

ANALYSE SYNCHRONER MEHRZENTRENREAKTIONEN ANHAND DER ALLGEMEINEN AUSWAHLREGELN FÜR PERICYCLISCHE REAKTIONEN

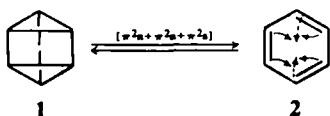
P. WIELAND

Departement Forschung, Division Pharma, CIBA-GEIGY AG, CH 4002 Basel

(Received in Germany 2 September 1974; Received in the UK for publication 3 February 1975)

Abstract—A procedure is presented according to which multicentric reactions retaining at least one common element of symmetry for educt, transitionstate and product can also be correctly treated by the general selection rules for pericyclic reactions. These multicentric reactions are divided into individual steps. If none of these steps is symmetry forbidden, then the multicentric reaction is symmetry allowed. Directions for dividing these processes into individual steps are given.

Von R. B. Woodward und R. Hoffmann wurde gezeigt, dass der Uebergang von Prismen (1) in Benzol (2), obwohl nach den allgemeinen Auswahlregeln als $[\pi^2a + \pi^2a + \pi^2s]$ -Prozess thermisch symmetrieelaubt, aufgrund der stufenweisen Analyse der Orbitale im Grundzustand verboten ist.¹



Für dieses und verwandte Beispiele wurde auch eine Erklärung für diese Diskrepanz gegeben.

Wenn man die Rückreaktion, nämlich den Uebergang 2→1 betrachtet, so erkennt man, dass das Charakteristische an dieser perizyklischen Reaktion darin besteht, dass ein Polyen unter Erhaltung von Symmetrieelementen für Edukt, Ubergangszustand und Produkt nicht nur zwei, sondern mehrere Verknüpfungen eingeht. Wie die Analyse weiterer solcher Beispiele ergab, liegen nun die Verhältnisse nicht einfach so, dass wie im obigen Beispiel die Aussage der allgemeinen Auswahlregeln in ihr Gegenteil umzuwandeln wären, um zu einer korrekten Aussage zu gelangen. Viele dieser thermischen Mehrzentrenreaktionen lassen sich nämlich anhand der allgemeinen Auswahlregeln stimmend auf ihre Erlaubtheit analysieren. Eine Gesetzmässigkeit, die aussagen würde, für welche Fälle dies zutrifft, konnte allerdings nicht gefunden werden. Es zeigte sich jedoch, dass solche thermische* Mehrzentrenreaktionen dann aufgrund der allgemeinen Auswahlregeln stets korrekt auf ihre Erlaubtheit analysiert werden könnten, wenn man sie in Einzelschritte zerlegt und jeden Schritt hinsichtlich der Erhaltung der Orbitalsymmetrie untersucht.[†] Dabei müssen die folgenden zwei Postulate erfüllt sein:

(1) Jeder Schritt muss so erfolgen, dass unter Beach-

tung des stereochemischen Ablaufes sowie des gemeinsamen Symmetrieelementes für Edukt, Ubergangszustand und Produkt der Mehrzentrenreaktion mindestens eine der im Endprodukt vorliegenden σ -Bindungen entsteht.

(2) Sind bei einem solchen Mehrzentrenprozess nicht alle p-Orbitale an den Verknüpfungen beteiligt, so sind nur solche Kombinationen von Teilprozessen statthaft, die auch den Einbezug von nicht direkt an der Reaktion beteiligten Zentren des π -Systems beinhalten sofern dabei das gemeinsame Symmetrieelement für Edukt, Ubergangszustand und Produkt erhalten bleibt. (vgl. dazu Seite 2). Dies mag zunächst erstaunen, da bei perizyklischen Reaktionen mit nur zweifacher Verknüpfung nur die direkt an der Reaktion beteiligten Bindungen zu berücksichtigen sind. Der Grund, weshalb dies hier nicht statthaft ist, liegt darin, dass solche Mehrzentrenreaktionen anhand der stufenweisen Analyse der Orbitale nur dann korrekt analysiert werden können, wenn im Falle der Erhaltung des gemeinsamen Symmetrieelementes das gesamte π -Elektronensystem berücksichtigt wird, was begreiflicherweise auch beim Zerlegen in Einzelschritte zum Ausdruck kommen muss.

Wenn unter Berücksichtigung der Postulate 1 und 2 keiner der Teilschritte thermisch symmetrieverboten ist, so ist auch die synchrone Mehrzentrenreaktion im Grundzustand erlaubt. Verboten wird sie, sobald einer der Teilschritte die Erhaltung der Orbitalsymmetrie verletzt.

Bei gewissen solchen Mehrzentrenreaktionen besteht indessen die Möglichkeit der Wiedergabe verschiedener Kombinationen von Teilprozessen unter Berücksichtigung der Postulate 1 und 2. Es sei jedoch betont, dass in keinem der untersuchten Fälle widersprüchliche Aussagen aus verschiedenen Anmarschwegen resultierten.

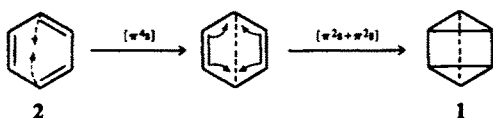
Die nun nachfolgend behandelten thermischen Mehrzentrenreaktionen wurden nur teilweise experimentell untersucht. Dies ist isofern nicht von Bedeutung, als es in der vorliegenden Abhandlung ja nur darum geht, Mehrzentrenreaktionen, bei denen Edukt, Ubergangszustand und Endprodukt mindestens ein gemeinsames Symmetrieelement aufweisen, durch schrittweises Vorgehen unter Anwendung der allgemeinen Auswahlregeln korrekt auf ihre Erlaubtheit hin zu analysieren. Zur Ueberprüfung der Gültigkeit dieses Vorgehens musste natürlich die synchrone Mehrzentrenreaktion an und für sich hinsichtlich der Erhaltung der Orbitalsymmetrie untersucht werden. Hierzu war vor allem die stufenweise Analyse der

*Von der Einbeziehung synchroner Mehrzentrenreaktionen im angeregten Zustand wurde aus verschiedenen Gründen abgesehen. So müsste beispielsweise der genaue Anregungszustand bekannt sein, was beim Vorliegen degenerierter antibindender Orbitale nicht einfach ist.

†Ob diese Einzelschritte in gewissen Fällen tatsächlich durchlaufen werden, soll hier nicht diskutiert werden. Selbstverständlich sollen aber nur Schritte aufgezeichnet werden, die sterisch auch realisierbar sind.

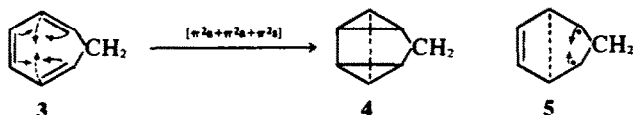
Orbitale geeignet.* In beschränktem Masse konnten jedoch auch Korrelationsdiagramme herangezogen werden.† Als erstes sei das eingangs erwähnte Paar Prisman (1)-Benzol (2) behandelt. Hier, wie auch bei allen nachfolgenden Beispielen, soll der Einfachheit halber an Stelle der Fragmentierung des Eduktes zum Polyen die Rückreaktion, nämlich der elektrozyklische Mehrzentrenringschluss des Polyens zum Edukt untersucht werden.

Unter Berücksichtigung von Postulat 1 für das schrittweise Vorgehen resultieren die folgenden zwei Teilschritte:



Beide sind im Grundzustand symmetrieverboten und somit ist es auch die synchrone Mehrzentrenreaktion.

Als nächstes sei der aufgrund der allgemeinen Auswahlregeln im Grundzustand anscheinend symmetrieerlaubte Uebergang von Cycloheptatrien (3) in Quadricyclen (4) besprochen.

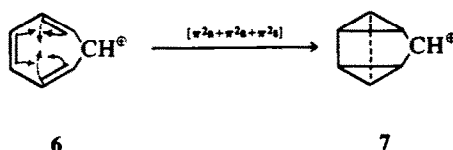


Hier erhebt sich ein spezielles Problem, indem bei der Zerlegung in Einzelschritte unter Beachtung von Postulat 1 im ersten Schritt das Diradikal 5 resultieren würde. In solchen Fällen lässt man aus dem Diradikal unter Beachtung des stereochemischen Verlaufes der Syn-

chronreaktion eine σ -Bindung entstehen. Eine solche Hilfsbindung, die nur erstellt werden soll, wenn keine andere Möglichkeit besteht, muss dann im nächsten Schritt in gleicher Weise wie sie geschlossen wurde wieder geöffnet werden. Dabei resultiert die weiter unten wiedergegebene Sequenz von Teilschritten.

Beide sind im Grundzustand symmetrieverboten. Der synchrone Uebergang von 3 in 4 ist auch tatsächlich aufgrund der stufenweisen Analyse der Orbitale thermisch nicht symmetrieerlaubt.

Beim Uebergang vom Cycloheptatrien (3) zum Cycloheptatrienylkation (6) tritt keine Änderung der Situation ein, indem der nach den allgemeinen Auswahlregeln anscheinend im Grundzustand erlaubte synchrone Mehrzentrenprozess von 6 zu 7 tatsächlich thermisch symmetrieverboten ist.



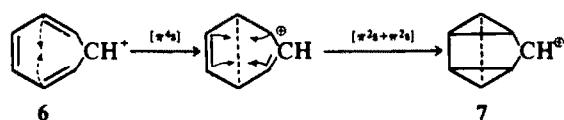
Das schrittweise Vorgehen darf jedoch nicht mehr so vorgenommen werden wie bei der Analyse des Ueberganges von 3 zu 4, indem sonst das Postulat 2 außer Acht gelassen würde. Nachstehend ist die korrekte Aufteilung dieser Mehrzentrenreaktion in Einzelschritte



*Vor einiger Zeit erschien eine Arbeit von E. E. Weltin,² in der elektrozyklische Reaktionen unter Verwendung der Bindungsordnung auf ihre Erlaubtheit hin untersucht werden. Dieses Konzept erwies sich als sehr nützlich für solche Beispiele, wo bei der stufenweisen Analyse der Orbitale eine Vermischung von Orbitalen während der Reaktion notwendig war. Resultierten dabei nämlich Mischorbitale gleicher Energie, so war damit zu rechnen, dass es sich um einen symmetrieverbotenen Prozess handelt. In solchen Fällen konnte dies unter Betrachtung der Bindungsordnungen abgeklärt werden. Es sei noch darauf hingewiesen, dass bei gewissen zyklischen Polyenen oberstes besetztes und tiefstes unbesetztes Orbital gleicher Energie sind, wodurch für sie ein Triplettgrundzustand zu postulieren ist. Ausgehend von einem solchen Grundzustand lassen sich keine thermisch symmetrieerlaubten Reaktionen aufzeichnen.

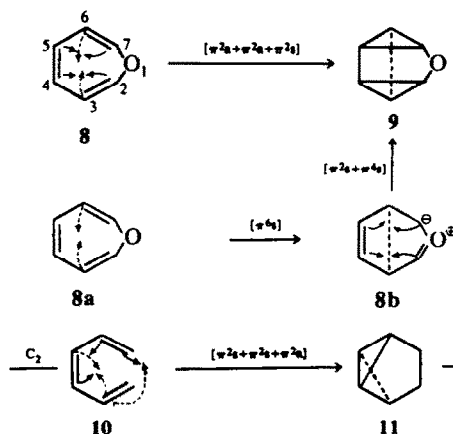
†Sagt bei einer solchen thermischen Mehrzentrenreaktionen ein Korrelationsdiagramm aus, dass der Vorgang symmetrieerlaubt sei, so ist diese Zusage nur dann verbindlich, wenn die Orbitale des π -Systems vom Edukt sämtliche Symmetrieelemente beinhalten, die auch den delokalisierten σ -Orbitalen der resultierenden σ -Bindungen im Produkt eigen sind. Diese Voraussetzung für die Gültigkeit eines Korrelationsdiagrammes bei derartigen Mehrzentrenreaktionen weicht geringfügig von der im Buche von P. Wieland und H. Kaufmann³ wiedergegebenen ab. Sie bedingt indessen, dass die Aussage des dort auf Seite 86 wiedergegebenen Korrelationsdiagramms, obwohl stimmend, nicht verbindlich ist. Es sei jedoch ausdrücklich betont, dass die oben genannten Bedingungen nicht erfüllt sein müssen, wenn das Korrelationsdiagramm auf einen symmetrieverbotenen Uebergang hindeutet. Dann ist die Aussage immer verbindlich.

wiedergegeben:



Keiner der beiden Einzelschritte ist im Grundzustand symmetrieerlaubt.

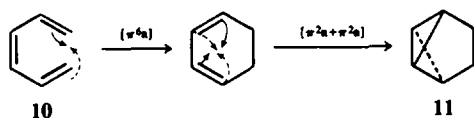
Beim nächsten Beispiel wird die Bedeutung des



Postulates 2 offenbar. Dieses Beispiel unterscheidet sich von dem vorangehenden nur darin, dass in 6 das CH^+ -Fragment durch ein Sauerstoffatom ersetzt wird, wodurch das 8- π -Elektronensystem des Oxepins (8)* resultiert. In Uebereinstimmung mit der stufenweisen Analyse der Orbitale besagt das schrittweise Vorgehen, dass die synchrone Mehrzentrenreaktion von 8 zu Oxaquadracyclen (9) einen im Grundzustand symmetrieeerlaubten Prozess darstellt.

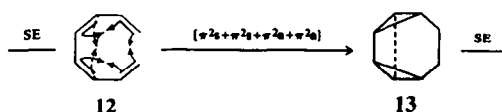
Man beachte, dass bei diesem und den zwei nachfolgenden Beispielen die Aussagen der allgemeinen Auswahlregeln über die Erlaubtheit der synchronen Mehrzentrenreaktion stimmend sind.

Der elektrozyklische Ringschluss von 10 zu 11 mit einer zweizähligen Drehachse als gemeinsames Symmetrieelement für Edukt, Ubergangszustand und Produkt kann in folgende Einzelschritte aufgeteilt werden:

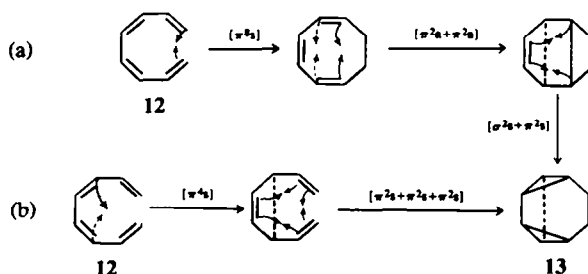


Beide sind im Grundzustand verboten. Damit sollte es auch die synchrone Mehrzentrenreaktion von 10 zu 11 sein, was durch stufenweise Analyse der Orbitale und Korrelationsdiagramm bewiesen werden konnte.

Zum Schluss sei noch ein Beispiel besprochen, wo die Möglichkeit von zwei verschiedenen Kombinationen von Teilschritten besteht. Es handelt sich dabei um die Mehrzentrenverknüpfung von 12 zu 13. Das für Edukt, Ubergangszustand und Produkt gemeinsame Symmetrieelement ist die senkrecht zur Papierebene stehende Spiegelebene.



Diese synchrone Mehrzentrenreaktion ist aufgrund des Korrelationsdiagrammes und der stufenweisen Analyse der Orbitale im Grundzustand symmetrieverboten. Nachstehend sind die beiden Kombinationen von Teilschritten wiedergegeben.



*Der Grund, weshalb hier nicht das Cycloheptatrienylanion herangezogen wurde, liegt darin, dass bei diesem oberstes besetztes Orbital (ψ_4) und tiefstes unbesetztes Orbital (ψ_7) degeneriert sind.

†Eine analoge Betrachtung der Annäherung der Zentren 2 und 4 sowie 5 und 7 (8) wäre nicht statthaft, da dann das einsame Elektronenpaar am Sauerstoffatom unberücksichtigt bliebe.

Unabhängig davon, von welcher Kombination man ausgeht, erhält man stets die korrekte Aussage, dass der synchrone Mehrzentrenprozess 12 → 13 thermisch nicht symmetrieeerlaubt ist.

Anhand dieser repräsentativen Beispiele sollte gezeigt werden, dass Mehrzentrenreaktionen eines konjugierten π -Systems, die für Edukt, Ubergangszustand und Produkt mindestens ein gemeinsames Symmetrieelement aufweisen, dann anhand der allgemeinen Auswahlregeln korrekt auf ihre Erlaubtheit im Grundzustand analysiert werden können, wenn man sie unter Beachtung der Postulate 1 und 2 in Einzelschritte zerlegen kann. In Fällen wo eine solche Zerlegung nicht möglich ist, konnte kein Beispiel gefunden werden, bei dem die allgemeinen Auswahlregeln für die Synchronreaktion zu einer falschen Aussage führten.

Zum Schluss seien noch kurz einige theoretische Überlegungen wiedergegeben, aus denen sich die Postulate 1 und 2 ergeben. Wenn man beispielsweise den elektrozyklischen Ringschluss von Oxepin (8) zu Oxaquadracyclen (9) entlang der Reaktionskoordinate verfolgt, so wird ersichtlich, dass bei zunehmender Annäherung der Zentren 3 und 6 (8a)[†] gleichzeitig zwei π -Systeme in Erscheinung treten. Es handelt sich dabei um eine Äthylen- und eine Allylgruppierung (8b). Stellen nun wie im vorliegenden Falle sowohl die Verknüpfung zwischen den Zentren 3 und 6 als auch die Cycloaddition zwischen den beiden oben erwähnten π -Systemen symmetrieeerlaubte Prozesse dar, so kann die Reaktion zu Ende schreiten. Obwohl die beiden Prozesse miteinander gekoppelt sind, können sie dennoch separat auf ihre Erlaubtheit im Grundzustand analysiert werden. Wie ersichtlich, entspricht dies es Vorgehen der wiedergegebenen Aufteilung des Überganges von 8 in 9 in Einzelschritte.

Es sei noch erwähnt, dass eine Aufteilung bimolekularer Mehrzentrenreaktionen mit gemeinsamem Symmetrieelement für Edukt, Ubergangszustand und Produkt in Einzelschritte aus verständlichen Gründen zu Fehlschlüssen führen kann. Solche Prozesse, wie beispielsweise die von Äthylen und Butadien zu Bicyclobutan führende Mehrzentrenreaktion, lassen sich im übrigen korrekt an Hand der allgemeinen Auswahlregeln auf ihre Erlaubtheit analysieren.

LITERATUR

- ¹R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 840–842 (1969).
- ²E. E. Welton, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7650 (1973).
- ³P. Wieland und H. Kaufmann, *Die Woodward-Hoffmann-Regeln Einführung und Handhabung*, UTB Uni-Taschenbücher, **88**, 45 (1972).