übergangsstruktur der Wasserstoffübertragung zwischen 2-Buten und Butadien (Gruppentransferreaktion) (Y. Li).

Übergangsstruktur ist 2 kcal mol⁻¹ stabiler als die *exo*-Übergangsstruktur, und die Reaktionsbarriere für den Reaktionsweg über die *endo*-Übergangsstruktur beträgt auf dem MP2/6-31G*/3-21G-Niveau 45 kcal mol⁻¹. Eine derartige Reaktion wurde bei einem polycyclischen System tatsächlich beobachtet^[91].

4.3. Elektrocyclische Reaktionen

Unter elektrocyclischen Reaktionen versteht man die Ringschlüsse konjugierter π -Systeme oder die umgekehrten Ringöffnungen. Diese Reaktionen können konrotatorisch oder disrotatorisch verlaufen und lassen sich mit den Woodward-Hoffmann-Regeln beschreiben, außer geometrische Gegebenheiten, beispielsweise der Einbau des π -Systems in einen kleinen Ring, verhindern den erlaubten Prozeß^[92].

4.3.1. Die Allyl-Cyclopropyl-Umlagerung

Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln verläuft die symmetrieerlaubte Öffnung des Cyclopropyl-Kations zum Allyl-System disrotatorisch, die des Cyclopropyl-Anions dagegen conrotatorisch. Erstere ist exotherm und hat MP2-Rechnungen zufolge eine verschwindend kleine Barriere^[93]. Aus Abbildung 28 ist zu erkennen, daß die sich öffnende C-C-Bindung in der Übergangsstruktur mit einer Länge von nur 1.56 Å fast identisch mit der im Cyclopropyl-Kation ist. Tatsächlich deuten experimentelle Daten darauf hin, daß bei den Reaktionen von Cyclopropylhalogeniden und -tosylaten die Ringöffnung gleichzeitig mit der Ionisierung erfolgt^[94].

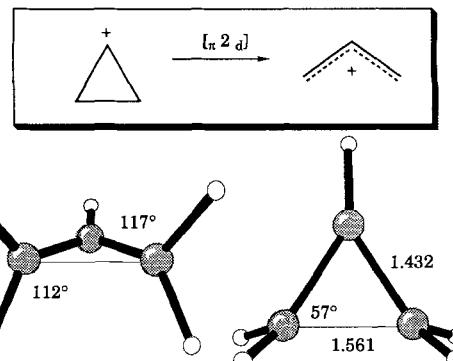


Abb. 28. Die MP2/6-31G*-Übergangsstruktur der disrotatorischen elektrocyclischen Ringöffnung des Cyclopropyl-Kations [93]. In dieser und in den folgenden Darstellungen von elektrocyclischen Reaktionen sind die Winkel für die sich nach innen oder außen drehenden Wasserstoffatome bezüglich der sich öffnenden oder der sich bildenden Einfachbindungen angegeben.

Bei der Öffnung des Cyclopropyl-Radikals zum Allyl-Radikal muß die beträchtliche Barriere von ca. 20 kcal mol⁻¹ überwunden werden^[95]. Auch für die exotherme (– 43 kcal mol⁻¹), conrotatorische Ringöffnung des Cyclopropyl-Anions berechnet man auf dem MP2/6-31 + G*-Niveau eine Reaktionsbarriere von 20 kcal mol⁻¹^[96]. In der Übergangsstruktur ist die sich öffnende C-C-Bindung auf 1.95 Å verlängert, und die C-C-Doppelbindungsängen betragen 1.45 Å (Abb. 29). Alle Kohlenstoffatome sind nicht planar umgeben, und das Wasserstoffatom am zentralen Kohlenstoffatom ist deutlich aus der C-C-C-Ebene herausgedreht.

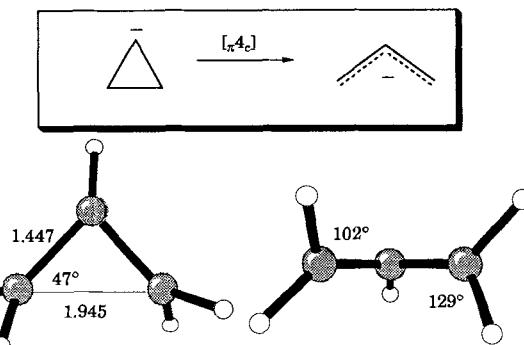


Abb. 29. Die MP2/6-31 + G*-Übergangsstruktur der conrotatorischen elektrocyclischen Ringöffnung des Cyclopropyl-Anions (E. A. Kalle).

4.3.2. Die Butadien-Cyclobuten-Umlagerung

Die Übergangsstruktur für die conrotatorische elektrocyclische Ringöffnung von Cyclobuten ist bereits ausführlich untersucht worden^[42-44]. Das Interesse an dieser Reaktion galt ursprünglich vor allem dem Energieunterschied zwischen dem thermisch erlaubten conrotatorischen und dem thermisch verbotenen disrotatorischen Reaktionsweg^[42b, c]. Für den verbotenen disrotatorischen Prozeß scheint es keine C_s -Übergangsstruktur, wie man sie bei einem konzertierten Prozeß erwarten würde, zu geben, und experimentellen und theoretischen Abschätzungen zufolge hat das Allylmethylen-Diradikal, das aus Butadien durch Drehung einer der beiden endständigen Methylengruppen um 90° entsteht, eine um 9–11 kcal mol⁻¹ höhere Energie als die Übergangsstruktur für den conrotatorischen Prozeß^[42b].

Abbildung 30 zeigt die auf dem MP2/6-31G*-Niveau berechnete Übergangsstruktur für den konzertierten conrotatorischen Reaktionsweg. Die sich öffnende Einfachbindung ist von 1.56 Å in Cyclobuten auf 2.13 Å in der Übergangsstruktur verlängert, während die benachbarte Einfachbindung von 1.51 Å auf 1.42 Å verkürzt ist. Die Differenz von

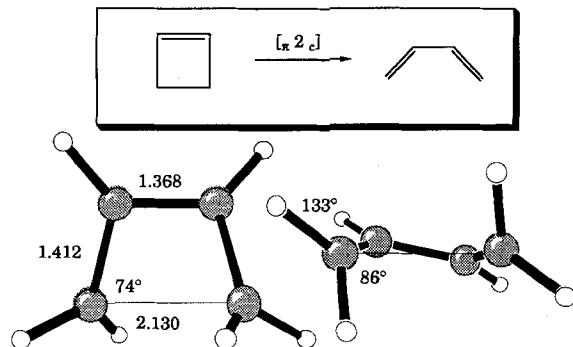


Abb. 30. Die MP2/6-31G*-Übergangsstruktur der conrotatorischen elektrocyclischen Ringöffnung von Cyclobuten [44a].

0.09 Å entspricht ungefähr der Hälfte der Gesamtänderung, die für diese Bindung während der Reaktion stattfinden muß. Die Umwandlung der Doppelbindung von Cyclobuten in eine Einfachbindung ist dagegen noch nicht so weit fortgeschritten wie die Veränderungen der anderen Bindungen: In der Übergangsstruktur ist die Doppelbindung erst um 0.03 Å verlängert, was nur 30% der Gesamtänderung entspricht.

Den Verlauf dieser Reaktion kann man sich also wie folgt vorstellen: Bis zum Erreichen der Übergangsstruktur wird vor allem die σ -Bindung verlängert, und die an ihr beteiligten Orbitale werden gegeneinander verdreht; diese Orbitale beginnen dann, mit den π -Orbitalen der Doppelbindung wechselzuwirken. Eine derartige Wechselwirkung wird erst dann stark, wenn die σ -Bindung relativ lang ist und dadurch die σ -Orbitalenergie erhöht wird und wenn die Rotation der Orbitale weit genug fortgeschritten ist, um ausreichende σ - π^* - und σ^* - π -Überlappung zu ermöglichen. Diese Überlappungen werden zusätzlich durch die Nichtplanarität des Kohlenstoffgerüsts erleichtert^[44d]. Nachdem die Übergangsstruktur erreicht ist, sinkt die Energie schnell ab, bis die Geometrie des verdrillten *s-cis*-Butadiens erreicht ist. Eine

derartige Analyse erleichtert es, die in Abschnitt 5.1 beschriebenen Substituenteneffekte zu verstehen.

Die elektrocyclische Ringöffnung von Benzocyclobuten verläuft analog und kann formal entweder als 4 π - oder 8 π -Elektronenprozeß aufgefaßt werden. Abbildung 31 zeigt die Übergangsstruktur für diese Ringöffnung^[97]. Die Verände-

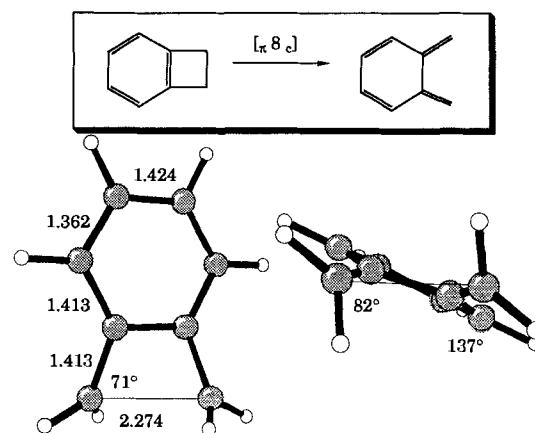


Abb. 31. Die RHF/3-21G-Übergangsstruktur der conrotatorischen elektrocyclischen Ringöffnung von Benzocyclobuten (D. C. Spellmeyer).

rungen im Cyclobutenfragment sind denen bei der Cyclobuten-Ringöffnung ähnlich, obwohl letztere mit 10 kcal mol⁻¹ *exotherm* ist, während die Benzocyclobuten-Ringöffnung mit 15 kcal mol⁻¹ *endothetm* ist. Die sich öffnende Einfachbindung ist etwas länger als in der Übergangsstruktur von Cyclobuten, in Einklang damit, daß die Übergangsstruktur für endotherme Reaktionen später erreicht wird.

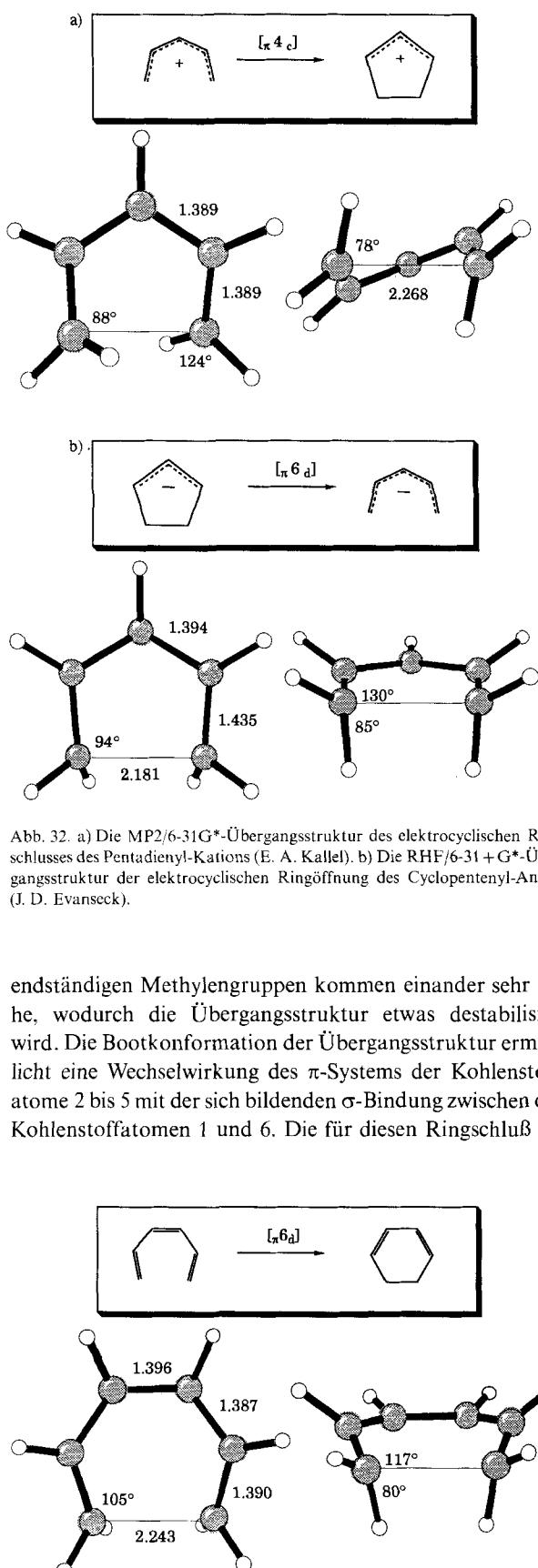
4.3.3. Die Pentadienyl-Cyclopentenyl-Umlagerung

Abbildung 32a zeigt die Übergangsstruktur für den conrotatorischen elektrocyclischen Ringschluß des Pentadienyl-Kations zum Cyclopentenyl-Kation^[96]. Die partielle C-C-Einfachbindung hat eine Länge von 2.27 Å, alle partiellen Doppelbindungen sind mit 1.39 Å gleich lang. Obwohl die Aktivierungsenergie für diese stark exotherme Reaktion (–27 kcal mol⁻¹) nahezu Null ist, bestehen qualitativ große Ähnlichkeiten mit der elektrocyclischen Reaktion von Cyclobuten.

Die Übergangsstruktur für den 6 π -Elektronen-Prozeß der disrotatorischen Ringöffnung des Cyclopentenyl-Anions zum stabileren Pentadienyl-Anion ist in Abbildung 32b^[98] gezeigt. Die partielle Einfachbindung ist 2.18 Å lang, die Längen der partiellen Doppelbindungen liegen zwischen 1.39 und 1.44 Å. Einzelpunkt-MP2/6-31+G*-Rechnungen liefern eine Reaktionsbarriere von 20 kcal mol⁻¹.

4.3.4. Die Hexatrien-Cyclohexadien-Umlagerung

Die Übergangsstruktur des disrotatorischen Ringschlusses von *cis*-1,3,5-Hexatrien zu 1,3-Cyclohexadien ist in Abbildung 33 gezeigt^[97, 99]. Die partielle Einfachbindung ist 2.24 Å lang, die Bindungslängen der Doppelbindungen liegen zwischen 1.39 und 1.40 Å. Zwei Wasserstoffatome der



4.3.5. Die Hexendiin-Phenyl-Umlagerung

Unter Beteiligung von sechs π -Elektronen entsteht beim elektrocyclischen Ringschluß von Hex-3-en-1,5-dien *para*-Phenylen, welches sich unter Bildung eines Hexendiins mit umgelagerten Kohlenstoffgerüst wieder öffnet (Abb. 34)^[11e]. Bergman et al. hatten schon vor längerer Zeit einfache Versionen dieser Reaktion eingehend untersucht^[101], doch erregte diese Umlagerung erst vor kurzem viel Aufsehen, als entdeckt wurde, daß die Naturstoffe Esperamicin und Calcicheamicin diese Reaktion eingehen^[10]. In Zellen abstrahieren die entstehenden Radikale Wasserstoff von der DNA, was zur Spaltung des Doppelstranges und zum Zelltod führt^[10].

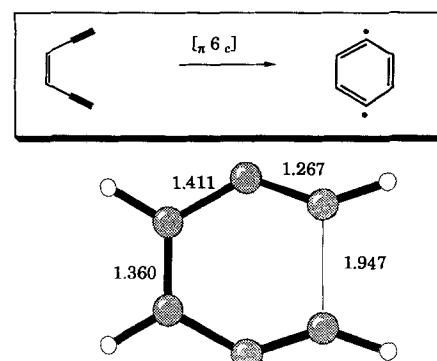


Abb. 34. Die CAS-SCF/MIDI1-Übergangsstruktur des elektrocyclischen Ringschlusses von Hex-3-en-1,5-dien [11e].

Die Reaktion wurde auch auf semiempirischen und MCSCF-Niveau untersucht^[11c, d]. Die Bildung des Benzolrings kompensiert den Verlust einer Bindung bei der Entstehung des Diradikals, so daß das Stammsystem eine für pericyclische Reaktionen von Kohlenwasserstoffen übliche Aktivierungsbarriere aufweist. Allerdings kann Spannung im Grundzustand die Barriere so weit verkleinern, daß die Cyclisierung problemlos bei Raumtemperatur stattfindet. Obwohl man die Reaktion auch als eine Addition zweier Alkine auffassen könnte, ähnelt die Geometrie der Übergangsstruktur doch der anderer pericyclischer Reaktionen.

4.3.6. Die Octatetraen-Cyclooctatrien-Umlagerung

Die Übergangsstruktur dieser conrotatorischen elektrocyclischen Reaktion, an der acht π -Elektronen beteiligt sind, zeigt Abbildung 35^[98]. Obwohl die Reaktion eindeutig conrotatorisch verläuft, sind die Orbitale der partiell gebildeten σ -Bindung nicht wie bei der conrotatorischen Cyclobuten-Butadien-Umwandlung gegeneinander verdreht, sondern liegen fast exakt auf einer Achse. Die spiralförmige Anordnung der acht Kohlenstoffatome läßt in der Übergangsstruktur eine ausgezeichnete π -Überlappung über den gesamten Ring zu. Auch die Überlappung des π -Systems mit der sich bildenden C-C-Bindung ist ausgezeichnet. Auf dem MP2/6-31G*-Niveau beträgt die Aktivierungsenergie 8 kcal mol⁻¹, während der von Huisgen et al. an einem Derivat bestimmte experimentelle Wert 22 kcal mol⁻¹ ist^[102].

dem MP2/6-31G*-Niveau berechnete Aktivierungsenergie von 26 kcal mol⁻¹ stimmt mit dem experimentellen Wert von 29 kcal mol⁻¹^[100] gut überein.

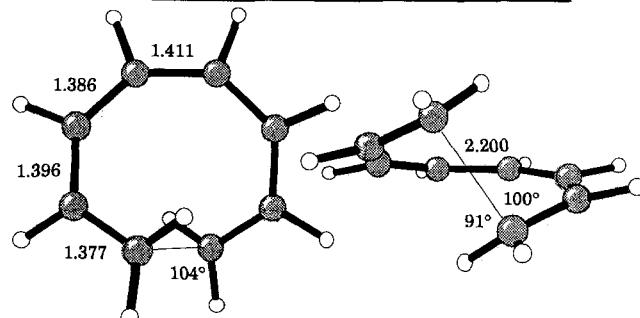
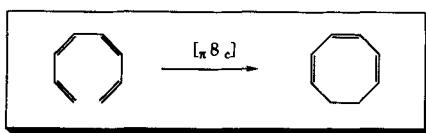


Abb. 35. Die RHF/6-31G*-Übergangsstruktur des conrotatorischen elektrocyclischen Ringschlusses von Octatetraen (J. D. Evanseck).

4.4. Die En-Reaktion

Die En-Reaktion ist sowohl mit den Cycloadditionen als auch mit den sigmatropen Wasserstoffverschiebungen verwandt. Gleichzeitig mit der Umwandlung einer π - in eine σ -Bindung wird ein Wasserstoffatom übertragen. Intramolekulare Reaktionen dieses Typs werden als Homodienyl-[1,5]-Verschiebungen bezeichnet [103]. Diese Reaktion tritt auch bei nichtaktivierten Kohlenwasserstoffen auf, man kennt sie aber vor allem als Reaktion zwischen Alkylethylenen und Elektronenmangelverbindungen wie Alkenen, Ketonen und Azoverbindungen, die elektronenziehende Substituenten tragen, sowie Singulett-Sauerstoff.

Die Übergangsstruktur für die En-Reaktion von Propen mit Ethylen zu 1-Penten ist in Abbildung 36 [104] gezeigt. Sie hat eine „Briefumschlag“-Konformation ähnlich der von Cyclopentan, allerdings mit zwei großen C-C-Abständen.

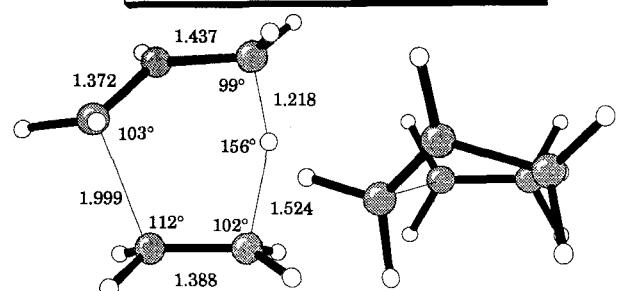
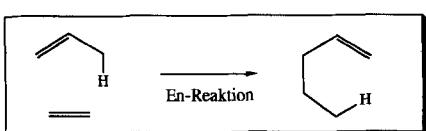


Abb. 36. Die RHF/3-21G-Übergangsstruktur der En-Reaktion [104].

Das zu übertragende Wasserstoffatom befindet sich zwischen zwei dieser weiter voneinander entfernten Kohlenstoffatome. Die sich bildende C-C-Einfachbindung ist ungefähr 2.0 Å lang, die Längen der beiden partiellen C-H-Bindungen sind 1.22 und 1.52 Å. Auf dem MP2/6-31G*-Niveau beträgt die Reaktionsbarriere 32 kcal mol⁻¹. Die Energie des hypothetischen Pentan-1,4-diyli-Diradikals dürfte ähn-

lich groß sein wie die der Übergangsstruktur der konzertierte Reaktion. Die beobachtete Stereoselektivität bei Reaktionen substituierter Analoga deutet jedoch darauf hin, daß die Reaktion konzertierte verläuft [105].

4.5. Wasserstoffadditionen und -abstraktionen

Die Addition von H₂ an Ethylen erfolgt stufenweise, da der konzertierte Mechanismus ein verbotener Vier-Elektronen-Prozeß ist. Wenn dagegen sechs Elektronen beteiligt sind, ist die Reaktion thermisch erlaubt. Die Übergangsstruktur der konzertierten [1,4]-Addition eines Wasserstoffmoleküls an Butadien ist in Abbildung 37 gezeigt [106]. Die sich bildenden H-C-Bindungen sind 1.60 Å lang, die sich spaltende H-H-Bindung 0.92 Å. Das Wasserstoffmolekül greift unter einem H-C-C-Winkel von 96° an. Auf dem MP2/6-31G*//HF/3-21G-Niveau beträgt die Aktivierungsenergie 36 kcal mol⁻¹, und die Reaktion ist mit 36 kcal mol⁻¹ exotherm.

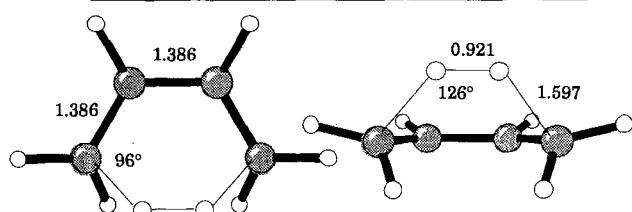
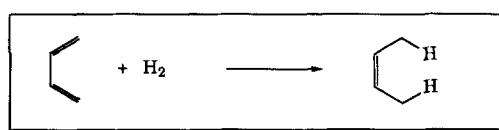


Abb. 37. Die RHF/3-21G-Übergangsstruktur der Addition von Wasserstoff an Butadien (A. Dorigo).

Lee et al. haben kürzlich über experimentelle Untersuchungen der Rotations-, Schwingungs- und Translationsenergieverteilung in H₂ berichtet, das aus 1,4-Cyclohexadien eliminiert wurde [107]. Sie schließen aus ihren Befunden, daß der H-H-Abstand in der Übergangsstruktur gering ist und daß „the H atoms are more likely to move in a plane parallel

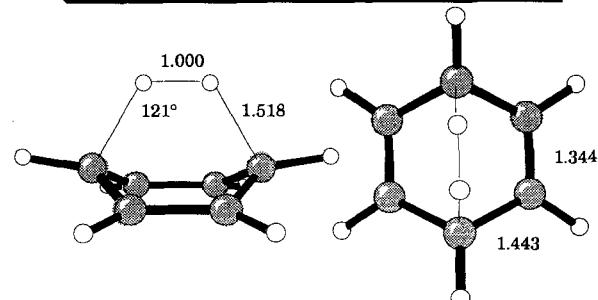
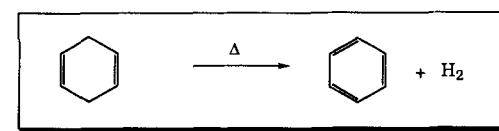


Abb. 38. Die RHF/6-31G*-Übergangsstruktur der Wasserstoffabspaltung aus 1,4-Cyclohexadien (Y. Li).

to the two double bonds rather than perpendicular to it^[107]. Die Wasserstoffatome sollten sich also wie ein Propeller bezüglich der Ebene des sich bildenden Benzolrings drehen. Wie Abbildung 38 zeigt^[71], hat die berechnete Übergangsstruktur C_{2v} -Symmetrie, so daß die Drehung durch dynamische Effekte nach dem Erreichen des Übergangszustands hervorgerufen werden muß. Die experimentelle Aktivierungsenergie für die Eliminierung von Wasserstoff aus Cyclohexadien beträgt 44 kcal mol^{-1} , und die Reaktion ist mit 6 kcal mol^{-1} exotherm^[108]. Die entsprechenden theoretischen Werte auf dem MP2/6-31G*-Niveau sind 50 bzw. 3 kcal mol^{-1} .

4.6. Cheletrope Reaktionen

Cheletrope Reaktionen sind pericyclische Reaktionen, bei denen an einem einzigen Atom zwei Bindungen gebildet oder gespalten werden. Zu dieser Klasse von Reaktionen gehören so gängige Prozesse wie die in Abbildung 39 zusammengefaßten: die Addition von Carbenen an Olefine, die Abspaltung von CO aus Cyclopentenonen, die Abspaltung von N_2 aus cyclischen N -Nitriden und die Freisetzung von SO_2 aus Sulfonen.

Diese Reaktionen können bezüglich der Olefinkomponente supra- oder antarafacial und bezüglich der chelefugen Komponente linear oder nichtlinear verlaufen. Somit ergeben sich vier mögliche Reaktionswege. Eine direkte experimentelle Unterscheidung zwischen den möglichen Mechanismen ist nicht einfach. Sind dreigliedrige Ringe beteiligt (z.B. Addition von Singulett-Carbenen an Olefine^[109] oder Abspaltung von SO_2 aus Thiiran-1,1-dioxiden^[110]), verlaufen cheletrope Reaktionen bezüglich der Olefinkomponente suprafacial, was auf einen nichtlinearen Ablauf bezüglich des Chelefugs schließen läßt. Bei fünfgliedrigen Ringen verlaufen die Reaktionen ebenfalls suprafacial^[111], bei siebengliedrigen Ringen dagegen antarafacial^[112]. Dies legt nahe, daß bei größeren Ringen der lineare Prozeß bevorzugt wird. Wegen der experimentellen Schwierigkeiten, die Stereochemie solcher Reaktionen zu klären, sind Rechnungen hier besonders wichtig.

4.6.1. Die Addition von Carbenen an Alkene

Bei der Addition eines Singulett-Carbens an ein Alken nähert sich das leere π -Orbital des Singulett-Carbens dem

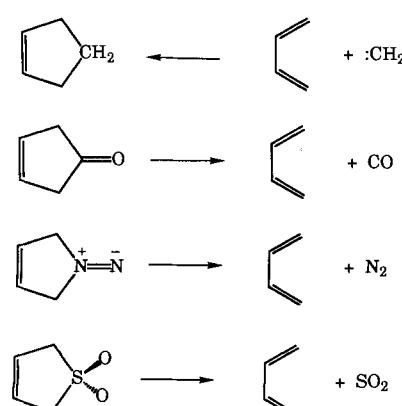


Abb. 39. Beispiele für cheletrope Reaktionen.

besetzten π -Orbital des Alkens; dann dreht sich das Methylenfragment, um die Bildung des Cyclopropans abzuschließen^[113]. Dies ist der klassische nichtlineare Mechanismus für cheletrope Reaktionen, der vor fast 25 Jahren von Hoffmann vorgeschlagen wurde^[114].

Zurawski und Kutzelnigg haben die Energiedifferenz für die Addition von Singulett-Methylen an Ethylen mit ab-initio-Rechnungen untersucht^[115]. Nach dieser Studie weist die Reaktion keine Energiebarriere auf, und die Energie nimmt entlang des gesamten Reaktionsweges kontinuierlich ab. Der energetisch günstigste Reaktionsweg entspricht der nichtlinearen Annäherung, die von Hoffmann vorgeschlagen worden war. Viele substituierte Carbene reagieren in gleicher Weise, doch variiert die Lage der Übergangsstruktur; für stabilisierte Carbene (z.B. CF_2) liegt sie spät auf dem Reaktionsweg und für nichtstabilisierte (z.B. CCl_2) früh^[116].

4.6.2. Die Addition von Carbenen an Diene

Singulett-Carbe können mit konjugierten Dienen entweder unter 1,2- oder unter 1,4-Cycloaddition reagieren, wobei die 1,2-Cycloaddition wesentlich günstiger ist. Die 1,4-Addition tritt nur bei einigen intramolekularen Reaktionen auf, bei denen die 1,2-Addition aus sterischen Gründen erschwert ist. Ein Beispiel hierfür ist die Bildung von Benzvalen aus Singulett-Cyclopenta-2,4-dienylcarben. Sowohl für die 1,2- als auch für die 1,4-Cycloaddition konnten Übergangsstrukturen bestimmt werden (Abb. 40)^[117]. Die Reaktionsbarrie-

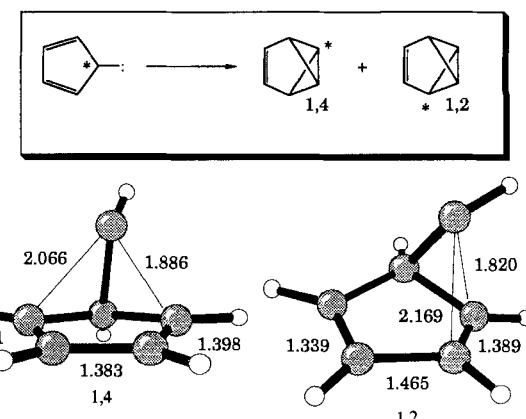


Abb. 40. Die HF/3-21G-Übergangsstrukturen der 1,4- (links) und 1,2-Carbenaddition in Cyclopentadienylcarben (rechts) [117].

re der 1,4-Cycloaddition ist 5 kcal mol^{-1} niedriger als die der 1,2-Addition. Bei dieser intramolekularen Reaktion verhindert das starre Ringsystem die für die 1,2-Übergangsstruktur ideale Geometrie, so daß die 1,4-Addition die günstigere wird.

4.7. Cycloadditionsreaktionen

Cycloadditionen sind Reaktionen, bei denen zwei oder mehr ungesättigte Moleküle so miteinander reagieren, daß ein neuer Ring entsteht. Zwei Nomenklatursysteme sind gebräuchlich. Huisgen klassifizierte die Cycloadditionen an-

hand der Zahl der an der Ringbildung beteiligten Atome^[118]. Demnach ist die Diels-Alder-Reaktion eine (4+2)- und die 1,3-Dipolare Cycloaddition eine (3+2)-Cycloaddition. Die Zahlen in runden Klammern geben die Zahl der beteiligten Atome an. Woodward und Hoffmann klassifizierten die Reaktionen nach der Zahl der beteiligten π -Elektronen beider Reaktanten^[21]. Danach sind sowohl die Diels-Alder- als auch die 1,3-Dipolare Cycloaddition [4+2]-Cycloadditionen. In eckigen Klammern wird die Zahl der beteiligten Elektronen angegeben. Nachfolgend wird die Woodward-Hoffmann-Nomenklatur verwendet.

4.7.1. [2+2]-Cycloadditionen

Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln ist die [2_s+2_s]-Cycloaddition thermisch verboten, während sich für den erlaubten [2_a+2_a]-Prozeß Schwierigkeiten geometrischer Art ergeben und dieser Reaktionsweg deshalb normalerweise ungünstig sein sollte. Viele [2+2]-Additionen, beispielsweise von Ethylen^[119], Acetylen^[120], Allen^[121] und Keten^[122] wurden theoretisch untersucht. MCSCF-Rechnungen zur Dimerisierung von Ethylen haben ergeben, daß es für den [2_s+2_s]-Prozeß keine symmetrische Übergangsstruktur gibt und daß die Reaktion in zwei Schritten über ein Tetramethylen-Diradikal als Zwischenstufe verläuft^[119]. Doubleday et al. schlugen vor, daß diese Zwischenstufe einem Minimum der Gibbs-Energie entspricht, da sowohl bei der Spaltung als auch beim Ringschluß ungünstige Entropierme aufreten^[119c]. Abbildung 41a zeigt die *anti*-Übergangsstruktur, die zu *anti*-Butandiyl führt. Die für den Ringschluß erforderliche Drehung um die zentrale C-C-Bindung trägt zur Reaktionsbarriere bei. Die sich bildende C-C-Bindung ist mit 1.8–1.9 Å kürzer als bei den in den folgenden Abschnitten diskutierten konzertierten Reaktionen; die zweite Bindung ist dagegen überhaupt noch nicht gebildet. Alle Kohlenstoffatome sind in der Übergangsstruktur nicht planar umgeben. Auch für den erlaubten [2_s+2_a]-Reaktionsweg wurde eine Übergangsstruktur erhalten, die jedoch wegen der starken sterischen Abstoßung zwischen den Wasserstoffatomen energetisch sehr ungünstig ist (Abb. 41 b).

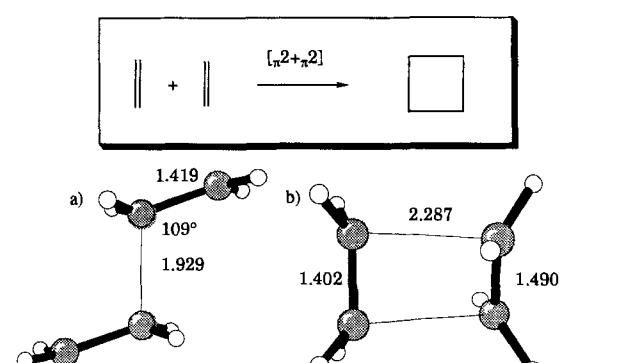


Abb. 41. Die MCSCF/STO-3G-Übergangsstrukturen der Cyclodimerisierung von Ethylen [119b]. a) Nichtkonzertierte [2_s+2_s]-Reaktion; b) konzertierte [2_s+2_a]-Reaktion.

Ketene reagieren im Gegensatz dazu mit Ethylen via eine Übergangsstruktur, die der Übergangsstruktur der Carben-Addition ähnelt^[122b]. Wie Abbildung 42 zeigt, ist die sich

bildende Bindung zwischen Ethylen und dem elektrophilen Carbonylkohlenstoffatom viel kürzer als die Bindung zum Methylenkohlenstoffatom. Die Gasphasenrechnung ergab einen zwitterionischen Charakter mit einem Ladungstransfer von 0.2 Elektronen zwischen Ethylen und Keten.

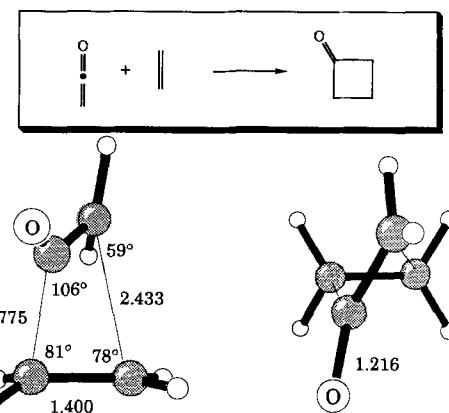


Abb. 42. Die MP2/6-31G*-Übergangsstruktur der [2_s+2_a]-Cycloadditionsreaktion zwischen Ethylen und Keten [122].

4.7.2. [4+2]-Diels-Alder-Reaktionen

Die Diels-Alder Reaktion zwischen 1,3-Butadien und Ethylen ist der Prototyp der thermisch erlaubten Cycloaddition. Diese Reaktion wurde mit semiempirischen^[46] und ab-initio-Methoden^[47–49] ausführlich untersucht. Mehr als zehn Jahre gab es lebhafte Debatten über den Mechanismus, weil RHF- und MCSCF-Rechnungen einen Reaktionsweg mit symmetrischer Übergangsstruktur und ohne Zwischenstufen nahelegen, semiempirische und ab-initio-UHF-Rechnungen dagegen einen zweistufigen Mechanismus über eine Diradikalzwischenstufe. Mittlerweile herrscht Einigkeit darin, daß der Prototyp der Diels-Alder-Reaktion konzertiert und synchron verläuft, doch wird über die Mechanismen bei der Beteiligung substituierter Ausgangsstoffe immer noch diskutiert^[123].

Abbildung 43 zeigt die auf dem MP2/6-31G*-Niveau berechnete Übergangsstruktur der Reaktion zwischen Butadien und Ethylen. Einige interessante Aspekte dieser Übergangsstruktur seien im folgenden zusammengefaßt. Die

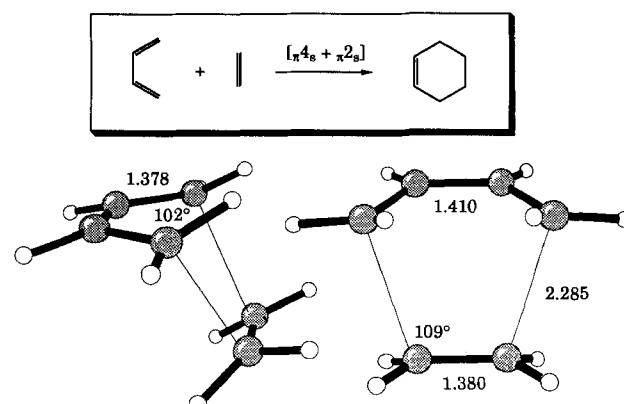


Abb. 43. Die MP2/6-31G*-Übergangsstruktur der [4_s+2_s]-Cycloadditionsreaktion zwischen Butadien und Ethylen (R. J. Loncharich).

Addition der Reaktanten erfolgt nahezu unter dem Tetraederwinkel, d.h. das Ethylen- und das Dienmolekül nähern sich einander nicht in parallelen, sondern in gegeneinander gekippten Ebenen. Die Wasserstoffatome an C_2 und C_3 ragen aus der Ebene des Diens heraus, obwohl sie sowohl im Edukt als auch im Produkt nahezu coplanar mit dem Kohlenstoffgerüst sind. Diese Pyramidalisierung ermöglicht eine stärkere Überlappung der p-Orbitale dieser Kohlenstoffatome mit den Orbitalen der sich bildenden C-C-Bindungen^[124].

Auch für die Diels-Alder-Reaktionen einiger anderer Kohlenwasserstoffe wurden die Übergangsstrukturen bestimmt. Abbildung 44 zeigt die Übergangsstruktur der Diels-Alder-Reaktion zwischen Butadien und Acetylen^[125].

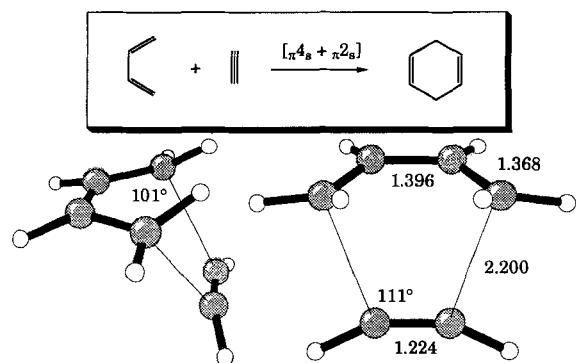


Abb. 44. Die RHF/3-21G-Übergangsstruktur der $[4, +, 2]$ -Cycloadditionsreaktion zwischen Butadien und Acetylen (M. McCarrick).

Die Übergangsstrukturen der Diels-Alder-Reaktionen zwischen Cyclopentadien und Ethylen^[126] sowie Cyclobutadien und Ethylen^[171] sind in Abbildung 45 bzw. 46 gezeigt.

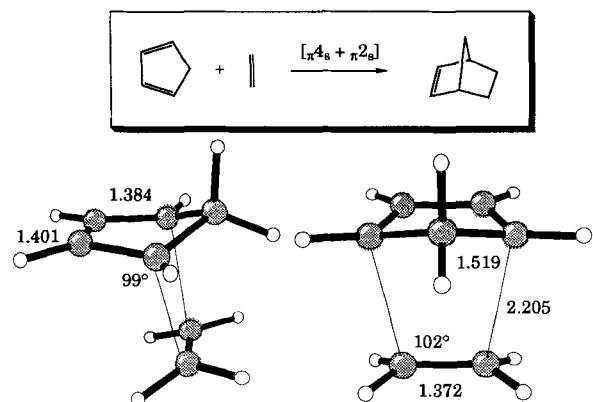


Abb. 45. Die RHF/3-21G-Übergangsstruktur der $[4, +, 2]$ -Cycloadditionsreaktion zwischen Cyclopentadien und Ethylen [126].

Obwohl die Reaktivität von 1,3-Butadien über Cyclopentadien zu Cyclobutadien zunimmt, ist die Länge der sich bildenden C-C-Bindungen in allen drei Übergangsstrukturen auffällig konstant (2.2 Å). Die relativen Aktivierungsenergien der drei Prozesse hängen mit der Exothermizität der Reaktionen zusammen und werden davon beeinflusst, wie gut die Abstände zwischen den Enden des Butadiensystems mit der C-C-Bindungslänge in Ethylen übereinstimmen.

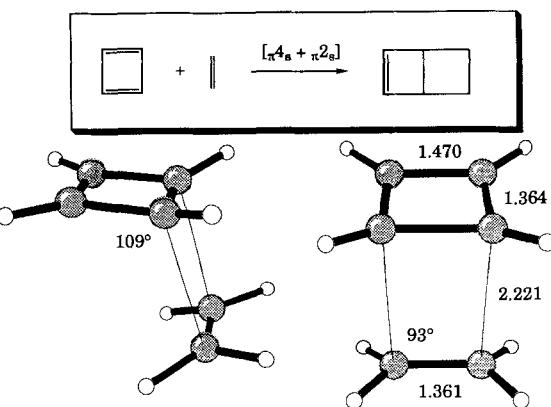


Abb. 46. Die RHF/3-21G-Übergangsstruktur der $[4, +, 2]$ -Cycloadditionsreaktion zwischen Cyclobutadien und Ethylen (Y. Li).

Im Falle der Diels-Alder-Reaktion zwischen Benzol und Ethylen lässt eine Übergangszustands-Resonanzenergie von 23 kcal mol⁻¹ auf eine starke Bevorzugung des konzertierten Prozesses schließen^[122]. Abbildung 47 zeigt die Übergangsstruktur dieser Diels-Alder-Reaktion^[171]. Die Länge der sich

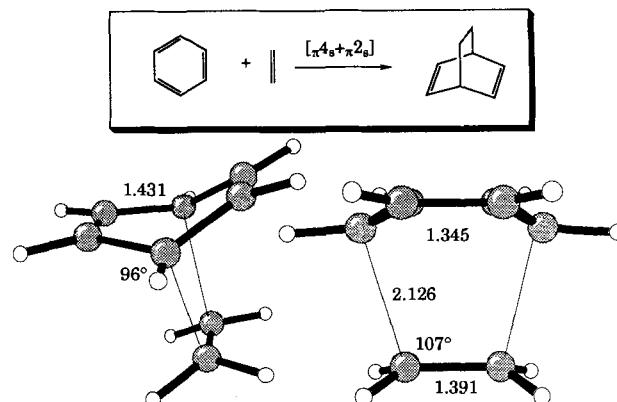


Abb. 47. Die RHF/3-21G-Übergangsstruktur der $[4, +, 2]$ -Cycloadditionsreaktion zwischen Benzol und Ethylen (Y. Li).

bildenden C-C-Bindungen beträgt 2.13 Å. Das Benzolgerüst weicht stark von der Planarität ab. Im Benzolring alternieren kurze und lange C-C-Bindungen mit Abständen von 1.35 bzw. 1.43 Å. Trotz der verzerrten Geometrie der Übergangsstruktur entspricht die Reaktionsbarriere dieser Diels-Alder-Reaktion annähernd der des Prototyps. Die cyclische Delokalisierung der Elektronen im aromatischen Ring bleibt also in der Übergangsstruktur erhalten. Diradikalzwischenstufen, wie sie in einem nichtkonzertierten Prozeß auftreten würden, sind wegen des erheblichen Verlusts an Aromatizität im Benzolring ungünstig.

Eine Übergangsstruktur entsprechend einem konzertierten Mechanismus wurde auch für die Diels-Alder-Reaktion zwischen Benzol und Acetylen gefunden (Abb. 48)^[171]. Die Benzoleinheit ist fast identisch mit derjenigen in der Übergangsstruktur der Reaktion mit Ethylen. Die sich bildenden C-C-Einfachbindungen haben eine Länge von 2.12 Å. Mit einer Einzelpunkt-MP2/6-31G*-Rechnung erhält man eine Reaktionsbarriere von 35 kcal mol⁻¹, die nur wenig von der experimentellen Aktivierungsenergie von 40 kcal mol⁻¹ abweicht^[127].

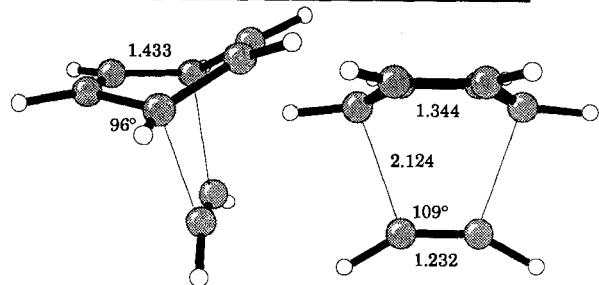
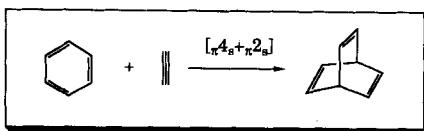


Abb. 48. Die RHF/3-21G-Übergangsstruktur der $[\pi_4s + \pi_2s]$ -Cycloadditionsreaktion zwischen Benzol und Acetylen (Y. Li).

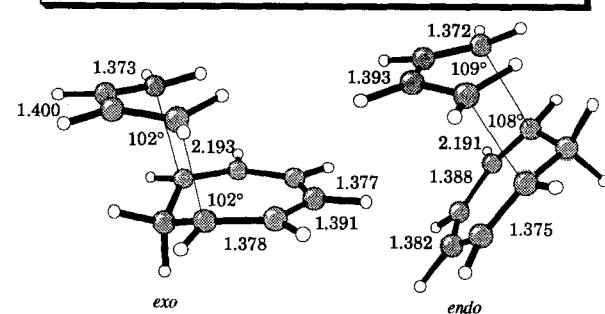
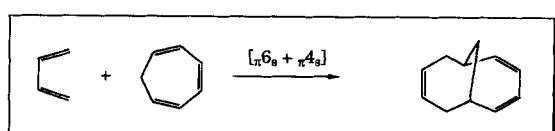


Abb. 50. Die RHF/3-21G-Übergangsstrukturen der $[\pi_6s + \pi_4s]$ -Cycloadditionsreaktion zwischen Cycloheptatrien und Butadien (Y. Li).

4.7.3. $[6+4]$ -Cycloadditionen

Abbildung 49 zeigt die Übergangsstruktur der $[6+4]$ -Cycloadditionsreaktion zwischen *cis*-Hexatrien und Butadien^[71]. Schwingungsfrequenzberechnungen ergaben für den stationären Punkt, der einer *endo*-Annäherung entspricht, zwei imaginäre Frequenzen; derjenige, der einer *exo*-Annäherung entspricht, ist dagegen eine wirkliche Übergangsstruktur. Die *exo*-Übergangsstruktur ist 5 kcal mol⁻¹ stabiler als die *endo*-Konformation, was in vollem Einklang mit den Vorhersagen von Woodward und Hoffmann^[21] ist. Die sich bildenden Einfachbindungen haben eine Länge von 2.18 Å, die der partiellen Doppelbindungen liegt im Bereich von 1.38 bis 1.40 Å. Das Alternieren kürzerer und längerer Bindungen ähnelt dem in Hexatrien und Butadien, was auf eine frühe Übergangsstruktur schließen lässt.

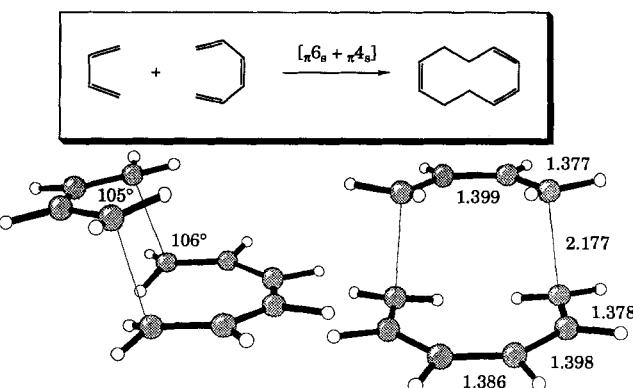


Abb. 49. Die RHF/3-21G-Übergangsstruktur der $[\pi_6s + \pi_4s]$ -Cycloadditionsreaktion zwischen Hexatrien und Butadien (Y. Li).

Für die $[6+4]$ -Cycloadditionsreaktion zwischen Cycloheptatrien und Butadien konnte sowohl die *exo*- als auch die *endo*-Übergangsstruktur lokalisiert werden (Abb. 50)^[71], wobei erstere um 9 kcal mol⁻¹ stabiler ist. Dies kann auf die Destabilisierung der *endo*-Übergangsstruktur durch sterische Einflüsse sowie durch sekundäre Orbitalwechselwirkungen zurückgeführt werden. Eine ähnliche Präferenz für die *exo*-Konformation wurde auch bei der $[6+4]$ -Cycloadditionsreaktion zwischen Tropon und Cyclopentadien gefunden (Abb. 51)^[71]. Die *exo*-Übergangsstruktur ist gegenüber

der *endo*-Konformation um 10 kcal mol⁻¹ begünstigt, wobei letztere wiederum einem stationären Punkt, nicht aber einer wirklichen Übergangsstruktur entspricht. Experimentell wurde nachgewiesen, daß sich ausschließlich das *exo*-Addukt bildet^[128], was auch von Woodward und Hoffmann^[21] vorhergesagt worden war. Ein gemeinsames Merkmal all

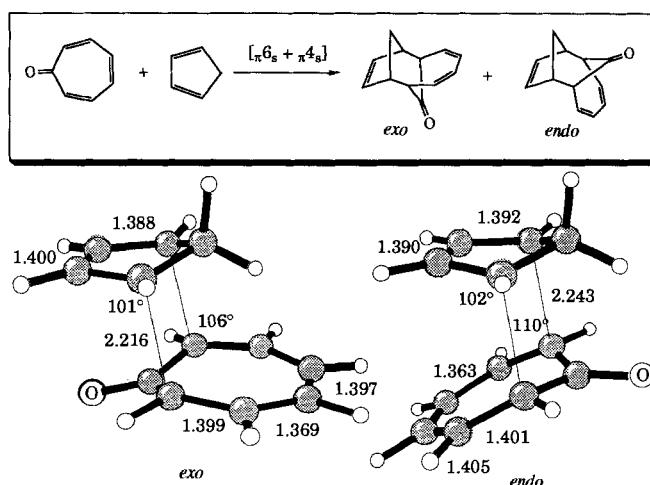


Abb. 51. Die RHF/3-21G-Übergangsstrukturen der $[\pi_6s + \pi_4s]$ -Cycloadditionsreaktion zwischen Tropon und Cyclopentadien (Y. Li).

dieser Übergangsstrukturen ist die sehr ähnliche Länge der sich bildenden C-C-Bindungen von ca. 2.2 Å.

4.7.4. $[2+2+2]$ -Cycloadditionen

Obwohl Cyclotrimerisierungen stark exotherm sind, erweisen sich solche Reaktionen wegen des ungünstigen Entropieterms und der extrem hohen Reaktionsbarrieren als schwierig. Theoretische Untersuchungen über die konzentrierte Cyclotrimerisierung von Acetylen zu Benzol^[129] postulieren eine sehr hohe Reaktionsbarriere. Übergangsstrukturen konnten für die $[2+2+2]$ -Cyclotrimerisierung von drei Molekülen Acetylen (Abb. 52)^[129b] sowie von drei Molekülen Ethylen (Abb. 53) lokalisiert werden.

Für derart stark exotherme Reaktionen sind die Übergangsstrukturen eduktähnlich, mit Bindungslängen von 2.2

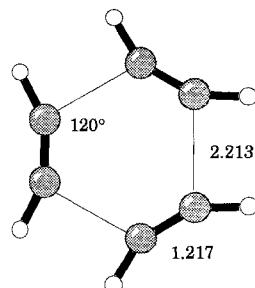
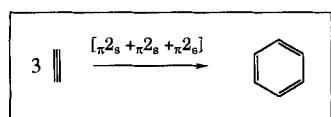


Abb. 52. Die RHF/6-31G*-Übergangsstruktur der $[n_2s + n_2s + n_2s]$ -Cyclotrimerisierung von Acetylen [129b].

bis 2.3 Å für die sich bildenden C-C-Bindungen. Hohe intrinsische Reaktionsbarrieren sind für diese Reaktionen kennzeichnend, da im Übergangszustand der geschlossenschalige Charakter dreier Moleküle aufgebrochen werden muß.

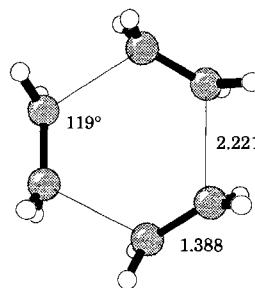
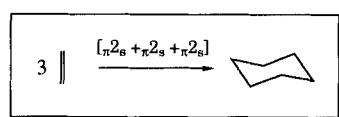


Abb. 53. Die MP2/6-31G*-Übergangsstruktur der $[n_2s + n_2s + n_2s]$ -Cyclotrimerisierung von Ethylen (Y. Li).

5. Wie beeinflussen Substituenten Übergangsstrukturen?

In unserer Übersicht über die pericyclischen Reaktionen von Kohlenwasserstoffen haben wir eine Reihe von Gemeinsamkeiten festgestellt. Substituenten können jedoch Energien und Geometrien von Übergangsstrukturen wesentlich beeinflussen. Zwei Beispiele hierfür werden in den Abschnitten 5.1 und 5.2 diskutiert. Im ersten Fall beeinflussen die Substituenten die Geometrie des Übergangszustands nur geringfügig, die Reaktionsgeschwindigkeit und Stereoselektivität dagegen stark. Dies ist typisch für Reaktionen, für die ein alternativer diradikalischer Mechanismus energetisch sehr viel ungünstiger ist als ein konzertierter, also beispielsweise für elektrocyclische Reaktionen und sigmatrope Wasserstoffverschiebungen. Im zweiten Fall ändern Substituenten sowohl die Geometrie als auch die Energie der Übergangsstruktur. Dies tritt dann auf, wenn diradikalischer und konzertierter Mechanismus energetisch ähnlich sind, beispielsweise bei Cycloadditionen und sigmatropen Alkylverschiebungen.

5.1. Die Cyclobuten-Ringöffnung

Die Aktivierungsenergien für die Ringöffnung einer Reihe substituierter Cyclobutene sowie die Längen der partiellen C-C-Einfachbindung in den entsprechenden Übergangsstrukturen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt [44]. Hieraus wird ersichtlich, daß die Aktivierungsenergie für die Ringöffnung erheblich durch die Substituenten beeinflußt wird, während sich die Geometrien der Übergangstrukturen nur wenig unterscheiden. Besonders bemerkenswert ist, daß selbst dann nur geringfügige geometrische Änderungen auftreten, wenn die Aktivierungsenergie sich um einen Betrag von $> 20 \text{ kcal mol}^{-1}$ ändert. Die Länge der sich öffnenden C-C-Bindung ist dabei der empfindlichste Indikator für geometrische Veränderungen. Für die Ringöffnung verschiedener in 3-Stellung substituierter Cyclobutene unterscheiden sich diese C-C-Bindungen nur um $\pm 0.02 \text{ \AA}$, wenn sich der Substituent nach außen dreht. Bei einer Drehung nach innen sind die Änderungen etwas größer.

Tabelle 2. Die relativen Aktivierungsenergien [kcal mol^{-1}] und die Längen der sich öffnenden C-C-Bindung [\AA] in den Übergangsstrukturen der Ringöffnung substituierter Cyclobutene (RHF/3-21G).

Substituent	$\Delta\Delta E^*$ [a]	$\Delta\Delta E^*$ [b]	C3-C4 [a]	C3-C4 [b]
3-NH ₂	-11.5	6.0	2.128	2.227
3-OH	-8.8	8.4	2.125	2.181
3-F	-4.2	12.7	2.118	2.154
3-CH ₃	-1.7	4.7	2.143	2.175
-	0.0	0.0	2.138	2.138
3-CN	-3.3	1.0	2.140	2.175
3-CHO	-3.6	-8.2	2.143	2.152
3-NO	-4.5	-7.1	2.119	2.129
1-OH		1.9		2.135
1-F		0.9		2.159
1-CH ₃		1.9		2.145
1-CHO		-1.1		2.157

[a] Drehung der Substituenten an der sich öffnenden Bindung zwischen C3 und C4 nach außen. [b] Drehung dieser Substituenten nach innen.

Amino- und Hydroxysubstituenten, führen zu einer erheblichen Erhöhung der Aktivierungsenergie für die Ringöffnung mit Drehung nach innen. Dies resultiert aus repulsiven Wechselwirkungen zwischen dem Substituenten und dem anderen Ende der sich öffnenden C-C-Bindung. Für einen NH₂- oder OH-Substituenten wird diese Bindung daher um 0.1 Å bzw. 0.05 Å länger. Wie Abbildung 54 zeigt, sind die Übergangsstrukturen für die elektrocyclische Ringöffnung von 3-Aminocyclobutene unter Drehung des Substituenten nach außen bzw. innen dennoch sehr ähnlich und zeigen darüber hinaus auch eine große Ähnlichkeit mit der Übergangsstruktur für die Ringöffnung von Cyclobutene selbst. Während die Aktivierungsenergie bei einer Drehung der Aminogruppe nach außen gegenüber der bei Cyclobutene

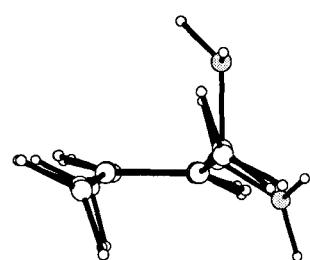


Abb. 54. Übergangsstrukturen für die Ringöffnung von 3-Aminocyclobutene. Die Übergangsstrukturen für die Drehung der Aminogruppe nach innen bzw. außen wurden der Übergangsstruktur für die Cyclobutene-Ringöffnung überlagert. Das Stickstoffatom ist gerastert gezeichnet.

um 12 kcal mol^{-1} erniedrigt wird, wird sie bei einer Drehung nach innen um 6 kcal mol^{-1} erhöht. Obwohl sich also die Geschwindigkeitskonstanten für diese beiden Prozesse bei Raumtemperatur um den Faktor 10^{13} – das entspricht dem Unterschied von 18 kcal mol^{-1} in den Aktivierungsenergien – unterscheiden sollten, wird die Geometrie des Übergangszustands offenbar kaum beeinflußt.

Die Ursachen für die durch Substituenten bedingte Stereoselektivität bei der Cyclobuten-Ringöffnung sind bereits eingehend diskutiert worden^[44]. Abbildung 55 zeigt die dazu von uns entwickelte Theorie. In der Übergangsstruktur ist die σ -Bindung gedehnt, die daran beteiligten Orbitale sind gegeneinander verdreht und wechselwirken schwach mit der Cyclobuten- π -Bindung. Das Orbital des freien Elektronen-

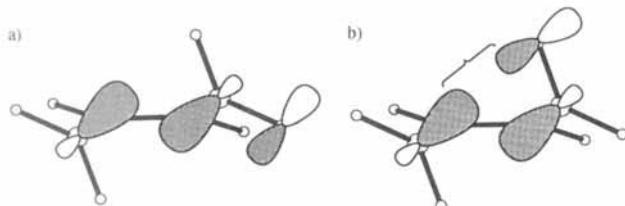


Abb. 55. Orbitalwechselwirkungen in den Übergangsstrukturen der Cyclobuten-Ringöffnung für die Drehung eines Substituenten nach außen (a) und innen (b).

paars oder der π -Elektronen eines sich nach außen drehenden Substituenten überlappt mit den ihm nahen Enden des σ - und des σ^* -Orbitals der sich öffnenden C-C Bindung. Dies führt zu einer Stabilisierung. Bei einer Drehung des Substituenten nach innen kommt es jedoch zu einer Überlappung des Substituenten-Orbitals mit beiden Enden der sich öffnenden C-C-Bindung. Im Falle eines doppelt besetzten Substituentenorbitals hat dies eine starke Destabilisierung zur Folge, weil die resultierende cyclische Vier-Elektronen-Wechselwirkung antiaromatisch ist.

Wir haben gezeigt, daß die Drehung dann bevorzugt nach außen stattfindet, wenn der Substituent ein guter Donor ist. Die Drehung nach innen wird bevorzugt, wenn der Substituent ein guter Acceptor ist, weil dann eine cyclische Zwei-Elektronen-Wechselwirkung möglich ist. Die Richtung der conrotatorischen Ringöffnung und die dadurch bedingte Stereoselektivität der Reaktion wird also durch die Art des Substituenten festgelegt. Da diese Art von Stereoselektivität mit der Richtung der Drehbewegung oder dem auf die sich öffnende C-C-Bindung wirkenden Drehmoment (engl. torque) zusammenhängt, haben wir sie als „Drehmomentselektivität“ („torquoselectivity“) bezeichnet^[130].

Ein Substituent an der Cyclobuten-Doppelbindung wirkt sich wesentlich weniger auf die Aktivierungsenergie der Reaktion aus (siehe Tabelle 2), da die π -Bindung, an die dieser Substituent gebunden ist, in der Übergangsstruktur nur schwach mit der aufbrechenden σ -Bindung wechselwirkt.

5.2. Die Diels-Alder-Reaktion

Obwohl der Prototyp der Diels-Alder-Reaktion intensiv untersucht wurde, fanden die entsprechenden Reaktionen mit substituierten Komponenten von theoretischer Seite bisher relativ wenig Beachtung. Erst in den letzten Jahren wur-

den die Übergangsstrukturen einer Reihe dieser Diels-Alder-Reaktionen untersucht^[126, 131, 132]. In Abbildung 56 sind sie für die Reaktionen von Butadien mit Ethylen, Acrylnitril, 1,1-Dicyanethylen, Acrolein und dem Addukt aus Acrolein und BH_3 als Modell-Lewis-Säure zusammengefaßt. Diese Ergebnisse wurden auf dem RHF/3-21G-Niveau erhalten, jedoch für viele Reaktionen auch auf höheren Niveaus überprüft.

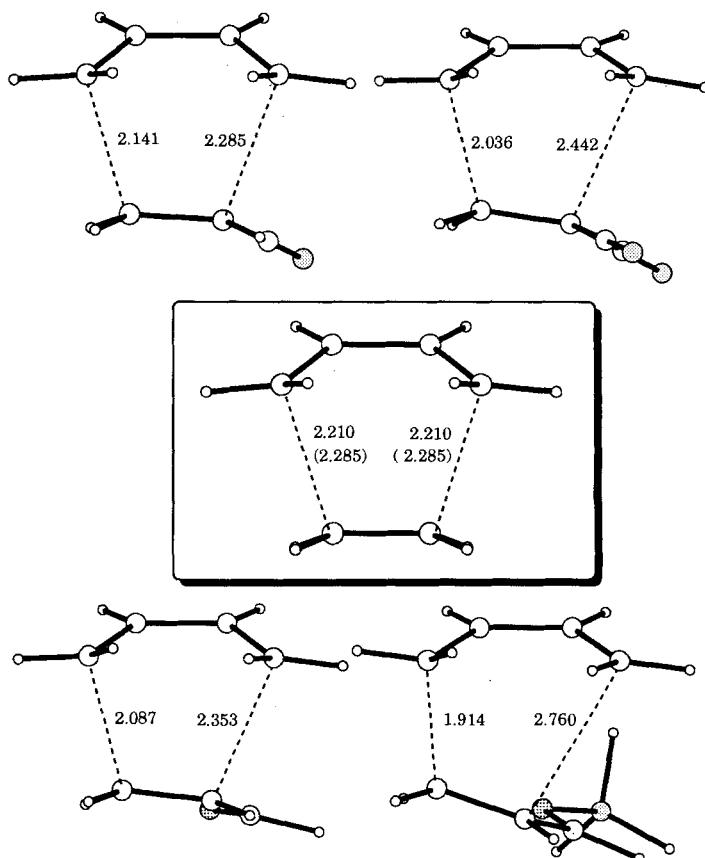


Abb. 56. Übergangsstrukturen für die Diels-Alder-Reaktionen von Butadien mit Acrylnitril, 1,1-Dicyanethylen, Acrolein und Acrolein unter BH_3 -Katalyse sowie in der Mitte für die Reaktion mit Ethylen.

Die Aktivierungsenergie nimmt in der genannten Reihenfolge um mehr als 14 kcal mol^{-1} ab. Die entsprechenden Übergangsstrukturen legen einen Übergang von einem Reaktionsverlauf mit synchroner Bindungsbildung zu einem Mechanismus mit diradikalischen oder zwitterionischen Zwischenstufen nahe, in denen eine Bindung bereits sehr stark, die andere aber nur sehr schwach ausgebildet ist. Die Rechnungen zeigen aber auch, daß alle diese Spezies in der Gasphase Übergangsstrukturen und keine Zwischenstufen sind. Die auf dem MP2/6-31G*-Niveau erhaltene Übergangsstruktur für die Reaktion von Butadien mit Acrolein^[132] läßt eine noch stärker asynchrone verlaufende Bindungsbildung erkennen; die sich bildenden C-C-Bindungen unterscheiden sich um 0.45 Å . Trotz dieses stark asynchronen Charakters ist selbst diese Spezies eine Übergangsstruktur^[132].

In den nichtkatalysierten Reaktionen bleibt die mittlere Länge der sich bildenden C-C-Bindungen nahezu konstant: Die Bindung, die vom substituierten C-Atom ausgeht, wird länger, die andere kürzer. Für die Lewis-Säure-katalysierte

Reaktion dagegen, in der eine markante Ladungstrennung auftritt und im Übergangszustand im wesentlichen nur eine Bindung ausgebildet ist, gilt dieser Mittelwert nicht. Die Ladungstrennung in der Übergangsstruktur könnte bedeuten, daß diese Reaktion in Lösung nach einem stufenweisen Mechanismus mit einer zwitterionischen Zwischenstufe abläuft.

6. Allgemeine Prinzipien bei den Übergangsstrukturen pericyclischer Reaktionen

6.1. Geometrien der Übergangsstrukturen

Die in dieser Übersicht diskutierten Übergangsstrukturen pericyclischer Reaktionen von Kohlenwasserstoffen zeigen bemerkenswert konstante Strukturmerkmale, die in Abbildung 57 zusammengefaßt sind. Partiell gebildete oder ge-

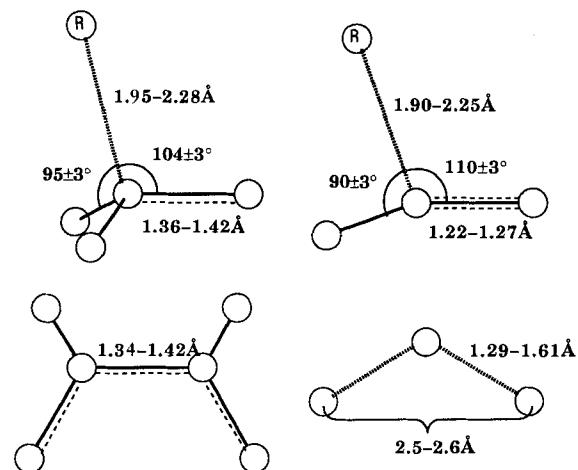


Abb. 57. Zusammenstellung der bei den Übergangsstrukturen pericyclischer Reaktionen auftretenden generellen Strukturmerkmale.

spaltene C-C-Einfachbindungen haben Längen von 1.95–2.28 Å und sind damit ca. 50% länger als eine normale Einfachbindung. Der Varianzbereich von 0.3 Å ist etwas größer als im Fall von experimentell bestimmten Einfachbindungsängen in stabilen Molekülen^[133]; graphisch ist dies in Abbildung 58 dargestellt.

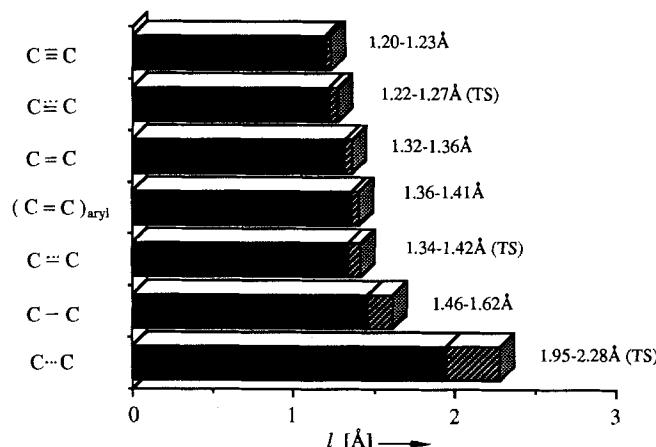


Abb. 58. C-C-Bindungslängenbereiche für Moleküle gemäß Röntgenstrukturanalyse sowie für Übergangsstrukturen (TS) aus Rechnungen. $\text{C}\cdots\text{C}$ steht für partielle Einfachbindung, $\text{C}\equiv\text{C}$ für eine Dreifachbindung.

Die partiellen Doppelbindungen liegen in Übergangsstrukturen im Bereich von 1.34–1.42 Å. Der Varianzbereich ist hier annähernd zweimal so groß wie der für Doppelbindungen in diversen aromatischen Verbindungen. Partielle Dreifachbindungen erstrecken sich in den wenigen Beispielen, die wir theoretisch untersucht haben, von 1.22–1.27 Å. Die Längen partieller C-H-Bindungen bewegen sich in einem relativ großen Bereich von 1.29–1.61 Å. Besser vorhersagbar ist dagegen der Abstand zwischen den an der Wasserstoffübertragung beteiligten Kohlenstoffatomen: In den diversen von uns untersuchten Übergangsstrukturen wurden Abstände von 2.5–2.6 Å gefunden.

Auch für die Bindungswinkel lassen sich relativ einfache Regeln aufstellen. Der Angriff auf Mehrfachbindungen erfolgt meist aus der Richtung, in der eine Bindung in den Additionsprodukten zu erwarten ist; beispielsweise beträgt der Angriffswinkel auf ein Alken ca. 109° (dies führt zu einer tetraedrischen Geometrie am entsprechenden Atom im Produkt), auf ein Alkin dagegen ca. 120°. Da partielle Bindungen beteiligt sind, wird die Umhybridisierung eines sp^2 -Kohlenstoffatoms in Richtung sp^3 oder eines sp -Kohlenstoffatoms in Richtung sp^2 in der Übergangsstruktur so weit fortgeschritten sein, daß die Geometrie zwischen denen der Reaktanten und der Produkte liegt. Im allgemeinen wird in all diesen Übergangsstrukturen eine maximale Zahl bindender Wechselwirkungen angestrebt.

Auffällig ist auch, daß cyclische Anordnungen, Substituenten sowie der „frühe“ oder „späte“ Charakter von Übergangsstrukturen nur einen geringen Einfluß auf die Geometrie dieser Übergangsstrukturen haben. Folglich kann man erwarten, daß die hier diskutierten allgemeinen Regeln auch für eine Vielzahl von Reaktionen substituierter Moleküle gültig sind.

6.2. Energien der Übergangsstrukturen

Da relativ verschiedene Reaktionstypen unter den Begriff der pericyclischen Reaktionen fallen, könnte man vermuten, daß die Aktivierungsenergien sehr unterschiedlich sind. Obwohl dies vor allem für substituierte Moleküle durchaus zutrifft, gibt es eine große Zahl pericyclischer Reaktionen von Kohlenwasserstoffen, für die experimentell Aktivierungsenergien zwischen 32 und 36 kcal mol^{-1} bestimmt wurden. Ausgewählte Beispiele hierfür sind zusammen mit einigen Reaktionen heterocyclischer Komponenten – diese sollen einen besseren Vergleich ermöglichen – in Abbildung 59 dargestellt.

Natürlich gibt es auch Reaktionen, die nicht in dieses Schema passen. Starke Abweichungen werden beispielsweise für die [2+2+2]-Cycloaddition von drei Ethylenmolekülen gefunden, für die eine Aktivierungsenergie von 43 kcal mol^{-1} berechnet wurde, oder für die Addition von Methylen an Ethylen, die laut Rechnung keine Aktivierungsenergie benötigt. Auch Substituenten beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark, entweder indem sie die Übergangsstruktur direkt stabilisieren oder destabilisieren oder indem sie Spannung in die Reaktanten oder die Übergangsstruktur einführen. Nichtsdestotrotz findet man für viele pericyclische Reaktionen von Kohlenwasserstoffen Aktivierungsenergien von ca. 32–36 kcal mol^{-1} . Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß bei all diesen Reaktionen

nen eine Spaltung von π - oder σ -Bindungen und eine simultane Bildung von partiellen Bindungen stattfindet. Die Übergangszustände solcher Reaktionen entsprechen dem Punkt auf der Energiehyperfläche, an dem die aus der Ver-

pe, die durch die Entwicklung der GAUSSIAN-Programme einen unentbehrlichen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben

Eingegangen am 5. Juli 1991 [A 861]
Übersetzt von Dipl.-Chem. Daniele Hoffmann, Erlangen

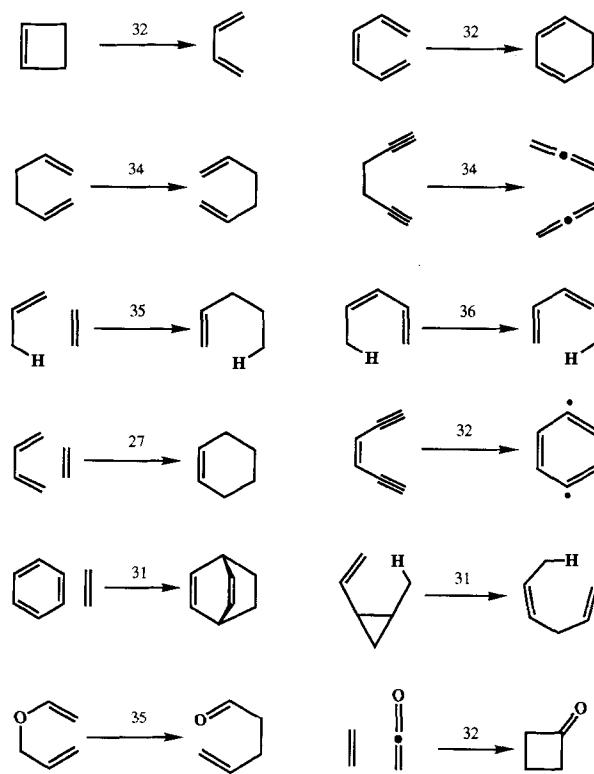


Abb. 59. Beispiele pericyclischer Reaktionen mit Aktivierungsenergien von 31–36 kcal mol⁻¹ sowie die prototypische Diels-Alder-Reaktion zwischen Butadien und Ethylen.

zerrung der Reaktantengeometrie resultierende Destabilisierung durch die aus der Bildung neuer Bindungen resultierende Stabilisierung kompensiert wird.

Wir widmen diese Übersicht Professor Roald Hoffmann und dem Andenken an Robert Burns Woodward, deren brillante Einsichten dieses Forschungsgebiet ins Leben gerufen haben. Die in dieser Übersicht beschriebenen Arbeiten wurden von den Autoren und einer Gruppe brillanter Mitarbeiter während des letzten Jahrzehnts in Pittsburgh und Los Angeles durchgeführt. Gedankt sei in alphabetischer Reihenfolge David M. Birney, Kersey Black, Frank K. Brown, Pierluigi Caramella, Andrea E. Dorigo, Susan M. Ernst, Frank Jensen, E. Adam Kallel, Richard J. Loncharich, Jiri Mareda, Margaret McCarrick, Michael N. Paddon-Row, Nelson G. Rondan, David C. Spellmeyer, Joey W. Storer, Bert Thomas IV, Xuebao Wang und Yung-dong Wu. Unser besonderer Dank gilt Dr. Nelson Rondan (Dow Chemical) und Professor Michael Paddon-Row (University of New South Wales), welche die ersten Rechnungen durchführten, die für das Entstehen dieser Übersicht wesentlich waren. Unsere Forschungen über pericyclische Reaktionen wurden von der National Science Foundation und den National Institutes of Health gefördert. Die hier berichteten Rechenergebnisse wurden durch das UCLA Office of Academic Computing, durch ein gemeinsames Forschungsprojekt mit IBM (Rechenzeit auf der IBM 3090/600J) und durch die National Science Foundation Supercomputer Centers in San Diego, Pittsburgh, Illinois und Cornell ermöglicht. Unsere Anerkennung gilt auch Professor John A. Pople und seiner Gruppe.

- [1] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 246, 4389; R. Hoffmann, R. B. Woodward, *ibid.* **1965**, *87*, 395, 2511.

[2] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781; *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim, **1970**.

[3] a) K. Fukui, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 2009, 2427; *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 57; b) *Orbital Symmetry Papers* (Hrsg.: H. E. Simmons, J. F. Bunnell), American Chemical Society, Washington, DC, USA, **1976**.

[4] a) H. E. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 272; b) M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 859; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 761.

[5] M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 209.

[6] G. Desimoni, G. Tacconi, A. Barco, G. P. Pollini, *Natural Products Synthesis Through Pericyclic Reactions*, American Chemical Society, Washington, DC, USA, **1983**.

[7] a) R. B. Woodward, F. Sondheimer, D. Taub, K. Heusler, W. M. McLamore, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4223; b) R. E. Ireland, S. Thaisirivangs, C. S. Wilcox, *ibid.* **1980**, *102*, 1155; c) T. Kometani, M. Kajiwara, T. Takahashi, K. Fukumoto, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1975**, *1*, 737; T. Kometani, K. Ogasawara, T. Takahashi, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 73.

[8] M. P. Rappold, E. Havinga, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1960**, *79*, 369; E. Havinga, J. L. M. *Tetrahedron* **1961**, *16*, 146; für eine neuere Untersuchung siehe J. D. Enas, G. Y. Shen, W. H. Okamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3873, zit. Lit.

[9] S. G. Sogo, T. S. Widlanski, J. H. Hoare, C. E. Grimshaw, G. A. Berchtold, J. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2701; b) Y. Asano, J. J. Lee, T. L. Shieh, F. Spreafico, C. Kowal, H. G. Floss, *ibid.* **1985**, *107*, 4314.

[10] a) J. Golik, J. Clardy, G. Dubay, G. Groenewold, H. Kawaguchi, M. Konishi, B. Krishnan, H. Ohkuma, K. Saitoh, T. W. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3461; J. Golik, G. Dubay, G. Groenewold, H. Kawaguchi, M. Konishi, B. Krishnan, H. Ohkuma, K. Saitoh, T. W. Doyle, *ibid.* **1987**, *109*, 3462; b) M. D. Lee, T. S. Dunne, M. M. Siegel, C. C. Chang, G. O. Morton, D. B. Borders, *ibid.* **1987**, *109*, 3464; c) M. D. Lee, T. S. Dunne, C. C. Chang, G. A. Ellestad, M. M. Siegel, G. O. Morton, W. J. McGahren, D. B. Borders, *ibid.* **1987**, *109*, 3466; d) N. Zein, M. Poncin, R. Nilakantan, G. A. Ellestad, *Science* **1989**, *244*, 697; e) siehe auch K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1387.

[11] a) K. C. Nicolaou, Y. Ogawa, G. Zuccarello, H. Kataoka, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7247; b) K. C. Nicolaou, G. Zuccarello, Y. Ogawa, E. J. Schweiger, T. Kumazawa, *ibid.* **1988**, *110*, 4866; c) J. P. Snyder, *ibid.* **1989**, *111*, 7630; **1990**, *112*, 5367; d) P. Magnus, S. Fortt, T. Pitterna, J. P. Snyder, *ibid.* **1990**, *112*, 4986; e) N. Koga, K. Morokuma, *ibid.* **1991**, *113*, 1907.

[12] W. von E. Doering, W. R. Roth, R. Breuckmann, L. Figge, H.-W. Lenhartz, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1, zit. Lit.

[13] Untersuchungen chemischer Reaktionen mit Femtosekunden-Übergangszustands-Spektroskopie könnten dies ändern: a) M. O. Trulson, G. D. Dollinger, R. A. Mathies, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 587; b) A. H. Zewail, *Science* **1988**, *242*, 1645; c) I. W. M. Smith, *Nature* **1987**, *328*, 760.

[14] K. Müller, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 1.

[15] Diese Definition wurde durch John A. Pople gebräuchlich.

[16] a) W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**; b) Eine kürzlich erschienene Übersicht über die Konzepte und die Terminologie in der ab-initio-Quantenchemie ist J. Simons, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1017.

[17] S. Glasstone, K. J. Laidler, H. M. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York, **1941**.

[18] a) J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, Prentice Hall, New Jersey, **1989**; b) R. D. Levine, R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics*, Oxford University Press, New York, **1987**; c) D. G. Truhlar, M. S. Gordon, *Science*, **1990**, *249*, 491.

[19] a) J. S. Binkley, R. A. Whiteside, K. Raghavachari, R. Seeger, D. J. DeFrees, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, J. A. Pople, L. R. Kahn, *GAUSSIAN 82*, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, USA, **1982**; b) M. J. Frisch, J. S. Binkley, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, C. F. Melius, R. L. Martin, J. P. Stewart, F. W. Bobrowicz, C. M. Rohlfing, L. R. Kahn, D. J. DeFrees, R. Seeger, R. A. Whiteside, D. J. Fox, E. M. Fleuder, J. A. Pople, *GAUSSIAN 86*, Carnegie-Mellon Publishing Unit, Pittsburgh, **1984**; c) M. J. Frisch, M. Head-Gordon, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. DeFrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, J. P. Stewart, E. M. Fleuder, S. Topiol, J. A. Pople, *GAUSSIAN 88*, Gaussian Inc., Pittsburgh, **1988**; d) M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W.

- Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Brinkley, C. Gonzalez, D. J. Defrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, *GAUSSIAN 90*, Gaussian Inc., Pittsburgh, 1990; e) The Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Archive, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA 15213 (USA).
- [20] M. Dupuis, D. Spangler, J. J. Wendoloski, *GAMESS*, National Resource for Computations in Chemistry, Software Catalog, University of California, Berkeley, CA, USA, 1980, Program QG01; vgl. auch M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, J. H. Jensen, S. Koseki, M. S. Gordon, K. A. Nguyen, T. L. Windus, S. T. Elbert, *OCPE Bulletin*, 1990, 10, 52.
- [21] a) F. Bernardi, M. A. Robb in *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry I* (Hrsg.: K. P. Lawley), Wiley, New York, 1987, S. 156–248; b) H. B. Schlegel in *New Theoretical Concepts for Understanding Organic Reactions* (Hrsg.: J. Bertran, I. G. Csizmadia), Kluwer Academic Publishers, Boston, 1989, S. 33.
- [22] a) C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 1951, 23, 69; b) G. G. Hall, *Proc. R. Soc. London A* 1951, 205, 541; c) UHF: J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* 1954, 22, 571.
- [23] C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. R.* 1934, 46, 618.
- [24] a) F. Bernardi, A. Bottoni, J. J. W. McDouall, M. A. Robb, H. B. Schlegel, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 1984, 19, 137; b) A. C. Wahl, G. Das in *Methods of Electronic Structure Theory: Modern Theoretical Chemistry*, vol. 3, Part 2 (Hrsg.: H. F. Schaefer III, Plenum, New York, 1979, S. 51; c) R. Shepard, *Adv. Chem. Phys.* 1987, 69, 63.
- [25] a) B. O. Roos, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 1980, 14, 175; *Adv. Chem. Phys.* 1987, 69, 399; b) P. Pulay, T. P. Hamilton, *J. Chem. Phys.* 1988, 88, 4926.
- [26] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, Wiley-Interscience, New York, 1976.
- [27] a) J. A. Pople, H. B. Schlegel, R. Krishnan, D. J. DeFrees, J. S. Binkley, M. J. Frisch, R. A. Whiteside, R. A. Hout, W. J. Hehre, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 1981, 15, 269; b) A. B. Hess, Jr., L. J. Schaad, P. L. Polavara, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 4348.
- [28] a) J. Bigeleisen, M. Goeppert-Mayer, *J. Chem. Phys.* 1947, 15, 261; b) J. Bigeleisen, M. Wolfsberg, *Adv. Chem. Phys.* 1958, 1, 15; c) C. J. Collins, N. S. Bowman, *Isotope Effects in Chemical Reactions*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.
- [29] a) J. E. Baldwin, V. P. Reddy, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 8554; b) J. E. Baldwin, V. P. Reddy, L. J. Schaad, B. A. Hess, Jr., *ibid.* 1988, 110, 8555; c) L. Chantranupong, T. A. Wildman, *ibid.* 1990, 112, 4151.
- [30] *Isotopes in Organic Chemistry* (Hrsg.: E. Buncel, E. E. Lee), Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [31] a) J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 7211; a. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 1988, 88, 899; b) I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* 1983, 97, 270; *Int. J. Quantum Chem.* 1986, 29, 477.
- [32] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 1947, 69, 524.
- [33] a) S. J. Formosinho, *Tetrahedron* 1986, 42, 4557; b) L. Valko, P. Simon, *Chem. Phys.* 1985, 99, 447.
- [34] R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* 1968, 72, 891.
- [35] J. R. Murdoch, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 2159; 2660, 2667.
- [36] H. E. O'Neal, S. W. Benson in *Free Radicals*, Vol. 2 (Hrsg.: J. K. Kochi), Wiley, New York, 1973, S. 275–359.
- [37] a) W. R. Roth, J. König, *Ann. Chem.* 1966, 699, 24; b) W. R. Roth, *Chimia* 1966, 229, 20.
- [38] a) G. J. M. Dормans, H. M. Buck, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 1986, 136, 121; b) *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 3253; c) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, J. Pancir, *ibid.* 1985, 107, 149; d) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *ibid.* 1983, 105, 7185.
- [39] a) F. Jensen, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 3139; b) S. D. Kahn, W. J. Hehre, N. G. Rondan, K. N. Houk, *ibid.* 1985, 107, 8291; c) N. G. Rondan, K. N. Houk, *Tetrahedron Lett.* 1984, 25, 2519; d) M. J. S. Dewar, E. F. Healy, J. M. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 2666.
- [40] M. J. S. Dewar, K. M. Merz, J. J. P. Stewart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 166.
- [41] Die Lokalisierung einer typischen MP2/6-31G*-Übergangsstruktur aus sechs Nichtwasserstoffatomen dauert auf der Gray Y-MP mit GAUSSIAN 90 drei CPU-Stunden. Einzelheiten über diese Übergangsstrukturen in Form der GAUSSIAN-Archiveinträge können bei den Autoren angefordert werden.
- [42] a) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 3902; M. J. S. Dewar, S. Kirchner, *ibid.* 1971, 93, 4290, 4291; 4292; b) J. Breulet, H. F. Schaefer III, *ibid.* 1984, 106, 1221; c) F. Bernardi, S. De, M. Olivucci, M. A. Robb, *ibid.* 1990, 112, 1737, zit. Lit.
- [43] a) K. Hsu, R. J. Buerker, S. D. Peyerimhoff, *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 2117; *ibid.* 1972, 94, 5639; R. J. Buerker, S. D. Peyerimhoff, K. Hsu, *ibid.* 1971, 93, 5005; b) W. Thiel, *ibid.* 1981, 103, 1420; c) J. W. McIver, Jr., A. Komornicki, *ibid.* 1972, 94, 2625; d) G. Frenking, N. Heinrich, *Theor. Chim. Acta* 1984, 65; e) A. Jensen, H. Kunz, *ibid.* 1984, 65, 33; f) T. A. Halgren, W. N. Lipscomb, *Chem. Phys. Lett.* 1977, 49, 225.
- [44] a) D. C. Spellmeyer, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 3412; b) N. G. Rondan, K. N. Houk, *ibid.* 1985, 107, 2099; *ibid.* 1984, 106, 7989; c) W. Kirmse, N. G. Rondan, K. N. Houk, *ibid.* 1984, 106, 1871; d) E. A. Kallel, Y. Wang, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* 1989, 54, 6006; E. A. Kallel, K. N. Houk, P. Hörstermann, W. R. Roth, unveröffentlicht.
- [45] a) M. Kraus, M. Vavruska, V. Bazant, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 1957, 22, 484; b) L. Kuchler, *Trans. Faraday Soc.* 1939, 35, 874; c) C. K. Lewis, J. Bergmann, R. Manjoney, R. Paddock, b. L. Kalra, *J. Phys. Chem.* 1984, 88, 4112; d) D. Rowley, H. Steiner, *Discuss. Faraday Soc.* 1951, 10, 198; e) S. R. Smith, A. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* 1961, 65, 1124; f) D. C. Tardy, R. Iretton, A. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 1508; g) W. J. Tsang, *Chem. Phys.* 1965, 42, 1805; W. Tsang, *Int. J. Chem. Kinet.* 1970, 2, 311; h) M. Uhchijima, T. Tomioka, A. Amano, *J. Phys. Chem.* 1964, 68, 1878.
- [46] a) M. J. S. Dewar, S. Olivella, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 5771; b) M. J. S. Dewar, S. Olivella, H. S. Rzepa, *ibid.* 1978, 100, 5650, zit. Lit.; b) J. W. McIver, Jr., *Acc. Chem. Res.* 1974, 7, 72; c) M. V. Basilevsky, A. G. Shamov, V. A. Tikhomirov, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 1369; M. V. Basilevsky, V. A. Tikhomirov, I. E. Chenlov, *Theor. Chim. Acta* 1971, 23, 75; d) O. Kikuchi, *Tetrahedron*, 1971, 27, 2791; e) J. Pancir, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 7424.
- [47] a) K. N. Houk, Y.-T. Li, F. K. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 554; F. K. Brown, K. N. Houk, *Tetrahedron Lett.* 1984, 25, 4609; b) R. D. Bach, J. J. W. McDouall, H. B. Schlegel, *J. Org. Chem.* 1989, 54, 2931.
- [48] a) R. E. Townsend, G. Ramunni, G. Segal, W. J. Hehre, L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 2190 b) L. A. Burke, *Theor. Chim. Acta* 1985, 68, 101; L. A. Burke, G. Leroy, *ibid.* 1977, 44, 219; L. A. Burke, G. Leroy, M. Sana, *ibid.* 1975, 40, 313; c) M. Ortega, A. Oliva, J. M. Lluch, J. Bertran, *Chem. Phys. Lett.* 1983, 102, 317.
- [49] F. Bernardi, A. Bottoni, M. J. Field, M. F. Guest, I. H. Hillier, M. A. Robb, A. Venturini, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 3050; F. Bernardi, A. Bottoni, M. A. Robb, M. J. Field, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1051.
- [50] J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari, L. A. Curtiss, *J. Chem. Phys.* 1989, 90, 5622.
- [51] a) W. Cooper, W. D. Walters, *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 4220; b) R. W. Carr, Jr., W. D. Walters, *J. Phys. Chem.* 1965, 69, 1073.
- [52] K. N. Houk in *Pericyclic Reactions*, Vol. 2 (Hrsg.: A. P. Marchand, R. E. Lehr), Academic Press, New York 1977.
- [53] M. T. Reetz, *Tetrahedron* 1973, 29, 2189.
- [54] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 334.
- [55] a) R. P. Bell, *Proc. R. Soc. London A* 1936, 154, 414; b) M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* 1938, 34, 11.
- [56] a) W. A. Lathan, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 808; b) P. C. Hariharan, W. A. Lathan, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* 1972, 14, 385; c) B. Zurawski, R. Ahlrichs, W. Kutzelnigg, *ibid.* 1973, 21, 309; d) J. Weber, A. D. McLean, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 875; e) J. Weber, M. Yoshimine, A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* 1976, 64, 4159; f) H. Lischka, H.-J. Köhler, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 5297; g) K. Raghavachari, R. A. Whiteside, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *ibid.* 1981, 103, 5649; h) E. D. Jemmis, K. S. Sarma, P. N. V. Pavankumar, *THEOCHEM* 1985, 22, 305.
- [57] a) J. A. Pople, *Pure Appl. Chem.* 1983, 55, 343; b) J. A. Pople, R. Krishnan, M. J. Frisch, J. S. Binkley, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 6389; c) R. Krishnan, M. J. Frisch, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* 1982, 85, 145; d) C. E. Dykstra, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 1378; e) J. D. Evans, K. N. Houk, *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 5518.
- [58] a) L. B. Harding, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 7469; b) Y. Osamura, T. Takeuchi, K. Nishimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1988, 61, 3387; c) T. P. Hamilton, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 7560.
- [59] W.-K. Li, R. H. Nobes, L. Radom, *THEOCHEM* 1986, 29, 121.
- [60] W. R. Rodwell, W. J. Bouma, L. Random, *Int. J. Quantum Chem.* 1980, 18, 107.
- [61] a) R. A. Poirier, D. Majlessi, T. J. Zielinski, *J. Comput. Chem.* 1986, 7, 464; b) S. Schröder, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 7985.
- [62] F. Bernardi, M. A. Robb, H. B. Schlegel, G. Tonachini, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 1198.
- [63] a) T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 6838; *ibid.* 1989, 111, 761; b) P. Du, D. A. Hrovat, W. T. Borden, *ibid.* 1988, 110, 3405; c) M. T. Nguyen, L. Landuyt, L. G. Vanquickenborne, *Chem. Phys. Lett.* 1991, 182, 225.
- [64] J. W. Storer, K. N. Houk, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [65] D. F. McMillen, D. M. Golden, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1982, 33, 483.
- [66] a) J. A. Berson, L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 8917; b) J. A. Berson, *Acc. Chem. Res.* 1982, 5, 406.
- [67] Für Übersicht über „Walk“-Umlagerungen siehe a) F.-G. T. Klärner, *Top. Stereochem.* 1984, 15, 1; b) R. F. Childs, *Tetrahedron*, 1982, 38, 567.
- [68] a) J. J. Quirante, F. Enriquez, J. M. Hernando, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 1990, 204, 193; b) J. J. Gajewski, M. P. Squicciarini, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 6717; c) M. R. Willcott III, V. H. Cargle, *ibid.* 1967, 89, 723; *ibid.* 1969, 91, 4310.
- [69] a) F. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 4643; b) P. N. Skancke, K. Yamashita, K. Morokuma, *ibid.* 1987, 109, 4157.
- [70] S. M. Ernst, K. Black, K. N. Houk, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [71] Y. Li, K. N. Houk, unveröffentlichte Ergebnisse.

- [72] T. S. Sorenson, A. Rauk in *Pericyclic Reactions*, Vol. 2 (Hrsg.: A. P. Marchand, R. E. Lehr), Academic Press, New York, 1977.
- [73] F. K. Jensen, K. N. Houk, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [74] Für eine Übersicht über thermisch erlaubte [1,5]-sigmatrope Umlagerungen siehe C. W. Spangler, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 187, zit. Lit.
- [75] W. T. Borden, J. G. Lee, S. D. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4841.
- [76] J. L. M. A. Schlatmann, J. Pot, E. Havinga, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1964**, *83*, 1173.
- [77] a) E. Wünsch, J. M. Luch, A. Oliva, J. Bertran, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, *211*; b) T. A. Wildman, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *126*, 325; c) G. Leroy, M. Sana, A. Tinant, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 1447; d) M. T. Rayez-Meaume, J. J. Dannenberg, J. L. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 747.
- [78] M. J. S. Dewar, E. F. Healy, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *141*, 521.
- [79] K. Morokuma, W. T. Borden, D. A. Hrovat, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4474.
- [80] M. Bearpark, F. Bernardi, M. Olivucci, M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1732.
- [81] a) M. J. S. Dewar, C. Jie, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5983; b) E. A. Halevi, R. Rom, *Isr. J. Chem.* **1989**, *29*, 311.
- [82] Y. Osamura, S. Kato, K. Morokuma, D. Feller, E. R. Davidson, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3362.
- [83] W. von E. Doering, V. G. Toscano, G. H. Beasley, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 5299.
- [84] a) W. T. Borden, R. J. Loncharich, K. N. Houk, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1988**, *39*, 213; b) siehe W. R. Roth, H.-W. Lennartz, W. von E. Doering, L. Birladeanu, C. A. Guyton, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1722.
- [85] a) W. D. Huntsman, H. J. Wristers, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 342; b) K. A. Owens, J. A. Berson, *ibid.* **1990**, *112*, 5973.
- [86] K. Black, K. N. Houk, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [87] K. A. Owens, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5973.
- [88] D. F. Feller, M. W. Schmidt, K. Ruedenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 960.
- [89] D. K. Agrafiotis, H. S. Rzepe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 902.
- [90] Intramolekulare Wasserstoffübertragungen sind wohlbekannt; für Beispiele siehe L. A. Paquette, M. A. Kesselmayer, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 284, zit. Lit.
- [91] W. Grimmel, Universität Köln, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [92] J. E. Baldwin in *Pericyclic Reactions*, Vol. 2 (Hrsg.: A. P. Marchand, R. E. Lehr), Academic Press, New York, 1977, S. 173.
- [93] P. von R. Schleyer, M. Bremer, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2362.
- [94] P. von R. Schleyer, T. M. Su, M. Saunders, J. C. Rosenfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5174.
- [95] S. Olivella, A. Sole, J. M. Bofill, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2160, zit. Lit.
- [96] E. A. Kallel, K. N. Houk, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [97] D. C. Spellmeyer, K. N. Houk, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [98] J. D. Evanseck, K. N. Houk, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [99] J. E. Baldwin, V. P. Reddy, L. J. Schaad, B. A. Hess, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8554, 8555.
- [100] a) K. E. Lewis, H. Steiner, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3080; b) V. A. Pichko, B. Y. Simkin, V. I. Minkin, *Dokl. Phys. Chem. (Engl. Transl.)* **1987**, *292*, 910.
- [101] R. R. Jones, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 660.
- [102] R. Huisgen, A. Dahmen, H. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7130.
- [103] R. Loncharich, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2089.
- [104] R. Loncharich, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6947.
- [105] Für Übersichten siehe a) B. B. Snider, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 426; b) E. C. Keung, H. Alper, *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 97; c) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 556.
- [106] A. E. Dorigo, K. N. Houk, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [107] E. F. Cromwell, D.-J. Liu, M. J. J. Vrakking, A. H. Kung, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 3230.
- [108] S. W. Benson, R. Shaw, *Trans. Faraday Soc.* **1967**, *63*, 985.
- [109] a) N. G. Rondan, K. N. Houk, R. A. Moss, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1770; b) Y. Apeloig, M. Karni, P. J. Stang, D. P. Fox, *ibid.* **1983**, *105*, 4781; c) G. L. Closs, *Top. Stereochem.* **1968**, *3*, 193.
- [110] a) N. P. Neureiter, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 558; b) F. G. Bordwell, J. M. Williams, Jr., E. B. Hoyt, Jr., B. B. Jarvis, *ibid.* **1968**, *90*, 429.
- [111] a) D. M. Lernal, S. D. McGregor, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1335; b) W. L. Mock, *ibid.* **1975**, *97*, 3666.
- [112] a) B. I. Sonobe, T. R. Fletcher, R. N. Rosenfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4352, 5800; b) D. I. Schuster, L. Wong, J. M. Van der Veen, *ibid.* **1985**, *107*, 7045; c) T. R. Darling, J. Pouliquen, N. J. Turro, *ibid.* **1974**, *96*, 1247.
- [113] a) P. S. Skell, Y. Garner, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5430; b) W. von E. Doering, W. A. Henderson, Jr., *ibid.* **1958**, *80*, 274; c) P. S. Skell, M. S. Cholod, *ibid.* **1969**, *91*, 7131.
- [114] R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1475.
- [115] B. Zurawski, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2654.
- [116] Siehe [109a].
- [117] J. D. Evanseck, J. Mareda, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 73.
- [118] R. Husigen, *Angew. Chem. Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 565, 633.
- [119] a) F. Bernardi, M. Olivucci, J. J. W. McDouall, M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 544; b) F. Bernardi, A. Bottone, M. A. Robb, H. B. Schlegel, G. Tonachini, *ibid.* **1985**, *107*, 2260; c) J. Doubleday, Jr., M. Page, J. W. McIver, Jr., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1988**, *163*, 331.
- [120] B. A. Hess, L. J. Schaad, D. N. Reinhoudt, *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, *29*, 345.
- [121] D. J. Pasto, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 39.
- [122] a) F. Bernardi, A. Bottone, M. Olivucci, M. A. Robb, H. B. Schlegel, G. Tonachini, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5993; b) F. Bernardi, A. Bottone, M. A. Robb, A. Venturini, *ibid.* **1990**, *112*, 2106; b) X. Wang, K. N. Houk, *ibid.* **1990**, *112*, 1754.
- [123] M. J. S. Dewar, A. B. Pierini, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 203.
- [124] F. K. Brown, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1971.
- [125] M. McCarrick, K. N. Houk, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [126] K. N. Houk, R. J. Loncharich, J. F. Blake, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9172.
- [127] a) G. Huybrechts, W. Leemans, B. Maile, *Int. J. Chem. Kinet.* **1982**, *14*, 997; b) H.-D. Martin, T. Urbanek, R. Braun, R. Walsh, *ibid.* **1984**, *16*, 117.
- [128] a) R. C. Cookson, B. V. Drake, J. Hudec, A. Morrison, *Chem. Commun.* **1966**, 15; b) S. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 1351; c) K. N. Houk, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4143, 4145; d) L. A. Paquette, S. J. Hathaway, P. F. T. Schirch, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4199, zit. Lit. e) H. H. Rigby, T. L. Moore, S. Rege, *ibid.* **1986**, *51*, 2398; f) A. L. Johnson, H. E. Simons, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2591; g) S. Ito, Y. Fujise, M. C. Woods, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1059.
- [129] a) K. N. Houk, R. W. Gandour, R. W. Strozier, N. G. Rondan, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6797; b) R. D. Bach, G. J. Wolber, H. B. Schlegel, *ibid.* **1985**, *107*, 2837.
- [130] K. N. Houk in *Strain and Its Implications in Organic Chemistry* (Hrsg.: A. de Meijere, S. Blechert), Kluwer, Dordrecht, 1989.
- [131] a) D. M. Birney, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4127; b) R. J. Loncharich, F. K. Brown, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1129.
- [132] J. W. Storer, L. Raimondi, K. N. Houk, unveröffentlicht.
- [133] a) O. Ermer, P. Bell, J. Schäfer, G. Szeimies, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 503; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 473; b) P. E. Eaton, R. Gilardi, M. Maggini, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7232; c) G. M. Anstead, R. Srinivasan, C. S. Peterson, S. R. Wilson, J. A. Katzenellenbogen, *ibid.* **1991**, *113*, 1378; d) K.-D. Plitzko, B. Rapko, B. Gollas, G. Wehrle, T. Weakley, D. T. Pierce, W. E. Geiger, Jr., R. C. Haddon, V. Boekelheide, *ibid.* **1990**, *112*, 6545.