

verlässiger, da diese Methode Ringspannungseffekte weniger stark unterschätzt als CNDO/2.

Der von Grey und Thynne für die Cyclopropylradikal-Ringöffnung ermittelte Wert von 20–22 kcal/mol<sup>[9]</sup> stimmt mit dem berechneten gut überein. Daß die Aktivierungsenergie bei geeignet substituierten Cyclopropylradikalen noch wesentlich niedriger sein kann, ergibt sich aus der erfolgreichen Konkurrenz der Ringöffnung mit der H-Abstraktion<sup>[10]</sup>, deren Aktivierungsenergie nur 7–8 kcal/mol beträgt<sup>[11]</sup>.

Übereinstimmend stellen CNDO/2 und MINDO/2 eine eindeutige Präferenz innerhalb der möglichen Ringöffnungsarten fest: Im Gegensatz zu früheren qualitativen Vorhersagen<sup>[12]</sup> sollte nach unseren Ergebnissen die Disrotation 1 die geringste Aktivierungsenergie erfordern<sup>[13]</sup>.

Was macht diesen Reaktionsweg günstiger als die anderen? Die errechneten Gesamtenergien lassen sich in interpretierbare Teilenergien aufspalten<sup>[14]</sup>. Eine Analyse dieser CNDO-Teilenergien in den verschiedenen Übergangszuständen zeigt, daß sich die Unterschiede der Aktivierungsenergien fast ausschließlich in dem Term wiederfinden, der für die kovalente Bindung entscheidend ist ( $\sum_{A<B} E_{AB}^1$ , Notation siehe <sup>[14]</sup>). Eine weitere Aufgliederung dieses Summenterms lehrt, daß es vorwiegend die Beiträge der drei C—C-Bindungen sind, die den Aktivierungsenergie-Unterschied ausmachen. Bei der Disrotation 1 haben somit die Kohlenstoffzentren im Übergangszustand zueinander insgesamt höhere kovalente Bindungsanteile als bei der Konrotation oder der Disrotation 2.

Eingegangen am 29. Juli 1971 [Z 490b]

[1] G. Boche u. G. Szeimies, *Angew. Chem.* 83, 978 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, Nr. 12 (1971).

[2] J. A. Pople, D. P. Santry u. G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* 43 S, 129 (1965); J. A. Pople u. G. A. Segal, *ibid.* 44, 3289 (1966); Parameter: K. B. Wiberg, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 59 (1968).

[3] N. C. Baird u. M. J. S. Dewar, *J. Chem. Phys.* 50, 1262 (1969); Parameter: N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget u. E. Haselbach, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3854 (1970).

[4] L. E. Sutton: *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, Spec. Publ. No. 11, Chem. Soc. London 1958, Suppl. Spec. Publ. No. 18, 1965.

[5] D. T. Clark u. G. Smale, *Tetrahedron* 25, 13 (1969).

[6] M. J. S. Dewar u. J. M. Harris, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 3652 (1969); M. J. S. Dewar u. M. Shanshal, *ibid.* 91, 3654 (1969), dort weitere Literatur.

[7] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* 24, 1083 (1968); C. Trindle u. O. Sinanoglu, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 853 (1969).

[8] M. J. S. Dewar, E. Haselbach u. M. Shanshal, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3505 (1970).

[9] G. Greig u. J. C. J. Thynne, *Trans. Faraday Soc.* 62, 3338 (1966); 63, 1369 (1967); die Stereochemie der Ringöffnung ist unbekannt.

[10] G. Wittig, N. Rautenstrauch u. F. Wingler, *Tetrahedron Suppl.* 7, 189 (1965); H. M. Walborsky u. J. C. Chen, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 7573 (1970).

[11] G. Greig u. J. C. J. Thynne, *Trans. Faraday Soc.* 63, 2196 (1967).

[12] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 395 (1965); H. C. Longuet-Higgins u. E. W. Abrahamson, *ibid.* 87, 2045 (1965).

[13] Als experimentelle Bestätigung könnte die Beobachtung angesehen werden, daß die Umsetzung von syn-9-Chlor (oder Methoxy)-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien mit Alkalimetallen unter disrotatorischer Ringöffnung zum all-cis-Cyclononatetraenyl-Anion führt. Die entsprechenden anti-Verbindungen ergeben dagegen weitgehend das trans, cis, cis-Cyclononatetraenyl-Anion. G. Boche u. D. Martens, unveröffentlicht. G. Boche, D. Martens u. W. Danzer, *Angew. Chem.* 81, 1003 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 984 (1969).

[14] M. S. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 3122 (1969).

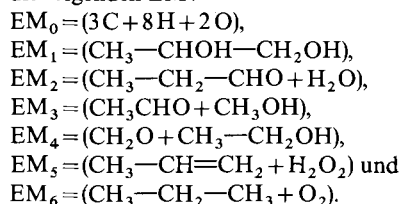
## Beschreibung chemischer Systeme und ihrer Umwandlungen durch be-Matrizen und ihre Transformations-Eigenschaften<sup>[1]</sup>

Von Ivar Ugi und Paul Gillespie<sup>[\*]</sup>

Chemische Systeme, welche den gleichen Satz von Atomkernen und Elektronen enthalten, folgen einer gemeinsamen Schrödinger-Gleichung. Dazu gehören nicht nur die Familien isomerer Moleküle, sondern auch die Familien isomerer Ensembles von Molekülen (FIEM).

Dieser letztere Begriff entspricht einer Erweiterung der Isomerie-Äquivalenz-Relation<sup>[2]</sup> von einzelnen Molekülen auf Ensembles von Molekülen (EM). EM, die zur gleichen FIEM gehören, entstammen jeweils dem gleichen Satz *A* von Atomen.

Beispielsweise enthält die C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>-FIEM unter anderen die folgenden EM:



Die unterscheidbaren IEM (Stereoisomere werden hier nicht unterschieden) einer FIEM können durch eine Familie von be-Matrizen  $F = (M_0, M_1, \dots, M_\phi, \dots, M_f)$  repräsentiert werden, deren Anzahl generell durch  $f \leq (2N)!/2^T$  ( $2N - T$ )! gegeben ist, oder durch  $f \leq N!/(N - T/2)!$ , falls keine EM mit ungepaarten Elektronen in Betracht gezogen werden, wobei *N* die Gesamtzahl der gegebenenfalls in den Grundzuständen der IEM mit den  $T = T_0$  Valenzelektronen von *A* (s. unten) besetzbaren AOs und LCAOs bedeutet. Die be-Matrix  $M_\phi$  eines EM<sub>ϕ</sub>, das aus einem Satz  $A = \{A_1, A_2, \dots, A_n\}$  von *n* Atomen besteht, ist eine  $n \times n$ -Matrix (s. Gl. (1))<sup>[3]</sup>.

$$M_\phi = \begin{bmatrix} e_1 & i_{12} & i_{13} & i_{14} \cdots i_{1n} \\ b_{21} & e_2 & i_{23} & i_{24} \cdots i_{2n} \\ b_{31} & b_{32} & e_3 & i_{34} \cdots i_{3n} \\ b_{41} & b_{42} & b_{43} & e_4 \cdots i_{4n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ b_{n1} & b_{n2} & \cdots & e_n \end{bmatrix} \quad (1)$$

Die Eintragungen  $b_{\mu\nu}$  des *b*-Bereichs („unteres außerdiagonales Dreieck“) mit  $\mu > \nu$  sind die formalen Bindungsordnungen der Bindungen zwischen Paaren von Atomen  $A_\mu$  und  $A_\nu$ . Sie haben folgende Bedeutung:

$b_{\mu\nu} = 0$ : es besteht keine formale chemische Bindung zwischen  $A_\mu$  und  $A_\nu$

$b_{\mu\nu} = 1$ :  $A_\mu\text{—}A_\nu$  (= Einfachbindung)

$b_{\mu\nu} = 2$ :  $A_\mu=A_\nu$  (= Doppelbindung)

$b_{\mu\nu} = 3$ :  $A_\mu\equiv A_\nu$  (= Dreifachbindung)

Mehrzentrenbindungen werden durch gebrochene Bindungsordnungen angegeben. Für Elemente der dritten Periode und höheren Perioden wird  $b_{\mu\nu} > 1$  gewöhnlich vermieden.

Da eine chemische Bindung einer symmetrischen Relation entspricht, mit  $b_{\mu\nu} = b_{\nu\mu}$ , genügt der *b*-Bereich zur Bindungsinformation, so daß das „obere außerdiagonale Dreieck“

[\*] Prof. Dr. I. Ugi und Dr. P. Gillespie  
Department of Chemistry  
University of Southern California  
Los Angeles, Calif. 90007 (USA)

(*i*-Bereich, siehe <sup>[1]</sup>) für anderweitige zusätzliche Information über das EM<sub>φ</sub> zur Verfügung steht, es sei denn, man bevorzugte eine symmetrische Matrix wegen Vorteilen bei Transformationen<sup>[3a]</sup>. Die Matrix-Elemente  $i_{\mu\nu}$  des *i*-Bereichs können Daten über beliebige Paar-Eigenschaften von A<sub>μ</sub> und A<sub>ν</sub> sein, so z. B. thermodynamische, kinetische, elektronische, sterische<sup>[4]</sup> etc.

Die Diagonal-Elemente  $e_{\lambda=\mu\nu=\nu\nu}$  [Gl. (2) und (2a)] entsprechen zahlenmäßig den Valenzelektronen, die dem Atom A<sub>λ</sub> in EM<sub>φ</sub> angehören, d. h. den Elektronen der σ- und π-Bindungen, durch die A<sub>λ</sub> an andere Atome gebunden ist und den „freien“ Valenzelektronen  $e'_\lambda$  von A<sub>λ</sub><sup>[3a]</sup>.

$$\bar{e}_\lambda = \sum_{\nu=\lambda-1}^{\nu=\lambda+1} b_{\lambda\nu} + \sum_{\mu=\lambda+1}^{\mu=n} b_{\mu\lambda} \quad (2)$$

$$e_\lambda = e'_\lambda + \bar{e}_\lambda \quad (2a)$$

$$T = \sum_{\lambda} e_\lambda \quad (3)$$

$$T_0 = \sum_{\lambda} e'_{0\lambda} \quad (3a)$$

$$\hat{e}_\lambda = e'_\lambda + 2\bar{e}_\lambda \quad (4)$$

$$\hat{e}_\lambda = \hat{e}_{\lambda, \text{opt}} \quad (4a)$$

$$\hat{e}_{\lambda, \text{min}} \leq \hat{e}_\lambda \leq \hat{e}_{\lambda, \text{max}} \quad (4b)$$

$$e_\lambda^+ = e'_{0\lambda} - e_\lambda \quad (5)$$

Die Gesamtzahlen der A<sub>λ</sub> umgebenden Valenzelektronen  $\hat{e}_\lambda$  nehmen bevorzugte Werte an, z. B. 8 für die Elemente B bis F, oder sie liegen innerhalb von Intervallen gemäß Gl. (4b), die für die jeweiligen Elemente A<sub>0λ</sub> charakteristisch sind. Die Grenzen  $\hat{e}_{\lambda, \text{min}}$  und  $\hat{e}_{\lambda, \text{max}}$  sind: 0 und 2 für die Elemente der Gruppe IA des Periodensystems, 0 und 4 für die Gruppe IIA, 6 und 8 für Elemente B bis F der zweiten Periode und 6–12 für die Elemente Si bis Cl der dritten Periode.

Die Spur *T*, Gl. (3), der *be*-Matrix *M*<sub>φ</sub> des EM<sub>φ</sub> ist gleich *T*<sub>0</sub>, Gl. (3a), der Summe der Valenzelektronenzahlen der Atome A<sub>1</sub>, ..., A<sub>n</sub>, die zu *A* gehören. Die Diagonal-Eintragungen  $e'_{0\lambda}$  von *M*<sub>0</sub> sind die Valenzelektronenzahlen der Elemente A<sub>0λ</sub>, zu denen die Atome A<sub>λ</sub> gehören, z. B.  ${}_H e'_0 = 1$ ,  ${}_C e'_0 = 4$ ,  ${}_N e'_0 = 5$ ,  ${}_O e'_0 = 6$  etc.

Die elektrische Formalladung  $e_\lambda^+$  eines Atoms folgt Gl. (5), in der  $e'_{0\lambda}$  die positive Rumpfladung wiedergibt. Zusätzlich zu den Auswahlregeln gemäß Gl. (4) können weitere Auswahlregeln auf der Grundlage bevorzugter Koordinationszahlen der verschiedenen Atome von *A* aufgestellt werden.

Symmetrien und/oder permutationelle Äquivalenzen<sup>[2, 5]</sup> in den EM<sub>φ</sub>FIEM lassen sich durch Permutationen der Indices λ bzw. μ und ν berücksichtigen.

*be*-Matrizen, die sich nur durch permutierte Indices von Atomen des gleichen Elements unterscheiden, sind äquivalent. Jede Menge äquivalenter *be*-Matrizen enthält ε! irreduzible *be*-Matrizen in Blockform, falls das repräsentierte EM ε Moleküle enthält, wobei die Blocks den *be*-Matrizen der in EM enthaltenen Moleküle entsprechen. Äquivalente irreduzible *be*-Matrizen unterscheiden sich nur durch Permutationen der Blocks.

Chemische Prozesse entsprechend Umwandlungen EM<sub>φ</sub> → EM<sub>ψ</sub> von IEM (EM<sub>φ</sub> und EM<sub>ψ</sub> ∈ FIEM) werden durch Gl. (6) beschrieben, in der *R*<sub>φ</sub> ein Transformationsoperator ist.

$$M_\psi = R_\phi \cdot M_\phi \quad (6)$$

Die Menge der freien Atome  $A_0 = \{A_{01}, A_{02}, \dots, A_{0n}\}$  wird durch eine *be*-Matrix *M*<sub>0</sub> repräsentiert, deren Diagonalelemente  $e_{0\lambda}$  sind und deren *b*-Bereich nur Nullen enthält. Transformationen *R*<sub>φ</sub> erzeugen aus *M*<sub>0</sub> gemäß Gl. (6) die Menge *F*, welche der gesamten FIEM entspricht. Zyklen solcher Transformationen bilden geschlossene „Linienzüge“ im zugeordneten topologischen Raum<sup>[6]</sup>.

Gl. (6) drückt die logische Struktur<sup>[5]</sup> chemischer Systeme aus und kann als eine *Universal-Gleichung* der Chemie innerhalb einer FIEM angesehen werden.

Die verschiedenen Operatoren *R*<sub>φ</sub> entsprechen den verschiedenen Typen von chemischen Prozessen.

Es ist interessant zu bemerken, daß Gl. (6) jene Erhaltungssätze enthält, welche bei der Lösung chemischer Probleme herangezogen werden, z. B. die Erhaltung der Masse, der Ladung, der Elektronen und Atomkerne. Die Transformationen, welche durch die Anwendung der *R*<sub>φ</sub> bewirkt werden, entsprechen Vorgängen, die durch eine zeitabhängige Schrödinger-Gleichung beschreibbar sind.

Die computer-unterstützte Planung von Synthesen, die Ermittlung von Reaktionsmechanismen, die Dokumentation chemischer Reaktionen und die Voraussage von Massenspektren sind Anwendungsmöglichkeiten dieser Gleichung<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 26. Mai, ergänzt am 3. August 1971 [Z 503 a]

[1] Chemie und logische Strukturen, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: [2].

[2] P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis u. I. Ugi, *Angew. Chem.* 83, 691 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, Nr. 687 (1971).

[3] Von den bei der Speicherung chemischer Information verwendeten, erweiterten Konnektivitäts-Matrizen – den sogenannten Hauptmatrizen der Moleküle – unterscheiden sich die *be*-Matrizen grundsätzlich dadurch, daß sie in definierter Weise transformierbar sind und sich nicht nur auf Moleküle, sondern auch auf EM beziehen.

[3a] Es ist bisweilen vorteilhaft, EM durch symmetrische *be*-Matrizen zu repräsentieren, in denen die Zahlen der freien Valenzelektronen  $e'_\lambda$  diagonal eingetragen werden. In diesem Fall entsprechen die Summen über die Zeilen oder Spalten den  $e_\lambda$ , und die Summe über alle Eintragungen ist gleich der Gesamtzahl der Valenzelektronen  $T = T_0$ .

[4] Die Stereochemie der betrachteten Systeme kann auch durch zusätzliche Diagonal-Eintragungen wiedergegeben werden, welche sich auf lokale Konfigurationen der Umgebung der einzelnen Atome beziehen, wobei die der Matrix zugrundeliegende Atombezeichnung als Sequenzregel bei der Aufstellung von Deskriptoren [5] dienen kann. Eine Alternative besteht in der Angabe von geeignet gewählten Kernkoordinaten, z. B. cartesischen Koordinaten oder angenäherten kubischen Gitter-Koordinaten [5].

[5] I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel u. P. Gillespie, *Angew. Chem.* 82, 741 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 703 (1970).

[6] Wir danken Herrn Prof. J. Dugundji (Department of Mathematics, U.S.C.) für eine fruchtbare Diskussion, welche folgendes ergab: Die *be*-Matrizen einer FIEM definieren einen endlichen metrischen topologischen Raum, für den die Bezeichnung EM-Raum oder chemische Topologie der FIEM geeignet erscheint. In diesem Raum ist der Abstand *d* zweier Punkte (d. h. EM und EM'), repräsentiert durch ihre *be*-Matrizen *M* und *M'* gegeben als  $d = |M - M'|$ . Der EM-Raum einer FIEM ist ein Unterraum der chemischen Universal-Topologie. Diese bezieht sich auf die Universal-FIEM, welche alle chemischen Verbindungen des Universums enthält. Der Terminus „chemische Topologie“ ist bereits früher verwendet worden im Zusammenhang mit dem Versuch, die räumliche Anordnung von Molekülen topologisch zu beschreiben [5]. Man findet, daß Synthesewege im obengenannten topologischen Raum Ausgangsmaterial-Punkte mit Produkte-Punkten verbinden, oft über andere Punkte, und zwar so, daß der Abstand zweier direkt verknüpfter Punkte jeweils einen bestimmten Wert nicht überschreitet (s. [7]).

[7] I. Ugi u. P. Gillespie, *Angew. Chem.* 83, 982 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, Nr. 12 (1971).