CHIMIA Vol. 25 Fasc. 9-1971 Pag. 297–316

Aromatische Übergangszustände und die Reaktivität geometrisch wohldefinierter Moleküle*

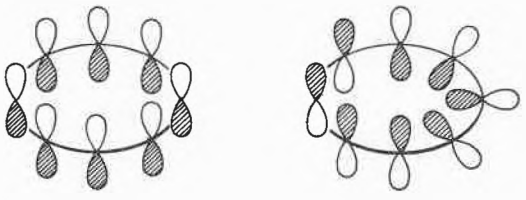
C. W. JEFFORD und U. BURGER
Département de Chimie Organique, Université de Genève, 1211 Genève 4

Summary

The qualitative concept of aromatic transition states is illustrated by reactions in which the reactant molecules possess well-defined geometry. Examples have been selected to show how the interplay between the orbital topology required and the skeletal constraints imposed by the transition state determine the stereochemical outcome of the reaction.

Einführung

Die letzten Jahre haben eine Revolution im Verständnis synchroner Prozesse gebracht. Die HOMO-LUMO-Behandlung von FUKUI [1] und die ausführlich beschriebenen Woodward-Hoffmann-Regeln [2] sind zwei der Gründe, die für diese Entwicklung verantwortlich waren. Ein drittes, weit weniger bekanntes Konzept geht auf EVANS [3] zurück, der bereits 1939 darauf hingewiesen hat, daß man den Übergangszustand der Diels-Alder-Reaktion als aromatisch im Sinne des Benzols ansehen kann. DEWAR [4] erkannte, daß diese Idee des aromatischen und damit energetisch günstigen Übergangszustandes nicht nur auf den Spezialfall von sechs Elektronen anwendbar ist, sondern ganz allgemein für zyklische Reaktionen gilt, die unter Beteiligung von $4n + 2$ Elektronen ablaufen und deren Übergangszustand einem Hückel-System entspricht. Umgekehrt können, wie DEWAR [5] und ZIMMERMAN [6] erkannten, zyklische Reaktionen auch unter Beteiligung von $4n$-Elenktrone einen günstigen, d.h. aromatischen Übergangszustand durchlaufen, wenn dieser nämlich die Topologie eines Möbius-Systems besitzt. Wir erinnern daran, daß im Hückel-System alle Atomorbitale des Basissatzes in Phase überlappen, d.h. alle Resonanzintegrale β sind negativ. Im Möbius-System dagegen führt eine Verdrillung des π-Systems längs des Zyklus zu einer Überlappung zweier Orbitalhälften ungleichen Vorzeichens (Vorzeicheninversion), d.h. es tritt ein positives Resonanzintegral auf.



Hückel-System Möbius-System

* Als Seminar am 11. Juni 1971 im organisch-chemischen Institut der Universität Basel vorgetragen.

Ziel dieses Artikels ist es, an einigen ausgewählten Beispielen die Aussagekraft der Methode der aromatischen Übergangszustände zu demonstrieren. Dabei sollen zwei Beziehungen unterstrichen werden:

1. die Zahl der an einer zyklischen Reaktion beteiligten Elektronen entscheidet darüber, ob der Übergangszustand mit Hückel-Topologie oder mit Möbius-Topologie aromatisch ist, womit das stereochemische Ergebnis der Reaktion festliegt, und
2. das Molekülgerüst entscheidet darüber, ob die von den Elektronen bevorzugte Topologie im Übergangszustand erreicht werden kann oder nicht.

Aromatische Übergangszustände

Die Kriterien der Anwendbarkeit und das Prinzip der aromatischen Übergangszustände sollen am klassischen Beispiel, der hypothetischen Zyklisierung des Butadiens zum Cyclobuten, in Erinnerung gebracht werden [6a]. Im *s-cis*-Butadien lassen sich die Enden der Kohlenstoffkette auf zwei verschiedene Weisen miteinander in Beziehung bringen: Disrotation führt zu einem Übergangszustand mit C_s-Symmetrie, während Konrotation zu einem solchen mit C_2-Symmetrie führt (Abb. 1).

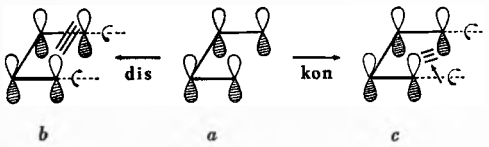


Abb. 1. Gerade bzw. ungerade Vorzeicheninversion beim disrotatorischen bzw. konrotatorischen thermischen Ringschluß des *s-cis*-Butadiens (der kleine Pfeil verweist auf die Vorzeicheninversion)

Zur Darstellung des Butadiens in Abb. 1 haben wir uns desjenigen Atomorbitalsatzes als Basissatz bedient, der die größte Phasenkontinuität aufweist. Diese Wahl ist zwar willkürlich, aber ohne Einfluß auf das Ergebnis. Im Zuge des disrotatorischen Ringschlusses kommt es zu einer Überlappung von Orbitalhälften gleichen Vorzeichens, d.h. die Anzahl der nichttrivialen Vorzeicheninversionen ist null oder allgemein gerade; das ist zugleich ein Kriterium des Hückel-Systems. Umgekehrt führt die Konrotation zu einer Überlappung von Orbitalhälften ungleichen Vorzeichens, d.h. die Anzahl der nichttrivialen Vorzeicheninversionen ist eins oder allgemein unge-

rade, was seinerseits ein Kriterium des Möbius-Systems ist.

Abb. 2 gibt einen qualitativen Einblick in die energetische Situation bei der Zyklisierung des Butadiens im Grundzustand. Die Energieniveaus der Übergangszustände sind hierbei durch diejenigen der korrespondierenden Annulene angenähert. Der disrotatorische Ringschluß führt zum Übergangszustand mit Hückel-Topologie, in dem zwei der vier Elektronen nicht-bindende Niveaus besetzen (Abb. 2b), während die vier Elektronen bei der Konrotation ein aromatisches Möbius-System ergeben.

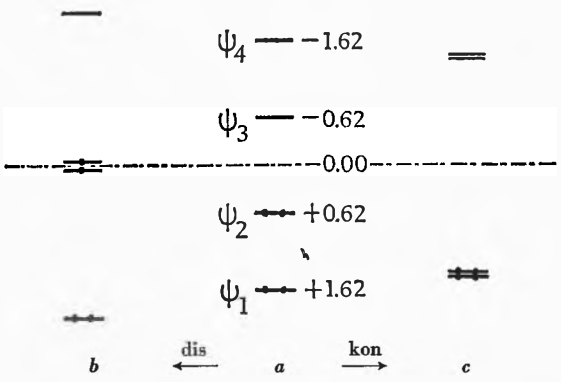


Abb. 2. Energieverhältnisse bei der Zyklisierung des Butadiens im Grundzustand (*a*) *via* einen Hückel-Übergangszustand (*b*) bzw. Möbius-Übergangszustand (*c*)

Die Leitidee läßt sich nun durch die Forderung ausdrücken, daß der aromatische Übergangszustand gegenüber dem antiaromatischen bevorzugt ist. Für zyklische Reaktionen, bei denen *alle* und *nur* die Atome, die im Zuge der Reaktion eine grundlegende Veränderung erfahren, dem Zyklus (gegebenenfalls auch dem kondensierten Bizyklus) des Übergangszustandes angehören, läßt sich das in den Dewar-Zimmerman-Regeln zusammenfassen (Abb. 3) [7].

Anzahl der beteiligten Elektronen	$4n$	$4n + 2$
Bevorzugte Anzahl der Vorzeicheninversionen im Übergangszustand	ungerade	gerade (oder 0)
Topologie des Übergangszustandes	Möbius	Hückel

Abb. 3. Dewar-Zimmerman-Regeln für thermische Synchronprozesse

Wenn die Anzahl der an einer zyklischen Synchronreaktion beteiligten Elektronen also einmal bekannt ist, sind damit auch die topologischen Bedingungen des bevorzugten Übergangszustandes bekannt. Infolgedessen führt die Art und Weise, in der die molekulare Architektur der erforderlichen Orbitaltopologie gerecht werden kann, dann auch zum Verständnis des stereochemischen Ablaufs der Reaktion. Die Schlüsselstellung dieser Regeln liegt also in erster Linie in der Gerad- oder Ungeradzahligkeit der Vorzeicheninversionen im Basissatz des Übergangszustandes. Abgesehen vom Vorteil, einfacher anwendbar zu sein, erlauben diese Regeln bisweilen stereochemische Schlußfolgerungen, die bei anderen Behandlungen nicht unbedingt ersichtlich werden.

Zyklische Verschiebungen zwischen benachbarten C-Atomen

Hydrid-Verschiebung

Das einfachste Beispiel ist die 1,2-Hydrid-Verschiebung (Abb. 4a). Da nur die zwei Elektronen der CH-Bindung beteiligt sind, bevorzugt die Reaktion einen Übergangszustand mit Hückel-Topologie. Dieser läßt sich bequem dadurch erreichen, daß das 1*s*-Orbital des Wasserstoffatoms die beiden nach oben gerichteten Orbitallappen an C-1 und C-2 verbrückt (Abb. 4b). Hierbei tritt keine Vorzeicheninversion auf. Der Übergang des Wasserstoffatoms kann unter gleichzeitiger Änderung der Hybridisierung an C-1 und C-2 suprafacial erfolgen. Die sterischen Kriterien, die hierbei erfüllt sein müssen, sind die räumliche Nähe und richtige Orientierung der beiden beteiligten Orbitallappen, sowie die Fähigkeit des molekularen Skeletts, die Konfigurationsänderungen an Ausgangs- und Endpunkt zu ermöglichen. Diese einfache qualitative Vorstellung und ihre stereochemischen Folgerungen werden durch Berechnungen am Äthyl-Kation bestätigt [8, 9]. Letzteres geht dank seiner Flexibilität die Hydrid-Verschiebung ein.

Können diese geometrischen Voraussetzungen dagegen nicht erfüllt werden, wie das die Newman-Projektionen

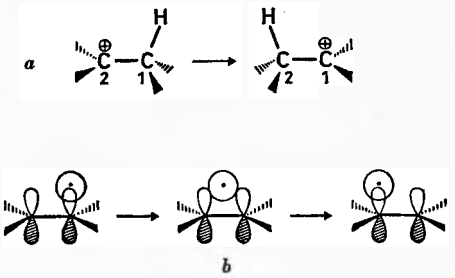


Abb. 4. Die 1,2-Hydrid-Verschiebung (*a*) und ihr Hückel-Übergangszustand (*b*)

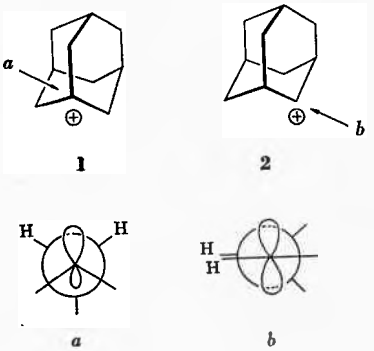
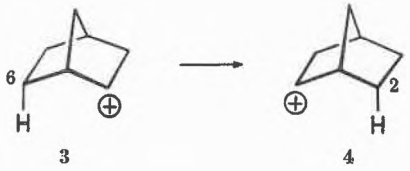


Abb. 5. Ungünstige Geometrie für die Hydrid-Verschiebung im 1- und 2-Adamantyl-Kation

(Abb. 5) im Fall des 1- und 2-Adamantyl-Kations (**1** und **2**) verdeutlichen, so bleibt die Hydrid-Verschiebung aus [10].

Hydrid-Verschiebungen über mehr als zwei Kohlenstoffatome erfolgen leicht an starren Molekülen geeigneter Geometrie, wie z. B. am 2-Norbornyl-Kation (**3** → **4**) [11].



3 **4**

Wagner-Meerwein-Verschiebungen

1,2-Gruppenverschiebungen unterliegen den gleichen Voraussetzungen wie die Hydrid-Verschiebung (Abb. 6). Die Wanderung unter Konfigurationserhalt [12] ist eine direkte Folge der Hückel-Topologie des Übergangszustandes, in dem der ursprünglich bindende Orbitallappen der wandernden Gruppe R die Bindungsbeziehung während der Verschiebung aufrechterhält (Abb. 6b). Verbrückung der beiden Orbitale von C-1 und C-2 unter Beteiligung des rückseitigen Orbitallappens des wandernden Kohlenstoffatoms würde dagegen zu einem Möbius-Übergangszustand führen, der für zwei Elektronen antiaromatisch und damit ungünstig ist (Abb. 6c).

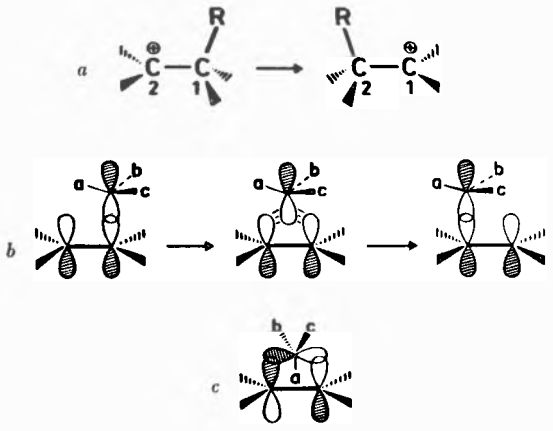
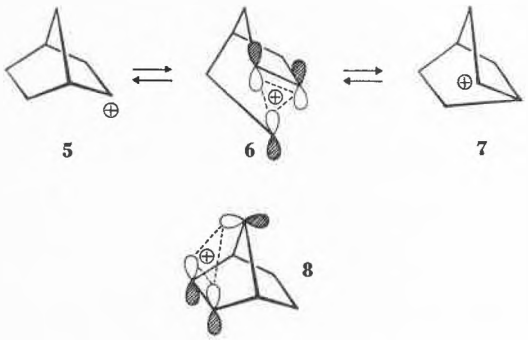


Abb. 6. Wagner-Meerwein-Verschiebung (*a*) mit Hückel-Übergangszustand (*b*) und antiaromatischem Möbius-Übergangszustand (*c*)

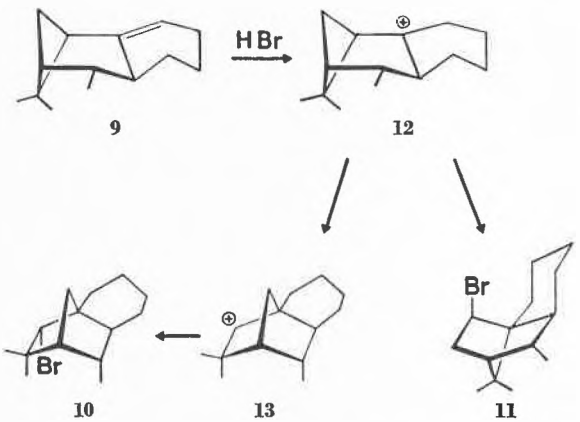
Ein bemerkenswerter Unterschied zwischen der Wasserstoff-Verschiebung und der 1,2-Kohlenstoff-Verschiebung besteht darin, daß erstere einstufig abläuft, während im zweiten Fall der aromatische Zustand in einer Energiemulde liegt. Das vieldiskutierte 2-Norbornyl-Kation (**5**) bietet eine hübsche Illustration dieses Unterschiedes [13a, c]. Die obenerwähnte 2,6-Wasserstoff-Verschiebung erfolgt zwischen zwei mehr oder weniger diskreten Kationen mit C_1-Symmetrie (**3** → **4**) [11]. Die Wagner-Meerwein-Verschiebung (**5** → **7**) dagegen verläuft über eine Zwischenstufe mit C_s-Symmetrie, nämlich Winsteins Kation (**6**) [13b, d]. Letzteres ist topologisch dem 7-Norbornenyl-Kation (**8**) verwandt, einer weiteren aromatischen und damit stabilisierten Spezies [14].



5 **6** **7**

8

Bisweilen werden solche 1,2-Verschiebungen von empfindlichen konformativen und konfigurativen Faktoren gesteuert. So ergibt die Addition von Bromwasserstoff an das β-Pinenderivat **9** in Chloroform nur das Fenchylderivat **10** [15], ohne daß man das Bornylderivat **11** beobachtet. Folgendes ist die Erklärung für diese Selektivität: im einleitenden Schritt entsteht offensichtlich das Kation **12**. Auf den ersten Blick hin haben dann die Methylen- und die Isopropylidenbrücke die gleiche Chance, zu wandern. Nun wird aber das Pinanskelett durch den kondensierten sechsgliedrigen Ring und die 4ständige Methylgruppe in seiner gezeigten Konformation (**12**) festgehalten. Eine konformative Inversion wird dadurch unmöglich, und folglich ist es nur die Methylenbrücke, die zum kationischen Zentrum wandern und dieses unter Rehybridisierung in ein sp^3-Kohlenstoffatom überführen kann (**12** → **13**). Die Wanderung der Isopropylidenbrücke würde eine Konformationsinversion voraussetzen und ist damit unwahrscheinlich. Auf halbem Weg durchläuft die Verschiebung der Methylenbrücke ein verbrücktes aromatisches Kation (**14**), das nur von der nicht-verbrückten Unterseite her durch das Bromidion



9 **12** **10** **13** **11**

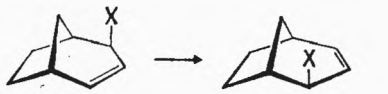


14

angegriffen werden kann [16], um das *endo*-Bromfenchylderivat (**10**) zu ergeben.

Zyklische Übertragungen über drei Kohlenstoffatome

Unter den Allyl-Verschiebungen sind die Halogen-Wanderungen vielleicht die besten Beispiele suprafacialer Reaktionen. Die Halogen-Verschiebung über die *exo*-Seite des verbrückten Cyclohexenyl-Systems (**15** → **16**) erfolgt außerordentlich leicht [17]. Da bei zyklischem Reaktionsablauf vier Elektronen an der Reaktion beteiligt sind, muß die wandernde Gruppe, um der Möbius-Topologie zu genügen, zwei Orbitallappen benützen (**17**). Das starre Bicyclo[3.2.1]octenyl-Skelett hält die allylischen Bindungen dabei in günstiger Anordnung und ermöglicht dadurch den leichten suprafacialen Übergang des Halogens zwischen den allylischen Enden des Systems. Natürlich könnte die Reaktion auch nach einem Ionisations-Rekombinations-Prozeß erfolgen (**15** → **18** → **16**).

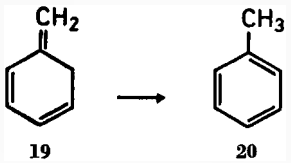


15 16

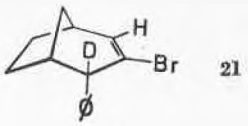


17 18

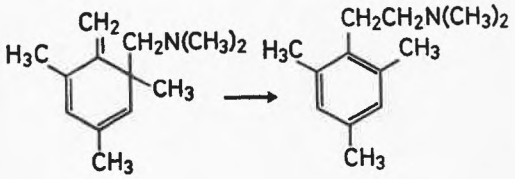
Obwohl die Umlagerung von 5-Methylen-cyclohexadien-1,3 zu Toluol verhältnismäßig leicht erfolgt (**19** → **20**) [18], bleibt eine entsprechende Wasserstoffverschiebung im starren Bicyclo[3.2.1]octen-Skelett aus. Die Verbindung **21** zeigt nach 12 Stunden bei 168 °C keine Veränderung [19]. In **19** dagegen ermöglicht die Flexibilität wahrscheinlich die antarafaciale 1,3-Verschiebung. Allerdings nimmt man für eine ähnliche Aromatisierung, die unter Kohlenstoffwanderung abläuft (**22** → **23**) und die im Prinzip eine Möbius-Topologie (**24**) erreichen könnte, einen radikalischen Verlauf an [20]. Für die Umlagerung von **25** in **26**, die weitgehend unter Retention abläuft, steht allerdings noch eine Erklärung aus [21].



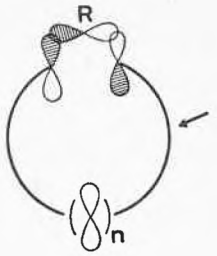
19 20



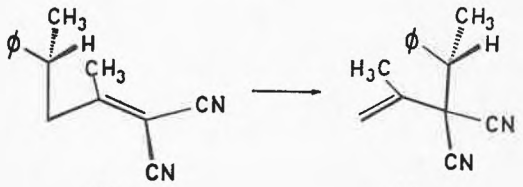
21



22 23



24



25 26

Die oben beschriebenen Allyl-Verschiebungen verlaufen monomolekular unter Beteiligung von 4 Elektronen und sind für Gruppenverschiebungen suprafaciale Prozesse (mit Inversion am wandernden Zentrum). Bimolekulare Allyl-Substitutionen dagegen beteiligen sechs Elektronen, und das wirft die Frage nach der Stereochemie solcher Prozesse auf. Zwei Grenzsituationen lassen sich aufzeigen: eine lineare Anordnung der an der Reaktion beteiligten Atomorbitale oder aber ein quasizyklisches Arrangement. In bezug auf die angreifende nukleophile und die austretende Gruppe ist der erste Prozeß apofacial und der letztere synfacial [22a]. Synfacial definiert dabei, daß sich *zwei* Gruppen oder Atome auf der *gleichen* Seite des Moleküls an der Reaktion beteiligen, während apofacial zwei auf gegenüberliegenden Seiten des Moleküls reagierende Gruppen oder Atome kennzeichnet.

Für die quasizyklische Anordnung ist zu erwarten, daß sie stabiler ist als die lineare Anordnung, da eine bestimmte Orbitalwechselwirkung zwischen eintretender und austretender Gruppe unvermeidlich ist und somit die besetzten, an der Reaktion beteiligten MO's energetisch tiefer liegen (Abb. 7). Eine interessante Folgerung ist, daß S_N2'-Reaktionen, die synfacial verlaufen, in Wirklichkeit S_Ni'-Reaktionen sind.

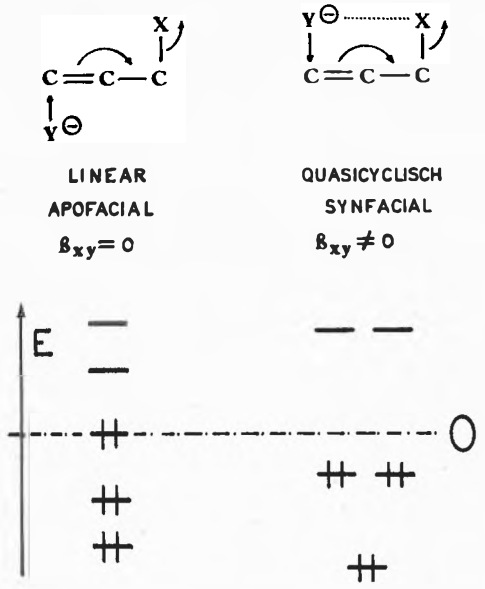
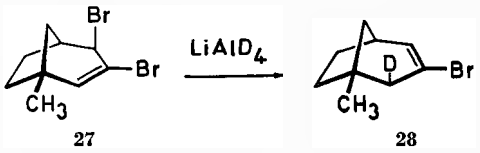


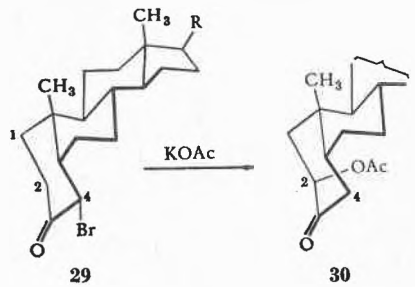
Abb. 7. Apofaciale und synfaciale Substitution sowie ein qualitatives Energieschema

Diese Erwartung wird tatsächlich experimentell bestätigt [22a, b]. Die Reduktion von **27** mit Lithiumaluminiumdeuterid gibt überwiegend ein allylisch umgelagertes Produkt, in dem das Bromid synfacial durch Deuterid ausgetauscht worden ist (**28**). Zweifelsohne tritt hier eine Komplexierung zwischen dem Metallhydrid und dem allylischen Bromid auf. Der synfaciale Reaktionsablauf wird zudem durch die Halbsesselkonformation des Moleküls gefördert. Die neu zu bildende und die zu lösende Bindung sind *syn*-quasiaxial und besitzen damit die geeignete räumliche Nachbarschaft. Weiterhin wird die Umhybridisierung der Atome C-2 und C-4 durch die Halbsesselkonformation begünstigt.

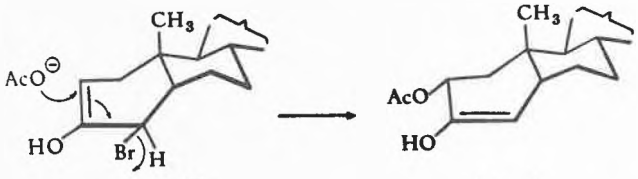


27 **28**

Das 4-β-Brom-3-keto-steroid (**29**) liefert bei der Einwirkung von Acetat das 2-α-Acetoxy-Produkt (**30**). Dieser Befund läßt sich dadurch erklären, daß die Enolform Bootkonformation annimmt (**31**), die dann den apofacialen allylischen Austausch eingeht (**31** → **32**).

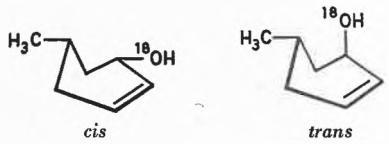


29 **30**



31 **32**

Das bemerkenswert verschiedene Verhalten von *cis*- (**33**) und *trans*-5-Methylcyclohexenol-3 (**34**) bei der säurekatalysierten Umlagerung spiegelt den Einfluß der Konformation auf das Erreichen des erforderlichen Übergangszustandes für allylische Reaktionen in einzigartiger Weise wieder [23]. Tabelle 1 zeigt die Geschwindigkeitskonstanten für die *cis-trans*-Isomerisierung, für die Racemisierung und für den ^{18}O-Austausch der markierten Hydroxylgruppe.



cis *trans*

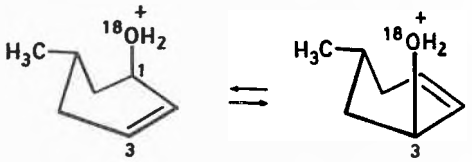
33 **34**

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten der *cis-trans*-Isomerisierung, Racemisierung und des ^{18}O-Austausches von *cis*-5-Methylcyclohexenol-3 (**33**) und *trans*-5-Methylcyclohexenol-3 (**34**)

Geschwindigkeitskonstanten* $[10 \cdot h^{-1}]$	*cis* **33**	*trans* **34**
Isomerisierung	0,19	0,15
Racemisierung	1,27	3,48
^{18}O-Austausch	0,23	1,50

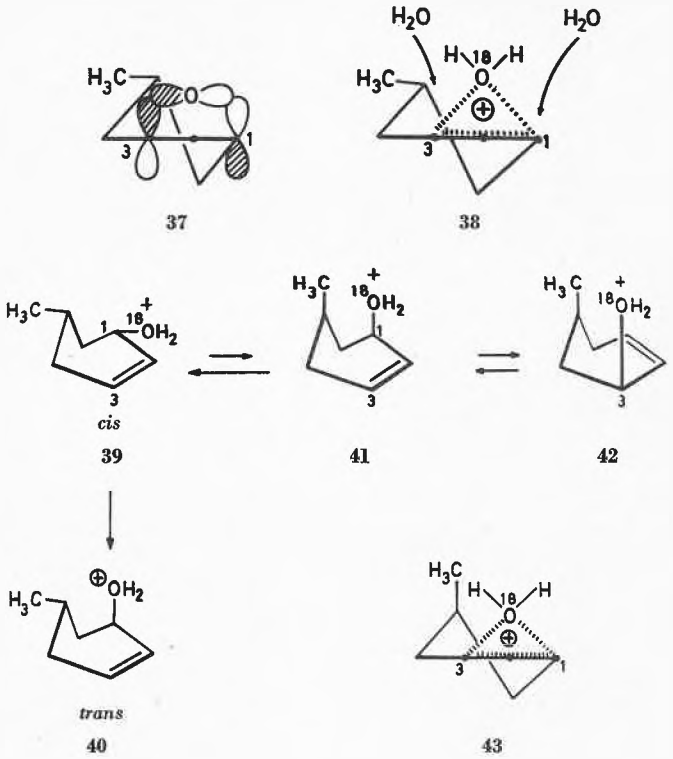
* In 35prozentigem wäßrigem Aceton bei 30 °C mit $HClO_4$ (0,095 m) katalysiert.

Während die Isomerisierung für die *cis*- und die *trans*-Verbindung ungefähr gleich langsam ist, racemisiert das *trans*-Isomere dreimal so rasch wie die *cis*-Verbindung. Protonierung von **34** führt zur konjugierten Säure **35**, die dann – wahrscheinlich über einen Möbius-Zustand (**37**) – das markierte Wassermolekül leicht zwischen den allylischen Enden verschieben kann (**35** ⇄ **36**). Dieser Prozeß tritt nun in Konkurrenz mit dem synfacialen Austausch des markierten Wassers durch das Solvenswasser (**38**). Die konjugierte Säure (**39**) des *cis*-Isomeren



trans

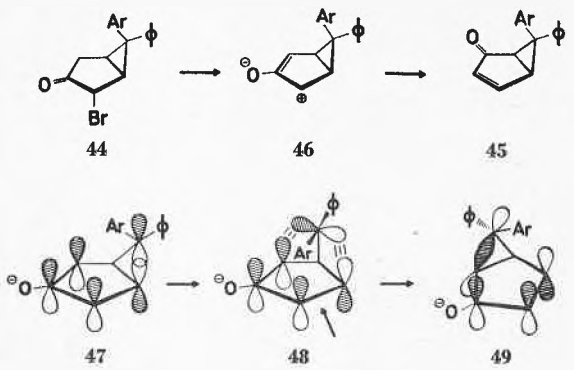
35 **36**



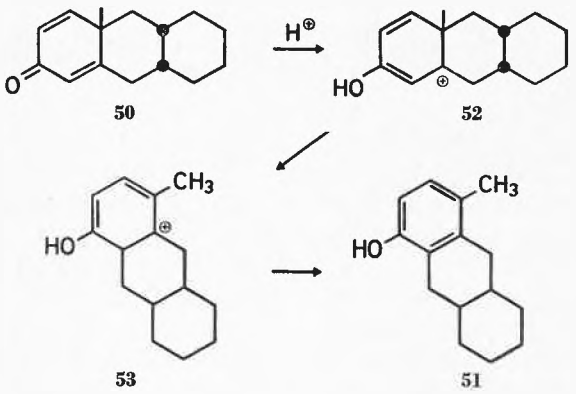
(**33**) verliert ^{18}O dagegen genauso rasch, wie es isomerisiert, und zwar siebenmal langsamer als die *trans*-Verbindung. Das heißt, die Markierung geht in einer apofacialen S_N2-Reaktion verloren (**39** → **40**). Der Grund für die langsamere Racemisierung der *cis*-Verbindung liegt in der hohen, konformativen Barriere, die das System durchlaufen muß, um die synaxiale Form **41** zu erreichen, von welcher aus der Austausch des markierten Wassers zwischen den allylischen Enden erfolgen kann. Obwohl die synaxiale Form die Racemisierung erlaubt (**41** → **42**), gestattet sie jedoch keinen ^{18}O-Austausch, denn die axiale 5-Methylgruppe (**43**) verhindert den synfacialen Angriff des Solvenswassers.

Zyklische Übertragungen über mehr als drei Kohlenstoffatome

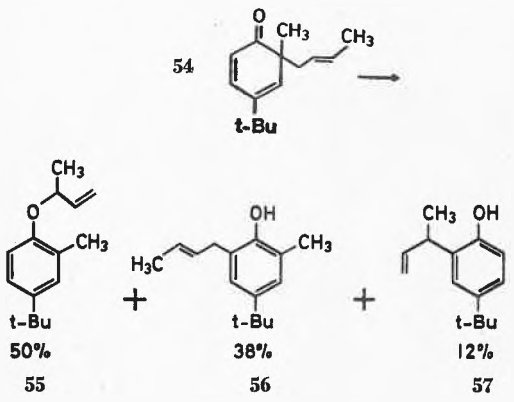
Einen eindrucksvollen Einblick in die stereochemischen Verhältnisse zyklischer Übertragungen bieten die eleganten Experimente ZIMMERMANS [6b]. Basenbehandlung des α-Brom-bicyclohexanons **44** führt zum Bicyclohexenon **45**, in dem die Konfiguration am geminal-disubstituierten Cyclopropylkohlenstoffatom umgekehrt ist. Dieses stereochemische Ergebnis rührt daher, daß die Reaktion einen Möbius-Zustand durchlaufen muß. Die zwitterionische Zwischenstufe (**46**), die aus **44** durch Einwirkung der Base hervorgeht, stellt für die zyklische Reaktion genau *vier* Elektronen zur Verfügung, und folglich ist ein Übergangszustand mit ungerader Vorzeichenumkehr (**48**) erforderlich, um die zyklische Übertragung zu ermöglichen (**47** → **49**). Die Inversion am wandernden Zentrum ist das Ergebnis.

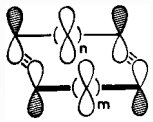


Angesichts dieser Befunde ist es überraschend, daß die Dienon-Phenol-Umlagerung (**50** → **51**) gewöhnlich als Folge zweier 1,2-Verschiebungen gedeutet wird [24]. Hier ist vielmehr *ein* suprafacialer Shift *via* einen Hückel-Zustand zu erwarten (**52** → **53**).

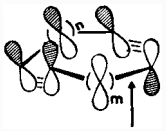


Bei einem jüngeren Versuch, derartige Mechanismen aufzuklären, hat MILLER [25] gefunden, daß das Dienon **54** bei der Behandlung mit Säure drei Umlagerungsprodukte ergibt (**55**, **56** und **57**). Die Verwandtschaft mit der Claisen-Umlagerung ist evident. Tatsächlich kann das Hauptprodukt (**55**) als Folge der Retro-Claisen-Umlagerung aufgefaßt werden. Es ist bemerkenswert, daß von den zwei anderen Produkten das nicht-allylisch umgelagerte **56** offensichtlich einen Sechs-Elektronen-Hückel-Zustand (vgl. **58**) durchlaufen hat, während das





58



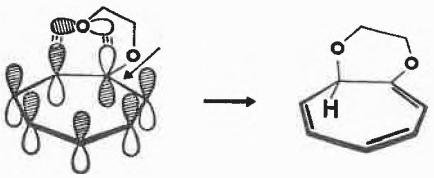
59

in wesentlich geringerem Ausmaß gebildete, allylisch umgelagerte Produkt **57** möglicherweise über den schwer erreichbaren Möbius-Übergangszustand entstanden ist (vgl. **59**).

Wenn Ausgangs- und Zielpunkt einer Wanderung nahe beieinanderliegen, kann die Möbius-Topologie leicht durch Beteiligung beider *p*-Orbitallappen des wandernden Zentrums erreicht werden. Das Produkt (**61**) der thermischen Umlagerung des Troponäthylenketals (**60**) läßt sich so leicht verstehen (**62** → **63**) [26].



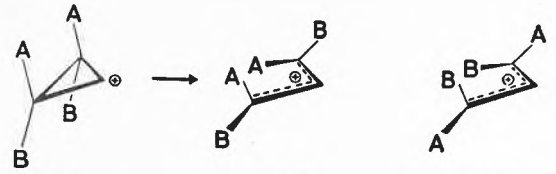
60 61



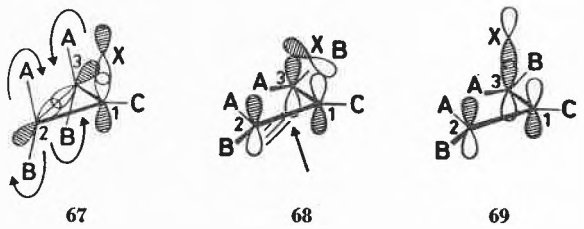
62 63

Zyklische Gruppenverschiebung mit Ringöffnung und Ringschluß

Eine Reaktion, die gewöhnlich als elektrozyklischer Vorgang bzw. als Ringöffnung behandelt wird, ist die thermische Umlagerung des Cyclopropyl- in das Allylkation [27]. Die Woodward-Hoffmann-Regeln sagen aus, daß das Cyclopropylkation (**64**) auf einem von zwei disrotatorischen Wegen in das Allylkation übergehen kann (**65** und **66**). Das stellt natürlich eine Idealisierung der experimentellen Situation dar. Was man gewöhnlich beobachtet, ist die Solvolyse eines Cyclopropylderivates, z. B. eines Halogenids oder eines Tosylates, die ein Allylderivat liefert [28]. Darüber hinaus machen die Woodward-Hoffmann-Regeln keine direkte Aussage, warum nur einer von zwei disrotatorischen Wegen beschritten wird, oder in anderen Worten, warum die Konfiguration der austretenden Gruppe die disrotatorische Ringöffnung steuert. Das Konzept der aromatischen Übergangszustände gibt eine befriedigende Antwort auf diese Frage. Da vier Elektronen an der Reaktion beteiligt sind, erlaubt nur eine der Disrotationen (**67**) die Übertragung des Cyclopropylsubstituenten (X) unter Ausbildung einer Querverbindung, die der Möbius-Topologie gerecht wird (**68**) [29]. Formal ist der Prozeß **67** → **69** der 1,3-Allyl-Verschiebung (**15** → **16**) verwandt [29].



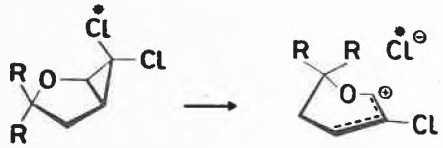
64 65 66



67 68 69

Viele Cyclopropyl-Allyl-Reaktionen verlaufen wahrscheinlich über eine geschwindigkeitsbestimmende, nicht-ionische, synchrone Umlagerung des Cyclopropyl- in das Allylsystem [30].

Unterschiede in den Solvolysegeschwindigkeiten um einen Faktor tausend zwischen der geminalen Dichlorverbindung (**70**) und ihrem Dimethylderivat (**71**) sind durch sterische Verzögerung des Ionisationsvorgangs gedeutet worden. Der Austritt des *endo*-Chloridions (Cl*) sollte dabei durch eine der Methylgruppen behindert sein (**71** → **73**) [31]. Nun ist aber der Verlust eines Cyclopropylsubstituenten durch Ionisation gerade derjenige Prozeß, der hier begünstigt sein sollte. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit aber von einer nicht-ionischen Umlagerung (**70** → **74** + **76** bzw. **71** → **75** + **77**) bestimmt wird, dann wird der große Geschwindigkeitsunterschied als Folge der *syn*-quasiaxialen Methyl-Chlorid-Wechselwirkung verständlich.



70 R = H
71 R = CH_3

72 R = H
73 R = CH_3

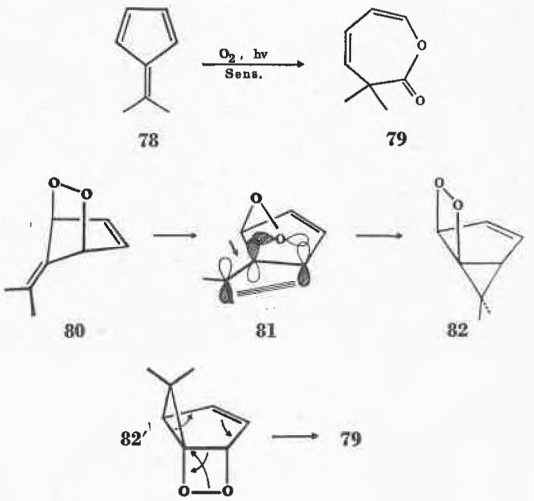


74 R = H
75 R = CH_3

76 R = H
77 R = CH_3

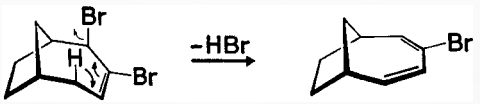
Eine Umkehr der Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung liegt wahrscheinlich bei der Photooxidation des Dimethylfulvens (**78**) vor. Produkt ist das siebengliedrige Lacton (**79**) [32]. Die erste Stufe ist das Produkt **80**. Die Sauerstoffbrücke in **80** wird zur austretenden Gruppe und wird von der Allylposition auf ein Kohlenstoffatom übertragen, das im Zuge des disrotatorischen Ringschlusses der allylischen Enden zum Cyclopropylkohlen-

stoffatom wird (**80** → **82**). Auch hier wieder wird der Möbius-Zustand durch vier reagierende Elektronen besetzt, was vermutlich zur Bildung von **82** führt. **82** lagert sich dann in **79** um.

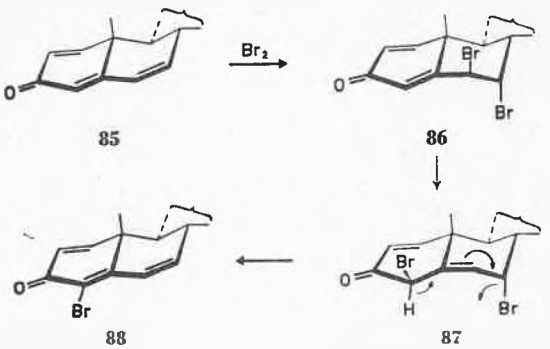


Cycloeliminierungen und intermolekulare Gruppenübertragungen

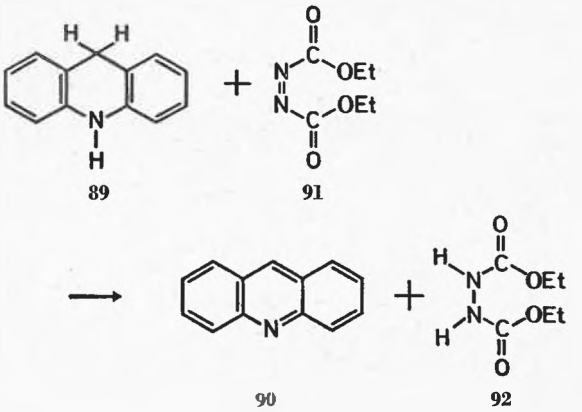
Die Leichtigkeit, mit der das verbrückte bizyklische Molekül (**83**) beim Erhitzen in das Dien (**84**) übergeht, ist wahrscheinlich durch einen synchronen Verlust von Halogenwasserstoff in einem Sechs-Elektronen-Übergangszustand bedingt. Die starre Geometrie des Molekülskeletts plaziert dabei die Elemente des Halogenwasserstoffs in eine für die *cis*-Eliminierung günstige Anordnung [33, 34].



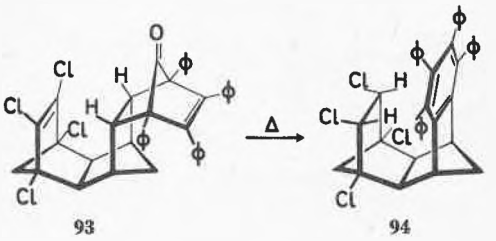
In der Tat erklärt ein solcher Mechanismus den Verlauf der thermischen Dehydrobromierung des aus dem Trienon (**85**) erhaltenen Dibromids (**86**). In einer suprafacialen Allyl-Verschiebung geht aus dem diaxialen Dibromid (**86**) das Dibromid **87** hervor. Letzteres verliert in einer 1,4-*cis*-Eliminierung Bromwasserstoff unter Bildung von **88** [35].



Ein verwandter zyklischer Prozeß ist die unter intermolekularer Wasserstoffübertragung erfolgende Aromatisierung von Acridan (**89**) zu Acridin (**90**), bei der Azodicarbonester (**91**) zu Hydrazodicarbonester (**92**) reduziert wird [36].

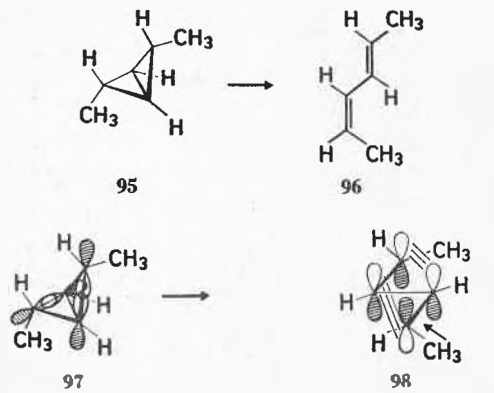


Die Verbindung **93** geht in einer transannularen Version des zuletzt genannten Prozesses eine doppelte Eliminierung ein [37]. Der Verlust von Kohlenmonoxid führt zum 1,3-Cyclohexadienderivat. In einer intramolekularen Reaktion wird dann ein Molekül Wasserstoff unter Aromatisierung auf die wartende Doppelbindung übertragen (**94**).



Bicyclobutan und überbrückte Bicyclobutane

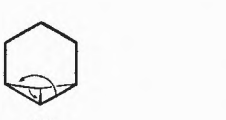
Die thermische Isomerisierung von Bicyclo[1.1.0]butan zu Butadien verläuft stereospezifisch; das *cis*-Dimethylderivat (**95**) liefert das *trans-cis*-2,4-Hexadien (**96**) [38]. Dieser Befund läßt sich am besten durch die für eine Vier-Elektronen-Reaktion erforderliche Möbius-Topologie (**98**) verstehen. Um eine ungerade Anzahl von



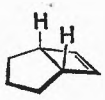
Vorzeicheninversionen zu erreichen, muß sich eine Bindung disrotatorisch und eine zweite konrotatorisch öffnen (**97** → **98**).

Für das *cis*-verbrückte Bicyclo[1.1.0]butan-Derivat (**99**) führt dieser Möbius-Übergangszustand direkt zum richtigen Produkt, nämlich *cis*-Bicyclo[3.2.0]hepten-6 (**100**) [39].

Ein anderer Vorschlag zum Reaktionsablauf [39, 40] erscheint weniger plausibel angesichts der erheblichen Spannungen, die das Molekül auf sich nehmen müßte (**101**), um die postulierte Zwischenstufe **102** zu bilden, die sich dann konrotatorisch zu **100** schließen soll.



99



100



101

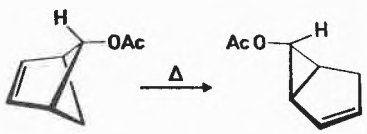


102

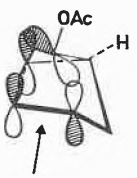


103

Ein weiterer Mechanismus (**103**), der zum gleichen Ziel führen würde, ist aus konfigurativen Gründen unwahrscheinlich; das formal nukleophil angegriffene Brückenkopfatom kann die Inversion nicht mehr eingehen, denn es ist bereits umgeklappt, und folglich kann die Wanderung nicht mehr stattfinden. Wenn das Molekülskelett dagegen konfigurativ anpassungsfähig genug ist, kann ein **103** nach **100** analoges Umklappen eintreten. Tatsächlich ist dieser zuletzt genannte Fall nichts weiter als die Umkehr desjenigen Prozesses, der die thermische Umlagerung von Bicyclo[2.1.1]hexenylacetat (**104**) zu **105** erklärt, die unter Inversion abläuft. Hier wird ersichtlich ein Möbius-Zustand (**106**) durchlaufen [41, 42].

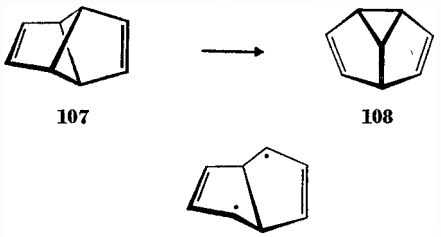


104 **105**



106

Trotz verlockender struktureller Ähnlichkeit kann die Umlagerung von Tricyclo[3.3.0.0^{2,6}]octadien-3,7 (**107**) in Semibullvalen (**108**) [43] nicht nach einem ähnlichen Mechanismus erfolgen, denn hier kann das wandernde Kohlenstoffatom keine Inversion mehr eingehen. Der ursprünglich auf Analogie zur Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung [44] basierende Vorschlag, daß die Reaktion über die diradikalische Zwischenstufe (**109**) abläuft [43c], ist inzwischen experimentell bestätigt worden [45].



107 **108**

109

Metallkatalyse «nicht-erlaubter» Prozesse

Gegenwärtig häufen sich die Beispiele, daß geometrisch gehinderte und topologisch verbotene Reaktionen durch bestimmte Metallionen katalysiert werden können. Hierbei zeichnen sich zwei Reaktionsklassen ab, welche durch das Verhalten von Rhodium- und Silberkatalysatoren gekennzeichnet werden.

Die Umlagerung von Quadrizyklen (**110**) in Norbornadien (**111**) ist thermisch ungünstig, da das Molekülskelett den erforderlichen Möbius-Übergangszustand nicht zuläßt. Unter dem Einfluß von Rhodiumkatalysatoren, z.B. $Rh_2(CO)_4Cl_2$ oder $Rh_2(norbornadien)_2Cl_2$, findet die Isomerisierung jedoch leicht statt [46]. Ähnliches Verhalten zeigt das Cuban (**112**), das sich unter dem Einfluß des zuletzt genannten Rhodiumkatalysators in das *syn*-Tricyclooctadien (**113**) umlagert. Diese Prozesse sind jedoch, wie man heute weiß, keine Synchronreaktionen. Die Isolierung von Zwischenstufen wie **114** [47] hat gezeigt, daß die Öffnung gespannter CC-Bindungen hier mit einer oxidativen Addition an das Rhodium einhergeht.

Im Gegensatz dazu führt die Katalyse durch Silberionen zu einem anderen Typ von Produkten und damit zu einer anderen Schlußfolgerung. Das Beispiel des Cubans (**112**) demonstriert diesen Verhaltenswechsel ein-

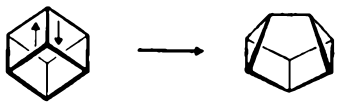


110 **111**



112 **113** **114**

drucksvoll. Es besitzt zwei Möglichkeiten für «Vier-Elektronen-Umlagerungen», nämlich die vorstehend zitierte Reaktion zu **113** und die Umlagerung zum Cunean (**115**), die dem Verhalten des Bicyclo[1.1.0]butans ähnelt. Die beachtliche thermische Stabilität des Cubans [48] geht wiederum darauf zurück, daß die topologischen Voraussetzungen für die Umlagerung, nämlich die gleichzeitige konrotatorische und disrotatorische Öffnung zweier Bindungen, vom Skelett nicht zugelassen werden. Katalytische Mengen an Silbertetrafluorborat heben diese Einschränkung jedoch auf, so daß die Reaktion unter milden Bedingungen abläuft [49]. Eine Erklärung hierfür ist die Annahme, daß durch die Komplexierung des Cubans die Antiaromatizität des Hückel-Übergangszustandes aufgehoben wird, denn nur dieser ist mit der Geometrie des Moleküls verträglich.



112′ **115**

Diese Interpretation findet eine Stütze im Verhalten des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptans (**116**) bei der Behandlung mit Silberionen [50]. Das Umlagerungsprodukt ist *cis-cis*-1,3-Cycloheptadien (**117**) und nicht *cis-trans*-1,3-Cycloheptadien (**102**) bzw. dessen Zyklisierungsprodukt (**100**), das für einen Möbius-Übergangszustand zu erwarten wäre. Die Katalyse führt hier also unter grundlegender Änderung des stereochemischen Ergebnisses zu dem Produkt, das dem Hückel-Übergangszustand entspricht.



116 **117**

Schlußbemerkungen

Im vorliegenden Artikel wurden die Beispiele frei gewählt. Photochemische Reaktionen wurden dabei nicht behandelt, obwohl für sie zumindest im Prinzip die «umgekehrten» Regeln gelten, denn die Photoanregung eines Hückel-Zustandes führt zu einem Zustand der Möbius-Topologie bevorzugt und umgekehrt [5]. Allerdings wird heute immer deutlicher, daß photochemische Reaktionen nicht in dem gleichen Maße vorhersagbar sind wie thermische Prozesse und daß man zu verfeinerten Berechnungen gezwungen ist [51].

Dankwort

Unser Dank für hilfreiche Diskussionen gilt den Herren Professoren H. E. Zimmerman und M. S. J. Dewar. Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für finanzielle Unterstützung (Projekt 2.236.69).

Literatur

[1] a) K. Fukui und H. Fujimoto, *Mechanisms of Molecular Migrations*, Band 2 (B. S. Thyagarajan, Ed.), J. Wiley and Sons, Inc., 1969; b) K. Fukui, *Topics in Current Chemistry*, Band 5, Nr. 1, Springer-Verlag, Berlin 1970.
[2] a) R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem. 81* (1969) 797; b) R. Hoffmann und R. B. Woodward, *Science 167* (1970) 825; c) N. T. Anh, *Les Règles de Woodward et Hoffmann*, Ediscience, Paris 1970; d) S. I. Miller, *Advances Physic. Org. Chem. 6* (1968) 185.
[3] M. G. Evans, *Trans. Faraday Soc. 35* (1939) 824.
[4] M. J. S. Dewar, *Ann. Rep. Chem. Soc. 48* (1951) 132.
[5] M. J. S. Dewar, *Tetrahedron Suppl. 8*, Part 1 (1966) S. 75. M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, 1969.
[6] a) H. E. Zimmerman, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1966) 1564, 1566; b) H. E. Zimmerman, D. S. Crumrine, D. Döpp und P. S. Huyffer, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 434; c) H. E. Zimmerman, *Science 163* (1966) 837; d) H. E. Zimmerman, *Angew. Chem. 81* (1969) 45.
[7] Diese Regeln lassen sich auch mit Hilfe der Valence-Bond-Methode ableiten. J. J. C. Mulder und L. J. Oosterhoff, *Chem. Comm. 1970*, 305.
[8] O. S. Tee, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 7144.
[9] a) J. E. Williams, V. Buss, L. C. Allen, P. v. R. Schleyer, W. A. Lathan, W. J. Hehre und J. A. Pople, *J. Amer. Chem. Soc. 92* (1970) 2141; b) D. T. Clark und D. M. J. Lilley, *Chem. Comm. 1970*, 549, 1042; c) G. V. Pfeiffer und J. G. Jewett, *J. Amer. Chem. Soc. 92* (1970) 2143.
[10] P. v. R. Schleyer, L. K. M. Lam, D. J. Raber, J. L. Fry, M. A. McKervey, J. R. Alford, B. D. Cuddy, V. G. Keizer, H. W. Geluk und J. L. M. A. Schlatmann, *J. Amer. Chem. Soc. 92* (1970) 5246.
[11] J. A. Berson, J. H. Hammons, A. W. McRowe, R. G. Bergman, A. Remanick und D. Houston, *J. Amer. Chem. Soc. 89* (1967) 2561.
[12] a) J. J. Beggs und M. B. Meyers, *J. Chem. Soc. (B) 1970*, 930; b) J. W. Linnett in P. D. Bartlett, *Non-classical Ions*, W. A. Benjamin, New York 1965, S. 457.
[13] a) z. B. G. E. Gream, *Rev. Pure Appl. Chem. (Australien) 16* (1966) 25; b) S. Winstein, E. Clippinger, R. Howe und E. Vogelfanger, *J. Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 376; c) H. C. Brown, *Chem. in Britain 2* (1966) 199; d) Zu Browns und Winsteins Kation und zum kantenprotonierten Nortricyclen s. G. A. Olah und A. M. White, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 3954, 3956; G. Klopman, *ebenda 91* (1969) 89; J. M. Brown und M. C. McIvor, *Chem. Comm. 1969*, 238; R. E. Leone und P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem. 82* (1970) 889.
[14] S. Winstein, *Quart. Rev. 23* (1969) 141; R. Hoffmann, *Accounts Chem. Res. 4* (1971) 1.
[15] a) M. Barthélémy und Y. Bessière-Chrétien, *Tetrahedron Letters (London) 1970*, 4265; b) C. Cupas und W. S. Roach, *Chem. Comm. 1969*, 1486.
[16] J. A. Berson, *Angew. Chem. (internat. Ed.) 7* (1968) 779.
[17] a) D. T. Hill, Dissertation, Temple University, Philadelphia (Pa.) 1969; b) C. W. Jefford, S. Mahajan, J. Waslyn und B. Waegell, *J. Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 2183.
[18] M. Rey, U. A. Huber und A. S. Dreiding, *Tetrahedron Letters (London) 1968*, 3583; W. J. Bailey und R. A. Baylouny, *J. Org. Chem. 27* (1962) 3476.
[19] A. Sweeney, unveröffentlicht.
[20] J. E. Baldwin und J. E. Brown, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 3647.
[21] R. C. Cookson und J. E. Kemp, *Chem. Comm. 1971*, 385.
[22] a) C. W. Jefford, A. Sweeney, D. T. Hill und F. Delay, *Helv. Chim. Acta*, im Druck. b) C. W. Jefford, S. N. Mahajan und J. Gunsher, *Tetrahedron 24* (1968) 2921.
[23] H. L. Goering und R. R. Josephson, *J. Amer. Chem. Soc. 84* (1962) 2779.
[24] R. B. Woodward in *Perspectives in Organic Chemistry* (A. Todd, Ed.), Interscience, New York 1956.
[25] a) B. Miller, *J. Amer. Chem. Soc. 92* (1970) 6246, 6252; b) K. Lai und B. Miller, *Chem. Comm. 1970*, 1072.
[26] T. Fukunaga, T. Maki, Y. Akasaki und R. Suzuki, *Tetrahedron Letters (London) 1970*, 2975.
[27] R. B. Woodward und R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 395.

[28] U. Schöllkopf, *Angew. Chem. 80* (1968) 603.
[29] C. W. Jefford, *Chimia 24* (1970) 357.
[30] a) L. Gatlin, R. E. Glick und P. S. Skell, *Tetrahedron 21* (1965) 1315; b) I. Fleming und E. J. Thomas, *Tetrahedron Letters*, im Druck.
[31] R. C. DeSelms und U. T. Kreibich, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 3659.
[32] G. Ohloff, K. H. Schulte-Elte und W. Skorianetz, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
[33] C. W. Jefford, S. Mahajan, R. T. Medary, W. Wojnarowski, B. Waegell und K. C. Ramey, *Chem. Comm. 1967*, 310.
[34] Eine nicht-synchrone Ausnahme siehe bei R. K. Hill und G. R. Newkome, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 5893; D. K. Onderka und H. G. Floss, *ebenda 91* (1969) 5894.
[35] M. Kocór und M. Gumulka, *Tetrahedron Letters (London)* (1970) 3227.
[36] R. M. Acheson und C. W. Jefford, *J. Chem. Soc. 1956*, 2676.
[37] K. Mackenzie, *J. Chem. Soc. (C) 1969*, 1784.
[38] G. L. Closs und P. E. Pfeffer, *J. Amer. Chem. Soc. 90* (1968) 2452.
[39] a) K. B. Wiberg und G. Szeimies, *Tetrahedron Letters (London) 1968*, 1235; b) siehe 2a) dort S. 829.
[40] L. A. Paquette, G. R. Allen und R. P. Henzel, *J. Amer. Chem. Soc. 92* (1970) 7002.
[41] a) S. Masamune, S. Takada, N. Nakatsuka, R. Vukov und E. N. Cain, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 4322; b) F. T. Bond und L. Scerbo, *Tetrahedron Letters (London) 1968*, 2789.
[42] Ein ähnlicher Prozeß könnte für die Bildung von 7-*anti*-Methyl-7-syn-brom-norbornen aus 7,7-Dibrombicyclo[4.1.0]hepten-2 bei der Behandlung mit Methyllithium verantwortlich sein. L. Skattebøl, *Tetrahedron 23* (1967) 1107.
[43] a) J. Meinwald und H. Tsuruta, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 5877; b) J. Meinwald und D. Schmidt, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 5877; c) H. E. Zimmerman, J. D. Robbins und J. Schantl, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 5878.
[44] M. R. Willcott und V. H. Cargle, *J. Amer. Chem. Soc. 89* (1967) 723.
[45] a) P. H. Mazzochi und H. J. Tamburin, *J. Amer. Chem. Soc. 92* (1970) 7220; b) H. M. Frey und R. G. Hopkins, *J. Chem. Soc. (B) 1970*, 1410.
[46] L. Cassar und J. Halpern, *Chem. Comm. 1970*, 1082.
[47] L. Cassar, P. E. Eaton und J. Halpern, *J. Amer. Chem. Soc. 92* (1970) 3515.
[48] B. D. Kybett, S. Carroll, P. Natalis, D. W. Bonnell, J. L. Margrave und J. L. Franklin, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1966) 626.
[49] a) L. Cassar, P. E. Eaton und J. Halpern, *J. Amer. Chem. Soc. 92* (1970) 6366; b) L. A. Paquette und J. C. Stowell, *J. Amer. Chem. Soc. 92* (1970) 2584; L. A. Paquette, *ebenda 92* (1970) 5765.
[50] L. A. Paquette, G. R. Allen und R. P. Henzel, *J. Amer. Chem. Soc. 92* (1970) 7002.
[51] W. T. A. M. van der Lugt und L. J. Oosterhoff, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 6042.