

1,5-Elektrocyclisierungen – ein wichtiges Prinzip der Heterocyclen-Chemie

Von Rolf Huisgen^[*]

Dem Andenken an Robert Burns Woodward gewidmet

Das Prinzip der Orbitalkontrolle pericyclischer Reaktionen vertiefte das Verständnis vom Reaktionsgeschehen und bot eine überlegene Klassifikation dieser einstufigen Prozesse. Der elektrocyclische Ringschluß vom Typ *Pentadienyl-Anion* \rightleftharpoons *Cyclopentenyl-Anion* ist relativ unbedeutend in All-Kohlenstoff-Systemen und beim Stammkohlenwasserstoff nicht einmal realisiert. Für eine Fülle von Ringschlüssen und Ringöffnungen in der Hetero-Reihe eignet sich diese elektrocyclische Reaktion jedoch als Ordnungsprinzip. Dazu ersetzt man die Kohlenstoffatome des Pentadienyl-Anions schrittweise durch Heteroatome. Dieser Austausch kann *iso-ionisch*, d. h. unter Erhaltung des Anioncharakters, oder *isoelektronisch* vorgenommen werden. Ein isoelektronischer Ersatz von CR_2 in 1-Position gegen NR_2 oder OR sowie von CR in 3-Position gegen NR oder O ermöglicht es, eine ladungsfreie Grenzformel der offenkettigen Spezies zu schreiben; die Ladungswanderung bei der Elektrocyclisierung hat die Korrelation mit einem cyclischen Zwitterion zur Folge. Umgekehrt führt der isoelektronische Austausch von CR in 2-Stellung gegen NR oder O zum konjugierten 1,3-Dipol, der zum ladungsfreien ungesättigten Fünfring cyclisiert. Bei zweifachem isoelektronischem Austausch findet das ganze Geschehen im Kation statt. Ausgewählte Beispiele machen mit Systematik und Triebkraft dieser elektrocyclischen Reaktion vertraut.

1. Einführung

Der Begriff „elektrocyclische Reaktion“ wurde von Woodward und Hoffmann^[1] für den Ringschluß von Polyen- (geradzahlig) und Polyenyl-Systemen (ungeradzahlig) geprägt. Ein solcher Prozeß kann mit einer cyclischen Elektronenverschiebung beschrieben werden. In seinem Bruttoablauf wird eine π - in eine σ -Bindung umgewandelt; entsprechende Ringöffnungen finden über das gleiche Energieprofil statt. Elektrocyclische Ringschlüsse und Ringöffnungen gehören zu den einstufigen „pericyclischen Reaktionen“, für die das Prinzip der Erhaltung der Orbitalsymmetrie gilt^[2]. Damit

elektrocyclische Reaktionen konzertiert und somit energetisch begünstigt sein können, müssen sie den von den Woodward-Hoffmann-Regeln definierten sterischen Ablauf nehmen.

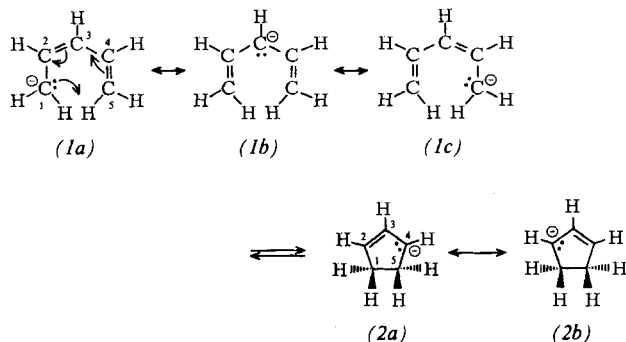
Die Faszination, die von der Idee der Orbitalkontrolle des Reaktionsereignisses ausging, leitete nach 1965 eine stürmische Entwicklung der Chemie pericyclischer Reaktionen ein. Die mechanistischen Studien verwendeten zuweilen phantasiereich ausgedachte, aber schwer zugängliche Modelle. Das hat vielleicht den pericyclischen Reaktionen beim Außenstehenden den Ruf einer „Orchideen-Chemie“ eingetragen. Dies ist unberechtigt. Vielmehr bieten die pericyclischen Reaktionen ein überlegenes Ordnungsprinzip^[3], das es ermöglicht, eine Fülle bekannter Umsetzungen, deren Zusammengehörigkeit häufig nicht erkannt wurde, zu klassifizieren und gemeinsam zu betrachten. Der präparative und methodologische Gewinn stellt sich häufig erst nach dem Sehen solcher inneren Zusammenhänge ein.

[*] Prof. Dr. R. Huisgen
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

2. Reaktionsschema, Orbitalkontrolle, Stereochemie

2.1. Bruttoablauf und Ladungswanderung

Das Pentadienyl-Anion (1) besitzt sechs Elektronen in fünf parallelen π -Orbitalen. Die mesomeren Grenzformeln (1a)–(1c) illustrieren die Ladungsverteilung an den C-Atomen 1, 3 und 5. Der elektrocyclische Ringschluß, der eine U-Konformation der offenkettigen Spezies erfordert, ist mit der Umwandlung der terminalen sp^2 -hybridisierten Zentren in tetraedrische C-Atome verbunden. Das Cyclopentenyl-Anion (2) enthält ein Allylsystem; die Grenzformeln (2a) und (2b) lehren, daß die negative Ladung während des Ringschlusses zu den ehemaligen C-Atomen 2 und 4 abwandert. Der Reaktionsverlauf wird durch die in (1a) skizzierten cyclischen Elektronenbewegungen demonstriert.



Dieses Muster der Ladungsverteilung kann auch durch das MO-Modell wiedergegeben werden, wenngleich nicht in einer so anschaulichen Schreibweise. Die Überlegenheit des MO-Modells über das klassische Mesomeriekonzept zeigt sich jedoch beim Phänomen der Orbitalkontrolle des sterischen Ablaufs.

2.2. Orbitalkontrolle des sterischen Ablaufs

Für den Ringschluß von (1) sind zwei koordinierte 90° -Drehungen um die C1–C2- und die C4–C5-Bindungsachsen bei gleichzeitiger Abstandsminderung der terminalen C-Atome bis zur Distanz der CC-Einfachbindung erforderlich; damit verbunden ist eine Umhybridisierung von sp^2 nach sp^3 . Schon die einfachste Methode von Woodward und Hoffmann^[1], die Inspektion des höchsten besetzten Molekülorbitals (ψ_3 , HOMO), läßt keinen Zweifel, daß der Übergang von der π - zur phasengerechten σ -Überlappung gemäß Abbildung 1 zweier Drehbewegungen in entgegengesetzter Richtung (Disrotation) bedarf. Analog wird für den ersten Singulett-Anregungszustand die Notwendigkeit der Conrotation aus den Symmetrieeigenschaften von ψ_4 hergeleitet.

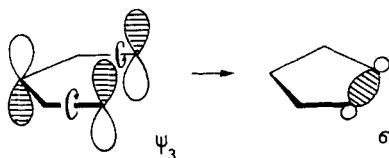


Abb. 1. Ableitung der Disrotation für die Pentadienyl-Anion-Cyclisierung aus der HOMO-Symmetrie.

Der *disrotatorische* Ablauf ist mit einer Symmetrieebene (C_s) als molekularem Symmetrieelement beschreibbar, wäh-

rend bei der Conrotation eine zweizählige Symmetrieachse erhalten bleibt. Auf der Grundlage der Transformationseigenschaften der am Prozeß beteiligten MOs (symmetrisch oder antisymmetrisch) bezüglich der genannten Symmetrieelemente lassen sich die MO-Symmetrie-Korrelationsdiagramme^[2] konstruieren. Für den disrotatorischen Ringschluß sind danach die besetzten Orbitale des Grundzustandes von (1) mit denen von (2) verbunden, ohne auf die anti-bindende Seite überzugreifen.

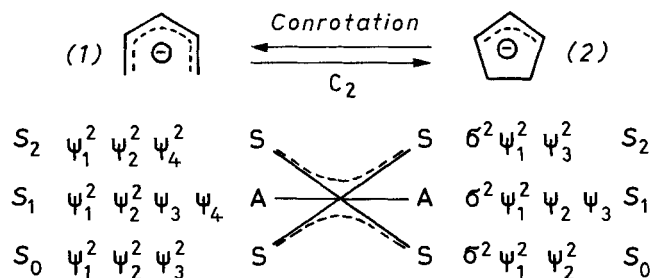
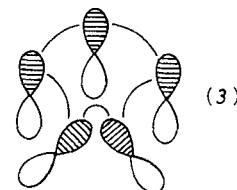


Abb. 2. Moleküzzustands-Symmetriekorrelation für die conrotatorische Cyclisierung des Pentadienyl-Anions (1) zum Cyclopentenyl-Anion (2).

Von Wesen und Energiebedarf der symmetrie-verbotenen Reaktion vermittelt die Symmetriekorrelation der Moleküzzustände^[4] ein korrektes Bild, wie für die Conrotation in Abbildung 2 gezeigt. Die Elektronenkonfiguration des Grundzustandes von (1) korreliert mit dem angeregten Zustand (S_2) von (2), in dem zwei Elektronen vom HOMO des Allylsystems in dessen tiefstes unbesetztes MO (LUMO) übergetreten sind. Entsprechend ist der Grundzustand von (2) mit einem höheren Singulett-Anregungszustand (S_2) von (1) verknüpft. Da die erwähnten Elektronenkonfigurationen symmetrisch bezüglich einer zweizähligen Symmetrieachse sind, treten S_0 und S_2 von (1) sowie S_0 und S_2 von (2) in „Konfigurationswechselwirkung“, die mit abnehmender energetischer Separierung zu steigender Beimischung von S_2 zu S_0 und umgekehrt führt. Diese Wechselwirkung ist der Grund für das „Überkreuzungsverbot“ symmetriegleicher Konfigurationen. Die Cyclisierung von (1) im Grundzustand folgt der gestrichelten Linie und erreicht den Grundzustand S_0 von (2); das Symmetrieverbot findet dabei seinen Ausdruck in dem zu überwindenden Energieberg. Damit wird klar, daß „Verbot“ nicht bedeutet, daß die Reaktion nicht stattfinden kann, sondern lediglich, daß ihr eine höhere Aktivierungsenergie aufoktroiert wird.



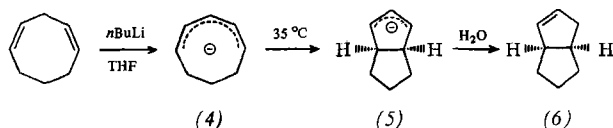
Eine alternative Betrachtung nach dem Evans-Zimmerman-Dewar-Prinzip zeigt^[5,6], daß die Topologie des Basisatzes der Atomorbitale des Übergangszustandes einem Hückel-System entsprechend keinen Phasensprung aufweist; mit sechs Elektronen kennzeichnet (3) einen „aromatischen“ Übergangszustand für den disrotatorischen Ringschluß von (1) \rightarrow (2), ohne daß Symmetrie hier eine Rolle spielt.

Dies ist bedeutsam, denn jegliche Substitution des Grundkörpers beeinträchtigt nicht nur die Symmetrie des Mole-

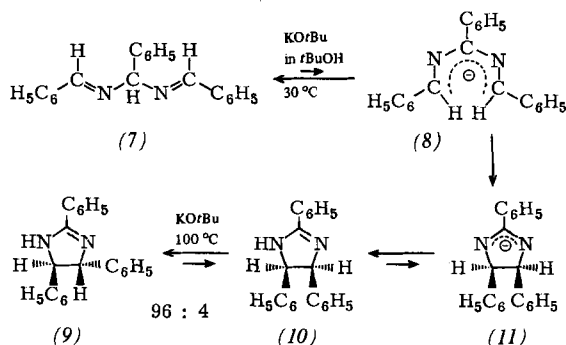
küls, sondern über die Änderung der Atomorbitalkoeffizienten auch diejenige der an der Umsetzung beteiligten MOs. Gleiches gilt für den Austausch von Kohlenstoffatomen gegen Heteroatome. Dennoch bleibt die Orbitalkontrolle qualitativ erhalten; die Höhe des symmetrie-bedingten Energiebergs der verbotenen Reaktion kann jedoch vom Substitutionsmuster stark beeinflusst werden.

2.3. Sterischer Ablauf

Die Deprotonierung von 1,4-Cyclooctadien mit Butyllithium in Tetrahydrofuran-(THF)-Hexan findet nach *Bates* und *McCombs*^[7] bei -78°C statt. Die ^1H -NMR-Beobachtung lehrte, daß das Cyclooctadienyl-Anion (4) mit einer Halbwertszeit von 80 min bei 35°C das bicyclische Allyl-Anion (5) bildet. Aufnahme eines Protons führt zum Bicyclo[3.3.0]oct-2-en (6) mit *cis*-verknüpften Ringen^[8]. Zwar kommt der Ringschluß durch die orbitalsymmetrie-erlaubte Disrotation zustande; daß es sich bei der *cis*-Form (6) um die thermodynamisch stabilere Konfiguration handelt, tut aber der Beweiskraft für die Orbitalkontrolle Abbruch.

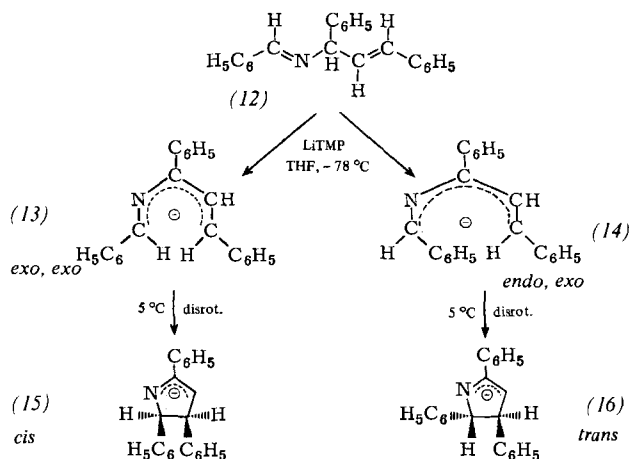


Ein Diaza-Derivat erlaubt weitergehende Schlußfolgerungen. Schon 1844 gelangte *Laurent*^[9] beim Erhitzen des „Hydrobenzamid“ (7) zum „Amarin“, das später als *cis*-2,4,5-Triphenyl-1-imidazolin (10) erkannt wurde. Nach *Hunter* und *Sim*^[10] ist der Ringschluß basekatalysiert; unter der Annahme, daß (8) mit seinen *exo*-ständigen terminalen Phenylgruppen die günstigste U-Konfiguration des Heteropentadienyl-Anions wiedergibt, schlossen sie auf eine disrotatorische Cyclisierung (8) \rightarrow (11). Dem bei 30°C raschen Ringschluß mit Kalium-*tert*-butylalkoholat (KOtBu) folgte bei 100°C die langsame Einstellung des Gleichgewichts von Amarin (10) mit Isoamarin (9).



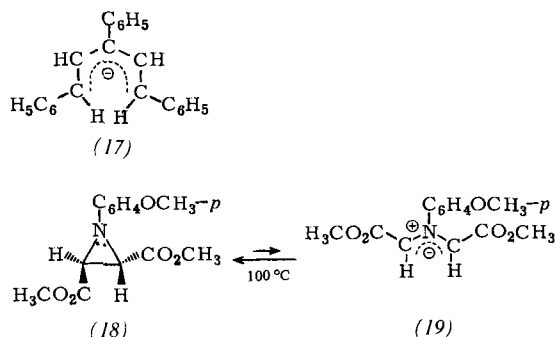
Die Einwirkung von Lithium-tetramethylpiperidid (LiTMP) auf (7) in Methyltetrahydrofuran bei -130°C ergab das purpurfarbene Anion (8), dessen Cyclisierung zu (11) – schon bei -130°C – so rasch für die ^1H -NMR-Beobachtung – sich mit $>99.7\%$ Stereospezifität vollzog^[11].

Die Überzeugungskraft dieses Befundes für die Orbitalkontrolle der Reaktion wird gemindert durch die mangelnde Stereoselektivität beim Ringschluß der Monoaza-Verbindung (12). Die Deprotonierung von (12) mit LiTMP in THF



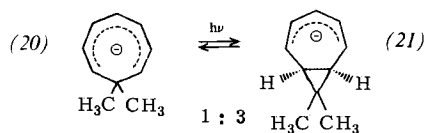
erbrachte eine blaue Lösung; unter Bedingungen kinetischer Reaktionssteuerung cyclisierten die Anionen (13) und (14) zu (15) bzw. (16), deren Hydrolyse zu *cis*- und *trans*-2,4,5-Triphenyl-1-pyrrolin im Verhältnis 1:1 führte^[12].

Den Schlüssel zum Verständnis des verschiedenartigen Verhaltens des Diaza-Anions (8) und des Monoaza-Anions aus (12) bietet die ca. 10^6 mal raschere Cyclisierung von (8). Der frühe Übergangszustand seines kräftig exothermen Ringschlusses steht strukturell noch (8) nahe. Aus den in Abschnitt 3 erörterten Gründen erwartet man für die erst oberhalb von 0°C stattfindende Cyclisierung des Anions aus (12) eine geringere Wärmetönung und damit einen energetisch höher liegenden Übergangszustand, der folglich Beiträge von Edukt und Produkt erhält. Auf der Eduktseite wird das Anion (13) stabiler als (14) sein, da in (14) die *endo*-1-Phenylgruppe die Coplanarität stört. Auf der Produktseite ist dagegen das *trans*-Anion (16) vor dem *cis*-Anion (15) bevorzugt. Es ist denkbar, daß die Übergangszustände *beider* Disrotationen, (13) \rightarrow (15) und (14) \rightarrow (16), gleiches Energieniveau haben, so daß die Bildung von (15) und (16) nicht notwendigerweise eine Verletzung des Prinzips der Orbitalkontrolle ist. Beim 1,3,5-Triphenylpentadienyl-Anion (17) wurde keine Cyclisierung mehr beobachtet; sie ist nach *Hunter* et al.^[11] möglicherweise schon endotherm.



Folgen die elektrocyclischen Reaktionen des niederen und höheren Vinylogens des Pentadienyl-Anions – für beide wird im Grundzustand Conrotation erwartet – den Woodward-Hoffmann-Regeln? Der sterische Ablauf der Ringöffnung substituiert Cyclopropyl- zu Allyl-Anionen ließ sich bisher nicht direkt beobachten, da sich rasche Rotation unter Einstellung des Gleichgewichts der Konfigurationen anschließt^[13]. Für das zum Cyclopropyl-Anion isoelektronische

Aziridin (18) ist dagegen die symmetrie-erlaubte conrotatorische Ringöffnung zum Azomethin-ylid (19) nachgewiesen^[14, 15].



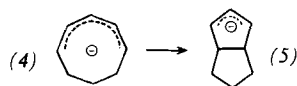
Bei der vinylogenen Heptatrienyl-Anion-Teilstruktur im achtgliedrigen Ring (20) ist nur der photochemische, symmetrie-erlaubte disrotatorische Ringschluß zum bicyclischen Pentadienyl-Anion (21) möglich^[16]. Die conrotatorische Cyclisierung von (20) müßte zu einem stark gespannten, *trans*-verknüpften Bicyclus führen; die diesen Ablauf verlangende thermische Cyclisierung findet daher nicht statt.

3. Betrachtungen zur Thermodynamik und Kinetik des Prozesses

Damit wurde auch schon die unterschiedliche Lage der Gleichgewichte elektrocyclischer Reaktionen angedeutet. Bei der Öffnung des Cyclopropyl-Anions zum Allyl-Anion wird eine σ - in eine π -Bindung umgewandelt, was mit einem Energieverlust von 20 kcal mol⁻¹ verbunden ist; da jedoch die Ringspannungs- (-28 kcal mol⁻¹) und die Delokalisierungsenergie (-28 kcal mol⁻¹) gewonnen werden, steht die exergonische Natur der Ringöffnung außer Zweifel. Für die Delokalisierungsenergie gibt es keinen experimentellen Wert; sie sollte aber mit der Rotationsbarriere im Allyl-Anion übereinstimmen, für die eine ab-initio-Berechnung (4-31 G) 28 kcal mol⁻¹ ergab^[13, 17]. Solvation und Ionenpaarung beeinflussen die Wärmetönung, doch wurde der Umkehrprozeß nie nachgewiesen.

Der Ringschluß des vinylogenen Heptatrienyl-Anions zum spannungsarmen Cycloheptadienyl-Anion verläuft leicht, da der Energiegewinn der Umwandlung einer π - in eine σ -Bindung (-20 kcal mol⁻¹) sicherlich größer ist als der Verlust an Delokalisierungsenergie. Beim unsubstituierten Heptatrienyl-Anion vollzieht sich die Cyclisierung schon bei -30 °C in THF-Hexan vollständig und mit einer Halbwertszeit von 13 min^[18].

Nach Betrachtung der vorhergehenden Beispiele ist zu vermuten, daß das Gleichgewicht der Reaktion Pentadienyl-Anion \rightleftharpoons Cyclopentenyl-Anion vom Substitutionsmuster abhängt. Zunächst sei die Energiebilanz der intraanularen Cyclisierung (4) \rightarrow (5) besprochen.

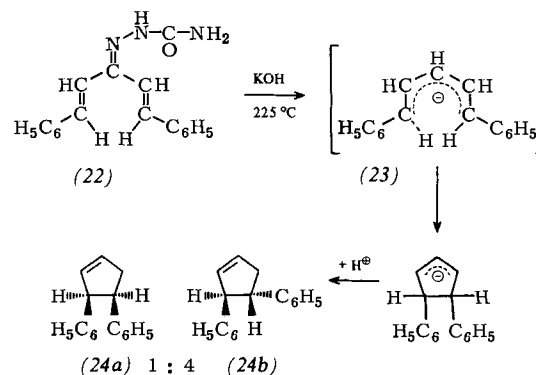


$\pi \rightarrow \sigma$ -Bindung	-20 kcal mol ⁻¹
Zunahme der Ringspannung (geschätzt)	+ 4 kcal mol ⁻¹
Abnahme der Delokalisierungsenergie	$\leq +14$ kcal mol ⁻¹

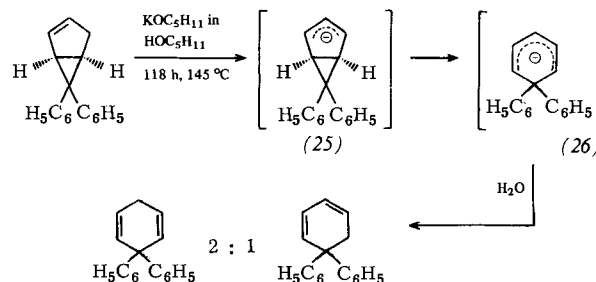
Der Zahlenwert der Delokalisierungsenergie wurde angenommen, da der Ringschluß mit ≥ 2 kcal mol⁻¹ exergonisch^[7] ist.

Die Cyclisierung des *offenkettigen* Pentadienyl-Anions ist mit dem Aufbau einer höheren Ringspannung, schätzungsweise 7 kcal mol⁻¹^[19], belastet. Darüber hinaus benachteiligt der Übergang in das starre Cyclopentenyl-Anion den Ringschluß mit einer Entropieabnahme. Tatsächlich wurde bisher

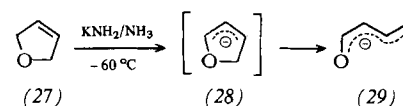
kein Ringschluß eines offenkettigen Pentadienyl-Anions beobachtet, wobei sogar unklar ist, ob das Ausbleiben dieser Reaktion thermodynamische oder kinetische Gründe hat. Von einer einzigen ungeklärten Ausnahme sei kurz die Rede.



Shopee und Henderson^[20] konnten das Semicarbazone (22) durch Erhitzen mit gepulvertem KOH oder KO^tBu mit 12% Ausbeute in die Cyclopentene (24) umwandeln. Die Vorstellungen vom Mechanismus der Wolff-Kishner-Reduktion lassen das Anion (23) als Zwischenstufe vermuten. Die Äquilibrierung von (24a) und (24b) unter diesen Bedingungen nebst Übergang in die konjugierten Diphenylcyclopentene vereitelt den Rückschluß auf den sterischen Ablauf. Eine Cyclisierung von (23) war um so weniger vorherzusehen, als die Phenylkonjugation mit dem Pentadienyl-Anion dabei verlorengeliegt. Die Cyclisierung von (23) gelang auch nicht, als 1,5-Diphenyl-1,4-pentadien mit Butyllithium auf 190 °C erhitzt wurde. Möglicherweise ist der Ringschluß (22) \rightarrow (24) den veränderten Solvationsbedingungen an der Oberfläche des Kaliumhydroxids oder -*tert*-butylalkoholats bei 225 °C zuzuschreiben.



Verständlich ist dagegen die anionische Ringöffnung (25) \rightarrow (26), die von der Aufhebung der Cyclopropan-Ringspannung profitiert^[21].



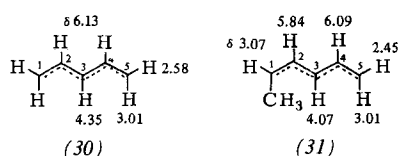
Der Einfluß von Heteroatomen auf das Gleichgewicht der hier betrachteten elektrocyclischen Reaktion zeigt sich bei der Deprotonierung von 2,5-Dihydrofuran (27) mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak. Kloosterziel et al.^[22] beobachteten dabei schon nach 10 min das NMR-Spektrum von (29). Die Ringöffnung (28) \rightarrow (29) bezieht ihre Triebkraft aus der Placierung der negativen Ladung am Sauerstoff; (29) ist eine um ca. 20 pK-Einheiten schwächere Base als das Pentadi-

enyl-Anion (1), was bei -60°C die Ringöffnung mit ca. 20 kcal mol $^{-1}$ begünstigt. Die Grenzformeln von (1) lassen erkennen, daß der Austausch von Kohlenstoff gegen Heteroatome höherer Elektronegativität in 1-, 3- und 5-Stellung der Ringöffnung Triebkraft geben sollte.

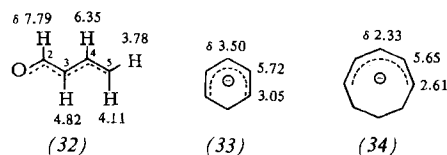
Umgekehrt wirkt sich der Ersatz in 2- oder 4-Position aus; hier tragen Heteroatome durch Übernahme der negativen Ladung zur Stabilisierung der *cyclischen Spezies* bei. Deshalb verläuft der Ringschluß des 2,4-Diaza-pentadienyl-Anions (8) schon bei -130°C rasch, während der von (13) und (14) erst oberhalb von 0°C beobachtet wird. Der Verknüpfung von Thermodynamik und Kinetik liegt das Hammond-Postulat zugrunde: Bei einer Schar von Reaktionen mit gleichem Mechanismus wird der Übergangszustand um so mehr den Edukten ähneln und geringerer Aktivierungsenthalpie bedürfen, je höher die freigesetzte Reaktionsenthalpie ist.

4. Ladungsverteilung und Konfigurationen des Pentadienyl-Anions

Pentadienyl-Anionen sind in drei idealisierten planaren Konfigurationen denkbar, die als W-, S- und U-Form bezeichnet werden und sich in cyclischen Abkömmlingen fixieren lassen. Der Vergleich der Kopplungskonstanten in den ^1H -NMR-Spektren der offenkettigen Pentadienyl-Anionen (30) und (31) mit denen cyclischer Modelle ermöglicht den Schluß, daß (30) und (31) in der W-Form vorliegen.

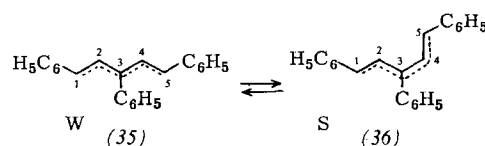


Dieser Schluß wird auch gestützt von der Symmetrie des Stammsystems (30), das sich aus 1,4-Pentadien mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak bereiten läßt. Nach Kloosterziel et al.^[23] zeigen die chemischen Verschiebungen für 2-H und 4-H den normalen Wert für Vinylprotonen. Die höhere Elektronendichte an den C-Atomen 1, 3 und 5 führt zu einer Abschirmung der entsprechenden Protonen um mehrere ppm, die für 1-H größer ist als für 3-H. Die δ -Werte der *cis*-1-Methylverbindung (31) deuten auf den elektronenschiebenden Effekt der Methylgruppe.



Durch Austausch eines terminalen CH_2 im Pentadienyl-Anion gegen O wie in (32) erhöhen sich die δ -Werte von 3-H und 5-H um 0.5–1.2 ppm, einer Verminderung der Elektronendichte an diesen Positionen entsprechend^[23]. Wenn man eine Grenzformel für (32) wählt, sollte dies die Dienolat-Formel sein. In den Anionen (33) und (34) ist die U-Konfiguration fixiert^[26]; sie weisen eine ähnliche Ladungsverteilung auf wie das in der W-Form vorliegende (30). Eine noch emp-

findlichere Sonde für die Ladungsverteilung bieten die ^{13}C -NMR-Verschiebungen^[24, 25].



Das Konfigurations-Gleichgewicht des 1,3,5-Triphenylpentadienyl-Anions in THF enthält vergleichbare Mengen W- und S-Form; $\Delta G^{\ddagger} = 12$ kcal mol $^{-1}$ für die Umwandlung (35) \rightleftharpoons (36) wurde von Hunter et al.^[26] als Rotationsbarriere gedeutet.

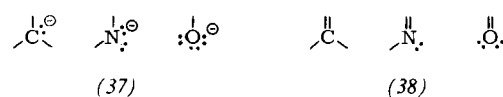
Elektrostatische Gründe sprechen für gestreckte Formen des Pentadienyl-Anions; mögliche bindende Überlappung der gleichphasigen terminalen Atomorbitale in zwei der drei besetzten MOs sollte dagegen die U-Konfiguration stabilisieren^[27]. Experimentell wurde die U-Form noch nicht nachgewiesen, doch nehmen wir an, daß sie die Vorstufe zur Cyclisierung ist. Nur eine gleichzeitige 180° -Rotation um die C2—C3-Bindung und 90° -Rotation um die C1—C2-Bindung der S-Form (36) könnte zum Übergangszustand der Ringschlußreaktion führen, ohne die sterisch behinderte planare U-Konfiguration zu durchschreiten.

5. Austausch durch Heteroatome und Ladungswanderung

Die große Bedeutung der 1,5-Elektrocyclisierung tritt in der Hetero-Reihe zutage. Wir wollen zwischen *isoionischem* und *isoelektronischem* Austausch durch eine Heterofunktion unterscheiden, was mit Stickstoff und Sauerstoff exemplarisch erörtert sei und für andere Heteroatome mutatis mutandis gilt.

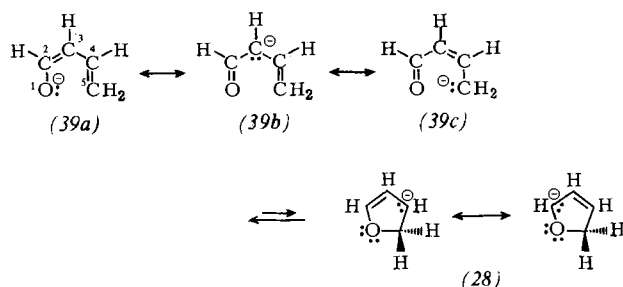
5.1. Isoionischer Austausch

Der *isoionische* Ersatz des carbanionischen C-Atoms in der Pentadienyl-Spezies (1) durch ein Amid-Anion oder eine Olat-Funktion gemäß (37) ändert zwar das Gewicht, mit



dem die einzelnen mesomeren Grenzformeln an der Beschreibung der Elektronenverteilung des Grundzustandes beteiligt sind; das formale Verteilungsmuster der negativen Ladung bleibt aber erhalten. Gleiches gilt für den Ersatz des ladungsfreien olefinischen C-Atoms in den Grenzformeln von (1) gemäß (38) gegen Iminstickstoff oder Carbonylsauerstoff, die ebenfalls frei von Formalladung sind. Dabei ist der Austausch gegen RN oder O in 1- und 5-Stellung des Pentadienyl-Anions möglich, während in 2-, 3- und 4-Stellung nur das N-Atom als Austauschpartner in Frage kommt. Der isoionische Ersatz kann mehrfach erfolgen, ohne daß der Mononanion-Charakter des Teilchens verloren geht.

Die basekatalysierte Ringöffnung des Dihydrofurans (27) diene nochmals zur Illustration. Vom isoionischen Ersatz einer CH_2 -Gruppe durch das O-Atom in 1-Stellung profitiert



nur das Oxapentadienyl-Anion; die hohe Elektronegativität des Sauerstoffs stabilisiert (39a), nicht aber die cyclische Spezies (28), und determiniert somit das Gleichgewicht im Sinne der *Ringöffnung*.

Sind zwei 90°-Drehungen um die terminalen Bindungsachsen für electrocyclische Prozesse essentiell? Die Verfügbarkeit freier Elektronenpaare am endständigen Olat-Sauerstoff oder Amid-Stickstoff ermöglicht es, die *Drehungen*, z. B. bei der Ringöffnung (28) → (39), auf eine zu beschränken. Es ist wohl nicht das Elektronenpaar der C—O-σ-Bindung von (28), das in ein π-MO des Pentadienyl-Anions (39) eintritt; vielmehr enthält schon das Dihydrofuran-Anion (28) ein quasi-6π-System, das bei der Ringöffnung lediglich reorganisiert wird. Die Stereoelektronik der Cyclisierung des Grundkörpers (1) wird daher durch Einführung des Heteroatoms tiefgreifend modifiziert.

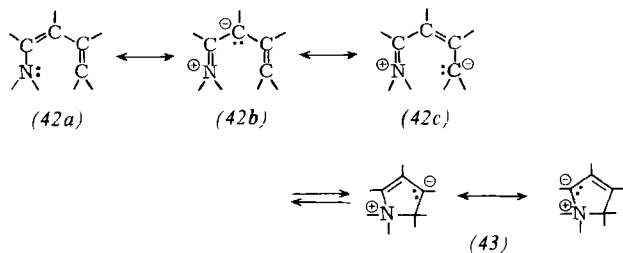
Dies wirkt sich auch kinetisch im Sinne einer Erniedrigung des Aktivierungsberges aus, da im Übergangszustand weniger von der Bindungsenergie des Reaktanden geopfert werden muß. Man mag die schon bei -60 °C verlaufende Ringöffnung (28) → (39) dem stark exothermen Charakter der Reaktion zuschreiben, wie in Abschnitt 3 erläutert. Wir werden aber in Abschnitt 8 Beispiele thermoneutraler Cyclisierungen kennenlernen, bei denen sich das Gleichgewicht schon bei Raumtemperatur rasch einstellt. In all diesen Fällen ist mindestens ein sp³-C-Atom des Cyclopentenyl-Anions (2) durch ein Heteroatom mit einsamem Elektronenpaar ersetzt.

5.2. Isoelektronischer Austausch

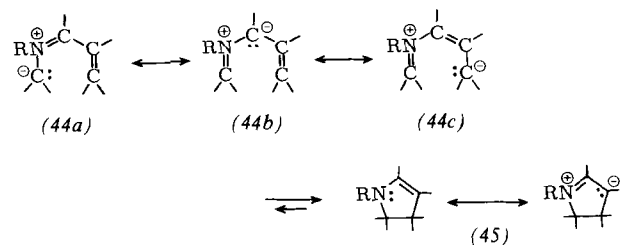
Amino-Stickstoff und Ether-Sauerstoff haben freie Elektronenpaare und sind gemäß (40) isoelektronisch mit dem Carbanion, ohne dessen negative Ladung zu beherbergen. Iminium-Ion und Oxonium-Ion vermögen gemäß (41) den



ethylenischen Kohlenstoff in den Grenzformeln des Pentadienyl-Anions (1) isoelektronisch zu vertreten. Dieser Austausch kann in allen Stellungen von (1) stattfinden, wenn gleich die Konsequenzen recht unterschiedlich sind.

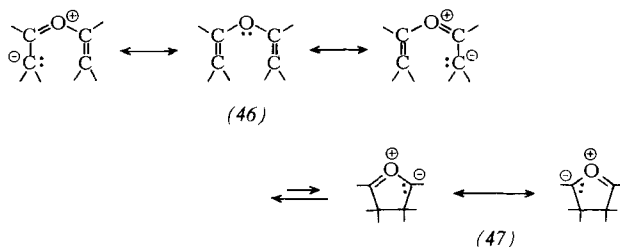


Ersatz der CH₂-Gruppe in 1-Stellung durch die Amino-gruppe erlaubt das Auftreten der formalladungsfreien Grenzformel (42a) neben den weniger bedeutenden zwitterionischen Grenzformeln (42b) und (42c). Die Ladungswanderung beim Ringschluß führt zum cyclischen Ammonium-Ion (43), das ein normales Allyl-Anion-System enthält. Der Cyclisierung können stabilisierende Reaktionen folgen.



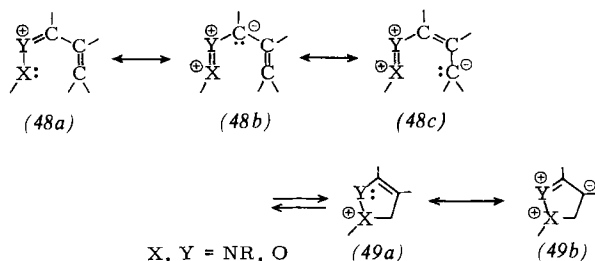
Isoelektronischer Austausch durch RN in 2-Position ergibt ein Iminium-Zwitterion (44), das durch die drei All-Oktett-Grenzformeln (44a)–(44c) wiedergegeben wird. Der Ringschluß ist von Ladungskompensation begleitet. Es entsteht ein cyclisches Enamin (45), dessen neutrale und zwitterionische Grenzformel das Allyl-Anion-MO verraten.

Die Grenzformeln (44a) und (44b) kennzeichnen ein vinylnsubstituiertes Azomethin-ylid. (44) steht stellvertretend für die große Klasse der mit einer CC- oder Hetero-Doppelbindung konjugierten 1,3-Dipole vom Allyltyp^[28]. In Abschnitt 9 wird gezeigt, wie man auch die Cyclisierungen von konjugierten 1,3-Dipolen des Propargyl-Allenyl-Typs anschließen kann. Hier tut sich die größte Gruppe von Heteropentadienyl-Anion-Ringschlüssen auf, die *Reimlinger*^[29] 1970 in einer Pionierarbeit in ihrer Spannweite erkannte und als „1,5-Dipolare Cyclisierung“ bezeichnete; jüngst handelten *Taylor und Turchi*^[30] diese Gruppe in einem Sammelreferat ab. Die Möglichkeit des schrittweisen Ersatzes sämtlicher C-Atome des Pentadienyl-Anions durch Heteroatome – ein Austausch (2-Stellung) ist isoelektronisch, die übrigen sind isoionisch – macht die Variationen dieses Themas zu einer vielstimmigen Fuge.

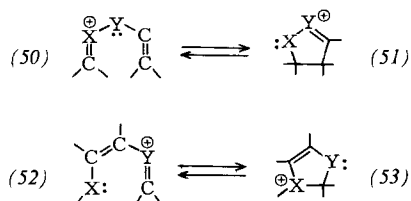


Ähnlich wie der isoelektronische Austausch in 1-Position führt auch derjenige in 3-Stellung – zur Abwechslung sei in (46) ein O-Atom eingeführt – zu einer formalladungsfreien und zwei zwitterionischen Grenzformeln. Die Electrocyclisierung mit ihrer Ladungsverschiebung erzeugt das Carbonyl-ylid (47), einen cyclischen 1,3-Dipol. Reaktionen dieses Typs laufen meist im Sinne der Ringöffnung ab, es sei denn, daß sich an die thermische oder photochemische Cyclisierung Folgereaktionen anschließen.

Die Vielfalt der möglichen 1,5-Electrocyclisierungen wird durch *zweifachen isoelektronischen Austausch* erhöht; man überzeugt sich leicht davon, daß die Cyclisierung vom Penta-



dienyl-Anion-Typ nunmehr *im Kation* stattfindet. (48a) zeigt dieses Kation für den Fall des 1,2-Ersatzes. Die Bedeutung der tripolaren Grenzformeln (48b) und (48c) ist um so geringer, als sie gegen das Verbot gleichnamiger Ladungen auf Nachbaratomen verstoßen. Aus diesem Grund dominiert auch (49a) auf der Produktseite. Folgeschritte, z. B. Protonverschiebung, schließen sich gewöhnlich an.



Unter Beschränkung auf die Grenzformeln mit *einer* positiven Ladung seien die Systeme mit doppeltem isoelektronischen Austausch in 2,3-Stellung, (50) → (51), sowie in 1,4-Stellung, (52) → (53), wiedergegeben, für die es einige Beispiele gibt. Natürlich sind auch die 1,3-, 1,5- und 2,4-Beziehung von X und Y denkbar. Systeme mit dreifachem isoelektronischen Austausch – der Prozeß vollzieht sich hier im Dikation – sind uns bisher nicht bekannt geworden.

Neben den erwähnten Zusammenfassungen über 1,5-Dipolare Cyclisierungen^[29,30] sei auf eine kurze Übersicht von *Elguero*^[31] hingewiesen, der die weite Gültigkeit des elektrocyclischen 6π-Prinzips für den Aufbau fünfgliedriger Ringe erkannte und sich hauptsächlich mit Reaktionen im Kation befaßte.

Im folgenden ließen wir uns bei der Auswahl der Beispiele stärker von didaktischen Gesichtspunkten als vom Wunsch nach vollständiger Literaturrecherche leiten.

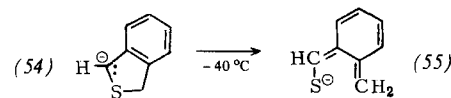
Bis hierher wurden die Prinzipien der Ladungsverteilung und Ladungswanderung mit vollständigen Sätzen der mesomeren Grenzformeln illustriert. Im folgenden wird häufig die Kurzschreibweise mit delokalisierten Pentadienyl-Anion- und Cyclopentenyl-Anion-Strukturen bevorzugt; in anderen Fällen dient die wichtigste Grenzformel der Illustration.

6. Heterosubstituierte Pentadienyl-Anionen (Isoionischer Austausch)

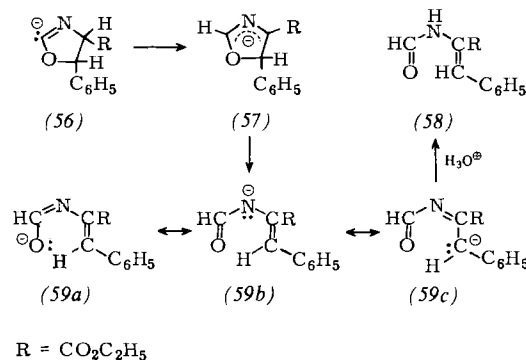
Wir sahen, daß die Placierung der negativen Ladung auf ein Heteroatom, das stärker elektronegativer als Kohlenstoff ist, die Richtung der elektrocyclischen Reaktion entscheidend bestimmt: Heteroatome in 2,4-Stellung des Pentadienyl-Anions begünstigen den Ringschluß, solche in 1,3,5-Stellung dagegen die Ringöffnung.

Die Einwirkung von Kaliumamid auf 1,3-Dihydrobenzo[c]thiophen erzeugt das Anion (54), das vom Benzyltyp ist,

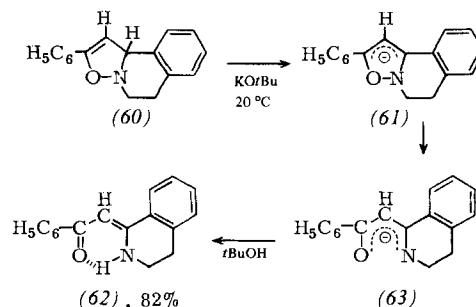
d. h. zwei der C-Atome des Allyl-Anions sind Teil eines Benzolrings. Das NMR-Spektrum des Ringöffnungsprodukts war weitgehend das für die *o*-Chinodimethan-Grenzformel (55) erwartete. Aufgrund der Übernahme der negativen Ladung durch den Schwefel wird also der Widerstand überwunden, den der Benzolring der Umwandlung in das *o*-chinonide System entgegensetzt^[32].



Natürlich ist (54) kein 4π-, sondern ein 8π-System, und (55) ist ein 10π-System. Bei der Klassifizierung pericyclischer Reaktionen ist es statthaft, benzoanellierte Systeme wie olefinische zu behandeln. Dieses heute wohlverstandene Phänomen gehörte zu den freudigen Überraschungen in der Frühzeit der Woodward-Hoffmann-Regeln. So kann man (55) nicht nur als Pentadienyl-Anion, sondern unter Einbeziehung der Doppelbindungen des sechsgliedrigen Ringes als Nonatetraenyl-Anion betrachten; für den Ringschluß des letzteren ist ebenfalls Disrotation vorauszusetzen. In der Polyenreihe bietet die conrotatorische Ringöffnung von *cis*- und *trans*-1,2-Diphenylbenzocyclobuten zu den stereoisomeren *o*-Chinodimethanen^[33] eine Analogie.



Bei der Umsetzung von α-Isocyanessigsäureester mit Benzaldehyd und KOtBu in THF isolierten *Schöllkopf* et al.^[34] 85% des Formamid-Abkömmlings (58). Die Reaktion verläuft vermutlich über die intermolekulare Protonverschiebung (56) → (57) mit elektrocyclischer Ringöffnung zu (59). Durch die Verteilung der negativen Ladung auf O- und N-Atom in (59) gewinnt die Ringöffnung hohe Triebkraft.

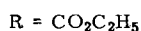
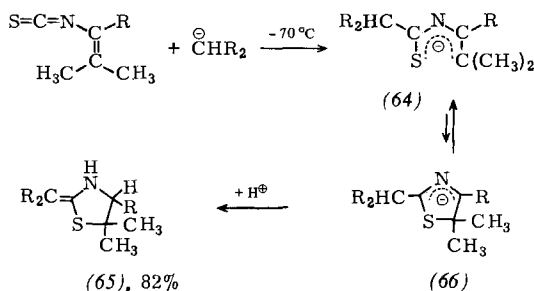


Das tricyclische 4-Isloxazolin (60) öffnet in Gegenwart von KOtBu in *tert*-Butylalkohol den Heteroring zum Enaminoketon (62)^[35]. Nicht nur die Übernahme der negativen La-

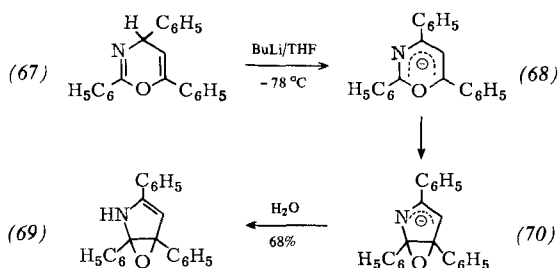
dung durch O und N im Pentadienyl-Anion (63), sondern auch die Schwäche der NO- σ -Bindung (53 kcal mol⁻¹) begünstigen die Ringöffnung.

Die Heteroatome besetzen in (63) die 1,5-Positionen des Pentadienyl-Anions. In (61) stehen freie Elektronenpaare an beiden Heteroatomen konjugationsbereit zum Allylanion-System; lediglich die Pyramidalisierung am Stickstoff wirkt dem antiaromatischen 8 π -Charakter entgegen. Eine Drehung um die Achsen der terminalen CC-Bindungen ist für die Ringöffnung nicht mehr erforderlich.

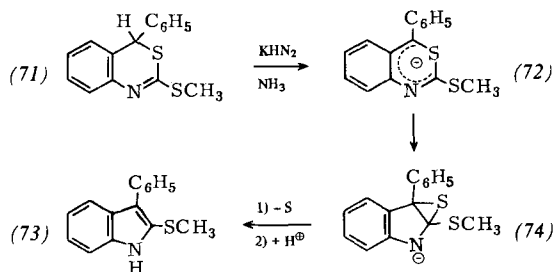
Auch bei ungünstig liegendem Gleichgewicht der elektrocyclischen Reaktion kann die Cyclisierung durch eine günstige Folgereaktion erzwungen werden.



Die Einwirkung von Kalium-malonester auf 2-Isothiocyanato-3-methylcrotonsäureester ergab das 2-Methylen-thiazolidin-Derivat (65)^[36]. Wenn das intermediäre Anion (64) den Ring schließt, verlieren S- und N-Atom ihren Ladungsanteil. Die Bildung des cyclischen Allyl-Anions (66) muß endotherm sein; die anschließende Protonverschiebung von der Malonester-Seitenkette zur 4-Position erzeugt aber ein günstiges Anion, an dessen Stabilisierung neben zwei Estergruppen wieder der Stickstoff beteiligt ist. Das Produkt (65) ist ein Enamino- β,β -dicarbonsäureester.

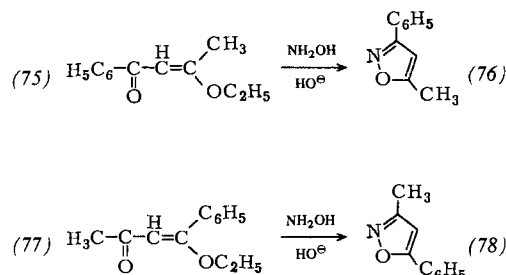


Die Besonderheit der von Schmidt et al.^[37] untersuchten Deprotonierung des Triphenyl-4H-1,3-oxazins (67) ist die Bildung eines cyclisch-konjugierten 8 π -Anions (68). Die tiefblaue Farbe von (68) verschwindet bei -78°C rasch; durch Hydrolyse entsteht das bicyclische 2-Pyrroline (69). In (68) nimmt der Stickstoff nicht an der Stabilisierung der negati-

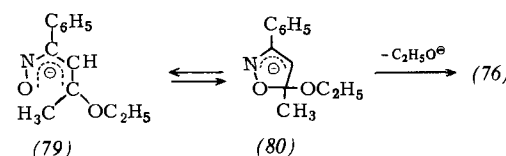


ven Ladung teil; dies und die Antiaromatizität begünstigen die intraanulare Elektrocyclisierung zum Azaallyl-Anion (70). Ähnlich wie oben bei den benzoanellierten Anionen wird auch hier das cyclische 8 π -System (68) gedanklich unter Bildung eines nicht-cyclischen 6 π -Anions zerschnitten.

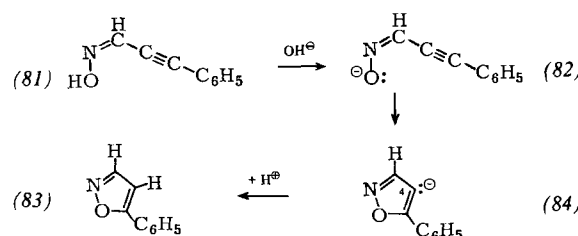
Bei der basekatalysierten Ringkontraktion (71) \rightarrow (73) nach Lednicher et al.^[38] begegnen wir dem benzoanellierten 8 π -Anion (72), in dem in Analogie zum voranstehenden Beispiel der S-haltige Ring elektrocyclisch abgeschnürt wird. Vermutlich erzwingt der aromatische Charakter des Indols (73) die cheletrope Schwefel-Eliminierung aus dem Anion (74).



Claisen^[39] erhielt bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf die Keto-enolether (75) und (77) im alkalischen Medium die Isoxazole (76) bzw. (78). Wenngleich die Konstitutionen später bestätigt wurden^[40], seien angesichts vieler ungeklärter Befunde^[41] nur mit Reserve die Oximat-Ionen, z. B. (79), als Zwischenstufen der Bildung von (76) postuliert.

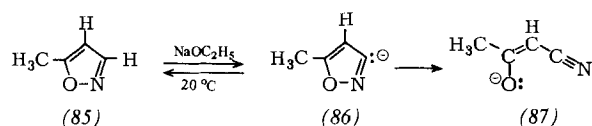


Bei Pentadienyl-Anionen (79) mit Heteroatomen in 1,2-Stellung wandert die negative Ladung bei der Cyclisierung zu (80) vom Sauerstoff zum Stickstoff. Möglicherweise wird (80) erst durch die Aromatisierung zu (76) dem Gleichgewicht entzogen.



Die von Claisen^[42] beobachtete Isomerisierung des Phenylpropionaldoxims (81) mit einem Tropfen Lauge zu 5-Phenylisoxazol (83) ist ein interessanter Grenzfall. Durch die Rotationssymmetrie in der Verteilung der π -Elektronen an der CC-Dreifachbindung und die Elektronenkonfiguration am Sauerstoffatom in (82) sind wie bei (61) \rightarrow (63) keine 90°-Drehungen um die Achsen der terminalen Bindungen notwendig. Aus dem Ringschluß geht das Isoxazolyl-Anion (84) hervor, in dem sich das n-Orbital des carbanionischen Elektronenpaars in der Ringebene befindet, so daß keine Stabilisierung durch Allylkongjugation möglich ist. Man kann den

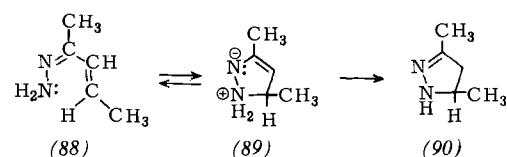
Prozeß (81)→(83) als nucleophile *trans*-Addition an die CC-Dreifachbindung betrachten.



Ein ähnlicher Prozeß findet in umgekehrter Richtung bei der gleichfalls von *Claisen*^[43] 1892 entdeckten Ringöffnung der Isoxazole durch Base statt. 5-Methylisoxazol (85) ergibt mit Natriumethanolat in Ethanol das Natriumsalz des Cyanacetons (87). Ob bei der formalen *trans*-Eliminierung an der CN-Bindung unter Bildung des Nitrils das Anion (86) auftritt oder ob die Öffnung der schwachen NO-Bindung mit der Deprotonierung in 3-Stellung synchronisiert ist, sei dahingestellt.

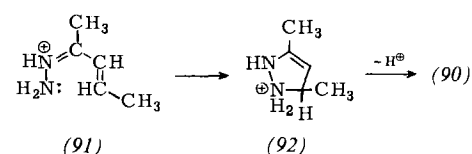
7. Isoelektronischer Austausch in 1-Position des Pentadienyl-Anions

Hydrazone α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen sind oft gar nicht isolierbar, sondern isomerisieren schon bei Raumtemperatur zu 2-Pyrazolinen, so z. B. das Hydrazon (88) des Ethylenacetons^[44].



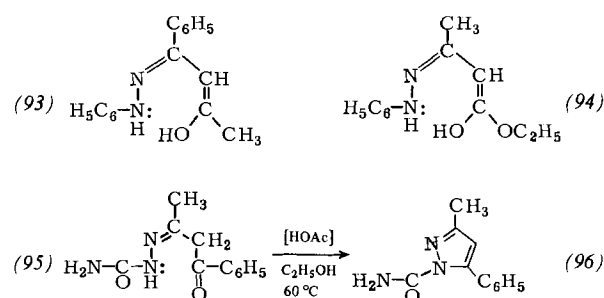
In (88) ist das anionische C-1-Atom des Pentadienyl-Systems durch die isoelektronische Aminogruppe ersetzt; der zusätzliche isoionische Austausch von CH gegen N in 2-Stellung beeinflusst das Muster der Ladungsverteilung nicht. Das cyclische Zwitterion (89), das möglicherweise im Gleichgewicht mit (88) auftritt, enthält ein Azaallyl-Anion. Erst die abschließende Prototropie oder sigmatrope H-Verschiebung führt zum stabilen 1-Pyrazolin (90), dessen Bindungsenergie um etwa 16 kcal mol⁻¹ größer sein dürfte als die von (88).

Kann man die Pyrazolin-Bildung nicht auch als nucleophile Anlagerung der NH₂-Gruppe von (88) an das elektrophile α,β -ungesättigte Azomethin auffassen? Dies ist eine alternative Beschreibung des Vorgangs, die sich nur in der Wortwahl, nicht aber im Inhalt von der oben gegebenen unterscheidet. Wie die Elektrocyclisierung von (1) bedarf auch die von (88) der beiden 90°-Drehungen um die Achsen der terminalen Bindungen.

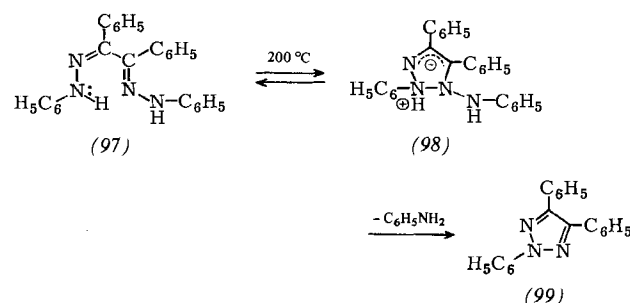


Die Pyrazolin-Bildung aus offenkettigen Hydrazonen wie (88) wird durch Säure katalysiert^[45]; dabei könnte die Säure die abschließende Prototropie (89)→(90) beschleunigen. Es ist auch denkbar – und diese Erklärung wird von anderer Seite bevorzugt^[45,46] –, daß der schwach basische Azomethin-

Stickstoff von (88) protoniert wird und das Kation (91) zu (92) cyclisiert. Das Kation (91) entspricht dem Typ (48) und unterscheidet sich vom Pentadienyl-Anion durch *zwei-fachen* isoelektronischen Austausch.

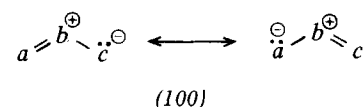


Schon bei 50 °C bildet sich nach *E. Fischer* et al.^[47] 5-Methyl-1,3-diphenylpyrazol aus Benzoylacetone und Phenylhydrazin ohne Säurezusatz über eine labile kristalline Zwischenstufe. Darf man hier eine Elektrocyclisierung der Enolform (93) mit anschließender Aromatisierung durch Wasserabspaltung vermuten? Verläuft die Knorr'sche Pyrazolon-Synthese aus Phenylhydrazin und Acetessigester^[48] über das Keten-Halbacetal (94)? Das isolierbare Semicarbazon (95) des Benzoylacetons wandelt sich erst mit wenig Essigsäure in (96) um^[49]. Stellt die Essigsäure lediglich das Keto-Enol-Gleichgewicht von (95) ein oder wird durch O-Protonierung die elektrophile Aktivität der Carbonylgruppe erhöht? Untersuchungen zum Mechanismus dieser klassischen Heterocyclen-Synthesen stehen noch aus.



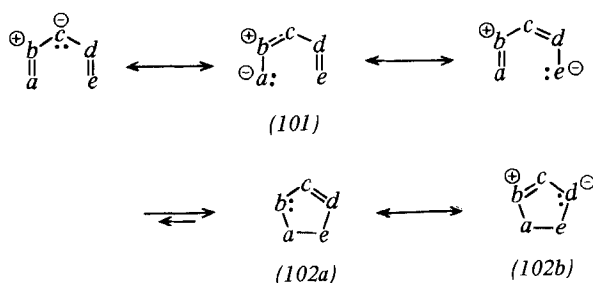
V. Meyer et al.^[50] erhielten 2,4,5-Triphenyl-1,2,3-triazol (99), als sie Benzil-phenylosazon (97) auf 200 °C erhitzen. In (97) liegt ein isoelektronischer Austausch in 1-Stellung sowie zweifacher isoionischer Ersatz in 2- und 5-Position vor. Auch hier ist vermutlich die Cyclisierung (97)→(98) endergonisch, und erst die Bildung des aromatischen Triazols (99) durch Anilin-Eliminierung sorgt für den vollständigen Ablauf der Reaktion.

8. Isoelektronischer Austausch in 2-Position: Cyclisierungen konjugierter 1,3-Dipole des Allyltyps



Die All-Oktett-Grenzformeln (100) kennzeichnen 1,3-Dipole vom Allyltyp^[28], die als Zentrum *b* RN oder O enthalten; in den terminalen Positionen *a* und *c* werden RR'C, RN und O permutativ abgewandelt.

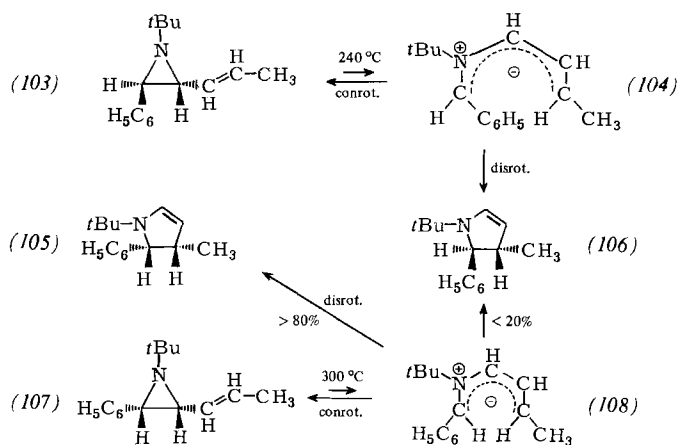
Aus den Oktettformeln (101) des mit einer Doppelbindung $d=e$ konjugierten 1,3-Dipols geht die Pentadienyl-Anion-Mesomerie mit fixiertem Oniumzentrum b hervor. Das



Ringschlußprodukt sei im folgenden mit der formalladungs-freien Formel (102a) wiedergegeben, wenngleich auch die zwitterionische Grenzformel (102b) untergeordnet beteiligt ist. Unter Hinweis auf die jüngst erschienene Übersicht^[30] werden nur einige Reaktionen exemplarisch behandelt.

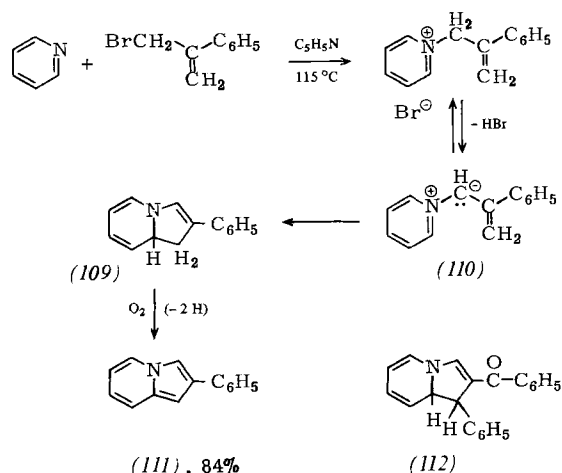
8.1. Konjugierte Azomethin-ylide

Die schon am Beispiel (18)⇌(19) erwähnte electrocyclische Ringöffnung von Aziridinen eröffnet einen Weg zu vinyl-substituierten Azomethin-yliden. *Pommelet* und *Chuche*^[51] beobachteten die ausschließliche Bildung des *trans*-2-

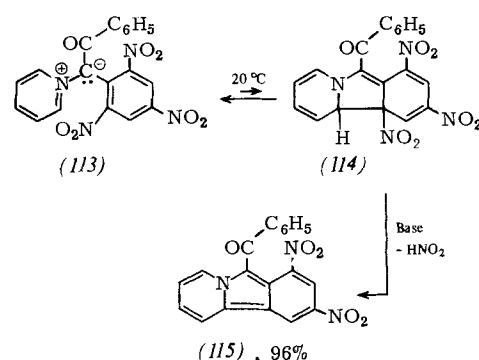


Pyrrolins (106) aus dem *trans*-disubstituierten Aziridin (103) bei 240 °C. Dies spricht für eine Folge der symmetrie-erlaubten Schritte: der conrotatorischen Öffnung von (103) und der disrotatorischen Cyclisierung von (104). Entsprechend erbrachte das *cis*-disubstituierte Aziridin (107) zu > 80% das *cis*-2-Pyrrolin (105). Der Bildung des Nebenproduktes (106) aus (107) muß eine symmetrie-verbotene Electrocyclisierung oder eine Rotation zugrundeliegen. Im Formelschema wurden nur U-Konfigurationen des Vinyl-azomethin-ylids berücksichtigt.

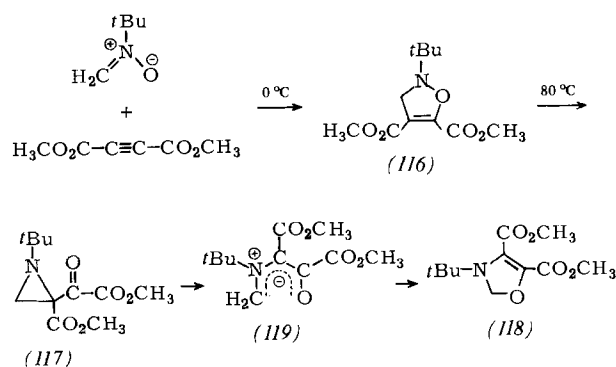
Bei den gut untersuchten Pyridinium-allyliden, z. B. (110), ist die quasi-CN-Doppelbindung Teil des aromatischen Rings. *Pohjala*^[52] isolierte 2-Phenylindolizin (111) in 84% Ausbeute, als er α -Brommethylstyrol in Pyridin kochte. Durch Ringschluß von (110) entsteht das Dihydroindolizin (109), das zu (111) autoxydiert. In einigen Fällen waren die Dihydroindolizine isolierbar, z. B. (112). Die Cyclisierung verliert also auch dann nicht ihre Triebkraft, wenn Pyridinium-Aromatizität geopfert werden muß.



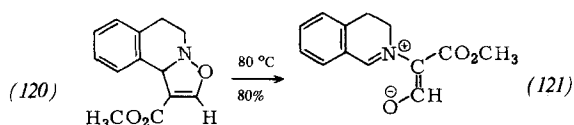
Die Vinyl-azomethin-ylid-Struktur ist im tiefvioletten, isolierbaren Pyridinium-betain (113) in zwei aromatische Ringe inkorporiert. Die baseinduzierte Cyclisierung zum roten



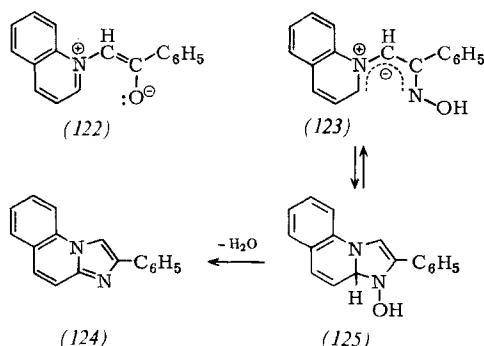
Benzo[*a*]indolizin (115) wurde von *Augstein* und *Kröhnke*^[53] gefunden. Möglicherweise wird (114) einem Gleichgewicht durch HNO_2 -Eliminierung mit Piperidin entzogen. Die intramolekulare nucleophile Substitution einer aromatischen Nitrogruppe mit (114) als σ -Zwischenstufe bietet eine äquivalente Beschreibung dieses Reaktionsablaufs.



Eine interessante Reaktionsfolge, die *Baldwin* et al.^[54] für die Isomerisierung des 4-Isoxazolin-Abkömmlings (116) zum 4-Oxazolin (118) vorschlugen, bedarf der Ergänzung durch die Acyl-azomethin-ylid-Zwischenstufe (119). Aufgrund der Schwäche der NO- σ -Bindung ist die Isomerisierung (116)→(118) mit ca. 23 kcal mol⁻¹ exotherm. Die einleitende Ringkontraktion (116)→(117) entspricht mechanistisch wahrscheinlich der Umlagerung von Vinylcyclopropan in Cyclopenten.



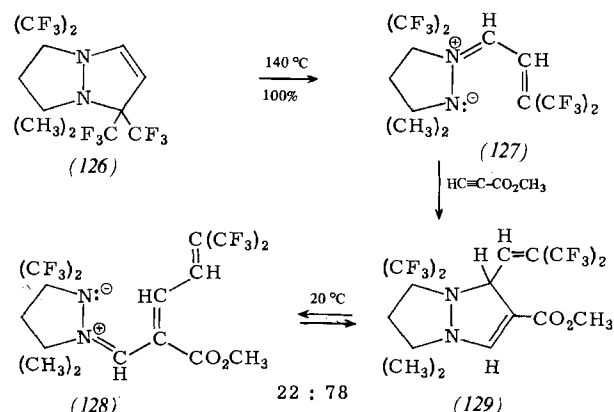
Je nach Substitutionsmuster kann jedes Zwischenprodukt der Reaktionsfolge isoliert werden^[54,55]. Das aus 3,4-Dihydroisochinolin-*N*-oxid und Propiolsäureester zugängliche tricyclische 4-Isoxazolin (120) isomerisiert zum orangefarbenen, kristallinen (121)^[56]. Eine Aldehydgruppe, eine Estergruppe und ein Benzolring vermögen also das Acyl-azomethin-ylid (121) so zu stabilisieren, daß ein Ringschluß zum 4-Oxazolin nicht mehr nachweisbar ist; (121) zeigt aber immer noch die Aktivität eines 1,3-Dipols, wie die Cycloadditionen an Acetylendicarbonsäureester und andere Dipolarophile lehren^[55]. Bei vielen 4-Oxazolinen ließen sich übrigens thermische Gleichgewichte mit *C*-Acyl-azomethin-yliden nachweisen^[55,57].



Das Phenacyl-chinolinium-betain (122) zeigt keine Neigung zum Ringschluß. Schon der Austausch des Sauerstoffs gegen die Imino- oder Oximinogruppe macht die Cyclisierung energetisch aber wieder attraktiv. Kröhnke und Zecher^[58] erhitzen *N*-Phenacylchinolinium-bromid mit Hydroxylammoniumchlorid auf 130 °C und isolierten das Imidazo[1,2-*a*]chinolin (124) mit 87% Ausbeute. Man darf (123) und (125) als Zwischenstufen vermuten; dabei wird (125) dem Gleichgewicht durch Wasserabspaltung und Rearomatisierung entzogen.

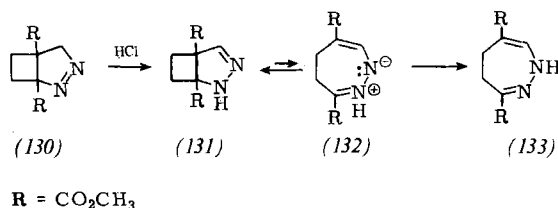
8.2. Konjugierte Azomethin-imine

Die konjugierte Doppelbindung kann an das *C*- oder das *N*-Atom des Azomethin-imin-Systems gebunden sein. Das durch „criss-cross“-Addition aus Hexafluoraceton-azin zugängliche 1,5-Diazabicycloocten (126) wandelt sich nach

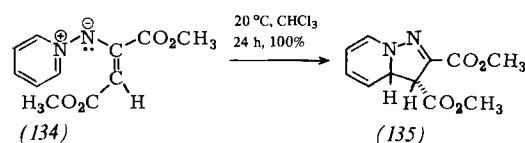


Burger et al.^[59] beim Erhitzen in das *C*-Vinyl-azomethin-imin (127) um; die induktive Stabilisierung der anionischen Ladung von (127) durch die CF₃-Gruppen begünstigt die Ringöffnung.

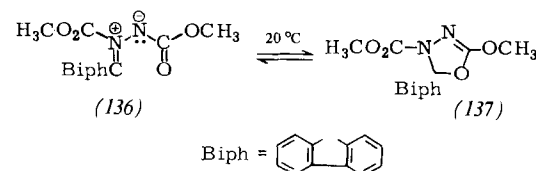
Der 1,3-Dipol (127) reagiert mit Propiolsäuremethylester zu (129), das seinerseits schon bei Raumtemperatur den neuen Ring elektrocyclisch zum Heptatrienyl-Anion (128) öffnet; die CF₃-Reste tragen wiederum zur Ladungsstabilisierung bei^[59].



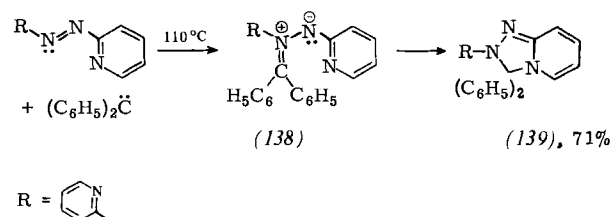
1-Pyrazoline tautomerisieren unter Säurekatalyse zu 2-Pyrazolinen. Das bicyclische Diazomethan-Addukt (130) ergibt im Anschluß an die Tautomerisierung das ringerweiterte monocyclische *N*-Vinyl-azomethin-imin (132), das durch Prototropie stabilisiert wird. Die Richtung dieser von Prinz-bach und Martin^[60] beobachteten Umsetzung wird dadurch bestimmt, daß die freiwerdende Spannungsenergie (ca. -26 kcal mol⁻¹) den Energieaufwand für die Umwandlung einer σ - in eine π -Bindung (ca. +20 kcal mol⁻¹) überkompensiert.



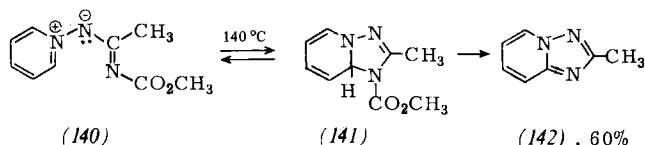
N-Aminopyridinium-iodid und α -Chlorfumar säureester reagieren mit Kaliumcarbonat zum Pyridinium-betain (134), das nach Sasaki et al.^[61] zum Dihydropyrazolo[1,5-*a*]pyridin-Derivat (135) cyclisiert.



Aliphatische Diazoverbindungen vereinigen sich mit elektrophilen Azoverbindungen unter Stickstoffentwicklung zu Azomethin-iminen, die gelegentlich sogar kristallin isolierbar sind^[62]. Das Produkt (136) aus Diazofluoren und Azodicarbonsäure-dimethylester schließt als *N*-Acylazomethin-imin den Ring zum 1,3,4-Oxadiazolin (137). Während im Kristall nur (137) vorliegt, wiesen Fahr et al.^[63] in Lösung eine Ring-Ketten-Tautomerie (137) \rightleftharpoons (136) nach. Oberhalb 50 °C isomerisiert (136) unter Acylwanderung irreversibel zum Fluorenonhydrazon-*N,N*-dicarbonsäureester.



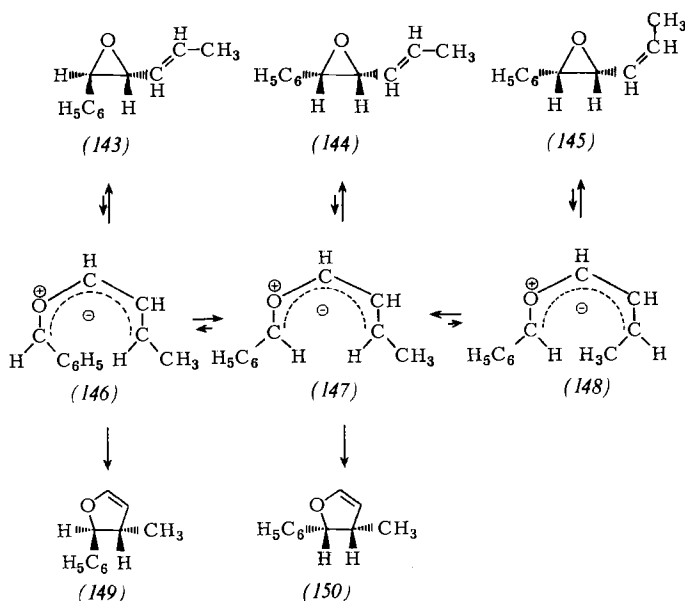
Die Umsetzung von Diphenyldiazomethan mit 2,2'-Azopyridin führt nach *Fahr et al.*^[64] zum Dihydro-*s*-triazolo[4,3-*a*]pyridin (139). Da die Geschwindigkeit der N₂-Entwicklung die des Diphenyldiazomethan-Eigenzerfalls ist, darf man die Bildung des *N*-Imino-azomethin-imins (138) auf den Angriff von Diphenylcarben zurückführen.



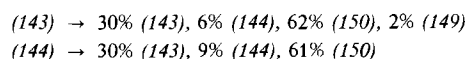
Während in (138) die quasi-Iminogruppe einem Pyridin-ring angehört, ist letzterer in (140) in das Azomethin-imin-System integriert. Der Elektrocyclisierung schließt sich nach *Kakehi et al.*^[65] die Aromatisierung (141) \rightarrow (142) unter formaler Abspaltung von Methylformiat an.

8.3. Konjugierte Carbonyl-ylide und Carbonyl-oxide

Vinyl-carbonyl-ylide, die durch thermische CC-Ringöffnung von Vinyloxiranen gewonnen werden, bilden wie erwartet durch elektrocyclischen Ringschluß 2,3-Dihydrofurane.



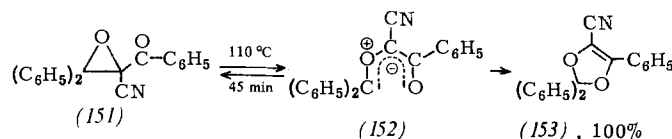
Die Studien von *Paladini und Chuche*^[66] an den 2-Phenyl-3-propenyloxiranen (143) und (144) verrieten nach kurzen Reaktionszeiten eine Stereoisomerisierung der Oxirane; (143) und (144) ergaben nach 3 h bei 240 °C nahezu gleiche Produktgemische:



Recyclisierung zu den Oxiranen und 1,5-Ringschluß zu den Dihydrofuranen sind konkurrierende Reaktionen der Vinyl-carbonyl-ylide (146)–(148). Bei der Oxiranbildung wird das thermodynamisch stabilere *trans*-Oxiran (143) bevorzugt. Diese Stereoisomerisierung kann entweder durch symmetrie-erlaubte conrotatorische Ringöffnung und -schließung, verbunden mit der Rotation der Vinyl-carbonyl-ylide (146) \rightleftharpoons (147), oder aber durch Kombination einer conrotatorischen Ringöffnung mit einer symmetrie-verbotenen

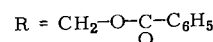
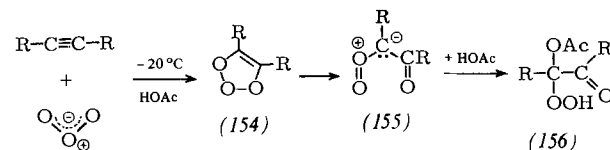
disrotatorischen Cyclisierung (oder umgekehrt) zustandekommen. In Versuchen bei 400 °C trat daneben noch eine *trans-cis*-Isomerisierung in der Propenyl-Seitenkette auf [(144) \rightarrow (145)]; dieser Umwandlung muß eine Rotation um die C4–C5-Bindung, (147) \rightarrow (148), zugrundeliegen.

Die bevorzugte Bildung des *cis*-Dihydrofurans (150) würde dem erlaubten disrotatorischen Ringschluß des Vinyl-carbonyl-ylids (147), dem die sterisch vorteilhafte U-Konfiguration mit terminalen *exo*-Substituenten zukommt, entsprechen. Da man wegen des exergonischen Charakters der 1,5-Cyclisierung mit einem frühen Übergangszustand rechnen darf, wirken sich sterische Behinderungen im Vinyl-carbonyl-ylid stärker aus als solche im Dihydrofuran. Auch die Studien von *Eberbach et al.*^[67] stützen den Schluß, daß den Vinyl-carbonyl-yliden, verglichen mit den Vinyl-azomethin-yliden (Abschnitt 8.1), größere konfigurative Beweglichkeit bei geringerem Einfluß der Orbitalkontrolle auf den Ringschluß zukommt.



Da Acyl- und Cyangruppen Carbonyl-ylide besser stabilisieren als Vinyl- und Phenylgruppen, wandelt sich das Acyloxiran (151) nach *Foucaud et al.*^[68] schon bei niedriger Temperatur über das Acyl-carbonyl-ylid (152) in das Dioxol (153) um.

Die Schlüsselrolle der Carbonyl-oxide im Criegee-Mechanismus der Ozonolyse von Alkenen gilt heute als gesichert^[69,70]. Elektrocyclische Ringschlüsse von *C*-Vinyl-carbonyl-oxiden sind bisher nicht bekannt. Dagegen werden *C*-Acyl-carbonyl-oxide bei der Ozonolyse von Alkenen als Zwischenstufen vermutet.



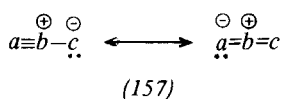
Criegee und Lederer^[71] erhielten durch Ozon-Einwirkung auf 2-Butinylendibenzoat in Gegenwart von Essigsäure mit 83% Ausbeute das Acetoxy-hydroperoxid (156). Der Weg über das 1,2,3-Trioxol (154) und dessen elektrocyclische Ringöffnung zum Acyl-carbonyl-oxid (155) bietet eine attraktive Erklärung. Die Umwandlung einer CO-Einfachbindung (+86 kcal mol⁻¹) und einer O–O-Einfachbindung (+35 kcal mol⁻¹) in eine CO-Doppelbindung (–176 kcal mol⁻¹) überkompensiert den Aufwand der Ladungstrennung. Die Orbitale der freien Elektronenpaare an den O-Atomen machen 90°-Drehungen bei der Öffnung der O–O-Bindung unnötig.

9. Cyclisierungen konjugierter 1,3-Dipole des Propargyl-Allenyl-Typs

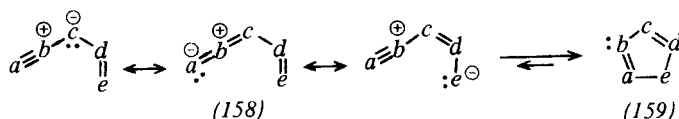
9.1. Betrachtungen zum Mechanismus

Von den 1,3-Dipolen des Allyltyps (100) unterscheiden sich die 1,3-Dipole (157) durch eine zusätzliche π -Bindung

zwischen a und b ; die von b ausgehenden σ -Bindungen werden von sp -Hybridorbitalen gebildet, weshalb vielleicht mit Ausnahme der Nitril-ylide^[72] alle Nitrilium- und Diazonium-



um-betaine^[28] linear sind. Die π -Orbitale der Extrabindung zwischen a und b stehen senkrecht zum Allyl-Anion-Molekülorbital.

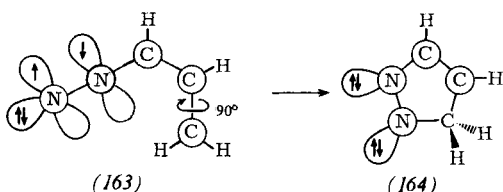
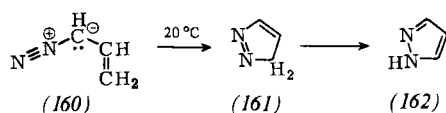


Die Oktett-Grenzformeln (158) des mit $d=e$ konjugierten 1,3-Dipols zeigen wie in (101) die Fixierung der positiven Formalladung auf b , dem Mittelatom des 1,3-Dipols, das hier ein N-Atom sein muß; kein anderes Element der ersten Langperiode ist im tetravalenten Zustand positiv geladen. Eine Methingruppe RC oder ein weiteres N-Atom können die Rolle von a übernehmen, den Nitrilium- und Diazonium-betainen entsprechend; c tritt in den Unterklassen als Ylidkohlenstoff oder Iminstickstoff in Erscheinung.

Ein Blick auf das Schema (158) \rightarrow (159) zeigt die Grenzen der Vielfalt „1,5-Dipolarer Cyclisierungen“^[29]. Die konjugierte Doppelbindung $d=e$ kann sich nicht am Terminus a von (157) befinden, da der entstehende fünfgliedrige Ring cumulierte Doppelbindungen enthielte.

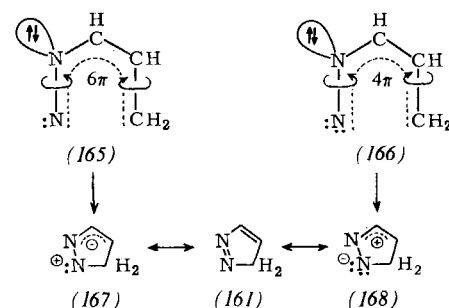
Wie bei den konzertierten 1,3-Cycloadditionen von (157) an dipolarophile Mehrfachbindungen bedarf es auch bei der Cyclisierung von (158) der Beugung des linearen Strukturelements $a-b-c$. Ein Novum: Im Produkt (159) ist die Allyl-Anion-Mesomerie des Cyclopentenyl-Anions (2) nicht mehr vorhanden, denn das Orbital des freien Elektronenpaares an b befindet sich in der Ringebeane, so daß keine Konjugation mit der π -Bindung in $c-d$ existiert. Vielmehr ist (159) ein Cyclopentadien-Derivat oder, wenn e ein freies Elektronenpaar hat, ein fünfgliedriger aromatischer Ring.

Handelt es sich bei den zahlreichen bekannten Ringschlüssen (158) \rightarrow (159) dann noch um electrocyclische Reaktionen des Pentadienyl-Anion-Typs? Die Cyclisierung des Vinyldiazomethans (160)^[73] diene als Modell, um drei mögli-

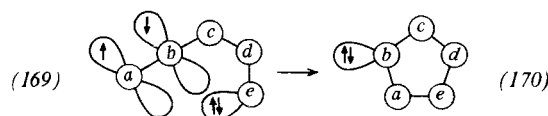


che Reaktionswege zu erörtern. Das zunächst entstehende 3H-Pyrazol (161) bildet durch Prototropie das aromatische Pyrazol (162).

A) In (163) demonstrieren die Kreise das 6π -Elektronensystem des Pentadienyl-Anions, dessen Atomorbitale senkrecht auf der durch die σ -Bindungen gebildeten Ebene stehen. Die Extra- π -Bindung der Diazoniumgruppe in (163), deren Orbitale sich in der Papierebene befinden, ist elektrophil. Die beiden π -Elektronen werden zum einsamen Paar am inneren Stickstoff, wenn ein Nucleophil das terminale N-Atom angreift. Dies kann durch die endständige carbanionische CH_2 -Gruppe geschehen, wobei für den Übergang (163) \rightarrow (164) eine 90° -Drehung um die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung benötigt wird. An der Bildung der neuen σ -Bindung ist also nicht das NN-Teilstück des Pentadienyl-Systems beteiligt, sondern die Extra- π -Bindung. Von den fünf π -Atomorbitalen des Pentadienyl-Systems im Vinyldiazomethan (163) bleiben somit vier beim Ringschluß erhalten und bilden das 1,3-Diensystem des 3H-Pyrazols (164).

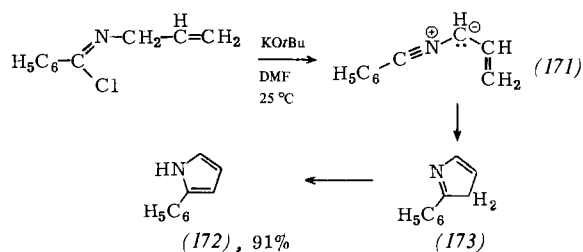


B) Nach einer alternativen Betrachtung zerlegt man das Geschehen formal in mehrere Stufen. Man beginnt mit der Beugung des linearen Diazomethan-Systems von (163); im gewinkelten (165) treten die Elektronen der Extra- π -Bindung am inneren Stickstoff auf, der nun sp^2 -hybridisiert ist. Dabei entsteht am endständigen Stickstoff eine Nitren-Funktion, also ein Elektronensextett. Nun geht entweder ein doppeltbesetztes oder ein leeres Atomorbital dieses Nitrens in das Pentadienyl-System ein, das somit als 6π -System gemäß (165) \rightarrow (167) bzw. als 4π -System vom Pentadienyl-Kation-Typ gemäß (166) \rightarrow (168) cyclisiert. Dabei werden zwei 90° -Rotationen um die terminalen Bindungen angenommen. Die Produkte, von denen (167) die Allyl-Anion- und (168) die Allyl-Kation-Gruppe enthält, sind nur untergeordnet beteiligte Grenzformeln des 1,3-Diensystems von (161). Die Unterscheidung der 6π - und 4π -Electrocyclisierung ist vermutlich nur ein Scheinproblem, zumal der N-Terminus die Ermittlung der Drehbewegungen – disrotatorisch oder conrotatorisch – prinzipiell verbietet.

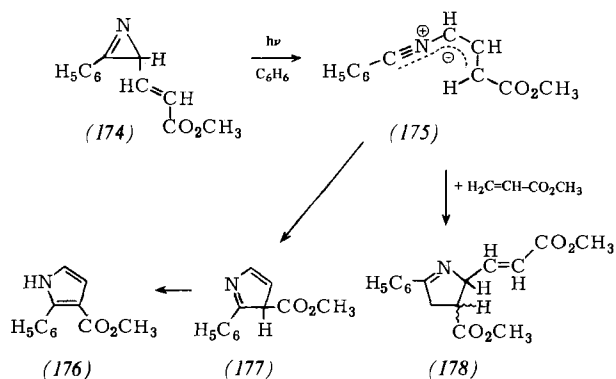


C) Für (158), $e = \text{NR}$ oder O , ist ein Ringschluß ganz ohne Drehbewegungen denkbar. Das freie Elektronenpaar des n -Orbitals an e fungiert als Nucleophil und bildet die neue σ -Bindung zusammen mit dem Orbital der Extra- π -Bindung an a . Das 6π -System der offenkettigen Spezies (169) geht hier unversehrt in das des Heteroarens (170) über. Eine Beschreibung als nucleophile Addition von e an die elektrophile Oniumstruktur $a \equiv b^+$ würde genügen.

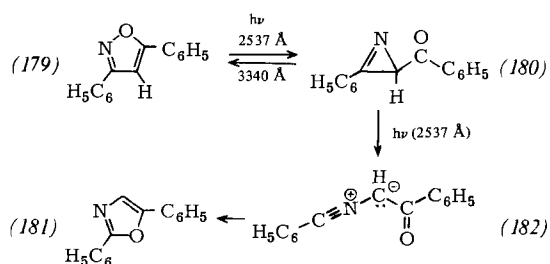
9.2. Konjugierte Nitril-ylide



Isolierbare Nitril-ylide sind nicht bekannt. Durch HCl-Abspaltung aus Imidsäure-chloriden wurden diese 1,3-Dipole erstmalig für Cycloadditionen in situ zugänglich^[74]. *Steglich* et al.^[75] setzten jüngst Benzonitril-*N*-allylid (171) frei, das als Vinyl-nitril-ylid sogleich cyclisierte; über das 3*H*-Pyrrol (173) wurde in 91% Ausbeute (172) gebildet.

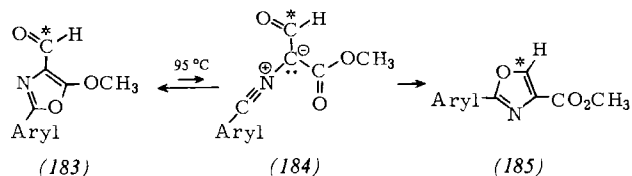


Die lichtinduzierte electrocyclische Ringöffnung von 2*H*-Azirinen bietet eine elegante Synthese von Nitril-yliden. *Padwa* et al.^[76] nutzten dies, um das 2*H*-Azirin (174) in (175) umzuwandeln, das in situ das 3*H*-Pyrrol-Derivat (177) bildete; nach dessen Tautomerisierung wurde (176) in 95% Ausbeute isoliert. Bei Bestrahlung von (174) in Gegenwart von Acrylsäure-methylester wird die intramolekulare Cyclisierung zugunsten der intermolekularen 1,3-Dipolaren Cycloaddition zu (178) unterdrückt.



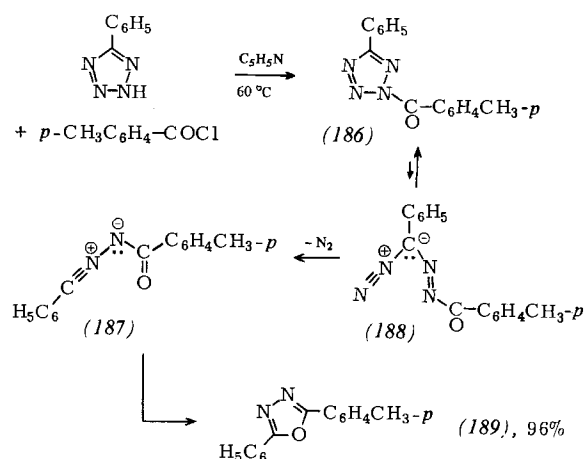
Bei der überraschenden Photoumlagerung von 3,5-Diphenylisoxazol (179) in 2,5-Diphenyloxazol (181) isolierten *Singh* und *Ullman*^[77] 2-Benzoyl-3-phenyl-2*H*-azirin (180) als Zwischenstufe. Die Ringkontraktion (179)→(180) läßt sich mit Licht der Wellenlänge 3340 Å rückgängig machen; weitere 2537 Å-Bestrahlung von (180) führt jedoch zum Acylnitril-ylid (182), das thermisch zum Oxazol (181) cyclisiert.

Zwei Acylgruppen am Nitril-ylid-Kohlenstoff stabilisieren die Spezies so erfolgreich, daß bei der thermischen Isomerisierung von 4-Acyloxazolen ein Gleichgewicht mit dem Diacyl-nitril-ylid auftritt. *Cornforth*^[78] wurde als erster auf

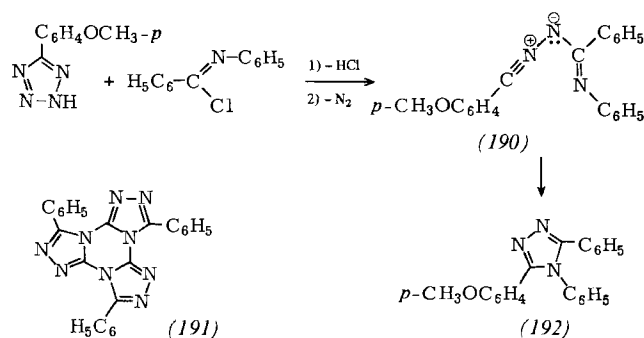


thermische Umlagerungen von 5-Methoxyoxazol-4-carbaldehyden (183) oder -4-carboxamiden zu Oxazol-4-carbonsäuremethylestern (185) bzw. deren 5-Amino-Derivaten aufmerksam. Die über eine Nitril-ylid-Zwischenstufe gemäß (184) verlaufende Isomerisierung ließ eine Vertauschung des C-5 im Oxazol (185) mit dem C-Atom der Aldehyd- (oder Amid-) Gruppe erwarten. Dies wurde durch ¹⁴C-Markierung nachgewiesen^[79].

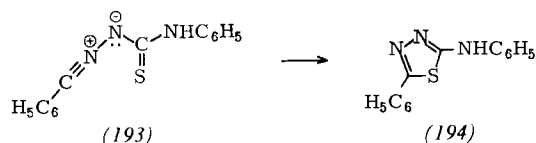
9.3. Konjugierte Nitrilimine



Auf den electrocyclischen Ringschluß von *N*-Acyl-nitrilimininen gründet sich eine ergiebige Synthese von 1,3,4-Oxadiazolen, die aryl- oder alkylsubstituiert sein können^[80]. 5-Phenyltetrazol reagiert mit *p*-Toluoylchlorid in Pyridin zum Oxadiazol (189) in 96% Ausbeute. Die Stickstoffentwicklung verläuft nach erster Ordnung^[81]; die auf die Acylierung zu (186) folgenden Schritte bestimmen also die Geschwindigkeit der gesamten Reaktion. Die electrocyclische Ringöffnung zum Acylazo-diazoalkan (188) führt vermutlich zu einem Gleichgewicht, das durch die N₂-Abspaltung ständig gestört wird. Das *N*-Acyl-nitrilimin (187) schließt seinerseits den Ring zu (189), so daß das Syntheschema zwei electrocyclische Reaktionen des Pentadienyl-Typs enthält. Aus dieser Reaktionsfolge wurde ein Duplikationsverfahren entwickelt, das Polyaryle mit alternierenden Benzol- und 1,3,4-Oxadiazol-Einheiten zugänglich machte^[82].



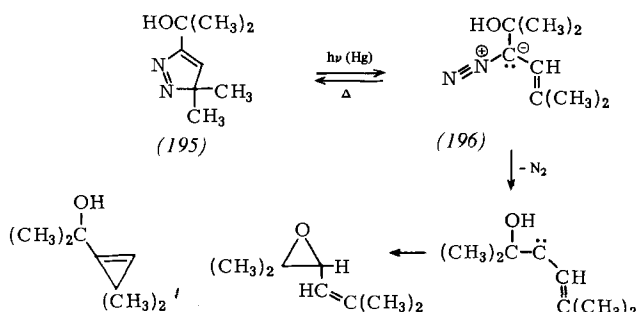
Entsprechend setzen sich Imidsäure-chloride mit Tetrazolen um, z. B. 5-(4-Methoxyphenyl)tetrazol mit *N*-Phenylbenzimidssäure-chlorid in 99% Ausbeute zum 1,2,4-Triazol-Abkömmling (192)^[83]. Diese verallgemeinerungsfähige 1,2,4-Triazol-Synthese verläuft über die Elektrocyclisierung von *N*-Imino-nitrilimin des Typs (190). Cyanurchlorid als dreifaches aromatisches Imidsäure-chlorid tritt mit 3 Äquivalenten 5-Phenyltetrazol zu (191) zusammen (70% Ausbeute)^[84].



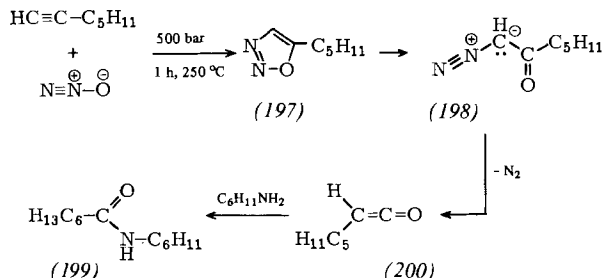
Aus 5-Phenyltetrazol und Phenylisothiocyanat entsteht bei 160 °C über das *N*-Thiocarbonyl-nitrilimin (193) das 1,3,4-Thiadiazol-Derivat (194) in 64% Ausbeute^[84].

9.4. Konjugierte Diazoalkane

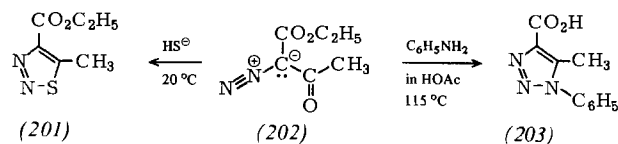
In Abschnitt 9.1 wurde die spontane Cyclisierung von Vinyldiazomethan (160) zu Pyrazol (162)^[73] erwähnt, die bei 25 °C mit einer Halbwertszeit von 3.2 h^[85] abläuft. *Ledwith* und *Parry*^[86] fanden die Photoreaktion nur dreimal rascher als die thermische Reaktion und hielten es für möglich, daß nur das 3*H*-Pyrazol (161) Licht absorbiert. Die Cyclisierung des *trans*-Styryldiazomethans wird nur wenig von elektronenliefernden Substituenten beschleunigt ($\rho = -0.40$), woraus *Brewbaker* und *Hart*^[85] auf einen geringen Ladungsverlust des γ -C-Atoms im Übergangszustand schlossen.



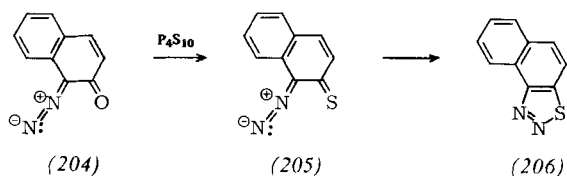
γ,γ -Disubstituierte Vinyldiazomethane cyclisieren nur langsam zu den nicht-aromatischen 3*H*-Pyrazolen. In deren Photolyse fanden *Closs* und *Böll*^[87] einen Zugang zu Cyclopropenen; die vorübergehende Rotfärbung ließ Diazoalkane als Zwischenstufen vermuten. So wiesen *Day* und *Whiting*^[88] bei der Photolyse von (195) bis zu 65% des Vinyldiazoalkans (196) spektroskopisch als Zwischenstufe nach. Bei weiterer Belichtung von (196) wird N₂ abgespalten. Die Recyclisierung (196) → (195) als Dunkelreaktion ist langsam.



Acyl-diazomethane (Diazoketone) sind stabil und cyclisieren nicht zu 1,2,3-Oxadiazolen. Dies beruht auf der schwachen NO- σ -Bindung in den Heterocyclen und der Delokalisierung der negativen Ladung in den Diazoketonen. 1,2,3-Oxadiazole sind hypothetische, wenngleich plausible Zwischenstufen bei den 1,3-Dipolaren Cycloadditionen von Distickstoffoxid an Alkine. *Buckley* und *Levy*^[89] ließen N₂O auf 1-Heptin in Gegenwart von Cyclohexylamin unter Druck einwirken und isolierten in 94% Ausbeute Heptansäure-*N*-cyclohexylamid (199). Der mutmaßliche Ablauf umfaßt eine elektrocyclische Öffnung des 1,2,3-Oxadiazols (197) zum Diazoketon (198), das dann bei 250 °C unter Wolff-Umlagerung zum intermediären Keten (200) zerfällt; eine Cyclohexylamin-Anlagerung führt zum Endprodukt (199).

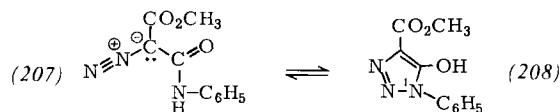


Im Gegensatz zu den α -Diazo-carbonylverbindungen schließen die Thiocarbonyl-diazoalkane sogleich den Ring. Bei Einwirkung von Ammoniumhydrogensulfid auf α -Diazooacetessigester (202) gelangte *Wolff* 1904 zum 5-Methyl-1,2,3-thiadiazol-4-carbonsäureester (201)^[90], wobei wohl ein Thioacyl-diazoalkan als Zwischenstufe auftritt. Die geringere Bindungsenergie von C—S (128 kcal mol⁻¹), verglichen mit C=O (179 kcal mol⁻¹), begünstigt die Cyclisierung.



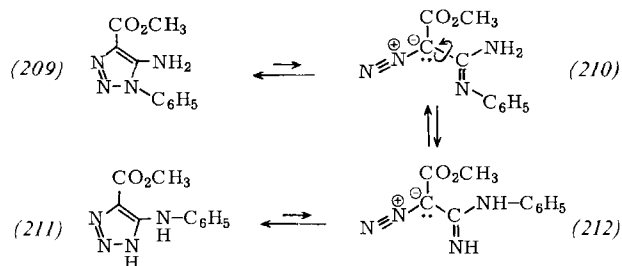
Den gleichen Verhältnissen begegnet man in der aromatischen Reihe. Während die „Chinondiazide“ in der Diazoketonform vom Typ (204) vorliegen^[91], ist eine entsprechende Thioverbindung (205) nicht isolierbar. *Bamberger* et al.^[92] erhielten aus (204) mit P₄S₁₀ das Naphthothiadiazol (206).

Nach *Wolff* et al. reagiert der α -Diazooacetessigester (202) mit Anilin in siedender Essigsäure zur 5-Methyl-1-phenyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäure (203)^[93]. Die Imino-diazoalkane nehmen hinsichtlich ihrer Ringschlußneigung eine Zwischenstellung ein.



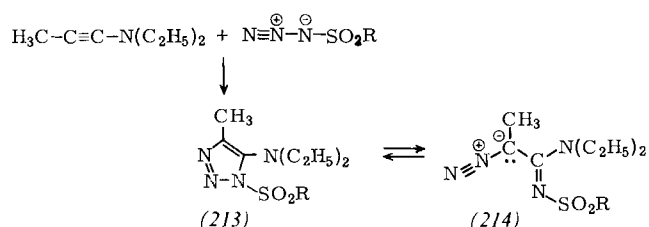
Meisterhafte Untersuchungen von *O. Dimroth*^[94] machten 1910 mit der Tautomerie zwischen dem gelben Diazomalonest-anilid (207) und dem farblosen 5-Hydroxytriazol-4-carbonsäureester (208) bekannt. Die gelbe Verbindung wurde ursprünglich für die Keto-Form von (208) gehalten^[95]. Ohne die 1910 noch unbekannten spektroskopischen Methoden wurde schließlich die Struktur der offenkettigen Diazoverbindung (207) aufgeklärt.

Kinetische Messungen verrieten eine Beziehung von Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstante der Ringöffnung, wenn man die Phenylgruppe von (207) durch H, Alkyl- oder andere Arylgruppen ersetzte. Je stärker dieser Substituent das Elektronenpaar an N-1 beansprucht, um so weniger Triazol ist im Gleichgewicht vorhanden; die Geschwindigkeitskonstante der Ringöffnung steigt bis auf das 10^5 -fache^[94]. Die wohluntersuchte Tautomerie (207) \rightleftharpoons (208) birgt noch immer ein Geheimnis. Kommt es in (207) zu einer Azokupplung mit dem Anilinstickstoff und anschließender Prototropie zu (208) oder ist der erste Schritt die Protonverschiebung im Carboxamid (207) zum Iminol-Tautomer, gefolgt vom electrocyclic Ringschluß?



Ebenfalls eine Entdeckung *Dimroths* ist die Gleichgewichtseinstellung zwischen dem 5-Amino-1-phenyl-1,2,3-triazol (209) und dem 5-Anilino-triazol (211), die sich bei 150 °C, unter Basekatalyse schon bei tieferer Temperatur, vollzog und z. B. in Methanol ein 30:70-Verhältnis erreichte^[94]. Eine Phenylwanderung wurde überzeugend ausgeschlossen und der Reaktionsweg über die tautomeren Amidine (210) und (212) vorgeschlagen.

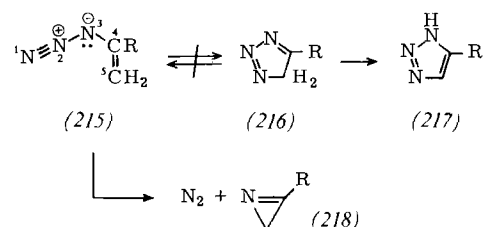
Lieber et al.^[96] führten Substituenten in den 1-Phenylrest des zu (209) analogen 5-Amino-1,4-diphenyl-1,2,3-triazols ein und beobachteten für die „Dimroth-Umlagerung“ eine lineare Beziehung zwischen den Logarithmen von Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten. Bei der kinetischen Untersuchung der säurekatalysierten Isomerisierung (209) \rightleftharpoons (211) konstatierten *Brown*, *Hammick* und *Heritage*^[97] nur für kleine Säurekonzentrationen eine Reaktion zweiter Ordnung, während für pH > 4 ein Plateauwert erreicht wurde. Dies weist auf eine Säure-Katalyse hin, die sich nur auf die Amidin-Tautomerisierung (210) \rightleftharpoons (212) bezieht.



Bei den durch Cycloaddition von Sulfonylaziden an 1-Diethylaminopropin entstehenden 1-Sulfonyltrialzolen überrascht die Mobilität des electrocyclic Gleichgewichts mit den Amidinodiazooethanen, z. B. (213) \rightleftharpoons (214)^[98]; es stellt sich nach *Himbert* und *Regitz*^[99] schon in kaltem Chloroform ein und enthält ein Triazol-Derivat (213): 100% für R = C₆H₄N(CH₃)₂-p, 62% für C₆H₅, 30% für C₆H₄Cl-p und 0% für C₆H₄NO₂-p. Bei den 1-Aryl-5-aminotriazolen des Typs (209) ist die offenkettige Form (210) nicht direkt nachweisbar. Deren Begünstigung bei den 1-Sulfonyltrialzolen (213) ist sowohl auf eine Beeinträchtigung der Triazol-Meso-

merie als auch auf die Anion-Stabilisierung im Amidinodiazalken (214) zurückzuführen.

9.5. Konjugierte Azide



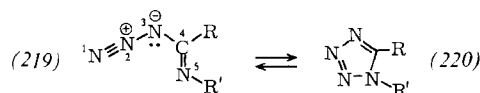
Aufregender als eine Wagenladung weiterer Bestätigungen des allgemeinen Reaktionsschemas ist ein negativer Befund: Vinylazide (215) cyclisieren nicht zu 1,2,3-Triazolen (217)! Stattdessen bilden sich unter N₂-Abgabe 2H-Azirine (218)^[100], wie zuerst *Smolinsky*^[101] für (215), R = C₆H₅, (350 °C, Gasphase) konstatierte.

Selbst wenn unerwarteterweise (215) stabiler als (216) sein sollte, würde die anschließende Aromatisierung der 4H-Triazole gemäß (216) \rightarrow (217) eine ungünstige Gleichgewichtslage (215) \rightleftharpoons (216) überwinden. Ist es denkbar, daß die Prototropie (216) \rightarrow (217) langsam ist und von der Stickstoff-Eliminierung (215) \rightarrow (218) überrundet wird? Dies ist um so weniger zu erwarten, als (216) eine stärkere Säure sein sollte als das 3H-Pyrazol (161), das als Zwischenstufe auf dem Weg vom Vinyldiazomethan (160) zum Pyrazol (162) durchlaufen wird (siehe Abschnitt 9.1). Die Reaktion (160) \rightarrow (162) findet sogar viel rascher statt ($E_a = 22.6$ kcal mol⁻¹) als die Azirin-Bildung aus Vinylaziden, für die $E_a = 26.6$ –30.5 kcal mol⁻¹ gemessen wurde^[102]. Als Bildungsweg der 2H-Azirine aus Vinylaziden wird ein 3,5-Ringschluß von (215) unter gleichzeitiger N₂-Eliminierung (kein freies Nitren) favorisiert.

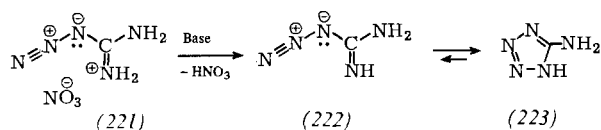
Leroy et al.^[103] führten quantenchemische Rechnungen zur Cyclisierung des Vinylazids (215) \rightarrow (216), R = H, aus, wobei eine 90°-Drehung um die terminale CC-Bindung, aber keine Rotation um die Bindung zwischen N-1 und N-2 angenommen wurde; dies entspricht dem Reaktionsweg A) in Abschnitt 9.1. Die Berechnung der Hyperfläche mit einer ab-initio-SCF-Methode legte einen frühen Übergangszustand mit schwacher N1—C5-Bindung und 25°-Drehung um die C4—C5-Bindung nahe. Das gestreckte Azidsystem ist dabei auf 129° abgewinkelt, und die Elektronen der Extra- π -Bindung zwischen N-1 und N-2 sind schon als Paar an N-2 lokalisiert. Die Aktivierungsenergie wurde mit dem Basissatz STO-3G zu 33 kcal mol⁻¹, mit 4-31 G dagegen zu 41 kcal mol⁻¹ berechnet; noch größer ist die Abweichung in der Reaktionswärme (–56 bzw. –11 kcal mol⁻¹). Man wünscht sich eine vergleichende Berechnung der Vinyldiazomethan-Cyclisierung.

Unter Basekatalyse lassen sich 1,2,3-Triazole aus Vinylaziden gewinnen. Diese im Anion stattfindende Cyclisierung wird in Abschnitt 12.2 besprochen.

Beim Versuch, Iminoazide (219) aus Imidsäure-chloriden oder Nitriliumsalzen mit dem Azid-Ion oder auf zahlreichen anderen Wegen zu synthetisieren, isoliert man stattdessen

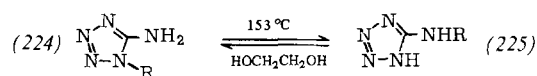


die Tetrazole (220). Der aromatische Charakter von (220) ist wohl für die Lage und die schnelle Einstellung des Gleichgewichts in diesem System ausschlaggebend. Nur elektronenziehende Substituenten vermögen die Azidform zu stabilisieren; Beispiele sind (219), $R = CF_3$, $R' = \beta$ -Naphthyl^[104] sowie $R = C_6H_5$, $R' = OH$ oder OCH_3 ^[105].

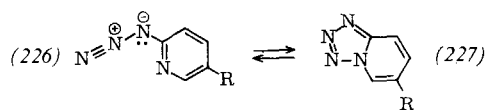


Bei seinen Untersuchungen über Aminoguanidine setzte Thiele^[106] 1892 aus dem „Diazoguanidin-nitrat“ – Hantzsch und Vagt^[107] formulierten es korrekt als (221) – mit Natriumacetat die „Amidotetrazolsäure“ frei, heute 5-Aminotetrazol (223) genannt. Das Amidinoazid (222) cyclisiert bei 0 °C in Wasser bei pH=9 mit einer Halbwertszeit von 2.2 min; die Aktivierungsenergie beträgt 17.8 kcal mol⁻¹^[108].

Ähnlich wie bei der Cyclisierung (215) → (216), $R = H$, bemühten sich Leroy et al.^[109] auch um die ab-initio-Berechnung der Energiefläche für die Reaktion (219) → (220), $R = R' = H$. Sie legten der Cyclisierung das einfache Reaktionsmodell C (Abschnitt 9.1) zugrunde: N-5 bewegt sich mit seinem einsamen Elektronenpaar ohne Rotation gegen die Extra- π -Bindung, die sich in der Ebene des σ -Gerüsts befindet. Der Übergangszustand ist erreicht, wenn das Azidsystem einen Winkel von 136° einschließt. Aktivierungsenergie und Reaktionswärme hängen auch hier irritierend stark vom Basissatz ab: 12.3 und -66 kcal mol⁻¹ (STO-3G) sowie 24 und -18 kcal mol⁻¹ (4-31 G)^[103].



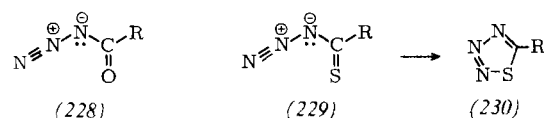
Die Dimroth-Umlagerung 1- und 5-substituierter Tetrazole, (224) ⇌ (225), findet über die substituierten Amidinoazide statt. Deren Konzentration im Gleichgewicht mit (224) und (225) ist so klein, daß die Umlagerung hoher Temperatur bedarf. Henry, Finnegan und Lieber^[108] bestimmten folgende Gleichgewichtsanteile an 1-substituiertem Tetrazol (224): 96% für $R = CH_3$, 37% für $R = C_6H_5$ und 21% für $R = C_6H_4Cl-p$. Elektronenziehende 1-Substituenten destabilisieren also das Tetrazol (224), wie wir dies oben für die 5-Amino-1,2,3-triazole (209) ⇌ (211) beschrieben. Für $R = \text{Aryl}$ ergaben die Logarithmen von Geschwindigkeits- und Gleichgewichts-Konstanten lineare Hammett-Diagramme.



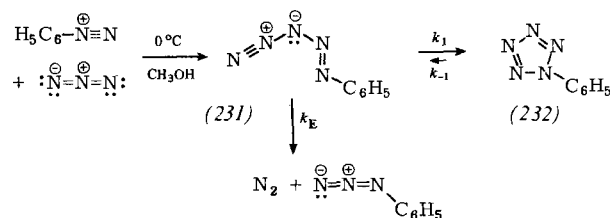
Tetrazolo[1,5-*a*]pyridin (227), $R = H$, ist das Cyclisierungsprodukt des unbekannten 2-Pyridylazids (226), $R = H$. In (227) bleibt die Aromatizität von (226) erhalten. Eine kleine Gleichgewichtskonzentration an (226), $R = H$, verrät sich durch 1,3-dipolare Cycloadditionen an Enamine^[110] oder Acetylen-carbonsäureester^[111] bei erhöhter Temperatur.

Während (227), $R = NO_2$, im Kristall als solches vorliegt, wiesen Boyer und Miller^[112] 1959 nach, daß in Lösung ein

mobiles Gleichgewicht zwischen (226) und (227), $R = NO_2$, besteht. Seitdem wurden Imidazid-Tetrazol-Gleichgewichte bei so zahlreichen Heteroaromaten beobachtet und gemessen, daß hier wohl die am breitesten dokumentierte 1,5-dipolare Cyclisierung vorliegt. Elektronenziehende Substituenten oder sehr elektronenarme N-Heterocyclen begünstigen die Azidform aus zwei Gründen: a) Die negative Formalladung des Azids wird zusätzlich delokalisiert, b) die konkurrierende Mesomerie destabilisiert den anellierten Tetrazolring. Auf Übersichten von Tišler^[113] und Butler^[114] sei verwiesen.



Acylazide (228) liegen offenkettig vor, während Thioacylazide (229) vollständig zu 1,2,3,4-Thiatriazolen^[115] cyclisieren; die analogen Verhältnisse bei Acyl- und Thioacyl-diazomethanen (Abschnitt 9.4) legen vergleichbare Mesomerieenergien für Azid- und Diazoalkan-System nahe. Die Umsetzung von Thioacylhydraziden mit HNO₂ ergibt 1,2,3,4-Thiatriazole (230), wobei die Azide (229) als Zwischenstufe angenommen werden müssen. Auch bei der Reaktion des Thiobenzoylchlorids mit dem Azid-Ion bei -100 °C war (229), $R = C_6H_5$, nicht nachweisbar^[115]; die Elektrocyclisierung zu (230) ist rascher als die einleitende nucleophile Substitution.



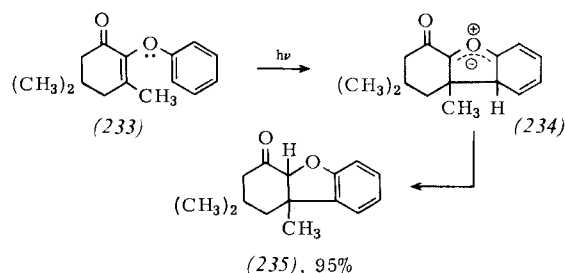
Enthält das Pentadienyl-Anion-System im Imidazid (219) noch ein C-Atom neben vier N-Atomen, so ist im Benzoldiazidoazid (231) der Austausch der C-Atome konsequent zu Ende geführt worden. Der Pentazolring in (232) kann nur noch ehrenhalber als „organisch“ gelten, da er das Endglied der aromatischen Azole ist. Ein Blick auf die Formel (231) überzeugt davon, daß die Ableitung vom Pentadienyl-Anion einen isoelektronischen und vierfachen isoionischen Austausch erfordert.

Die Umsetzung von Benzoldiazoniumchlorid mit Lithiumazid in Methanol führt rasch zum Benzoldiazidoazid (231), das in konkurrierende Reaktionen eintritt: Die Stickstoff-Eliminierung (k_E) und die Elektrocyclisierung (k_1) zu (232) finden im Verhältnis 76:24 statt^[116]. Über das offenkettige Diazidoazid (231) zerfällt Phenylpentazol (232) mit einer Halbwertszeit von 14 min bei 0 °C in Phenylazid und Stickstoff. Nicht nur das Schicksal einer ¹⁵N-Markierung^[116], sondern auch die UV-Spektren der kristallin isolierbaren Arylpentazole^[117] forderten die Struktur (232). Die Zerfallsgeschwindigkeit der Arylpentazole hängt in gleicher Weise von der Natur der Arylgruppe ab wie die Geschwindigkeit der Dimroth-Umlagerungen (209) → (211) und (224) → (225). Ist C_6H_5 in (232) durch $C_6H_4NO_2-p$ ersetzt, vermindert sich die Halbwertszeit auf 2 min, bei Ersatz durch $C_6H_4N(CH_3)_2-p$ und $C_6H_4O^-p$ erhöht sie sich dagegen auf 69 bzw. 127 min bei 0 °C^[118].

In einer alternativen Beschreibung bildet das Azid-Ion in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition mit dem Benzoldiazonium-Ion unmittelbar das Pentazol (232); damit konkurriert der Zerfall über (231) in N_2 + Phenylazid. In diesem zweiten Reaktionsmodell handelt es sich beim (232)-Zerfall um eine einstufige 1,3-dipolare Cycloreversion^[119]. Die Analogie mit dem Imidazid-Tetrazol-System läßt uns das Formelschema mit der electrocyclischen Beziehung $(231) \rightleftharpoons (232)$ bevorzugen.

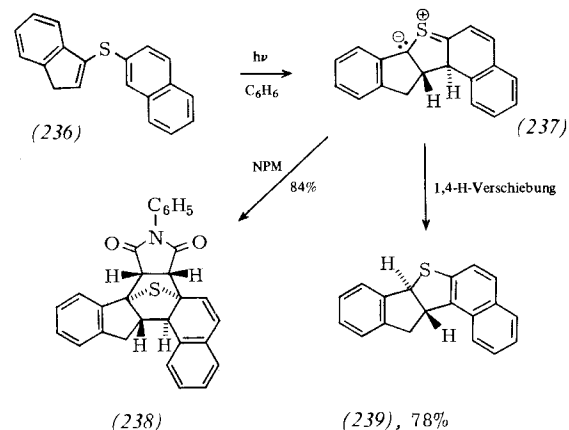
10. Isoelektronischer Austausch in 3-Position

10.1. Photocyclisierungen ladungsfreier Systeme



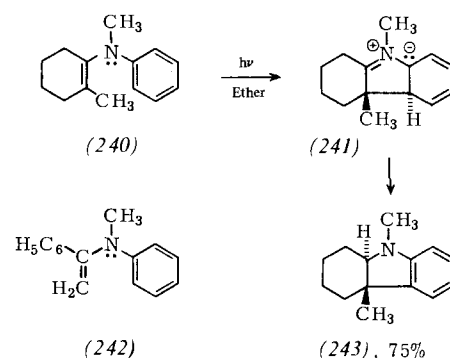
(233) kann als Derivat des Divinylethers angesehen werden, der seinerseits aus dem Pentadienyl-Anion durch isoelektronischen Ersatz des 3-CH durch das O-Atom hervorgeht. Nach Schultz und Lucci^[120] cyclisiert (233) lichtinduziert zum Hydrobenzofuran-Abkömmling (235). Das cyclische Carbonyl-ylid (234) ist eine plausible Zwischenstufe; es wird durch die benachbarte Carbonylfunktion stabilisiert. Einer thermischen Rückkehr, $(234) \rightarrow (233)$, wird durch eine abschließende Prototropie Einhalt geboten. Man darf erwarten, daß der Gesamtprozeß $(233) \rightarrow (235)$ exergonisch ist.

Im Gegensatz zu Divinylsulfid kann Phenylvinylsulfid photocyclisieren und gibt in Gegenwart von Iod wenig Benzol[b]thiophen^[121]. Acylsubstitution trägt zur Stabilisierung des Thiocarbonyl-ylids bei; wird in Verbindung (233) der Ethersauerstoff gegen Schwefel ausgetauscht, so erhält man bei der Belichtung 91% (235), S statt O^[122]. Das folgende Beispiel beweist die Conrotation bei der Electrocyclisierung, wie sie von der Orbitalkontrolle für den angeregten Singulettzustand gefordert wird.

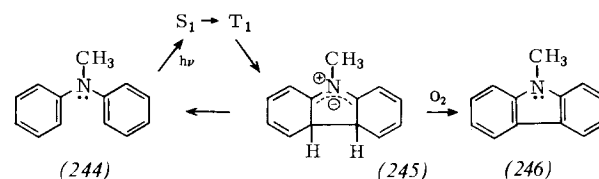


3-Indenyl-2-naphthylsulfid (236) wird photochemisch nach Schultz und De Tar^[123] in Benzol mit 78% Ausbeute in das pentacyclische Dihydrothiophen-Derivat (239) umgewandelt. Die *trans*-Verknüpfung der fünfgliedrigen Ringe in

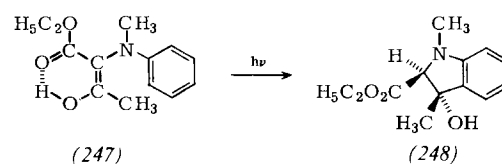
(239) soll das Resultat einer conrotatorischen Photocyclisierung $(236) \rightarrow (237)$ mit nachfolgender suprafacialer 1,4-H-Verschiebung sein. Bestrahlt man (236) in Gegenwart von *N*-Phenylmaleinimid (NPM) als Dipolarophil, wird das intermediäre Thiocarbonyl-ylid (237) abgefangen, und man isoliert das Cycloaddukt (238). Die Röntgen-Strukturanalyse bewies die Konfiguration (238) mit den *trans*-vicinalen H-Atomen an der neuen σ -Bindung, die durch Electrocyclisierung $(236) \rightarrow (237)$ entsteht. Der fehlende Einfluß von Triplett-Sensibilisatoren läßt vermuten, daß die Reaktion über den S_1 -Zustand von (236) verläuft.



Chapman et al.^[124] studierten die Photocyclisierung des *N*-Cyclohexenylanilin-Derivats (240), die den Hexahydrocarbazol-Abkömmling (243) erbrachte; die *trans*-Verknüpfung der gesättigten Ringe wurde durch Röntgen-Strukturanalyse eines Dibrom-Derivats von (243) gesichert. Auch hier liegt der Rückschluß auf conrotatorischen Ringschluß zum Azomethin-ylid (241) und suprafaciale 1,4-H-Verschiebung nahe; diese Verschiebung ist aus dem Grundzustand von (241) symmetrie-erlaubt. An einem anderen Modell – *N*-Methyl-*N*-(α -phenylvinyl)anilin (242) – wurde eine Erhöhung der Quantenausbeute durch Triplett-Sensibilisatoren festgestellt. Für die direkte Bestrahlung ist eine Cyclisierung vom S_1 aus möglich, da Triplett-Löcher ohne Einfluß waren.



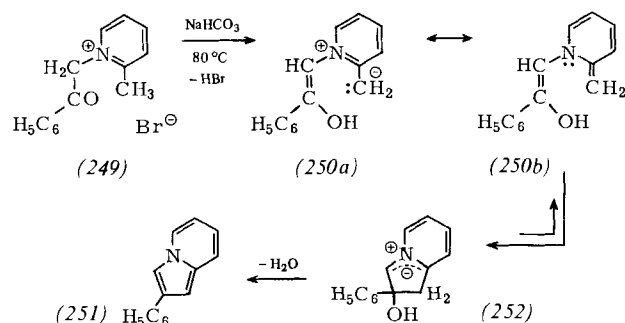
Grellmann et al.^[125] beobachteten bei der Blitzanregung von *N*-Methyl-diphenylamin (244) eine bei 610 nm absorbierende Zwischenstufe, die als Azomethin-ylid (245) angesehen wurde. In der entgasten Cyclohexanlösung kehrt (245) mit einer Halbwertszeit von 11 ms bei 25 °C zu (244) zurück, während in Anwesenheit von O_2 *N*-Methylcarbazol (246) gebildet wird. Quantitative Versuche zeigten eine Hemmung der Bildung von (245) durch Sauerstoff, so daß eine vorausgehende Triplett-Zwischenstufe vermutet wurde.



Die lichtinduzierte Cyclisierung des 2-(*N*-Methylanilino)acetessigesters (247) zum Dihydroindol-Derivat (248) ist quantitativ. Setzte man dem Medium etwas Essigsäure zu, schloß sich die Dehydratisierung von (248) zum 1,3-Dimethylindol-2-carbonsäureester an^[126].

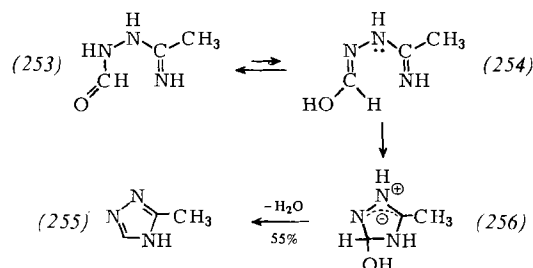
10.2. Thermische Cyclisierungen ladungsfreier Systeme mit Folgereaktionen

Die Synthese von Indolizinen nach *Tschitschibabin*^[127] aus α -Picolin und α -Halogenketonen wurde an Hunderten von Beispielen ausgeführt^[128]. In den isolierbaren Picoliniumsalzen, z. B. (249)^[127], ist die Acidität der Methylgruppe so gesteigert, daß schon Natriumhydrogencarbonat die Deprotonierung auslöst.

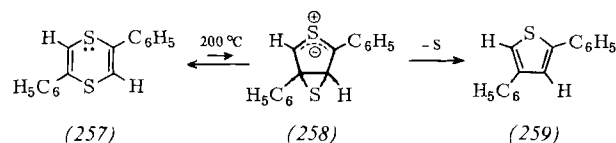


Neben der zwitterionischen Grenzformel (250a) ist die ladungsfreie Formel (250b) für die Enolform zu diskutieren. Die Elektrocyclisierung führt zum Azomethin-ylid (252), das durch Wasserabspaltung zu 2-Phenylindolizin (251) aromatisiert.

In bedeutenden Arbeiten hat *Kröhnke*^[129] schon 1933 die Ähnlichkeit von β -Diketonen und *N*-Acylalkylpyridinium-Salzen betont, womit das Auftreten der Enolform (250) plausibel wird. Solange jedoch Studien zum Mechanismus fehlen, kann man nicht ausschließen, daß die Ketoform nach Art einer Aldolkondensation reagiert^[130].

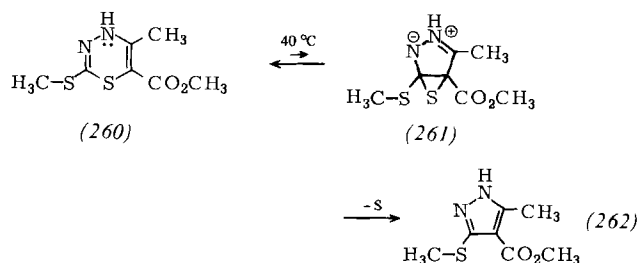


Findet die Cyclisierung von *N*¹-Formylacetamidrazon (253) bei 100 °C zu 3-Methyl-1,2,4-triazol (255)^[131] über die Iminol-Form (254) statt? Das Azomethin-imin (256) würde durch Dehydratisierung aromatisiert. Eine von (253) ausgehende Carbonyladdition ermöglicht allerdings eine Stufenfolge ohne Elektrocyclisierung.



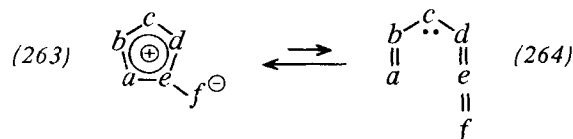
Parham und *Traynelis*^[132] beobachteten 1954 die Abspaltung von Schwefel aus 2,5-Diphenyl-1,4-dithiin (257) bei 200 °C, die mit 69% Ausbeute zu 2,4-Diphenylthiophen (259) führte. Die intramolekulare Elektrocyclisierung des Divinylsulfid-Systems in (257) bietet eine attraktive Erklärung für die Ringkontraktion; das Thiocarbonyl-ylid (258), zunächst nur in kleiner Gleichgewichtskonzentration gebildet, wandelt sich durch Schwefelabspaltung in das aromatische Thiophen (259) um [vgl. (74) → (73) in Abschnitt 6].

Ohne Nebenreaktionen vollzieht sich die entsprechende Ringkontraktion von 1,4-Dithiin-2,3,5,6-tetracarbonitril, die mit 98% Ausbeute Thiophentetracarbonitril ergibt^[133]. Das intermediäre, (258) entsprechende Thiocarbonyl-ylid wird hier durch zwei Cyangruppen stabilisiert.

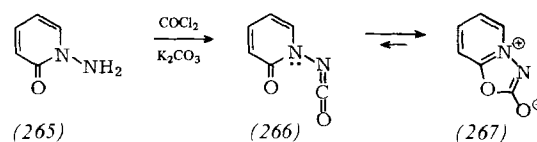


Noch besser als Schwefel sollte eine N-Funktion als Oniumzentrum den cyclischen 1,3-Dipol stabilisieren: Ein Iminium-Ion ist günstiger als ein Sulfonium-Ion. Ringkontraktionen von 1,2,4-Thiadiazinen sind in großer Zahl bekannt; sie beruhen alle auf der Fähigkeit des Thiiran-Schwefels zur cheletropen Eliminierung. Schon beim Umkristallisieren aus organischen Medien verliert (260) nach *Beyer* et al.^[134] Schwefel unter Bildung des gelben Pyrazols (262). Das bicyclische Azomethin-imin (261) ist eine plausible Zwischenstufe.

10.3. Bildung und Ringöffnungen mesoionischer Heteroarene

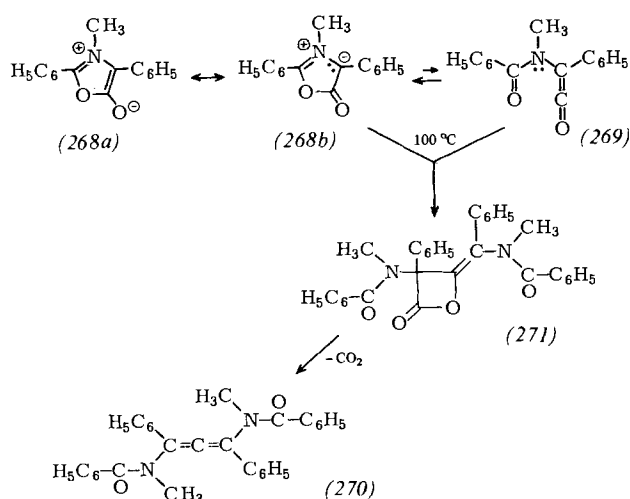


Ollis und *Ramsden*^[135] postulierten für mesoionische Verbindungen (263) des Typs A eine Valenztautomerie mit offenkettigen cumulierten Systemen (264), die ein Pentadienyl-Anion mit isoelektronischem Austausch in 3-Position enthalten. Der energetische Vorzug des mesoionischen Heterocyclus ist so groß, daß selbst der spektroskopische Nachweis von (264) im thermischen Gleichgewicht mit (263) bisher noch nicht gelungen ist.

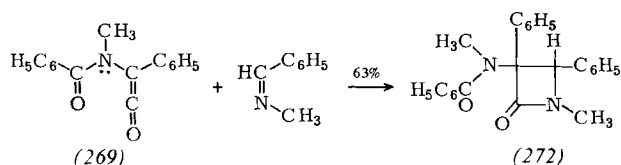


Bei der ersten Synthese eines Isosydnons, des Bicyclus (267), setzte *Hoegerle*^[136] (265) mit Phosgen und Kaliumcarbonat in Chloroform um. Das Isocyanat (266) ist dabei als Zwischenstufe wahrscheinlich, wenngleich es nicht nachge-

wiesen wurde. Analoge Acylamino-isothiocyanate fungieren nach *Grashey et al.*^[137] als Zwischenstufen für die Bildung von 1,3,4-Oxadiazolium-2-thiolaten aus Carbonsäurehydraziden und Thiophosgen.



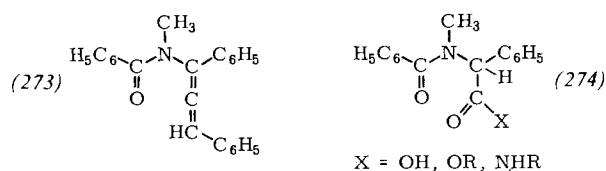
Das mesoionische Oxazolium-5-olat (268a) gibt sich in der Grenzformel (268b) als cyclisches Azomethin-ylid zu erkennen. Die Thermolyse bei 100 °C erbrachte zu 83% das Allen-Derivat (270)^[138]. Es ist bekannt, daß Keten-Dimere des β -Lacton-Typs beim Erhitzen Allene ergeben. Wahrscheinlicher als die Vereinigung zweier Moleküle des offenkettigen Valenztautomers, des Benzamidoketens (269), ist jedoch eine Umsetzung von (269) mit (268) zum β -Lacton (271), das alsdann CO₂ verliert. Das Keten (269) tritt nämlich in so geringer Konzentration auf, daß die IR-Absorption des cumulierten Systems nicht sichtbar wurde.



Aus der Umsetzung des „Münchnons“ (268) – die Namensgebung schließt sich an die des Sydnon an – mit *N*-Benzyliden-methylamin bei 80 °C geht das β -Lactam (272) mit 63% Ausbeute hervor^[139]. Die Synthese von β -Lactamen aus Ketenen und Azomethinen wurde von *Staudinger* vor 70 Jahren entdeckt. Das Keten (269) ist daher als Zwischenstufe wahrscheinlich. Wie Azomethine fangen auch Carbodiimide, Enamine^[139] und 3-Dimethylamino-2*H*-azirine^[140] das Keten-Tautomer (269) ab.

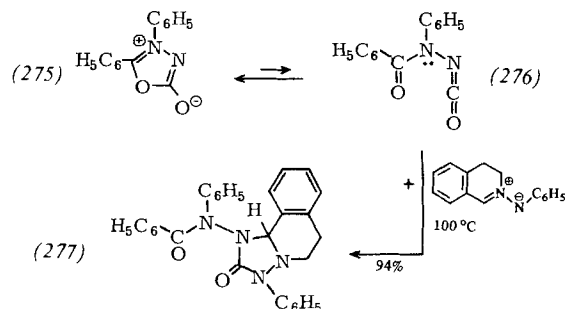
Anders als in den Beispielen in Abschnitt 10.2 ist der cyclische 1,3-Dipol (268) hier thermodynamisch bevorzugt. Dies kann man der wirksamen Ladungsdelokalisierung in (268) und der Aromatizität des mesoionischen Ringes zuschreiben.

Die Bildung des Allens (273) aus dem Münchnon (268) mit Benzyliden-triphenylphosphoran erfordert gleichfalls

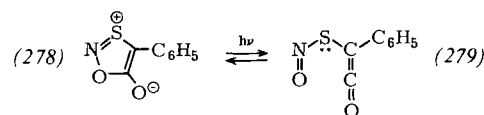


das valenztautomere Keten (269) als Reaktionspartner^[141]. Die Reaktion erinnert an eine der ersten Carbonyl-Olefinierungen, die Synthese von Tetraphenylallen aus Diphenylketen und Diphenylmethylen(triphenyl)phosphoran nach *Staudinger* und *Lüscher*^[142].

Die gelbe mesoionische Verbindung (268) entfärbt sich in Methanol unter Bildung von (274), X = OCH₃; Alkohololyse, Hydrolyse und Ammonolyse lassen sich ebenfalls über das tautomere Keten (269) zwanglos erklären^[138].



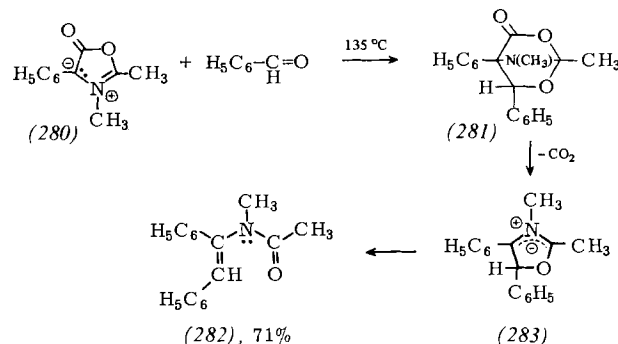
Grashey und *Jänchen*^[143] fingen das im thermischen Gleichgewicht mit Diphenyl-1,3,4-oxadiazolium-2-olat (275) (Isosydnon) vermutete Isocyanat-Tautomer (276) durch 1,3-dipolare Cycloaddition mit 3,4-Dihydroisochinolinium-*N*-phenylimid ab. Die Additionsrichtung in (276) entspricht derjenigen, die man bei der Anlagerung des gleichen 1,3-Dipols an Phenylisocyanat beobachtete.



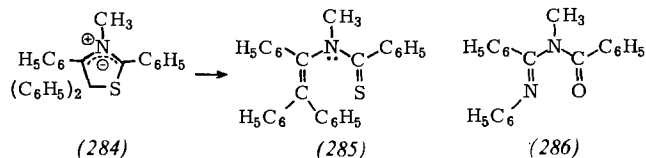
Der einzige direkte Nachweis des offenkettigen cumulierten Systems gelang durch Photolyse des 1,3,2-Oxathiazolium-5-olats (278) in der festen Stickstoff-Matrix bei 10 K^[144]. Die IR-Absorption bei 2120 cm⁻¹ wurde dem Keten (279) zugeschrieben.

10.4. Cyclische 1,3-Dipole als Zwischenstufen bei Cycloreversionen

Das oben erwähnte mesoionische Oxazolion (268) erscheint in der Grenzformel (268b) als cyclisches Azomethin-ylid. Es ist einer Vielfalt von 1,3-dipolaren Cycloadditionen zugänglich^[145]. Die bicyclischen Primäraddukte verlieren CO₂; aus (268) und acetylenischen Dipolarophilen erhält man Pyrrole, während Ethylen-Derivate über die Stufe eines neuen intermediären Azomethin-ylids zu 2-Pyrrolinen führen.

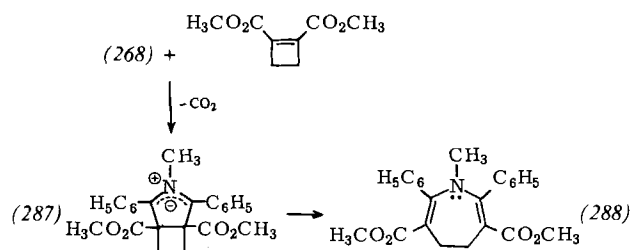


Einem neuen cyclischen Azomethin-ylid (283) begegnet man auch im Anschluß an die Umsetzung des Oxazolium-5-olats (280) mit Benzaldehyd. Der Cycloaddition an die Carbonylgruppe folgt als 1,3-dipolare Cycloreversion eine CO₂-Abspaltung aus (281). Das neue Azomethin-ylid (283) ist im Gegensatz zu (280) nicht mehr aromatisch stabilisiert und bildet durch elektrocyclische Ringöffnung das α -(*N*-Acetyl-*N*-methylamino)stilben (282)^[146]. Unterschiedliche Substituenten in 2- und 4-Stellung von (280) ermöglichen die Festlegung der Additionsrichtung.



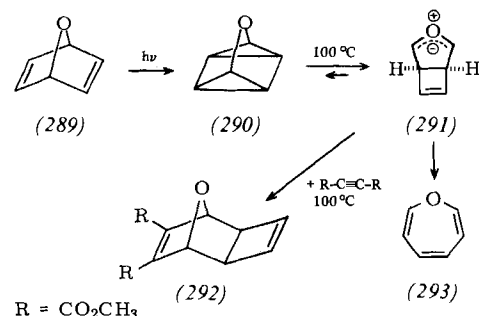
Thiocarbonylverbindungen übertreffen Carbonylverbindungen in der dipolarophilen Aktivität. Thiobenzophenon setzt sich mit dem Münchnon (268) schon bei Raumtemperatur um und ergibt über das neue Azomethin-ylid (284) quantitativ das Thioenamid (285)^[147].

Nitrosobenzol reagiert mit (268) bei 20 °C unter CO₂-Eliminierung mit 97% Ausbeute zum *N*-Benzoyl-amidin (286)^[148]. Bei der einleitenden Cycloaddition und der abschließenden elektrocyclischen Ringöffnung werden somit sukzessive π - und σ -Bindung der dipolarophilen Doppelbindung gelöst. Die Formeln (282), (285) und (286) illustrieren diese Trennung der Bestandteile des Dipolarophils.



Gibt es diese Aufspaltung auch für Dipolarophile mit CC-Doppelbindung? Oben wurde die andersartige Stabilisierung des neuen cyclischen Azomethin-ylids angedeutet: Prototropie zum 2-Pyrrolin oder Anlagerung eines zweiten Moleküls Dipolarophil^[149]. Am Beispiel des Cyclobuten-1,2-dicarbonsäureesters wurde die Aufspaltung von Martin et al.^[150] beobachtet. Beim Azomethin-ylid (287) fördert die Freisetzung der Spannungsenergie des viergliedrigen Ringes die intracyclische, zu (288) führende Ringöffnung.

Eine besonders hübsche intramolekulare Variante bietet die von Prinzbach et al.^[151] studierte Ringöffnung von 3-



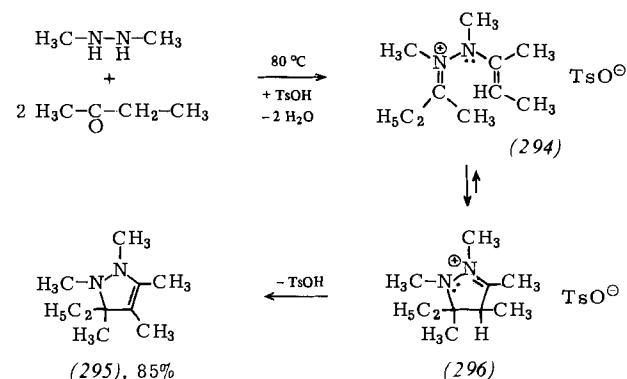
Oxaquadricyclan (290). Der photochemischen intramolekularen [2+2]-Cycloaddition von 7-Oxanorbornadien (289) folgt eine 1,3-dipolare Cycloreversion, die zum Carbonyl-ylid (291) führt. Akzeptiert man 101 kcal mol⁻¹ als Ringspannung des Quadricyclans^[152] und schätzt die in (291) verbleibende Spannung zu 38 kcal mol⁻¹, dann macht der Gewinn von 63 kcal mol⁻¹ Spannungsenergie beim Prozeß (290) → (291) eine Umkehr wenig wahrscheinlich.

Mit einer Halbwertszeit von 25 min bei 100 °C isomerisiert (290) zu Oxepin (293), einem Valenztautomer des Benzoloxids^[153]. Daß (293) durch elektrocyclische Ringöffnung des Carbonyl-ylids (291) entsteht, läßt sich durch Abfangen des 1,3-Dipols mit Acetylendicarbonsäureester (ADME) unter Bildung von (292) demonstrieren^[151]. Bei der Reaktion (291) → (293) handelt es sich nicht um die conrotatorische Ringöffnung von Cyclobuten, sondern um die disrotatorische des Cyclopentenyl-Anions. Die Cyclobuten-Doppelbindung ändert ihre Lage nicht.

11. Systeme mit zweifachem isoelektronischen Austausch

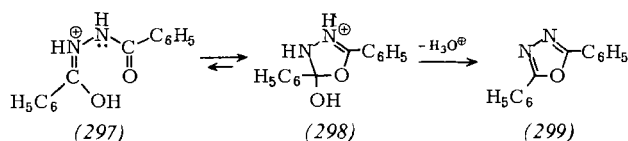
Ersetzt man CH⁺ in (1) oder (2) durch die ladungsfreie NR-Gruppe oder das O-Atom, so entstehen Heteropentadienyl- bzw. -cyclopentenyl-Systeme, die mit zwitterionischen oder ladungsfreien Grenzformeln beschrieben werden. Ein zweiter isoelektronischer Austausch führt zu Systemen, die netto positiv geladen sind. Je nach Austauschpositionen tragen die Grenzformeln entweder eine einfache positive oder zwei positive und eine negative Formalladung.

Eine möglicherweise im Kation verlaufende Cyclisierung wurde in Abschnitt 7 für die säurekatalysierte Pyrazolin-Bildung aus α,β -ungesättigten Hydrazonen [(91) → (92)] diskutiert. Sehr wahrscheinlich wird dieser Weg bei der von Elguero, Jacquier et al.^[154] studierten säurekatalysierten Kondensation von Ketonen mit 1,2-Dimethylhydrazin beschriftet.

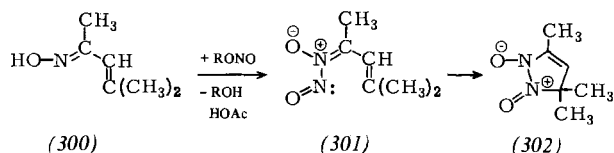


Das in siedendem Benzol bereitete Dienhydrazin wird zum Hydrazinium-ion (294) protoniert. Die Ladung bleibt bei der Cyclisierung erhalten, wird jedoch in (296) zum benachbarten Stickstoffatom verschoben. Abschließende Deprotonierung ergibt das persubstituierte 3-Pyrazolin (295). Das Kation (294) leitet sich von der Pentadienyl-Anion-Grenzformel (1b) durch isoelektronischen Austausch in den Positionen 2 und 3 ab; beim Kation (91) waren es dagegen die Positionen 1 und 2.

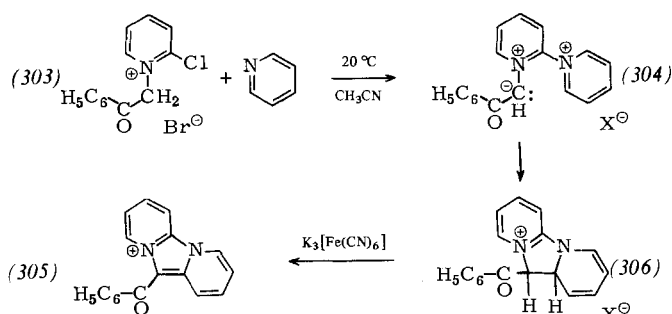
Stollé^[155] stellte 1899 1,3,4-Oxadiazole aus *N,N'*-Diacylhydrazinen durch Wasserabspaltung mit Zinkchlorid her. Spä-



ter bewährte sich Polyphosphorsäure bei 180 °C, um (299) in 92% Ausbeute aus *N,N*-Dibenzoylhydrazin zu bereiten^[156]. Wenn die Protonierung den Prozeß einleitet, dürfte diese wie bei Carboxamiden am Sauerstoff unter Bildung von (297) stattfinden; sinngemäß kann man das Proton durch andere elektrophile Agentien ersetzen. Die Cyclisierung zu (299) ist wieder von der Wanderung der positiven Ladung begleitet.



Eine von *Harries et al.*^[157] aus Mesityloxid-oxim (300) durch Nitrosierung erhaltene Verbindung erkannte *Freeman*^[158] als Trimethyl-5*H*-pyrazol-1,2-dioxid (302). Die offenkettige Vorstufe, das Nitrosonitron (301), ist ein Heteropentadienyl-Anion vom Typ (1c) mit zweifachem isoelektronischem Austausch; die positive Ladung wird durch die negative des Oxidsauerstoffs an N-2 kompensiert. Man kann die Reaktion auch als elektrocyclischen Ringschluß eines Heterohexatriens (Abschnitt 12.5) auffassen.



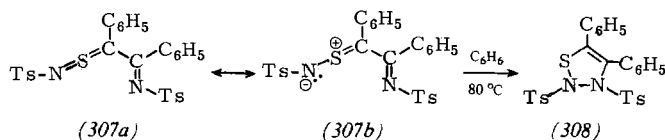
Beim isoelektronischen Ersatz von CH durch RN in 2- und 4-Stellung bleibt die negative Ladung in 1,3,5-Position erhalten. Während die offenkettigen Spezies zwei positive und eine negative Formalladung enthält, bleibt nach dem Ringschluß nur noch eine positive Ladung übrig. *Kröhnke et al.*^[159] setzten 2-Chlor-1-phenacylpyridinium-bromid (303) mit 2 Äquivalenten Pyridin um. Auf die Quartärisierung folgt die zu (304) führende Deprotonierung mit dem zweiten Äquivalent Pyridin. Als pyridinio-substituiertes aromatisches Azomethin-ylid entspricht (304) dem genannten Ladungstyp. Das cyclische Dihydrodipyridoimidazolium-Ion (306) wurde als Perchlorat kristallisiert und zum Heteroaren (305) dehydriert.

12. Grenzfälle und Grenzüberschreitungen

12.1. Isoelektronischer Austausch durch ein zum Wertigkeitswechsel befähigtes Element

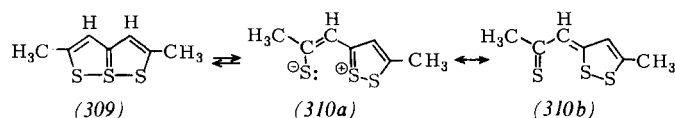
Das aus einer Wittig-Reaktion resultierende Produkt (307) läßt sich mit vierwertigem Schwefel ohne Formalladung als

(307a) oder als Sulfonium-Zwitterion (307b) wiedergeben. Von (307b) aus erscheint der Ringschluß zum Δ^4 -1,2,3-Thiadiazolin (308)^[160] als Cyclisierung eines imid-konjugierten

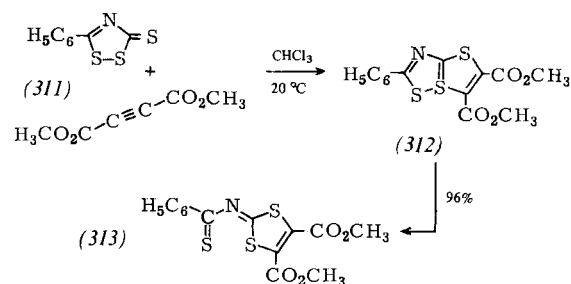


1,3-Dipols; wählt man die Grenzformel (307a), dann wird die Ladungswanderung bei der Elektrocyclisierung durch Übergang vom vier- zum zweiwertigen Schwefel kompensiert.

Eine von *Arndt et al.*^[161] aus 2,4,6-Heptantrion und P_4S_{10} erhaltene Verbindung erwies sich bei der Röntgen-Strukturanalyse^[162] als 2,5-Dimethyl-6a-thiathiophthen (309). Die drei Schwefelatome sind colinear mit gleichen Abständen

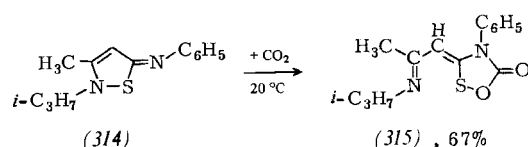


von 2.40 Å angeordnet. Die Begriffe „no bond resonance“ und Meribicyclomesomerie wurden benutzt, um einen Bindungszustand zu beschreiben, der am besten mit tetravalentem mittlerem Schwefel gemäß (309) wiedergegeben wird. Die meisten Reaktionen von (309) lassen sich zwanglos in der Annahme einer Valenztautomerie mit der monocyclischen 1,2-Dithiol-Struktur (310) erklären^[163]. Die Ringöffnung von (309) ist mit einer Änderung der Wertigkeitsstufe des mittleren Schwefels verbunden; das Produkt kann durch die Grenzstrukturen (310a) und (310b) beschrieben werden.



Bei zahlreichen 1,3-Cycloadditionen der 1,2-Dithiol-3-thione und verwandter Ringsysteme an dipolarophile Mehrfachbindungen entstehen Produkte, deren Bildung verständlich wird, wenn man eine bicyclische Zwischenstufe mit vierwertigem Schwefel annimmt. *Behringer et al.*^[164] setzten 5-Phenyl-1,2,4-dithiazol-3-thion (311) mit Acetylenedicarbonsäureester um und gelangten zum 2-Thiobenzoylimino-1,3-dithiol-Derivat (313). Die Ringöffnung (312)→(313) ist wieder mit dem Wertigkeitswechsel des Schwefels verbunden.

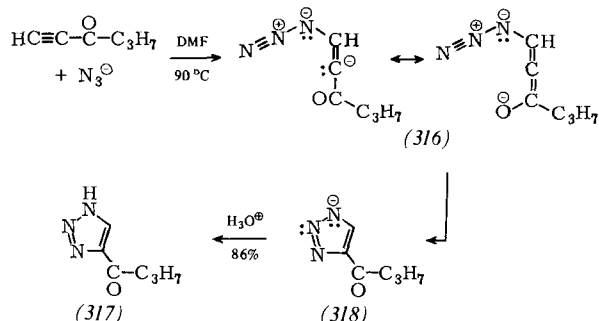
Schließlich sei auf das 5-Imino-3-isothiazolin (314) verwiesen, das nach *Goerdeler et al.*^[165] Kohlendioxid unter



Druck aufnimmt und nach Schließung des zweiten fünf-gliedrigen Ringes den ersten electrocyclisch öffnet unter Bildung des 1,2,4-Oxathiazolidin-5-ons (315).

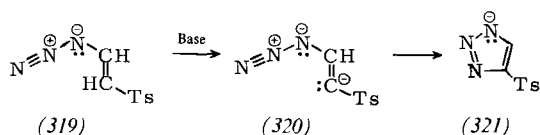
12.2. Zusätzliche negative Ladung im konjugierten 1,3-Dipol des Propargyl-Allenyl-Typs

In Abschnitt 9.5 wurde erwähnt, daß die thermische Electrocyclisierung von Vinylaziden nicht erreicht werden konnte. Wohl gelang die Reaktion mit der deprotonierten Spezies.

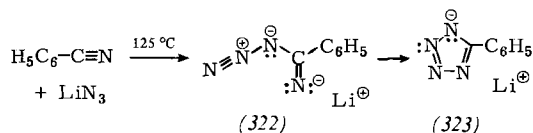


Nesmeyanov et al.^[166] behandelten 1-Hexin-3-on mit Natriumazid in Dimethylformamid (DMF), also im nichtprotischen Medium, und isolierten nach Ansäuern 4-Butyrol-1,2,3-triazol (317). Die Richtung der Azid-Addition wird von der Stabilisierung des Anions (316) als Allenolat diktiert. Auch Phenylacetylen ist der Triazolbildung mit Natriumazid zugänglich, wenn man die Komponenten 160 h in Dimethylsulfoxid bei 120 °C reagieren läßt^[167].

Das Anion (316) ist ein Vinylazid, bei dem in 5-Position durch formale Deprotonierung ein freies Elektronenpaar auftritt, dessen Orbital sich in der σ -Ebene des Pentadienyl-Systems befindet. Dadurch wird einerseits die Nucleophilie von C-5 erhöht, andererseits die unmittelbare Bildung des aromatischen Triazol-Anions (318) beim Ringschluß ermöglicht. Wahrscheinlich folgt die Cyclisierung (316) \rightarrow (318) dem Schema C) der nucleophilen Addition (Abschnitt 9.1).



Man kann auch das 2-Azidovinyl-toluolsulfonat (319) mit KOrBu oder Natrium-toluolsulfat zu (320) deprotonieren, das dann zum Triazol-Anion (321) cyclisiert^[168]. Der alkalische H,D-Austausch in (319) belegt die Acidität des 5-CH.

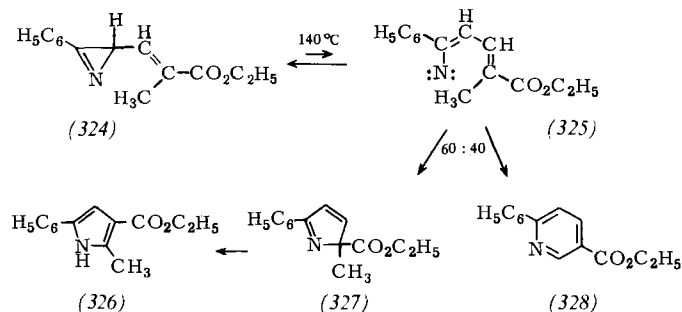


Die Synthese von 5-substituierten Tetrazolen durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Stickstoffwasserstoffsäure an Nitrile muß häufig bei erhöhter Temperatur im Autoklaven vorgenommen werden. Rascher und weniger gefährlich ist die Anlagerung des Azid-Anions an die Nitrilgruppe, wobei man mit Ammoniumazid in DMF^[169] oder mit Lithiumazid

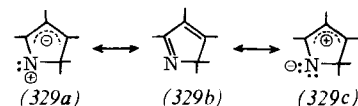
in Glykolmonoethylether bei 125 °C arbeitet^[170]; anschließend wird das Tetrazol mit Mineralsäure aus dem Salz freigesetzt. Benzonitril liefert dabei über das Anion (322) das 5-Phenyltetrazol-yl-Anion (323). Die Analogie mit (316) und (320) läßt den Weg über (322) plausibler erscheinen als eine einstufige 1,3-Cycloaddition, bei der die Reaktanden unmittelbar (323) ergeben.

12.3 Cyclisierung von Butadienyl-nitrenen und -carbenen

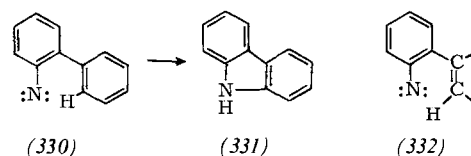
Die thermische Bildung von 2H-Azirinen aus Vinylaziden wurde in Abschnitt 9.5 erwähnt. Diese 2H-Azirine befinden sich bei höherer Temperatur anscheinend im Gleichgewicht mit Vinylnitrenen.



Nach Padwa et al.^[171] lagert sich das 2H-Azirin (324) in siedendem Xylol zum Pyrrol-Abkömmling (326) und zu 6-Phenylpyridin-3-carbonsäureester (328) um. Das Dienyl-nitren (325) ermöglicht als gemeinsame Vorstufe eine plausible Interpretation. Das Pyridin-Derivat (328) bildet sich durch Insertion in die C—H-Bindung der endständigen Methylgruppe mit nachträglichem Wasserstoff-Verlust; damit konkurriert die Electrocyclisierung zum 2H-Pyrrol (327), das durch 1,5-sigmatrope Estergruppen-Verschiebung mit anschließender Tautomerisierung zu (326) aromatisiert.



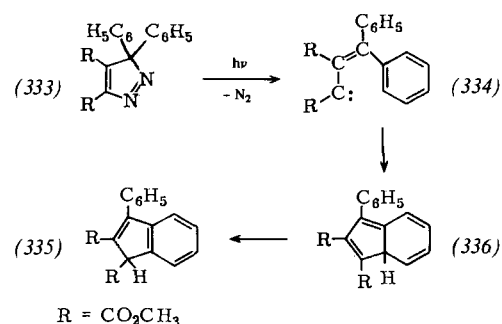
Das Dienylnitren (325) kann als 6 π - oder als 4 π -System electrocyclisieren, je nachdem ob der Stickstoff ein gefülltes oder leeres Orbital in das Pentadienyl-System einbringt. Daß die erwarteten Produkte (329a) bzw. (329c) beide unbedeutende mesomere Grenzstrukturen des α,β -ungesättigten Imins (329b) sind, macht die Alternative zu einem Scheinproblem. Auf die enge Beziehung zum Weg B) der Vinyldiazomethan-Cyclisierung (Abschnitt 9.1) sei hingewiesen.



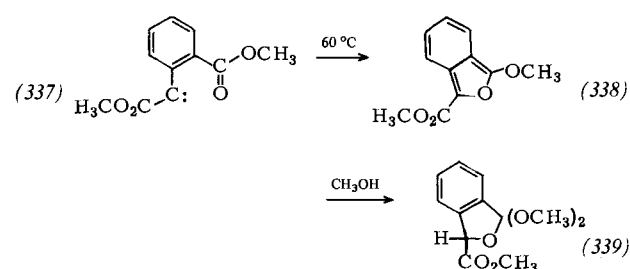
Der Ringschluß des Dienyl-nitrens (325) ist Prototyp einer großen Zahl von Cyclisierungen, bei denen ein oder beide En-Systeme aromatischen Ringen angehören. Die von Smith et al.^[172] gefundene Synthese von Carbazolen durch Ther-

molyse von 2-Azidobiphenyl (180 °C) und dessen Derivaten findet dort eine Grenze, wo Benzol-*o*-Substituenten mit dem intermediären Nitren in Wechselwirkung treten^[173]. Das Singulett-Nitren scheint für den Ringschluß (330)→(331) bei Thermolyse und Photolyse des Azids ausschlaggebend zu sein, denn die photosensibilisierte Reaktion gibt vorwiegend das Dimer von (330), 2,2'-Azobiphenyl^[174]. Die Desoxygenierung von 2-Nitroso- oder 2-Nitrobiphenyl mit Triethylphosphit verläuft ebenfalls über (330), wie *Sauer et al.*^[175] aus der Übereinstimmung der Konkurrenzkonstanten bei der Bildung stellungsisomerer Carbazole folgerten. Neben der electrocyclischen Reaktion über ein nichtaromatisches 8aH-Carbazol kann man für (330)→(331) auch eine weniger wahrscheinliche einstufige CH-Insertion diskutieren.

Auch der Synthese von Indolen kommt Bedeutung zu. Die Desoxygenierung von β,β -Dimethyl-*o*-nitrostyrol führt zu 2,3-Dimethylindol^[176], was für ein 2*H*-Indol als Zwischenstufe spricht. Für die Bildung des 2*H*-Indols ist eine CH-Insertion nicht denkbar.



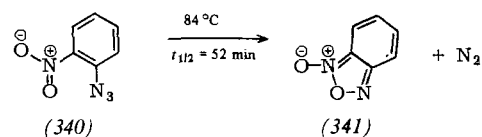
Unter dem Arsenal von Reaktionsmöglichkeiten wählen ungesättigte Carbene relativ selten die Pentadienyl-Cyclisierung. *Ege*^[177] bestrahlte das 3*H*-Pyrazol (333) und isolierte den Inden-Abkömmling (335) in 65% Ausbeute. Wenn (334) nicht die einstufige CH-Insertion eingeht, sondern den zweistufigen Weg über (336) beschreitet, dann wird die Analogie mit dem Verhalten der Dienyl-nitrene erkennbar.



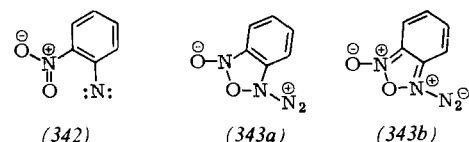
Nach *Ibata et al.*^[178] führt der Kupfer-katalysierte Zerfall der zugehörigen Diazoverbindung über das Carben (337) unter Pentadienyl-Cyclisierung zum Benzo[*c*]furan-Derivat (338). Dieses wird vom Solvens Methanol zum cyclischen Orthobenzoat (339) abgefangen oder reagiert mit *N*-Phenylmaleinimid zum 1,3-Cycloaddukt.

12.4. Kopplung des Ringschlusses mit Austritt einer Gruppe

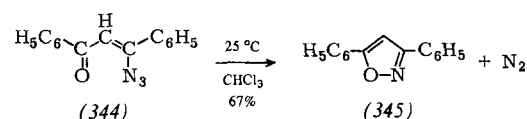
Nicht alle Azid-Thermolysen passieren das freie Nitren. *Zincke und Schwarz*^[179] beobachteten 1899, daß 2-Nitrophe-



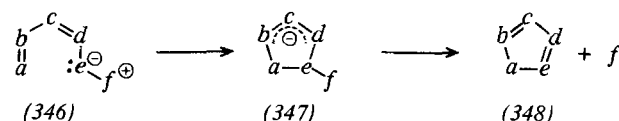
nylazid (340) schon bei 90 °C rasch Stickstoff verliert, wobei Benzofuroxan (341) entsteht. Die Stickstoff-Eliminierung aus (340) ist bei 84 °C 7000mal rascher als die aus Phenylazid^[180, 181], *m*- und *p*-Substituenten entfalten dagegen nur geringen Einfluß. Dies spricht für eine Wechselwirkung zwischen Nitro- und Azidgruppe im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Damit scheidet (342) als Zwischenstufe aus.



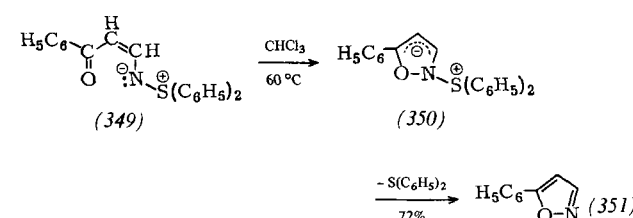
Neben einem einstufigen Prozeß, bei dem die Stickstoff-Abgabe mit der Schließung der ON-Bindung konzentriert ist, kann man auch eine zweistufige Folge annehmen: Im Nitrophenylazid (340) selbst findet eine Electrocyclisierung zu (343a) oder (343b) statt, der die N₂-Eliminierung zu (341) folgt. Nur in der Elektronenverteilung differieren (343a) und (343b); damit wird die Unterscheidung von elektrophiler oder nucleophiler Attacke des Nitrosauerstoffs auf das Azidsystem wesenlos. Wir bevorzugen (343b) als Illustration, da elektrophile Agentien die Azidgruppe am inneren Stickstoff angreifen.



Entsprechendes gilt für das ungesättigte Azid (344), das schon bei 25 °C Stickstoff verliert und 3,5-Diphenylisoxazol (345)^[182] erbringt.



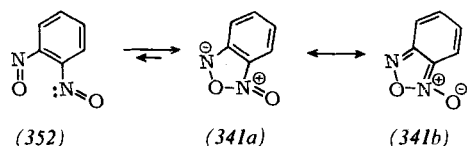
Die experimentelle Unterscheidung des konzentrierten Ablaufs (346)→(348) von demjenigen mit der Zwischenstufe (347) ist bisher nicht gelungen. Dagegen kann man zeigen, daß auch andere Abgangsgruppen als N₂ die Rolle von *f* übernehmen können.



Das Addukt (349) aus Benzoylacetylen und Diphenylsulfid cyclisiert nach *Tamura et al.*^[183] in siedendem Chloroform unter Abspaltung von Diphenylsulfid zu 5-Phenylisoxazol (351). Das Electrocyclisierungsprodukt (350) ist eine mögliche Zwischenstufe.

12.5. Cyclisierungen von Heterohexatrienen

Zincke und Schwarz^[179] hielten das Produkt der Stickstoff-Abspaltung aus 2-Nitrophenylazid (340) für *o*-Dinitrosobenzol (352). Weder die Farblosigkeit noch die chemischen Eigenschaften sind mit dieser Struktur vereinbar. H. Wieland^[184] schlug 1903 die Furoxan-Formel für die monocyclischen Verbindungen vor, die später auf das Benzofuroxan (341) übertragen wurde. Die Cyclisierung von (352) ist reversibel, wie man aus der raschen, durch NMR-Spektroskopie nachweisbaren Isomerisierung von substituierten Benzofuroxanen weiß^[185, 186].



o-Dinitrosobenzol (352) kann als Pentadienyl-Anion mit isoelektronischem Austausch am C-5 betrachtet werden, dessen Cyclisierung zum Zwitterion (341a) führt. Die Grenzformel (341b) läßt dagegen den Prozeß formal als Ringschluß des Hetero-1,3,5-trien-Systems in (352) erscheinen. Auch die Cyclisierungen (301) → (302) und (349) → (350) können in dieser Art gedeutet werden.

Gleichartige Ringschlußreaktionen von zahlreichen Hetero-1,3,5-hexatrienen, die entweder in den Stellungen 1 und 6 oder in 2 und 5 Kohlenstoffatome enthalten, erfordern eine 90°-Drehung um eine der terminalen Bindungsachsen. Der Elektrocyclisierung von 1,3,5-Hexatrienen zu Cyclohexadienen kommt auch in der Heterocyclenreihe große Bedeutung zu^[187]. In der Schließung *fünfgliedriger* Ringe liegt eine zweite elektrocyclische Reaktionsweise der Heterohexatriene vor, deren Bedeutung von George erkannt wurde und die Gegenstand des folgenden Beitrags ist^[188].

13. Epilog

Untersuchungen zum Mechanismus von Pentadienyl-Anion-Cyclisierungen fehlen weitgehend. Es ist sehr wohl möglich, daß in diesem Beitrag gemeinsam betrachtete Reaktionen sich im Mechanismus als uneinheitlich erweisen werden. Häufig trat in den vorstehenden Abschnitten die Spekulation an die Stelle gesicherter Kenntnis. Wie weit man eine mechanistische Vielheit unter der Bezeichnung *elektrocyclisch* zusammenfassen darf, ist eine Frage der Definition.

Sicher ist die Pentadienyl-Cyclisierung ein Archetyp, der es ermöglicht, eine Fülle von Reaktionen geschlossen zu betrachten. Hunderte von Beispielen aus der Literatur verraten die Gemeinsamkeit des Geschehens. Das Aufzeigen von Ordnungsprinzipien ist nicht nur erkenntnistächtig befriedigend; solche Prinzipien gehen in die Denkvorstellungen der Chemiker ein und regen neue Experimente an.

Schon eingangs wurde die Bedeutung der pericyclischen Reaktionen als Ordnungsprinzipien betont. Der Formulierung der Woodward-Hoffmann-Regeln und der grundlegenden Definitionen folgte eine fast beispiellose experimentelle Entwicklung des Gebiets der pericyclischen Reaktionen. Wenn sich das hier beschriebene Konzept der elektrocyclischen Reaktionen vom Pentadienyl-Anion-Typ als fruchtbar in der Heterocyclen-Chemie erweisen wird, liegt darin ein

kleiner Beitrag zu der großen wissenschaftlichen Ernte, die mit den Namen von R. B. Woodward und R. Hoffmann verbunden ist.

Eingegangen am 28. Februar 1980 [A 321]

- [1] R. B. Woodward, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 87, 395 (1965).
- [2] R. B. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).
- [3] J. B. Hendrickson, Angew. Chem. 86, 71 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 47 (1974).
- [4] H. C. Longuet-Higgins, E. W. Abrahamson, J. Am. Chem. Soc. 87, 2045 (1965).
- [5] H. E. Zimmerman, Acc. Chem. Res. 4, 272 (1971).
- [6] M. J. S. Dewar, Angew. Chem. 83, 859 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 761 (1971).
- [7] R. B. Bates, D. A. McCombs, Tetrahedron Lett. 1969, 977.
- [8] L. H. Slough, J. Org. Chem. 32, 108 (1967).
- [9] M. A. Laurent, C. R. Acad. Sci. 19, 353 (1844).
- [10] D. H. Hunter, S. K. Sim, J. Am. Chem. Soc. 91, 6202 (1969); Can. J. Chem. 50, 669, 678 (1972).
- [11] D. H. Hunter, S. K. Sim, R. P. Steiner, Can. J. Chem. 55, 1229 (1977).
- [12] D. R. Hunter, R. P. Steiner, Can. J. Chem. 53, 355 (1975).
- [13] G. Boche, K. Buckl, D. Martens, D. R. Schneider, H.-U. Wagner, Chem. Ber. 112, 2961 (1979).
- [14] R. Huisgen, W. Scheer, H. Huber, J. Am. Chem. Soc. 89, 1753 (1967).
- [15] 1,2,3-Triphenylaziridin: C. H. Ross, Dissertation, Universität München 1975, S. 14 ff.
- [16] S. W. Staley, N. J. Pearl, J. Am. Chem. Soc. 95, 2731 (1973).
- [17] W. J. Hehre, University of California at Irvine, persönliche Mitteilung 1973.
- [18] R. B. Bates, W. H. Deines, D. A. McCombs, D. E. Potter, J. Am. Chem. Soc. 91, 4608 (1969).
- [19] Cyclopentan 7.2 kcal mol⁻¹, Cyclopenten 6.8 kcal mol⁻¹; P. von R. Schleyer, J. E. Williams, K. R. Blanchard, J. Am. Chem. Soc. 92, 2377 (1970).
- [20] C. W. Shoppee, G. N. Henderson, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1975, 765.
- [21] D. J. Atkinson, M. J. Perkin, P. Ward, J. Chem. Soc. C 1971, 3247.
- [22] H. Kloosterziel, J. A. A. van Drunen, P. Galama, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1969, 885.
- [23] G. J. Heiszwolf, H. Kloosterziel, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 86, 807 (1967); G. J. Heiszwolf, J. A. A. van Drunen, H. Kloosterziel, ibid. 88, 1377 (1969); H. Kloosterziel, J. A. A. van Drunen, ibid. 89, 368 (1970).
- [24] R. B. Bates, S. Brenner, C. M. Cole, E. W. Davidson, G. D. Forsythe, D. A. McCombs, A. S. Roth, J. Am. Chem. Soc. 95, 926 (1973).
- [25] W. T. Ford, M. Newcomb, J. Am. Chem. Soc. 96, 309 (1974).
- [26] D. H. Hunter, R. E. Klinck, R. P. Steiner, J. B. Stothers, Can. J. Chem. 54, 1464 (1976).
- [27] R. Hoffmann, R. A. Olofson, J. Am. Chem. Soc. 88, 943 (1966).
- [28] R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 565 (1963); J. Org. Chem. 41, 403 (1976).
- [29] H. Reimlinger, Chem. Ber. 103, 1900 (1970).
- [30] E. C. Taylor, I. J. Turchi, Chem. Rev. 1979, 181.
- [31] J. Elguero, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 1925.
- [32] H. Kloosterziel, J. A. A. van Drunen, Tetrahedron Lett. 1973, 1023.
- [33] R. Huisgen, H. Seidl, Tetrahedron Lett. 1964, 3381.
- [34] U. Schöllkopf, F. Gerhart, R. Schröder, D. Hoppe, Justus Liebig's Ann. Chem. 766, 116 (1972).
- [35] R. Huisgen, K. Niklas, unveröffentlicht; K. Niklas, Dissertation, Universität München 1975, S. 86 ff.
- [36] D. Hoppe, Justus Liebig's Ann. Chem. 1976, 2185.
- [37] R. R. Schmidt, W. J. W. Mayer, H.-U. Wagner, Justus Liebig's Ann. Chem. 1973, 2010.
- [38] D. Lednicher, D. E. Emmert, J. Heterocycl. Chem. 8, 903 (1971).
- [39] L. Claisen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 144 (1926).
- [40] B. Eistert, E. Merkel, Chem. Ber. 86, 895 (1953).
- [41] A. Quilico in A. Weißberger: The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Vol. 17. Wiley Interscience, New York 1962, S. 14 ff., 96 ff.
- [42] L. Claisen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36, 3664 (1903).
- [43] L. Claisen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25, 1776 (1892).
- [44] K. von Auwers, P. Heimke, Justus Liebig's Ann. Chem. 458, 186 (1927).
- [45] H. Ferres, W. R. Jackson, Chem. Commun. 1969, 261.
- [46] G. Coispeau, J. Elguero, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 2717.
- [47] E. Fischer, C. Bülow, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18, 2135 (1895).
- [48] L. Knorr, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16, 2597 (1883).
- [49] A. Michael, J. Ross, J. Am. Chem. Soc. 53, 2394 (1931).
- [50] K. Auwers, V. Meyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21, 2806 (1888).
- [51] J. C. Pommelet, J. Chucho, Can. J. Chem. 54, 1571 (1976).
- [52] E. Pohjala, Tetrahedron Lett. 1972, 2585.
- [53] W. Augstein, F. Kröhnke, Justus Liebig's Ann. Chem. 697, 158 (1966).
- [54] J. E. Baldwin, R. G. Pudussery, A. K. Qureshi, B. Sklarz, J. Am. Chem. Soc. 90, 5325 (1968).

- [55] R. Huisgen, K. Niklas, unveröffentlicht; K. Niklas, Dissertation, Universität München 1975, S. 17, 20, 24ff.
- [56] H. Seidl, R. Huisgen, R. Knorr, Chem. Ber. 102, 904 (1969).
- [57] F. Texier, R. Carrié, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 4119.
- [58] F. Kröhnke, W. Zecher, Chem. Ber. 95, 1128 (1962).
- [59] K. Burger, H. Schickaneder, C. Zettl, Synthesis 1976, 803; Angew. Chem. 89, 1 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 55 (1977).
- [60] H. Prinzbach, H.-D. Martin, Chimia 23, 37 (1969).
- [61] T. Sasaki, K. Kanematsu, A. Kakehi, J. Org. Chem. 37, 3106 (1972).
- [62] R. Huisgen, R. Fleischmann, A. Eckell, Tetrahedron Lett. 1960, Nr. 12, S. 1; Chem. Ber. 110, 500 (1977).
- [63] E. Fahr, K. Döppert, F. Scheckenbach, Justus Liebigs Ann. Chem. 696, 136 (1966).
- [64] E. Fahr, J. Markert, N. Pelz, Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 2088.
- [65] A. Kakehi, S. Ito, K. Uchiyama, Y. Konno, K. Kondo, J. Org. Chem. 42, 443 (1977).
- [66] J.-C. Paladini, J. Chuche, Bull. Soc. Chim. Fr. 1974, 197.
- [67] W. Eberbach, B. Burchardt, Chem. Ber. 111, 3665 (1978); W. Eberbach, W. Seiler, Tetrahedron Lett. 1978, 4875.
- [68] B. Moisan, A. Robert, A. Foucaud, Tetrahedron 30, 2867 (1974).
- [69] R. Criegee, Angew. Chem. 87, 765 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 745 (1975).
- [70] P. S. Bailey: Ozonation in Organic Chemistry. Kap. VI. Academic Press, New York 1978.
- [71] R. Criegee, M. Lederer, Justus Liebigs Ann. Chem. 583, 29 (1953).
- [72] P. Caramella, K. N. Houk, J. Am. Chem. Soc. 98, 6397 (1976).
- [73] D. W. Adamson, J. Kenner, J. Chem. Soc. 1935, 286; C. D. Hurd, S. C. Liu, J. Am. Chem. Soc. 57, 2656 (1935).
- [74] R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm, H. Wagenhofer, Angew. Chem. 74, 31 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 50 (1962); R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm, R. Raab, K. Bunge, Chem. Ber. 105, 1258 (1972).
- [75] N. Engel, W. Steglich, Angew. Chem. 90, 719 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 676 (1978).
- [76] A. Padwa, J. Smolanoff, A. Tremper, J. Am. Chem. Soc. 97, 4682 (1975).
- [77] B. Singh, E. F. Ullman, J. Am. Chem. Soc. 89, 6911 (1967); B. Singh, A. Zweig, J. B. Gullivan, ibid. 94, 1199 (1972).
- [78] J. W. Cornforth in: The Chemistry of Penicillin. Princeton University Press, Princeton 1949, S. 700.
- [79] C. G. Stuckwisch, D. D. Powers, J. Org. Chem. 25, 1819 (1960).
- [80] R. Huisgen, J. Sauer, H. J. Sturm, J. H. Markgraf, Chem. Ber. 93, 2106 (1960).
- [81] R. Huisgen, H. J. Sturm, unveröffentlicht; H. J. Sturm, Dissertation, Universität München 1960.
- [82] J. Sauer, R. Huisgen, H. J. Sturm, Tetrahedron 11, 241 (1960); R. Huisgen, C. Axen, H. Seidl, Chem. Ber. 98, 2966 (1965).
- [83] R. Huisgen, J. Sauer, M. Seidel, Chem. Ber. 93, 2885 (1960).
- [84] R. Huisgen, H. J. Sturm, M. Seidel, Chem. Ber. 94, 1555 (1961).
- [85] J. L. Brewbaker, H. Hart, J. Am. Chem. Soc. 91, 711 (1969).
- [86] A. Ledwith, D. Parry, J. Chem. Soc. B 1967, 41.
- [87] G. L. Closs, W. A. Böll, Angew. Chem. 75, 640 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 399 (1963); J. Am. Chem. Soc. 85, 3904 (1963).
- [88] A. C. Day, M. C. Whiting, J. Chem. Soc. C 1966, 1719.
- [89] G. D. Buckley, W. J. Levy, J. Chem. Soc. 1951, 3016.
- [90] L. Wolff, Justus Liebigs Ann. Chem. 333, 1 (1904).
- [91] Aus dem PE-Spektrum von *o*-Chinondiazid in der Gasphase wurde jüngst auf eine Tautomerie mit 80–90% 1,2,3-Benzoxadiazol geschlossen; R. Schulz, A. Schweig, Angew. Chem. 91, 737 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 692 (1979). Man wünscht sich eine Bestätigung mit einer anderen Methode.
- [92] E. Bamberger, M. Baum, L. Schlein, J. Prakt. Chem. [2] 105, 266 (1923).
- [93] L. Wolff, R. Krüche, Justus Liebigs Ann. Chem. 394, 48 (1912).
- [94] O. Dimroth, Justus Liebigs Ann. Chem. 364, 183 (1909); 373, 336 (1910).
- [95] O. Dimroth, Justus Liebigs Ann. Chem. 335, 1 (1904); 338, 143 (1905).
- [96] E. Lieber, C. N. R. Rao, T. S. Chao, J. Am. Chem. Soc. 79, 5962 (1957).
- [97] B. R. Brown, D. U. Hammick, S. G. Heritage, J. Chem. Soc. 1953, 3820.
- [98] R. E. Harmon, F. Stanley, S. K. Gupta, J. Johnson, J. Org. Chem. 35, 3444 (1970).
- [99] G. Himbert, M. Regitz, Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 1505.
- [100] Übersicht: G. L'abbé, Angew. Chem. 87, 831 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 775 (1975).
- [101] G. Smolinsky, J. Org. Chem. 27, 3557 (1962).
- [102] G. L'abbé, G. Mathys, J. Org. Chem. 39, 1778 (1974).
- [103] L. A. Burke, G. Leroy, M. T. Nguyen, M. Sana, J. Am. Chem. Soc. 100, 3668 (1978).
- [104] E. Zbiral, J. Stroh, Justus Liebigs Ann. Chem. 725, 29 (1969).
- [105] F. Eloy, J. Org. Chem. 26, 953 (1961).
- [106] J. Thiele, Justus Liebigs Ann. Chem. 270, 1, 54 (1892).
- [107] A. Hantzsch, A. Vagt, Justus Liebigs Ann. Chem. 314, 339 (1901).
- [108] R. A. Henry, W. G. Finnegan, E. Lieber, J. Am. Chem. Soc. 76, 88 (1954); 77, 2264 (1955).
- [109] L. A. Burke, J. Elguero, G. Leroy, M. Sana, J. Am. Chem. Soc. 98, 1685 (1976).
- [110] R. Fusco, S. Rossi, S. Maiorana, Tetrahedron Lett. 1965, 1965.
- [111] R. Huisgen, K. von Fraunberg, H. J. Sturm, Tetrahedron Lett. 1969, 2589.
- [112] J. H. Boyer, E. J. Miller, J. Am. Chem. Soc. 81, 4671 (1959).
- [113] M. Tisler, Synthesis 1973, 123.
- [114] R. N. Butler, Adv. Heterocycl. Chem. 21, 402 (1977).
- [115] Übersicht: A. Holm, Adv. Heterocycl. Chem. 20, 145 (1976).
- [116] R. Huisgen, I. Ugi, Chem. Ber. 90, 2914 (1957).
- [117] I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, Chem. Ber. 91, 2324 (1958).
- [118] I. Ugi, R. Huisgen, Chem. Ber. 91, 531 (1958).
- [119] I. Ugi, Tetrahedron 19, 1801 (1963).
- [120] A. G. Schultz, R. D. Lucci, J. Org. Chem. 40, 1371 (1975).
- [121] S. H. Groen, R. M. Kellogg, J. Butler, H. Wynberg, J. Org. Chem. 33, 2218 (1968).
- [122] A. G. Schultz, W. Y. Fu, R. D. Lucci, B. G. Kurr, K. M. Lo, M. Boxer, J. Am. Chem. Soc. 100, 2140 (1978).
- [123] A. G. Schultz, M. B. De Tar, J. Am. Chem. Soc. 98, 3564 (1976).
- [124] O. L. Chapman, G. L. Eian, A. Bloom, J. Clardy, J. Am. Chem. Soc. 93, 2918 (1971).
- [125] K.-H. Grellmann, G. M. Sherman, H. Linschitz, J. Am. Chem. Soc. 85, 1881 (1963); H. Linschitz, K.-H. Grellmann, ibid. 86, 303 (1964); E. W. Förster, K.-H. Grellmann, ibid. 94, 634 (1972).
- [126] A. G. Schultz, W. K. Hagmann, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 726.
- [127] A. E. Tschischibabin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60, 1607 (1927).
- [128] Übersichten: W. L. Mosby in A. Weissberger: the Chemistry of Heterocyclic Compounds. Bd. 15/1. Wiley Interscience, New York 1961, S. 239; T. Uchida, K. Matsumoto, Synthesis 1976 209.
- [129] F. Kröhnke, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 66, 604 (1933); F. Kröhnke, W. Heffe, ibid. 70, 864 (1937).
- [130] D. R. Bragg, D. G. Wiberley, J. Chem. Soc. 1963, 3277.
- [131] H. Paul, G. Hilgetag, G. Jähnchen, Chem. Ber. 101, 2033 (1968).
- [132] W. E. Parham, V. J. Traynelis, J. Am. Chem. Soc. 76, 4960 (1954).
- [133] H. E. Simmons, R. D. Vest, D. C. Blomstrom, J. R. Roland, T. L. Cairns, J. Am. Chem. Soc. 84, 4746 (1962).
- [134] H. Beyer, E. Bulka, F. W. Beckhaus, Chem. Ber. 92, 2593 (1959).
- [135] W. D. Ollis, C. A. Ramsden, Adv. Heterocycl. Chem. 19, 1, 13 (1976).
- [136] K. Hoegerle, Helv. Chim. Acta 41, 548 (1958).
- [137] R. Grashy, N. Keramaris, M. Baumann, Tetrahedron Lett. 1970, 5078.
- [138] H. O. Bayer, R. Huisgen, R. Knorr, F. C. Schaefer, Chem. Ber. 103, 2581 (1970).
- [139] E. Funke, R. Huisgen, Chem. Ber. 104, 3222 (1971).
- [140] J. Lukáč, H. Heimgartner, Helv. Chim. Acta 62, 1236 (1979).
- [141] J. Wulff, R. Huisgen, Chem. Ber. 102, 1841 (1969).
- [142] G. Lüscher, Dissertation, ETH Zürich 1922.
- [143] R. Grashy, E. Jänchen, unveröffentlicht; E. Jänchen, Dissertation, Universität München 1977, S. 48.
- [144] I. R. Dunkin, M. Poliakov, J. J. Turner, N. Harrit, A. Holm, Tetrahedron Lett. 1976, 873.
- [145] Übersicht: R. Huisgen, J. Chem. Soc. Spec. Publ. 21, 51 (1967).
- [146] R. Huisgen, E. Funke, Angew. Chem. 79, 320 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 365 (1967); R. Huisgen, E. Funke, H. Gotthardt, H.-L. Panke, Chem. Ber. 104, 1532 (1971).
- [147] R. Huisgen, E. Funke, F. C. Schaefer, H. Gotthardt, E. Brunn, Tetrahedron Lett. 1967, 1809; E. Funke, R. Huisgen, F. C. Schaefer, Chem. Ber. 104, 1550 (1971).
- [148] E. Brunn, E. Funke, H. Gotthardt, R. Huisgen, Chem. Ber. 104, 1562 (1971).
- [149] H. Gotthardt, R. Huisgen, Chem. Ber. 103, 2625 (1970).
- [150] H. D. Martin, M. Hekman, Angew. Chem. 84, 995 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 926 (1972).
- [151] H. Prinzbach, H. Babsch, Angew. Chem. 87, 772 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 753 (1975). Siehe auch W. Eberbach, M. Perroud-Argüelles, H. Achenbach, E. Druckrey, H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta 54, 2579 (1971).
- [152] P. von R. Schleyer, E. J. Williams, K. R. Blanchard, J. Am. Chem. Soc. 92, 2377 (1970).
- [153] E. Vogel, W. A. Böll, H. Günther, Tetrahedron Lett. 1965, 609.
- [154] L. J. Chapelle, J. Elguero, R. Jacquier, G. Tarrago, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 3147.
- [155] R. Stollé, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32, 797 (1899).
- [156] F. D. Popp, J. Chem. Soc. 1964, 3503.
- [157] C. Harries, R. Gley, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32, 1330 (1899).
- [158] J. P. Freeman, J. Org. Chem. 27, 1309 (1962).
- [159] K. H. Duchardt, F. Kröhnke, Justus Liebigs Ann. Chem. 1977, 1692.
- [160] T. Saito, S. Motoki, J. Org. Chem. 42, 3922 (1977).
- [161] F. Arndt, P. Nachtwey, J. Push, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58, 1633 (1925).
- [162] S. Bezzi, C. Garbuglio, M. Mammì, G. Traverso, Gazz. Chim. Ital. 88, 1226 (1958).
- [163] Übersichten: N. Lozac'h in M. J. Janssen: Organosulfur Chemistry. Wiley Interscience, New York 1967, S. 179; E. Klingsberg, Q. Rev. Chem. Soc. 23, 536 (1969); R. D. Hamilton, E. Campaigne in A. Weissberger, E. C. Taylor: Special Topics in Heterocyclic Chemistry. Wiley Interscience, New York 1977, S. 300.
- [164] H. Behringer, D. Bender, J. Falkenberg, R. Wiedenmann, Chem. Ber. 101, 1428 (1968).
- [165] J. Goerdeler, R. Büchler, S. Solyom, Chem. Ber. 110, 285 (1977).
- [166] A. N. Nesmeyanov, M. I. Rubinskaya, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 158 (2), 408 (1964).

- [167] F. P. Woerner, H. Reimlinger, Chem. Ber. 103, 1908 (1970).
 [168] J. S. Meek, J. S. Fowler, J. Am. Chem. Soc. 89, 1967 (1967); J. Org. Chem. 33, 985 (1968).
 [169] W. G. Finnegan, R. A. Henry, R. Lofquist, J. Am. Chem. Soc. 80, 3908 (1958).
 [170] R. Huisgen, J. Sauer, H. J. Sturm, J. H. Markgraf, Chem. Ber. 93, 2106 (1960).
 [171] A. Padwa, J. Smolanoff, A. Tremper, J. Org. Chem. 41, 543 (1976).
 [172] P. A. S. Smith, B. B. Brown, J. Am. Chem. Soc. 73, 2435 (1951).
 [173] Übersicht: P. A. S. Smith in W. Lwowski: Nitrenes. Wiley Interscience, New York 1970, S. 129 ff., 150 ff.
 [174] J. S. Swenton, Tetrahedron Lett. 1968, 3421.
 [175] J. Sauer, J. Engels, Tetrahedron Lett. 1969, 5175.
 [176] R. J. Sundberg, T. Yamazaki, J. Org. Chem. 32, 290 (1967).
 [177] G. Ege, Tetrahedron Lett. 1963, 1667.
 [178] M. Hamaguchi, T. Iyata, Chem. Lett. 1976, 287.
 [179] Th. Zincke, P. Schwarz, Justus Liebigs Ann. Chem. 307, 28 (1899).
 [180] K. K. Russel, J. Am. Chem. Soc. 77, 3487 (1955).
 [181] T. F. Fagley, J. R. Sutter, R. L. Oglukian, J. Am. Chem. Soc. 78, 5567 (1958).
 [182] U. Türck, H. Behringer, Chem. Ber. 98, 3020 (1965).
 [183] Y. Tamura, K. Sumoto, H. Matsuchima, H. Taniguchi, M. Ikeda, J. Org. Chem. 38, 4324 (1973).
 [184] H. Wieland, Justus Liebigs Ann. Chem. 329, 225, 241 (1903); H. Wieland, L. Semper, ibid. 358, 36 (1908).
 [185] G. Englert, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 65, 854 (1961).
 [186] A. J. Boulton, A. R. Katritzky, M. J. Sewell, B. Wallis, J. Chem. Soc. B 1967, 914.
 [187] J. C. Jutz, Fortschr. Chem. Forsch. 73, 125 (1978).
 [188] M. V. George, A. Mitra, K. B. Sukumaran, Angew. Chem. 92, 1005 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 12 (1980).

Thermische und photochemische Umwandlungen von Hetero-1,3,5-hexatrienen in fünfgliedrige Ringe – mögliche pericyclische Reaktionen^[**]

Von Manapurathu V. George, Abijit Mitra and Kutikat B. Sukumaran^[*]

1,3,5-Hexatriene mit Heteroatomen im Gerüst gehen thermische und photochemische Cyclisierungen ein, von denen die meisten als pericyclische Reaktionen betrachtet werden können. Für diese Cyclisierungen gibt es eine große Zahl von Beispielen. Im vorliegenden Beitrag werden sie – geordnet nach Anzahl und Art der Heteroatome – systematisch besprochen.

1. Einführung

Die thermischen und photochemischen Cyclisierungen von 1,3,5-Hexatrienen zu 1,3-Cyclohexadienen und die analogen Ringöffnungen sind wohlbekannte Typen elektrocyclischer Reaktionen^[1,2]. Die Prinzipien von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie fordern einen disrotatorischen Ablauf für den thermischen Ringschluß von 1,3,5-Hexatrienen, klassifiziert als $[\pi_2s + \pi_2s + \pi_2s]$ -Prozeß; die Photocyclisierung verläuft conrotatorisch. In der Literatur wird von thermischen und photochemischen Reaktionen dieses Typs in reichem Maß berichtet. Eine zweite denkbare Umwandlung von 1,3,5-Hexatrienen ist die intramolekulare thermische Cycloaddition zu Bicyclo[3.1.0]hexenen, die als $[\pi_4a + \pi_2a]$ -Reaktion gleichfalls symmetrie-erlaubt ist. Für die Photocyclisierung zum gleichen Bicyclo[3.1.0]hexen-System sehen die Woodward-Hoffmann-Regeln eine $[\pi_4s + \pi_2a]$ - oder $[\pi_4a + \pi_2s]$ -Reaktion voraus.

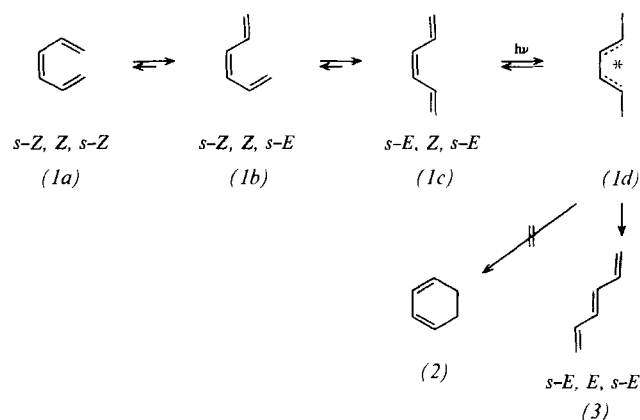
Auch 1,3,5-Hexatrienen, in denen Kohlenstoff gegen Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel ausgetauscht ist, stehen prinzipiell beide Reaktionsmöglichkeiten offen: Elektrocyclisierungen zu Hetero-1,3-cyclohexadienen^[3] oder Umsetzungen des $[\pi_4 + \pi_2]$ -Typs zu Heterobicyclo[3.1.0]hexenen

oder deren Folgeprodukten. Darüber hinaus können fünfgliedrige Monocyclen gebildet werden; auch diese Umsetzungen kann man als pericyclische oder elektrocyclische Reaktionen betrachten. Hier sollen ausgewählte Beispiele dieser Reaktionstypen besprochen werden, vornehmlich in der Absicht, die weitere Erschließung anzuregen und den mechanistischen Ablauf zu klären.

2. Cyclisierungen von 1,3,5-Hexatrienen und Hetero-1,3,5-hexatrienen

2.1. All-Kohlenstoff-Systeme

Normalerweise gehen 1,3,5-Hexatriene ohne Heteroatom thermische Elektrocyclisierungen zu 1,3-Cyclohexadienen ein, wobei der Ablauf nicht nennenswert von den Vorzugskonformationen des Triens abhängt. Thermische $[\pi_4a + \pi_2a]$ -Reaktionen unter Bicyclo[3.1.0]hexen-Bildung sind selten.



[*] Prof. Dr. M. V. George
 Department of Chemistry, Indian Institute of Technology
 Kanpur 208 016 (Indien) und
 The Radiation Laboratory, University of Notre Dame
 Notre Dame, Ind. 46 556 (USA)
 Dr. A. Mitra, Dr. K. B. Sukumaran
 Department of Chemistry, Indian Institute of Technology
 Kanpur 208 016 (Indien)

[**] Dokument Nr. NDRL-1955 des Notre Dame Radiation Laboratory.