

- [11] M. Weidenbruch, S. Willms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2503.
- [12] S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6390; A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, H. Marsmann, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 873 und 978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 834 und 962; M. Weidenbruch, A. Schäfer, H. Kilian, S. Pohl, W. Saak, H. Marsmann, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 563.
- [13] K. Shibata, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1495; N. Tokitoh, N. Kano, K. Shibata, R. Okazaki, *Organometallics* **1995**, 14, 3121.
- [14] Ähnliche Befunde werden beim Gleichgewicht $2\text{R}_2\text{Sn} \rightleftharpoons \text{R}_2\text{Sn}=\text{SnR}_2$ ($\text{R} = 2\text{-}i\text{Bu-4,5,6-Me}_3\text{C}_6\text{H}$) für die ^{119}Sn -Signale erhalten: M. A. DellaBonna, M. C. Cassani, J. M. Keates, G. A. Lawless, M. F. Lappert, M. Stürmann, M. Weidenbruch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1187.
- [15] a) Kristallstrukturanalyse von **4**: STOE-IPDS-Flächenzähler, MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator. Die Reflexe wurden bei 173 K an einem schockgeköhlten Kristall mit den Abmessungen $1.10 \times 0.44 \times 0.27 \text{ mm}^3$ unter inertem Öl bis $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$ aufgenommen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97) und mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfahren gegen F^2 verfeinert (SHELXL-97).^[16] $\text{C}_{60}\text{H}_{92}\text{Pb}_2$, $M_r = 1227.72$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $Z = 8$, $a = 4755.2(3)$, $b = 1375.24(6)$, $c = 1912.83(9) \text{ pm}$, $\beta = 101.155(6)^\circ$, $V = 12273(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.329 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 5.511 \text{ mm}^{-1}$, 50232 gemessene Reflexe, 11 197 unabhängige und 8498 beobachtete mit $I > 2\sigma(I)$. Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen mit festen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, alle anderen Atome anisotrop. $R1 = 0.0290$, $wR2 = 0.0729$ (alle Daten) für 553 Parameter. Max./min. Restelektronendichte $1.070 / -0.622 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102629“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1997**.
- [17] P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563.

[1,3]-, [3,3]- und [3,5]-sigmatrope Umlagerungen von Estern sind pseudopericyclisch**

David M. Birney,* Xiaolian Xu und Sihyun Ham

1969 erschien in dieser Zeitschrift der berühmte Artikel von Woodward und Hoffmann über die Erhaltung der Orbitalsymmetrie.^[1] Bei pericyclischen Reaktionen geht man nach den bekannten Regeln von der Bildung einer cyclischen Schleife von miteinander wechselwirkenden π -Orbitalen aus. Allerdings besteht bei dieser Art von Reaktionen auch die Möglichkeit, daß diese Bedingung nicht erfüllt ist, daß es also *keine* cyclische π -Orbitalüberlappung

gibt. Die Charakteristika dieser „pseudopericyclischen“ Reaktionen^[2] sind bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden^[3] und lassen sich folgendermaßen kurz zusammenfassen: 1) Sie haben planare Übergangszustände. 2) Bei günstiger Geometrie und vorteilhaften nucleophilen/elektrophilen Positionen können die Barrieren sehr niedrig sein. 3) Die Orbitalsymmetrie ist kein Hindernis für eine pseudopericyclische Reaktion. Abbildung 1 zeigt ausgewählte Basisorbitale von Estern. Wir stellten fest, daß diese funktionelle

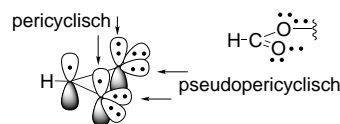
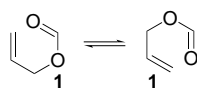


Abbildung 1. π - und σ -Basisorbitale und die Basisorbitale der einsamen Elektronenpaare der Ester. Falls an einer Reaktion das π -System beteiligt ist, verläuft sie pericyclisch, wenn aber die zu brechende Bindung und das einsame Elektronenpaar mit dem π -System nicht überlappen, verläuft sie pseudopericyclisch.

Gruppe nicht nur mit ihrem π -System an pericyclischen Reaktionen beteiligt sein kann, sondern auch mit den einsamen Elektronenpaaren und der in der Ebene liegenden σ -Bindung an pseudopericyclischen Reaktionen. Im folgenden beschreiben wir die ersten Ergebnisse einer noch laufenden Studie über konzertierte Reaktionen von Estern.

Der experimentelle Befund sigmatroper Umlagerungen von Allylestern wie **1** [Gl. (1)] deutet auf eine konzertierte



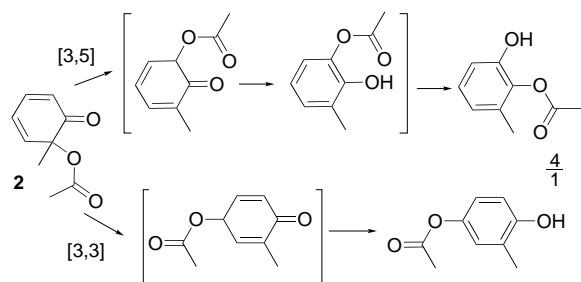
(1)

Reaktion mit partiellem Carbenium- und Carboxylat-Ionencharakter hin.^[4] Neuere Ab-initio-^[5] und Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen^[6] ergeben als Übergangszustand für diese Reaktion eine Sessel- und eine flache Wannenform. Die Geometrie des Sessels ist ähnlich der bei der Claisen-Umlagerung.^[7] Der wannenförmige Übergangszustand liegt energetisch tiefer, und seine Partialbindungen sind nahezu coplanar zum Ester. Zipse erkannte, daß die Geometrie des Übergangszustandes eine effiziente Wechselwirkung zwischen den π -Systemen der Formyl- und der Allylgruppe, wie man sie bei [3,3]-sigmatropen Umlagerungen erwartet, ausschließt, und beschreibt die Reaktion als eine „intramolekulare nucleophile Substitution“. Er formulierte seinen Befund zwar nicht in allgemeiner Form, doch wir gehen davon aus, daß diese Reaktion auch als [3,5]-sigmatrope Umlagerung mit einer pseudopericyclischen Geometrie ablaufen kann.

Bei Acyloxycyclohexadienonen wie **2**, die sowohl [3,3]- als auch [3,5]-sigmatrope Umlagerungen eingehen können, entsteht das Hauptprodukt formal als Folge einer [3,5]-Umlagerung (Schema 1).^[8] Leider schlugen die Autoren hierfür einen konzertierten Reaktionsweg vor. In einem später erschienenen Übersichtsartikel wurde dieser Mechanismus verworfen unter der Annahme, daß „konzertierte Umlagerungen dieser Art orbitalsymmetrieverboten sind“.^[9] Die vorliegende Ab-initio-Rechnung unternahmen wir aus der Erwartung heraus, daß

[*] Dr. D. M. Birney, X. Xu, Dr. S. Ham
Department of Chemistry and Biochemistry
Texas Tech University
Lubbock, TX 79409-1061 (USA)
Fax: (+1) 806-742-1289
E-mail: vddmb@ttu.edu

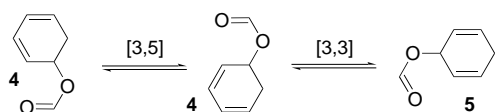
[**] Diese Arbeit wurde von der Robert A. Welch Foundation gefördert.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 1.

[3,5]-sigmatrope Umlagerungen von Estern über einen pseudopericyclischen Reaktionsweg erlaubt sind.^[10]

2,4-Cyclohexadienylformiat **4** diente als Modellsystem für die Umlagerungen nach Schema 1 (Schema 2).^[13] Für **4** und **5** wurde jeweils die Geometrie berechnet und für eine [3,5]- und



Schema 2.

eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung von **5** die Übergangszustände (**ÜZ**) **6** bzw. **7** (Abbildung 2). Die Barriere für die [3,3]-Umlagerung von **4** nach **5** über den wannenförmigen **ÜZ 7** berechnet sich zu 38.3 kcal mol⁻¹. Sollte die [3,3]-Umlagerung erlaubt sein, erwartet man nach den Woodward-Hoffmann-Regeln eine weitaus höhere Barriere für den vinylogenen

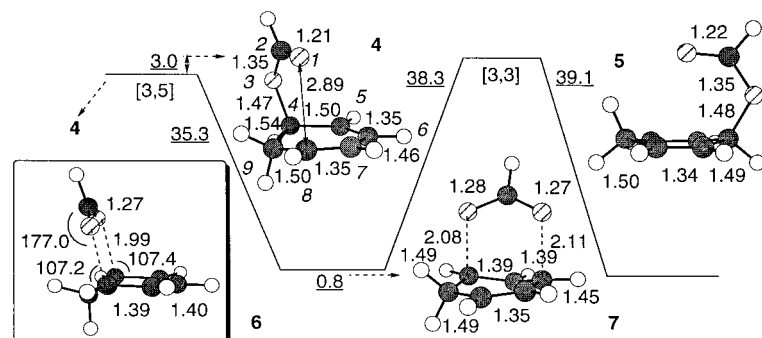


Abbildung 2. Relative Energien (MP4/6-31G** + ZPE, unterstrichen) [kcal mol⁻¹] und MP2/6-31G**-optimierte Geometrien von **4**, **5** und den Übergangszuständen der [3,5]- und der [3,3]-sigmatropen Umlagerungen (**6** und **7**). Abstände in Å, Winkel zwischen den Ebenen in Grad; C- und O-Atome sind mit kursiven Zahlen numeriert.

[3,5]-Prozeß. Der **ÜZ 6** hierfür ist jedoch pseudopericyclisch, wobei die zu brechenden und die neu zu bildenden Bindungen in der Ebene des Formiatanions (177.0°) liegen. Und hier kommt die Überraschung: Die berechnete Barriere für die über **6** verlaufende [3,5]-Umlagerung liegt um 3.0 kcal mol⁻¹ tiefer als die für die [3,3]-Umlagerung!

Wie ist das möglich? Sowohl die [3,3]- als auch die [3,5]-Umlagerung sind tatsächlich orbitalsymmetrieeerlaubt, die letztere, weil sie pseudopericyclisch ist.^[3d] Am leichtesten kann man sich dies anhand der Wechselwirkung der Grenz-

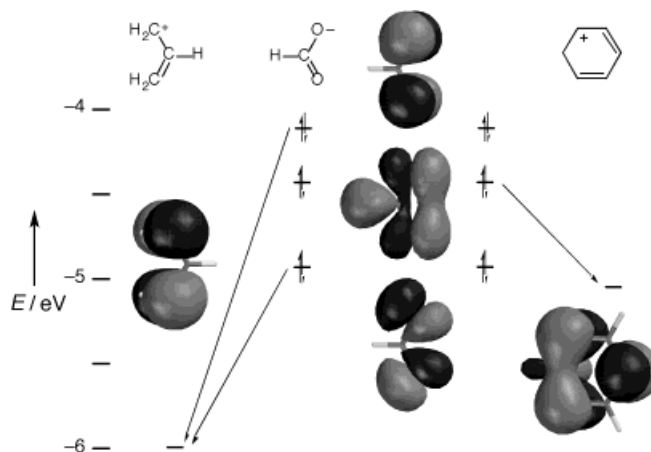


Abbildung 3. RHF/6-31G**-Orbitale des Allylkations (LUMO: -6.0 eV, MP2/6-31G**-Geometrie), des Acetatanions (HOMO: -4.2 eV, HOMO₋₁: -4.4 eV, HOMO₋₂: -4.8 eV, Geometrie von **6**) und des Cyclohexadienylkations (LUMO: -5.0 eV, Geometrie von **6**).

molekülorbitale eines Formations mit einem Allyl- oder einem Cyclohexadien kation klarmachen (Abbildung 3). Die drei HOMOs des Formations sind das π_2 -Orbital und zwei Linearkombinationen der einsamen Elektronenpaare am Sauerstoffatom. Daß diese Orbitale so eng beieinander liegen (0.6 eV) bedeutet, daß jedes davon eine stabilisierende Wechselwirkung mit dem LUMO des Kations eingehen kann.^[14] Das π_2 -Orbital und das HOMO₋₂ haben die geeignete Symmetrie für die Wechselwirkung mit dem LUMO des Allylkations, während das HOMO₋₁ mit dem LUMO des Cyclohexadienylrestes wechselwirken kann.^[15]

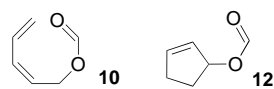
Für die Barriere der [3,3]-Umlagerung von **4** zu **5** mag man einen kleineren Wert erwartet haben, da diese Reaktion schwach exotherm ist (0.8 kcal mol⁻¹), er ist aber gleichwohl höher als der für die thermoneutrale [3,5]-Umlagerung. Nach unserer Erfahrung ist es möglich, daß sich im Unterschied der Barrieren ein kleiner Unterschied in den **ÜZ**-Geometrien widerspiegeln kann.^[3d] Tatsächlich ist auch der [3,3]-**ÜZ (7)** verzerrter als der [3,5]-**ÜZ (6)**. Das Pentadienylsystem ist in **6** im wesentlichen planar, während es in **7** beträchtlich verdreht ist. Die C9-Methylen-gruppe läßt sich in **6** leicht nach unten biegen, dabei kippen die p-Orbitale von C4 und C8 nach innen in Richtung auf die Ester-O-Atome, die einander näher sind (2.31 Å) als diese beiden C-Atome (2.47 Å). Außerdem beträgt in **6** der Winkel zwischen der Ebene der Estergruppierung und der Ebene der Pentadienylgruppierung 107.4°, ein ähnlicher Wert findet sich für die Burgi-Dunnitz-Trajektorie der nucleophilen Addition.^[17] Wir schließen daraus, daß die Geometrie für den **ÜZ 6** eine bessere (pseudopericyclische) Überlappung der Orbitale ermöglicht.

Da außerdem ein radikalischer Reaktionsweg vorgeschlagen wurde,^[9a] berechneten wir auch die Energie des Formyl- (**8**) und Cyclohexadienyl-Radikals (**9**) im isolierten Zustand (UMP2/6-31G**, zugegebenermaßen nicht das



beste Niveau zur Berechnung von Radikalen). Sie liegen $92.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ über der MP2/6-31G**,-Energie für den ÜZ **6**. Auf einem zweiten Weg, aus bekannten Dissoziationsenergien und Gruppeninkrementen, erhielten wir einen Wert von 77 kcal mol^{-1} für die Bildung der beiden Radikale.^[18] Da die berechneten Barrieren jedoch weitaus kleiner sind, ist eine Beteiligung von Radikalen unwahrscheinlich.

Auf der Suche nach einer [3,5]-sigmatropen Umlagerung eines Formiatesters wandten wir uns auch dem einfachsten System zu: der Umlagerung von **10**. Die Optimierung eines in



die C_s -Symmetrie gezwungenen ÜZ für diese Reaktion führte nicht zu einer [3,5]-Umlagerung, sondern zu **11**, einem wannenförmigen ÜZ für eine

[3,3]-Umlagerung von **12** (Abbildung 4). Es ist unwahrscheinlich, daß die Umlagerung von **10** nach **12** direkt über diesen C_s -ÜZ läuft, da der thermische electrocyclic Ringschluß des Cyclopentadienylrestes in der kationischen Form konrotatorisch (C_2) verlaufen sollte. Die Wannenform (**11**) hat pseudopericyclischen Charakter; der Winkel zwischen der Ebene des Formations und den Partialbindungen beträgt 144.0° , was darauf hindeutet, daß das π_2 -Orbital und das HOMO₋₂-Acetatorbital beteiligt sind.

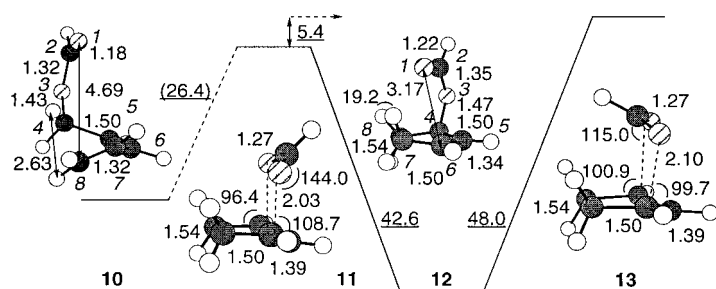


Abbildung 4. Relative Energien (MP4/6-31G**) und MP2/6-31G**-optimierte Geometrien von **11–13** sowie relative Energie und Geometrie (RHF/6-31G*) von **10**. Bezeichnungen wie in Abbildung 2.

Auf dem RHF/3-21G- und dem MP2/6-31G**,-Niveau wurde ebenfalls ein sesselförmiger ÜZ **13** erhalten. Die Optimierung auf dem RHF/6-31G**,-Niveau führte zur Wannenform **11**. Die Sesselform liegt energetisch $5.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher als die Wannenform und ermöglicht keine pseudopericyclische Reaktion, denn der Winkel zwischen dem Formiatrest und den Partialbindungen beträgt lediglich 115.0° . In **11** und **13** beträgt der Winkel zwischen den Partialbindungen und der Allylgruppierung 108.7° bzw. 99.7° . Dies sind typische Werte, wie man sie bei pericyclischen Reaktionen findet. Die Sesselform ist offensichtlich sterisch destabilisiert, weil sich das Formiat und die H-Atome an C7 und C8 gegenseitig behindern; in **11** beträgt der Winkel zwischen der C4-C6-C7-C8-Ebene und den Partialbindungen 96.4° , weitet sich aber in **13** auf 100.9° .

Es scheint, daß die H-Atome auf der Innenseite des Pentadienylsystems dessen beiden Enden in einem so weiten Abstand voneinander halten, daß sie vom Formiat in einem [3,5]-ÜZ (O1-C8 4.69 Å in **10**) nicht überbrückt werden können. Als naheliegende Alternative hierzu bot sich die

Umlagerung von **15** an, wo die beiden Enden des Pentadienylsystems miteinander verbunden sind. Wir erhielten hier jedoch nur [3,3]-Übergangszustände.^[19] Sowohl der sesselförmige ÜZ (**14**) als auch der wannenförmige ÜZ (**16**) zeigen pseudopericyclischen Charakter mit Winkeln zwischen dem Formiatrest und den Partialbindungen von 141.5° bzw. 150.7° (Abbildung 5). In **14** und **16** befindet sich zwischen C7 und C8 eindeutig eine isolierte Doppelbindung und jeweils eine

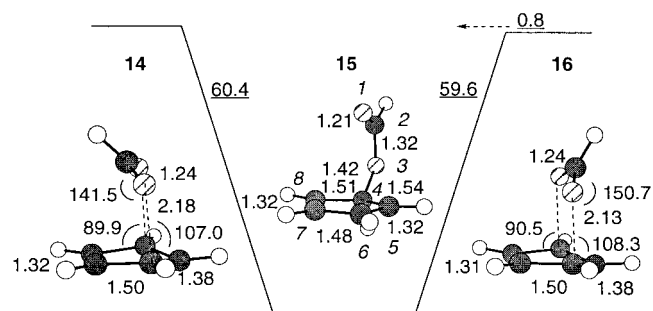
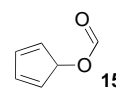
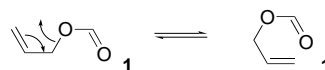


Abbildung 5. Relative Energien und RHF/6-31G**-optimierte Geometrien von **14–16**. Bezeichnungen wie in Abbildung 2.

Einfachbindung zur Allylkationgruppierung (C4-C8). In einem [3,5]-ÜZ hätte die kationische Cyclopentadienylgruppierung einen ausgeprägteren antiaromatischen Charakter als die in **14** und **16**. Die Barrieren für diese Umlagerung zum ÜZ **14** bzw. zum ÜZ **16** (60.4 bzw. $59.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) sind beträchtlich höher als für die von **12**, was deutlich für die Antiaromatizität der kationischen Cyclopentadienylgruppierung spricht.

Auf Vorschlag eines Gutachters überprüften wir auch die [1,3]-Verschiebung des Allylformiat **1** [Gl. (2)]. Soweit die



(2)

dabei zu lösende C-O-Bindung und das einsame Elektronenpaar am Sauerstoffatom nicht miteinander wechselwirken, kann auch diese Reaktion eine pseudopericyclische sein. Alternativ dazu kann auch das HOMO₋₂ eines Acetat-Sauerstoffatoms mit dem LUMO des Allylkations wechselwirken (Abbildung 3). Die Barriere zum ÜZ (**17**) dieser Reaktion (Abbildung 6^[20]) liegt mit $64.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ungefähr 20 kcal mol^{-1} höher als die für die [3,3]-Umlagerung berechnete.^[21] Dies bedeutet jedoch nicht, daß diese Reaktion verboten ist! Die berechnete Spannungsenergie von Cyclobutan ist um $24.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher als die von Cyclohexan.^[22] Die höhere Barriere läßt sich also in einfacher Weise so verstehen, daß sich darin zusätzlich die Spannungsenergie des vierringförmigen Übergangszustandes für die erlaubte pseudopericyclische [1,3]-Verschiebung des Allylformiat widerspiegelt.

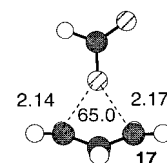


Abbildung 6. Geometrie (MP2/6-31G**) des Übergangszustandes **17** der [1,3]-sigmatropen Verschiebung im Allylacetat. Bezeichnungen wie in Abbildung 2.

All diese Übergangszustände zeigen in Übereinstimmung mit dem Experiment ein gewisses Maß an Ladungsverschiebung auf die Formiatgruppierung.^[4] Die RHF/6-31G**//MP2/6-31G**-Gesamtladungen nach Mulliken auf dem Formiatrest nehmen von ungefähr –0.4 im Grundzustand bis zu –0.6 im Übergangszustand zu. Es scheint kein signifikanter Unterschied zwischen pericyclischen und pseudopericyclischen Übergangszuständen zu geben, was in Einklang damit steht, daß beide Reaktionswege erlaubt sind.

Die pseudopericyclische [3,5]-sigmatrope Umlagerung von **4**, die man bisher für verboten hielt, ist also in Wirklichkeit erlaubt und im Vergleich zur [3,3]-Umlagerung energetisch um 3.0 kcal mol^{–1} günstiger. Für **10** wurde keine [3,5]-Umlagerung erhalten, da die Reaktionszentren zu weit auseinander liegen. Auch in **15** ist die [3,3]- gegenüber der [3,5]-Umlagerung begünstigt, da der Cyclopentadienylkation-Charakter des [3,5]-ÜZ antiaromatischer wäre. Die [1,3]-Umlagerung von **1** über **17** ist trotz des gespannten viergliedrigen Übergangszustandes erlaubt. Die niedrige Barriere der pseudopericyclische [3,5]-Reaktion von **4** legt nahe, daß die Möglichkeit einer pseudopericyclischen Reaktion immer dann sorgfältig überprüft werden sollte, wenn zueinander orthogonale π - und/oder nichtbindende Orbitale vorliegen.

Eingegangen am 17. März,
veränderte Fassung am 24. August 1998 [Z11596]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 189–193

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Pericyclische Reaktionen • Umlagerungen

- [1] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 781.
- [2] J. A. Ross, R. P. Seiders, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4325–4327.
- [3] a) D. M. Birney, P. E. Wagenseller, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6262–6270; b) P. E. Wagenseller, D. M. Birney, D. Roy, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2853–2859; c) D. M. Birney, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 243–251; d) D. M. Birney, S. Ham, G. R. Unruh, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4509–4517; e) S. Ham, D. M. Birney, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5925–5928.
- [4] a) W. J. Bailey, R. Barclay, Jr., *J. Org. Chem.* **1956**, 21, 328–331; b) E. S. Lewis, J. T. Hill, E. R. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 662–668.
- [5] Y. L. Pascal, J. Levisalles, J.-M. Normant, *Tetrahedron* **1993**, 49, 7679–7690.
- [6] H. Zipse, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 1797–1800.
- [7] H. Y. Yoo, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2877–2884, zit. Lit.
- [8] E. Zbiral, F. Wessely, J. Jorg, *Monatsh. Chem.* **1961**, 92, 654–666.
- [9] B. Miller in *Mechanisms of Molecular Migrations*, Vol. 1 (Hrsg.: B. S. Thyagarajan), Interscience, New York, **1968**, S. 247–314, siehe besonders S. 261. Statt dessen wurde ein Radikalmechanismus vorgeschlagen. Aus der Bildung von Nebenprodukten bei Acetateliminationen ergeben sich Hinweise für radikalische Reaktionswege; B. Shi, Y. Ji, H. A. Dabbagh, B. H. Davis, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 845–849.
- [10] Die Ab-initio-MO-Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 94 durchgeführt.^[11] Übergangszustände wiesen eine einzige imaginäre Frequenz auf. Die hier benutzten Theorieniveaus liefern qualitativ korrekte Ergebnisse für erlaubte pericyclische und pseudopericyclische Reaktionen.^[12] Die im Text diskutierten relativen Energien stammen aus Rechnungen auf dem höchsten Niveau, das verwendet wurde (Tabelle 1). Die vollständigen Daten für die

Tabelle 1. Berechnete relative Energien [kcal mol^{–1}], Frequenzminima $\tilde{\nu}$ [cm^{–1}], Nullpunktenergien (ZPE) [kcal mol^{–1}] und Mulliken-Ladungen am Formiatrest. Alle Rechnungen wurden mit dem 6-31G**-Basissatz und, falls nicht anders angegeben, auf dem MP2-Niveau ausgeführt.

	Sym- metrie	RHF ^[a,b]	$\tilde{\nu}_{\min}$	ZPE	Formiat- Ladung ^[c]	E(MP2)	$\Delta G(\text{MP2})^{[d]}$	E(MP4) ^[e]
1a	C _s	–0.2	44.2	61.2	–0.40	0.8	0.2	0.4 ^[f]
1b	C _i	0.2	76.7	61.4	–0.40	0.2	0.0	0.1 ^[f]
1c	C _i	0.0	84.7	61.5	–0.40	0.0	0.0	0.0 ^[f]
4	C _i	1.8	72.7	87.6	–0.42	0.1	0.0	0.8
5	C _i	0.0	101.9	87.6	–0.43	0.0	0.0	0.0
6	C _s	39.5	681.5i	86.7	–0.58	30.9	30.5	36.1
7	C _i	40.7	524.0i	86.1	–0.66	36.2	35.3	39.1
8	C _s	–	635.5 ^[a]	13.9 ^[a]	0.0	–	–	–
9	C _{2v}	23.6 ^[g]	178.1 ^[a]	71.8 ^[a]	–	92.9 ^[g]	–	–
10	C _i	15.3	42.9 ^[a]	87.3 ^[a]	–0.40 ^[a]	–	–	–
11	C _s	41.7	346.5 ^[a]	86.6 ^[a]	–0.63	39.3	–	42.6
12	C _i	0.0	109.7 ^[a]	89.1 ^[a]	–0.43	0.0	–	0.0
13	C _s	– ^[h]	–	–	–0.63	43.2	–	48.0
14	C _s	60.4	558.7 ^[a]	70.4 ^[a]	–0.64 ^[a]	–	–	–
15	C _i	0.0	84.3 ^[a]	72.9 ^[a]	–0.40 ^[a]	–	–	–
16	C _s	59.6	604.9 ^[a]	70.6 ^[a]	–0.65 ^[a]	–	–	–
17	C _i	81.1	467.3i	59.0	–0.65	70.1	67.4	64.8 ^[f]

[a] RHF-Geometrie. [b] Mit RHF-ZPE-Korrektur, skaliert mit 0.9135.^[13] [c] Summe der RHF-Mulliken-Ladungen am Formiatrest. [d] Relative Freie Energie bei 298 K aus unskalierten MP2-Schwingungen. [e] MP4(SDQ,FC)-Energie mit MP2-ZPE-Korrektur, skaliert mit 0.9646.^[14] [f] MP4(SDTQ,FC)-Energie mit MP2-ZPE-Korrektur, skaliert mit 0.9646.^[15] [g] **8** + **9** bezogen auf **5**. [h] Die Sesselform konnte auf dem RHF/6-31G**-Niveau nicht lokalisiert werden. [i] J. A. Pople, A. P. Scott, M. W. Wong, L. Radom, *Isr. J. Chem.* **1993**, 33, 345.

Geometrie und die absoluten Energien findet man in den Hintergrundinformationen.

- [11] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**.
- [12] a) S. Ham, D. M. Birney, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3962–3968; b) D. M. Birney, X. Xu, S. Ham, X. Huang, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7114–7120.
- [13] Eine Nazarov-artige Cyclisierung zu **3** ist zwar in Analogie zur Reaktion von **10** möglich, ist aber wegen der Ringspannung ungünstig.
- [14] Daß das HOMO_{–1} und das HOMO_{–2} nahezu entartet sind, ist eine Folge der schwachen Wechselwirkung zwischen den beiden einsamen Elektronenpaaren am Sauerstoffatom.
- [15] Berson und Salem schlugen für verbotene Reaktionen von Kohlenwasserstoffen eine Kontrolle durch tiefer gelegene Orbitale vor.^[16] Hier ist die Situation jedoch etwas anders, da die drei HOMOs in Abbildung 3 nicht miteinander wechselwirken. Außerdem sind sowohl die [3,3]- als auch die [3,5]-Umlagerung von **4** symmetriee erlaubt.
- [16] a) J. A. Berson, L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8917–8918; b) J. A. Berson, R. W. Holder, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2037–2038.
- [17] H. B. Burgi, J. D. Dunitz, E. Shefter, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5065–5067.
- [18] T. H. Lowry, K. S. Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 3. Aufl., Harper and Row, New York, **1987**, S. 839.
- [19] Diese Strukturen wurden lediglich auf dem RHF/6-31G**-Niveau optimiert.
- [20] Bei der Rechnung erhielt man für diese Umlagerung einen Sattelpunkt zweiter Ordnung mit C_s-Symmetrie,^[5] ein Übergangszustand wurde jedoch nicht beschrieben. Die drei energieärmsten Konformationen für **1** wurden noch einmal berechnet (**1a–c** entsprechen dabei **5**, **3** bzw. **1** in Lit. [5]).
- [21] MP4/6-31G** + ZPE.^[5]
- [22] E. M. Engler, J. D. Andose, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 8005–8025.

