

Pyramidale Inversion

Von Arvi Rauk, Leland C. Allen und Kurt Mislow [*]

Neuere theoretische und experimentelle Untersuchungen über die pyramidale Inversion werden dargelegt in dem Versuch, ein zusammenhängendes Bild dieser Umwandlung zu zeichnen. Quantenmechanische Studien an pyramidalen Molekülen zeigen, daß das Auftreten einer Inversionsbarriere möglicherweise davon abhängt, wie weit die Bindungswinkel während der Inversion unverändert bleiben. Die Einflüsse der Elektronegativität der Substituenten am Inversionszentrum, einsamer Elektronenpaare und der Einbeziehung von d-Orbitalfunktionen in den Basissatz werden beschrieben. Brauchbarkeit und Grenzen von Molekülorbital-Berechnungen, der Schwingungs- und Mikrowellen-Spektroskopie, direkter kinetischer Messungen und der dynamischen NMR-Spektroskopie (dNMR) zur Ermittlung der einer pyramidalen Inversion entgegenstehenden Energiebarriere werden diskutiert im Zusammenhang mit einem Überblick über die wichtigsten experimentellen Ergebnisse solcher Arbeiten. Besondere Aufmerksamkeit gilt den Zweideutigkeiten, die bei der Interpretation der durch dNMR-Spektroskopie ermittelten Energiebarrieren auftreten. Die Faktoren, von denen die Größe einer Inversionsbarriere abhängt, werden in vier großen Kategorien besprochen: sterische Effekte, Konjugation [einschließlich der (p-d) π -Konjugation] und Hyperkonjugation, Winkelspannungen und Substitution durch Heteroatome. In der letzten Kategorie findet sich eine kritische Diskussion der Einflüsse von Elektronegativität und der Abstoßung zwischen einsamen Elektronenpaaren, der Beziehung zwischen Rotation und Inversion sowie der Rolle der d-Orbitale.

1. Einleitung

Gegeben sei ein Molekül mit einem dreifach koordinierten Atom X. Fällt die stabile Lage dieses Atoms nicht mit der Ebene zusammen, die durch die drei an X gebundenen Atome definiert ist, so kann das Molekül prinzipiell in zwei begrifflich voneinander verschiedenen Konformationen existieren, die durch die Verlagerung des dreifach koordinierten Atoms von einer Seite der Ebene auf die andere ineinander übergehen können. Wir nennen ein solches Molekül pyramidal und definieren als *pyramidale Inversion* jeden Vorgang, bei dem sich eine Konformation in die andere umwandelt, ohne damit etwas über den Mechanismus auszusagen. Die beiden Konformere bezeichnen wir auch als *Invertomere*.

Die folgende Diskussion beschränkt sich auf Moleküle bei denen die pyramidale Inversion ohne Bindungsöffnung oder -bildung verläuft, und die während des gesamten Vorgangs im elektronischen Grundzustand bleiben. Für die pyramidale Inversion gibt es zwei miteinander konkurrierende Möglichkeiten. Klassisch gesehen führt eine Schwingung zur Inversion über eine coplanare oder nahezu coplanare Anordnung der am Inversionszentrum gebundenen Gruppen. Die Inversionshäufigkeit hängt von der Besetzung der Schwingungsniveaus oberhalb und unterhalb der Spitze der Inversionsbarriere ab. Nicht-klassisch betrachtet kann eine Inversion auch durch quantenmechanisches Tunneln hervorgerufen werden: Ein Teilchen in einer Potentialmulde durchdringt die Wand der Mulde und hat – sofern die Wand von endlicher Dicke ist – eine endliche Wahrscheinlichkeit, sich auf der anderen Seite der Wand aufzuhalten. Die Häufigkeit des Tunnelns hängt in komplizierter Weise von der Masse des Teilchens, der Gestalt der Potential-

[*] Dr. A. Rauk, Prof. L. C. Allen und Prof. K. Mislow
Department of Chemistry, Princeton University
Princeton, N.J. 08540 (USA)

mulde, der Höhe und Gestalt der Wand und von der Energie des Teilchens ab^[1,2]. In der Praxis ist das Tunneln nur dann wirklich von Bedeutung, wenn mindestens einer der Substituenten am dreifach koordinierten Zentralatom Wasserstoff oder Deuterium ist, wenn die Invertomere nicht diastereomer sind und wenn eine Temperatur herrscht, bei der die bis zu 5 oder 6 kcal/mol von der Spitze der Inversionsbarriere entfernten Schwingungsniveaus reichlich besetzt sind.

Die Unterscheidung zwischen klassischer und nichtklassischer Inversion ist für die Diskussion der *Inversionsbarriere* unbedeutend, solange man die Tatsache im Gedächtnis behält, daß die Interpretation der *Inversionshäufigkeit* (aus der man die Inversionsbarriere errechnet) von der relativen Wichtigkeit der beiden Inversionsweisen abhängt. Von den verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Inversionsbarriere (Abschnitt 3) gestattet nur die Mikrowellen-Spektroskopie die Beobachtung des quantenmechanischen Tunnel-Phänomens, da es zu einer Aufspaltung der Schwingungsniveaus führt. Das Maß der Aufspaltung und damit die Häufigkeit der Inversion durch Tunneln ergeben sich aus einer Analyse des Schwingungsspektrums. Andere Methoden, die letzten Endes aufgrund der Theorie vom Übergangszustand einen Wert für die Inversionsbarriere liefern, sind nur anwendbar, wenn vorausgesetzt werden kann, daß quantenmechanisches Tunneln nicht auftritt.

Wir wollen in dieser Arbeit eine Synthese aus Theorie und Experiment versuchen. In Abschnitt 2 beschreiben wir den Inversionsprozeß ganz aus theoretischer Sicht, während in Abschnitt 3 sowohl nicht-empirische als auch empirische Methoden zur Bestimmung der Inversionsbarriere diskutiert werden. Im Abschnitt 4 schließlich geben wir einen Überblick über Faktoren, welche die Größe der Inversionsbarriere beeinflussen. Die vorliegende Arbeit ist als kritische Übersicht gedacht, und die Betonung liegt auf den Punkten, die wir als wichtig für die gegenwärtigen Untersuchungen auf diesem Gebiet empfinden. Wir haben nicht versucht, einen vollständigen Katalog der umfangreichen Literatur zu schreiben, die es zum Thema gibt.

2. Theoretische Untersuchung der pyramidalen Inversion

Die Untersuchung einer großen Vielfalt pyramidalen Moleküle mit Hilfe nicht-empirischer (ab initio) Molekülorbital-Berechnungen hat nicht nur Kenntnisse über feinste Details des Inversionsprozesses vermittelt, die sich experimentell nicht hätten gewinnen lassen, sondern auch für einige experimentell hergeleitete ad-hoc-Prinzipien die theoretische Stütze geliefert.

Wir beschreiben in diesem Abschnitt die Ursache der Inversionsbarriere, geben aber keine Analyse des Inversionsvorganges anhand von Änderungen der Über-

lappung oder der atomaren Populationen, denn die übliche (*Mulliken*) Definition dieser Größen hängt zu empfindlich von der Wahl des Basissatzes ab.

2.1. Inversion von Hydriden

Ammoniak ist bisher das einzige Molekül, dessen Inversionsbarriere sich mit Hilfe der Molekülorbital-Hartree-Fock-Methode quantitativ berechnen läßt^[3]. Infolgedessen sind einige Feststellungen über den Ursprung der Inversionsbarriere von großer Zuverlässigkeit. Von Ausnahmen (die vermerkt sind) abgesehen, stimmen die im folgenden mitgeteilten, aus Berechnungen am Ammoniak abgeleiteten Ergebnisse mit Berechnungen am CH_3^\ominus ^[4], SiH_3^\ominus ^[5], PH_3 ^[5,6] und SH_3^\ominus ^[5] überein und können daher als für einfache, ungespannte pyramidale Moleküle allgemeingültig gelten.

Die stabile Konformation eines Moleküls wird bestimmt durch ein delikates Gleichgewicht zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften^[7]. Die Aufteilung der Gesamtenergie E_T eines Moleküls in einen anziehenden und einen abstoßenden Teil^[8] gestattet es, die Unterschiede zu ermitteln, die in diesen Komponenten zwischen der ebenen und der pyramidalen Form eines Moleküls bestehen.

$$E_T = V_{\text{attr}} + V_{\text{rep}} = (V_{\text{ne}}) + (V_{\text{nn}} + V_{\text{ee}} + T) \quad (\text{a})$$

In diesen Gleichungen ist $V_{\text{attr}} (= V_{\text{ne}})$ das anziehende Potential zwischen Kernen (n) und Elektronen (e), während V_{rep} für die Summe aus den abstoßenden Potentialen zwischen den Kernen (V_{nn}) und den Elektronen (V_{ee}) und der kinetischen Energie der Elektronen (T) steht. Die ebene Form des Ammoniaks ist hinsichtlich der anziehenden Kräfte stabiler als die pyramidale Form: die Bindungen sind kürzer, die Bindungsüberlappung ist größer, und gleiches gilt für die Kraftkonstante der Streckschwingung. Die pyramidale Form dagegen ist stabiler hinsichtlich der abstoßenden Kräfte^[9]. Da die Differenz zwischen den beiden Formen für die abstoßenden Energiekomponenten größer ist als für die anziehenden, liegt das Molekül in der pyramidalen Form vor, und seine Inversionsbarriere ist „repulsiv-dominant“. Das be-

[3] A. Rauk, L. C. Allen u. E. Clementi, J. chem. Phys. 52, 4133 (1970).

[4] a) R. E. Kari u. I. G. Csizmadia, J. chem. Phys. 50, 1443 (1969); b) R. E. Kari, Ph. D. Thesis, University of Toronto, Toronto, Canada (1969).

[5] A. Rauk, L. C. Allen u. K. Mislow, unveröffentlicht.

[6] J.-M. Lehn u. B. Munsch, Chem. Commun. 1969, 1327.

[7] Für Ammoniak in der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustandes ist der anziehende Teil der Gesamtenergie 9.798484×10^4 kcal/mol, die Summe der abstoßenden Teile 6.269181×10^4 kcal/mol. Beim Erreichen ebener Geometrie wächst der anziehende Teil um 164.41 kcal/mol, die Summe der abstoßenden Teile um 169.48 kcal/mol. Die Differenz dieser Änderungen, nämlich 5.07 kcal/mol, ist die Energie, die man zur Einebnung des Moleküls braucht.

[8] L. C. Allen, Chem. Phys. Letters 2, 597 (1968).

[9] Sowohl die interelektronischen als auch die internuclearen Abstoßungen sind in der ebenen Form größer und überwiegen die viel geringere, entgegengesetzte Änderung im Term der kinetischen Energie.

[1] D. M. Dennison u. G. E. Uhlenbeck, Phys. Rev. 41, 313 (1932).

[2] R. S. Berry, J. chem. Phys. 32, 933 (1960).

kannte heuristische Argument von *Gillespie* und *Nyholm*^[10], daß die Abstoßung zwischen einem einsamen Elektronenpaar und den Bindungselektronenpaaren zur pyramidalen Geometrie führt, wird durch dieses Ergebnis bekräftigt.

Für Moleküle, die mit Ammoniak und Phosphin isoelektronisch sind, hat man pyramidale Strukturen seit langem vorausgesagt, und zwar aufgrund der Regeln von *Walsh*^[11], die ein Beispiel für den empirischen Satz sind, daß die Stereochemie von den höchsten besetzten Orbitalen bestimmt wird.

2.2. Rolle der d-Orbitale

Die viel diskutierte Frage nach der Rolle der d-Orbitale besonders bei Elementen der dritten Periode und höherer Perioden wird für das Phänomen der pyramidalen Inversion von Bedeutung, wenn Atome solcher Elemente Inversionszentren sind.

Es ließ sich zeigen^[3], daß die Größe der Inversionsbarriere beim Ammoniak fast vollkommen richtig wiedergegeben wird, wenn man Funktionen^[12] vom d-Typ in den Basissatz einbezieht, und daß der Einschluß dieser Funktionen fast ausschließlich für die berechnete Größe verantwortlich ist. Die Funktionen vom d-Typ spielen eher die Rolle von Polarisationsfunktionen, die den Elektronen mehr Bewegungsfreiheit geben, als die Rolle von d-Orbitalen, wie man sie normalerweise versteht. Für das PH₃ sind die Daten nicht so endgültig wie für das Ammoniak, aber eine neuere Berechnung^[6] zeigte, daß auch in diesem Hydrid eines Elementes der dritten Periode Funktionen vom d-Typ mit großer Wahrscheinlichkeit nur als Polarisationsfunktionen dienen. Die Berücksichtigung der Funktionen vom d-Typ bringt eine fast vollkommene Übereinstimmung zwischen den für NH₃ und PH₃ berechneten und experimentell ermittelten Gleichgewichtsgeometrien. Die für PH₃ berechnete^[6] Inversionsbarriere wächst von 30.9 auf 37.2 kcal/mol, wenn Polarisationsfunktionen (Funktionen vom p-Typ für H und Funktionen vom d-Typ für P) in den Basissatz einbezogen werden. Eine vergleichende Untersuchung^[5] von SiH₃⁺, PH₃ und SH₃⁺ ergab, daß die berechneten Inversionsbarrieren bei Berücksichtigung der Polarisationsfunktionen vom d-Typ in den Basissätzen von 36.0, 30.9 und 17.6 kcal/mol auf 39.6, 40.4 bzw. 30.0 kcal/mol ansteigen.

2.3. Einflüsse der Winkelspannung^[*], der Elektronegativität und benachbarter einsamer Elektronenpaare

Ausgehend von Überlegungen über das Bindungskraftfeld hat man seit langem vermutet^[13], daß starke Winkelspannungen, wie sie in dreigliedrigen Ringen auftreten, die Inversionsbarriere erhöhen. Experimenten-

telles Untersuchungen haben diese Vermutung bestätigt (siehe Abschnitt 4.3). Davon unabhängige nicht-empirische Berechnungen der Inversionsbarriere im Aziridin (1), R = H, ergaben Werte von 18.3 kcal/mol^[15] und 15.5 kcal/mol^[16]. Diese Werte sind experimentell nicht geprüft worden, sollten aber in



diesem Bereich liegen (siehe Abschnitt 4.3). Eine Aufteilung der Daten von *Lehn* et al.^[15] in anziehende und abstoßende Komponenten zeigt, daß die Barriere beim Aziridin – anders als bei ungespannten Systemen (siehe Abschnitt 2.1) – attraktiv-dominant ist. Beim gespannten Molekül ist die pyramidale Form bezüglich der Anziehung zwischen Kern und Elektronen stabil und hinsichtlich der Summe der abstoßenden Energiekomponenten instabil. Ein Energieverlust durch schwächere Anziehung zwischen Kern und Elektronen wird nicht durch schwächere abstoßende Wechselwirkungen in der ebenen Form kompensiert. Die Komponenten-Analyse eines Modell-Systems, in dem der H–N–H-Winkel im NH₂F und einer der H–N–H-Winkel des NH₃ während der Inversion bei 80° gehalten wurde, ergab das gleiche Resultat^[17].

Die Inversionsbarriere für das Oxaziridin (2) wurde zu 32.4 kcal/mol berechnet^[14,15], und die Komponenten-Analyse der Rechnung zeigt, daß die Barriere wie beim Aziridin attraktiv-dominant ist. Das endocyclische Sauerstoffatom scheint die Absolutwerte der Differenzen sowohl zwischen den anziehenden als auch zwischen den abstoßenden Energiekomponenten zu erhöhen. Allerdings läßt sich die Eigenschaft des Sauerstoffatoms, ein elektronegativer Substituent zu sein, der die Inversionsbarriere durch induktiven Abzug von Elektronen verändert, nicht trennen von der Rolle eines Atoms mit einsamem Elektronenpaar, dessen Wechselwirkung mit dem einsamen Elektronenpaar des Stickstoffatoms in der pyramidalen Form ein anderes Ausmaß hat als in der planaren Form. Die Einflüsse, die Elektronegativität und Winkelspannung auf die Inversionsbarriere haben, sind in einem Modellsystem NH₂H' durch Änderung der Kernladung von H' auf Werte größer und kleiner als Eins und durch Variation des Winkels H–N–H simuliert worden^[17]. Nach LCAO–MO–SCF-Berechnungen für

[*] Der Ausdruck „Winkelspannung“ bezeichnet hier und im folgenden sowohl das energetische Phänomen, das normalerweise unter diesem Wort verstanden wird (angular strain), als auch die Tatsache, daß die Bindungswinkel in bestimmten Molekülen während der Inversion unverändert bleiben (angular constraint).

[13] J. F. Kincaid u. F. C. Henriques jr., J. Amer. chem. Soc. 62, 1474 (1940).

[14] Polarisationsfunktionen vom d-Typ sind in den Basissätzen nicht enthalten.

[15] J.-M. Lehn, B. Munsch, Ph. Millie u. A. Veillard, Theoret. chim. Acta 13, 313 (1969).

[16] D. T. Clark, International Symposium, Quantum Aspects of Heteroatomic Compounds in Chemistry and Biochemistry, Jerusalem (1969).

[17] A. Rauk, L. C. Allen u. K. Mislow, unveröffentlicht.

[10] R. J. Gillespie u. R. S. Nyholm, Progress in Stereochemistry 2, 261 (1958).

[11] A. D. Walsh, J. chem. Soc. (London) 1953, 2260, 2296.

[12] Eine Diskussion der Funktionen vom s-, p- und d-Typ findet man bei A. Rauk u. I. G. Csizmadia, Canad. J. Chem. 46, 1205 (1968), Appendix 1.

dieses Modellsystem^[17] scheint es, daß die Erhöhung der Inversionsbarriere mit der Zunahme des Elektronenabzugs durch den Substituenten am Stickstoff ausreicht, um den beobachteten Einfluß heteroatomarer Substituenten zum großen Teil zu erklären. Um den relativen Einfluß der Elektronegativität und der Abstoßung zwischen einsamen Elektronenpaaren in tatsächlichen Molekülen festzustellen, wurden ähnliche Berechnungen am $\text{NH}_2\text{F}'$ ausgeführt^[17] bei Variation der Kernladung des F' auf Werte größer und kleiner als Neun. Die Berechnungen ergaben, daß die Elektronegativität einen viel schwächeren Einfluß auf die Inversionsbarriere hat als die Winkelspannung oder die Anwesenheit benachbarter einsamer Elektronenpaare und daß die Einflüsse von Elektronegativität und benachbarten einsamen Elektronenpaaren mit der Winkelspannung zunehmen. Eine Komponentenanalyse der Berechnungen an beiden Modellen zeigt, daß die Barriere unabhängig von der Elektronegativität von H' und F' repulsiv-dominant ist, solange die Winkelspannung Null ist oder klein bleibt, daß sie aber attraktiv-dominant wird, wenn der Winkel $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ Werte erreicht, die denen der inneren Bindungswinkel in dreigliedrigen Ringen entsprechen. Dieses Resultat stimmt mit den detaillierten Berechnungen für das Aziridin und das Oxaziridin^[15] überein. Wie weit dieses Phänomen, das für die Inversionsbarrieren in gespannten und ungespannten Systemen unterschiedliche physikalische Ursachen verlangt, allgemeingültig ist, bedarf der weiteren Untersuchung.

3. Methoden zur Bestimmung der Inversionsbarriere

Jede sinnvolle Diskussion der pyramidalen Inversion setzt voraus, daß man die Energiebeträge kennt, die für solche Vorgänge erforderlich sind^[18]. In den folgenden Abschnitten beschreiben wir in Kürze einige Methoden, die zur Bestimmung der Inversionsbarriere angewendet worden sind, und ihre Grenzen. Damit diese Methode in der richtigen Perspektive erscheinen, ist zunächst ein qualitativer Überblick notwendig. Wir betrachten so verschiedene Methoden wie die Rotations-Schwingungs-Spektroskopie (Mikrowellen-Spektroskopie), die Schwingungs-Spektroskopie, die dynamische NMR-Spektroskopie (dNMR), kinetische Methoden und Molekülorbital-Berechnungen (MO) als gleichwertig. Selten ist es notwendig, eine Methode als die für ein bestimmtes System am besten geeignete auszuwählen, weil sich die Anwendungsbereiche der verschiedenen Methoden meist nur wenig überschneiden. Die Zuverlässigkeit einer Methode hängt davon ab, wie weit die ihr zugrundeliegende Theorie entwickelt ist und ob sich diese Theorie auf das gerade vorliegende Problem anwenden läßt. So ist zum Beispiel der Formalismus der MO-Theorie zum großen Teil seit den dreißiger Jahren dieses Jahrhunderts ent-

wickelt worden, aber die praktische Anwendung selbst auf die einfachsten mehratomigen Systeme war erst mit Hilfe leistungsfähiger Rechenanlagen möglich.

3.1. Bestimmung von Inversionsbarrieren mit Molekülorbital-Methoden

Unter Molekülorbital-Methoden verstehen wir theoretische Methoden, die keine experimentellen Daten über das Molekül benötigen, dessen Inversionsbarriere bestimmt werden soll, sondern von Molekülorbital-Betrachtungen ausgehen. Während wir im Abschnitt 2 beschrieben haben, welche Information nicht-empirische MO-Berechnungen über die *Ursache* der Inversionsbarriere geben, diskutierten wir in diesem Abschnitt die Verwendung von MO-Berechnungen zur Ermittlung der *Höhe* von Inversionsbarrieren. Prinzipiell haben die MO-Methoden von allen hier behandelten Methoden den größten Anwendungsbereich. Wie im Abschnitt 2.1 erwähnt, hat man mit Hilfe der nicht-empirischen LCAO-MO-SCF-Methode die Inversionsbarriere des Ammoniak-Moleküls berechnet^[3], und es gibt keinen Grund für die Annahme, daß diese Methode nicht auch zur Berechnung von Inversionsbarrieren anderer Moleküle dienen könnte. Indessen macht der außerordentliche Aufwand, der zur Ermittlung der Eigenschaften selbst des einfachsten invertierbaren Systems notwendig ist, die Methode zur Erforschung der meisten für den Organiker interessanten Moleküle ungeeignet. Diese Schwierigkeit kann auf drei Wegen teilweise umgangen werden:

- Für ein einfaches Modell des interessierenden Systems kann eine ab-initio-Rechnung sehr hoher Qualität ausgeführt werden. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß die für das Modell erhaltenen Zahlen nicht ohne weiteres auf das tatsächlich vorliegende Molekül übertragen werden können, doch wird dieser Nachteil aufgewogen durch die Tatsache, daß man Auskunft über die Ursache der Inversionsbarriere und über die Einflüsse von Faktoren erhält, die sich durch Variationen des Modells simulieren lassen. Außerdem sind die auf diese Art erhaltenen Werte zuverlässig.
- Nicht-empirische Rechnungen lassen sich auch für die tatsächlich vorliegenden Moleküle ausführen, sofern man die Basiszusätze geeignet wählt. Zur Zeit muß ein Kompromiß geschlossen werden zwischen der Größe des untersuchten Systems, dem Umfang des Basissatzes (und damit der Qualität der Rechenergebnisse) und der verfügbaren Computerzeit. Nach diesem Verfahren lassen sich Inversionsbarrieren beispielsweise für Systeme mit drei schweren Atomen und den zugehörigen Wasserstoffatomen mit mäßiger Genauigkeit ermitteln.
- Für größere Systeme muß man halb-empirische Ansätze zu Hilfe nehmen. Berechnungen von Inversionsbarrieren mit solchen halb-empirischen Methoden sind wenig dokumentiert^[19], und die ermittelten

[18] In der Literatur wird die Höhe einer Inversionsbarriere als ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , E_a oder V_i angegeben, je nachdem wie und von wem sie bestimmt worden ist.

[19] Siehe zum Beispiel a) K. Issleib u. W. Gründler, Theoret. chim. Acta 6, 64 (1966); b) M. Jaro, P. Knowlton, J. E. Bissey, H. Goldwhite u. W. R. Carper, Mol. Phys. 13, 165 (1967); c) T. P. Lewis, Tetrahedron 25, 4117 (1969); d) M. S. Gordon u. H. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 90, 2471 (1968); e) [20].

Werte sind meist unzuverlässig. *Dewar* und *Shanshal*^[20] haben jedoch kürzlich gezeigt, daß ein genügend verfeinerter MINDO-Ansatz so parametrisiert werden kann, daß man für einige Systeme, u.a. für Carbanionen und Radikale, qualitativ gute Werte der Inversionsbarrieren erhält.

Die errechnete Inversionsbarriere ist die Differenz zwischen der Gesamtenergie des pyramidalen Grundzustands (idealerweise in der berechneten Gleichgewichtsgeometrie, gewöhnlich aber in der experimentell ermittelten Geometrie) und der Gesamtenergie des ebenen Übergangszustandes (idealerweise mit berechneten Gleichgewichts-Bindungslängen, gewöhnlich aber mit den gleichen Bindungslängen wie die pyramidale Konformation). Der Wert gilt für ein im Vakuum befindliches, durch äußere Kräfte nicht beeinflusstes Molekül, und ist direkt vergleichbar mit V_i , dessen Größe man in der Gasphase mit Hilfe der Mikrowellen- oder Schwingungs-Spektroskopie bestimmt.

Der Nutzen der MO-Methode liegt vor allem darin, daß sie die Behandlung von Molekülen gestattet, die zu reaktionsfähig oder zu unbeständig sind oder deren Inversionsbarrieren zu große oder zu kleine Werte haben, als daß empirische Methoden anwendbar wären. Außerdem erhält man gleichzeitig Auskunft über zahlreiche elektronische Eigenschaften des untersuchten Moleküls.

Ordnet man die theoretischen Methoden in der Reihenfolge abnehmender Zuverlässigkeit, so ergibt sich etwa dieses Bild: LCAO-MO-SCF (Hartree-Fock) und LCAO-MO-SCF-CI, OCE-MO-SCF, halb-empirische „Zwei-Elektron“-Ansätze (MINDO, NDDO, CNDO/2) und halb-empirische „Ein-Elektron“-Ansätze (EHMO).

3.2. Bestimmung von Inversionsbarrieren mit empirischen Methoden

Die Wahl einer empirischen Methode zur Bestimmung einer Inversionsbarriere hängt von der Struktur des Moleküls und der Höhe der Barriere ab. Im Bereich von 0 bis 5 kcal/mol ist die Mikrowellen-Spektroskopie anwendbar, zwischen 10 und 20 kcal/mol die dNMR-Spektroskopie, Werte zwischen 5 und 35 kcal/mol lassen sich mit Hilfe der IR- und der Raman-Spektroskopie ermitteln, und für den Bereich von 20 bis 40 kcal/mol sind direkte kinetische Messungen anwendbar. Die angegebenen Zahlen sind ungefähre Grenzen und in einigen Fällen mit Hilfe spezieller Techniken beträchtlich überschritten worden. Außer bei kinetischen Messungen verlangt die Interpretation des Meßergebnisses einen Ansatz, der die beobachtete Größe mit einer kinetischen Größe verknüpft. Im folgenden werden die einzelnen Methoden kurz beschrieben. Ergebnisse findet man im Abschnitt 4, der sich mit dem Einfluß verschiedener Faktoren auf die Höhe der Inversionsbarrieren befaßt.

[20] M. J. S. Dewar u. M. Shanshal, J. Amer. chem. Soc. 91, 3654 (1969).

3.2.1. Bestimmung von Inversionsbarrieren mit Hilfe der Mikrowellen-Spektroskopie

Townes und *Schawlow*^[21] haben den Einfluß einer Inversion auf das Rotationsspektrum eines pyramidalen Moleküls im Detail beschrieben, so daß wir uns hier auf einen knappen, qualitativen Überblick beschränken können. Eine Inversion gibt sich im Rotations-Schwingungs-Spektrum durch eine Aufspaltung ΔE der Schwingungsniveaus durch quantenmechanisches Tunneln zu erkennen, wobei die Inversionshäufigkeit durch Tunneln durch $\Delta E/h$ gegeben ist. Im Schwingungs-Grundzustand invertiert das NH_3 mit einer Frequenz von etwa $2.4 \times 10^{10}/\text{sec}$. Die Inversionsfrequenz und damit die Aufspaltung der Schwingungsniveaus wächst mit der Schwingungsquantenzahl. Um die Höhe der Inversionsbarriere zu ermitteln, macht man eine Annahme über die Gestalt der Potentialfunktion (des Kraftfeldes) längs einer Normalkoordinate, die zur Inversion führt, und parametrisiert das Kraftfeld so, daß sich das beobachtete Mikrowellenspektrum ergibt.

Mit Hilfe der Mikrowellen-Spektroskopie sind die Inversionsbarrieren der einfachen Amine NH_3 ^[21, 22], CH_3NH_2 ^[23] und $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ^[24] bestimmt worden. Im zuletzt genannten Fall wurde der Wert mit Hilfe der Wentzel-Kramers-Brillouin-Methode berechnet, bei der man für die Inversion eine Potentialfunktion mit zwei Minima annimmt. Sie wird beschrieben durch eine Cosinus-Barriere, die durch die Kramers-Formel mit zunehmenden und abnehmenden Exponenten verknüpft ist.

Swalen und *Ibers*^[22] haben einen Überblick über die verschiedenen Potentialfunktionen gegeben, die zur Beschreibung der Inversion des Ammoniaks verwendet worden sind. Mit ihrer eigenen Potentialfunktion

$$V(q) = 0.5 a q^2 + 0.5 b q^4 + v e^{-c q^2} \quad (\text{b})$$

in der a , b , c und v Potentialkonstanten und q die Normalkoordinate der Bewegung sind, ist der gegenwärtig gültige Wert für die Inversionsbarriere des Ammoniaks berechnet worden. Das Glied mit der vierten Potenz von q verbessert die Übereinstimmung mit dem Experiment nur unbedeutend. Die gleiche Potentialfunktion diente zur Berechnung der Inversionsbarriere des Methylamins^[23].

Praktisch ist die Anwendbarkeit der Mikrowellen-Spektroskopie zur Bestimmung von Inversionsbarrieren auf primäre und sekundäre Amine relativ einfacher Struktur und mit Barrieren unterhalb 5 kcal/mol beschränkt.

[21] C. H. Townes u. A. L. Schawlow: Microwave Spectroscopy. McGraw Hill, New York 1955, S. 62, 300.

[22] J. D. Swalen u. J. A. Ibers, J. chem. Phys. 36, 1914 (1962).

[23] M. Tsuboi, A. Y. Hirakawa u. K. Tamagake, J. molecular Spectroscopy 22, 272 (1967).

[24] J. E. Wollrab u. V. W. Laurie, J. chem. Phys. 48, 5058 (1968).

3.2.2. Bestimmung von Inversionsbarrieren mit Hilfe der Schwingungs-Spektroskopie

Wie die Mikrowellen-Spektroskopie (Abschnitt 3.2.1) verlangt auch die Schwingungs-Spektroskopie eine Annahme über die Gestalt der Potentialfunktion des Schwingungsvorgangs, der zur Inversion führt. *Kincaid* und *Henriques* [13] benutzten eine parabolische Potentialfunktion der Form

$$V = 0.5 kh^2 \quad (c)$$

in der

$$k = 4\pi^2 \nu^2 \mu \quad (d)$$

h die Höhe der Pyramide, ν die Frequenz der zur Inversion führenden Schwingung und μ ein Ausdruck für die reduzierte Masse des Systems ist. Für ein symmetrisches pyramidales Molekül XY_3 , in dem alle $Y-Y$ -Abstände unverändert bleiben, gilt

$$\mu = (3 M_X M_Y) / (3 M_Y + M_X) \quad (e)$$

wobei M_X und M_Y für die Massen der Gruppen oder Atome X und Y stehen. Mit dieser einfachen Potentialfunktion besteht die Gefahr einer Überbewertung von V_i , da sie eine eher spitze als abgerundete Inversionsbarriere ergibt.

Das Costain-Sutherland-Modell [25] [Gleichung (f)] eines Valenzkraftfeldes eignet sich viel besser zur Ermittlung der Inversionsbarriere von symmetrischen pyramidalen Molekülen [26]. Das Potential hat hier die Form

$$V = \frac{3}{2} [k_l (l - l_e)^2 + k_\delta (\alpha - \alpha_e)^2] \quad (f)$$

worin l_e und α_e der $X-Y$ -Gleichgewichtsabstand bzw. der Gleichgewichts-Bindungswinkel $Y-X-Y$ sind. Die Kraftkonstanten k_l und k_δ hängen von der Frequenz ν_1 der symmetrischen Streckschwingung bzw. von der Frequenz ν_2 der symmetrischen Knickschwingung ab. Infolge der Symmetrieverhältnisse besteht eine Beziehung zwischen $(l - l_e)$ und $(\alpha - \alpha_e)$, so daß Gleichung (f) zu

$$V = K (\alpha - \alpha_e)^2 \quad (g)$$

reduziert werden kann und man für die Inversionsbarriere

$$V_i = K \left(\frac{2}{3} \pi - \alpha_e \right)^2 \quad (h)$$

erhält. Andere Potentialfunktionen mit zwei Minima, die besonders für das Ammoniak-Molekül gelten, sind gleichfalls benutzt worden [22, 27].

Als Methode zur Bestimmung von Inversionsbarrieren unterscheidet sich die Schwingungs-Spektroskopie von der Mikrowellen-Spektroskopie insofern, als man die

[25] C. C. Costain u. G. B. B. M. Sutherland, J. phys. Chem. 56, 321 (1952).

[26] R. E. Weston jr., J. Amer. chem. Soc. 76, 2645 (1954); G. W. Koeppl, D. S. Sagatys, G. S. Krishnamurthy u. S. I. Miller, ibid. 89, 3396 (1967).

[27] R. Moccia u. L. Randaccio, J. chem. Phys. 45, 4303 (1966).

Parameter des angenommenen Kraftfeldes erhält, indem man so viele Schwingungsniveaus einpaßt, wie sich beobachten lassen, statt von den Aufspaltungen der ersten und zweiten Schwingungsniveaus auszugehen. Die Schwingungs-Spektroskopie läßt sich daher auf Moleküle anwenden, bei denen die Aufspaltung der Energieniveaus unmeßbar klein ist, zum Beispiel auf Hydride wie PH_3 oder AsH_3 mit hohen Inversionsbarrieren, oder auf Moleküle, in denen an das invertierende Zentrum drei schwere Atome oder Gruppen gebunden sind. Für Moleküle mit hohen Inversionsbarrieren ist eine große Extrapolation notwendig, um einen Wert für die Höhe der Barriere zu bekommen, und dieser Wert hängt gewöhnlich sehr empfindlich von der Gleichgewichtsgeometrie des Moleküls ab.

3.2.3. Bestimmung von Inversionsbarrieren durch direkte kinetische Messungen

Als monomolekulare Reaktion gehorcht die Inversion einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung [28]:

$$\ln \frac{(P_t - P_\infty)}{(P_0 - P_\infty)} = kt \quad (i)$$

wobei P_t der Wert zur Zeit t einer meßbaren Größe ist, die in direkter Beziehung zur Konzentration der Invertomeren steht, beispielsweise der spezifischen Drehung oder einer Absorption (NMR, IR, UV). Voraussetzung für die Anwendung dieser direkten Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante des Inversionsvorganges ist, daß die Invertomeren diastereomer oder enantiomer sind, sich nicht im Gleichgewichtszustand befinden, unterscheidbare physikalische Eigenschaften besitzen und in einem zugänglichen Temperaturbereich mit bequem meßbaren Geschwindigkeiten invertieren.

Inversionsbarrieren lassen sich aus den Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe der im folgenden aufgeführten Gleichungen ermitteln. Es gilt:

$$\frac{d \ln k}{dT} = E_a / RT^2 \quad (j)$$

oder

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (k)$$

wobei k die Geschwindigkeitskonstante der Inversion bei der Temperatur T , E_a die Aktivierungsenergie und A der Häufigkeitsfaktor ist. Kennt man die Geschwindigkeitskonstante bei einer bestimmten Temperatur, so kann man den Unterschied der Freien Enthalpie, ΔG^\ddagger , zwischen Grund- und Übergangszustand aus der Eyring-Gleichung berechnen, wenn man für den Transmissionskoeffizienten den Wert Eins einsetzt:

$$k = \left[\frac{kT}{h} \right] e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad (l)$$

In Lösung besteht zwischen der Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger und der Aktivierungsenergie E_a die Beziehung

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (m)$$

[28] A. A. Frost u. R. G. Pearson: Kinetics and Mechanism. 2. Aufl., Wiley, New York 1961.

Für die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger , die ein Maß für die relative Unordnung im Übergangszustand ist, gilt:

$$\Delta S^\ddagger = (\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger)/T \quad (n)$$

Bei thermischen Inversionsprozessen, die im angeregten Zustand ohne Dissoziation verlaufen, ist zu erwarten, daß ΔS^\ddagger nahe bei Null und $\log A$ bei 13 liegt. Gewöhnlich werden diese Werte gefunden [29].

3.2.4. Bestimmung von Inversionsbarrieren mit Hilfe der dynamischen NMR-Spektroskopie

Die dNMR-Methode zur Bestimmung von Inversionsbarrieren unterscheidet sich von der direkten kinetischen Methode nur in der Art, in der man die Geschwindigkeitskonstante ermittelt. Im Gegensatz zur direkten Methode, bei der man die Geschwindigkeit der Umwandlung des einen Invertomers in das andere notwendigerweise nicht unter Gleichgewichtsbedingungen mißt, verlangt die dNMR-Methode zur Ermittlung der Inversionshäufigkeit die Interpretation spektraler Veränderungen nur unter Gleichgewichtsbedingungen.

Über die Theorie und die Anwendung der NMR-Spektroskopie auf intramolekulare Austauschvorgänge ist anderswo zusammenfassend berichtet worden [31–34]. Zwei Verfahren werden häufig benutzt: die Analyse anhand der Koaleszenztemperatur und die Analyse der gesamten Signalform. Für das zuerst genannte Verfahren gibt als einfachstes Beispiel Gleichung (o) die Austauschhäufigkeit k_c bei der Koaleszenztemperatur T_c , sofern die platztauschenden Gruppen nicht gekoppelt sind, die beiden Signale (A und B) die gleiche Absorptionsintensität haben und die Differenz der chemischen Verschiebungen $\Delta\nu_{AB}$ viel größer als die Signalbreite bei fehlender Inversion ist [35].

$$k_c = \left(\pi / \sqrt{2} \right) \Delta\nu_{AB} \quad (o)$$

Unter optimalen Bedingungen gibt dieses rasch arbeitende Näherungsverfahren für ΔG^\ddagger praktisch die gleichen Werte wie die umständlichere vollständige Analyse der Signalgestalt, die andernfalls notwendig ist, Austauschhäufigkeiten zu ermitteln, aus denen sich die Aktivierungsparameter berechnen lassen.

[29] Eine bemerkenswerte Ausnahme zu dieser Feststellung fanden Jautelat und Roberts [30]. Sie beobachteten, daß $\log A$ und ΔS^\ddagger für (3), $R = CH_3$, je nach Art des Lösungsmittels zwischen 16.33 und 21.67 bzw. zwischen 14 und 38 cal/mol · Grad liegen.

[30] M. Jautelat u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 91, 642 (1969).

[31] J. W. Emsley, J. Feeney u. L. H. Sutcliffe: High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Pergamon Press, New York 1965, Bd. 1, Kap. 9.

[32] G. Binsch in N. L. Allinger u. E. L. Eliel: Topics in Stereochemistry. Interscience, New York 1968, Bd. 3, S. 97.

[33] C. S. Johnson jr. in J. S. Waugh: Advances in Magnetic Resonance. Academic Press, New York 1965, Bd. 1, S. 33.

[34] J. D. Anđose, J.-M. Lehn, K. Mislow u. J. Wagner, unveröffentlicht.

[35] A. Allerhand, H. S. Gutowsky, J. Jonas u. R. S. Meizer, J. Amer. chem. Soc. 88, 3185 (1966).

Für die vollständige Analyse der Signalgestalt gibt es zahlreiche Computer-Programme [36]. Damit ist es leicht, aus einem temperaturabhängigen NMR-Spektrum die entsprechenden Aktivierungsparameter zu ermitteln. Aber um die Ursache der Inversionsbarriere zu finden, ist eine sorgfältige Bewertung äußerer Faktoren erforderlich, zu denen spezifische Lösungsmittel-Effekte, Wechselwirkungen zwischen gelösten Teilchen (Dimerisierung und Bildung größerer Assoziate), die konstitutionelle Unversehrtheit des Moleküls im gelösten Zustand und konkurrierende intramolekulare Konformationsänderungen gehören. Alle diese Faktoren können eine Temperaturabhängigkeit des gemessenen Spektrums verursachen, die mit der zu untersuchenden Inversionsbarriere in keinem Zusammenhang steht. Der Einfluß der ersten drei Faktoren läßt sich gewöhnlich mit Hilfe von Standardverfahren (u.a. Variation des Lösungsmittels, Verdünnungsexperimente, Untersuchung der Reversibilität spektraler Veränderungen) erkennen. Der vierte Faktor ist wesentlich schwieriger nachzuweisen, besonders dann, wenn es sich bei den konkurrierenden Prozessen um die intramolekulare Inversion einer Konfiguration und um die behinderte Rotation um eine oder mehrere Bindungen zwischen dem dreifach koordinierten Zentrum und seinen Liganden handelt. Wir werden uns mit solchen Effekten im Abschnitt 4.4 auseinandersetzen.

Die Höhe der Inversionsbarriere ergibt sich aus einer Analyse der temperatur-abhängigen spektralen Veränderungen, da sich die Umgebungen diastereotoper Gruppen im Molekül im zeitlichen Mittel gleichen. Wenn im Prinzip sowohl die Inversion am dreifach koordinierten Zentrum als auch die Rotation um einige oder alle von diesem Zentrum ausgehenden Bindungen im Zeitmaßstab der NMR-Spektroskopie rasch verlaufen müssen, um im zeitlichen Mittel Gleichwertigkeit zwischen nicht-äquivalenten Umgebungen zu erreichen, müssen vor allem zwei Voraussetzungen erfüllt sein, damit sich der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang identifizieren läßt:

- a) Die Differenz der chemischen Verschiebungen muß genügend groß sein, so daß auch bei rascher Rotation und langsamer Inversion für diastereotope Gruppen noch ein Unterschied in den chemischen Verschiebungen besteht.
- b) Die Potentialfläche des Rotations-Inversionsvorganges muß diskrete Übergangszustände für Rotation und Inversion aufweisen, statt eines gemeinsamen Übergangszustandes für beide.

Sind diese Voraussetzungen erfüllt, so ist eine Aussage über die Ursache der Inversionsbarriere möglich, wenn man die Abhängigkeit der Barrierenhöhe von der Art der Substituenten untersucht. Allerdings erfordert das weitere, wenngleich plausible Annahmen über den Einfluß der Substituenten auf die Höhe der Barriere, nämlich, daß voluminöse Gruppen die Inversion erleichtern und die Rotation erschweren [37]

[36] Siehe zum Beispiel G. Binsch, J. Amer. chem. Soc. 91, 1304 (1969).

[37] Siehe zum Beispiel [39], [40], [41], [42].

und daß Substituenten, die eine Delokalisierung des einsamen Elektronenpaares am Zentralatom ermöglichen, den gleichen Effekt haben [38].

Ob die oben beschriebene Voraussetzung b) gültig ist, läßt sich durch eine Bestimmung der Potentialfläche für den Rotations-Inversionsvorgang durch quantenmechanische Rechnung ermitteln. Für die Modellverbindungen ${}^{\ominus}\text{CH}_2\text{SH}$ [45], ${}^{\ominus}\text{CH}_2\text{S(O)H}$ [46] und ${}^{\ominus}\text{CH}_2\text{S(O}_2\text{)H}$ [47] sind die vollständigen Potentialflächen mit Hilfe der nicht-empirischen LCAO-MO-SCF-Methode mit einem minimalen Gaußschen Basissatz berechnet worden. In allen Fällen ergab sich ein gemeinsamer Übergangszustand für Rotation und Inversion. Obwohl das gleiche Verfahren konformative Eigenschaften der Systeme recht gut wiedergibt, ist unklar, ob genauere Rechnungen hinsichtlich des Übergangszustandes ein anderes Ergebnis hätten. Für die Gültigkeit von Voraussetzung b) würde auch die Beobachtung von zwei diskreten Vorgängen mit je einer Energiebarriere, d.h. von zwei diskreten Koaleszenzen im NMR-Spektrum sprechen.

Beobachtet man nur eine Koaleszenz, obwohl konkurrierende Prozesse prinzipiell möglich sind, so kann das drei Ursachen haben. Erstens kann Voraussetzung b) nicht erfüllt sein, d.h. Rotation und Inversion können einen gemeinsamen Übergangszustand haben. Zweitens können zwei oder mehr Übergangszustände existieren, aber nur für einen davon $\Delta G_c^{\ddagger [*]}$ im Meßbereich liegen. Und drittens können zwei Übergangszustände existieren und die Barrieren beider im Meßbereich liegen, aber Voraussetzung a) kann nicht erfüllt sein, d.h. bei rascher Inversion und langsamer Rotation kann der Unterschied zwischen den chemischen Verschiebungen diastereotoper Gruppen zu klein sein, als daß er bei irgendeiner Temperatur nachweisbar wäre (zufällige Degeneration), so daß jede Koaleszenz der Rotation zuzuschreiben ist. Umgekehrt wäre bei rascher Inversion und langsamer Rotation die Folge einer zufälligen Degeneration, daß nur eine Koaleszenz beobachtet wird und diese der Inversion zuzuschreiben ist. Leider läßt sich die Differenz der chemischen Verschiebungen diastereotoper Gruppen nicht vorhersagen, und man kennt zahlreiche Fälle, in denen solche Gruppen im NMR-Spektrum

zufällig äquivalent erscheinen. Man kann daher nicht deutlich genug darauf hinweisen, daß Ursache und Höhe einer Inversionsbarriere nicht als *rigoros* erwiesen gelten können, wenn nicht zwei voneinander getrennte Koaleszenzen beobachtet werden oder das Argument durch zwingende Beweise gestützt wird. Für den hier diskutierten Fall gleichzeitiger Inversion und Rotation ist uns kein Beispiel bekannt, bei dem Barrieren (d.h. Koaleszenzen) für beide Vorgänge beobachtet worden wären.

4. Faktoren, die die Höhe der Inversionsbarriere beeinflussen

Wir wollen die wichtigsten Faktoren, die einen Einfluß auf die Höhe der Inversionsbarriere haben, in vier große Gruppen aufteilen: sterische Effekte, Konjugations- und Hyperkonjugations-Effekte, Winkelspannung und heteroatomare Substitution. Die bekannte Zunahme der Barrierenhöhe mit steigender Ordnungszahl innerhalb einer Gruppe des Periodensystems [26] (z.B. $\text{AsR}_3 > \text{PR}_3 > \text{NR}_3$) werden wir nicht im Detail behandeln, da für dieses Phänomen eine zuverlässige theoretische Begründung zur Zeit noch fehlt. Den weniger gut bekannten Einfluß des Lösungsmittels auf die Höhe der Inversionsbarriere [48–51] und einige spezielle Effekte [52] erörtern wir nicht.

4.1. Einfluß sterischer Effekte auf die Höhe der Inversionsbarriere

Sterische Größe manifestiert sich als elektronische Abstoßung (infolge des Pauli-Prinzips) zwischen nicht direkt miteinander verbundenen Gruppen. Je größer die sterischen Ansprüche eines Substituenten sind, um so weniger stabil ist der pyramidale Grundzustand relativ zum räumlich günstigeren Übergangszustand [53], und das ergibt eine niedrigere Inversionsbarriere.

In mehreren Untersuchungen ist gezeigt worden, daß sich die Inversionshäufigkeit bei *N*-Alkylaziridinen durch sterische Effekte steigern läßt [54–57]. So nimmt

[38] Siehe zum Beispiel [39], [43], [44].

[39] M. Raban, G. W. J. Kenney jr. u. F. B. Jones jr., J. Amer. chem. Soc. 91, 6677 (1969).

[40] M. Raban u. G. W. J. Kenney jr., Tetrahedron Letters 1969, 1295.

[41] J.-M. Lehn u. J. Wagner, Chem. Commun. 1968, 1298.

[42] A. H. Cowley, M. J. S. Dewar u. W. R. Jackson, J. Amer. chem. Soc. 90, 4185 (1968).

[43] J. R. Fletcher u. I. O. Sutherland, Chem. Commun. 1969, 706.

[44] M. J. S. Dewar u. B. Jennings, J. Amer. chem. Soc. 91, 3655 (1969).

[45] S. Wolfe, A. Rauk, L. M. Tel u. I. G. Csizmadia, Chem. Commun. 1970, 96; siehe auch A. Rauk, Ph. D. Thesis, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada (1968).

[46] A. Rauk, S. Wolfe u. I. G. Csizmadia, Canad. J. Chem. 47, 113 (1969).

[47] S. Wolfe, A. Rauk u. I. G. Csizmadia, J. Amer. chem. Soc. 91, 1567 (1969).

[*] $\Delta G_c^{\ddagger} = \Delta G^{\ddagger}$ bei der Koaleszenztemperatur.

[48] N. I. Bagdanskis u. M. O. Bulanin, Opt. Spectry. (USSR) 19, 128 (1965).

[49] F. G. Riddell, J.-M. Lehn u. J. Wagner, Chem. Commun. 1968, 1403.

[50] D. E. Leyden u. W. R. Morgan, Chem. Commun. 1969, 598.

[51] M. Saunders u. F. Yamada, J. Amer. chem. Soc. 85, 1882 (1963).

[52] Zum Beispiel G. W. Gribble, N. R. Easton u. J. T. Eaton, Tetrahedron 1970, 1975.

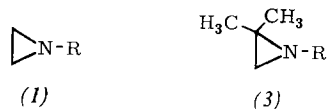
[53] Der Übergangszustand ist einer ebenen Konformation näher als einer oder beide der Grundzustände. Er ist jedoch nicht planar, wenn die Invertomere Diastereomere sind oder Enantiomere in chiralen Medien. Ebene Konformationen treten also nur bei Automerisationen oder bei der gegenseitigen Umwandlung von Enantiomeren unter achiralen Bedingungen auf.

[54] A. T. Bottini u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 80, 5203 (1958).

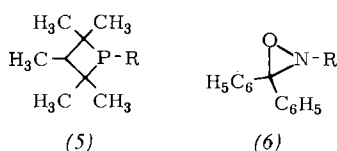
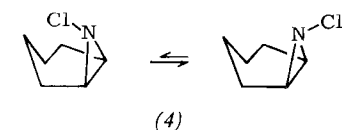
[55] F. A. L. Anet u. J. M. Osyany, J. Amer. chem. Soc. 89, 352 (1967).

[56] S. J. Brois, J. Amer. chem. Soc. 89, 4242 (1967).

[57] S. J. Brois, Trans. N. Y. Acad. Sci. 31, 931 (1969).



die Höhe der Inversionsbarrieren bei den Aziridinen (1) mit wachsender Größe des Restes R ab: $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < i\text{-C}_3\text{H}_7 \ll t\text{-C}_4\text{H}_9$ [56, 57]. Während einfache *N*-Halogenaziridine bei Raumtemperatur konfiguratativ stabil sind [58–60], wandelt sich die Verbindung (4)



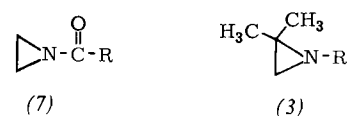
relativ leicht aus der *cis*- in die *trans*-Form um, was auf die räumlich ungünstigeren Verhältnisse bei der *cis*-Form zurückzuführen ist [61]. Mit sterischen Effekten lassen sich auch die unterschiedlichen Inversionshäufigkeiten des 1-Methylphosphetans (5), $\text{R} = \text{CH}_3$, und der 1-tert-Butyl-Verbindung (5), $\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$, erklären: Das Methylderivat isomerisiert zu höchstens 5%, wenn man es vier Tage auf 162 °C erhitzt, während sich bei der tert-Butyl-Verbindung zwischen 118 und 157 °C eine Inversion leicht nachweisen läßt [62]. Die unterschiedlichen sterischen Ansprüche einer Methyl- und einer tert-Butyl-Gruppe machen sich auch in den Inversionsbarrieren der Diphenyloxaziridine (6) bemerkbar [63]: Die Aktivierungsenergie für die pyramidale Inversion des Methylderivates (6), $\text{R} = \text{CH}_3$, ist um 6.4 kcal/mol größer als die Inversionsbarriere für die tert-Butyl-Verbindung (6), $\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$ ($E_a = 28.4$ kcal/mol).

4.2. Einfluß von Konjugations- und Hyperkonjugationseffekten auf die Höhe der Inversionsbarriere

Der größeren Anschaulichkeit halber werden Konjugation und Hyperkonjugation oft durch Änderungen in der Hybridisierung von s-, p- und d-Atomorbitalen beschrieben statt mit Hilfe der physikalisch richtigeren kanonischen Hartree-Fock-Molekülorbitale. Das LCAO-Verfahren ist nur eines von vielen zur Erweite-

rung der Ein-Elektron-Wellenfunktionen (Molekülorbitale), und die Entsprechung zwischen Molekül- und Atomorbitalen wird zunehmend unklarer, wenn man von den niedrigsten besetzten Molekülorbitalen zu den höheren besetzten (Valenz-) Molekülorbitalen geht. In diesem Zusammenhang ist die Frage der Beteiligung von d-Atomorbitalen irrelevant. Innerhalb des Valenzbindungs-Konzeptes ist es dagegen oftmals wünschenswert, die Beteiligung „unbesetzter d-Orbitale“ einzuführen, um das Vorhandensein zusätzlicher Elektronen in der Umgebung eines Kerns beschreiben zu können. Wenn wir in diesem Abschnitt von einer $(p-d)_\pi$ -Konjugation sprechen, so ist dies im Zusammenhang mit der nützlichen und allgemein akzeptierten ad-hoc-Beschreibung elektronischer Strukturen im Rahmen des Valenzbindungs-Konzeptes zu verstehen und nicht als ein Beitrag zu der noch unentschiedenen Frage nach der Beteiligung von d-Orbitalen an Bindungen mit Atomen aus der dritten Periode.

Bei einer Inversion ändert sich die Hybridisierung der bindenden Orbitale am Inversionszentrum qualitativ betrachtet von sp^3 nach sp^2 und die des einsamen Elektronenpaares von sp^3 nach p. Jeder Faktor, der die Rehybridisierung begünstigt, etwa die Delokalisierung des einsamen Elektronenpaares innerhalb eines Systems von π -Elektronen, führt zu einer Abflachung der Pyramide und damit zu einer niedrigeren Inversionsbarriere. An Stickstoff oder Phosphor als Inversionszentrum gebundene ungesättigte Systeme erniedrigen die Inversionsbarriere deutlich. Daß eine Amidgruppe fast vollkommen eben ist, weiß man [64]. Während das Stickstoffatom im *p*-Brombenzoylaziridin (7), $\text{R} = p\text{-Br-C}_6\text{H}_4$, wegen der Winkelspannung (siehe Abschnitt 4.3) pyramidale Geometrie aufweist [66], ließ sich bei anderen *N*-Acylaziridinen, nämlich bei den Verbindungen (7) mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$, $p\text{-(CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_4$ und $p\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4$ [67]



sowie bei (7), $\text{R} = \text{CH}_3$ [55], eine langsame Inversion nicht nachweisen, was dafür spricht, daß $\Delta G^\ddagger < 6$ kcal/mol ist [67]. Für die Verbindungen (7), $\text{R} = \text{OCH}_3$ und $\text{N(CH}_3)_2$, sind ΔG^\ddagger -Werte von 7.6 bzw. 10.8 kcal/mol beobachtet worden [55].

Die freie Aktivierungsenthalpie für die Inversion von (3), $\text{R} = \text{CH}_3$, liegt zwischen 17.7 und 18.8 kcal/mol [30] oder bei 20.5 kcal/mol [59]. Dagegen haben *N*-Arylaziridine um 5 bis 10 kcal/mol niedrigere Inversionsbarrieren (Tabelle 1) [34]. Diese Tatsache zeigt, daß eine Arylgruppe die Barriere für eine Inversion am

[58] a) S. J. Brois, J. Amer. chem. Soc. 90, 506 (1968); b) S. J. Brois, ibid. 90, 508 (1968).

[59] J.-M. Lehn u. J. Wagner, Chem. Commun. 1968, 148.

[60] R. G. Kostyanovskii, I. I. Tchervin, A. A. Fomichov, Z. E. Samojlova, C. N. Makarov, Yu. V. Zeifman u. B. L. Dyatkin, Tetrahedron Letters 1969, 4021.

[61] D. Felix u. A. Eschenmoser, Angew. Chem. 80, 197 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 224 (1968).

[62] S. E. Cremer, R. J. Chorvat, C. H. Chang u. D. W. Davis, Tetrahedron Letters 1968, 5799; S. E. Cremer, persönliche Mitteilung.

[63] F. Montanari, I. Moretti u. G. Torre, Chem. Commun. 1968, 1694.

[64] Formamid hat am Stickstoffatom die Geometrie einer sehr flachen Pyramide mit einer Inversionsbarriere von 1.06 kcal/mol [65].

[65] C. C. Costain u. J. M. Dowling, J. chem. Phys. 32, 158, (1960).

[66] R. P. Shibaeva, L. O. Atovmyan u. R. G. Kostyanovskii, Doklady Akad. Nauk USSR 175, 586 (1967).

[67] G. R. Boggs u. J. T. Gerig, J. org. Chem. 34, 1484 (1969).

Tabelle 1. Inversionsbarrieren [34] für 1-Aryl-2,2-dimethylaziridine (3), R = Aryl.

Arylgruppe	T _c (°C)	ΔG _c [‡] (kcal/mol) [a]
4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	-26	12.5
C ₆ H ₅	-49	11.2
4-Cl-C ₆ H ₄	-53	11.0
3-CF ₃ -C ₆ H ₄	-59	10.7
4-CF ₃ -C ₆ H ₄	-72	10.0
4-O ₂ N-C ₆ H ₄	-107	8.2

[a] Nach der Eyring-Gleichung berechnet.

Stickstoff erniedrigt, vermutlich infolge der hier möglichen Konjugation.

Bei den Phosphinen hat eine Aryl-Substitution keinen so ausgesprochenen Effekt wie bei den Aminen. Nach neueren Untersuchungen [68] geht die freie Enthalpie der Inversion bei 130 °C (ΔG₁₃₀[‡]) der Zahl der Arylgruppen ungefähr parallel. Jede Arylgruppe setzt den Wert von ΔG₁₃₀[‡] um 2 bis 3 kcal/mol herab (Tabelle 2).

Tabelle 2. Inversionsbarrieren [68] bei Phosphinen vom Typ R¹R²PCH₃.

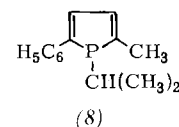
R ¹	R ²	ΔG ₁₃₀ [‡] (kcal/mol) [a]
C ₆ H ₁₁	n-C ₃ H ₇	35.6
C ₆ H ₅	n-C ₃ H ₇	32.1
C ₆ H ₅	CH ₂ =CH-CH ₂	32.8
C ₆ H ₅	t-C ₄ H ₉	32.7
C ₆ H ₅	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	30.8
C ₆ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	30.3
C ₆ H ₅	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	29.1
C ₆ H ₅	β-C ₁₀ H ₇	29.7

[a] In Dekalin.

Ein Vergleich der Daten in den Tabellen 1 und 2 zeigt weiterhin, daß die Inversionsbarrieren von Arylphosphinen durch *p*-Substitution am Arylrest sehr viel weniger beeinflußt werden als das bei den Arylaziridinen der Fall ist. Die gleiche Unempfindlichkeit wurde bei Untersuchungen der Inversion von Arylsulfoxiden beobachtet [69]. Man kommt also um die Folgerung nicht herum, daß die Inversionshäufigkeit an einem Element der dritten Periode weniger konjugationsabhängig ist als an einem Element der zweiten Periode. Man erkennt außerdem, daß die Inversionsbarriere in dem Maße abnimmt, in dem die elektronenabziehende Kraft des *p*-Substituenten zunimmt, und daß die Inversionshäufigkeiten bei Stickstoff- [34], Phosphor- [68] und Schwefelverbindungen [69] durch eine lineare Freie-Enthalpie-Beziehung vom Hammett-Typ korreliert sind.

Ein schlagendes Beispiel für die Erniedrigung der Inversionsbarriere durch (2p-3p)_π-Konjugation bietet das Phosphol-System. Für die Verbindung (8) fand man ΔG₂₅[‡] = 16 kcal/mol [70], d.h. einen Wert, der um etwa 25 kcal/mol niedriger liegt als in analogen ge-

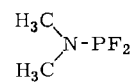
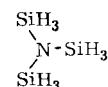
sättigten Systemen. Die Konjugation des einsamen Elektronenpaares am Phosphoratom mit den 2p_π-Elektronen des Ringes wird vermutlich dadurch erleichtert, daß in der ebenen Konformation des Über-



gangszustandes die günstige Konfiguration von 4n + 2 (n = 1) π-Elektronen auftreten kann. Coplanare Geometrie am Stickstoffatom des analogen Heterocyclus Pyrrol ist angenommen worden, um das beobachtete Mikrowellenspektrum dieser Verbindung interpretieren zu können [71]. Die für 2-Aziren [16] berechnete Inversionsbarriere von 35.1 kcal/mol ist ein Beispiel für das Gegenteil, d.h. für eine Erhöhung der Barriere durch antiaromatisches Verhalten (Konfiguration von 4n π-Elektronen) des Übergangszustandes.

Als mögliche Erklärung für die Erniedrigung der Inversionsbarriere bei den 1-Sulphenylaziridinen [41, 72] Diphosphinen [73, 74], Diarsinen [74, 75] und Thiosulfonaten [76], d.h. bei Systemen, in denen das Inversionszentrum direkt mit einem Element der dritten Periode verknüpft ist, hat man eine Delokalisierung der einsamen Elektronenpaare in leere d-Orbitale durch (p-d)_π-Konjugation vorgeschlagen (siehe auch Abschnitt 3.2.4 und 4.4).

Auch die coplanare Struktur am Stickstoffatom in den Verbindungen (9) [77] und (10) [78] läßt sich durch (p-d)_π-Konjugation zwischen dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoffatom und den d-Orbitalen des



Siliciums bzw. Phosphors interpretieren. Ein gutes Beispiel für die Erniedrigung der Inversionsbarriere durch (3p-3d)_π-Konjugation bietet die Verbindung

[71] L. Nygaard, J. T. Nielsen, J. Kirchheiner, G. Mattesen, J. Rastrup-Andersen u. G. O. Sorensen, J. mol. Struct. 3, 491 (1969).

[72] F. A. L. Anet, R. D. Treпка u. D. J. Cram, J. Amer. chem. Soc. 89, 357 (1967).

[73] a) J. B. Lambert, G. F. Jackson III u. D. C. Mueller, J. Amer. chem. Soc. 92, 3093 (1970); b) J. B. Lambert u. D. C. Mueller, J. Amer. chem. Soc. 88, 3669 (1966).

[74] J. B. Lambert, G. F. Jackson III u. D. C. Mueller, J. Amer. chem. Soc. 90, 6401 (1968).

[75] J. B. Lambert u. G. F. Jackson III, J. Amer. chem. Soc. 90, 1350 (1968).

[76] P. Koch u. A. Fava, J. Amer. chem. Soc. 90, 3867 (1968); siehe jedoch F. Wudl, R. Gruber u. A. Padwa, Tetrahedron Letters 1969, 2133.

[77] a) E. A. V. Ebsworth, J. R. Hall, M. J. Mackillop, D. C. McKean, N. Sheppard u. L. A. Woodward, Spectrochim. Acta 13, 202 (1958); b) K. Hedberg, J. Amer. chem. Soc. 77, 6491 (1955); c) Verwandte Systeme: G. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette u. G. M. Sheldrick, J. mol. Struct. 4, 215 (1969); L. V. Vilkov u. N. A. Tarasenko, Chem. Commun. 1969, 1176.

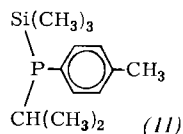
[78] E. D. Morris jr. u. C. E. Nordman, Inorg. Chem. 8, 1673 (1969); Verwandte Systeme: J. W. Cox u. E. R. Corey, Chem. Commun. 1967, 123, und dort zitierte Arbeiten.

[68] R. D. Baechler u. K. Mislow, J. Amer. chem. Soc. 92, 3090 (1970).

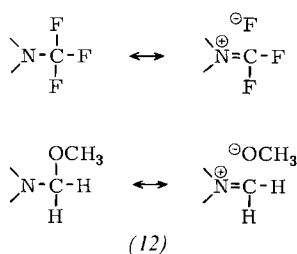
[69] D. R. Rayner, A. J. Gordon u. K. Mislow, J. Amer. chem. Soc. 90, 4854 (1968).

[70] W. Egan, R. Tang, G. Zon u. K. Mislow, J. Amer. chem. Soc. 92, 1442 (1970).

(11), deren Inversionsbarriere ($\Delta G^\ddagger_{62} = 18.9$ kcal/mol) deutlich unterhalb der Barrieren vergleichbarer Phosphine ohne Silicium-Substituenten liegt^[79]. Zweifellos tragen Elektronegativitätseffekte zur beobachteten Erniedrigung dieser Barrieren bei.



Auch elektronegative Gruppen in α -Stellung zum Inversionszentrum können eine π -Delokalisierung des einsamen Elektronenpaares durch Hyperkonjugation begünstigen [vgl. (12)]. So haben *N*-Trifluormethylaziridine^[80] wesentlich größere Inversionshäufigkeiten als *N*-Alkylaziridine, vermutlich infolge einer



C–F-Hyperkonjugation. Ähnlich setzt die Gruppe –CH₂OCH₃ am Stickstoffatom cyclischer Hydroxylamine^[81] im Vergleich mit einem Isopropyl-Substituenten die Inversionsbarriere herab, was auf eine C–O-Hyperkonjugation zurückzuführen sein dürfte.

4.3. Einfluß der Winkelspannung auf die Höhe der Inversionsbarriere

In der Regel invertieren einfache Amine zu schnell, als daß sich die Geschwindigkeit des Vorganges durch dNMR-Spektroskopie messen ließe, und nur wenige Werte für Inversionsbarrieren bei solchen Verbindungen sind bekannt. Einige davon sind in Tabelle 3 zusammengetragen worden. Sie liegen im Bereich von 4 bis 8 kcal/mol.

Tabelle 3. Inversionsbarrieren einfacher Amine.

Amin	Barriere (kcal/mol)	Lit.
Ammoniak	$V_i = 5.8$ (mw) [a]	[22]
Methylamin	$V_i = 4.8$ (mw)	[23]
Dimethylamin	$V_i = 4.4$ (mw)	[24]
Trimethylamin	$V_i = 7.46$ (vs) [b]	[26]
(13)	$\Delta G^\ddagger_{-100} = 8$ (dNMR)	[82]
(14)	$\Delta G^\ddagger_{-125} = 7$ (dNMR)	[82]

[a] Durch Mikrowellenspektroskopie bestimmt.
[b] Durch Schwingungsspektroskopie bestimmt.

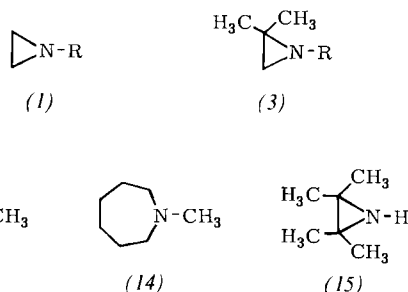
[79] R. D. Baechler u. K. Mislow, unveröffentlicht.

[80] A. L. Logothetis, J. org. Chemistry 29, 3049 (1964).

[81] D. L. Griffith u. B. L. Olson, Chem. Commun. 1968, 1682.

[82] J. B. Lambert u. W. L. Oliver jr., J. Amer. chem. Soc. 91, 7774 (1969).

Frühere Berechnungen ließen erwarten^[13,83], daß pyramidale Moleküle mit Stickstoff als Zentralatom bei gewöhnlicher Temperatur durch starke Winkelspannungen, wie sie in Aziridinen auftreten, stabilisiert werden. Der Effekt, den man beobachtet, ist zwar nicht so dramatisch wie vermutet, doch führt die Winkelspannung in der Tat zu einer Erhöhung der Inversionsbarriere. Beispielsweise ist für die Inversionsbarriere des Aziridins selbst ein unterer Grenzwert von 11.6 kcal/mol errechnet worden^[84], und für das Tetramethyl-Derivat (15) hat man $E_a = 10$ bis 12 kcal/mol gemessen^[85], ein Wert, der gleichfalls als



untere Grenze gilt. Bei den *N*-Alkylaziridinen liegen die Inversionsbarrieren offenbar wesentlich höher, denn für (1), $R = \text{CH}_3$, ist $E_a = 19$ kcal/mol^[86] und für (3), $R = \text{CH}_3$, $\Delta G^\ddagger_c = 17.7$ bis 20.5 kcal/mol^[30,59] gemessen worden. Die Erhöhung der Inversionsbarrieren durch die Winkelspannung in dreigliedrigen Ringen wird deutlich auch bei den Cyclopropyl-Anionen, deren Konfiguration erhalten bleiben kann^[87], und bei Cyclopropyl-Radikalen, die mindestens vorübergehend als nichtebene Einheiten existieren^[88,89]. Für die Cyclopropyl- und Methyl-Anionen sind Inversionsbarrieren von 20.85 kcal/mol^[90] bzw. 5.46 kcal/mol^[4b] errechnet worden. Theoretische Studien am Methyl-Radikal ergaben^[4b,91], daß diese Spezies eben ist, was mit experimentellen Untersuchungen (ESR-Spektroskopie)^[92,93]

[83] a) R. Adams u. T. L. Cairns, J. Amer. chem. Soc. 61, 2464 (1939); b) P. Maitland, Ann. Rept. chem. Soc. London 36, 239 (1939); c) J. Meisenheimer u. L.-H. Chou, Liebigs Ann. Chem. 539, 70 (1939); d) J. D. C. Mole u. E. E. Turner, Chem. and Ind. 17, 582 (1939).

[84] M. K. Kemp u. W. H. Flygare, J. Amer. chem. Soc. 90, 6267 (1968).

[85] T. J. Bardos, C. Szantay u. C. K. Navada, J. Amer. chem. Soc. 87, 5796 (1965).

[86] a) J. P. Heeschen, Ph.D. Thesis, University of Illinois, Urbana, Ill. (1959); b) H. S. Gutowsky, Ann. N. Y. Acad. Sci. 70, 786 (1958).

[87] a) H. M. Walborsky, F. J. Impastato u. A. E. Young, J. Amer. chem. Soc. 86, 3283 (1964); b) H. M. Walborsky u. A. E. Young, ibid. 86, 3288 (1964); c) J. B. Pierce u. H. M. Walborsky, J. org. Chem. 33, 1962 (1968).

[88] J. Jacobus u. D. Pensak, Chem. Commun. 1969, 400; b) siehe auch H. M. Walborsky, F. P. Johnson u. J. B. Pierce, J. Amer. chem. Soc. 90, 5222 (1968).

[89] a) H. M. Walborsky u. C.-J. Chen, J. Amer. chem. Soc. 89, 5499 (1967); b) M. J. S. Dewar u. J. M. Harris, ibid. 91, 3652 (1969).

[90] D. T. Clark u. D. R. Armstrong, Chem. Commun. 1969 850.

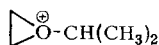
[91] Ph. Millie u. G. Berthier, Internat. J. quant. Chem. 2S, 67 (1968).

[92] M. C. R. Symons, Nature 222, 1123 (1969).

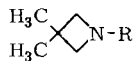
[93] R. W. Fessenden u. R. H. Schuler, J. chem. Phys. 39, 2147 (1963).

an mehreren Alkyl-Radikalen einschließlich des Methyl-Radikals^[94] übereinstimmt.

Ähnlich hat man für die Verbindung (16) eine Inversionsbarriere von 10 ± 2 kcal/mol gefunden^[97], während aus theoretischen^[95] und experimentellen^[96] Untersuchungen am $[H_3O]^+$ folgt, daß ungespannte Oxonium-Ionen entweder eben sind oder die Struktur sehr flacher Pyramiden haben.

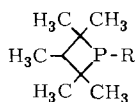


(16)

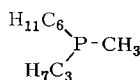


(17)

Eine grobe Vorstellung davon, wie der Einfluß der Winkelspannung von der Größe des Bindungswinkels abhängt, vermittelt Tabelle 4, in der Inversionsbarrieren einiger cyclischer tertiärer Amine zusammengestellt sind. Man erkennt, daß der Einfluß der Winkelspannung mit steigender Größe des Bindungswinkels rasch abfällt. Der niedrige Wert für das Azetidin-Derivat (17), R = CH₃, dürfte zum Teil auf die Abstoßung zwischen den beiden Methylgruppen an C-3 und der Methylgruppe am Stickstoffatom zurückzuführen sein.



(5)



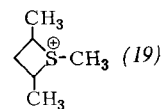
(18)

Tabelle 4. Höhe von Inversionsbarrieren in Abhängigkeit von der Ringgröße.

Verbindung	Ringgröße	Barriere (kcal/mol)	Lit.
(1), R = CH ₃	3	19	[86]
(17), R = CH ₃	4	8.8	[59]
(13)	5	8.0	[82]
(14)	7	7.0	[82]
(5), R = CH ₃	4	ca. 40	[62]
(18)	—	35.6	[68]

Daß auch pyramidale Moleküle mit Phosphor als Zentralatom durch Winkelspannung stabilisiert werden, sieht man aus den beiden letzten Zeilen der Tabelle 4. Die Verbindung (5), in der das Phosphoratom als Bestandteil eines viergliedrigen Ringes auftritt, ist konfiguratив wesentlich beständiger als das acyclische Phosphin (18), obwohl bei (5), R = CH₃, die gegenseitige Abstoßung der Methylgruppen noch eine Erniedrigung der Inversionsbarriere zur Folge haben sollte. Ähnlich läßt sich die Racemisierung ungespannter Sulfoniumsalze zwischen 50 und 70 °C bequem verfolgen^[98,99], während bei Isomeren vom

Typ (19) bis zur Zersetzungstemperatur (80 °C) keine Anzeichen einer pyramidalen Inversion zu bemerken sind^[100].



4.4. Einfluß einer Substitution mit Heteroatomen auf die Höhe der Inversionsbarriere

Der Einfluß, den direkt an das Inversionszentrum gebundene Heteroatome auf die Höhe der Inversionsbarriere haben, ist mit folgenden Eigenschaften der Heteroatome erklärt worden:

1. Induktiver Effekt des Substituenten (Elektronenegativität).
2. Wechselwirkungen zwischen einsamen Elektronenpaaren.
3. Delokalisierung des einsamen Elektronenpaares am Inversionszentrum in d-Orbitale des Substituenten.
4. Delokalisierung einsamer Elektronenpaare der Substituenten in d-Orbitale des Inversionszentrums.

Sowohl der erhöhte Elektronenabzug vom Inversionszentrum durch Mechanismen, die nicht in einer Konjugation der Elektronen bestehen^[101] (Abschnitt 2.3), als auch das Vorhandensein einsamer Elektronenpaare am Substituenten^[72, 102] sollten die Inversionsbarriere erhöhen. Welchen Beitrag die Abstoßung zwischen einsamen Elektronenpaaren und die Elektronenegativität des Heteroatoms zur Erhöhung der Inversionsbarriere leisten, ließ sich durch empirische Untersuchungen bisher in keinem Fall überzeugend dartun. Aus Ergebnissen theoretischer Studien (Abschnitt 2.5) folgt, daß die Elektronenegativität bei Halogeniden den kleineren Einfluß hat. Die Frage nach der Abhängigkeit der Inversionsbarriere vom Torsionswinkel (bei nicht axialsymmetrischen heteroatomaren Substituenten) bleibt unbeantwortet. Der Effekt freier d-Orbitale ist im Abschnitt 4.2 erwähnt worden und wird unten weiter diskutiert.

Über die Ursache der Inversionsbarriere, die man mit Hilfe der dynamischen NMR-Spektroskopie (Abschnitt 3.2.4) in heteroatomar substituierten pyramidalen Molekülen messen kann, gibt es eine lebhaftete Kontroverse. Da für einige Bindungen zwischen Heteroatomen möglicherweise Torsionsbarrieren nicht unbeträchtlicher Höhe bestehen, ist unklar, ob der beobachtete geschwindigkeitsbestimmende Vorgang eine Rotation oder eine Inversion ist, sofern der heteroatomare Substituent keine axiale Symmetrie aufweist.

Die folgende Diskussion des Einflusses, den heteroatomare Substituenten auf die Höhe der Inversionsbarriere haben, gliedert sich in zwei Teile, von denen

[94] R. W. Fessenden, J. phys. Chem. 71, 74 (1967).

[95] J. W. Moskowitz u. M. C. Harrison, J. chem. Phys. 43, 3550 (1965).

[96] R. Savoie u. P. A. Giguere, J. chem. Phys. 41, 2698 (1964), und dort zitierte Arbeiten.

[97] J. B. Lambert u. D. H. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 90, 1349 (1968).

[98] a) D. Darwish u. G. Tourigny, J. Amer. chem. Soc. 88, 4303 (1966); b) D. Darwish, S. H. Hui u. R. Tomilson, ibid. 90, 5631 (1968).

[99] R. Scartazzini u. K. Mislow, Tetrahedron Letters 1967, 2719.

[100] B. M. Trost, W. L. Schinski u. I. B. Mantz, J. Amer. chem. Soc. 91, 4320 (1969).

[101] H. A. Bent, Chem. Reviews 61, 275 (1961).

[102] D. L. Griffith u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 87, 4089 (1965).

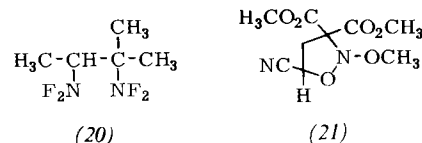
der erste Inversionen an dreifach koordinierten Atomen von Elementen der zweiten Periode (Hauptquantenzahl 2) behandelt, während der zweite Inversionen an Atomen von Elementen der dritten oder einer höheren Periode (Hauptquantenzahl größer als 2) gewidmet ist.

4.4.1. Inversion an Atomen von Elementen der zweiten Periode

An Hydroxylaminen^[49,81,103] und Hydrazinen^[104 bis 109], in denen das invertierende Stickstoffatom Bestandteil eines fünf- oder sechsgliedrigen Ringes ist, hat man zeigen können, daß die Geschwindigkeit der Inversion am Stickstoff durch heteroatomare Substitution herabgesetzt wird. Bei den *N*-Halogenaziridinen^[58–61], *N*-Aminoaziridinen^[110,111], Diaziridinen^[112] und Oxaziridinen^[63,113–115] wirken die Einflüsse, die heteroatomare Substitution und Winkelspannung auf die Höhe der Inversionsbarriere haben, zusammen. In einigen Fällen ließen sich Invertomere trennen^[58b,61,63,103,112,114,115].

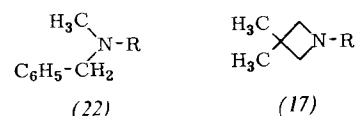
Mehrfache Heteroatomare Substitution führt selbst bei ungespannten Systemen zu einer deutlichen Erhöhung der Inversionsbarrieren. Den kräftigen Einfluß eines Fluoratoms auf die Stabilität einer pyramidalen Struktur erkennt man am NF_3 und CF_3 . Für die Inversionsbarriere des NF_3 hatte man aus schwingungsspektroskopischen Messungen ursprünglich einen Wert von 42 kcal/mol ermittelt^[26]. Er mußte kürzlich auf 56 bis 59 kcal/mol revidiert werden^[116]. Das CF_3 -Radikal, dessen ESR-Spektrum eine pyramidale Struktur ausweist^[118], steht mit einer berechneten^[117] Inversionsbarriere von 27.4 kcal/mol im Gegensatz zum unsubstituierten Methyl-Radikal, für das eine ebene Struktur nachgewiesen worden ist (Ab-

schnitt 4.3). Außerdem folgt aus einer neueren Untersuchung^[119a] an einigen Alkyldifluoraminen, daß die Inversionsbarriere (ΔG^\ddagger) des in (20) am tertiären C-Atom gebundenen Stickstoffs einen unteren Grenzwert von 18.0 kcal/mol hat. Für die gegenseitige Umwandlung der Invertomere von (21) sind Inversionsbarrieren (E_a) zwischen 29 und 30 kcal/mol gefunden

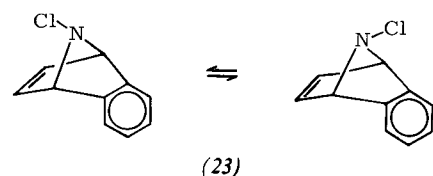


worden^[103]. Die beobachtete^[119b] pyramidale Stabilität von $[\text{CFCIBr}]^-$ in wäßriger Lösung ist ein weiteres Beispiel für diesen Effekt.

In *N*-Halogenaziridinen ist im Prinzip eine (p-d) π -Delokalisierung möglich. Ursprünglich wollte man mit Hilfe dieses Effektes die scheinbar rasche (und mittlerweile als langsam erkannte^[58,59,61]) Inversion von *N*-Chloraziridinen^[120] und des Chloramins (22), $\text{R} = \text{Cl}$, erklären^[102]. Die niedrige Inversionsbarriere von



(17), $\text{R} = \text{Cl}$, [11.9 kcal/mol, durch dNMR-Spektroskopie gemessen^[59]] steht jedoch in scharfem Gegensatz zur hohen Barriere der Verbindung (23) [$\Delta G^\ddagger = 23.5$ kcal/mol^[121], mit Hilfe direkter kinetischer Methoden bestimmt], obwohl die inneren Bindungswinkel am Stickstoff in beiden Substanzen ähnlich sind.



Verhältnismäßig große Inversionsgeschwindigkeiten hat man bei Aziridinen (1) beobachtet^[72], die am Stickstoffatom einen über Schwefel oder Phosphor gebundenen Substituenten tragen. Die Inversionsgeschwindigkeiten nehmen in der Reihenfolge $\text{R} = \text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \gg \text{S}(\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_5 > \text{S}[2,4-(\text{NO}_2)-\text{C}_6\text{H}_3] > \text{SC}_6\text{H}_5 > \text{S}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ ab^[72]. Auch hier könnte eine (p-d) π -Delokalisierung eine Rolle spielen; leider läßt sich (aus unten dargelegten Gründen) in keinem Fall ausschließen, daß für die beobachtete Aufspaltung von NMR-Banden eine langsame Rotation um die N–S- oder N–P-Bindung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt verantwortlich ist.

[119] a) S. K. Brauman u. M. E. Hill, J. chem. Soc. (London) B 1969, 1091; b) M. K. Hargreaves u. B. Modarai, Chem. Commun. 1969, 16.

[120] V. F. Bystrov, R. G. Kostyanovskii, O. A. Panshin, A. U. Stepanyants u. O. A. Iuzhakova, Opt. Spectry. (USSR) 19, 122 (1965).

[121] V. Rautenstrauch, Chem. Commun. 1969, 1122.

[103] K. Müller u. A. Eschenmoser, Helv. chim. Acta 52, 1823 (1969).

[104] E. L. Allred, C. L. Anderson, R. L. Miller u. A. L. Johnson, Tetrahedron Letters 1967, 525.

[105] J. E. Anderson u. J.-M. Lehn, Bull. Soc. chim. France 1966, 2402.

[106] J. E. Anderson u. J.-M. Lehn, J. Amer. chem. Soc. 89, 81 (1967).

[107] J. P. Kintzinger, J.-M. Lehn u. J. Wagner, Chem. Commun. 1967, 206.

[108] J. E. Anderson u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 90, 4186 (1968).

[109] R. A. Y. Jones, A. R. Katritsky u. A. C. Richards, Chem. Commun. 1969, 708.

[110] S. J. Brois, Tetrahedron Letters 1968, 5997.

[111] R. S. Atkinson, Chem. Commun. 1968, 676.

[112] A. Mannschreck u. W. Seitz, Angew. Chem. 81, 224 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 212 (1969).

[113] W. D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 79, 5739 (1957).

[114] D. R. Boyd, Tetrahedron Letters 1968, 4561; D. R. Boyd u. R. Graham, J. chem. Soc. (London) C 1969, 2648; D. R. Boyd, R. Spratt u. D. M. Jerina, ibid. 1969, 2650.

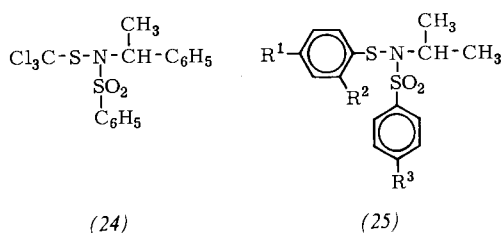
[115] A. Mannschreck, J. Linss u. W. Seitz, Liebigs Ann. Chem. 727, 224 (1969).

[116] Siehe [19d], Tabelle 1, Fußnote (f).

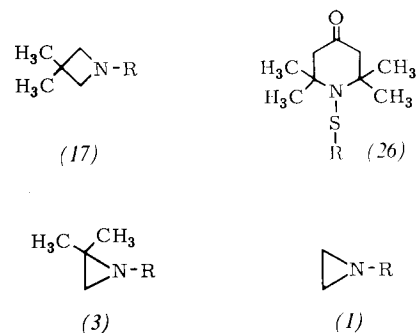
[117] Durch LCAO–MO–SCF-(Hartree-Fock)-Berechnungen mit einem recht begrenzten Gaußschen $5s2p$ -Basissatz für C und F. – K. Morokuma, L. Pedersen u. M. Karplus, J. chem. Phys. 48, 4801 (1968).

[118] R. W. Fessenden u. R. H. Schuler, J. chem. Phys. 43, 2704 (1965).

Barrieren zwischen 10 und 20 kcal/mol hat man bei *acyclischen* Hydroxylaminen^[40,102], Hydrazinen^[43, 44, 122], Sulfonamiden^[123, 124], Sulfinamiden^[125], Sulfenamiden^[39, 124–126] und Aminophosphinen^[42, 127, 128] gefunden. Über die Ursache dieser Barrieren herrscht keine Klarheit aus Gründen, die im Abschnitt 3.2.4 dargelegt wurden. Meist hat man die in acyclischen Molekülen beobachteten Barrieren einer Rotationsbehinderung zwischen dem heteroatomaren Substituenten und dem dreifach koordinierten Inversionszentrum zugeschrieben. Nimmt man die im Abschnitt 3.2.4 beschriebenen Voraussetzungen a) als gültig an, so sind die ermittelten ΔG^\ddagger -Werte als obere Grenzwerte für die Inversionsbarrieren in solchen Verbindungen anzusehen. Für keines dieser Systeme ist aber bisher die Gültigkeit der Voraussetzung a) experimentell erwiesen worden, so daß folglich auch kein Fall existiert, in dem man einer dNMR-Messung einen zuverlässigen Wert für die Inversionsbarriere einer acyclischen, heteroatomar substituierten Stickstoff-Verbindung entnehmen könnte. Die gegenseitige konformative Umwandlung von Diastereomeren der Verbindung (24) [$\Delta G_c^\ddagger = 17.2$ kcal/mol bei 68 °C] ist einer Inversion am Stickstoff zugeschrieben worden^[123], könnte aber auch durch eine Rotations-Diastereoisomerie verursacht sein, wie sie in (25) auftritt^[124, 126].

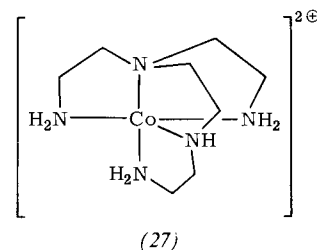


Ebenso unklar sind die Verhältnisse bei cyclischen Aminen, die exocyclisch einen heteroatomaren Substituenten ohne axiale Symmetrie tragen. Die sterischen Umwandlungen der Sulfenamide (17), R = SCCl_3 oder SC_6H_5 , und (26), R = CCl_3 , C_6H_5 oder CH_3 , sind Drehungen um die N–S-Bindung zugeschrieben worden^[41]. Die sterischen Effekte bei den Verbindungen (3), R = SCCl_3 [$\Delta G_c^\ddagger = 9.1$], R = $\text{S-t-C}_4\text{H}_9$ [$\Delta G_c^\ddagger = 12.2$], R = SC_6H_5 [$\Delta G_c^\ddagger = 12.2$] und R = SCH_3 [$\Delta G_c^\ddagger = 13.3$ kcal/mol]^[41] könnten einem Inversionsprozeß entsprechen, sind aber klein genug, um diese Deutung unsicher erscheinen zu lassen. Ähnlich könnten die niedrigen Barrieren^[72], die man bei den Aziridinen (1), R = $\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{S}(\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{S}[2,4-(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3]$, SC_6H_5 und $\text{S}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$, beobachtet,



zu Rotationsbewegungen gehören, während die Inversion dNMR-spektroskopisch unsichtbar bleibt und – was mit den hohen Barrieren bei den 1-Halogenaziridinen übereinstimmen würde – möglicherweise ein Prozeß viel größerer Energie ist. In dem einzigen Fall [(1), R = $\text{S}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$], in dem durch diastereotopische Protonen verursachte chemische Verschiebungen bei Raumtemperatur beobachtet wurden, dürfte die magnetische Nichtäquivalenz auf die asymmetrische Sulfonid-Gruppierung zurückzuführen sein^[72].

Ein Wasserstoff-Austausch an einem Stickstoffatom, das mit einem Übergangsmetallatom koordiniert ist, verläuft mit hoher Stereospezifität. Beispielsweise hat der Wasserstoff-Austausch im Kobalt-Komplex (27) eine 2.3×10^6 -mal größere Geschwindigkeit als die Racemisierung^[129]. Da ein Stickstoffatom das einzige



Asymmetriezentrum dieser Verbindung ist, folgt daraus, daß die pyramidale Struktur, die nach dem Abgang des Protons am Stickstoff verbleibt, bemerkenswert beständig gegen eine Inversion ist. Ähnliche, wenngleich weniger dramatische Resultate hatten Untersuchungen an anderen Übergangsmetall-Komplexen^[130, 131].

4.4.2. Inversion an Atomen von Elementen der dritten Periode oder höherer Perioden

Die pyramidale Struktur von Verbindungen mit einem dreifach koordinierten Schwefelatom (Sulfoxide^[69, 132], Sulfonsäureester^[133], Sulfinamide^[134], Sulfil-

[122] J. E. Anderson, D. L. Griffith u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 91, 6371 (1969).

[123] M. Raban, G. W. J. Kenney jr., J. M. Moldovan u. F. B. Jones jr., J. Amer. chem. Soc. 90, 2985 (1968).

[124] M. Raban u. F. B. Jones jr., J. Amer. chem. Soc. 91, 2180 (1969).

[125] M. Raban, Chem. Commun. 1967, 1017.

[126] M. Raban, F. B. Jones jr. u. G. W. J. Kenney jr., Tetrahedron Letters 1968, 5055.

[127] H. Goldwhite u. D. G. Rowsell, Chem. Commun. 1969, 713.

[128] M. P. Simonin, J. J. Basselier u. C. Charrier, Bull. Soc. chim. France 1967, 3544.

[129] D. A. Buckingham, P. A. Marzilli u. A. M. Sargeson, Inorg. Chem. 8, 1595 (1969).

[130] D. A. Buckingham, L. G. Marzilli u. A. M. Sargeson, J. Amer. chem. Soc. 91, 5227 (1969), und dort zitierte Arbeiten.

[131] J. B. Goddard u. F. Basolo, Inorg. Chem. 8, 2223 (1969).

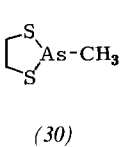
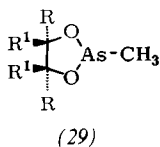
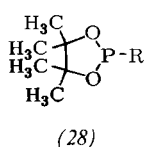
[132] D. R. Rayner, E. G. Miller, P. Bickart, A. J. Gordon u. K. Mislow, J. Amer. chem. Soc. 88, 3138 (1966).

[133] Zum Beispiel K. Mislow, M. M. Green, P. Laur, J. T. Melillo, T. Simmons u. A. L. Ternay jr., J. Amer. chem. Soc. 87, 1958 (1965).

[134] Zum Beispiel A. Nudelman u. D. J. Cram, J. Amer. chem. Soc. 90, 3869 (1968).

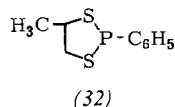
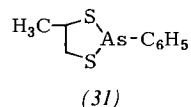
imine^[135] und Sulfit^[136]) ist bei Raumtemperatur stabil. Die Untersuchung^[69, 132] der pyramidalen Inversion bei Sulfoxiden ergab Barrieren (ΔH^\ddagger) zwischen 35 und 42 kcal/mol. Auch bei Studien an Amino- und Chlor-phosphinen ist angenommen worden, daß diese Verbindungen am Phosphor nicht invertieren^[42, 127, 128].

In Anbetracht der pyramidalen Stabilität der meisten Verbindungen mit dreifach koordinierten Atomen von Elementen der dritten Periode oder höherer Perioden muß man zahlreiche Arbeiten, die in den letzten Jahren erschienen und über bemerkenswert labile P-, As- oder S-Pyramiden berichten, mit einigem Mißtrauen zu betrachten. Während die Verbindungen (28), $R = OCH_3$, $N(CH_3)_2$, OC_6H_5 und C_6H_5 , bis zu

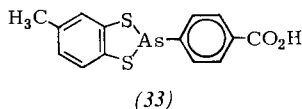


150 °C keine Inversion zeigen^[137], beobachtet man bei den strukturell ähnlichen Substanzen (29), $R = R^1 = H$ und $R = R^1 = CH_3$, sowie (30) eine in der chemischen Verschiebung zum Ausdruck kommende Äquivalenz der *cis*- und *trans*-ständigen Gruppen an den Ringpositionen 3 und 4^[138].

Hier dürfte es sich jedoch eher um einen Zufall als – wie vorgeschlagen^[138] – um eine rasche Inversion oder eine ebene Geometrie am Arsen handeln, denn Invertomere der Verbindungen (31) [bis zu 110 °C]



und (32) [bei Raumtemperatur] lassen sich NMR-spektroskopisch unterscheiden^[139] und bei der Verbindung (33) sogar isolieren^[140]. Die glatte Äquili-



brierung^[141, 142] der Isomere von (34), $R = t-C_4H_9$, $R^1 = H$ und $R = CH_3$, $R^1 = CH_2Cl$, dürfte auf Spuren von Methanol im System zurückzuführen sein^[143].

[135] Zum Beispiel a) J. Day u. D. J. Cram, J. Amer. chem. Soc. 87, 4398 (1965); b) D. R. Rayner, D. M. v. Schrittz, J. Day u. D. J. Cram, ibid. 90, 2721 (1968).

[136] Zum Beispiel a) J. G. Pritchard u. P. C. Lauterbur, J. Amer. chem. Soc. 83, 2105 (1961); b) P. C. Lauterbur, J. G. Pritchard u. R. L. Vollmer, J. chem. Soc. 1963, 5307.

[137] B. Fontal u. H. Goldwhite, Tetrahedron 22, 3275 (1966).

[138] M. Wieber u. H. U. Werther, Mh. Chem. 99, 1159 (1968).

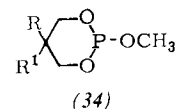
[139] J. P. Casey u. K. Mislow, unveröffentlicht.

[140] I. G. M. Campbell, J. chem. Soc. (London) 1956, 1976.

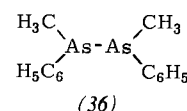
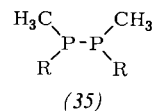
[141] D. W. White, G. K. McEwen u. J. G. Verkade, Tetrahedron Letters 1968, 5369.

[142] J. H. Hargis u. W. G. Bentrude, Tetrahedron Letters 1968, 5365.

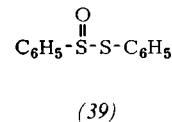
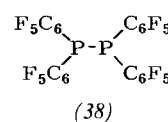
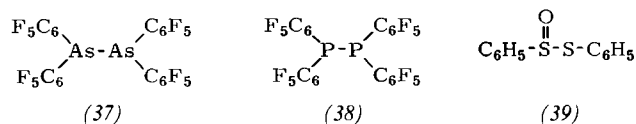
[143] D. Z. Denney u. D. B. Denney, J. Amer. chem. Soc. 88, 1830 (1966).



Für die Diphosphine (35), $R = p-CH_3-C_6H_4$, $p-CF_3-C_6H_4$, C_6H_5 und $CH_2-C_6H_5$ sind Barrieren (ΔG_{150}^\ddagger) zwischen 22.5 und 24 kcal/mol^[73, 74] und für das Diarsin (36) eine Barriere (E_a) von 27 ± 1

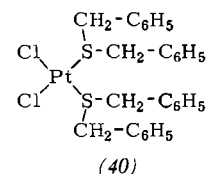


kcal/mol^[74, 75] gemessen worden (dNMR- Spektroskopie). Die dabei im NMR-Spektrum beobachteten Änderungen vertragen sich mit Inversionen am Phosphor und am Arsen, sofern angenommen werden kann, daß die Rotationsbarrieren in diesen Verbindungen niedrig sind. Die Trennung des Diarsins (37) in Isomere durch Vakuumsublimation bei 140 und 230 °C^[144] läßt allerdings vermuten, daß in dieser Verbindung für Inversion und Rotation beträchtliche Barrieren bestehen. Eigentlich sollte man für das *gauche*-Isomer zwei Gruppen von Pentafluorphenyl-Resonanzsignalen finden, doch ist das nicht der Fall. Das analoge Diphosphin (38) zeigt nur eine Gruppe von ^{19}F -Resonanzsignalen, was für ein stabiles Isomer spricht. Die Annahme^[73-75], daß die Inversionsbarrieren bei Diphosphinen und Diarsinen durch



(3p–3d) π - oder (4p–4d) π -Resonanz gesenkt werden, findet eine Stütze in der thermischen Racemisierung^[76] der analogen Verbindung (39), nicht dagegen in der pyramidalen Stabilität von (37)^[144].

Übergangsmetallkomplexe, in denen einige Liganden Organosulfide sind, bilden eine weitere Klasse von heteroatomar substituierten Verbindungen mit dreifach koordinierten Zentren, an denen eine Inversion der Konfiguration stattfinden kann. Durch NMR-spektroskopische Messungen fand man für den *cis*-Bis(dibenzylsulfid)platin(II)-Komplex (40) eine Akti-

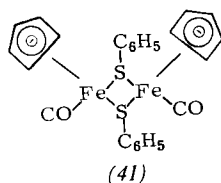


vierungsenergie von 18.0 kcal/mol^[145]. Wegen dieses niedrigen Wertes wurde angenommen^[145], daß die Inversion einen „teilweise dissoziierten Übergangszustand“ durchläuft, in dem die beiden einsamen Elektronenpaare der Schwefelatome in gleicher Weise in die Orbitale des Metallatoms delokalisiert sind. Der

[144] a) M. Green u. D. Kirkpatrick, Chem. Commun. 1967, 57; b) M. Green u. D. Kirkpatrick, J. chem. Soc. (London) A 1968, 483.

[145] a) P. Haake u. P. C. Turley, J. Amer. chem. Soc. 89, 4611 (1967); b) P. C. Turley u. P. Haake, ibid. 89, 4617 (1967).

trans-Komplex (40) invertiert rascher als die *cis*-Verbindung. Eine bedeutend höhere Aktivierungsenergie (30.7 bis 31.8 kcal/mol) findet man für die Inversion am Schwefelatom in (41) [146].



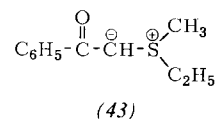
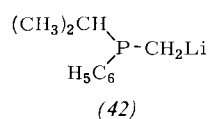
Welchen Einfluß (nach Größe und Richtung) die vierte am Beginn dieses Abschnittes genannte Eigenschaft heteroatomarer Substituenten, nämlich die Delokalisierung einsamer Elektronenpaare des Substituenten in d-Orbitale des Inversionszentrums, auf die Inversionsbarriere hat, ist ungewiß. Während $(2p-3d)_\pi$ -Konjugation offenbar am Phosphor oder Schwefel stehende Carbanionen stabilisiert [147], beobachtet man Racemisierung weder an Sulfoxiden während eines basisch katalysierten Wasserstoff-Austauschs am benachbarten Kohlenstoffatom [148, 149] noch bei der Erzeugung des durch Lithium substituierten Phos-

[146] M. Dekker, G. R. Knox u. C. G. Robertson, J. organomet. Chem. 18, 161 (1969).

[147] Siehe zum Beispiel D. J. Cram: Fundamentals of Carbanion Chemistry. Academic Press, New York 1965, S. 71.

[148] D. J. Cram u. S. H. Pine, J. Amer. chem. Soc. 85, 1096 (1963).

[149] Y.-H. Khim, W. Tagaki, M. Kise, N. Furukawa u. S. Oae, Bull. chem. Soc. Japan 39, 2556 (1966).



phins (42) [150]. Die Barriere für eine pyramidale Inversion des Sulfonium-Ylids (43), $\Delta H^\ddagger = 23.3$ kcal/mol [151], ist etwas niedriger als bei Sulfonium-Salzen ($\Delta H^\ddagger = 25$ bis 29 kcal/mol [98, 99]) und bedeutend niedriger als bei Sulfoxiden ($\Delta H^\ddagger = 35$ bis 42 kcal/mol [69]). Obwohl in Sulfoxiden [152] und damit wohl auch in Sulfiliminenein beträchtliches Maß an $(2p-3d)_\pi$ -Bindung auftreten dürfte, ist es zur Zeit unklar, ob die pyramidale Stabilität dieser Verbindungen dem Einfluß der π -Bindungen oder vielmehr der Elektro-negativität des Sauerstoff- bzw. Stickstoffatoms oder der Wechselwirkung zwischen einsamen Elektronen-paaren zugeschrieben werden muß.

Wir danken dem Air Force Office of Scientific Research für die Unterstützung dieser Arbeit (Grants AF-49(638)-1625 und AF-AFOSR-1188-B), dem National Research Council of Canada für ein Stipendium (A.R.) und Professor Morton Raban für anregende Diskussionen.

Eingegangen am 17. Februar 1970 [A 763]

[150] L. Horner, W. D. Balzer u. D. J. Paterson, Tetrahedron Letters 1966, 3315.

[151] D. Darwish u. R. L. Tomilson, J. Amer. chem. Soc. 90, 5938 (1968).

[152] a) P. Haake, W. B. Miller u. D. A. Tyssee, J. Amer. chem. Soc. 86, 3577 (1964); b) G. L. Bendazzoli, F. Bernardi, P. Palmieri u. C. Zauli, J. chem. Soc. (London) A 1968, 2186.

Kooperative Konformationsumwandlungen von linearen Biopolymeren [1]

Von Jürgen Engel und Gerhard Schwarz [2]

Konformationsumwandlungen in Proteinen, Nucleinsäuren und anderen Biopolymeren spielen offenbar bei vielen biologischen Prozessen, insbesondere bei Regelungsvorgängen, eine entscheidende Rolle. Sie verlaufen häufig kooperativ, d.h. der Elementarprozeß der Umwandlung eines individuellen Segments dieser Makromoleküle wird über intramolekulare Wechselwirkungen vom Zustand anderer Segmente beeinflusst. Im allgemeinen bevorzugen die Segmente den gleichen Zustand wie ihre Nachbarn. Die daraus folgenden Gleichgewichtseigenschaften kooperativer Systeme – z.B. die große Schärfe und die Kettenlängenabhängigkeit der Umwandlungen – lassen sich für lineare Systeme quantitativ mit dem linearen Ising-Modell erklären. Die molekularen Ursachen der Kooperativität können für einfache Modellpolymere gedeutet werden.

1. Einleitung

Wesentliche Bauelemente der Organismen sind Makromoleküle, von denen jedes für sich oft bereits überraschend komplizierte Funktionen ausübt. Diese bio-

logischen Makromoleküle bestehen chemisch aus Ketten, als deren Glieder nur verhältnismäßig wenige Arten von monomeren Einheiten auftreten. Am wichtigsten sind die Proteine, zu denen die den Stoffwechsel katalysierenden und regulierenden Enzyme gehören, sowie die Nucleinsäuren als Träger der genetischen Information in Form eines Steuerprogrammes für die Biosynthese der Proteine.

Proteine bestehen aus Polypeptidketten unter Verwendung von maximal etwa 20 Aminosäuren [siehe (1)].

[2] Prof. Dr. J. Engel
Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung
8 München 15, Schillerstraße 46
Prof. Dr. G. Schwarz
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)