

Die Woodward-Hoffmann-Regeln ...

... Wurden sofort nach ihrer Formulierung als „epochemachend“ erkannt, es „fiel den Chemikern wie Schuppen von den Augen, als sie die Originalpublikationen von Woodward und Hoffmann 1965 und den großen Aufsatz in der *Angewandten Chemie* 1969 lasen“ – so schrieben mir Zeitzeugen, die wir um Rat fragten, ob die *Angewandte Chemie* einen Artikel von Roald Hoffmann publizieren sollte, in dem sich der Autor mit dem Anspruch E. J. Coreys auseinandersetzt, R. B. Woodward den entscheidenden Anstoß zur Ausarbeitung der Woodward-Hoffmann-Regeln gegeben zu haben. E. J. Corey formulierte in seiner Dankesrede anlässlich der Verleihung der Priestley-Medaille, der höchsten Auszeichnung, die die American Chemical Society vergibt, beim Frühjahrstreffen 2004 dieser Gesellschaft (publiziert in *Chem. Eng. News* 2004, Heft vom 29. März, S. 42 ff.):

„On May 4, 1964, I suggested to my colleague R. B. Woodward a simple explanation involving the symmetry of the perturbed (HOMO) molecular orbitals for the stereoselective cyclobutene/1,3-butadiene and 1,3,5-hexatriene/cyclohexadiene conversions that provided the basis for the further development of these ideas into what became known as the Woodward-Hoffmann rules.“

Der Zuhörer/Leser stutzt: Wie denn, sind die Woodward-Hoffmann-Regeln gar nicht von Woodward und Hoffmann? Waren sie besser Corey-Woodward-Hoffmann-Regeln zu nennen? Wohl war bekannt, dass Havinga, Schlatmann und vor allem Oosterhoff wichtige Vorarbeiten geleistet hatten (siehe J. Berson, *Chemical Creativity*, Wiley-VCH, Weinheim 1999, S. 24 ff.); der Name Corey war aber in diesem

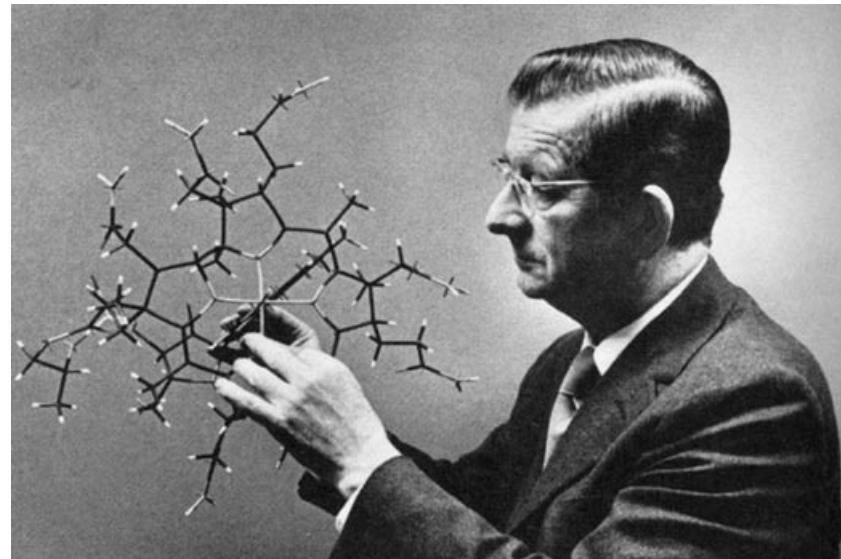


Abbildung 1. R. B. Woodward mit einem Dreiding-Modell von Cobrynsäure. Copyright: Harvard University Archives.

Zusammenhang vorher nie gefallen. Da R. B. Woodward (Abbildung 1) 1979 im Alter von 62 Jahren gestorben ist, kann er keine Auskunft mehr darüber geben, ob das Gespräch mit E. J. Corey am 4. Mai 1964 erleuchtend für ihn war, ob es ihm wichtige Impulse gab oder ob es ihn nur bestätigte, mit seinen eigenen, schon weit gediehenen Überlegungen richtig zu liegen.

Es ist ein Glücksfall für die Wissenschaftsgeschichte ganz allgemein und besonders für die Chemie, dass Roald Hoffmann – angeregt durch die Aussage E. J. Coreys – seine Erinnerungen an jene Zeit aufgeschrieben hat. Bitte lesen Sie auf Seite 6748 ff., was er unter dem Titel „A Claim on the Development of the Frontier Orbital Explanation of Electrocyclic Reactions“ zur Vor- und Frühgeschichte der Woodward-Hoffmann-Regeln zu sagen hat. Bedauerlich,

aber zu respektieren ist, dass wir E. J. Corey nicht gewinnen konnten, mehr zu sagen als: „I am sure that the statement I made in my Priestley presentation is absolutely true, and at a later time I will present the full story.“

Für die Leser, die in den 60er und 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts selbst die Chemie miterlebt und -gestaltet haben, ist Roald Hoffmanns Beitrag auf jeden Fall spannend, für alle Leser aber bietet er die Gelegenheit, sich darüber Gedanken zu machen, wie neue Theorien entstehen, wie wichtig Kommunikation ist – informell in persönlichen Gesprächen und Briefen und in vielerlei formeller Art, vom Vortrag bis zur Publikation – und wie leicht Sender und Empfänger die gleiche Information völlig verschieden interpretieren können. Die *Angewandte Chemie* bot sich als Forum für diesen Beitrag an, weil in

ihr der oben erwähnte Aufsatz (*Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797–869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781–853) erschienen ist (siehe Abbildung 2), in dem die Woodward-Hoffmann-Regeln in aller Ausführlichkeit didaktisch meisterhaft präsentiert wurden; der Beitrag ist sicherlich einer der meistzitierten dieser Zeitschrift und bei den elektronischen Volltextzugriffen auf Beiträge in älteren Jahrgängen rangiert er ganz vorn. Ferner hat die Veröffentlichung des Korrespondenzbeitrags in einem wissenschaftlichen Journal bleibenderen Charakter als die in einem Magazin. Möge er jetzt und in Zukunft viele Leser finden und diese zum Nachdenken über ihr eigenes Tun anregen.

Dr. Peter Gölitz
Chefredakteur

PS: Der Lektüre besonderes anempfohlen sei auch der Essay auf Seite 6754 von Amir Hoveyda, der sich mit dem literarischen Meisterwerk Primo Levis *Das Periodische System* auseinandersetzt.

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT «DIE CHEMIE»
HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

11. JAHRGANG 1969
HEFT 21
SEITE 797–870

Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie^{***}

Von R. B. Woodward[†] und R. Hoffmann[‡]

1. Einleitung

Unter allen Möglichkeiten, die es heute zur theoretischen Behandlung der chemischen Bindung gibt, darf das Molekülorbital-Verfahren als dasjenige gelten, das sich in der Hand des organischen Chemikers als am fruchtbaren erweisen hat und das den Bedürfnissen des Organikers am besten entspricht. Dennoch ist dieses Verfahren mit nur wenigen Annahmen vor allem zum Studium statischer Moleküleigenschaften – im Grund- und Anregungszustand – verwendet worden, und nur selten hat man versucht, seine Aussagekraft an reagierenden Systemen zu erproben.

1965 haben wir in drei vorläufigen Mitteilungen^{1–3} die Grundlagen für die theoretische Behandlung aller Synchronreaktionen gelegt. Wie sich diese Ideen entwickelt, ist anderwo nachzulesen^[4]. Ihr Prinzip besteht darin, daß solche Reaktionen galt verlaufen, wenn zwischen den Orbitaläquivalenz-Eigenschaften der Reaktanten und Produkten Übereinstimmung herrscht, und daß ihr Ablauf mit Schwierigkeiten verbunden ist, wenn diese Übereinstimmung fehlt – oder kürzer gesagt, daß bei Synchronreaktionen die Orbitaläquivalenz erhalten bleibt. Dieses Prinzip hat weithin Beachtung gefunden; seine Anwendungen, die Prüfungen

[†] Prof. R. B. Woodward
Department of Chemistry, Harvard University
12 Oxford Street, Cambridge, Mass. 02138 (USA)

[‡] Prof. R. Hoffmann
Department of Chemistry, Cornell University
Ithaca, N. Y. 14853 (USA)

*¹ Das HMO-Modell ist deutlicher als auch in englischer Sprache als Brücke gedruckt, die vom Verlag Chemicus GmbH, 654 Weinheim, Postfach 120/149, zum Preis von ca. DM 16,- bestellt werden kann. Die englische Fassung der Brücke ist auch bei Academic Press, New York und London, erhältlich.

[1] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 395 (1965).

[2] R. Hoffmann u. R. B. Woodward, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 2046 (1965).

[3] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 2111 (1965).

[4] R. B. Woodward: *Aromaticity*, Special Publication No. 21, The Chemical Society, London 1967, S. 217.

Es ist nützlich, zunächst die Grundlagen der Molekülorbitaleorie der chemischen Bindung im Gedächtnis zu rufen^[5]. Molekülorbitale werden als Kombinationen von Atomorbitalen konstruiert, was dann mit Elektronenpaaren besetzt. Kombiniert man zwei äquivalente Atomorbitale χ_1 und χ_2 , so entstehen immer zwei Molekülorbitale, nämlich ein bindendes und ein entsprechendes antibindendes Orbital (π)

Die bindende Kombination ist durch eine positive Überlappung und durch eine erhöhte Elektronendichte zwischen den Atomen gekennzeichnet, die antibindende Kombination dagegen durch eine negative Überlappung und eine Konzentration der Elektronendichte zwischen den Kernen. Sind χ_1 und χ_2 -Orbitale, so ist die bindende Kombination $\chi_1 + \chi_2$ und die antibindende $\chi_1 - \chi_2$:

[5] Außer dem klassischen Text von C. A. Coulson (Volume 2, Aufl., Oxford University Press, London 1961) empfehlen wir: C. A. Coulson u. E. T. Stewart in S. Patai: *The Chemistry of Aromatic Compounds*, Wiley-Interscience, New York 1967, Kap. 14. Bezi.: Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemicus, Weinheim 1968, und R. S. Mulliken, *Science* **177**, 13 (1972); *Angew. Chem.* **79**, 541 (1967).

Abbildung 2. Erste Seite des im Text erwähnten legendären Aufsatzes von R. B. Woodward und R. Hoffmann in der *Angewandte Chemie*.