

Roald Hoffmann und R. B. Woodward

Das Konzept von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie

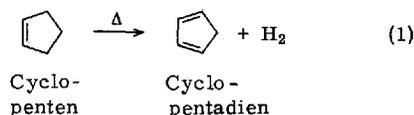
Das Wechselspiel zwischen Theorie und Experiment ist das Herz jeder Naturwissenschaft. Das zeigt sich am besten, wenn ein etabliertes Theoriegebäude bei der Erklärung einer spezifischen und verlässlichen experimentellen Beobachtung versagt. Wenn eine neue Theorie nicht nur dieses entscheidende Experiment rational deutet, sondern aufgrund durchsichtiger Extrapolation andere, überraschende, der Intuition nicht zugängliche, aber leicht zu verifizierende experimentelle Ergebnisse vorher sagt, dann wird Wissenschaft zum ästhetischen Vergnügen und zur intellektuellen Genugtuung. Theorie und Experiment spielen einander ergänzende Rollen, keines ist untergeordnet, sondern beide stehen in Wechselwirkung, indem eines das andere zu Fortschritten stimuliert, die anders nicht gemacht werden können.

Ein Beispiel für eine solche fruchtbare Wechselwirkung zwischen Theorie und Experiment hat kürzlich Leben in die Chemie gebracht. Das davon betroffene experimentelle Gebiet ist das der Reaktionsmechanismen, speziell jener einfacherer organischer Prozesse. Der theoretische Beitrag beruht auf der Anwendung der MO-Theorie. Die einander ergänzenden Ergebnisse beider Arbeitsrichtungen zeigen, daß der primäre Faktor, der den Weg aller chemischen Reaktionen bestimmt, die Symmetrie der Orbitale in Reaktanden und Produkten ist.

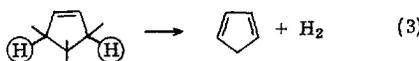
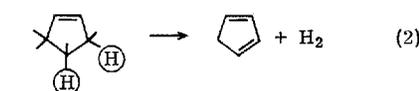
Ein Beispiel: Pyrolyse von Cyclopenten

Die erste Anregung für die Entwicklung unseres Konzepts über die Erhaltung der Orbitalsymmetrie kam aus dem Gebiet der Reaktionen, die heute als „elektrocyclische Reaktionen“ bekannt sind — genauer aus dem Vorhaben des einen von uns, eine dieser Reaktionen bei der — inzwischen vollendeten — Synthese von Vitamin B₁₂ einzusetzen. Wir werden auf diese eleganten electrocyclicen Reaktionen später zurückkommen; zuerst möchten wir das Problem, den theoretischen Ansatz und die Lösung an einem anderen Reaktionstyp illustrieren.

Cyclopenten zersetzt sich bei höherer Temperatur zu Cyclopentadien und Wasserstoff (Reaktion 1). Diese Gasphasenreaktion



besitzt alle Eigenschaften eines einfachen Einstufenprozesses: unimolekulare Kinetik, keine nachweisbaren radikalischen Zwischenstufen. Auf den ersten Blick scheint es, daß man weiter kein Wort über diese Reaktion verlieren müsse. Nur: Wie läuft sie wirklich ab? Wie ist der Mechanismus dieser scheinbar einfachen Reaktion? Aus welchen Positionen des Cyclopenten-Skeletts werden die beiden Atome des H₂-Moleküls abgespalten? Zwei denkbare Möglichkeiten sind die 1,2-Eliminierung (Reaktion 2) und die 1,4-Eliminierung (Reaktion 3).



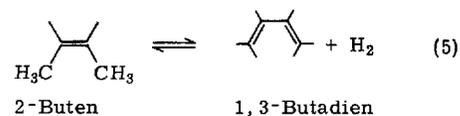
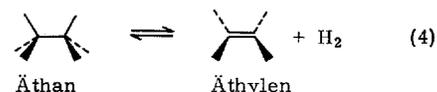
Ein Experiment mit markierten Atomen, mit dessen Hilfe man zwischen diesen beiden Mechanismen unterscheiden kann, ist im Prinzip leicht zu entwerfen. Zum Beispiel müßte die Pyrolyse des spezifisch markierten Dideuteriocyclopentens 1 nach



Mechanismus (2) ausschließlich zu HD, nach Mechanismus (3) ausschließlich zu H₂ führen. Dieses oder ein ähnliches Experiment — technisch seit drei Jahrzehnten möglich — wurden nicht ausgeführt, bevor man nicht durch die Vorhersage des Ergebnisses aufgrund von Orbitalsymmetriebetrachtungen dazu angeregt wurde. Wir wollen nun die theoretische Analyse des Problems darlegen.

In der Chemie herrscht — wie in anderen Naturwissenschaften — eine typische dialektische Rivalität zwischen Theoretikern und Experimentatoren. Die letzteren bearbeiten eine Reaktion mit viel Akribie, um — z. B. durch Einführen von Substituenten — die Ausbeute der gewünschten Produkte zu erhöhen und einen glatten Reaktionsverlauf zu erreichen. Der Theoretiker andererseits versucht, die Reaktion zu vereinfachen, zum Beispiel indem er Substituenten beiseite läßt, bis er zu einem Molekül gelangt, das klein genug ist, um mit den verfügbaren theoretischen Methoden berechnet werden zu können. Wenn Theoretiker und Praktiker die Grenzen ihrer jeweiligen Ansätze kennen, wenn beiden bewußt ist, daß durch die Substitution die Aktivierungsenergie einer Reaktion verändert wird und daß dadurch — selbst wenn es sich nur um wenige kcal/mol handelt — eine Reaktion einen ganz anderen Weg einschlagen kann, dann können beide zusammenarbeiten.

In unserem Fall können die alternativen Mechanismen (2) und (3) für die theoretische Analyse vereinfacht werden, indem man den Teil des Moleküls, der von der Reaktion nicht betroffen ist, einfach wegläßt. So kann für die 1,2-Eliminierung (2) der Zerfall von Äthan zu Äthylen und Wasserstoff als Modell dienen (Reaktion 4), für die 1,4-Eliminierung dagegen die Umwandlung von cis-2-Buten zu 1,3-Butadien und Wasserstoff (Reaktion 5).



Das theoretische Verfahren, nach dem wir vorgehen wollen, ist die Konstruktion von „Korrelationsdiagrammen“ der elektronischen Energieniveaus. Diese Methode hat Vorläufer, die den meisten geläufig sein werden: die von Hund und Mulliken in den frühen dreißiger Jahren gezeichneten

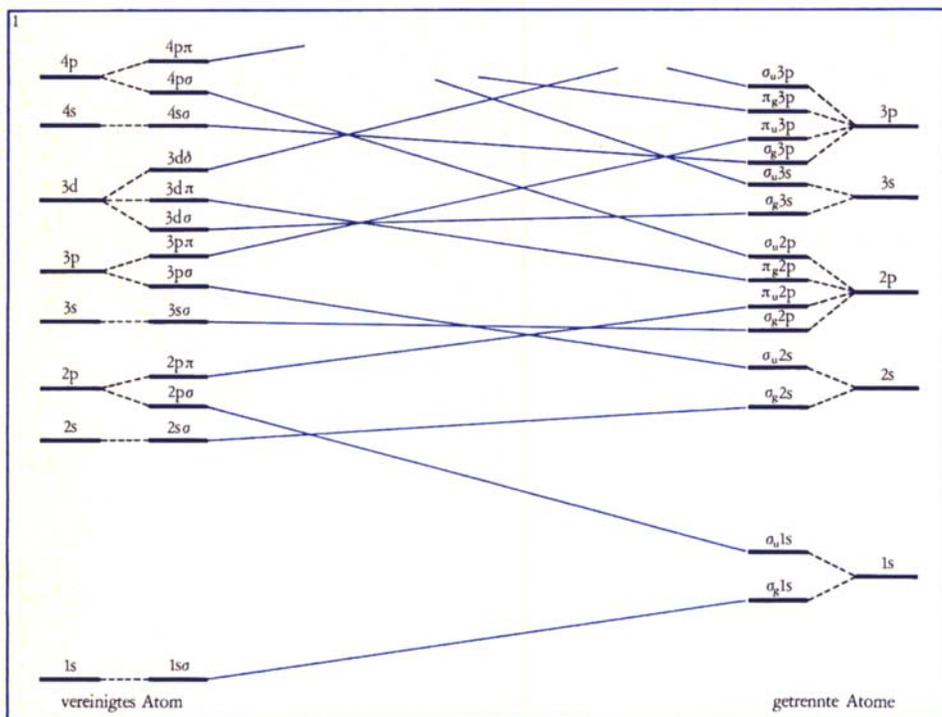


Abb. 1. Korrelationsdiagramm für ein zweiatomiges Molekül mit gleichen Kernen. Auf der linken Seite sind die Zustände des vereinigten Atoms und auf der rechten Seite die der getrennten Atome aufgetragen. Die Orbitale der getrennten Atome und des vereinigten Atoms, die während der hypothetischen Reaktion ihre Symmetrie behalten haben, sind miteinander verbunden, wobei das quantenmechanische Kreuzungsverbot eingehalten ist, das besagt, daß sich nur Niveaus ungleicher Symmetrie schneiden dürfen.

Korrelationsdiagramme von vereinigten und getrennten Atomen für zweiatomige Moleküle. Bei der Konstruktion eines solchen Diagramms stellte man sich vor, daß sich zwei Atome aus unendlicher Entfernung einander nähern. Die Energieniveaus der Elektronen in den getrennten Atomen wurden auf einer Energieskala auf der einen Seite des Diagramms eingezeichnet. Dann dachte man sich die Annäherung der Atome auf einem physikalisch sinnvollen Weg bis hin zu dem physikalisch unmöglichen Vorgang der Kernverschmelzung. Die Energieniveaus der Elektronen des vereinigten Atoms waren wiederum bekannt; sie wurden in eine Energieskala auf der anderen Seite des Diagramms eingezeichnet. Im nächsten Schritt klassifizierte man die ursprünglichen Orbitale der getrennten Atome sowie die des vereinigten Atoms nach ihrer Symmetrie, die während der hypothetischen Reaktion beibehalten wird. Niveaus gleicher Symmetrie wurden verbunden, wobei das quantenmechanische Kreuzungsverbot beachtet wurde, das besagt, daß sich nur Niveaus mit ungleicher Symmetrie kreuzen dürfen (Abbildung 1). Auf diese Weise erhielt man aus den relativ gut bekannten Reihenfolgen der elektronischen Energieniveaus in den getrennten bzw. dem vereinigten Atom wertvolle Informationen über die Abfolge der Energieniveaus in der Zwischenregion — die natürlich dem Molekül entspricht. Ein solches Diagramm lieferte z. B. eine vernünftige

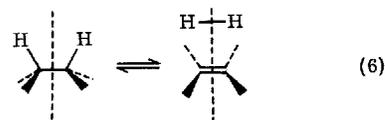
Erklärung dafür, daß der Grundzustand des Sauerstoff-Moleküls ein Triplett-Zustand ist.

Genau analog kann man ein Korrelationsdiagramm für die „konzertierten“¹ Reaktionen (4) und (5) zeichnen. Auf der einen Seite trägt man das ungefähr bekannte Energieniveau-Schema der Reaktanden auf, auf der anderen Seite das der Produkte. Man wählt eine bestimmte Symmetrie für die Annäherung der Reaktionspartner. Dann lassen sich die Energieniveaus auf beiden Seiten in bezug auf die Symmetrie klassifizieren, die während des gesamten Reaktionsverlaufs erhalten bleibt. Die Energieniveaus gleicher Symmetrie werden miteinander verbunden. Ein solches molekulares Korrelationsdiagramm liefert wieder wertvolle Informationen über die mittlere Region, die in diesem Falle den Übergangszustand der Reaktion darstellt.

Wir wollen nun nach dieser Methode die Reaktion (4) analysieren. Zuerst führen wir eine Vereinfachung ein: Wir betrachten nur die Orbitale, die direkt von der

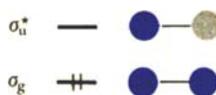
¹Als konzertierte Reaktionen — oder Synchronreaktionen — bezeichnet man solche Reaktionen, bei denen gleichzeitig — oder zumindest nahezu gleichzeitig — die Bindungen in den Reaktanden gelöst und die in den Produkten gebildet werden.

Reaktion betroffen werden. Es sind dies vier Orbitale auf jeder Seite des Diagramms: die π - und π^* -Niveaus des Äthylens, die σ - und σ^* -Niveaus des H_2 -Moleküls sowie die vier σ - und σ^* -Niveaus der beiden zu trennenden C—H-Bindungen des Äthans. Alle anderen C—H-Bindungen und die C—C- σ -Bindung sind — in erster Näherung — an der Reaktion nicht beteiligt. Wir müssen uns ferner die Geometrie der Reaktion vorstellen und wählen die durchsichtigste, bei der die Abspaltung des H_2 -Moleküls mit der geringsten Lageveränderung verbunden ist, wie in der Reaktionsgleichung (6) angedeutet.



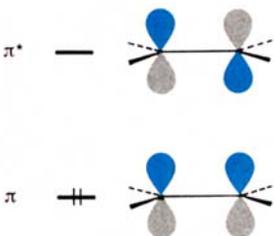
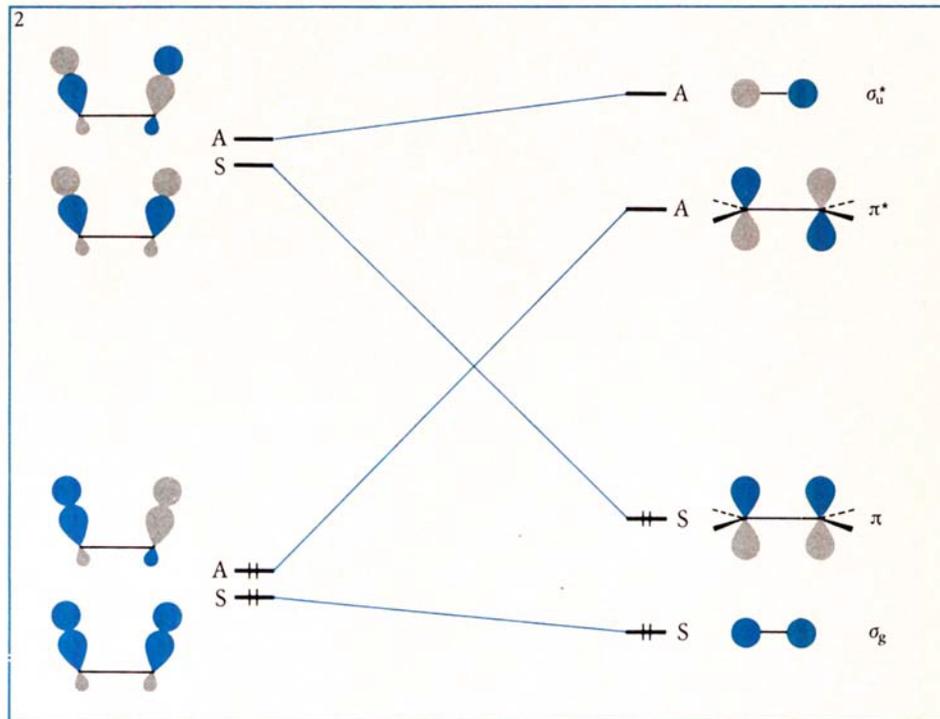
Die senkrechten, gestrichelten Linien bedeuten Symmetrieebenen, die während der Reaktion erhalten bleiben.

Nun benötigen wir explizit die Orbitale von C_2H_6 , C_2H_4 und H_2 . Für H_2 sind es die vertrauten σ_g - und σ_u^* -Molekülorbitale, die meist einfach als bindendes und antibindendes Orbital bezeichnet werden:



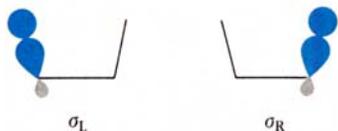
Für Äthylen brauchen wir die ebenso bekannten π - und π^* -Orbitale:

Abb. 2. Vollständiges Korrelationsdiagramm für die Reaktion Äthan \rightleftharpoons Äthylen + H₂. Die betrachteten Orbitale sind symmetrisch (S) oder antisymmetrisch (A) bezüglich der gewählten Symmetrieebene (s. Text). Energieniveaus gleicher Symmetrie sind miteinander verbunden. Die beiden untersten Orbitale rechts sind bindende Orbitale: Im Grundzustand der Moleküle sind sie mit jeweils zwei Elektronen besetzt (angedeutet durch die paarweisen senkrechten Striche auf den Energieniveaulinien). Alle übrigen Orbitale sind antibindend, d.h. in den Molekülgrundzuständen nicht mit Elektronen besetzt.



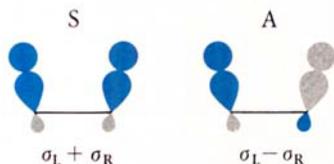
Wir führen hier die Vereinbarung ein, daß blau ein Vorzeichen der Wellenfunktion bedeutet — z. B. „+“ —, grau das andere Vorzeichen — z. B. „-“. Das absolute Vorzeichen ist unwichtig, denn ein Molekülorbital bleibt unverändert, wenn man es mit -1 multipliziert. Nur die relative Phase innerhalb eines Orbitals ist wichtig.

Beim Äthan beginnen wir mit den lokalisierten Orbitalen: links σ_L und rechts σ_R :



Diese sind jedoch der Symmetrie des Moleküls nicht angepaßt, denn die Orbitale, die wir für unseren Zweck benötigen, müssen symmetrisch bzw. antisymmetrisch bezüglich jeder beliebigen Symmetrieebene des Gesamtmoleküls sein — hier speziell also bezüglich der eingezeichneten Symmetrieebene. Wir gewinnen geeignete, der Symmetrie angepaßte MOs leicht, in-

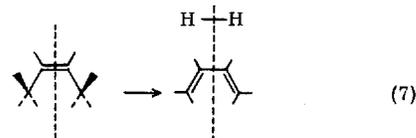
dem wir die Summe bzw. Differenz von σ_L und σ_R bilden:



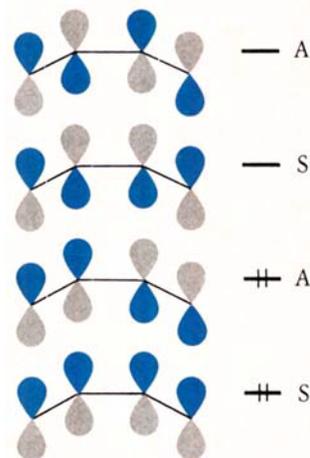
Diese neuen Orbitale sind symmetrisch (S) bzw. antisymmetrisch (A) bezüglich der betrachteten Symmetrieebene. Ebenso müssen wir mit den antibindenden Orbitalen σ_L^* und σ_R^* verfahren. Das vollständige Korrelationsdiagramm, in dem die Symmetrie aller Energieniveaus angegeben ist und in dem bereits die Niveaus gleicher Symmetrie verbunden sind, zeigt Abbildung 2.

An diesem Diagramm fällt sofort auf, daß eine Korrelation erzwungen wird zwischen einem bindenden Niveau des Reaktanden und einem antibindenden Orbital der Produkte und umgekehrt. Es ergibt sich also, daß irgendwo in der Mitte des Diagramms, wo wir den Übergangszustand der Reaktion zu suchen haben, ein Elektronenpaar, das entweder im Reaktanden oder in den Produkten bindend war, zu einem nichtbindenden Elektronenpaar wird. Man muß erwarten, daß damit ein starker Energieanstieg verbunden ist — Reaktionen, bei denen dies der Fall ist, nennen wir „verbotten“.

Unser Pech in diesem Falle können wir erst würdigen, wenn wir es mit relativem Glück vergleichen. Wir wollen also Reaktion (5) auf vergleichbare Weise analysieren, wobei wir den gleichen geometrischen Ablauf — mit minimaler Lageänderung der Produkte — zugrundelegen (Reaktion 7).

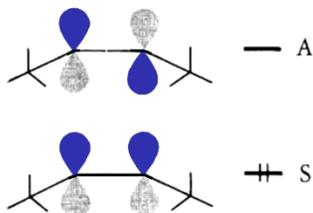


Jetzt müssen wir sechs Orbitale auf jeder Seite des Diagramms auftragen. Auf der Produktseite haben wir zusätzlich zu den σ_g - und σ_u^* -Orbitalen des H₂-Moleküls die vier π -Orbitale des Butadiens. Die letzteren haben folgende Gestalt:

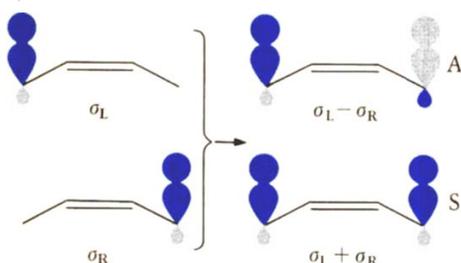


Ihre Symmetrie ändert sich in übersichtlicher Weise mit zunehmender Energie.

Auf der Seite des cis-Butens benötigen wir die π - und π^* -Niveaus der zentralen Doppelbindung:



Dazu kommen die beiden σ - und σ^* -Niveaus der zu lösenden C—H-Bindungen. Wie gehabt, müssen lokalisierte Orbitale zu delokalisierten, symmetrie-angepaßten Orbitalen kombiniert werden:



Das vollständige Korrelationsdiagramm ist in Abbildung 3 dargestellt.

Es zeigt sich, daß — ganz anders als in Abbildung 2 — alle bindenden Niveaus des Reaktanden mit bindenden Niveaus der Produkte korrelieren. Im Gebiet des Übergangszustands sind in Abbildung 3 alle Niveaus bindend, während in Abbildung 2 ein Niveau und damit das zugehörige Elektronenpaar eine sehr hohe Energie hatte. Somit darf man für den Vorgang, der in Abbildung 3 analysiert ist, eine niedrige Aktivierungsenergie erwarten, zumindest eine entscheidend niedrigere als die für die 1,2-Eliminierung von Abbildung 2. Ganz allgemein bezeichnen wir Reaktionen, die wie in Abbildung 3 durch die Korrelation bindender mit bindenden Niveaus charakterisiert sind, als „erlaubte“ Reaktionen.

Damit scheint das Hauptproblem gelöst. Die 1,4-Eliminierung ist erlaubt: Man erwartet, daß sie mit niedrigerer Aktivierungsenergie abläuft als die „verbotene“ 1,2-Eliminierung. Der Mechanismus der Gleichung (3), so sagen wir voraus, sollte auch bei der Cyclopenten-Pyrolyse bevorzugt sein. Und genau das fand 1966 J. E.

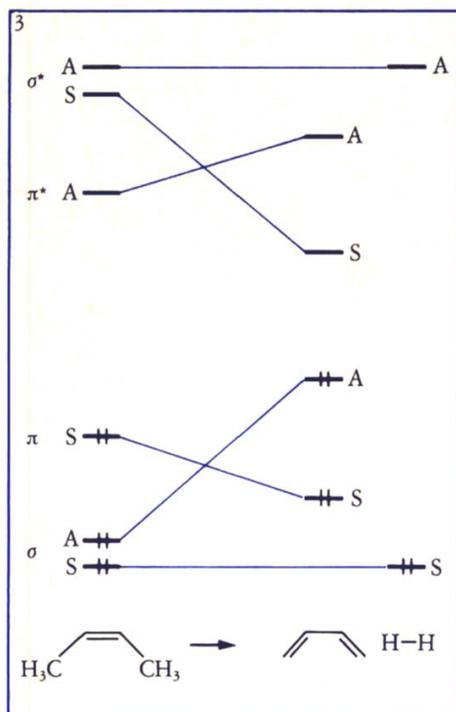
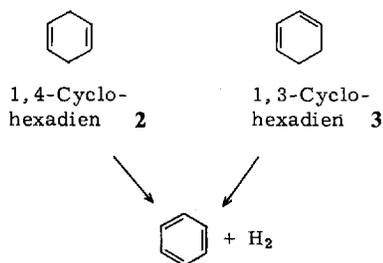


Abb. 3. Vollständiges Korrelationsdiagramm der Reaktion cis-2-Buten \rightleftharpoons 1,3-Butadien + Wasserstoff.

Baldwin, der ein einfach deuteriertes Analoges von 1 untersuchte. Man kennt noch andere Beispiele für diesen Reaktionstyp; amüsant ist die Pyrolyse der beiden Cyclohexadiene 2 und 3.

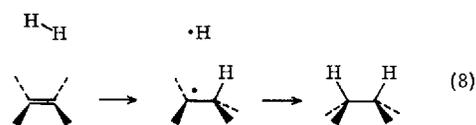


Beide liefern bei hoher Temperatur Benzol und H_2 . Wären beides Synchronreaktionen, so hätten wir einmal eine 1,2-Eliminierung (bei 3), das andere Mal eine 1,4-Eliminierung (bei 2). Wie erwartet, hat der Zerfall von 2 unimolekulare Kinetik. Bei den Temperaturen, bei denen 2 zerfällt, ist das 1,3-Cyclohexadien 3 jedoch stabil. Erst bei viel höherer Temperatur zersetzt es sich — aber hauptsächlich nach einem nicht-synchronen Radikalketten-Mechanismus. Wir sollten auch erwähnen, daß die Umkehrung der Reaktion (1), die Addition von Deuterium an Cyclopentadien eine reine 1,4-cis-Addition ist, wie F. A. L. Anet und F. Legendre kürzlich fanden.

Synchrone und nicht-synchrone Prozesse

Wenn wir jetzt auch sagen können, wir

haben die besprochene Reaktion von Cyclopenten verstanden, so gibt es doch noch weitere Aspekte konzertierter Reaktionen, die wir nutzbringend am Modell des Äthans bzw. Butens untersuchen können. Wenn wir die Modellreaktionen von der Produktseite — H_2 plus Polyen — her betrachten, so scheint die Beschränkung auf die Geometrie mit geringster Lageänderung und mit Spiegelsymmetrie recht künstlich. Schließlich muß ein typisches Reaktionsgefäß rund 10^{23} Moleküle Äthylen und Wasserstoff enthalten, und es gibt keine Maxwell'schen Dämonen, welche die beiden Reaktanden-Moleküle in der präzisen Konfiguration von Gleichung (6) festhalten. Die Moleküle rotieren, schwingen und fliegen mit zufälligen Geschwindigkeiten in zufälligen Richtungen umher — lediglich unterworfen der statistischen Maxwell-Boltzmann-Verteilung, die der Temperatur des Reaktionsgefäßes entspricht. In den meisten Fällen werden ein Äthylen- und ein Wasserstoffmolekül irgendwie unsymmetrisch zusammenstoßen, z. B. so wie in Reaktion (8) gezeigt.



Bei einem solchen unsymmetrischen Zusammenstoß kann man vernünftigerweise annehmen, daß schrittweise zuerst eine C—H-Bindung gebildet wird, wobei zu-

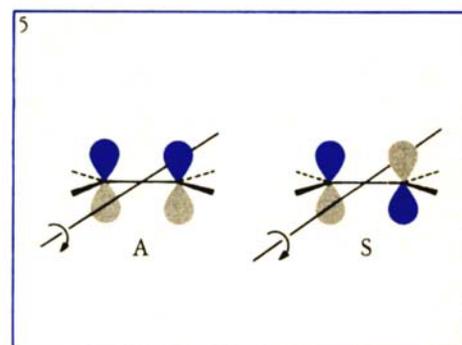
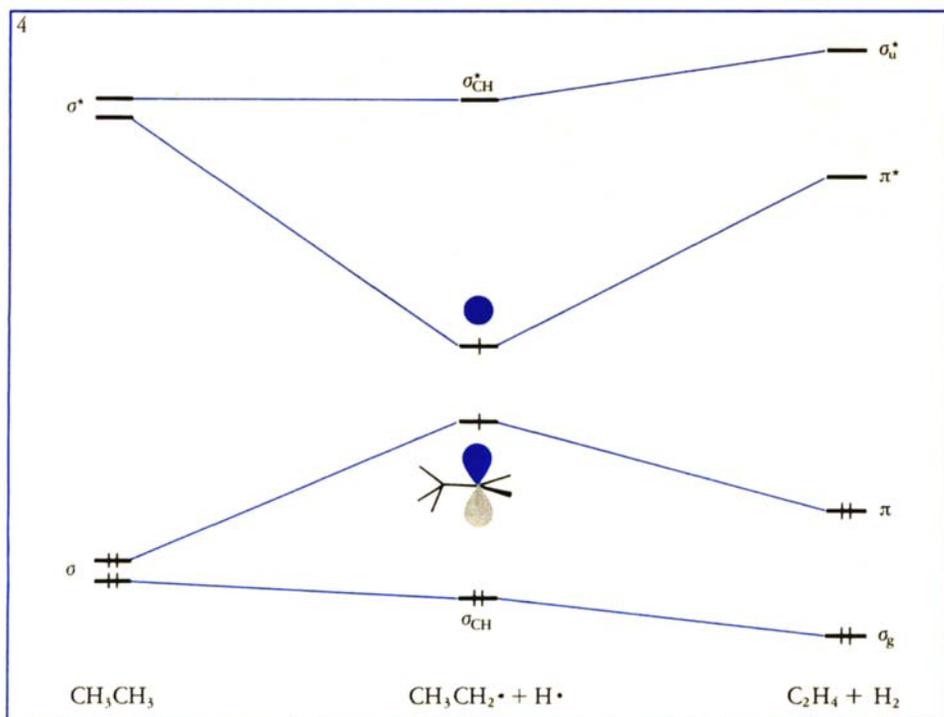


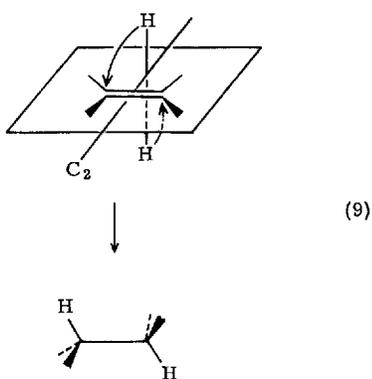
Abb. 4. Korrelationsdiagramm der zweistufigen Reaktion $\text{CH}_3\text{—CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2$.

Abb. 5. Symmetrieverhalten des π - und des π^* -Orbitals im Äthylen gegenüber der zweizähligen Drehachse C_2 .

nächst ein Äthylradikal und ein H-Atom entstehen. In einem getrennten Folgeschritt kann die zweite C—H-Bindung durch Radikal-Kombination geknüpft werden.

Diese nicht-synchrone, zweistufige Reaktion kann ebenfalls mit Hilfe eines Korrelationsdiagramms analysiert werden. Die Orbitale von Produkten und Reaktanden sind selbstverständlich dieselben wie bei der Synchronreaktion. Die Orbitale der als Reaktionszwischenstufen zu bezeichnenden Radikale sind ebenfalls wohlbekannt. Das überzählige Elektron in diesen Radikalen ist in einem nichtbindenden Orbital lokalisiert, entweder in einem 2p-Orbital an einem Kohlenstoffatom des Äthylradikals oder im 1s-Orbital des H-Atoms. So resultiert das Korrelationsdiagramm in Abbildung 4. Energetisch bleibt der Prozeß verboten: Bei diesem nicht-synchronen Reaktionsweg müssen wieder zwei Elektronen aus bindenden Niveaus von Produkt oder Reaktand in nichtbindende Niveaus des intermediären Radikals wechseln.

Gibt es irgendeinen Weg, auf dem die Reaktion Äthylen + H_2 zu einem wie die analoge Reaktion Butadien + H_2 erlaubten Prozeß werden kann? Es gibt in der Tat eine solche Möglichkeit, die aber eine sterisch unwahrscheinliche Annäherung der Teilchen voraussetzt. Der geometrische Reaktionsablauf ist in (9) dargestellt:



Das Wasserstoffmolekül greift zunächst in einer Richtung senkrecht zur Molekülebene des Äthylens an, wobei ein H oberhalb, das andere unterhalb dieser Ebene liegt. Die beiden Wasserstoffatome lagern sich an entgegengesetzten Seiten des Äthylenmoleküls an, wie es durch die Pfeile angedeutet ist. Das Ergebnis ist eine *anti*-Addition an Äthylen, während die oben diskutierte Reaktion mit kleinsten Lageänderungen eine *syn*-Addition war. Für *anti* und *syn* wurden in diesem Fall, wo es um die Analyse des stereochemischen Verlaufs von Synchronreaktionen geht, die alternativen Ausdrücke *antara* für *anti* bzw. *supra* für *syn* eingeführt.

Ganz offensichtlich ist die *antara*-Annäherung sterisch gehindert. Das Wasserstoffmolekül stößt mit zwei Wasserstoffatomen

im Äthylen zusammen, bevor es nahe genug an die Doppelbindung herankommt. Darüber hinaus muß es sich beträchtlich strecken, um simultan beide Seiten des Äthylenmoleküls angreifen zu können. Aber gerade das hat uns die Orbital-Symmetrie gelehrt: daß Moleküle die unwahrscheinlichsten Dinge tun, um in eine erlaubte Reaktion eintreten zu können. Obwohl wir also die sterischen Schwierigkeiten immer im Auge behalten müssen, brauchen wir uns von ihnen aber nicht abschrecken zu lassen, die Möglichkeit einer Synchronreaktion überhaupt in Betracht zu ziehen.

Bei der Konstruktion des Korrelationsdiagramms für die *antara*-Reaktion ist die Hauptschwierigkeit, das Symmetrieelement ausfindig zu machen, das während der Reaktion erhalten bleibt. Es ist die zweizählige Drehachse, die in der Äthylenebene liegt. Es gibt sie im Reaktanden ebenso wie im Übergangszustand und im Produkt. Bezüglich dieser Achse — in (9) mit C_2 bezeichnet — ist das π -Orbital im Äthylen antisymmetrisch (A), während das π^* -Orbital symmetrisch (S) ist (Abbildung 5).

Die H_2 - und Äthanorbitale behalten ihre oben erwähnten Symmetriemerkmale (welche die *supra*-Reaktion verboten hatten), aber die Veränderung der Äthylensymmetrie reicht aus, um aus der *antara*-Addition einen elektronisch erlaubten Vorgang

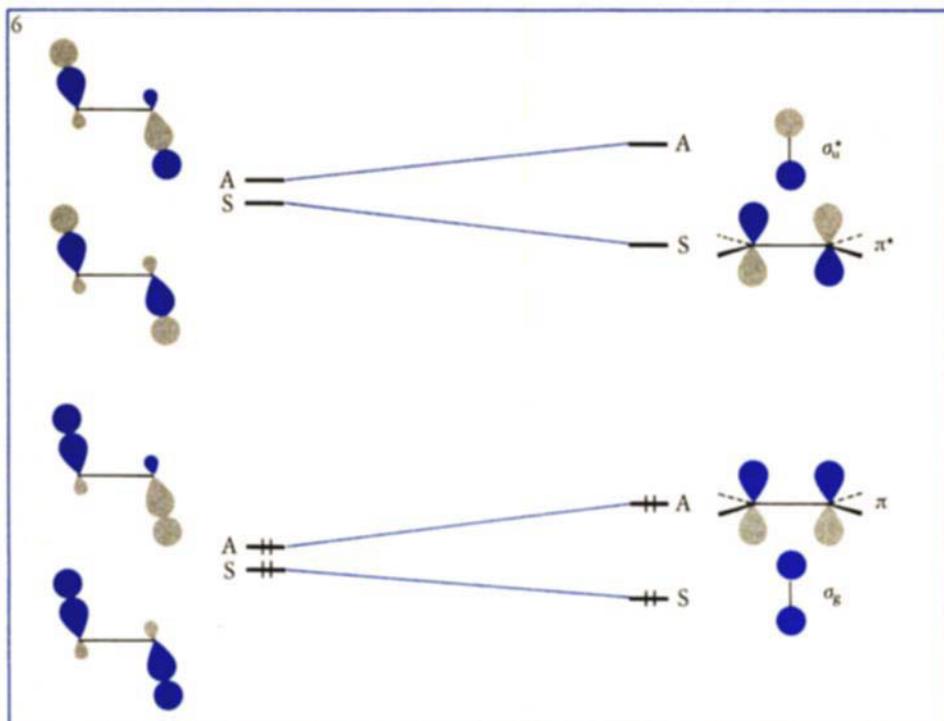


Abb. 6. Korrelationsdiagramm für die antara-Addition von Wasserstoff an Äthylen, bei der die Wasserstoffatome von verschiedenen Seiten an die Doppelbindung des Äthylens herantreten.

zu machen (Abbildung 6). Wenn man dagegen Korrelationsdiagramme für eine nicht-synchrone oder eine antara-Addition von H_2 an Butadien konstruiert, stellt man fest, daß beide Reaktionen verboten sind. Wir sind jetzt soweit, die sterischen und die elektronischen Kriterien wenigstens qualitativ zu kombinieren. Wir wollen eine symmetrieerlaubte Reaktion mit „+“, eine symmetrieverbotene Reaktion mit „-“ kennzeichnen und ebenso eine sterisch begünstigte (z. B. suprafaciale oder nicht-synchrone Annäherung der Partner) mit „+“ bzw. eine sterisch gehinderte Reaktion (z. B. die antarafaciale Addition) mit „-“. Dann erhalten wir das in Tabelle 1 zusammengefaßte Bild der Situation.

Es wird deutlich, daß bei der Addition von

H_2 an Äthylen sterische und elektronische Faktoren gegeneinander arbeiten. Ob diese Reaktion synchron oder nicht-synchron abläuft und wie ihre Stereochemie aussieht, ist nicht zu entscheiden. Wie sich die gegenläufigen Faktoren ausbalancieren, wird jeweils von der Art der Substituenten abhängen. Im Falle der Addition von H_2 an Butadien gibt es diese Ungewißheit nicht: Die Reaktion wird ohne Zweifel den suprafacialen Weg einschlagen.

Diese Diskussion mag primitiv anmuten. Wir haben sie eingeschoben, um zu zeigen, daß bei jeder Reaktion sterische und elektronische Einflüsse beachtet werden müssen. Das ändert nichts an der Eindeutigkeit der Voraussagen aufgrund der Orbitalsymmetrie. Sie haben in den letzten Jahren

viele elegante, experimentelle Untersuchungen angeregt, welche die Voraussagen bis ins kleinste Detail bestätigten.

Stereochemie und Anwendungen

Unter den Konzepten der theoretischen Chemie gibt es nicht gerade viele, die einzigartig für die Chemie und nicht aus Nachbardisziplinen entlehnt sind. Uns selbst begeistert vor allem das Gedankengebäude, das wir Stereochemie nennen. Wir wollen unter diesem Ausdruck alle Arten von Isomerie zusammenfassen, also Strukturisomerie, geometrische und optische Isomerie. Die Logik der Stereochemie ist kristallklar und elegant. Und einer der Gründe, warum das Konzept der Kontrolle durch die Orbitalsymmetrie so populär geworden ist, liegt darin, daß es unerwartete, aber exakte stereochemische Voraussagen erlaubt. Die zur Prüfung dieser Voraussagen konzipierten Experimente wurden durch die messerscharfe Logik des stereochemischen Denkens bestimmt. Die Resultate waren spezifisch und ihre Interpretation eindeutig. Um diese enge Verbindung zwischen dem Konzept der Orbitalsymmetrie und der Stereochemie zu illustrieren, wollen wir zwei Reaktionstypen präsentieren.

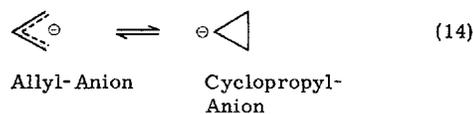
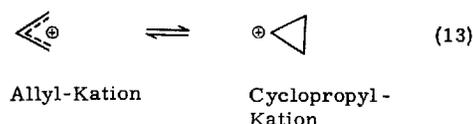
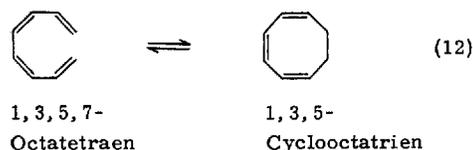
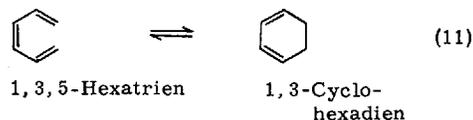
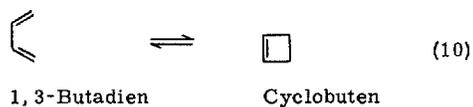
Elektrocyclische Reaktionen

Dieser Reaktionstyp ist dadurch definiert,

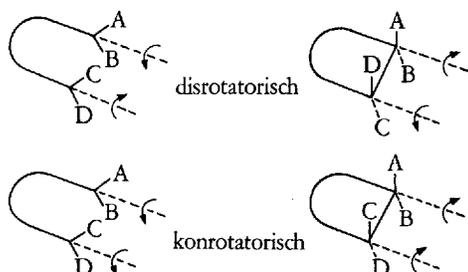
Tabelle 1. Sterisch und elektronisch erlaubte bzw. verbotene Reaktionen von Äthylen und Butadien mit Wasserstoff.

| Reaktion | | supra | nicht-synchron | antara |
|---------------------|--------------|-------|----------------|--------|
| Äthylen + H_2 | elektronisch | - | - | + |
| | sterisch | + | + | - |
| Butadien + H_2 | elektronisch | + | - | - |
| | sterisch | + | + | - |

daß sich eine Einfachbindung zwischen den Enden eines linearen Polyensystems bildet. Einige Beispiele sind in den Reaktionsgleichungen (10) bis (15) aufgeführt.



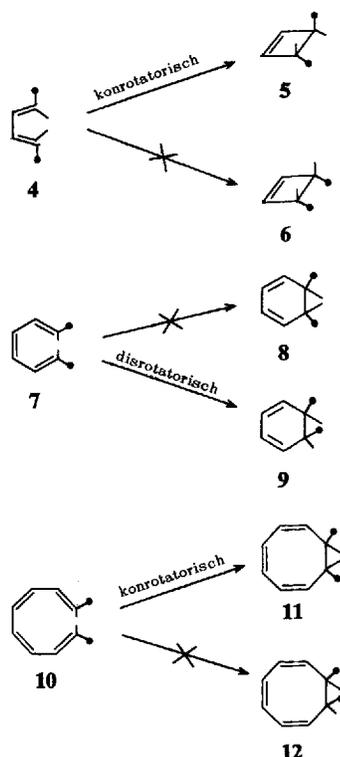
In all diesen Fällen ist das stereochemische Problem, in welche Richtungen sich die Enden der Polyenkette drehen, während die neue Einfachbindung geknüpft wird. A priori kann die Reaktion „konrotatorisch“ oder „disrotatorisch“ ablaufen:



Diese beiden Reaktionsweisen sind durch geeignete Markierungsexperimente klar unterscheidbar.

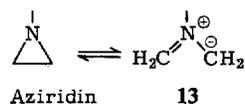
Wenn das Polyen k π -Elektronen hat, dann läßt sich mit einem Korrelationsdiagramm zeigen, daß die thermische Reaktion disrotatorisch abläuft, wenn $k = 4q + 2$ ist, und konrotatorisch, wenn $k = 4q$

ist. So sollte das 1,4-disubstituierte Butadien **4** in das Cyclobuten **5** und nicht in das Cyclobuten **6** übergehen. Dagegen sollte das Hexatrien **7** zum Cyclohexadien **9** und nicht zum Cyclohexadien **8** reagieren. Das Octatetraen **10** dagegen liefert wieder ausschließlich das Produkt **11** des konrotatorischen Ringschlusses und nicht **12**. Die bemerkenswerte Spezifität dieser



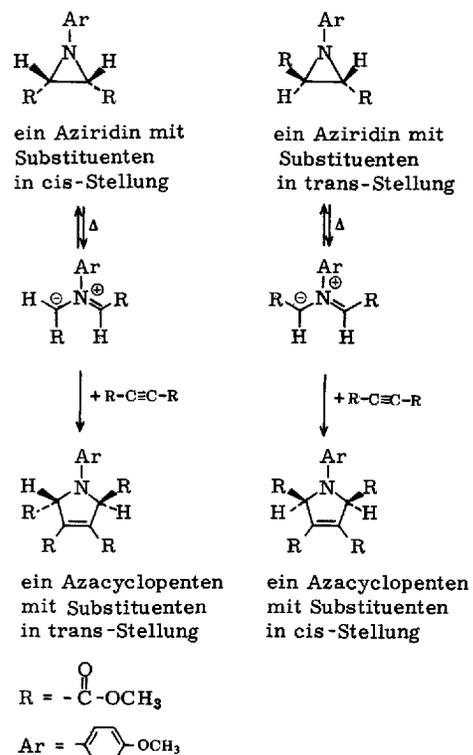
Reaktionen war zum Teil der experimentelle Anreiz, das Konzept der Erhaltung der Orbitalsymmetrie zu entwickeln; zum Teil wurde sie ihrerseits durch die Anwendung des Konzepts vorausgesagt.

Wir wollen noch ein anderes Beispiel für eine electrocyclische Reaktion näher betrachten. Es gibt eine Reihe von kinetischen und spektroskopischen Hinweisen auf die Existenz von Valenzisomeren der Aziridine. Die ringgeöffnete Struktur **13** ist ein Vertreter einer Molekülklasse, die als 1,3-Dipole bezeichnet werden.



Moleküle vom Typ **13** sind isoelektronisch mit Allylanionen; sie haben also ein 4π -Elektronensystem. Die Umwandlung eines Aziridins in **13** sollte also konrotatorisch ablaufen. Die folgenden Reaktionsserien

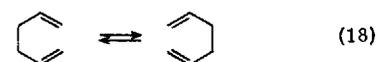
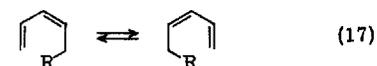
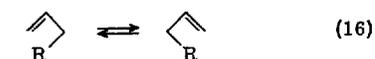
wurden von R. Huisgen und seinen Mitarbeitern an der Universität München beobachtet:

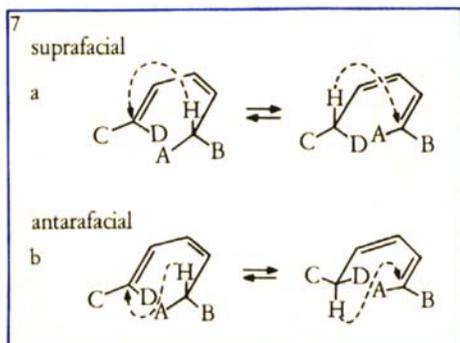


Die intermediär entstehenden ringgeöffneten Formen addieren sich in typisch suprafacialen Cycloadditionen an das Acetylen. Man beachte die Umkehr der Stereochemie über den gesamten Reaktionsablauf: cis-Aziridin liefert trans-Azacyclopenten, trans-Aziridin liefert cis-Azacyclopenten. Warum das passiert, erklärt die Analyse der Orbitalsymmetrie — ohne diese Analyse wäre die Stereospezifität völlig rätselhaft.

Sigmatrope Reaktionen

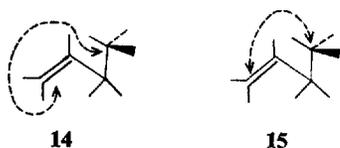
Eine sigmatrope Umlagerung ist definiert als Wanderung einer σ -Bindung innerhalb eines Moleküls. Einfache Beispiele dafür sind die Reaktionen (16) bis (18).





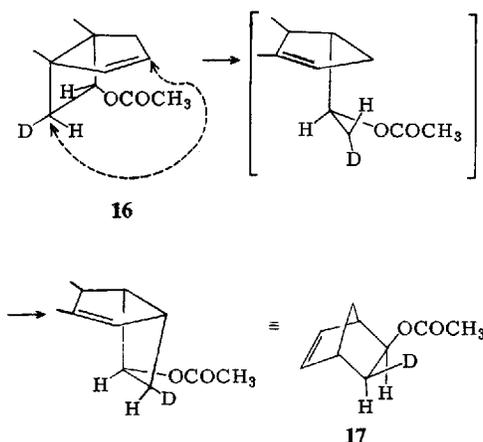
A priori gibt es zwei topologisch unterschiedliche Wege, auf denen eine sigmatrope Wanderung ablaufen kann. Das ist in Abbildung 7 für die 1,5-Wanderung eines Wasserstoffatoms illustriert. Im ersten — dem suprafacialen — Prozeß (Abbildung 7a) bleibt das wandernde Wasserstoffatom während des gesamten Reaktionsablaufs mit derselben Seite des π -Elektronensystems assoziiert. Im zweiten — dem antarafacialen — Prozeß (Abbildung 7b) wandert das Wasserstoffatom von der oberen Seite des einen Endes der Kohlenstoffkette zur unteren Seite des anderen Endes.

Wir wollen unsere Aufmerksamkeit auf eine spezifische sigmatrope Reaktion richten, nämlich die 1,3-Wanderung im Verlauf der reversiblen Reaktion (16). Eine Orbitalsymmetrie-Betrachtung, aber eine, die kein Korrelationsdiagramm benutzt, sagt zwei elektronisch erlaubte Wege voraus: eine antarafaciale Wanderung mit Konfigurationserhaltung an der wandernden Gruppe, wie in 14 dargestellt, und eine suprafaciale Wanderung mit Konfigurationsumkehr der wandernden Gruppe, wie in 15 gezeigt. Man beachte, daß wir die Erhaltung oder Umkehr der Stereochemie an



der wandernden Gruppe, deren Zentrum ein Kohlenstoffatom sein soll, annehmen. Beide Prozesse sind aus sterischen Gründen unwahrscheinlich, und doch lassen sich Bedingungen schaffen, unter denen einer von ihnen realisiert wird. J. A. Berson und seine Mitarbeiter untersuchten die Umlagerung von 16 in 17. Man beachte, daß in diesem System nur eine suprafaciale Wanderung möglich ist. Obwohl im Übergangszustand die Atome ins Gedränge geraten,

Abb. 7. Bei der suprafacialen 1,5-Wasserstoffverschiebung bleibt das wandernde H-Atom während des gesamten Reaktionsablaufs mit derselben Seite des π -Elektronensystems assoziiert (a). Bei dem antarafacialen Prozeß wandert das Wasserstoffatom von der oberen Seite des einen Endes der Kohlenstoffkette zur unteren Seite des anderen Endes (b).



verläuft die Reaktion synchron und stereospezifisch und ausschließlich unter Konfigurationsumkehr am wandernden Kohlenstoffatom.

Wir haben den überaus sorgfältigen experimentellen Arbeiten, die hinter den angeführten Beispielen stecken, nur wenig Platz einräumen können. Und es gibt auch noch viele andere ebenso überzeugende Beispiele für die Voraussagekraft des Konzepts der Erhaltung der Orbitalsymmetrie. Jeder elementare Schritt einer jeden chemischen Reaktionssequenz ist ein Synchronprozeß. Viele dieser Schritte, wie Bindungsspaltung, Elektronenanregung, Ionisation, sind thermodynamisch kontrolliert. Auch elektronische Faktoren spielen dabei eine Rolle, doch nur indem sie die Energie von Reaktand und Produkt bestimmen. Doch wenn bei einem Elementarschritt mehr als eine Bindung geknüpft oder gespalten werden, dann kontrolliert der elektronische Faktor vor allem den stereochemischen Ablauf und die Aktivierungsenergie. Erst die Aufklärung der Kontrolle durch die Orbitalsymmetrie, die hier nur kurz skizziert werden konnte, erlaubt die qualitative Analyse der wichtigsten elektronischen Faktoren, die alle Synchronreaktionen beherrschen.

Literatur

R. B. Woodward und R. Hoffmann: „Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie“. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1970; dasselbe in *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969). — Eine ausführliche Darstellung des in unserem Artikel skizzierten Konzepts der Orbitalsymmetrienerhaltung.

E. Heilbronner und H. Bock: „Das HMO-Modell und seine Anwendung“. Bd. 1: „Grundlagen und Handhabung“. 1968. Bd. 2: „Übungsbeispiele mit Lösungen“. 1970. Bd. 3: „Tabellen berechneter und experimenteller Größen“. 1970. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. — Die drei Bände enthalten das Handwerkszeug für denjenigen, der selbst die elektronischen Energiezustände in Molekülen nach der Hückelschen MO-Methode berechnen möchte.

R. B. Woodward: „The Conservation of Orbital Symmetry“. Chem. Soc., London, Special Publication No. 21, 217 (1967). — Eine Darstellung der synthetischen Arbeiten, die zur Entwicklung des Konzepts der Kontrolle chemischer Reaktionen durch die Orbitalsymmetrie führten.

Professor R. Hoffmann, geboren 1937 in Zloczow/Polen, kam 1949 in die Vereinigten Staaten und studierte vor allem Chemie und Physik an der Columbia Universität in New York und an der Harvard Universität. Seit 1968 ist er Professor für Chemie an der Cornell Universität in Ithaca, N.Y./USA. Er ist einer der Schöpfer der hier skizzierten „Woodward-Hoffmann-Regeln“. Arbeitsgebiete: angewandte theoretische Chemie, Elektronenstruktur, Geometrie und Reaktionswege organischer und anorganischer Moleküle.

Professor R. B. Woodward, geboren 1917, begann sein Universitätsstudium bereits im Alter von 16 Jahren am Massachusetts Institute of Technology (MIT) in Cambridge, Mass./USA. Schon mit 20 Jahren erhielt er seine erste Universitätsstellung. Seit 1952 ist er Professor für Chemie an der Harvard Universität. Er ist berühmt für seine Synthesen der kompliziertesten Naturstoffe, wie des Chlorophylls und zuletzt des Vitamins B₁₂ (gemeinsam mit der Gruppe um A. Eschenmoser in Zürich). 1965 wurde er mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.