

# Ordnungsprinzip komplexer Reaktionen und Theorie eingeschnürter Übergangszustände

Rainer Herges\*

Bei den meisten konzertierten Reaktionen wird zwischen zwei Atomen nur jeweils eine Bindung gebrochen oder geknüpft. Geschieht dies in alternierender cyclischer Folge, so nennt man die Reaktionen pericyclisch. Es gibt allerdings eine bislang nie zusammenhängend be-

schriebene Klasse von Reaktionen, bei denen jeweils zwei Bindungen zwischen zwei Zentren gleichzeitig geknüpft oder gebrochen werden. Die zunächst rein deskriptiven, aber auffälligen formalen Gemeinsamkeiten dieser Reaktionen lassen sich auch auf ein gemeinsames

physikalisches Prinzip zurückführen. Das theoretische Verständnis ermöglicht nicht nur die Vorhersage des Mechanismus und der Stereochemie, die Theorie eignet sich auch zum Ordnen der bekannten und zur Vorhersage neuer Reaktionen dieses Typs.

## 1. Einleitung

Im Prinzip läßt sich jede chemische Reaktion in eine Sequenz von konzertierten Elementarschritten zerlegen. Zur theoretischen Behandlung solcher elementaren Prozesse hat sich die Molekülorbital(MO)-Theorie bislang als am fruchtbarsten erwiesen. Für Methoden zur qualitativen Beschreibung sind die Woodward-Hoffmann-Regeln<sup>[1]</sup> das prominenteste Beispiel. Einfache Systeme lassen sich sogar quantitativ mit quantenchemischen Verfahren berechnen und so vor allem Geometrien, thermodynamische und kinetische Energien<sup>[2]</sup> mit hoher Genauigkeit vorhersagen<sup>[3]</sup>.

Üblicherweise beschreibt man die Reaktionen mechanistisch vereinfacht durch eine Folge von Pfeilen, die die Verschiebung der beteiligten Elektronen angeben, also durch eine alternierende Folge von Bindungsbruch und Bindungsbildung. Diese vereinfachte Valence-bond(VB)-Schreibweise hat gegenüber den MO-Methoden trotz ihres geringeren Informationsgehalts gerade wegen der höheren Abstraktion nicht nur als Kommunikationsform Vorteile<sup>[4]</sup>. Sie eignet sich als Grundlage für Ordnungsprinzipien<sup>[5]</sup> und zur Vorhersage noch nicht bekannter Reaktionen<sup>[6]</sup>.

Die einfache Strichformelschreibweise wird deshalb im folgenden zunächst verwendet, um die formale Zusammengehörigkeit der „komplexen Reaktionen“ aufzuzeigen. Qualitative MO-Modelle erklären die auffälligen formalen Gemeinsamkeiten und ermöglichen die Vorhersage von Mechanismus und Stereochemie. Mit quantenmechanischen Rechnungen (und anhand experimenteller Daten, soweit sie verfügbar sind) lassen sich die qualitativen Aussagen bestätigen und gegebenenfalls

quantifizieren. Die Hierarchie der drei Abstraktionsebenen beschreibt zugleich in chronologisch richtiger Reihenfolge die Heuristik, die schließlich zum vorliegenden Aufsatz geführt hat.

Ausgangspunkt war eine systematische Klassifizierung von etwa 80000 Reaktionen der Reaktionsdatenbanken ORAC<sup>[7]</sup> und REACCS<sup>[8]</sup> und einer Reihe literaturbekannter Carben-Reaktionen<sup>[9]</sup>. Danach lassen sich die meisten organischen Reaktionen durch eine lineare Folge von Reaktionspfeilen darstellen, d. h. es werden in alternierender Folge Bindungen gebrochen und geknüpft (Abb. 1). Eine lineare Topologie der

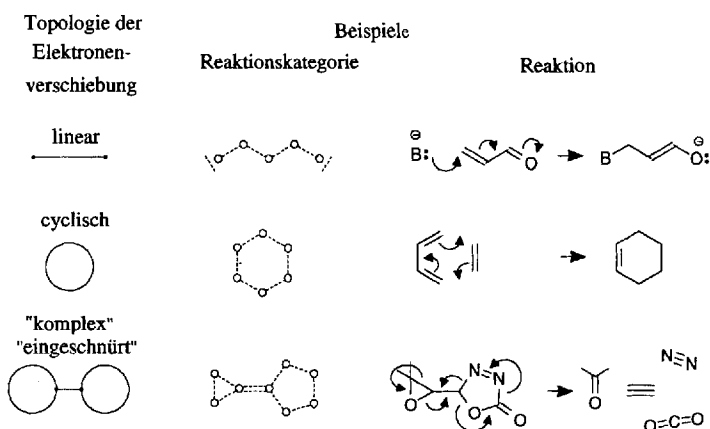


Abb. 1. Topologien der Elektronenverschiebung bei organischen Reaktionen.

„Elektronenverschiebung“ führt zwangsläufig zum Verschieben von Ladungen und entspricht der in der Organik üblichen Denkweise (z.B. beim nucleophilen oder elektrophilen Angriff eines Reagens an einem Substrat, das unter Verschiebung einer Doppelbindung oder Eliminierung einer Abgangsgruppe reagiert).

[\*] Priv.-Doz. Dr. R. Herges  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen  
Telefax: Int. +9131/85-9132

Die zweitgrößte Klasse bilden die Reaktionen, die sich durch eine cyclische Folge von Reaktionspfeilen beschreiben lassen. Wenn sie konzertiert verlaufen, nennt man sie pericyclisch. Im noch verbleibenden Datensatz fällt eine Gruppe von Reaktionen auf, die einige formale Gemeinsamkeiten aufweisen, aber dennoch nie zusammenhängend beschrieben wurden. Wegen ihres zunächst wenig übersichtlichen Mechanismus bot sich der Name „komplexe Reaktionen“ als zusammenfassender Begriff an.

## 2. Definition und formale Beschreibung komplexer Reaktionen

Allen diesen Reaktionen ist gemeinsam, daß an mindestens einem Atom zwei Bindungen geknüpft und gelöst werden. Die lineare Abfolge von Bindungsbruch und -bildung wird von „Terminatoren“ begrenzt. Als Terminator kommt ein Zentrum mit freiem Elektronenpaar in Frage, das während der Reaktion gebildet oder entfernt wird, oder eine cyclische Verschiebung von Elektronen über mehrere Zentren (Abb. 2). Im

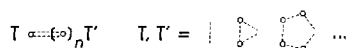


Abb. 2. Formale Beschreibung komplexer Reaktionen. In der nachfolgend verwendeten Terminologie sind T und T' Terminatoren, die das lineare Teilsystem der Länge  $n$  begrenzen ( $n \geq 1$ ).

Prinzip ist jede Kombination von Terminatoren möglich, und auch die Länge  $n$  des linearen Teilsystems kann variieren. Pericyclische Reaktionen sind nach diesem Schema komplexe Reaktionen mit  $n = 0$ . Am häufigsten sind für  $n$  die Werte 1 und 2 sowie als Terminatoren Elektronenpaare, Dreiringe und Fünfringe. In Abbildung 3 sind zur Verdeutlichung dieses Prinzips einige wichtige Kategorien dieser Reaktionen zusammen mit konkreten Beispielen aufgeführt.

Diese deskriptive Beschreibung läßt mechanistische Details und vor allem die Frage außer acht, ob die Reaktionen konzertiert verlaufen. Dennoch legen die auffälligen formalen Gemeinsamkeiten auch Gemeinsamkeiten auf physikalisch-chemischem Niveau nahe. Um das physikalische Prinzip zu finden, das offensichtlich diese Art von Reaktionen oder Übergangszustän-

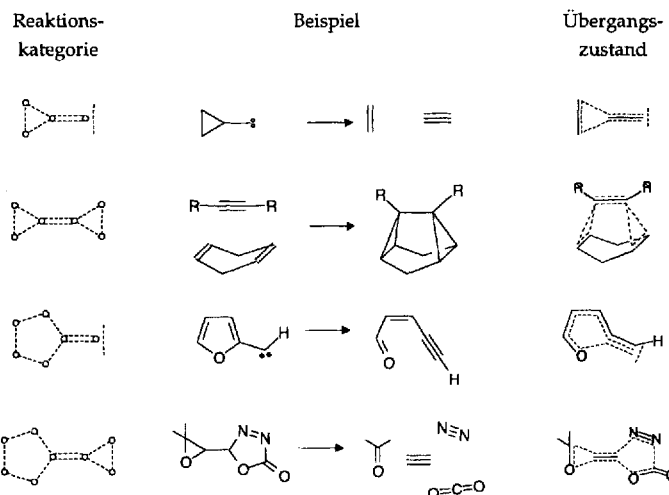


Abb. 3. Beispiele komplexer Reaktionen. Die Einteilung in Reaktionskategorien erfolgt anhand der Topologie der Elektronenverschiebung, der Übergangszustand ist unter der Annahme eines konzertierten Mechanismus wiedergegeben.

den begünstigt, haben wir die folgenden beiden Ad-hoc-Annahmen gemacht:

- Die Reaktionen verlaufen konzertiert.
- Die Übergangszustände werden durch Konjugation stabilisiert (ähnlich wie die der pericyclischen Reaktionen).

Ausgangspunkt unserer Überlegungen sind die qualitativen Methoden zur Behandlung konzertierter Reaktionen und speziell die topologischen Methoden von Zimmerman<sup>[27]</sup>, die deshalb im folgenden Abschnitt kurz zusammengefaßt werden.

## 3. Die Theorie eingeschnürter Übergangszustände

### 3.1. Qualitative Methoden zur Behandlung konzertierter Reaktionen

Für die theoretische Behandlung konzertierter und vor allem pericyclischer Reaktionen existieren drei qualitative Methoden:

1. Erhaltung der Orbitalsymmetrie (Korrelations-<sup>[10]</sup> und Zustandsdiagramme) von Woodward und Hoffmann<sup>[1, 11–14]</sup> sowie Longuet-Higgins et al.<sup>[15]</sup>



*Rainer Herges, geboren 1955 in St. Ingbert (Saar), studierte Chemie an der Universität des Saarlandes in Saarbrücken, wo er bei H. Dürr seine Diplomarbeit anfertigte. Anschließend wechselte er an die Technische Universität München zu I. Ugi und promovierte dort mit einer Arbeit über die systematische, deduktive Suche nach neuen Reaktionen und deren experimentelle Realisierung. Als Postdoc bei G. A. Olah in Los Angeles führte er Rechnungen und Synthesen von Kationen und Dikationen durch (1985). Seine Habilitation mit dem Thema Reaktionsplanung schloß er 1992 an der Universität Erlangen-Nürnberg ab. Für die Dissertation erhielt er den Promotionspreis der TU München, die Arbeiten zur rationalen Planung neuer chemischer Reaktionen wurden mit dem ADUC-Jahrespreis 1992 für Habilitanden ausgezeichnet, und die Beiträge zur informationstechnischen Verarbeitung chemischer Strukturen und Reaktionen wurden mit dem CSA Trust Award 1993 gewürdigt (CSA = Chemical Structure Association).*

2. Grenzorbital-Methode (Störungstheorie)  
von Oosterhoff et al.<sup>[16, 17]</sup> und Fukui et al.<sup>[18–20]</sup>
3. Aromatizität von Übergangszuständen (topologische Methode)  
von Evans und Dewar<sup>[21–25]</sup> sowie Zimmerman<sup>[26–28]</sup>

Für den Nichttheoretiker am einfachsten anzuwenden ist sicherlich die topologische Methode der Aromatizität der Übergangszustände. Sie ist nahezu gleichzeitig von Dewar als Evans-Prinzip und von Zimmerman als Hückel-Möbius-Methode eingeführt worden. Wenn sich auch die theoretischen Grundlagen der beiden Methoden unterscheiden, sind sie doch im Formalismus nahezu identisch. A. C. Day<sup>[29]</sup> konnte später zeigen, daß auch die allgemeinen Woodward-Hoffmann-Regeln, die auf der Zahl supra- und antarafacial reagierender Komponenten basieren, zur topologischen Hückel-Möbius-Methode äquivalent sind, da die Begriffe „antarafacial“ und „Phasenumkehr“ unter gewissen Voraussetzungen die gleiche physikalische Bedeutung implizieren. Wegen der einfachen und allgemeinen Anwendbarkeit ist diese „Bleistift-und-Papier“-Methode, die ohne die explizite Kenntnis der MOs von Edukt und Produkt auskommt, in fast alle Lehrbücher der Organischen Chemie eingegangen.

Offensichtlich, aber dennoch sehr wichtig ist es dabei, die Begriffe Orbitalbasis und Molekülorbital streng auseinanderzuhalten<sup>[10b]</sup>. Die Basisorbitale, aus denen sich die Orbitalbasis zusammensetzt, sind Atomorbitale (z.B. Atomfunktionen oder Hybridorbitale); aus ihnen werden durch „Mischen“ nach den Regeln der LCAO-Methode Molekülorbitale gebildet. Dabei ist die Zahl der MOs gleich der Zahl der Basisorbitale vor der

Wechselwirkung. (Aus den vier Kohlenstoff-p-Orbitalen senkrecht zur Molekülebene des Butadiens lassen sich z.B. die vier  $\pi$ -Orbitale des Moleküls ableiten).

Zur Analyse von pericyclischen Reaktionen geht man davon aus, daß die „mobilen“, d. h. an der Reaktion beteiligten Elektronen und ihre zugeordneten Basisorbitale in erster Näherung vom Rest des Systems getrennt behandelt werden können. Man schreibt die Basisorbitale in beliebiger Phase auf und zeichnet eine geschlossene Kurve (in allen folgenden Abbildungen rot gezeichnet), die die Überlappung benachbarter Orbitale angibt. Entscheidend für die Beantwortung der Frage, ob die entsprechende Reaktion erlaubt ist, sind lediglich die Zahl der Elektronen und die Topologie der Basisorbitalüberlappung. Bei gerader Zahl (einschließlich 0) negativer Überlappungen (Überlappung von Orbitalphasen entgegengesetzten Vorzeichens) handelt es sich um ein System mit Hückel-Topologie, das mit  $(4n + 2)$  Elektronen aromatisch und mit  $4n$  Elektronen antiaromatisch ist. Möbius-Systeme<sup>[30]</sup> mit einer ungeraden Zahl negativer Überlappungen sind dagegen mit  $4n$  Elektronen aromatisch und mit  $(4n + 2)$  antiaromatisch. Reaktionen mit aromatischem Übergangszustand sind dann thermisch erlaubt und solche mit antiaromatischem verboten. Abbildung 4 zeigt die topologische Analyse am Beispiel der Diels-Alder-Reaktion und der conrotatorischen Ringöffnung von Cyclohexadien.

### 3.2. Erweiterung der topologischen Methode auf eingeschnürte Übergangszustände

Die auf der Aromatizität von Übergangszuständen basierende topologische Methode läßt sich nur auf pericyclische Reaktionen anwenden. Komplexe Reaktionen wie die Cyclopropylcarben-Fragmentierung (erstes Beispiel in Abb. 3) entziehen sich dieser Analyse, da in der üblichen Schreibweise keine cyclische Überlappung der Basisorbitale vorliegt. Zimmerman und Sousa schreiben dazu in ihrer Veröffentlichung über die Fragmentierung von Cycloheptatrienyliden<sup>[31]</sup>:

*„In analyzing the present reactions, we find that the usual methods do not generally apply. For only one of the reactions is there any symmetry to allow construction of a correlation diagram. The Hückel-Möbius methods presented by us earlier require a cyclic array of orbitals; however, the present reactions consist of linear arrays of orbitals instead.“*

Von Zimmerman et al. wird für die theoretische Behandlung solcher Reaktionen daher eine abgewandelte Form von Korrelationsdiagrammen vorgeschlagen, die nicht auf Symmetriekriterien beruhen, sondern auf den Knoteneigenschaften der MOs. Da sich diese Korrelationsdiagramme nicht für eine Systematisierung der Vielfalt komplexer Reaktionen eignen und mit ihnen deren auffällige Gemeinsamkeiten nicht erklärt werden können, versuchten wir, eine topologische Beschreibung zu finden. Das Ergebnis wird in diesem Aufsatz vorgestellt.

Ad-hoc-Annahme und Ausgangspunkt der Überlegungen war, daß die Topologie der Orbitalbasis der komplexen Reaktionen der Topologie der pericyclischen Reaktionen entspricht, d. h. ebenfalls cyclischer Natur ist. Die Orbitalbasis der Übergangszustände komplexer Reaktionen ist also ebenso wie die der pericyclischen Reaktionen „isokonjugat“ zu der aromatischen Systeme. Anders als bei den pericyclischen Reaktionen ist die

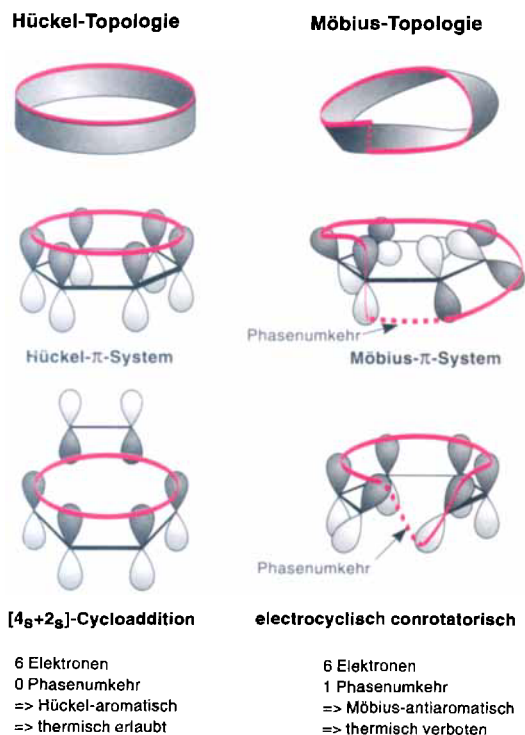


Abb. 4. Topologisches Verfahren zur Behandlung pericyclischer Reaktionen. Das delokalisierte System der Elektronen im Übergangszustand pericyclischer Reaktion ist isokonjugat zum  $\pi$ -System von Arenen (oder Antiarenen). Reaktionen mit „aromatischem Übergangszustand“ sind thermisch erlaubt, solche mit antiaromatischem thermisch verboten.

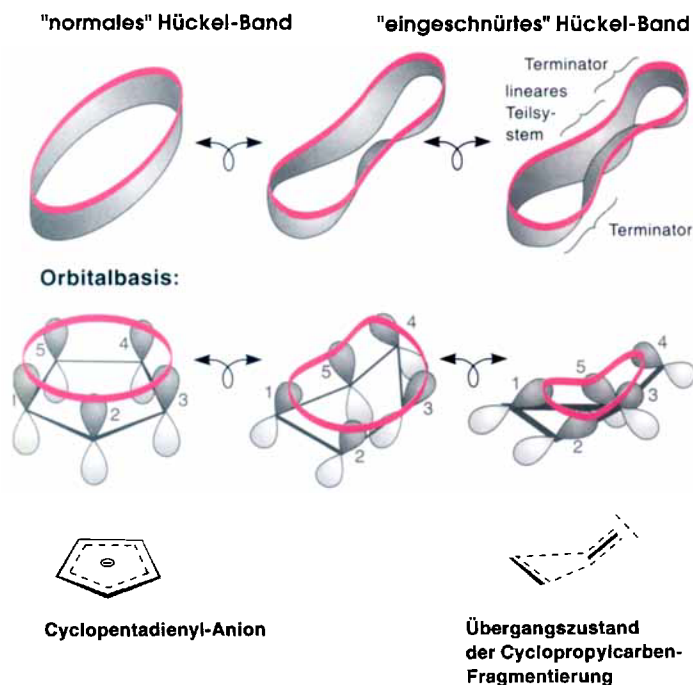


Abb. 5. Durch topologische Transformation kann man zeigen, daß das delokalisierte System der Elektronen im Übergangszustand komplexer Reaktionen isokonjugat zum  $\pi$ -Elektronensystem von Arenen ist. Das Beispiel zeigt die topologische Transformation der Orbitalbasis des  $\pi$ -Elektronensystems des Cyclopentadienyl-Anions in die des Übergangszustands der komplexen Cyclopropylcarben-Fragmentierung. Sowohl die Zahl der Elektronen als auch die Topologie der Basisorbitalüberlappung bleiben bei der Operation erhalten [38]. Ähnlich wie die Topologie der Orbitalbasis im Übergangszustand der pericyclischen Reaktionen der eines Hückel- (links oben) oder eines Möbius-Bandes entspricht, kann man die Orbitalbasis im Übergangszustand der komplexen Reaktionen als ein sich durchdringendes Band betrachten, wobei die Ebenen der Bänder an den Stellen, an denen sie sich durchdringen, senkrecht zueinander stehen (komplexes, „eingeschnürtes“ Hückel-Band). Dabei entsprechen die Schleifen den Terminatoren und der Abschnitt, in dem sich die Bänder überlagern, dem linearen Teilsystem.

Aromatizität des Übergangszustands bei komplexen Reaktionen allerdings nicht direkt erkennbar. Sie läßt sich aber topologisch eindrucksvoll veranschaulichen. Abbildung 5 zeigt exemplarisch die topologische Transformation<sup>[32]</sup> der Orbitalbasis

des  $\pi$ -Systems des Cyclopentadienyl-Anions in die des delokalisierten Systems im Übergangszustand der Cyclopropylcarben-Fragmentierung. (Topologische Äquivalenz oder Homöomorphie wird im folgenden mit dem Doppelpfeil  $\longleftrightarrow$  beschrieben<sup>[33]</sup>.) Zur Veranschaulichung der Homöomorphie beider Systeme führt man in einem Gedankenexperiment die Zentren 3 und 5 des Cyclopentadienyl-Anions so zusammen, daß beide Basisorbitale orthogonal zueinander liegen, und erhält auf diese Weise direkt die Orbitalbasis der Cyclopropylcarben-Fragmentierung. An der Topologie der Orbitalbasis und der Zahl der Elektronen ändert sich bei dieser Transformation nichts, da das Überlappungsintegral der orthogonalen Basisorbitale 3 und 5 Null ist und die Überlappung aller Basisorbitale untereinander erhalten bleibt. Damit bleiben auch die beiden physikalischen Grundlagen für die topologische Analyse erhalten. Dies bedeutet, daß die Cyclopropylcarben-Fragmentierung über einen Hückel-aromatischen Übergangszustand verläuft und thermisch erlaubt ist, was mit den experimentell beobachteten Tatsachen und den Ergebnissen ausführlicher theoretischer Rechnungen übereinstimmt (Näheres dazu siehe Abschnitt 4.1). An dieser Stelle sei noch einmal betont, daß es sich bei den Orbitalen in Abbildung 5 nicht um Molekül- sondern um Basisorbitale handelt. Es ist also nicht erlaubt, die beiden unabhängigen Basisorbitale 3 und 5 vektoriell zu einer Resultierenden zu addieren (bei Molekülorbitalen wäre dies zulässig). Dagegen ist eine beliebige Drehung der Orbitale 3 und 5 in der Ebene, die von ihnen aufgespannt wird, erlaubt und führt zum gleichen physikalischen Ergebnis, solange die Orbitale orthogonal bleiben und es sich um reine p-Funktionen handelt.

Bei der Aufstellung der Basisorbitale für komplexe Reaktionen ist es wichtig, für die Zentren, an denen zwei Bindungen gebrochen und geknüpft werden (die also nicht zu den Terminatorzentren gehören), einen Satz aus zwei p-Orbitalen anzunehmen, die zwar zu einander orthogonal sind, nicht aber zu den restlichen Basisorbitalen.

Die gleiche topologische Transformation, die wir mit der Orbitalbasis (in Abb. 5) durchgeführt haben, kann man auch auf die Molekülorbitale anwenden. In Abbildung 6 sind links die

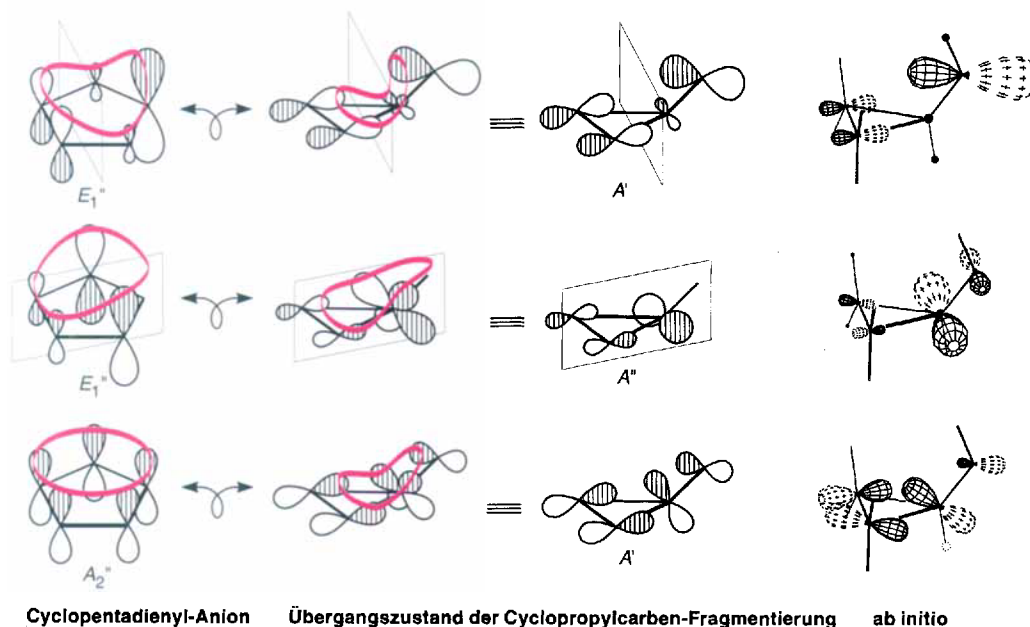


Abb. 6. Durch topologische Transformation der Molekülorbitale des  $\pi$ -Elektronensystems von Arenen kann man die entsprechenden Molekülorbitale des Übergangszustands komplexer Reaktionen ableiten. Das Beispiel zeigt die Ableitung der drei höchsten besetzten MOs des Übergangszustands der Cyclopropylcarben-Fragmentierung aus den drei besetzten  $\pi$ -Orbitalen des Cyclopentadienyl-Anions. Die Knoteneigenschaften der MOs bleiben bei der Operation erhalten. Anders als bei der Ableitung der Orbitalbasis ist es hier erlaubt, die beiden orthogonalen p-Orbitale am mittleren C-Atom vektoriell zu addieren. Die so erhaltenen MOs stimmen sehr gut mit denen aus einer ab-initio-Rechnung (MP2/6-31G\*/MP2/6-31G\*-Niveau, rechts abgebildet) überein.

drei besetzten  $\pi$ -Orbitale des Cyclopentadienyl-Anions angegeben (die  $E'_1$ -Orbitale sind energiegleich). Durch topologische Transformation kann man sie in die entsprechenden Molekülorbitale des Übergangszustands der Cyclopropylcarben-Fragmentierung überführen (die  $A''$ - und  $A'$ -Orbitale sind nicht entartet). Die Topologie der Überlappung, d.h. auch die Knoteneigenschaften der Molekülorbitale, bleibt erhalten. Da es sich nun um Molekülorbitale handelt, dürfen die beiden Komponenten am zentralen C-Atom vektoriell addiert werden. Ein Vergleich der mit dieser einfachen topologischen Bleistift- und Papier-Methode und der aus ab-initio-Rechnungen erhaltenen Molekülorbitale (Abb. 6 rechts) ergibt nicht nur eine qualitative, sondern auch eine hervorragende quantitative Übereinstimmung.

Die komplexe Cyclopropylcarben-Fragmentierung ist damit, was die Topologie des Übergangszustands betrifft, isokonjugat zu den Fünf-Zentren-Sechs-Elektronen-pericyclischen Reaktionen (z.B. 1,3-Dipolare Cycloaddition<sup>[35, 36]</sup>, 1,5-Cyclisierung<sup>[37]</sup>, chelotrope Reaktion von Sulfolenen), deren Übergangszustände sich nach der klassischen Methode ebenfalls vom Cyclopentadienyl-Anion ableiten. Obwohl es sich nach erstem Augenschein um völlig verschiedene Reaktionen handelt, profitieren die Übergangszustände somit von der gleichen Art der Stabilisierung.

Da man die Übergangszustände der komplexen Reaktionen formal durch „Einschnüren“ aus denen der pericyclischen ableiten kann (siehe Abb. 20), nennen wir sie eingeschnürte (im englischen *coarctate*<sup>[38]</sup>) Übergangszustände. Die Einschnürungen entsprechen den Atomen, an denen zwei Bindungen gebrochen und geknüpft werden (siehe Aufbauprinzip Abb. 2).

Im Prinzip lassen sich nun mit der erweiterten topologischen Methode für komplexe Reaktionen Stereochemie und Mechanismus in ähnlicher Weise vorhersagen wie für pericyclische Reaktionen. Im folgenden Abschnitt wird dies am Beispiel einiger bekannter komplexer Reaktionstypen mit eingeschnürtem Übergangszustand ausgeführt.

## 4. Anwendung des erweiterten topologischen Modells auf komplexe Reaktionen

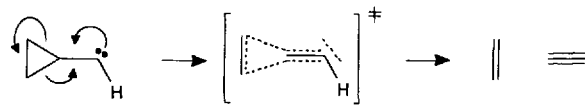
### 4.1. Reaktionen in Systemen mit Elektronenpaar-Terminator und Dreiring-Terminator



#### 4.1.1. Die Cyclopropylcarben-Fragmentierung

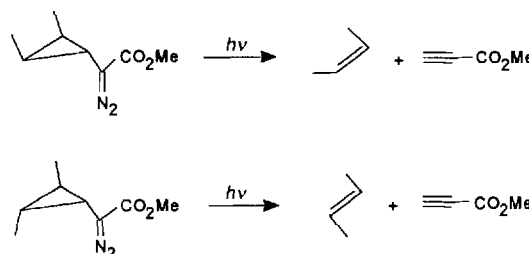
Die wohl am besten untersuchte Klasse und damit der Prototyp komplexer Reaktionen ist die Cyclopropylcarben-Fragmentierung (Schema 1). Formal werden zwischen dem Carben-Kohlenstoffatom und dem Dreiring zwei Bindungen geknüpft, das Carbenzentrum mit dem freien Elektronenpaar und die beiden Cyclopropan-Kohlenstoffatome 2 und 3 bilden die Terminatoren.

Entdeckt wurde die Reaktion 1960 von Friedman und Shechter<sup>[39]</sup>. Wohl wegen ihres ungewöhnlichen Mechanismus ist sie



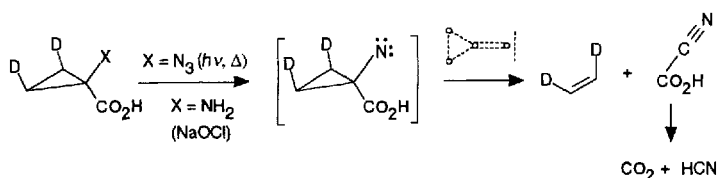
Schema 1. Fragmentierung von Cyclopropylcarben in Acetylen und Ethylen.

in zahlreichen experimentellen Arbeiten<sup>[40]</sup> und auch theoretisch<sup>[31, 41, 42]</sup> eingehend untersucht worden. Die Fragmentierung der entsprechenden Cyclopropylnitrene ist ebenfalls bekannt<sup>[43–49]</sup>. Sowohl die Carben-<sup>[50, 51]</sup> als auch die Nitren-Fragmentierungen<sup>[45, 46]</sup> verlaufen unter Erhaltung der Stereochemie (Schema 2), und für beide Reaktionstypen wird ein Verlauf über den Singulett-Spinzustand des Carbens<sup>[52]</sup> bzw. Nitrens<sup>[46]</sup> vorgeschlagen.



Schema 2. Die Cyclopropylcarben-Fragmentierung verläuft über den Singulett-Spinzustand des Carbens unter Erhaltung der Stereochemie. (Konkurrenzreaktion ist die ebenfalls erlaubte Ringerweiterung zum Vierring.)

Die biologisch wichtige enzymatische Oxidation der 1-Aminocyclopropan-carbonsäure zu Ethylen<sup>[52]</sup>, Kohlendioxid und Cyanid verläuft vermutlich nicht über ein Cyclopropylnitren, sondern über radikalische Zwischenstufen. Die Oxidation der Säure mit Natriumhypochlorit<sup>[53]</sup> und die Belichtung des entsprechenden Azids<sup>[54]</sup> dagegen sind stereospezifisch und haben das Nitren als gemeinsame Zwischenstufe (Schema 3).



Schema 3. Fragmentierung von Derivaten der 1-Aminocyclopropan-carbonsäure.

Mit der qualitativen topologischen Analyse läßt sich die Stereochemie dieser Fragmentierung einfach und ohne Rechnung verstehen. Darüber hinaus kann man auch weitere stereochemische Details vorhersagen (Abb. 7). Aus der bereits in Abbildung 5 abgeleiteten Orbitalbasis geht hervor, daß die beste Überlappung gegeben ist, wenn das Orbital des freien Elektronenpaares parallel zu der Ebene steht, die die Dreiringebene senkrecht halbiert. Der Übergangszustand ist unter dieser Voraussetzung aromatisch und die Reaktion damit thermisch erlaubt. Ist dagegen der Substituent R am Carbenzentrum parallel zum abzuspaltenden Ethylenfragment orientiert, tritt das leere p-Orbital des Carbenzentrums in Wechselwirkung mit der restli-



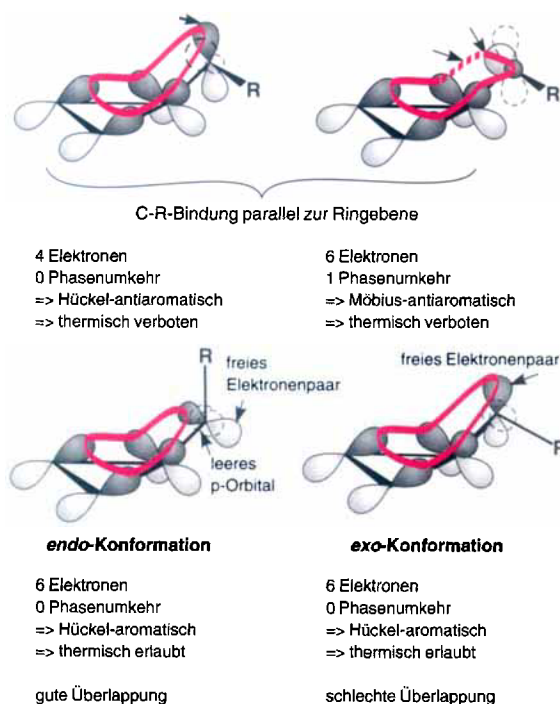
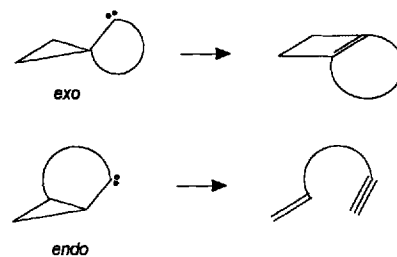


Abb. 7. Topologische Analyse der Cyclopropylcarben-Fragmentierung gemäß Schema 1. Für Einzelheiten siehe Text.

chen Orbitalbasis, und der Übergangszustand ist mit vier Elektronen Hückel-antiaromatisch und daher energetisch ungünstig. Alternativ dazu und mit dem gleichen Resultat kann man auch die Überlappung des Orbitals des freien Elektronenpaares am Carbenzentrum mit den übrigen Basisorbitalen betrachten. Das System enthält dann zwar sechs Elektronen, ist aber wegen des Phasenwechsel Möbius-antiaromatisch und daher ebenfalls „verboten“.

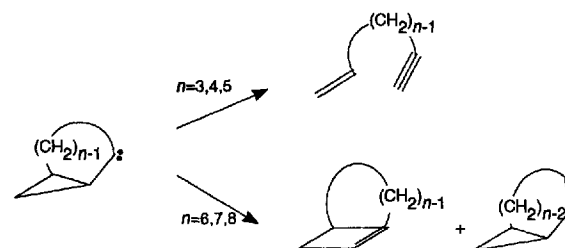
Eine Analyse der Cyclopropylcarben-Fragmentierung anhand von Korrelationsdiagrammen führt selbstverständlich zum gleichen Ergebnis. Vorteil unserer topologischen Methode ist aber, daß man auch zwischen zwei oder mehr stereochemisch erlaubten Reaktionsmodi unterscheiden kann. Unter Erhaltung der  $C_s$ -Symmetrie, also thermisch erlaubt, kann die Reaktion mit dem Substituenten R sowohl *endo* als auch *exo* zum Dreiring verlaufen. Wie Abbildung 7 zeigt, kann das Orbital des freien Elektronenpaares in *endo*-Konformation wesentlich besser mit den übrigen Basisorbitalen überlappen als in *exo*-Konformation. Die Fragmentierung sollte also bevorzugt in *endo*-Systemen stattfinden. Sowohl Rechnung als auch Experiment bestätigen diese Voraussage: Aufschlußreich sind die Untersuchungen an Systemen, in denen das Carben in einer bestimmten Konformation sterisch fixiert ist. *exo*-fixierte Carbene reagieren ausschließlich unter Ringerweiterung<sup>[55–59]</sup> und *endo*-fixierte fragmentieren bevorzugt<sup>[60–64]</sup> (Schema 4). Der Vergleich ist unfair für kleine und mittlere spiroanellierte Ringe, da bei der Fragmentierung hochgespannte Alkine entstehen würden. Aber auch Spiro[2.11]tetradec-2-yliden geht keine Fragmentierung ein<sup>[65]</sup>, obwohl das entstehende Dodecin kaum gespannt sein dürfte.

Auch in *endo*-fixierten Systemen findet nicht ausschließlich Fragmentierung statt. Die Ausbeute an Fragmentierungsprodukt hängt von der exakten Ausrichtung des Carbenzentrums



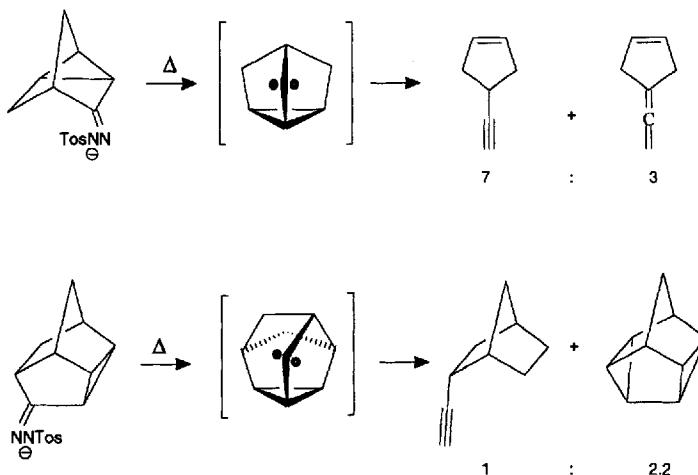
Schema 4. Reaktionen *exo*- und *endo*-fixierter Cyclopropylcarbene.

zum Dreiring ab. Bei den *endo*-fixierten Bicyclo[*n*.1.0]systemen bestimmt der anellierte größere Ring, welcher Reaktionsmodus bevorzugt wird. Fünf-, Sechs- und Siebenringe steuern die Reaktion in Richtung Fragmentierung<sup>[60–64]</sup>, größere Ringsysteme zeigen 1,2-Verschiebung und Ringerweiterung<sup>[66–68]</sup> (Schema 5). Die unterschiedliche Reaktivität ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß kleine anellierte Ringe das System weitgehend in *endo*-Position zwingen, während größere Ringe mehr konformative Flexibilität ermöglichen.



Schema 5. Reaktionen von Bicyclo[*n*.1.0]alk-2-ylidenen in Abhängigkeit von der Brückenlänge *n*. Kleine anellierte Ringe zwingen das System in *endo*-Konformation und begünstigen die Fragmentierung in Alkine.

Welch geringe Änderungen der Konformation den Reaktionsverlauf beeinflussen können, zeigen die Fragmentierungen von Tricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]-hept-3-yliden und Tetracyclo[4.3.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>]-non-5-yliden<sup>[69]</sup> (Schema 6). Im ersten System steht der Substituent des Carben-Kohlenstoffatoms exakt *endo* zum Cyclopropan, und das Orbital des freien Elektronenpaares



Schema 6. Anteil an Cyclopropylcarben-Fragmentierung in Abhängigkeit von der Konformation in polycyclischen Ringsystemen.

befindet sich in der Ebene, die die Dreiringebene senkrecht halbiert. Entsprechend dominiert die Fragmentierung<sup>[70, 71]</sup>. Im zweiten System ist das Orbital des freien Elektronenpaares etwa 30° aus der Ebene gedreht. Hier überwiegt das Insertionsprodukt<sup>[72]</sup>.

Nicht nur die experimentellen Befunde, sondern auch die von Shevlin und McKee<sup>[73]</sup> sowie von uns<sup>[74]</sup> durchgeführten detaillierten ab-initio-Rechnungen bestätigen eindrucksvoll die Aussagen der qualitativen topologischen Analyse. Abbildung 8 zeigt die relativen Energien der stationären Punkte auf der Energiehyperfläche der Cyclopropylcarben-Fragmentierung. Für

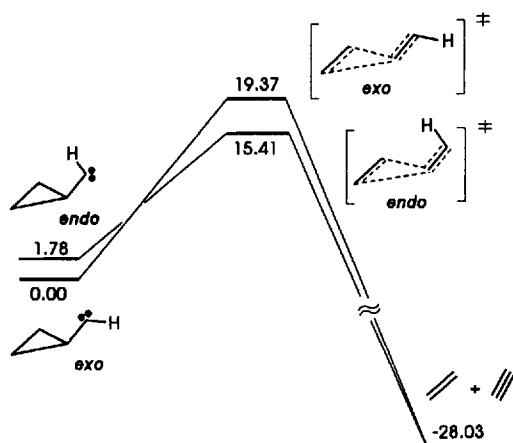


Abb. 8. Mit ab-initio-Methoden berechnete relative Energien stationärer Punkte auf der Energiehyperfläche der Cyclopropylcarben-Fragmentierung in kcal mol<sup>-1</sup> [74].

das Carben existieren zwei konformative Minima mit dem Carben-H in *exo*- bzw. *endo*-Stellung. Der *endo*-Übergangszustand der Fragmentierung ist in Übereinstimmung mit unseren qualitativen Betrachtungen um fast 4 kcal mol<sup>-1</sup> energieärmer als der entsprechende *exo*-Übergangszustand.

Laut topologischer Analyse in Abbildung 7 ist dies auf die bereits erwähnte bessere Überlappung des Orbitals des freien Elektronenpaares mit dem Basisorbital des benachbarten C-Atoms zurückzuführen. Auch dies wird in der ab-initio-Rechnung eindrucksvoll bestätigt (Abb. 9). Das energieärmste sym-

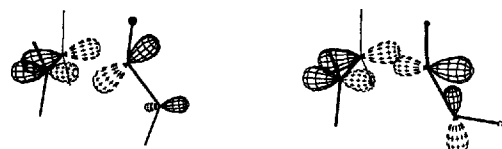


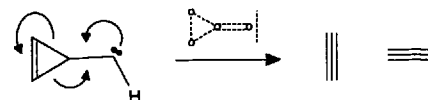
Abb. 9. Vergleich der HOMO-2-Orbitale [75] im Übergangszustand der Cyclopropylcarben-Fragmentierung (ab-initio-Rechnung auf MP2/6-31G\*//MP2/6-31G\*-Niveau, Orbitalplot mit PERGRA [76]). Die Überlappung in der *endo*-Konformation ist günstiger. Die beiden anderen MOs (HOMO-1 und HOMO) sind wegen ihrer Knoteneigenschaften in beiden Konformationen nahezu energiegleich.

metrische MO der Orbitalbasis ohne Knoten (*A'*, HOMO-2<sup>[75]</sup>, siehe auch Abb. 6) ist im *endo*-Übergangszustand 0.04 eV günstiger als im *exo*-Übergangszustand. Die stärkere Überlappung der entgegengesetzten Orbitalphasen kann diesen Effekt offensichtlich nicht ausgleichen.

Alle vorgestellten theoretischen Betrachtungen gehen vom Singulett-Spinzustand des Carbens als reaktiver Spezies aus. Die Erhaltung der Stereochemie bei der Cyclopropylcarben-Fragmentierung substituierter Systeme ließe sich auch über einen Triplettzustand und eine sehr kurzlebige, ringgeöffnete Diradikalspezies erklären, deren Spaltung zu Ethylen und Acetylen schneller verläuft als die Isomerisierung der Doppelbindung. Nach unseren ab-initio-Rechnungen auf QCI-Niveau<sup>[77]</sup> hat das Cyclopropylcarben (anders als nach den Rechnungen von Shevlin und McKee<sup>[73]</sup>) eindeutig einen Singulett-Grundzustand. Der energieärmste Triplettzustand liegt 2.15 kcal mol<sup>-1</sup> höher. Wie Vergleiche der Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen mit dem experimentellen Wert für die Singulett-Triplett-Aufspaltung von Methylen zeigen<sup>[78]</sup>, beschreibt auch das von uns verwendete Korrelationsniveau die Singulettspezies im Vergleich zur Triplettspezies immer noch zu schlecht. Man kann davon ausgehen, daß der Singulettzustand im Cyclopropylcarben mindestens 4 kcal mol<sup>-1</sup> niedriger liegt als der Triplettzustand. Das erklärt auch die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen von Gallucci und Jones<sup>[51]</sup>, wonach durch Triplett-sensibilisierte Anregung aus den Diazoverbindungen erzeugte Cyclopropylcarbene (Schema 2) stereospezifisch fragmentieren. Vermutlich geht das im Triplettzustand erzeugte Carben vor der Eliminierung in den energieärmeren Singulettzustand über und fragmentiert dann stereospezifisch.

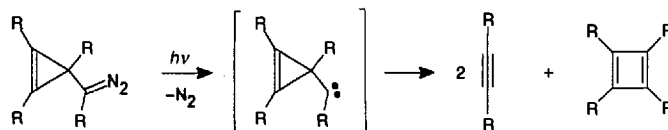
#### 4.1.2. Andere Fragmentierungen

Verwandt mit der Cyclopropylcarben-Fragmentierung ist der Zerfall von Cyclopropenylcarben<sup>[79]</sup> in zwei Moleküle Acetylen<sup>[80]</sup> (Schema 7). Cyclopropenylcarbene sind vor allem des-



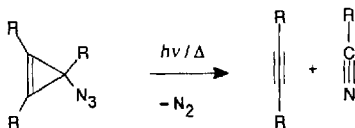
Schema 7. Fragmentierung von Cyclopropenylcarben in zwei Molekülen Acetylen.

halb eingehend untersucht worden, weil man sich durch die intramolekulare Addition des Carbens an die Doppelbindung einen Zugang zu Tetrahdran und durch Ringerweiterung die Bildung des entsprechenden Cyclobutadiens erhoffte, z.B. Lit.<sup>[81, 82]</sup> (Schema 8). Mit einigen Ausnahmen<sup>[83–86]</sup> tritt je



Schema 8. Beispiel für die Cyclopropenylcarben-Fragmentierung (R = *t*Bu). Je nach den Versuchsbedingungen entsteht neben den Fragmentierungsprodukten auch unter Ringerweiterung das Cyclobutadien.

nach Reaktionsbedingungen in glatter Reaktion die Fragmentierung ein<sup>[80, 82, 87–91]</sup>. Auch die Fragmentierung von Cyclopropenylnitrenen ist bekannt<sup>[92–94]</sup> (Schema 9).



Schema 9. Beispiel für die Fragmentierung eines Cyclopropenylnitrens [92]. R = Me.

Voreilig wäre es allerdings, analog zur Cyclopropylcarben-Fragmentierung auch hier von einem konzertierten Mechanismus über einen komplexen, eingeschnürten Übergangszustand auszugehen. Unsere ab-initio-Rechnungen<sup>[95]</sup> auf der Singulett-Energiehyperfläche des Cyclopropenylcarbens zeigen, daß die Reaktion zumindest nicht synchron verläuft. Der Übergangszustand ist unsymmetrisch<sup>[96]</sup> und hat einen starken Diradikalcharakter<sup>[97]</sup>. *Exo*- und *endo*-Konformation sind fast energiegleich (Abb. 10)<sup>[98, 99]</sup>. Da beide mit sehr geringer Aktivierungsenergie über den gleichen Übergangszustand fragmentieren, dürfte die Konformation kaum Einfluß auf die Fragmentierung des Carbens haben. (Das gleiche muß allerdings nicht für die Ringerweiterung oder die bisher noch nicht experimentell beobachtete intramolekulare Carbenaddition gelten.)

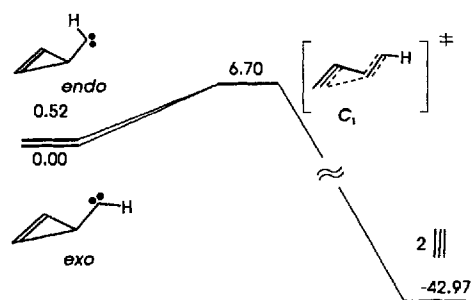
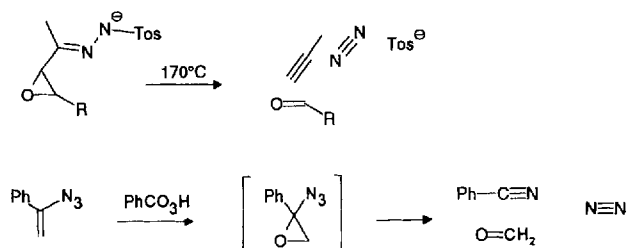


Abb. 10. Auf dem MP4SDTQ/6-31G\*/MP2/6-31G\* + ZPE-Niveau berechnete relative Energien stationärer Punkte auf der Energiehyperfläche der Cyclopropenylcarben-Fragmentierung in kcal mol<sup>-1</sup>.

Ebenfalls verwandt mit der Cyclopropylcarben-Fragmentierung sind die Fragmentierungsreaktionen einiger Oxirane. Von der Tosylhydrazonvariante der  $\alpha,\beta$ -Epoxyhydrazon-Fragmentierung nach Eschenmoser et al.<sup>[100]</sup> ist wie von der Cyclopropylcarben-Fragmentierung bekannt, daß sie bevorzugt in sterisch *endo*-fixierten Systemen abläuft<sup>[101]</sup>. Wegen der Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur, Säure- und Basenkatalyse) kann man eine Carbenzwischenstufe (und vermutlich auch eine Diazoverbindung) allerdings mit ziemlicher Sicherheit ausschließen<sup>[102]</sup>. Vermutlich bestimmen hier polare und damit an-

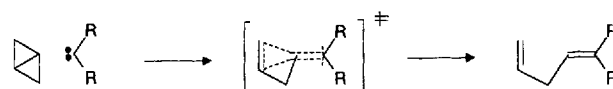


Schema 10. Heteroanaloga der Cyclopropylcarben-Fragmentierung.

dere Mechanismen die Stereochemie. Die analogen Fragmentierungen der Natriumsalze der Tosylhydrazone unter Bamford-Stevens-Bedingungen<sup>[103]</sup> und des Azidooxirans<sup>[104]</sup> verlaufen dagegen unter pyrolytischen oder unpolaren Bedingungen. Konzertierte Mechanismen über die entsprechenden Diazoverbindungen, Carbene oder Nitrene sind daher wahrscheinlich (Schema 10).

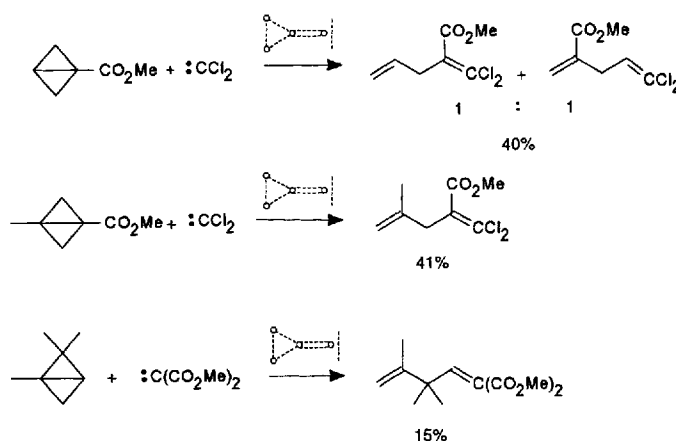
#### 4.1.3. Carbenadditionen an Bicyclobutane

Die Addition von Carbenen an Bicyclobutane unter Bildung von 1,4-Dienen wurde von ihren Entdeckern Coburn und von Doering als „... a pathway without parallel in the chemistry of ... carbenes“ bezeichnet<sup>[105]</sup> (Schema 11). Die Stammverbin-



Schema 11. Schematische Darstellung der Addition von Carbenen an Bicyclobutane.

dung Bicyclobutan reagiert mit Methylen in 21 % Ausbeute zu 1,4-Pentadien<sup>[106]</sup>. Substituierte Bicyclobutane wurden von Wiberg et al.<sup>[106]</sup>, Applequist et al.<sup>[107]</sup> und Jones, Jr., et al.<sup>[108]</sup> mit Dichlorcarben und Dimethoxycarbonylcarben zu den entsprechenden 1,4-Pentadienen umgesetzt (Schema 12). Doering et al.<sup>[105]</sup> und Wiberg et al.<sup>[106]</sup> schlugen einen Diradikalmechanismus vor. Eingehende experimentelle Untersuchungen und semiempirische Rechnungen von Jones, Jr., et al.<sup>[108]</sup> legen allerdings einen konzertierten Angriff des Singulett-Carbens nahe.



Schema 12. Beispiele für die Carbenaddition an Bicyclobutane.

Formal entspricht die Reaktion dem Angriff eines Carbens an einem Cyclopropanring, bei dem zwei Dreiringbindungen gleichzeitig gelöst und zwei Bindungen zum Carbenzentrum geknüpft werden. Neben dem Ablauf mit den geringsten Änderungen von Kernkoordinaten, least-motion-Prozeß (Abb. 11 a), sind andere Angriffsmöglichkeiten mit niedrigerer Symmetrie denkbar. Die in Abbildung 11 angegebenen Punktgruppen ergeben sich aus den Symmetrieelementen, die bei der Reaktion



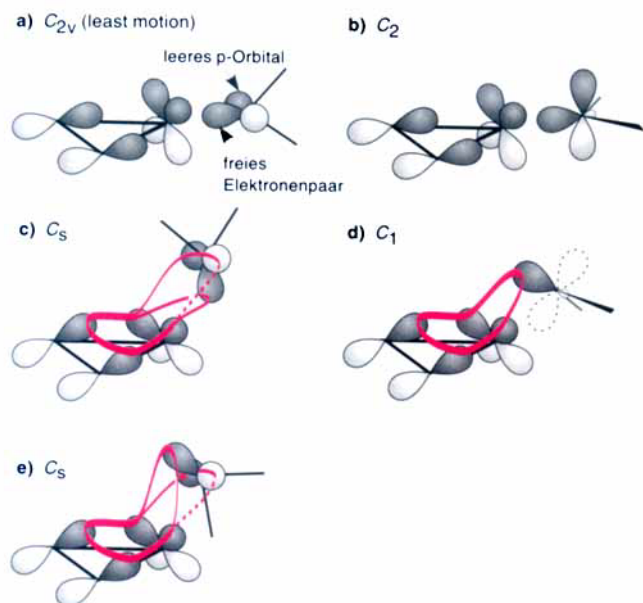
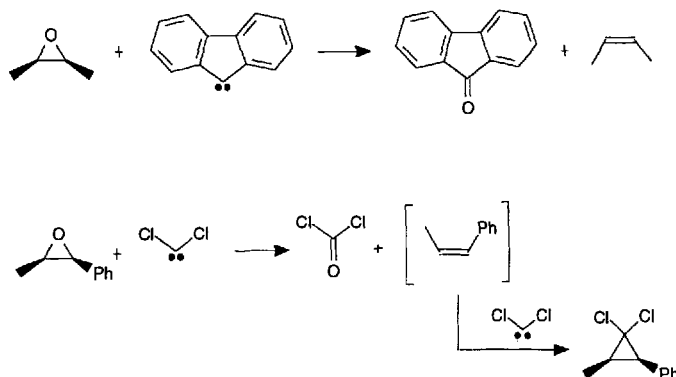


Abb. 11. Topologische Analyse der Carbenaddition an Cyclopropane (analog zu Schema 11). Für Einzelheiten siehe Text.

erhalten bleiben. Alle gezeigten Trajektorien sind nach den Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie erlaubt. Laut topologischer Analyse sind jedoch die Angriffe gemäß a und b energetisch ungünstiger als die gemäß c–e, da sich bei ihnen keine cyclische Topologie der Orbitalbasis bilden kann. Am günstigsten sind die Annäherungen gemäß c und e, da hier sowohl das Orbital des freien Elektronenpaares als auch das leere p-Orbital am Carbenzentrum mit der restlichen Orbitalbasis ein aromatisches System bildet (im ersten Fall ein Hückel-, im zweiten ein Möbius-System). Der Angriff des Carbens erfolgt also von oberhalb der Dreiringebene. Bestätigt wird dies durch MNDO-Rechnungen von Jones, Jr.<sup>[108]</sup> Für die Addition von Methylen an Bicyclobutan fanden sie zwei Übergangszustände nahezu gleicher Energie, die dem Angriff gemäß c bzw. e in Abbildung 11 entsprechen. Danach beträgt der Winkel zwischen der Winkelhalbierenden des Dreirings und der neu zu knüpfenden Bindung zwischen Carbenzentrum und Dreiring im Übergangszustand etwa 30°<sup>[109]</sup>. Dies erklärt, warum selbst hochgespannte Cyclopropane, z.B. Spiropentan, im Gegensatz zu den Bicyclobutanen nur C-H-Insertion zeigen. In Cyclopropanen ist der Angriff gemäß c und e (Abb. 11) aus sterischen Gründen – wegen der Behinderung durch das H-Atom – nicht möglich, während in Bicyclobutanen das Cyclopropan-Kohlenstoffatom, an dem der Angriff erfolgt, durch die Dreiring-

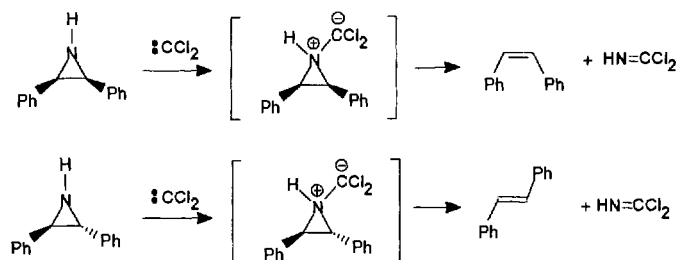
brücke sterisch entschirmt (Abb. 12) und damit die Addition möglich wird.

Ebenfalls keine sterischen Probleme beim Angriff des Carbens von oberhalb der Ringebene sind bei Oxiranen und Aziridinen zu erwarten. Die Annäherung des Carbens wird hier sicherlich durch die Wechselwirkung des Carben-LUMO mit dem Orbital des freien Elektronenpaares am Heteroatom bestimmt (Abb. 11 d). Solche Desoxygenierungen von Epoxiden mit Singulett-Carbenen<sup>[110]</sup> sind in der Tat beobachtet worden<sup>[111]</sup> (Schema 13). Die hoch stereospezifische Bildung des



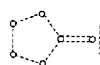
Schema 13. Addition von Singulett-Carbenen an Oxirane [110].

Alkens und die nur geringe Beschleunigung der Reaktion durch Carbenium-Ionen stabilisierende Substituenten machen eine ringgeöffnete dipolare Zwischenstufe unwahrscheinlich. Im Prinzip ist neben dem konzertierten Verlauf auch einer über eine Ylid-Zwischenstufe denkbar. Sicher über eine Ylid-Zwischenstufe und nicht nach einem komplexen Mechanismus verläuft die von Hata und Watanabe gefundene Fragmentierung von Aziridinen<sup>[112]</sup> (Schema 14).



Schema 14. Die Carbenaddition an Aziridine verläuft nicht konzertiert, sondern über eine Ylid-Zwischenstufe.

## 4.2. Reaktionen in Systemen mit Elektronenpaar-Terminator und Fünfring-Terminator



Umgekehrt wie bei den komplexen Reaktionen mit Dreiring- und Elektronenpaar-Terminator liegen die stereochemischen Verhältnisse bei den Reaktionen mit Fünfring- und Elektronenpaar-Terminator. Mit einer um zwei größeren Zahl delokalisier-

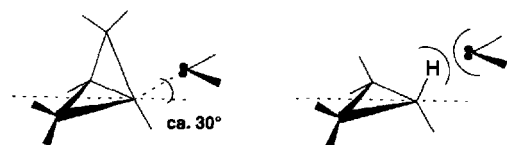
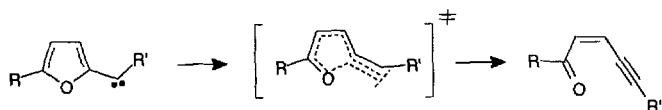


Abb. 12. Nach MNDO-Rechnungen [108] erfolgt in Übereinstimmung mit der topologischen Analyse der Angriff des Carbens an Bicyclobutan nicht nach dem Least-motion-Prinzip (Abb. 11 a, b), sondern von oberhalb der Dreiringebene in einem Winkel von etwa 30° und von der Innenseite der „Falte“ des Bicyclus. Bei Cyclopropan ist der entsprechende Angriff wegen sterischer Hinderung nicht möglich.

ter Elektronen im Übergangszustand und den gleichen stereochemischen Verhältnissen kehren sich die Auswahlregeln um. Exemplarisch läßt sich dies an der Umlagerung von Furfuryliden und dessen Heteroanaloga zeigen.

#### 4.2.1. Umlagerung von Furfuryliden und dessen Heteroanaloga

Zum ersten Mal beschrieben wurde die Furfuryliden-Umlagerung von Hoffman und Shechter<sup>[113–117]</sup>. In einer zunächst ungewöhnlich anmutenden Reaktion lagern Furfurylide unter Spaltung des Furanrings stereochemisch einheitlich in *cis*-Pent-2-en-4-inale um (Schema 15). Als Carbenvorläufer dienen

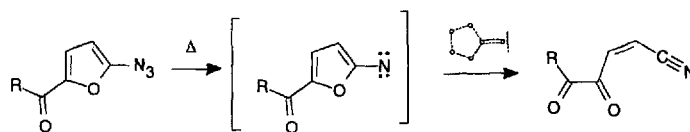
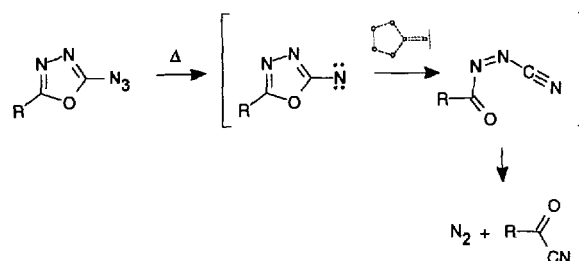
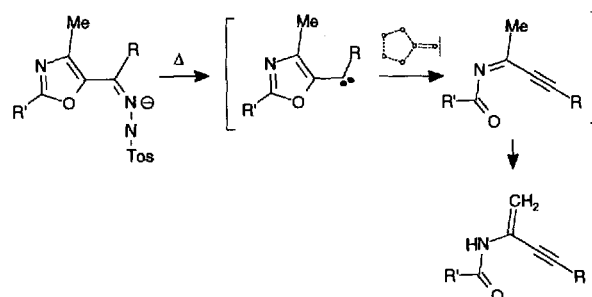
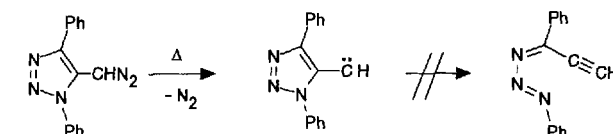
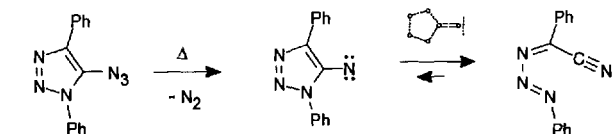
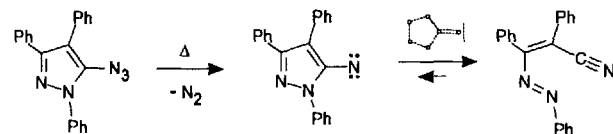


Schema 15. Schematische Darstellung der Furfuryliden-Umlagerung.

die trockenen Salze der entsprechenden Tosylhydrazone oder die Diazoverbindungen<sup>[118]</sup>. Hochinteressant sind die Fragmentierungen einiger Heteroanaloga von Furfuryliden. Sowohl bei den Fragmentierungsprodukten von 5-Azidopyrazolen<sup>[119]</sup> als auch bei denen von 5-Azidotriazolen<sup>[120, 121]</sup> gibt es Hinweise auf ein Gleichgewicht der offenkettigen Nitrile mit den entsprechenden cyclischen, nitrenoiden Formen, das allerdings stark auf der Seite der Nitrile liegt (Schema 16, 1. + 2. Reaktion)<sup>[122]</sup>. Die niedrige Aktivierungsbarriere und die einheitliche Stereochemie lassen sich durch einen stabilisierten eingeschnürten Übergangszustand erklären. Das entsprechende 5-Triazoly-carben dagegen ist offensichtlich in der cyclischen, carbenoiden Form so stabil, daß kein ringgeöffnetes Alkin nachgewiesen werden konnte<sup>[121]</sup> (Schema 16, 3. Reaktion).

Ebenfalls heteroanalog zur Furfuryliden-Umlagerung sind die Reaktionen von 5-Oxazoly-carbenen (Schema 16, 4. Reaktion)<sup>[123]</sup>, 5-Acyl-2-azidofuranen (Schema 16, 6. Reaktion)<sup>[124–126]</sup> und Azidooxadiazolen (Schema 16, 5. Reaktion)<sup>[127]</sup>.

Die Umlagerung von 1,2-Diamino-4-phenylimidazol<sup>[128]</sup> und 3,6-Diphenylpyrrolo[1,2-*c*]pyrimidin-Derivaten<sup>[129]</sup> (Schema 17) verlaufen vermutlich über Nitrene oder nitrenoide Zwischenstufen und damit vermutlich auch analog zur Furfuryliden-Umlagerung. Die Leichtigkeit, mit der sich die Umlagerungsprodukte bilden, obwohl die Aromatizität der Fünfring-Heteroarene im Verlauf der Reaktion aufgehoben wird, läßt sich ebenso wie die *cis*-Konfiguration im Olefinteil des Produkts durch die topologische Analyse erklären (Abb. 13). Darüber hinaus gibt die Analyse des eingeschnürten Übergangszustands Auskunft über die günstigste Stellung des Carben-Kohlenstoffatoms bezüglich der Ringebene. Im Gegensatz zum Dreiring in der Cyclopropylcarben-Fragmentierung und anders als bei der Carbenaddition an Bicyclobutane stellt der Furanring sechs Elektronen zur Delokalisierung im Übergangszustand zur Verfügung. Daher sollte das Carben-Kohlenstoffatom mit seinem leeren p-Orbital an der Orbitalbasis des Übergangszustands teilnehmen, um eine Hückel-aromatische Topologie mit sechs Elektronen, isokonjugat zum Tropylium-Ion, zu ermöglichen. Der Substituent am Carbenzentrum muß sich dazu in der Ebene des

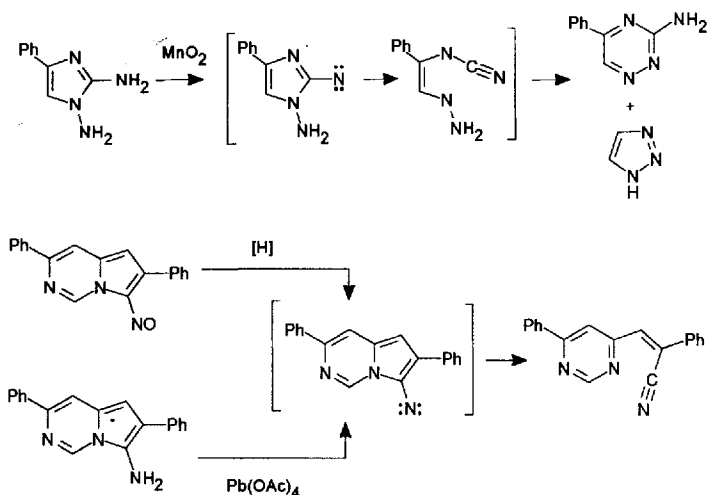


Schema 16. Beispiele für Umlagerungen von Furfuryliden-Heteroanaloga. 4. Reaktion: R = H, CH<sub>3</sub>; R' = CH<sub>3</sub>, Ph; 5. Reaktion: R = Ph; 6. Reaktion: R = *i*Bu, *i*Pr, H.

Furanrings befinden, und die Reaktion muß unter Erhaltung der C<sub>s</sub>-Symmetrie verlaufen. Daß dies in der Tat der Fall ist, zeigen einfache semiempirische Rechnungen. Nach unseren MNDO-Rechnungen<sup>[130]</sup> existieren für Furfuryliden zwei konformative Minima mit C<sub>s</sub>-Symmetrie (Schema 18)<sup>[131]</sup>. Die energetisch günstige Konformation des Carbens im Edukt ist damit gleichzeitig optimal für den Verlauf der Umlagerung.

Im Übereinstimmung mit der topologischen Analyse liegt das Energiemaximum auf dem Reaktionspfad der Umlagerung<sup>[132]</sup> mit vorgegebenem Winkel  $\phi = 90^\circ$  in der Tat um über 6 kcal mol<sup>-1</sup> höher als auf dem mit  $\phi = 0^\circ$  (wie für eine verbotene Reaktion zu erwarten, handelt es sich bei der Struktur des

Energiemaximum mit  $\phi = 90^\circ$  nicht um einen „echten“ Übergangszustand, sondern um einen stationären Punkt höherer Ordnung (Schema 19).



Schema 17. Umlagerungen, die vermutlich über Nitrene oder nitrenoide Zwischenstufen und damit vermutlich auch analog zur Furfuryliden-Umlagerung verlaufen.

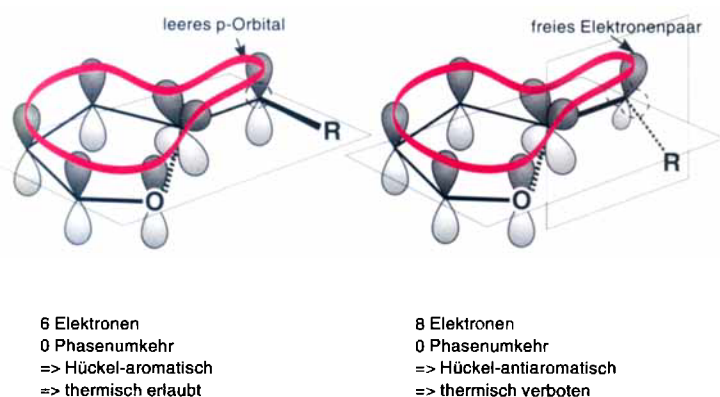
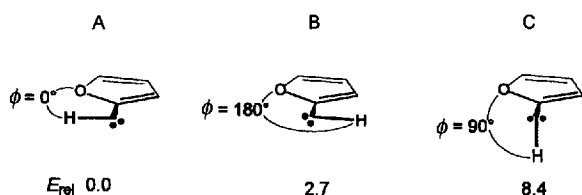
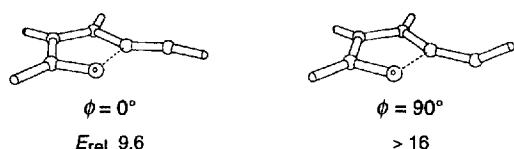


Abb. 13. Topologische Analyse der Furfuryliden-Umlagerung gemäß Schema 15. Für Einzelheiten siehe Text.



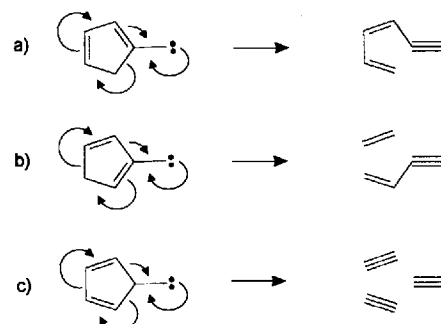
Schema 18. MNDO-Rechnungen für verschiedene Konformationen von Furfuryliden. In den beiden konformativen Minima A und B liegt das Carben-H-Atom in der Ebene des Furanrings ( $\phi = 0, 180^\circ$ ). Der Übergangszustand der Rotation um die C-C-Bindung zwischen Carben und Furan wird durch C beschrieben. Die relativen Energien sind in  $\text{kcal mol}^{-1}$  angegeben.



Schema 19. Mit MNDO berechnete Energiemaxima auf dem Reaktionspfad [132] der Furfuryliden-Umlagerung. Die Werte  $E_{rel}$  [ $\text{kcal mol}^{-1}$ ] beziehen sich auf die Energie des Furfurylidens mit  $\phi = 0^\circ$  (Schema 18).

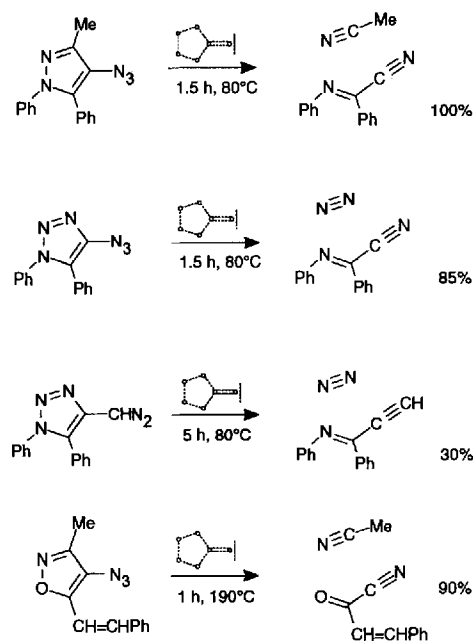
#### 4.2.2. Andere Reaktionen

Im Prinzip sind drei positionsisomere Cyclopentadienylcarbene oder -nitrene denkbar, die komplexe Reaktionen mit Fünfring- und Elektronenpaar-Terminator eingehen können (Schema 20). Die Furfuryliden-Umlagerung mit dem Elektronen-



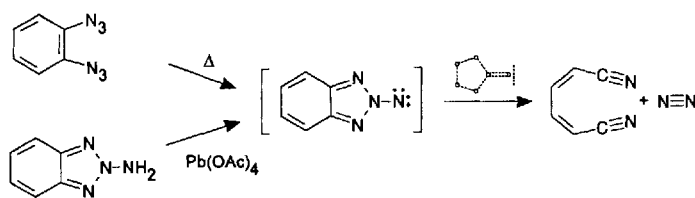
Schema 20. Drei Arten komplexer Reaktionen mit Fünfring- und Elektronenpaar-Terminator. Die Reaktionen unterscheiden sich nur in der Position des Substituenten mit Elektronenpaar relativ zu den Doppelbindungen im Fünfring. a) Furfuryliden-Umlagerung, b) Eliminierung, c) Fragmentierung.

paar-tragenden Substituenten in 1-Stellung wurde bereits besprochen. Daneben existieren eine Eliminierung in zwei und eine Fragmentierung in drei ungesättigte Fragmente. In Alkoholenstoffsystemen sind diese Reaktionen bislang nicht beobachtet worden. Bei Nitrenen sind sie allerdings bekannt. Sie beziehen ihre Triebkraft vor allem aus der thermodynamisch günstigen Bildung von molekularem Stickstoff und/oder einer C-N-Dreifachbindung. 4-Azidopyrazole wie 4-Azido-3-methyl-1,5-diphenylpyrazol reagieren glatt und in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden Nitrilen und  $\alpha$ -Iminonitrilen<sup>[133, 134]</sup>. Heteroanalog dazu sind die Eliminierungsreaktionen von 4-Azido-<sup>[133]</sup> und 4-Diazomethyl-1,2,3-triazolen<sup>[135]</sup> sowie von 4-Azido-3-methyl-5-styrylisoxazol (Schema 21).



Schema 21. Beispiele für Eliminierungen nach dem Mechanismus b in Schema 20.

Eine Fragmentierung gemäß c in Schema 20 tritt vermutlich bei der Pyrolyse von *o*-Diaziden<sup>[136]</sup> und der Oxidation von 1- und 2-Aminobenzotriazol<sup>[137]</sup> auf (Schema 22). Als Produkt dieser ungewöhnlichen Fragmentierung entsteht im Einklang mit einem komplexen Mechanismus stereospezifisch *cis,cis*-Mucconitril.



Schema 22. Beispiel für eine Fragmentierung nach dem Mechanismus c in Schema 20.

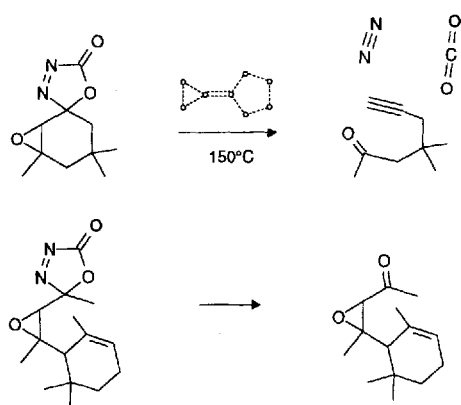
### 4.3. Reaktionen in Systemen mit Dreiring- und Fünfring-Terminatoren



#### 4.3.1. Oxiran-Fragmentierungen

Die meisten Fragmentierungsreaktionen mit Dreiring-Terminator beruhen auf dem Prinzip der Eliminierung eines Ketons aus einem Epoxid. Je nach der Länge des linearen Systems von Bindungsbruch und -bildung und der Größe des anderen Terminators ergeben sich eine Reihe von stereochemischen Konsequenzen, die sich aus einer topologischen Analyse des Übergangszustands ableiten lassen.

MacAlpine und Warkentin<sup>[138]</sup> stellten beispielsweise fest, daß die Fragmentierung von Oxadiazolonen nur auftritt, wenn Oxiran- und Oxadiazolring durch eine Spirobrücke coplanar fixiert sind (Schema 23). Geht man von einem konzertierten



Schema 23. Die Fragmentierung von Oxiran-substituierten Oxadiazolonen findet nur statt, wenn Oxadiazol- und Oxiranring durch eine Spirobrücke coplanar fixiert sind.

Mechanismus aus<sup>[139]</sup>, läßt sich der Sachverhalt aus der topologischen Analyse des Übergangszustands einfach erklären (Abb. 14). Mit zehn Elektronen und Hückel-Topologie ist die Reaktion thermisch erlaubt. Durch das Spirogerüst werden Oxi-

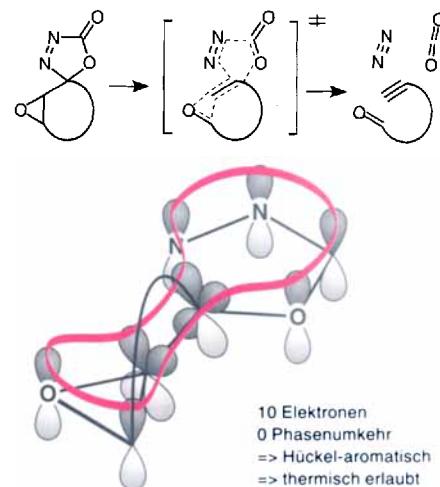
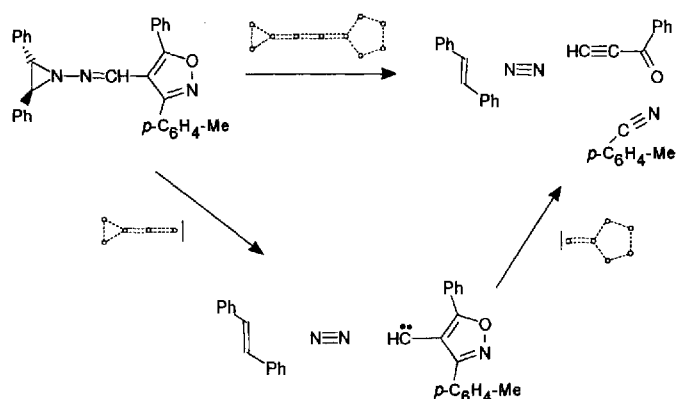


Abb. 14. Schematische Darstellung und topologische Analyse der Fragmentierung Oxiran-substituierter Oxadiazolone.

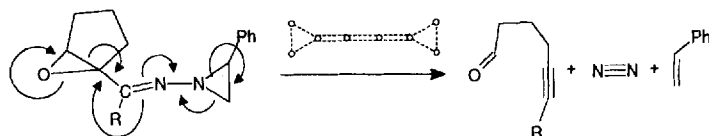
ran- und Oxadiazolring coplanar fixiert und so die günstigste Überlappung der Orbitalbasis und damit eine optimale Stabilisierung des Übergangszustands erreicht. Die gleichen Argumente bezüglich der Stereochemie gelten auch für den alternativen Mechanismus über ein Oxiranylcarben (siehe Schema 26).

Ebenfalls Dreiring- und Fünfring-Terminator, aber ein längeres lineares System ( $n = 4$ ) kennzeichnen die von Gilchrist und Pearson gefundene Fragmentierung von 4-(Aziridin-1-ylimino-methyl)-isoxazol<sup>[140]</sup>. Sie kann alternativ zum einstufigen auch als ein wegen der Größe des Systems wahrscheinlicher<sup>[141]</sup>, zweistufiger Prozeß formuliert werden. Beide Reaktionswege sind komplex und laut topologischer Analyse erlaubt (Schema 24), beide werden durch eine coplanare Orientierung von Drei- und Fünfring begünstigt.



Schema 24. Als einstufige Reaktion verläuft die Fragmentierung von 4-(Aziridin-1-ylimino-methyl)isoxazol nach einem komplexen Mechanismus mit einem Dreiring- und einem Fünfring-Terminator und einem linearen System von  $n = 4$ . Der Hückel-aromatische Übergangszustand mit 14 Elektronen wird durch eine coplanare Stellung von Aziridin- und Isoxazolring begünstigt. Der alternative zweistufige Prozeß über das 4-Isoxazolylcarben verläuft ebenfalls in beiden Stufen nach komplexen Mechanismen.

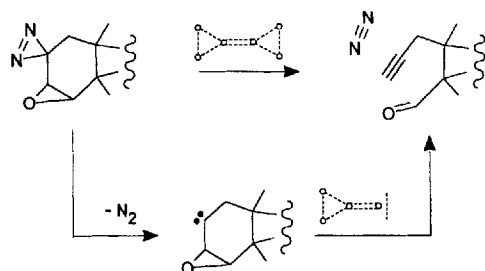
Umkehren sollten sich die Verhältnisse bei der Oxiran-Fragmentierung, wenn man den Fünfring-Terminator (Oxazolring) durch einen Dreiring-Terminator (z.B. Aziridinring) ersetzt. Schema 25 zeigt als Beispiel einer solchen Reaktion die *N*-Aminoaziridin-Variante der Eschenmoser-Reaktion<sup>[142]</sup>. Mit zwölf



Schema 25. Die Aminoaziridin-Variante der Eschenmoser-Reaktion ist mit zwölf Elektronen als komplexer Hückel-Prozess mit eingeschnürtem Übergangszustand verboten.

Elektronen und Hückel-Topologie ist die Reaktion thermisch verboten. Darüber hinaus reagieren so große, sterisch nicht fixierte Systeme selten konzertiert. In einigen Fällen wurden in der Tat Diazoverbindungen als Zwischenstufen nachgewiesen<sup>[143]</sup>. In Einklang mit der topologischen Analyse spricht auch die Tatsache, daß die Reaktion mit hoher Ausbeute auch in sterisch nicht fixierten Ringsystemen abläuft, gegen einen konzertierten Verlauf.

Laut topologischer Analyse gleichfalls thermisch verboten ist die Fragmentierung des in Schema 26 gezeigten spiroanellierten Diazirins<sup>[144]</sup>. Vermutlich verläuft die Fragmentierung unter Abspaltung von Stickstoff über das Carben als Zwischenstufe. Die Fragmentierung dieser Zwischenstufe ist als Oxiran-Variante der Cyclopropylcarben-Fragmentierung erlaubt. Sie wird sogar durch die erzwungene *endo*-Konformation begünstigt (Schema 26 unten).

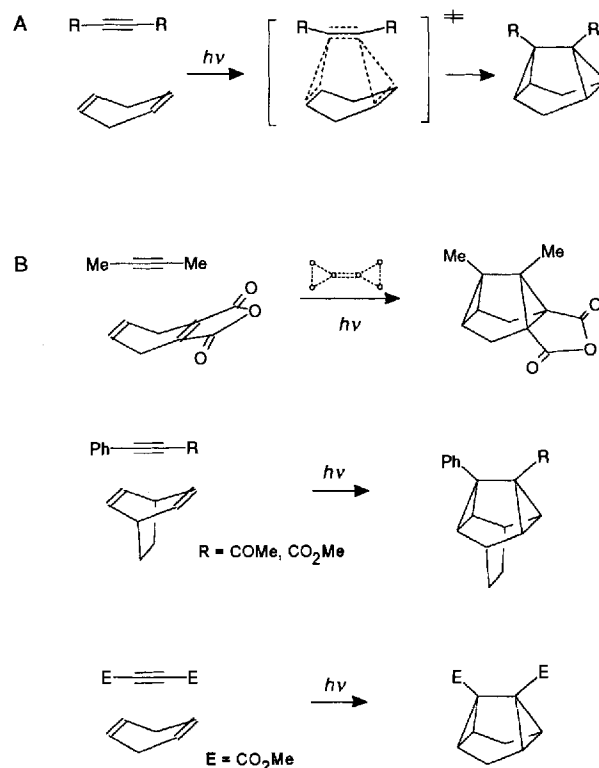


Schema 26. Fragmentierung eines spiroanellierten Diazirins. Oben: Als konzertierter Prozess ist die in einem Steroidsystem beobachtete Fragmentierung verboten. Unten: Als zweistufiger Prozess über eine Carben-Zwischenstufe ist sie dagegen erlaubt.

#### 4.3.2. Cycloadditionen von Acetylenen an 1,4-Cyclohexadiene

Formal handelt es sich bei der photochemischen Addition von Acetylenen an 1,4-Cyclohexadiene um eine komplexe Addition mit zwei Dreiring-Terminatoren (Schema 27 A). Drei experimentelle Arbeiten dazu sind publiziert worden (Schema 27 B)<sup>[145–147]</sup>.

Es handelt sich hier um eine der wenigen komplexen Reaktionen, die sich auch ohne topologische Transformation mit der Hückel-Möbius-Methode analysieren lassen. Im linearen Teil der Reaktion (Acetylen) sind bereits zwei orthogonale  $\pi$ -Systeme vorhanden. Entsprechend vereinfacht sich dadurch die Wahl der Basisorbitale. Die Reaktion ist bereits von Zimmerman als Beispiel für die Anwendung der Hückel-Möbius-Methode<sup>[27]</sup> und von Woodward und Hoffmann nach den Regeln der Erhaltung der Orbitalsymmetrie<sup>[1]</sup> behandelt worden. Mit der topologischen Betrachtungsweise kann die Reaktion ohne explizites Zeichnen des Korrelationsdiagramms analysiert wer-



Schema 27. Photochemische Addition von Acetylenen an 1,4-Cyclohexadiene. A: Schematische Darstellung; B: Beispiele.

den (Abb. 15). Mit acht Elektronen und ohne Phasenwechsel ist die Orbitalbasis Hückel-antiaromatisch und die Reaktion in Übereinstimmung mit dem Experiment photochemisch erlaubt. Durch topologische Transformation läßt sich zeigen, daß der Übergangszustand isokonjugat zum antiaromatischen Cyclo-octatetraen ist.



8 Elektronen  
0 Phasenwechsel  
=> Hückel-antiaromatisch  
=> thermisch verboten  
photochemisch erlaubt

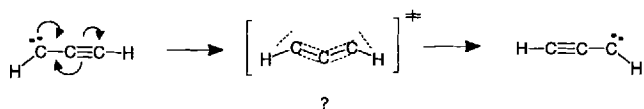
Abb. 15. Topologische Analyse der Cycloaddition von Acetylenen an 1,4-Cyclohexadiene gemäß Schema 27 A.

#### 4.4. Reaktionen in Systemen mit zwei Elektronenpaar-Terminatoren

##### 4.4.1. Reaktionen unter Verschiebung einer Bindung

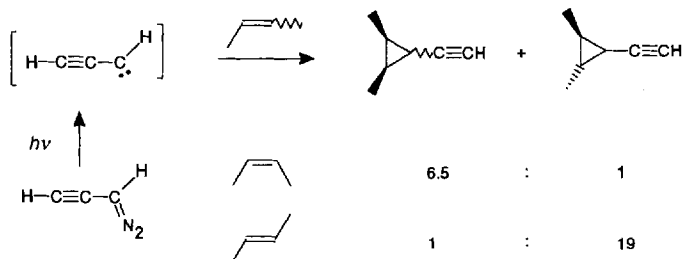
Exemplarischen Charakter unter den komplexen Reaktionen haben die Reaktionen, bei denen formal eine Bindung verschoben wird und die als Bond-shift-Reaktionen bezeichnet werden.

Ihr Prototyp ist die Propinylden(„Propargylen“)-Automerisierung (Schema 28). Auch hier werden formal am mittleren C-Atom je zwei Bindungen gleichzeitig gebrochen und gebildet.



Schema 28. Schematische Darstellung der Propinylden-Automerisierung.

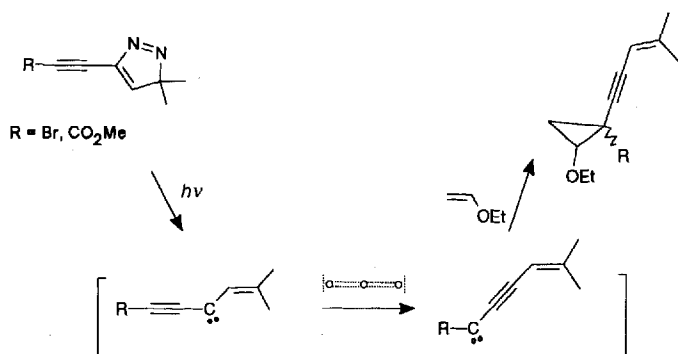
Als Terminatoren fungieren die Carbenzentren. Eine solche 1,3-Verschiebung des Carbenzentrums im Propinylden wurde bereits von Skell et al. postuliert<sup>[148]</sup>. Im Stammsystem und in symmetrisch substituierten Systemen ist sie allerdings nicht direkt nachweisbar. Abfangreaktionen mit *cis*- und *trans*-Buten zeigten eine nicht vollständige Erhaltung der Stereochemie des Olefins<sup>[148]</sup>. Vermutlich geht ein Teil des gebildeten Propinyldens vor der Addition eine Spinumkehr zum stabileren Triplett-Grundzustand ein, der nicht stereoselektiv reagiert und somit auch zur Bildung des jeweils anderen Stereoisomers führen kann (Schema 29). Vor allem die Arbeiten von Franck-Neumann



Schema 29. Stereochemie der Addition von Propinylden an Alkene.

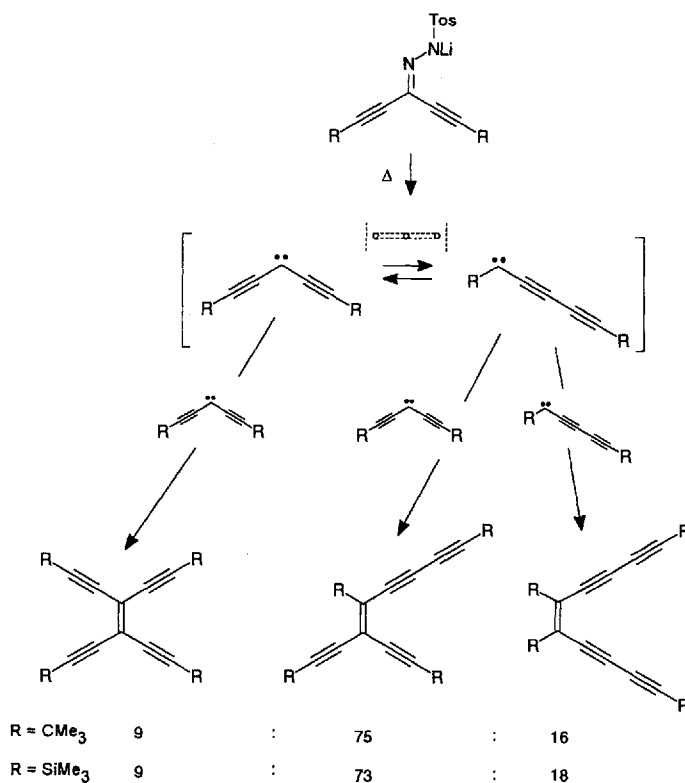
et al.<sup>[149, 150]</sup> an vinylsubstituierten Propinylden legen nahe, daß eine schnelle Bond-shift-Reaktion im Singulettzustand des Carbens stattfindet (Schema 30). Obwohl die Photolyse in reinem Vinylether als Abfangreagens durchgeführt wurde, leitet sich das Abfangprodukt ausschließlich von der umgelagerten Carbenzwischenstufe ab.

Ebenfalls eine Bond-shift-Reaktion, aber nicht notwendigerweise im Singulettzustand, beobachtete H. Hauptmann bei der Generierung von Diethynylcarbenen<sup>[151]</sup>. Es entstehen alle drei über eine 1,3-Carbenverschiebung denkbaren dimeren Produk-



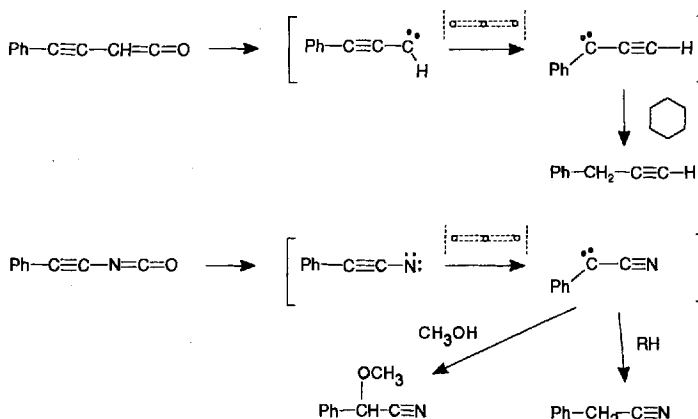
Schema 30. Bond-shift-Reaktion von Vinylpropinylden.

te. Da die Dimerisierung langlebige Carbenspezies voraussetzt, ist der Übergang zu einem eventuellen Triplett-Carbengrundzustand vor der Rekombination mit einem anderen Carben möglich (Schema 31). Nach Boyer und Selvarajan leitet sich auch die



Schema 31. Bond-shift-Reaktion von Diethynylcarbenen.

Abfangprodukte von Phenylpropinylden<sup>[152, 153]</sup> und (Phenylethynyl)nitren<sup>[154]</sup> vom umgelagerten Carben ab. Im Falle des Nitrens dürfte die isomere Carbenform wegen des Übergangs von einer C≡C- zu einer C≡N-Bindung thermodynamisch begünstigt sein<sup>[155]</sup> (Schema 32). Wenn die Orbitale für das freie Elektronenpaar an beiden potentiellen Carbenzentren parallel zueinander stehen, ist nach der topologischen Analyse (Abb. 16) das delokalisierte System der Elektronen im Übergangszustand der Bond-shift-Reaktion topologisch äquivalent zum  $\pi$ -System



Schema 32. Bond-shift-Reaktionen von Phenylpropinylden und (Phenylethynyl)nitren.



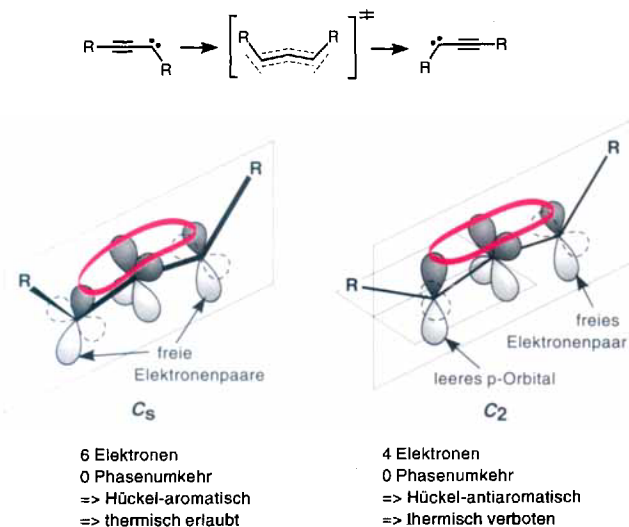


Abb. 16. Schematische Darstellung und topologische Analyse der Bond-shift-Reaktion von Propinylyden.

des Cyclobutadien-Dianions. Mit sechs Elektronen und Hückel-Topologie ist die Reaktion thermisch erlaubt. Eine optimale Überlappung der Orbitalbasis wird dann erreicht, wenn der Übergangszustand eine W-Form ( $C_s$ -Symmetrie) annimmt. Ein Übergangszustand mit  $C_2$ -Symmetrie, d.h. der Teilnahme eines leeren p-Orbitals und eines Orbitals für das freie Elektronenpaar im delokalisierten System, wäre mit vier Elektronen verboten.

Ab-initio-Berechnungen des Singulett-Propynylidens auf hohem Theorieniveau<sup>[156]</sup> bestätigen unsere qualitativen Vorhersagen (Tabelle 1, Abb. 17)<sup>[157]</sup>. Hochinteressant ist die Tatsa-

Tabelle 1. Berechnete relative Energien von Propynyliden mit  $C_s$ - und  $C_{2v}$ -Symmetrie in kcal mol<sup>-1</sup> (alle Werte mit Korrektur für die Nullpunktsenergie).

Symmetrie	MP2/6-31G*// MP2/6-31G*	MP4/6-31G*// MP4/6-31G*	QCISD/6-31G*// QCISD/6-31G*	QCISD(T)/6-31 + G** QCISD/6-31G*
C <sub>v</sub> [a]	0.0	0.0	0.0	0.0
C <sub>2v</sub> [a]	1.18	-0.24	-0.33	-1.39

[a] Siehe Abb. 17.

che, daß auf hohem Korrelationsniveau der postulierte „Übergangszustand“ der Bond-shift-Reaktion stabiler ist als die Propynyliden-Spezies. Die  $C_{2v}$ -symmetrische Form ist damit kein Übergangszustand, sondern entspricht einem Energieminimum und ist auf der Singulett-Hyperfläche somit die stabilste Struktur.



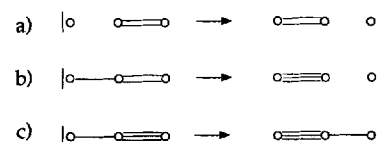
Abb. 17. Auf dem QCISD/6-31G\*-Niveau berechnete Strukturen von Propynyliden in  $C_1$ - und  $C_{2v}$ -Symmetrie.

Grundzustand laut Matrix-Untersuchungen<sup>[158–162]</sup> und ESR-Studien<sup>[163]</sup> ist der Triplett-Spinzustand des Propinyldens. Nach Berechnungen<sup>[164–169]</sup> liegt er energetisch vermutlich mehr als 5 kcal mol<sup>-1</sup> tiefer als der energieärmste Singulett-

zustand. Nach unseren Berechnungen kann man allerdings davon ausgehen, daß die Bond-shift-Reaktion im Singulettzustand schneller stattfindet als die Spinumkehr zum stabileren Triplettzustand.

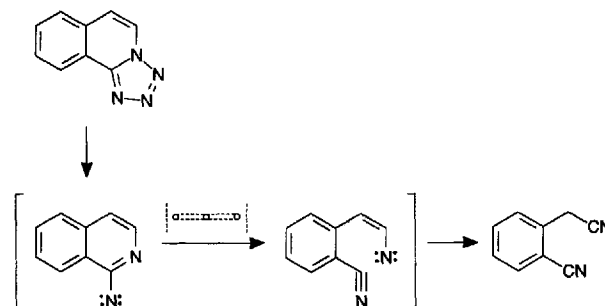
#### 4.4.2. Andere Reaktionen

Theoretisch sind neben der Bond-shift-Reaktion zwei weitere komplexe Reaktionen mit zwei Elektronenpaar-Terminatoren und  $n = 1$  denkbar (Schema 33). Dabei ist Reaktion a als kon-



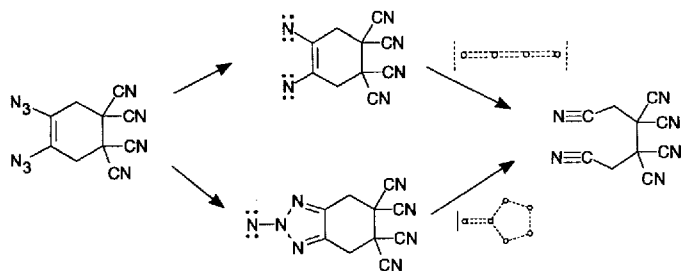
Schema 33. Formal mögliche komplexe Reaktionen mit Elektronenpaar-Terminatoren und  $n = 1$  (das Zeichen o steht für ein beliebiges Element und | für ein freies Elektronenpaar). Reaktion c beschreibt die Bond-shift-Reaktion.

zertierter Prozeß selten; die meisten Abstraktionen dieser Art verlaufen über Ylidzwischenstufen<sup>[170]</sup>. Reaktion b ist vermutlich der entscheidende Schritt bei einigen Nitren-Nitren- und Carben-Nitren-Umlagerungen<sup>[171]</sup> wie der in Schema 34 gezeigten<sup>[172, 173]</sup>.

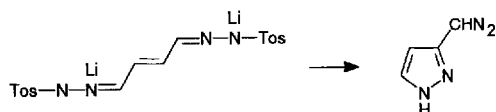


Schema 34. Umlagerung des 2-Chinolylnitrens als Beispiel einer komplexen Nitren-Nitren-Umlagerung.

Während bei Reaktionen mit ungeradem  $n$  (z.B. Bond-Shift-Reaktion,  $n = 1$ ) das freie Elektronenpaar formal zum anderen Ende des linearen Systems verschoben wird, implizieren Systeme mit geradem  $n$  das gleichzeitige Auftreten zweier freier Elektronenpaare im Edukt oder Produkt. Zumindest als Bis(carben)- oder Bis(nitren)-Reaktionen sind solche komplexen Prozesse sehr unwahrscheinlich (oder zumindest nur unter exotischen Bedingungen zu beobachten). Die Fragmentierung von *o*-Phenylendiaziden und vicinalen Vinyldiaziden<sup>[174]</sup> verläuft, wie in Abschnitt 4.2.2 besprochen, wohl eher über eine Triazolzwischenstufe als über Bis(nitrene) (Schema 35). Die von Rodewald und Lee postulierte Fragmentierung des Dilithiumsalzes von *trans*-Butendialditosylhydrazon<sup>[175]</sup> konnte von Maier und Wolf nicht nachgewiesen werden<sup>[176]</sup>. Statt des aus dem Bis(carben) zu erwartenden Acetylen entsteht aus den Zwischenstufen der Bamford-Stevens-Reaktion durch Ringschluß 3-Pyrazolyldiazomethan (Schema 36).

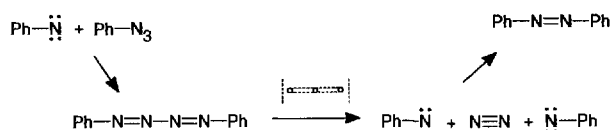


Schema 35. Die thermische und photochemische Zersetzung von vicinalen Vinylaziden führt zu 1,4-Dicyanverbindungen. Sowohl der Reaktionsweg über das Bis(nitren) als auch der über das Triazolylnitren kann als komplexer Prozeß mit eingeschnürtem Übergangszustand beschrieben werden.



Schema 36.

Wahrscheinlich dagegen ist ein isoelektronischer, komplexer Prozeß mit Elektronenpaar-Terminatoren und  $n = 2$  bei der Photolyse von Phenylazid. Von Waddell et al. wurde für die Bildung von Azobenzol aus Phenylazid in Acetonitril eine Quantenausbeute von  $\Phi = 300$  gemessen<sup>[177–179]</sup>. Der Kettenmechanismus von Schema 37 wurde als mögliche Erklärung vorgeschlagen.



Schema 37. Mechanismus der Photolyse von Phenylazid. Durch Photolyse gebildetes Phenylnitren addiert an Phenylazid zu Diphenyltetraaziden, das unter Bildung zweier Moleküle Phenylnitren zerfällt. Die Kettenreaktion führt zu einer Quantenausbeute von  $\Phi \gg 1$ . Alternativ könnte die Reaktion von Phenylnitren mit Phenylazid direkt zu zwei Molekülen Phenylnitren führen.

## 5. Zurück zur Theorie

### 5.1. Topologie und Symmetrie

In allen gezeigten Beispielen wurde zum Aufstellen der Orbitalbasis für die Zentren, an denen gleichzeitig zwei Bindungen gebrochen und geknüpft werden, ein Satz aus zwei orthogonalen und bezüglich des Koordinatensystems der restlichen Basis um  $45^\circ$  gedrehten p-Orbitalen verwendet. Die Wahl des lokalen Koordinatensystems für die Basisorbitale ist zwar beliebig<sup>[180]</sup>, die hier verwendete Orientierung aber weder zufällig noch rein empirisch. Sie läßt sich im Rahmen der qualitativen MO-Theorie begründen. In symmetrischen Systemen kann man den Zusammenhang zwischen der auf der Hückel-Näherung basierenden qualitativen MO-Theorie und der hier vorgestellten topologischen Analyse direkt veranschaulichen.

Die Wahl und Orientierung der Basisorbitale an diesen Zentren geschieht so, daß ein Satz zueinander orthogonaler Basisorbitale entsteht, die durch Symmetrioperationen innerhalb

der Punktgruppe des Moleküls ineinander überführbar und nicht orthogonal zur restlichen Orbitalbasis sind. Leitet man aus dieser Basis die symmetriengepaßten MOs ab, so sind in jedem MO *alle* an der Delokalisierung beteiligten Basisorbitale enthalten<sup>[181]</sup>. Das totalsymmetrische MO ohne Knoten ist dann topologisch äquivalent zur Orbitalbasis der topologischen Analyse. Liegt eine cyclische Überlappung der Basisorbitale vor, so erhält man durch Aufstellen der symmetriengepaßten MOs Topologie und Knoteneigenschaften der  $\pi$ -Orbitale der entsprechenden Arene oder Antiarene. Dies sei im folgenden an der hypothetischen<sup>[182]</sup> Cycloaddition zweier Acetylenmoleküle zu Tetraedran gezeigt (Abb. 18).

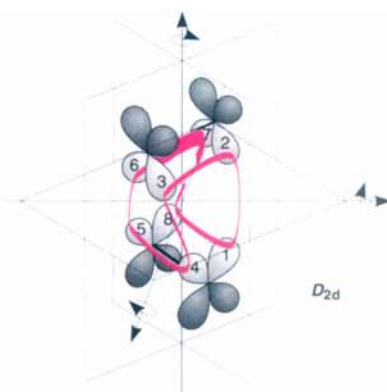


Abb. 18. Orbitalbasis der photochemisch erlaubten (hypothetischen) Addition zweier Acetyleneinheiten zu Tetraedran. Wenn die Orbitalachsen der Basisorbitale Winkel von  $45^\circ$  mit den entsprechenden Spiegelebenen bilden, werden alle p-Funktionen durch Symmetrioperationen der  $D_{2d}$ -Punktgruppe ineinander überführbar. Die daraus abgeleiteten symmetriengepaßten MOs enthalten dann jeweils alle Basisorbitale. Deren Überlappungstopologie und Knoteneigenschaften entsprechen denen des antiaromatischen Cyclooctatetraen (siehe Text).

Das Gesamtsystem ist  $D_{2d}$ -symmetrisch. Die Orientierung der p-Orbitale  $\phi$  erfolgt durch Drehung um die Achsen der C-C-Bindungen so, daß durch die Symmetrioperationen der Punktgruppe  $D_{2d}$  alle Basisorbitale ineinander überführt werden können<sup>[183]</sup>. Damit werden alle an der Reaktion beteiligten Atomorbitale als Basis der reduzierbaren Darstellung  $\Gamma$  der Punktgruppe  $D_{2d}$  verwendet. Die reduzierbare Darstellung läßt sich als Linearkombination von irreduzierbaren Darstellungen schreiben [Gl. (a)]. Der Einfachheit halber nehmen wir gleiche Resonanz-

$$\Gamma = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 2E \quad (a)$$

integrale zwischen allen Basisorbitalen an. Die symmetriengepaßten MOs  $\Phi$  ergeben sich dann durch Anwendung der Projek-

	Zahl der Knoten
$\Phi(A_1) = 1/\sqrt{8} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6 + \phi_7 + \phi_8)$	0
$\Phi(E) = 1/\sqrt{8} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 - \phi_5 - \phi_6 - \phi_7 + \phi_8)$	2
$\Phi(E) = 1/\sqrt{8} (\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 - \phi_4 - \phi_5 + \phi_6 + \phi_7 + \phi_8)$	2
$\Phi(B_1) = 1/\sqrt{8} (\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 + \phi_6 - \phi_7 + \phi_8)$	4
$\Phi(B_2) = 1/\sqrt{8} (\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 - \phi_6 - \phi_7 + \phi_8)$	4
$\Phi(E) = 1/\sqrt{8} (\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_6 + \phi_7 - \phi_8)$	6
$\Phi(E) = 1/\sqrt{8} (\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 - \phi_6 - \phi_7 + \phi_8)$	6
$\Phi(A_2) = 1/\sqrt{8} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6 + \phi_7 - \phi_8)$	8

Schema 38. Symmetriengepaßte MOs für die (hypothetische) Dimerisierung von Acetylen zu Tetraedran (siehe Abb. 18).

tionsoperatormethode gemäß Schema 38. Ihre Topologie und Knoteneigenschaften entsprechen exakt denen des antiaromatischen hypothetischen  $D_{8h}$ -Cyclooctatetraen<sup>[184]</sup>. Die Reaktion ist also thermisch verboten und photochemisch erlaubt<sup>[185]</sup>.

Die topologische Methode führt zum gleichen Ergebnis. Sie zeigt direkt und ohne explizites Berechnen der MOs eine cyclische Überlappung der Basisorbitale (Reihenfolge -1-2-3-4-5-6-7-8-) ohne Phasenwechsel. Mit acht Elektronen ist der Übergangszustand antiaromatisch und die Reaktion thermisch verboten.

## 5.2. Vereinfachte Regeln

Da pericyclische Reaktionen und komplexe Reaktionen mit eingeschnürtem Übergangszustand von der gleichen Art der Stabilisierung im Übergangszustand profitieren, ist der in Abschnitt 3.1 beschriebene rein formale und deskriptive Zusammenhang auch physikalisch fundiert. Die Methode der Orbitaltransformation läßt sich umgekehrt wiederum auf ein deskriptives Niveau zurückführen, das die Analyse von komplexen Reaktionen auf einer rein formalen Grundlage ermöglicht.

Zunächst beschreibt man den Übergangszustand in der in Abbildung 2 angegebenen Form. Alle Zentren  $p$  und  $q$ , an denen eine Bindung geknüpft oder gebrochen oder ein freies Elektronenpaar gebildet oder entfernt wird, erhalten je ein Basisorbital. Die Zentren  $n$ , an denen zwei Bindungen gleichzeitig gebrochen oder geknüpft werden, erhalten je einen Satz aus zwei orthogonalen p-Orbitalen, die gegenüber den anderen Orbitalen um  $45^\circ$  gedreht sind (Abb. 19). Anschließend führt man die

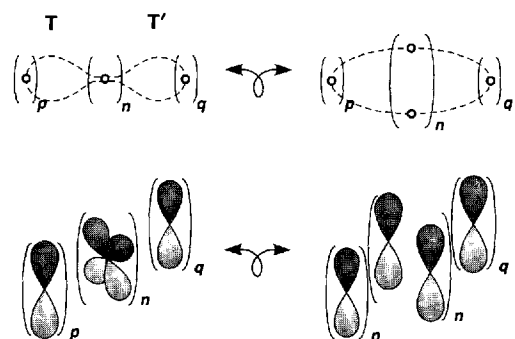


Abb. 19. Formales Verfahren zum Aufstellen und zur Analyse der Orbitalbasis komplexer Reaktionen.

Transformation zum entsprechenden cyclischen System aus, auf das dann die aus der Hückel-Möbius-Methode bekannte Regel angewendet werden kann:

Komplexe Reaktionen mit  $(4n + 2)$  beteiligten Elektronen verlaufen thermisch bevorzugt über Hückel-aromatische Übergangszustände und solche mit  $4n$  beteiligten Elektronen über Möbius-aromatische.

Sind mehrere stereochemisch verschiedene erlaubte Reaktionswege möglich, so gilt folgende Regel zur Auswahl des energetisch günstigsten:

Von mehreren erlaubten Prozessen wird derjenige bevorzugt, der die maximale Überlappung der Orbitalbasis ermöglicht.

Für Carbenreaktionen läßt sich eine spezielle Regel aufstellen: Für komplexe Carbenreaktionen gibt es bei nicht eingeschränkter Orientierung des Carbenzentrums immer einen erlaubten Reaktionsweg mit Hückel-aromatischem Übergangszustand! Enthält die restliche Orbitalbasis (abzüglich des freien Elektronenpaars am Carbenzentrum)  $4n$  Elektronen, so vervollständigt das Carbenzentrum mit seinem freien Elektronenpaar von  $4n$  auf  $(4n + 2)$  Elektronen. In Systemen mit  $(4n + 2)$  Elektronen in der restlichen Orbitalbasis dagegen nimmt das leere p-Orbital am delokalisierten System im Übergangszustand teil. Stereochemische und mechanistische Konsequenzen ergeben sich nur, wenn die Orientierung des Carbenzentrums nicht frei wählbar ist.

## 5.3. Vergleich der topologischen Methode mit alternativen Verfahren

Wie in Abschnitt 3.1 bereits erwähnt, existieren drei theoretische Ansätze zur qualitativen Behandlung pericyclischer Reaktionen: Korrelations- und Zustandsdiagramme, Grenzorbalbetrachtungen und topologische Methoden. Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden sind in den Arbeiten von Dewar<sup>[25]</sup> und Zimmerman<sup>[27]</sup> ausführlich besprochen worden und sollen an dieser Stelle nur kurz erwähnt werden.

Als störungstheoretische Methode eignet sich die Grenzorbaltheorie nur für Reaktionen mit einem „frühen“ Übergangszustand, da sie nur die Wechselwirkung am Anfang der Reaktionskoordinate richtig wiedergibt. Einfach und erfolgreich behandeln lassen sich nur Wechselwirkungen zwischen getrennten Komponenten. Die Erweiterung auf intramolekulare Reaktionen wird in der Literatur kaum verwendet. Sie krankt daran, daß sich hier Störungen 1. Ordnung bemerkbar machen, die für alle MOs gleich groß sind (und nicht nur für die Grenzorbitale relevant sind). Dafür liefern die Energien der Grenzorbitale und die Koeffizientenwerte wichtige Informationen bezüglich Reaktivität und Regioselektivität<sup>[186]</sup>. Die Anwendung der Grenzorbaltheorie setzt zudem die Kenntnis der Grenzorbitale voraus, die sich nur in symmetrischen Fällen mit „Bleistift und Papier“ ermitteln lassen.

Sowohl die Woodward-Hoffmann-Regeln, die auf der Zahl der supra- und antarafacial reagierenden Komponenten basieren, als auch die Hückel-Möbius-Methode sind topologische Methoden, die sich nur auf pericyclische Reaktionen, d. h. auf eine cyclische Anordnung von Orbitalen, anwenden lassen. Die hier vorgestellte Erweiterung der Hückel-Möbius-Methode durch topologische Transformation der Orbitalbasis hat den Vorteil, daß sie sich auch auf nichtpericyclische Reaktionen anwenden läßt. Dies wurde an einigen Beispielen der komplexen Reaktionen illustriert.

Das Aufstellen von Korrelations- und Wechselwirkungsdiagrammen eignet sich im Prinzip zur Beschreibung nichtpericyclischer Reaktionen. Doch die Analyse anhand von Korrelationsdiagrammen ist nur in symmetrischen Systemen möglich<sup>[187]</sup> und erfordert die Kenntnis der MOs von Edukten und Produkten.

Unsere topologische Analyse ist in jedem Fall anwendbar, und sie ist auch in symmetrischen und Mehrkomponenten-

systemen schneller als die anderen Methoden und außerdem von einem theoretisch weniger versierten Chemiker einfacher durchzuführen. Bei vielen konzertierten Reaktionen sind zwei oder mehr symmetrieerlaubte Reaktionswege möglich. Während die Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie nur Ja/Nein-Aussagen liefern<sup>[188]</sup>, kann man mit unserer topologischen Analyse auch zwischen mehreren stereochemisch erlaubten Reaktionswegen entscheiden (siehe Cyclopropylcarben-Fragmentierung, Abb. 7, oder Carbenaddition an Cyclopropane, Abb. 11).

Der größte Vorteil der topologischen Methode liegt allerdings vermutlich nicht in der einfacheren und allgemeineren Anwendbarkeit, sondern in der Tatsache, daß sich daraus Reaktionsprinzipien ableiten lassen, die man zum Ordnen der bekannten und zur Vorhersage neuer Reaktionen heranziehen kann. Ausgehend vom Prinzip der topologischen Transformation kann man aus cyclischen Orbi­altopologien neue Übergangszustände ableiten. Durch Kombination mit den Algorithmen zur Generierung von Reaktionen<sup>[189–192]</sup> sollte sich so eine Vielfalt an neuen Reaktionen vorhersagen lassen.

## 6. Vorhersage von Reaktionen

### 6.1. Ich bastle mir einen Übergangszustand

Anhand von Korrelations- und Wechselwirkungsdiagrammen ist es zwar möglich zu beweisen, daß eine bekannte Reaktion symmetrieverboten oder -erlaubt ist. Umgekehrt ist es aber sehr schwierig, aus Korrelationsdiagrammen neue symmetrieerlaubte Reaktionen abzuleiten. Innovative Leistungen in der Chemie beruhen in der Regel nicht auf abstrakter, quantentheoretischer, sondern auf topologischer Denkweise<sup>[41]</sup>. Die topologische Denkweise der Chemiker manifestiert sich in einfachster Form im Gebrauch von Strukturformeln. Das alltägliche kombinatorische Problem des Synthesechemikers, chemische Strukturen zu formulieren, etwa um die Produkte einer Reaktion zu ermitteln, wird durch Manipulation von Strukturformeln in Form von Graphen gelöst. Die gleiche Denkweise läßt sich allerdings nicht auf das Entwerfen neuer Übergangszustände komplexer Reaktionen oder Mechanismen anwenden. Grund hierfür ist, daß die konstitutionelle Topologie der an einer Reaktion beteiligten Bindungen und die des delokalisierten Systems der

Elektronen im Übergangszustand in diesem Fall nicht identisch sind, wie das Beispiel der photochemischen Addition von Acetylen an 1,4-Cyclohexadiene zeigt (Schema 39). Durch topologische Transformation von bekannten Übergangszuständen können nun auch neue Übergangszustände vorhergesagt werden. Aus den cyclischen Übergangszuständen der pericyclischen Reaktionen mit sechs und acht Zentren lassen sich die in Abbildung 20 gezeigten elf eingeschnürten Übergangszustände ableiten. Der Grund für die Wahl dieses Begriffes wird in dieser Abbildung besonders augenfällig. Zu jedem dieser Übergangszustände gehört wiederum eine ganze Reihe von komplexen Reaktionen. Auch diese lassen sich systematisch herleiten und aufschreiben.

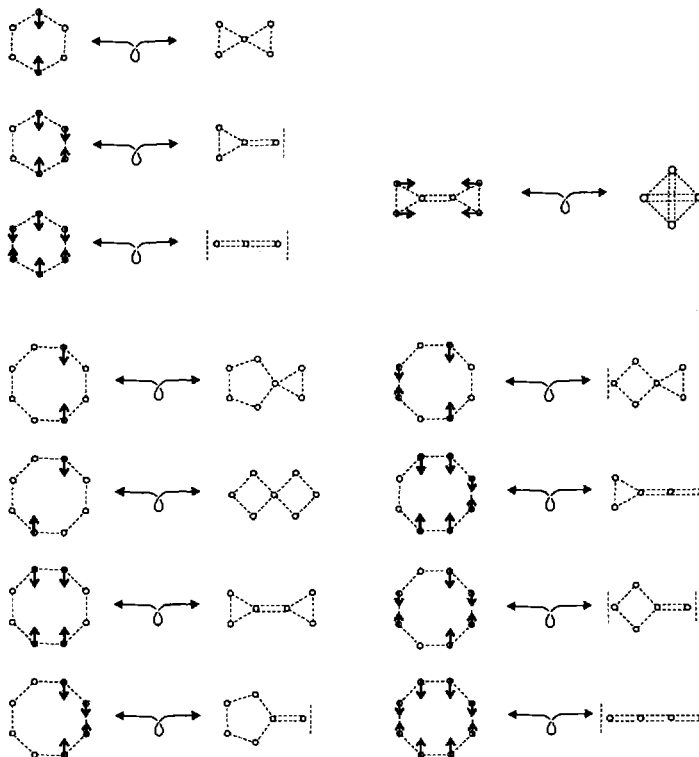
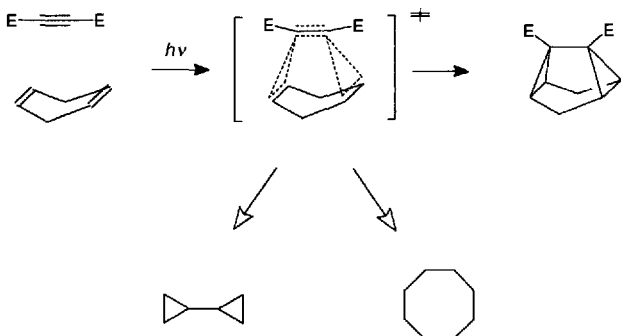


Abb. 20. Ableitung eingeschnürter Übergangszustände aus pericyclischen durch topologische Transformation. Die eingeschnürten Übergangszustände lassen sich formal nach dem gleichen Prinzip weiter kontrahieren (siehe Beispiel oben rechts).



Schema 39. Vergleich der Topologie der neu gebildeten oder gebrochenen Bindungen (unten links) mit der Topologie der Orbitalüberlappung im delokalisierten System des Übergangszustands (unten rechts) für die Addition von Acetylendicarbonsäuremethylester an 1,4-Cyclohexadien. E = CO<sub>2</sub>Me.

### 6.2. Generierung der Reaktionen

Graphentheoretisch kann man unter bestimmten Randbedingungen alle denkbaren komplexen Reaktionen generieren, die über die eingeschnürten Übergangszustände von Abbildung 20 verlaufen. Verwendet wurde dazu das Programm IGOR<sup>[191]</sup> oder ein von uns entwickelter Algorithmus<sup>[193]</sup>. Ein ähnlicher Ansatz mit dem Programm SYMBEQ wurde von Zefirov et al. publiziert<sup>[194–196]</sup>. Es ist also möglich, den vollständigen Satz dieser komplexen Reaktionen unter gegebenen Randbedingungen aufzuschreiben. Ein Teil der kombinatorisch möglichen Reaktionen sollte jeweils schon bekannt sein. Die noch unbekannten Reaktionen kann man als theoretisch denkbare vorhersagen und gegebenenfalls auch experimentell verifizieren<sup>[5, 190, 197–200]</sup>.

Als Beispiel haben wir die Reaktionskategorie mit einem Dreiring- und einem Elektronenpaar-Terminator und  $n = 1$  ausgewählt. Da es sich um ein kleines System mit nur vier Atomen im Reaktionszentrum handelt, ergeben sich nicht allzu viele kombinatorische Möglichkeiten. Darüber hinaus sind solche Systeme auch mit aufwendigen ab-initio-Methoden noch recht gut theoretisch zu behandeln. Die Plausibilität der neuen Reaktionen läßt sich damit bereits vor der experimentellen Verifizierung theoretisch abschätzen.

Als Randbedingung für die „Chemie“ des Systems ist es sinnvoll, für die vier Atome im Reaktionszentrum die Valenzschemata des Kohlenstoffatoms inklusive Carbenstrukturen zuzulassen, da diese die Koordinationsmöglichkeiten der wichtigsten Heteroatome mit einschließen. Durch Einsetzen von Heteroelementen in die zunächst nicht näher spezifizierten Reaktionszentren können in einem zweiten Schritt dann Heteroanaloga gene-

riert werden<sup>[201]</sup>. Ausgeschlossen wurden die chemisch nicht sinnvollen Strukturen mit Allensystem oder Dreifachbindung im Dreiring. Abbildung 21 zeigt die zwölf unter diesen Randbedingungen möglichen „Basisreaktionen“<sup>[202]</sup>. Von diesen sind vier bekannt: Reaktion 1 entspricht der Cyclopropylcarben-Fragmentierung, Reaktion 2 der Cyclopropenylcarben-Fragmentierung, Reaktion 3 der Addition von Carbenen an Bicyclobutane und Reaktion 4 der bekannten Umlagerung von Phenylcarbenen in Ethinylcyclopentadiene<sup>[171]</sup>. Die Reaktionen 5–12 sind unseres Wissens nicht bekannt.

Die Algorithmen zur Generierung von Reaktionen auf rein kombinatorischer Basis geben keinen Hinweis auf die praktische Durchführbarkeit der Reaktionen. Plausibilität und eventuelle Nebenreaktionen müssen empirisch beurteilt werden. Thermodynamische und kinetische Daten lassen sich bei so kleinen Systemen mit ab-initio-Rechnungen recht zuverlässig vorhersagen. Die Basisreaktionen 6, 8, 9, 11 und 12 sind Beispiele für bimolekulare Reaktionen, und die Addition des Carbens an die Doppelbindung würde vermutlich jeweils mit der gewünschten Reaktion konkurrieren. In den Reaktionen 7 und 10 reagieren zwei  $sp^3$ -hybridisierte Zentren miteinander, was aus sterischen Gründen ungünstig ist. Lediglich Reaktion 5 bleibt als plausible Vorhersage und wurde deshalb für die weiteren Untersuchungen ausgewählt. Im Stammsystem (mit vier Kohlenstoffatomen in den Reaktionszentren) entspricht sie der Umlagerung des 1-Cyclopropenylcarbens in Vinylacetylen.

Umfangreiche ab-initio-Rechnungen auf der Energiehyperfläche von  $C_4H_4$ <sup>[203]</sup> ergaben zwei stationäre Punkte mit 1-Cyclopropenylcarben-Struktur (Abb. 22). Beide entsprechen aller-

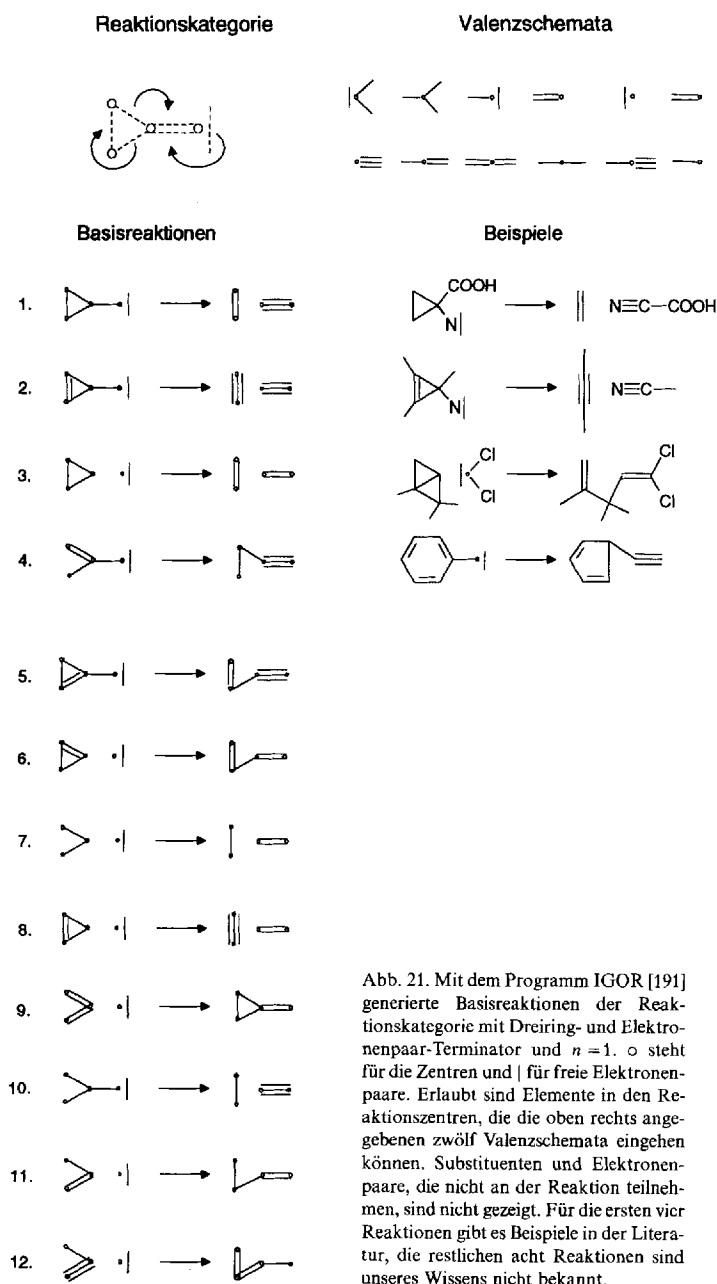


Abb. 22. Auf dem MP2/6-31G\*/MP2/6-31G\*-Niveau berechnete  $C_s$ -symmetrische Strukturen des 1-Cyclopropenylcarbens.

dings laut harmonischer Frequenzanalyse keinen Minima, sondern sind Übergangszustände der Rotation um die Carben-Cyclopropen-C-C-Bindung. Beginnt man in beiden Strukturen, das Carben-H-Atom um diese Bindung unter vollständiger Optimierung aller übrigen Geometrieparameter zu drehen, sinkt die Energie kontinuierlich, bis bei einem Torsionswinkel  $\phi$  von  $\pm 14^\circ$  (bzw.  $180 \pm 14^\circ$ ) das Molekül spontan und wie vorhergesagt in Vinylacetylen umlagert. Auch dies ist in Einklang mit der topologischen Analyse des eingeschnürten Übergangszustands<sup>[204]</sup> der Reaktion (Abb. 23). Bei einem Torsionswinkel  $\phi$  von  $0^\circ$  überlappt das leere p-Orbital des Carbenzentrums mit der restlichen Orbitalbasis zu einem Hückel-antiaromatischen System, die Reaktion ist also verboten. Bei Drehung des Orbitals des freien Elektronenpaares aus der Dreiringebene wird ein Hückel-System mit sechs Elektronen gebildet, die Reaktion wird damit thermisch erlaubt.

Da der Singulettzustand des 1-Cyclopropenylcarbens nach unseren Rechnungen keinem Minimum auf der  $C_4H_4$ -Energiehyperfläche entspricht und ohne Aktivierungsbarriere in Vinylacetylen umlagert, sind bei einer experimentellen Realisierung

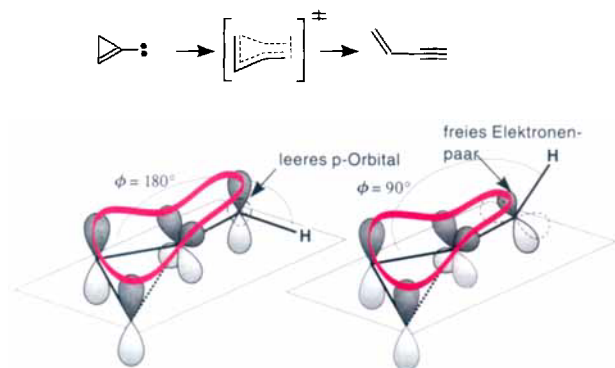
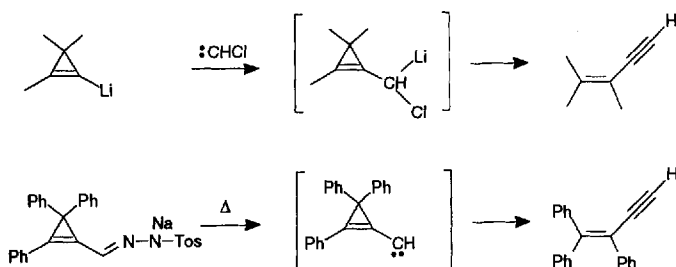


Abb. 23. Schematische Darstellung und topologische Analyse der Umlagerung von 1-Cyclopropenylcarben in Vinylacetylen.

kaum Nebenreaktionen zu erwarten, und der praktischen Durchführung sollte, abgesehen von eventuellen Schwierigkeiten bei der Herstellung der Edukte, nichts im Wege stehen.

### 6.3. Experimentelle Verifizierung

Trimethylcyclopropenyllithium wurde nach Vorschriften von Closs et al.<sup>[205–207]</sup> hergestellt und mit Dichlormethan umgesetzt. Durch Insertion des entstehenden Chlorcarbens in die C-Li-Bindung entsteht intermediär ein Carbenoid<sup>[208]</sup>, das sich in der Tat in 85 % Ausbeute in das entsprechende Vinylacetylen umlagert (Schema 40). Zur Überprüfung des Mechanismus wurde mit dem Tosylhydrazon des Triphenylcyclopropencarbaldehyds<sup>[209]</sup> ein weiterer Carbenovorläufer hergestellt. Die Bamford-Stevens-Reaktion liefert auch hier in 85 % Ausbeute das entsprechende Vinylacetylen (Schema 40)<sup>[189]</sup>.



Schema 40. Experimentelle Verifizierung der Umlagerung von 1-Cyclopropenylcarben in Vinylacetylen.

## 7. Ausblick

Im Gegensatz zu fast allen anderen konzertierten organischen Reaktionen sind bei den komplexen Reaktionen die konstitutionelle Topologie der gebrochenen und geknüpften Bindungen und die Überlappung der entsprechenden Basisorbitale im Übergangszustand nicht identisch<sup>[210]</sup> (siehe Schema 39). Dieser Tatbestand erschwert nicht nur die Analyse des Mechanismus, sondern auch vor allem die Vorhersage neuer Reaktionen dieses Typs. Nicht zuletzt aus diesem Grund gibt es sicherlich eine ganze Reihe komplexer Reaktionen, die noch auf ihre Ent-

deckung warten. Der hier vorgestellte Einblick in die formalen Zusammenhänge und physikalischen Prinzipien sollte helfen, dieses wenig bearbeitete Gebiet der Organischen Chemie<sup>[211]</sup> systematisch zu erschließen<sup>[212]</sup>. Neben den linearen (polaren) und den pericyclischen Reaktionen bilden die komplexen Reaktionen eine dritte, kleinere, aber wichtige und zusammenhängende Klasse konzertierter Prozesse.

Den Professoren R. Hoffmann, I. Ugi und P. von R. Schleyer danke ich für wertvolle Hinweise, Vorschläge und Diskussionen und der Firma Molecular Design, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung. Mein besonderer Dank gilt meiner Frau, die das Manuskript mit mir engagiert diskutiert und aus der vorurteilsfreien Sichtweise einer Nichtchemikerin viele, grundlegende Verbesserungen angeregt hat.

Eingegangen am 22. Januar 1993 [A 924]

- [1] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781.
- [2] Im Gegensatz zu Geometrie und Energie und daraus abgeleiteten Größen sind z.B. Bindungsordnung, Punktladung und Resonanzenergie keine quantenmechanischen Observablen und daher grundsätzlich nicht eindeutig quantifizierbar, d.h. die Absolutwerte hängen von der mehr oder weniger willkürlich definierten Methode ihrer Bestimmung ab.
- [3] Siehe K. N. Houk, Y. Li, J. D. Evanseck, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 682, zit. Lit.
- [4] N. J. Turro, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 872; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 882.
- [5] a) A. T. Balaban, *Rev. Roum. Chim.* **1967**, *12*, 875; b) J. B. Hendrickson, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 47.
- [6] R. Herges, C. Hock, *Science* **1992**, *255*, 711, zit. Lit.
- [7] ORAC Ltd., 18 Lendheim Terrace, Woodhouse Lane, GB-Leeds LS2 9HD. Die Datenbank enthält die für die organische Synthese wichtigsten Reaktionen, unter anderem auch die meisten Reaktionen aus dem „Theilheimer“. Die Untersuchungen wurden 1988 durchgeführt, die Datenbank wird mittlerweile von MDL unter REACCS vertrieben [8].
- [8] REACCS, Molecular Design Ltd., 2132 Farallon Drive, San Leandro, CA 94577, USA.
- [9] *Methoden Org. Chem.* (Houben-Weyl 4th. ed. 1952–, Bd. E19b, **1989**).
- [10] Eine abgewandelte Korrelationsmethode, die des „MO-Following“, die nicht auf Symmetriekriterien, sondern auf der Analyse der Knoteneigenschaften der MOs beruht, wurde von Zimmerman entwickelt: a) H. E. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 393; b) H. E. Zimmerman, *Org. Chem.* **1977**, *35*, 53.
- [11] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 395.
- [12] R. Hoffmann, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2046.
- [13] R. Hoffmann, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4389.
- [14] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 17.
- [15] H. C. Longuet-Higgins, E. W. Abrahamson, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2045.
- [16] J. J. C. Mulder, L. J. Oosterhoff, *Chem. Commun.* **1970**, 305.
- [17] W. J. van der Hart, J. J. C. Mulder, L. J. Oosterhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5724.
- [18] K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 498.
- [19] K. Fukui, H. Fujimono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 2018.
- [20] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 57.
- [21] M. G. Evans, E. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 614.
- [22] M. G. Evans, *Trans. Faraday Soc.* **1939**, *35*, 824.
- [23] M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 11.
- [24] M. J. S. Dewar, *Tetrahedron Suppl.* **1966**, *8*, 75.
- [25] M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 859; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 761.
- [26] H. E. Zimmerman, *Science* **1966**, *153*, 837.
- [27] H. E. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 272.
- [28] H. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1564.
- [29] A. C. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2431.
- [30] E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1923.
- [31] a) H. E. Zimmerman, L. R. Sousa, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 834; b) siehe auch Lit. [10b].
- [32] Eine topologische Transformation ist nach der mathematischen Definition das kontinuierliche Deformieren einer Figur, ohne deren geometrische Eigenschaften dabei zu verändern, also das Dehnen, Stauchen oder Drehen (nicht aber das Reißen, Schneiden oder Falten). Geometrische Figuren, die durch topologische Transformationen ineinander übergeführt werden, nennt man homöomorph. Würfel und Kugel sind z.B. homöomorph, dagegen sind Kugel und Torus nicht homöomorph. Während man die Oberfläche eines Würfels



- oder einer Kugel durch Einzeichnen einer in sich geschlossenen Linie in zwei verschiedenen anfähbare Bereiche teilen kann, ist dies beim Torus nicht der Fall. Ein Hückel- und ein Möbius-Band (Abb. 5) sind ebenfalls nicht homöomorph, da man zur gegenseitigen Transformation das Band zerreißen (keine topologische Transformation), um 180° verdrehen und dann wieder zusammenfügen müßte.
- [33] Das Homöomorphie-Zeichen ähnelt dem Isobal-Zeichen von R. Hoffmann (*Angew. Chem.* **1982**, 94, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711), da es auch Ähnlichkeiten in der Bedeutung hat.
- [34] Beim Orbital am Zentrum 4 im Übergangszustand der Cyclopropylcarben-Fragmentierung handelt es sich um das Orbital, das im Edukt das freie Carben-Elektronenpaar enthält und im Produkt in ein p-Orbital des Acetylen übergeht.
- [35] R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 403.
- [36] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 565.
- [37] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 947.
- [38] Von lateinisch *coarctare* = zusammenziehen.
- [39] L. Friedman, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 1002.
- [40] Übersichten: a) J. Arct, U. H. Brinker, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed 1952–, Bd. E 19 b, **1989**, S. 337–375; b) W. Kirmse in *Carbene Chemistry*, 2. Aufl. (Hrsg.: A. T. Blomquist), Academic Press, New York, **1970**, S. 467ff.; c) W. J. Baron, M. R. DeCamp, M. E. Hendrick, M. Jones, Jr., R. H. Levin, M. B. Sohn, *Carbenes 1973–1975* **1973**, 1; d) T. T. Tidwell in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*, Vol. 1 (Hrsg.: Z. Rappoport), Wiley, New York, **1987**, S. 616.
- [41] P. B. Shelvin, M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 519.
- [42] W. W. Schoeller, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 2161.
- [43] A. B. Levy, A. Hassner, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2051.
- [44] D. S. Wulfman, T. R. Steinheimer, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3933.
- [45] G. Szeimies, J. Harnisch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 739.
- [46] A. Hassner, A. B. Levy, E. E. McEntire, J. E. Galle, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 585.
- [47] J. Harnisch, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 3914.
- [48] R. Jorritsma, H. Steinberg, T. J. de Boer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1981**, 100, 307.
- [49] G. Szeimies, U. Stiefken, R. Rink, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 173; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 161.
- [50] A. Guarino, A. P. Wolf, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 655.
- [51] R. R. Gallucci, M. Jones, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7704.
- [52] Das gebildete Ethylen ist als Phytohormon an einer Reihe von biologischen Prozessen beteiligt, z.B. an der Reifung von Obst; Übersichten: a) D. O. Adams, S. F. Yang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1979**, 76, 17; b) K. Lürssen, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, 15, 122; c) *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1984**, 32, 697.
- [53] R. M. Adlington, J. E. Baldwin, B. J. Rawlings, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 290.
- [54] M. C. Pirring, G. M. McGeehan, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 5144.
- [55] K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier, R. Warner, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 246.
- [56] K. B. Wiberg, M. G. Maturro, P. J. Okarma, M. E. Jason, W. P. Dailey, G. J. Burgmaier, W. F. Bailey, P. Warner, *Tetrahedron* **1986**, 42, 1895.
- [57] K. B. Wiberg, J. E. Hiatt, G. J. Burgmaier, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5855.
- [58] M. A. Blaustein, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6337.
- [59] W. Kirmse, K. H. Pook, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 594.
- [60] S. S. Olin, R. M. Venable, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 104.
- [61] P. K. Freeman, D. G. Kuper, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 1047.
- [62] J. S. Swenton, J. A. Hyatt, T. J. Walker, A. L. Crumrine, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 4808.
- [63] J. W. Wheeler, R. H. Hung, Y. N. Vaishnav, C. C. Schroff, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 545.
- [64] T. V. Levashova, O. V. Semeikin, *Zh. Org. Khim.* **1980**, 16, 53.
- [65] J. Casanova, B. Waegell, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 598.
- [66] T. V. Levashova, O. V. Semeikin, E. S. Balenkova, *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2 Khim.* **1980**, 21, 401.
- [67] T. V. Levashova, O. V. Semeikin, E. S. Balenkova, *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2 Khim.* **1981**, 22, 485.
- [68] T. V. Levashova, O. V. Semeikin, E. S. Balenkova, U. N. Luzikov, *Zh. Org. Khim.* **1978**, 14, 824.
- [69] Andere polycyclische Systeme, in denen das Carbenzentrum sterisch *endo* fixiert ist und die ebenfalls Cyclopropylcarben-Fragmentierung eingehen: a) Tetracyclo[4.3.1.1<sup>4,6</sup>.0<sup>2,10</sup>]undec-3-yliden: R. K. Murray, Jr., T. M. Ford, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1806; b) Tricyclo[3.3.1.0<sup>2,5</sup>]nona-3,6-dien-9-yliden: H. Tsuruta, S. Mori, Y. Nishizawa, T. Mukai, S. Murahashi, K. Hino, K. Bansho, I. Moritani, *Chem. Lett.* **1974**, 1497; c) 2,9-Didehydroadamantan-4-yliden (= Tetracyclo[4.3.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>]decan-5-yliden): R. K. Murray, Jr., T. M. Ford, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1806.
- [70] S. J. Cristol, J. K. Harrington, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1413.
- [71] Die Gesamtausbeute an nichtpolymeren Kohlenwasserstoffen betrug 19%. Das Allen entsteht unter den basischen Bedingungen der Bamford-Stevens-Reaktion vermutlich durch Umlagerung aus dem Alkin.
- [72] P. K. Freeman, D. M. Balls, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 2354.
- [73] Siehe [41]; Rechnungen auf dem MP4SDTQ/6-31G//3-21G-Niveau.
- [74] R. Herges, unveröffentlicht; Rechnungen auf dem MP4SDTQ/6-31G\*\*//MP2/6-31G\* + ZPE-Niveau, alle stationären Punkte wurden durch harmonische Frequenzanalyse als Minima oder Übergangszustände charakterisiert.
- [75] Als HOMO-2 wird das drithöchste besetzte Orbital bezeichnet.
- [76] Programm PERGRA: R. Sustmann, W. Sicking, Institut für Organische Chemie der Universität Essen, **1991**.
- [77] QCISD(T)/6-31G\*\*//MP2/6-31G\*-Niveau; R. Herges, unveröffentlicht.
- [78] Übersicht: H. F. Schaeffer III, *Science* **1986**, 231, 1100.
- [79] Übersicht: H. Dürr, E.-M. Frühauf, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Bd. E 19 b, **1989**, S. 775.
- [80] L. B. Rodewald, H.-K. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 623.
- [81] G. Maier, F. Fleischer, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 57.
- [82] G. Maier, K. A. Reuter, L. Franz, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 1845.
- [83] G. Maier, M. Hoppe, K. Lanz, H. P. Reisenauer, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 5645.
- [84] J. Fink, H. Gümbel, P. Eisenbarth, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1027.
- [85] S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 848.
- [86] G. Maier, R. Wolf, H.-O. Kalinowski, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 738.
- [87] E. H. White, R. E. K. Winter, R. Graeve, U. Zirnigbl, E. W. Friend, H. Mas-kill, U. Mende, G. Kreiling, H. P. Reisenauer, G. Maier, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3906.
- [88] G. Maier, M. Hoppe, H. P. Reisenauer, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 437.
- [89] G. Maier, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1050.
- [90] S. Masamune, M. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4190.
- [91] G. Maier, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3916.
- [92] G. L. Closs, A. M. Harrison, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 1051.
- [93] G. Maier, U. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 798.
- [94] U. J. Vogelbacher, M. Regitz, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 842.
- [95] MP4SDTQ/6-31G\*\*//MP2/6-31G\* + ZPE-Niveau; R. Herges, unveröffentlicht; alle stationären Punkte wurden durch harmonische Frequenzanalyse als Minima oder Übergangszustände charakterisiert.
- [96] Auf dem SCF-Niveau ohne Berücksichtigung der Korrelation (6-31G\*\*/6-31G\*) berechnet, ist der Übergangszustand symmetrisch ( $C_s$ -Symmetrie). Für die entsprechende, auf dem MP2/6-31G\*-Niveau in  $C_s$ -Symmetrie optimierte Struktur erhält man dann aber zwei imaginäre Schwingungseigenwerte. Es handelt sich also nicht um einen Übergangszustand, sondern um einen stationären Punkt zweiter Ordnung („hill top“). Bei Aufhebung der Symmetrie liefert die Optimierung eine stark unsymmetrische Struktur, die laut Frequenzanalyse dem Übergangszustand entspricht. Es ist nicht auszuschließen, daß sich bei besserer Berücksichtigung der Korrelation (z.B. MCSCF) der Übergangszustand als noch unsymmetrischer erweist oder gar eine diradikalische Zwischenstufe gefunden wird. Eine Synchronreaktion kann aufgrund dieser Daten sicherlich ausgeschlossen werden.
- [97] Eine UHF-Berechnung des Übergangszustands ergibt eine extrem hohe Spinkontamination ( $\langle S^2 \rangle = 0.911$ ).
- [98] J. D. Evansack, J. Mareda, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 73.
- [99] Im Tetra-*tert*-butyl-Derivat (Schema 8) ist die *endo*-Konformation aus sterischen Gründen vermutlich wesentlich stabiler.
- [100] A. Eschenmoser, D. Felix, G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* **1967**, 50, 708.
- [101] J. Schreiber, D. Felix, A. Eschenmoser, M. Winter, F. Gautschi, K. H. Schulte-Elte, E. Sundt, G. Ohloff, J. Kalvoda, H. Kaufmann, P. Wieland, G. Anner, *Helv. Chim. Acta* **1967**, 50, 2101.
- [102] D. Felix, J. Schreiber, G. Ohloff, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1971**, 54, 2896.
- [103] R. Joos, Dissertation, ETH Zürich, **1970**.
- [104] E. Zbiral, G. Nestler, K. Kisch, *Tetrahedron* **1970**, 26, 1427.
- [105] W. von E. Doering, J. F. Coburn, Jr., *Tetrahedron Lett.* **1965**, 991.
- [106] K. B. Wiberg, G. M. Lampman, R. P. Ciula, D. S. Connor, P. Schertler, J. Lavanish, *Tetrahedron* **1965**, 21, 2749.
- [107] D. E. Applequist, J. W. Wheeler, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3411.
- [108] J. E. Jackson, G. B. Mock, M. L. Tetef, G.-X. Zheng, M. Jones, Jr., *Tetrahedron* **1985**, 41, 1453.
- [109] Beide Übergangszustände münden nach unseren IRC-Rechnungen (IRC = intrinsic reaction coordinate, siehe K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 363) in die gleiche Trajektorie.
- [110] Der Triplett-Grundzustand von Fluorenyliden ist zwar stabiler als der Singulettzustand, der Energieunterschied beträgt aber nur 2 kcal mol<sup>-1</sup> (P. B. Grasse, B.-E. Brauer, J. J. Zupancic, K. J. Kaufmann, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6833). Man kann daher davon ausgehen, daß beide Spinspezies im Gleichgewicht miteinander stehen. Vermutlich reagiert Fluorenyliden aus dem Singulettzustand. Diphenylcarben mit einem Triplett-Grundzustand und einem um 4 kcal mol<sup>-1</sup> energiereicheren Singulettzustand, aber ähnlichen elektronischen Eigenschaften reagiert nicht mit Epoxiden.
- [111] C. J. Shields, G. B. Schuster, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 853.

- [112] Y. Hata, M. Watanabe, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3827.
- [113] R. V. Hoffman, H. Schechter, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5940.
- [114] R. V. Hoffman, G. G. Orphanides, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7927.
- [115] Für eine Übersicht siehe C. Wenstrup, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Bd. E19b, **1989**, S. 1000 ff.
- [116] G. G. Orphanides, *Diss. Abstr. B* **1972**, 33, 1460.
- [117] R. V. Hoffman, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7934.
- [118] Die Carbenzwischenstufe ist nicht in allen Fällen gesichert. Ethyl(2-furyl)diazooacetat reagiert bereits bei Raumtemperatur in Lösung innerhalb von 12 h quantitativ zu (Z)-Hex-4-en-2-in-6-al-1-carbonsäureethylester. Die Reaktionsbedingungen machen eine konzentrierte Stickstoffabspaltung und Umlagerung wahrscheinlich; siehe Lit. [117]. An den Aussagen der topologischen Analyse ändert sich dadurch nichts.
- [119] P. A. S. Smith, G. J. W. Breen, M. K. Hajek, D. V. C. Awang, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 2215.
- [120] P. A. S. Smith, L. O. Krbecek, W. Reseman, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2025.
- [121] P. A. S. Smith, J. G. Wirth, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 1145.
- [122] J. W. Schilling, C. E. Nordman, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, 28, 2177.
- [123] S.-I. Hayashi, M. Nair, D. J. Houser, H. Shechter, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2961.
- [124] F. Lieb, K. Eiter, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1972**, 761, 130.
- [125] F. Povazanec, J. Kovac, D. Heseck, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1980**, 45, 150.
- [126] P. J. Newcombe, R. K. Norris, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 699.
- [127] P. N. Confalone, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 902.
- [128] R. Hisada, N. Nakajima, J.-P. Anselme, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 903.
- [129] W. J. Irwin, D. G. Wibberley, *Chem. Commun.* **1968**, 878.
- [130] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4899; MOPAC 6.0 (J. I. P. Stewart, QCPE Nr. 455).
- [131] R. Herges, unveröffentlicht.
- [132] Als Reaktionskoordinate wurde die Länge der C-O-Bindung gewählt, die während der Reaktion gebrochen wird. Alle übrigen Geometrieparameter wurden jeweils optimiert.
- [133] P. A. S. Smith, H. Douchis, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 2958.
- [134] Die Umsetzung von 3-Methyl-4-nitroso-1,5-diphenylpyrazol mit triethylphosphit zu Phenyl(phenylimino)acetnitril verläuft vermutlich ebenfalls über eine Nitrenzwischenstufe: J. B. Wright, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 2474.
- [135] Siehe [121].
- [136] R. H. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1147. Analog zum 2-aminobenzotriazolynitren (Schema 22) könnte man theoretisch auch ein Bis(nitren) als Zwischenstufe formulieren. Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen ist dies allerdings sehr unwahrscheinlich. Die Reaktion wäre dann ebenfalls komplex mit zwei Elektronenpaar-Terminatoren und  $n = 2$ .
- [137] C. D. Campbell, C. W. Rees, *Chem. Commun.* **1965**, 193.
- [138] G. A. MacAlpine, J. Warkentin, *Can. J. Chem.* **1978**, 56, 308.
- [139] Diazoverbindungen als Zwischenstufen kann man in diesem Fall ausschließen, da diese bekanntlich auch in nicht fixierten Systemen mit guten Ausbeuten fragmentieren (siehe N-Aminoaziridin-Fragmentierungen [142]).
- [140] T. L. Gilchrist, D. P. J. Pearson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1976**, 1257.
- [141] M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 209.
- [142] D. Felix, J. Schreiber, K. Piers, U. Horn, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1968**, 51, 1461.
- [143] D. Felix, R. K. Müller, U. Horn, R. Joos, J. Schreiber, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1972**, 55, 1277.
- [144] P. Borevang, H. Hjort, R. T. Rapala, R. Edie, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4905.
- [145] R. Askani, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 3618.
- [146] K. Fujita, K. Matsui, T. Shono, *Nippon Kagaku Kaishi* **1975**, 6, 1024.
- [147] M. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3387.
- [148] P. S. Skell, J. Klebe, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 247.
- [149] M. Franck-Neumann, P. Goefroy, J. J. Lohmann, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 1775.
- [150] M. Franck-Neumann, P. Goefroy, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 1779.
- [151] H. Hauptmann, *Tetrahedron* **1976**, 32, 1293.
- [152] R. Selvarajan, J. H. Boyer, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 1679.
- [153] Siehe auch: R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, K. J. Harrington, G. L. McMullen, *Aust. J. Chem.* **1974**, 27, 2393.
- [154] J. H. Boyer, R. Selvarajan, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6122.
- [155] Berechnungen und experimentelle Studien sagen für HCCN eine gebogene Triplett-Cyanocarben-Struktur vorher: E. T. Seidel, H.-F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 4449, zit. Lit.
- [156] Die Berechnung hochungesättigter Carbene auf dem ab-initio-Niveau erfordert erfahrungsgemäß sehr große Basissätze und vor allem eine adäquate Berücksichtigung der Korrelationsenergie.
- [157] R. Herges, unveröffentlicht.
- [158] A. J. Merer, *Can. J. Phys.* **1967**, 45, 4103.
- [159] C. F. Kang, Dissertation, Michigan State University, **1972**.
- [160] H. P. Reisenauer, G. Maier, A. Riemann, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 641.
- [161] G. Maier, H. P. Reisenauer, W. Schwab, P. Carsky, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5183.
- [162] G. Maier, H. P. Reisenauer, W. Schwab, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 4763.
- [163] R. A. Bernheim, R. J. Kempf, J. V. Gramas, P. S. Skell, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 196.
- [164] D. J. DeFrees, A. D. McLean, *Astrophys. J.* **1986**, 308, L31.
- [165] V. Jonas, M. Böhme, G. Frenking, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 1640.
- [166] C. E. Dykstra, C. A. Parsons, C. L. Oates, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1962.
- [167] W. J. Hehre, J. A. Pople, W. A. Lathan, L. Radom, W. Wasserman, Z. R. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4378.
- [168] D. Maynau, M. A. Garcia-Bach, J. P. Malrieu, *J. Phys. Les Ulis Fr.* **1986**, 47, 207.
- [169] D. L. Cooper, S. C. Murphy, *Astrophys. J.* **1988**, 333, 482.
- [170] Beispielsweise die Addition von Methylen an Formaldehyd (G. K. S. Prakash, R. W. Ellis, J. D. Felberg, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1341) oder die Desulfurierung von Thioxocarbonaten mit Phosphorbasen (E. J. Corey, F. A. Carey, R. A. E. Winter, *ibid.* **1965**, 87, 934; E. Block, *Org. React. N. Y.* **1983**, 30, 457).
- [171] Übersicht: C. Wenstrup, *Top. Curr. Chem.* **1976**, 62, 210.
- [172] C. Wenstrup, W. D. Crow, *Tetrahedron* **1971**, 27, 367.
- [173] R. F. C. Brown, F. Irvine, R. J. Smith, *Aust. J. Chem.* **1972**, 25, 607.
- [174] K. Banert, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 879.
- [175] Siehe [80].
- [176] G. Maier, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 309, zit. Lit.; B. Wolf, Dissertation, Universität Gießen, **1985**.
- [177] W. H. Waddell, C. L. Go, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5804.
- [178] W. H. Waddell, N. Feilchenfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2897.
- [179] C. L. Go, W. H. Waddell, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2897.
- [180] Durch Drehung der beiden orthogonalen p-Orbitale um die Achse senkrecht zu beiden Orbitalachsen erreichbare Orientierungen sind physikalisch identisch, solange die Orbitale orthogonal bleiben und es sich um reine p-Funktionen handelt.
- [181] Ausgenommen, wenn eine Knotenebene ein Zentrum schneidet und der Koeffizient Null wird.
- [182] Die Reaktion ist tatsächlich (allerdings erfolglos) in Systemen versucht worden, in denen die beiden Acetyleneinheiten durch ein Molekülgerüst senkrecht zueinander fixiert waren: a) H. A. Staab, E. Wehinger, W. Thorwart, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 2290, 2310, 2320; b) E. H. White, A. A. F. Sieber, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2713; c) E. Müller, J. Heiss, M. Sauerbier, *ibid.* **1968**, 1195; d) R. D. Stephens, C. E. Castro, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 3313.
- [183] Bei einer Orientierung der p-Orbitale parallel zu den Spiegelebenen wäre jeweils nur die Hälfte der Basisorbitale durch Symmetrioperationen ineinander überführbar.
- [184] MOs mit der gleichen Zahl Knotenebenen sind hier im Gegensatz zu denen von  $D_{8h}$ -Cyclooctatetraen nicht alle entartet. Dies ist nur in einfachen Ringsystemen mit  $D_{nh}$ -Symmetrie der Fall.
- [185] Daß die Reaktion experimentell nicht verwirklicht werden konnte, liegt vermutlich daran, daß die Reaktion zwar photochemisch erlaubt, aber die Anregung zum  $A_2$ -Zustand, der mit dem Produktzustand korreliert, verboten ist und dieser zudem energetisch höher liegt als der durch einen erlaubten Übergang erreichbare  $E$ -Zustand.
- [186] Zur Übersicht siehe: I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, New York, **1976**; *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1979**.
- [187] Ausnahme ist die Methode des MO-Following von Zimmerman, die nicht auf Symmetriekriterien, sondern auf den Knoteneigenschaften der MOs beruht, siehe [10, 31].
- [188] „The orbital symmetry argument proscribes a certain approach geometry. It does not define which reaction path among the myriad other possibilities available will be followed. To establish the favored reaction path we resort to semiempirical molecular orbital calculations“ (R. Hoffmann, R. Gleiter, F. B. Mallory, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1460).
- [189] R. Herges, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1990**, 30, 377.
- [190] I. Ugi, J. Bauer, K. Bley, A. Dengler, A. Dietz, E. Fontain, B. Gruber, R. Herges, M. Knauer, K. Teitsam, N. Stein, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 201.
- [191] J. Bauer, R. Herges, E. Fontain, I. Ugi, *Chimia* **1985**, 39, 43.
- [192] N. S. Zefirov, S. S. Trach, *Anal. Chim. Acta* **1990**, 235, 115.
- [193] Das kombinatorische Problem läßt sich auf das graphentheoretische Problem zurückführen, alle nichtisomorphen, aufspannenden Subgraphen des Übergangszustandsgraphen zu finden, siehe [189].
- [194] S. S. Trach, I. I. Baskin, N. S. Zefirov, *Zh. Org. Khim.* **1988**, 24, 1121.
- [195] S. S. Trach, I. I. Baskin, N. S. Zefirov, *Zh. Org. Khim.* **1989**, 25, 1585.
- [196] Siehe [192].
- [197] R. Herges in *Chemical Structures* (Hrsg.: W. Warr), Springer, Berlin, **1988**, S. 385.
- [198] R. Herges, *Tetrahedron Comput. Methodol.* **1988**, 1, 15.
- [199] R. Herges, I. Ugi, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 594.

- [200] D. Forstmeier, J. Bauer, E. Fontain, R. Herges, R. Herrmann, I. Ugi, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1558.
- [201] Die Vorgehensweise entspricht der von R. Huisgen bei der Aufstellung der 18 1,3-dipolaren Spezies mit den Elementen C, O und N: R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 565.
- [202] Zur Definition von Basisreaktionen siehe [197-198].
- [203] R. Herges, unveröffentlicht.
- [204] Da 1-Cyclopropenylcarben keinem Minimum auf der Energiehyperfläche von  $C_3H_4$  entspricht, sondern ohne Aktivierungsbarriere in Vinylacetylen umlagert, existiert auch kein Übergangszustand für diese Reaktion. Die topologische Analyse geht daher von einem hypothetischen Übergangszustand aus, bei dem alle beteiligten Bedingungen teilweise gebrochen oder geknüpft sind.
- [205] G. L. Closs, L. E. Closs, W. A. Böll, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3796.
- [206] G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 99.
- [207] G. L. Closs, L. E. Closs, W. A. Böll, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2015.
- [208] Für ähnliche Reaktionen lithiumorganischer Verbindungen mit Dichlormethan und nachfolgende intramolekulare Reaktion des gebildeten Carbenoids siehe a) T. J. Katz, E. J. Wang, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3782; b) U. Burger, G. Gandillon, J. Marela, *Helv. Chim. Acta* **1981**, 64, 844.
- [209] I. N. Domin, E. F. Zhuravleva, V. L. Serebrov, R. R. Bekmukhametov, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1978**, 8, 1091.
- [210] Eine andere Ausnahme ist die konzertierte Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung. Von der Photoumlagerung der 1,4-Diene ist nur eine der beiden Doppelbindungen betroffen, obwohl beide am Übergangszustand beteiligt und beide für das Gelingen der Reaktion notwendig sind. Übersichten: a) S. S. Hixson, P. S. Mariano, H. E. Zimmerman, *Chem. Rev.* **1973**, 73, 531; b) H. E. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 312.
- [211] Unter den in Abbildung 21 geltenden Randbedingungen sind z.B. für die Kategorie der komplexen Reaktionen mit Elektronenpaar- und Fünfring-Terminator und  $n = 1-74$  Basisreaktionen denkbar, von denen die meisten noch unbekannt sind.
- [212] Einige wichtige Epoxidierungsreaktionen verlaufen ebenfalls über eingeschnürte Übergangszustände. Die Vorhersage von Mechanismus und Stereochemie dieser Reaktionen ist sicherlich von großem praktischen Interesse und Gegenstand weiterer Untersuchungen.

## Universität Tübingen

### Fortbildungsveranstaltungen 1994 im Bereich der Instrumentellen Analytik

**WERTSTOFF, RESTSTOFF, PROBLEMSTOFF!**  
Aktuelle Themen zur Schadstoffbelastung (Seminar)  
Prof. Dr. P. Krauß 18.03.1994

**MEHRKOMPONENTENANALYSE** in Analytik,  
Kinetik und Sensorik (Seminar)  
Prof. Dr. G. Gauglitz 21. - 24.03.1994

**CHLORKOHLLENWASSERSTOFFE** in der UMWELT  
Analytik, Umweltverhalten und toxikol. Bewertung  
Priv.-Doz. Dr. H. Frank (Kurs)  
Prof. H. Hagenmaier Ph.D. 11. - 13.04.1994

**ON-LINE KOPPLUNG: CHROMATOGRAPHISCHE  
TRENNVERFAHREN und NMR-SPEKTROSKOPIE**  
In Kooperation mit Fa. BRUKER, Karlsruhe (Kurs)  
PD Dr. K. Albert/Prof. Dr. E. Bayer 13. - 15.04.1994

**Weitere Themen: STRAHLENSCHUTZ und VERFAHRENSTECHNIKEN in MEDIZIN und NATURWISSENSCHAFTEN**

**UMWELT-ANALYTIK UND UMWELT-MEDIZIN**  
Daten zur Umwelt: Messen und Bewerten (Seminar)  
Prof. Dr. F. Schweinsberg 14. - 15.04.1994

**PRAKTISCHE UV/VIS-SPEKTROSKOPIE I + II**  
Grundlagen-Kurs (I) 21. - 23.09.1994  
Fortgeschrittenen-Kurs (II) 26. - 30.09.1994  
Prof. Dr. G. Gauglitz

**DIOXIN-ANALYTIK** (Workshop)  
Prof. H. Hagenmaier Ph.D. 10. - 12.10.1994

**IR- und RAMAN-SPEKTROSKOPIE** (Kurs)  
Problemlösungen bei Analytik, Qualitätskontrolle, Strukturaufklärung und Identifizierung  
Prof. Dr. V. Hoffmann 10. - 14.10.1994

D-72074 Tübingen  
Wilhelmstr. 5  
Tel: 07071/29-6439 u. 29-5010  
Fax: 07071/29-5990