

ANGEWANDTE CHEMIE

87. Jahrgang 1975
Heft 13
Seite 461-496

Zur Beziehung zwischen Struktur und Energie: Bestimmung der Stereochemie von Reaktionswegen aus Kristallstrukturdaten

Von Hans-Beat Bürgi^[*]

Der dreidimensionale Bau von häufig vorkommenden Molekülfragmenten wurde systematisch untersucht, so etwa von Wasserstoffbrücken, O—H···O, Trijodid-Ionen, J_3^- , und anderen linearen dreiatomigen Fragmenten, von tetraedrischen Ionen wie SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $AlCl_4^-$ und verwandten Spezies, von Keto- und Aminogruppen, die zusammen im gleichen Molekül vorkommen, von substituierten [10]Annulen und Cycloheptatrienen, von organischen Fünfringverbindungen sowie von pentakoordinierten Metall- oder Nichtmetallatomen. Die Bindungsabstände und -winkel, welche die Struktur eines solchen Fragments beschreiben, erstrecken sich über Bereiche, die ein Vielfaches der experimentell bedingten Standardabweichung einer Einzelmessung ausmachen. Die verschiedenen geometrischen Strukturparameter eines Fragmentes sind voneinander abhängig, und ihre Korrelation kann mit der Paulingschen Beziehung zwischen Abständen r und Bindungsordnungen n , $r = r_0 - c \log n$, beschrieben werden, wenn n ebenfalls als Funktion von Strukturparametern, vor allem von Winkeln, ausgedrückt wird. Die Summe der Bindungsordnungen n ist um jedes Atom ungefähr konstant und unabhängig von der genauen Struktur der Umgebung. „Standardbindungslängen“ eines Fragmentes werden aus allen vorhandenen Daten durch Ausgleichsrechnung bestimmt und ergänzt durch Kurven, die bevorzugte Abweichungen von der „Standardstruktur“ wiedergeben.

Der Verlauf solcher Korrelationskurven erinnert an Reaktionswege minimaler Energie, soweit sie das strukturelle Geschehen während der nucleophilen Substitutionen (S_N1 und S_N2), der nucleophilen Addition an Carbonylgruppen, der elektrocyclischen, disrotatorischen Ringschlußreaktion von Polyenen, der Pseudorotation von Fünfringverbindungen und des Berry-Mechanismus beschreiben. Für viele dieser Reaktionen sind ungefähre Energiehyperflächen und Reaktionswege aus quantenmechanischen Rechnungen, Kraftfeldmodellen oder aus Interpretationen spektroskopischer Messung (IR und NMR) bestimmt worden. Die aus Strukturkorrelationen bestimmten Reaktionswege werden mit denen, die aus Modellrechnungen stammen, verglichen und stimmen mit ihnen überein.

1. Vorbemerkung

Energie, Reaktivität und biologische Aktivität von chemischen Verbindungen werden mehr und mehr mit dem dreidi-

mensionalen Bau von Molekülen verknüpft. Die daraus hervorgehende, zentrale Bedeutung der Struktur hat dazu geführt, daß die Techniken der Strukturbestimmung – Mikrowellenspektroskopie, Elektronen-, Neutronen- und Röntgenbeugung – so weit entwickelt worden sind, daß es möglich ist, Molekül- und Kristallstrukturen routinemäßig und genau zu messen.

Die heute verfügbare Menge an genauer struktureller Information, die immer noch exponentiell zunimmt, gestattet zu

[*] Dr. H. B. Bürgi
Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
CH-8006 Zürich, Universitätstraße 6 (Schweiz)

fragen, ob aus der Gesamtheit der Daten neue Gesichtspunkte und Zusammenhänge zu gewinnen wären. In der chemischen Literatur sind zahlreiche Antworten auf diese Frage versucht worden. Viele davon haben Wesentliches zum Verständnis der Natur der chemischen Bindung beigetragen. Wir fügen diesen Abhandlungen eine neue Arbeit hinzu, die, wie wir glauben, ein Bindeglied zwischen der „Statik“ geordneter, kristalliner Substanzen und der „Dynamik“ reagierender chemischer Systeme darstellt.

2. Strukturparameter und ihre Standardwerte

Aus der Chemie des 19. Jahrhunderts wurde die Idee geboren, daß ein Molekül als Ansammlung von Atomen verstanden werden kann, die durch Bindungen zusammengehalten werden. Die klassischen Strichformeln der Organischen Chemie deuten an, daß Anzahl und Richtung der Bindungen, die ein Atom eingeht, für dieses charakteristisch sind. Die Idee entstanden bevor das Elektron entdeckt war – hat das chemische Denken seither beeinflußt. Mit der Entwicklung physikalischer Methoden wurde es möglich, immer genauere Auskunft über die Anordnung von Atomen in Molekülen, komplexen Ionen und Kristallgittern zu erhalten und molekulare Struktur, d. h. Konstitution, Konfiguration und Konformation, zu messen. Die Resultate von Strukturbestimmungen, hauptsächlich Kristallstrukturanalysen, haben so den abstrakten Strichformeln zu einer Art physikalischer Realität und zu einer metrischen Grundlage verholfen, die aus Tabellen von interatomaren Distanzen und Valenzwinkeln besteht.

Eine Liste aller bis heute gemessenen Abstände und Winkel umfaßt mehrere Millionen Einzelwerte. Systematische Untersuchungen dieser Daten haben immer wieder gezeigt, daß die Abstände zwischen zwei Atomen gegebener Sorte in Gruppen eingeteilt werden können: 1. Abstände zwischen Atomen, die als chemisch gebunden zu betrachten sind; sie häufen sich um charakteristische Werte, die man als Standard-Bindungslängen bezeichnet. 2. Abstände zwischen nicht gebundenen Atomen; sie sind im allgemeinen größer oder gleich einem unteren Grenzwert, dem van-der-Waals-Abstand. Standardabstände, zwischen gebundenen oder nicht gebundenen Atomen, können ausgedrückt werden als Summe von Standardradien (kovalente, ionische oder van-der-Waals-Radien)^[1a, 2], die hauptsächlich durch die Art der Atome und – weniger ausgeprägt – durch deren Wechselwirkungen mit Nachbaratomen bestimmt sind^[3].

Standardwerte sind auch für Bindungswinkel und Torsionswinkel definiert worden. Aufgrund des Postulats von *Le Bel* und *van't Hoff*, daß die Substituenten am tetrakoordinierten Kohlenstoff tetraedrisch angeordnet sein müssen^[4], hat *Baeyer* – 30 Jahre bevor röntgenographische Methoden zur Verfügung standen – angenommen, daß die Bindungswinkel an einem solchen Kohlenstoffatom $109^{\circ}28'$ betragen^[5]. Die Bestimmung der Kristallstruktur von Diamant hat die Annahme vorerst bestätigt. Spätere Strukturbestimmungen an Kohlenwasserstoffmolekülen führten zu Verfeinerungen dieser Ansicht, z. B. zu den Standardwerten eines C—C—C-Winkels in einer Methylengruppe, der mit $109.5\text{--}112.5^{\circ}$ angegeben wird^[6]. Aus den an gesättigten Kohlenwasserstoffen beobachteten Konformationen sind die bevorzugten Torsionswinkel von 60° , 180° und 300° abgeleitet worden^[7].

Die Strukturen von Peptidgruppen^[8], Purin- und Pyrimidinbasen^[9] sind ebenfalls standardisiert worden, da sie nur unbe-

deutet von ihrer Umgebung beeinflußt werden. Standardstrukturen dieser Molekülbausteine sind eine unerlässliche Voraussetzung für die röntgenographische Bestimmung des dreidimensionalen Baus von Enzymen und Nucleinsäuren.

Der Versuch, die Vielfalt der chemischen Erscheinungen als Summe der Eigenschaften molekularer oder submolekularer Bausteine zu erklären, ist „typisch chemisch“. Additive Modelle erlauben, experimentelle Beobachtungen (Strukturparameter, thermochemische Größen, chemische Verschiebungen) zu ordnen, ohne sie erklären zu müssen.

3. Abweichung von Standardwerten – zwei Ansichten

1. Bemühungen, die Vielfalt molekularer Strukturen auf wenige Bauprinzipien zurückzuführen, sind begleitet von der Erkenntnis, daß gewisse Situationen mit beobachteten oder postulierten Gesetzmäßigkeiten unverträglich sind. Schon *Baeyer* hatte erkannt, daß die C—C—C-Winkel im damals bekannten Cyclopentan kleiner als $109^{\circ}28'$ sein müssen und erfand das Konzept gespannter Moleküle^[5]. Immer, wenn in der Folge Befunde auftauchten, die nicht in ein Schema paßten, wurden für die Abweichungen vom Standard zusätzliche Faktoren verantwortlich gemacht. Konjugation, Hyperkonjugation, Donor-Acceptor-Wechselwirkungen, elektrostatische Wechselwirkungen, van-der-Waals-Anziehungen, sterisch oder geometrisch bedingte Faktoren sind nur einige der qualitativen und quantitativen Störungen und Modelle, die zur Erklärung der experimentellen Beobachtungen herangezogen wurden. Einige dieser Modelle betonen die attraktiven, bindenden Wechselwirkungen zwischen Atomen, andere die repulsiven, nicht-bindenden. Es gibt zwar keine rigorosen quantenmechanischen Kriterien, die es ermöglichen, in einem Molekül bindende von nichtbindenden Wechselwirkungen eindeutig zu unterscheiden; das soll uns aber nicht davon abhalten, die erwähnten Modelle zu gebrauchen, wenn sie helfen, Beobachtungen zu ordnen.

2. In diesem Beitrag gehen wir von einer alternativen Anschauung aus. Sie beruht auf der Tatsache, daß van-der-Waals-Radien in vielen Fällen $0.5\text{--}1\text{ \AA}$ länger sind als die entsprechenden Kovalenzradien^[1a, 2]. Das Spektrum interatomarer Distanzen sollte somit eine Lücke zeigen, welche Bindungsabstände von Nichtbindungsabständen trennt. Während der letzten Jahre sind jedoch immer mehr interatomare Distanzen gefunden worden, die in der Mitte zwischen den herkömmlichen Bereichen für bindende und nichtbindende Abstände liegen. Der

Tabelle 1. Interatomare Distanzen [\AA] in Polyjod-Anionen.

Verbindung	$d(J^1—J^2)$	$d(J^2—J^3)$	$\sigma(d)$	Lit.
$J_2(g)$	2.67	4.30	—	[83, 1a]
$J_2(s)$	2.70	3.54	—	[84]
$[(C_2H_5)_4N]J_7$	2.735	3.435	0.003	[85]
$(NH_4)J_3$	2.791	3.113	0.004	[86]
$[(CH_3)_4N]J_5$	2.81	3.17	0.015	[87]
Cs_2J_8	2.84	3.00	0.03	[88]
CsJ_3	2.842	3.038	0.002	[89, 90]
$[(C_5H_5)_2Fe]J_3$	2.85	2.97	0.02	[91]
	2.89	2.97	0.02	
$[(C_2H_5)_4N]J_3$	2.892	2.981	0.004	[92]
	2.912	2.961	0.004	
$[(C_2H_5)_4N]J_7$	2.904	2.904	0.003	[85]
$[(C_6H_5)_4As]J_3$	2.919	2.919	0.001	[89, 93]
$[(C_5H_5)_2Fe]J_3$	2.93	2.93	0.02	[94]
$[(C_2H_5)_4N]J_3$	2.928	2.928	0.003	[92]
	2.943	2.943	0.003	

molekulare Donor-Acceptor-Komplex von Trimethylamin und Jod, $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdots\text{J}-\text{J}$, ist ein Beispiel^[10]. Der $\text{N}\cdots\text{J}$ -Abstand beträgt 2.27\AA , etwa 0.25\AA mehr als die Summe der Kovalenzradien ($0.70 + 1.33 = 2.03\text{\AA}$), aber 1.4\AA weniger als die Summe der van-der-Waals-Radien ($1.5 + 2.15 = 3.65\text{\AA}$)^[1b]. Der $\text{J}-\text{J}$ -Abstand beträgt 2.83\AA , etwa 0.15\AA mehr als der $\text{J}-\text{J}$ -Abstand in molekularem J_2 . Eine Liste der $\text{J}-\text{J}$ -Abstände in $\text{J}_2(\text{g})$, $\text{J}_2(\text{s})$ und in Polyjod-Anionen (Tabelle 1) deutet ebenfalls darauf hin, daß bindende Abstände von nichtbindenden Abständen nicht immer scharf unterscheidbar sind und daß kovalente Bindungen kontinuierlich in nichtbindende Wechselwirkungen übergehen können.

4. Korrelationen zwischen Strukturparametern

Die Kopplung zwischen der Verkürzung von intermolekularen Abständen und der Verlängerung von intramolekularen Abständen, wie sie am Beispiel des Trimethylamin-Jod-Komplexes gezeigt wurde, ist eine allgemeine Erscheinung und führt im Grenzfall zu zwei identischen Wechselwirkungen. Bent^[11] hat die beiden Abstände, die ein lineares J_3 -Fragment (1) beschreiben, graphisch korreliert (Tabelle 1, Abb. 1a) und gefunden, daß die experimentellen Werte mit einer Abweichung von weniger als 0.05\AA durch eine hyperbolische Kurve wiedergegeben werden. In kristallinen Substanzen, die Anti-

montrichlorid, $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Cl}_3$, enthalten, ist die Umgebung des Antimons oft durch drei weitere Chlorionen Cl' zu einem verzerrten $\text{Cl}'_3\text{SbCl}_3$ -Oktaeder (2) ergänzt. Die Korrelation zwischen den kurzen $\text{Sb}-\text{Cl}$ -Abständen und den längeren $\text{Sb}\cdots\text{Cl}'$ -Abständen ist von der gleichen hyperbolischen Form (Abb. 1b)^[12].

Die beiden $\text{S}-\text{S}$ -Bindungen in 6a-Thiathiophthen-Derivaten^[13] ((3), $\text{X}=\text{S}$) sind zwischen 2.16 und 2.56\AA lang (Tabelle 2). Die größeren $\text{S}\cdots\text{S}$ -Abstände sind etwa 0.5\AA länger als der kovalente Abstand in Dimethyldisulfan (2.023\AA)^[6g] und 1.15\AA kürzer als der van-der-Waals-Abstand (3.7\AA). Die Verteilung der beiden $\text{S}-\text{S}$ -Abstände (Abb. 1c) ist von der gleichen Form wie für $\text{J}-\text{J}$ - oder $\text{Sb}-\text{Cl}$ -Abstände, weist aber zwischen 2.6 und 3.7\AA eine große Lücke auf. In Dithiafurophthenen ((3), $\text{X}=\text{O}$) beträgt der $\text{S}-\text{S}$ -Abstand 2.1\AA , der $\text{O}\cdots\text{S}$ -Abstand $2.3\cdots2.4\text{\AA}$, immer noch deutlich weniger als die Summe der van-der-Waals-Radien (3.25\AA). Um die $\text{O}\cdots\text{S}$ -Abstände mit den $\text{S}\cdots\text{S}$ -Abständen vergleichbar zu machen, haben wir von $\text{d}(\text{O}\cdots\text{S})$ die Summe der Kovalenzradien ($\text{O}: 0.66\text{\AA}$, $\text{S}: 1.04\text{\AA}$) abgezogen und das so erhaltene Abstandsinkrement $\Delta(\text{O}\cdots\text{S})$ zum kovalenten $\text{S}-\text{S}$ -Abstand addiert^[14]. Die entsprechenden Punkte in Abbildung 1c füllen die Lücke zwischen 2.6 und 3.0\AA . Die breite Streuung der $\text{S}\cdots\text{S}$ -Abstände in 6a-Thiathiophthenen und seinen Derivaten deutet darauf hin, daß in der Stammverbindung ((3), $\text{X}=\text{S}$, $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$) Abweichun-

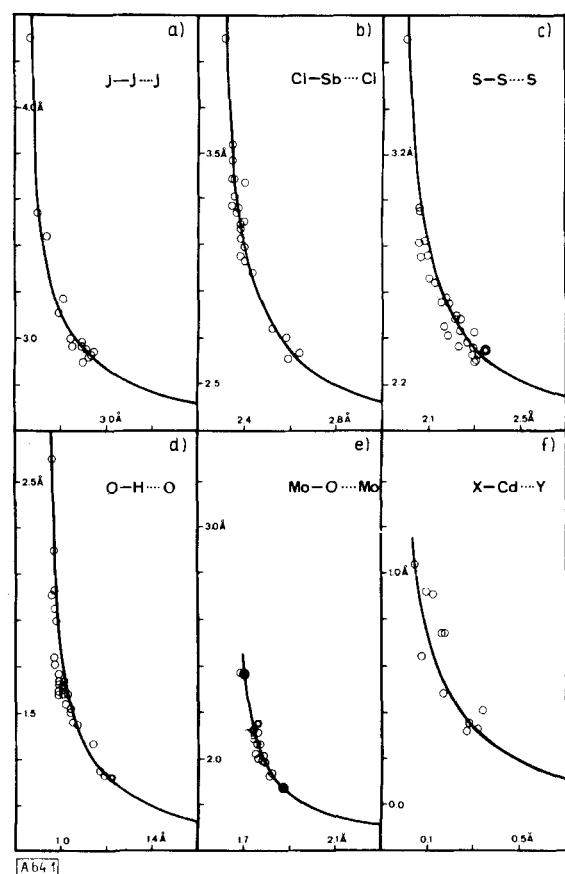
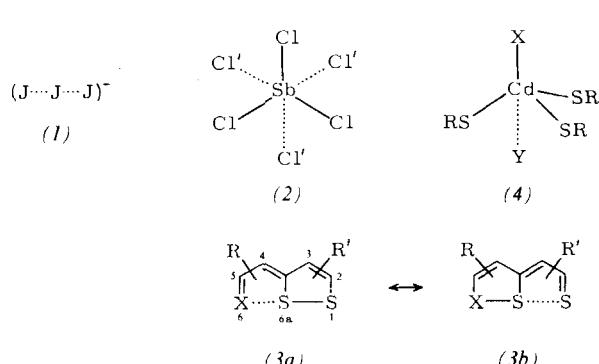


Abb. 1. Korrelationen der interatomaren Abstände in linearen dreiatomigen Molekülen und Molekülfragmenten. Die Kurven sind in Abschnitt 6.3 beschrieben [Gl. (15)], ihre Konstanten in Tabelle 3 zusammengefaßt. a) Polyjod-Anionen (Tabelle 1). b) $\text{Cl}-\text{Sb}\cdots\text{Cl}$ -Fragment [12]. c) 6a-Thiathiophthene (Tabelle 2). d) Wasserstoffbrücken, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$; es wurden nur die in [17] gesammelten Neutronenbeugungsdaten (Januar 1971–März 1972) berücksichtigt; die Daten aus [15] ergeben die gleiche Kurve. e) $\text{Mo}-\text{O}\cdots\text{Mo}$ aus Molybdänoxiden [18]. f) $\text{X}-\text{Cd}(\text{SR})_3\cdots\text{Y}$; beobachtete axiale $\text{Cd}-\text{J}$ -, $\text{Cd}-\text{S}$ - und $\text{Cd}-\text{O}$ -Abstände minus Summe der Kovalenzradien [14, 16] (vgl. Abb. 6.3).



gen von der symmetrischen Anordnung mit sehr kleinem Energieaufwand einhergehen und das Molekül deshalb auf Störungen jeder Art (Substituenten, Kristallgitter, Heteroatome) empfindlich reagiert^[14g].

Weitere Beispiele der hyperbolischen Verteilung von zwei Distanzen in linearen dreiatomigen Systemen sind Wasserstoffbrücken^[15, 17], $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ (Abb. 1d), Sauerstoffbrücken in Molybdänen und Molybdänoxiden^[18], $\text{Mo}-\text{O}\cdots\text{Mo}$ (Abb. 1e), oder trigonal-bipyramidale Komplexe von Cadmium(II), $\text{X}-\text{CdS}_3\cdots\text{Y}$ ((4), Abb. 1f).

Korrelationen zwischen Strukturparametern sind nicht auf Bindungslängen beschränkt. Die Abhängigkeit der Bindungswinkel von Bindungslängen kann am Beispiel von tetraedrischen Ionen verfolgt werden^[19]. Die meisten PO_4 -Tetraeder in Phosphaten und Polyphosphaten zeigen nicht die höchstmögliche Symmetrie (T_d). Wir diskutieren hier nur diejenigen mit ungefährer C_{3v} -Symmetrie, die durch drei Parameter beschreibbar sind (Abb. 2): eine ausgezeichnete Bindung der Länge r_2 , den Durchschnitt $\langle r_1 \rangle$ der drei anderen Bindungslängen und den Durchschnitt $\langle \theta_1 \rangle$ der drei Bindungswinkel, definiert durch r_1 und r_2 . Wenn r_2 länger wird, werden $\langle r_1 \rangle$ und $\langle \theta_1 \rangle$ kleiner, wenn r_2 kürzer wird, werden $\langle r_1 \rangle$ und

$\langle\theta_1\rangle$ größer. Für geringe Abweichungen von T_d -Symmetrie ist die Verlängerung von r_2 ungefähr dreimal so groß wie die Verkürzung von $\langle r_1 \rangle$ (Abb. 3 c). Dies bedeutet, daß die Summe der vier Bindungslängen ungefähr konstant bleibt – ein Resultat, das auch für die entsprechende Normalschwingung der Symmetrie t_2 einer PO_4 -Gruppe in T_d -symmetrischer Umgebung gilt^[20]. Die Ionen SO_4^{2-} (Abb. 3a) und AlCl_4^- verhalten sich gleich wie PO_4^{3-} .

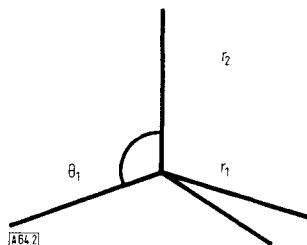


Abb. 2. Definition der Parameter eines C_{3v} -symmetrischen tetraedrischen Moleküls.

Die Familie der XSnCl_3 -Tetraeder umfaßt sowohl Sn^{IV} -Verbindungen (SnCl_4 , CH_3SnCl_3) als auch Sn^{II} -Verbindungen ($\text{MSn}^{II}\text{Cl}_3$)^[22]. Trotz der verschiedenen Substituenten X und der verschiedenen Oxidationsstufen von Sn besteht zwischen der Sn—Cl-Bindungslänge $\langle r_1 \rangle$ und dem Bindungswinkel $\langle\theta_1\rangle$ der gleiche Zusammenhang wie bei PO_4^{3-} (Abb. 3d). Für elektronegative Substituenten X ist $\langle\theta_1\rangle$ kleiner und $\langle r_1 \rangle$ kürzer als für Substituenten geringer oder verschwinden-

der Elektronegativität^[23]. Korrelationen dieser Art sind auch für XSO_3^- , XPO_3^- und OPX_3 -Tetraeder gefunden worden (Abb. 3 b).

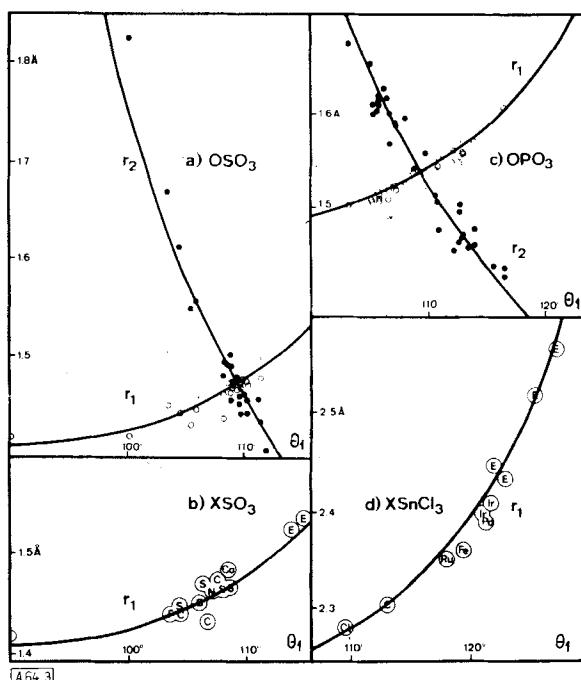


Abb. 3. Korrelationen der Abstände und Winkel in ungefähr C_{3v} -symmetrischen tetraedrischen Molekülen [19]. Die schwarzen Kreise bedeuten r_2, θ_1 -Wertepaare, die weißen Kreise r_1, θ_1 -Wertepaare. Buchstaben bezeichnen das Element M in MSO_3 oder MSnCl_3 , E bezeichnet ein einsames Elektronenpaar. Vgl. Text.

Tabelle 2. S—S-, S—O- und S—N-Abstände [Å] in 6a-Thiathiophthenen und ihren Derivaten (3).

Verbindung	X	$d(\text{S}^1—\text{S}^{6a})$	$d(\text{S}^{6a}—\text{X}^b)$	$\sigma(d)$	Lit.
Dimethyldisulfan	S	2.023	3.7	0.003	[1b, 69]
6a-Thiathiophthen	S	2.361	2.361	0.002	[120]
2,5-Dimethyl-	S	2.358	2.358	0.001	[121]
2,5-Diphenyl-3,4-dimethylen-	S	2.351	2.351	0.001	[122]
2,3,4,5-Tetraphenyl-	S	2.312	2.312	0.002	[123]
2,5-Diphenyl-3,4-dimethyl-	S	2.303	2.303	0.001	[124]
2-(p-Dimethylaminophenyl)-4-phenyl-	S	2.348	2.350	0.002	[125]
2,5-Diphenyl-3,4-diaza-	S	2.319	2.328	0.003	[126]
2,5-Diphenyl-	S	2.362	2.304	0.003	[127]
2,3,4-Triphenyl-	S	2.270	2.375	0.003	[128]
2,5-Diphenyl-3-methyl-	S	2.255	2.398	0.001	[129]
2,5-Diphenyl-3,4-trimethylen-	S	2.329	2.288	0.001	[130]
2-Methyl-	S	2.425	2.301	0.002	[131]
2-Methylthio-3-amino-5-phenyl-	S	2.375	2.266	0.004	[132]
2,5-Dianilino-3,4-diaza-	S	2.475	2.225	0.003	[133]
3,4-Diphenyl-	S	2.232	2.434	0.004	[134]
2-Methylthio-3-benzoyl-5-(p-bromphenyl)-	S	2.454	2.168	0.008	[135]
		2.561	2.163		
2-Methyl-4-phenyl-	S	2.481	2.242	0.002	[136]
2,4-Diphenyl-	S	2.499	2.218	0.003	[137]
Lineare Systeme mit mehr als drei Schwefelatomen	S	2.482	2.209	0.001	[138]
	S	2.580	2.183	0.007	[139]
	S	2.583	2.172	0.007	
	S	2.551	2.156	0.002	[140]
1-Brom-1-nitro-2,4-epidithio-4-phenylbutadiene	O	2.074	2.373	0.007	[141]
2-Nitroso-3,5-epidithio-1,5-diphenyl-2,4-pentadien-1-on	O	2.178	2.034	0.005	[142]
2-(5-Phenyl-1,2-dithiol-3-ylidene)-cyclohexanon	O	2.126	2.255	0.008	[143]
2-(p-Dimethylaminophenyl)-4-phenyl-6,6a-dithiafurophthen	O	2.111	2.284	0.004	[144]
	O	2.101	2.443		
2,4-Diphenyl-6,6a-dithiafurophthen	O	2.106	2.382	0.006	[145]
3-Acetamido-1,2,4-dithiazol-5-thion	O	2.064	2.577	0.003	[146]
	O	2.063	2.567		
3,5-Epidithio-2,5-diphenyl-2,4-pentadienylidene-3-aminochinolin	N	2.364	1.887	0.007	[147]
2,4-Diphenyl-5-(β-methylthiostyryl)-isothiazoliumjodid	N	2.814	1.717	0.008	[147]

5. Analytische Darstellungen der graphischen Korrelationen (Curve fitting)

Alle analytischen Beziehungen, die wir zur Beschreibung der graphischen Korrelationen verwenden, lassen sich auf eine empirische Gleichung von *Pauling* zurückführen, in welcher Bindungslänge r als logarithmische Funktion eines Bindungsparameters n ausgedrückt ist^[25].

$$r = r_0 - c \log n \quad (1)$$

In seiner Arbeit über Atomradien und interatomare Distanzen in Metallen hat *Pauling* die Größe n mit der Anzahl der Elektronenpaare identifiziert, die an einer Bindung teilhaben^[26]. Die Konstante r_0 ist gleich der Referenzbindungslänge der entsprechenden Einfachbindung. Die Größe c ist eine empirische Konstante, die zusammen mit r_0 für das gebundene Paar von Atomen charakteristisch ist.

Um *Paulings* Gleichung zur analytischen Darstellung struktureller Korrelationen verwenden zu können, muß n mit Strukturparametern definiert werden (statt mit einem Modell, das die elektronischen Eigenschaften einer Bindung zu erfassen versucht). Zur Beschreibung der PO_4 -Tetraeder wurden

$$n_2 = 9 \cos^2 \langle \theta_1 \rangle \quad (2)$$

$$n_1 = (4 - 9 \cos^2 \langle \theta_1 \rangle) / 3 \quad (3)$$

gewählt, so daß

$$n_2 + 3n_1 = 4 = \text{const.} \quad (4)$$

Diese letzte Beziehung drückt *Paulings* Postulat aus, daß die Summe der Bindungen zum Zentralatom konstant ist^[26]. Die Parameter r_0 und c , bestimmt anhand einer linearen Ausgleichsrechnung, gelten sowohl für r_1 als auch für r_2 und sind in Tabelle 3 unter anderem für $\text{Al}-\text{Cl}$ -, $\text{Sn}-\text{Cl}$ -, $\text{P}-\text{O}$ - und $\text{S}-\text{O}$ -Bindungen zusammengestellt. Die c -Werte sind, gemessen an ihren Standardabweichungen (0.02 \AA), nicht verschieden, so daß es möglich ist, alle Wertepaare $(r - r_0) / \langle \theta_1 \rangle$ in einem einzigen Diagramm zusammenzufassen und den Kurven der Form

$$\begin{aligned} r_1 - r_0 &= 0.5 \log n_1 \\ r_2 - r_0 &= 0.5 \log n_2 \end{aligned} \quad (5)$$

gegenüberzustellen (Abb. 4). Das strukturelle Verhalten dieser tetraedrisch koordinierten Atome scheint also nur unwesentlich von der Art des Zentralatoms sowie der Liganden abzu-

Tabelle 3. Numerische Werte der Konstanten r_0 und c in Gleichung (1) für verschiedene Bindungen (vgl. Text) [19].

Bindung	$r_0 [\text{\AA}]$	$-c [\text{\AA}]$
$\text{Al}-\text{Cl}$ [a]	2.125	0.49
$\text{Sn}-\text{Cl}$ [a]	2.277	0.48
$\text{S}-\text{O}$ [a]	1.472	0.51
$\text{P}-\text{O}$ [a]	1.534	0.47
$\text{J}-\text{J}$	2.67 [83]	0.85
$\text{Sb}-\text{Cl}$	2.26 [b]	1.03
$\text{S}-\text{S}$	2.02 [69]	0.83
$\text{O}-\text{H}$	0.957 [17]	0.85
$\text{Mo}-\text{O}$	1.67 [18]	0.67 [18]
$\text{Cd}-\text{X}$	—	1.05 [16]

[a] Durch Ausgleichsrechnung bestimmt.

[b] Aus [1a], korrigiert nach [3].

hängen^[27] (eine analytische Funktion für die hyperbolische Abhängigkeit zweier Bindungslängen voneinander (Abb. 1) wird in Abschnitt 6.4 aus Gl. (1) abgeleitet).

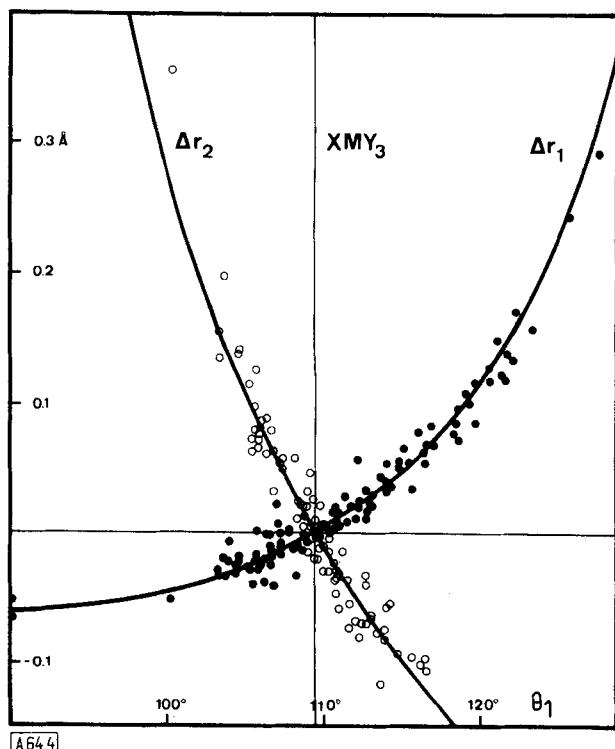


Abb. 4. Korrelation der Abstände und Winkel in ungefähr C_{3v} -symmetrischen tetraedrischen Molekülen. Alle Daten, bezogen auf einen gemeinsamen Ursprung [19].

Die Wechselbeziehungen in Abbildung 4 erstrecken sich über einen Bereich von $\approx 35^\circ$ in $\langle \theta_1 \rangle$ und $\approx 0.4 \text{ \AA}$ in $\langle r_1 \rangle$ oder r_2 ; die Abweichungen der experimentellen Punkte von den Kurven betragen im allgemeinen weniger als 3° in $\langle \theta_1 \rangle$ und weniger als 0.03 \AA in $\langle r_1 \rangle$ und r_2 ; diese Größenordnungen sind typisch für die meisten in diesem Bericht erwähnten Korrelationen.

Gleichungen der Form (1)–(4) sollten als empirische Beziehungen verstanden werden, welche zeigen, wie die Vielfalt von denkbaren atomaren Anordnungen einzuschränken ist. Die Interpretation von n als „Bindungsstärke“, „Bindungsordnung“, „Bindungszahl“ etc. dient höchstens einer besseren Übersicht über die Daten, kann sich jedoch nicht auf ein solides theoretisches Fundament berufen. Das zeigt sich auch darin, daß neben der logarithmischen Funktion von *Pauling* zahlreiche andere lineare und nicht-lineare Beziehungen zwischen Strukturparametern gute Korrelationen, d. h. hohe Korrelationskoeffizienten ergeben^[28].

Die analytische Form dieser Funktionen ist im Grunde unwichtig; wichtig ist, daß die Existenz solcher Korrelationen gestattet, Begriffe wie Standardbindungslänge, Standardbindungswinkel oder Standardstruktur zu präzisieren und zu erweitern. An Stelle der etwas willkürlichen Durchschnittsbildung über Strukturparameter aus sehr verschiedenen Molekülen^[29] tritt jetzt die Festlegung einer (möglichst hochsymmetrischen) Standardstruktur, deren (meist nicht beobachtete) Parameter durch geeignete Ausgleichsrechnungen aus allen Beobachtungen bestimmt werden. Abweichungen von der Standardstruktur folgen in engen Grenzen einer Kurve. Ihre numeri-

schen Parameter werden ebenfalls aus der Ausgleichsrechnung erhalten und beschreiben, zusammen mit der Standardstruktur, das strukturelle Verhalten eines Strukturelementes, z. B. eines Tetraeders (Tabelle 3).

6. Interpretation der Korrelationen

Die beschriebenen Gesetzmäßigkeiten dienen zwar der Systematisierung einer großen Menge von Daten; es bleibt aber die Frage, wo sie sich in das vorhandene chemische Tatsachenmaterial sinnvoll einordnen lassen und wie sie zum besseren Verständnis chemischer Reaktionen beitragen können.

6.1. Chemische Reaktionen

Ein Ansatz zu einer Antwort ergibt sich zwangsläufig: Die fließenden Übergänge zwischen bindenden und nichtbindenden Atomabständen, die durch eine Vielzahl struktureller Daten belegt wurden, sind ein notwendiges Merkmal jeder chemischen Umsetzung, in welcher neue Bindungen geknüpft oder bestehende Bindungen gelöst werden.

Chemische Reaktionen werden im allgemeinen charakterisiert durch ihre Edukte und Produkte sowie durch ihren thermodynamischen, kinetischen und mechanistischen Verlauf. Während Edukt- und Produktmolekül strukturell (Röntgenbeugung, Elektronenbeugung, Mikrowellenspektroskopie), spektroskopisch (UV, IR, NMR, MS) und energetisch (Thermochemie) ziemlich genau beschrieben werden können, stützen sich viele der postulierten Reaktionsmechanismen auf mehr oder weniger eindeutige Interpretationen von kinetischen und anderen mechanistischen Untersuchungen.

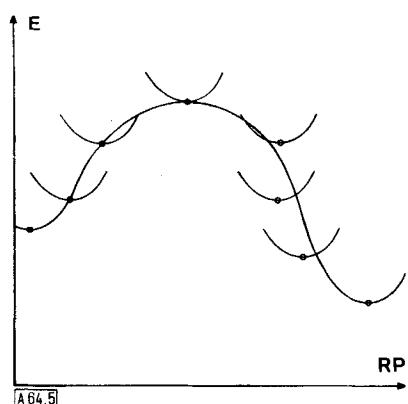


Abb. 5. Energieprofil. E = Energie, RP = Reaktionsweg.

Die Resultate dieser Experimente sind in einfachen Energieprofilen als Verknüpfung von Energie- und Reaktionskoordinate zusammengefaßt (Abb. 5). Obwohl sich solche Diagramme großer Beliebtheit erfreuen, werden Energie- und Reaktionskoordinate selten genau definiert. Eyring und Polanyi^[30] haben angenommen, daß jeder chemischen Reaktion eine Energiehyperfläche zugrunde liegt. Der Weg, der von den Reaktanden auf dieser Hyperfläche durchlaufen wird, hängt ab vom Impuls und der kinetischen Energie der Moleküle und ist für jedes Molekül verschieden (trajectories). Wir können für unsere Zwecke die Dynamik einer wirklichen Reaktion vernachlässigen und nur die Energiehyperfläche betrachten. Auf dieser Fläche werden Kurven definiert, welche die Minima

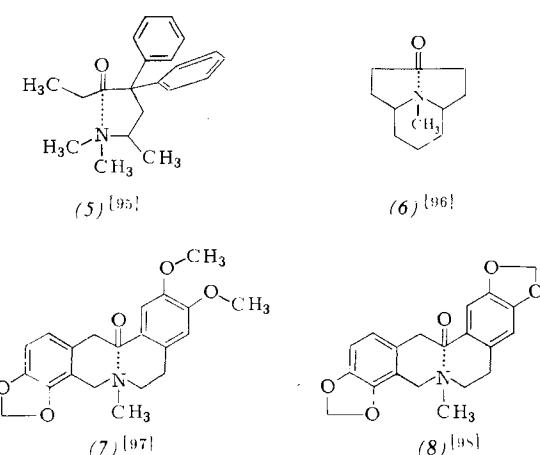
(Edukte, Produkte und Zwischenprodukte) entlang „Talsohlen“ und über „Pässe“ (Übergangszustände, aktivierte Komplexe) verbinden^[31] und von der translatorischen, rotatorischen und vibratiorischen Energie der Reaktanden unabhängig sind. Wir nennen solche Kurven Reaktionswege minimaler Energie oder einfach Reaktionswege. Über den genauen Verlauf von Reaktionswegen, d. h. über die synchronen Änderungen der Abstände und Winkel in den Reaktanden, ist wenig an gesichertem Wissen vorhanden. Quantenmechanische Untersuchungen und empirische Modell-Kraftfeld-Rechnungen beginnen diese Lücken langsam aufzufüllen, bedürfen aber für chemisch interessante Systeme immer noch immens großen Rechenaufwands.

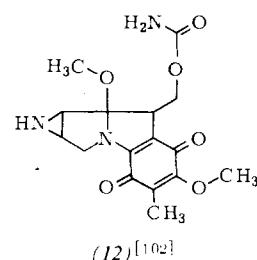
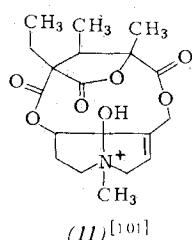
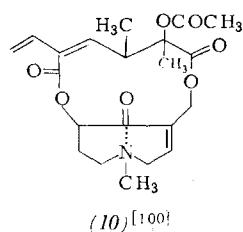
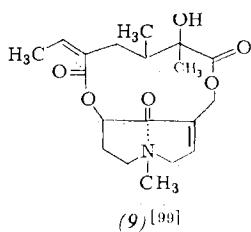
Wenn es möglich wäre, die Reaktanden einer chemischen Reaktion an irgend einem Punkt auf dem Reaktionsweg (Abb. 5) einzufrieren, könnte die Kernfiguration an diesem Punkt in Ruhe studiert und das Vorgehen für eine genügende Anzahl von Punkten wiederholt werden. Die so erhaltene Abfolge von statischen Momentaufnahmen, als Film abgespult, würde das Zusammenspiel der verschiedenen Kernbewegungen während einer Reaktion verdeutlichen. Diese Idee kann dadurch praktisch verwirklicht werden, daß reaktive Gruppen in geeigneter Weise in eine Molekül- oder Kristallstruktur (Trägerstruktur) eingebaut und so an einem bestimmten Punkt des Reaktionsweges festgehalten werden. Inter- oder intramolekulare Spannungen in der Trägerstruktur übernehmen die Rolle der treibenden Kraft, die die reaktiven Gruppen aus dem Minimum des Energieprofils hinauf in Richtung des aktivierte Komplexes schiebt. Die Trägerstruktur kann mit konventionellen Mitteln untersucht werden.

6.2. Nucleophile Addition an Carbonylgruppen

Eine Reihe von Alkaloid- und anderen Molekülen [(5)–(12)], die einen tertiären Aminstickstoff und eine Carbonylgruppe enthalten, verdeutlicht dieses Gedankenexperiment. Die C₃- oder C₄-Ketten zwischen Amin- und Carbonylfunktion sind so gefaltet, daß der nucleophilen Aminstickstoff N dem elektrophilen Kohlenstoff der Carbonylgruppe RR'C=O nahe kommt (N···C=O) und diesen in Richtung auf ein tetraedrisches Zwischenprodukt hin pyramidalisiert^[32]. Die Beziehung zwischen dem Abstand d(N···C) und der Abweichung Δ des Carbonylkohlenstoffs aus der Ebene seiner drei Liganden R, R' und O (Abb. 6a) ist gegeben durch

$$d(N \cdots C) = -c_1 \log n_1 + d(C - N) \quad (6)$$





Die Konstante c_1 beträgt 0.85 \AA ; die Standard-C—N-Bindungslänge $d(C—N)$ ist $1.48\text{--}1.50 \text{ \AA}$; $n_1 = (\Delta/\Delta_{\max})^2$ ^[119]; Δ_{\max} ist der Wert von Δ für ein tetraedrisches $RR'C(O^-)(N^+R_3)$ -Fragment, er beträgt $0.44\text{--}0.42 \text{ \AA}$ (Abb. 6a). Für die Bindungslänge der Carbonylgruppe $d(C=O)$ gilt eine ähnliche Beziehung

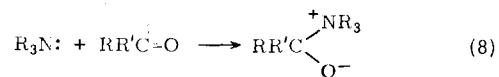
$$d(C=O) = -c_2 \log n_2 + d(C—O) \quad (7)$$

Für c_2 wurde Paulings Wert 0.71 \AA gewählt, für $d(C—O)$ die Standard-Einfachbindungslänge 1.43 \AA ; mit $n_2 = 2 - n_1$ wird (wie oben) die Bedingung erfüllt, daß die Summe der Bindungen konstant und gleich zwei ist.

Die Lagen der Aminstickstoffatome bestimmen eine Linie, die durch das Carbonylkohlenstoffatom verläuft und mit der $C=O$ -Bindung einen Winkel von etwa 107° bildet, die Gerade liegt ungefähr in der Ebene, die den Winkel RCR' halbiert. Die Verbindungsgeraden $N \cdots C$ fällt fast genau mit den Richtungen der einsamen Elektronenpaare an den Stickstoffatomen

$(O \cdots C=O)$ ist die Pyramidalisierung der Carbonylgruppe deutlich kleiner als für ein nucleophiles Stickstoffatom im gleichen Abstand ($N \cdots C=O$)^[33]. Diese Tatsache fordert dazu heraus, die Pyramidalisierung Δ und ihre Abhängigkeit vom Abstand „nucleophiles Zentrum ... elektrophiles Zentrum“ als Maß für die Nucleophilie der Eintrittsgruppe zu betrachten^[34].

Die nach abnehmenden $N \cdots C$ -Abständen geordneten strukturellen Daten ergeben eine zusammenhängende Beschreibung des Reaktionsweges der nucleophilen Addition von Aminstickstoff an eine Ketogruppe:



Der nucleophile Stickstoff nähert sich unter einem ungefähr tetraedrischen Winkel dem elektrophilen Kohlenstoff der Ketogruppe, welche während dieses Prozesses pyramidal wird und deren $C—O$ -Bindungslänge zunimmt (Abb. 6b). Am Ende steht das tetraedrische Zwischenprodukt, welches entlang des gleichen Weges (in umgekehrter Richtung durchlaufen) wieder in eine trigonale elektrophile und in eine nucleophile Verbindung zerfällt.

Dieser Reaktionsverlauf stimmt mit dem allgemein akzeptierten Mechanismus überein^[35]. *Storm* und *Koshland*^[36] haben zudem die größten Lactonisierungsgeschwindigkeiten an Molekülen mit intramolekularen $(O \cdots C=O)$ -Winkeln α (Abb. 6b) von etwa 98° gemessen. Kinetische und strukturelle Daten führen also übereinstimmend zum Schluß, daß der nucleophile Angriffswinkel größer als 90° ist und – wahrscheinlich auch im Übergangszustand – etwa $100\text{--}110^\circ$ beträgt^[37].

Die Arbeitshypothese, nach welcher der Zusammenhang zwischen $d(N \cdots C=O)$ und Δ (Abb. 6) ein Modell für den strukturellen Verlauf der Reaktion (8) darstellt, d. h. mit einem Tal der entsprechenden Energiehyperfläche zusammenfällt, muß zumindest qualitativ gerechtfertigt werden, da die struktu-

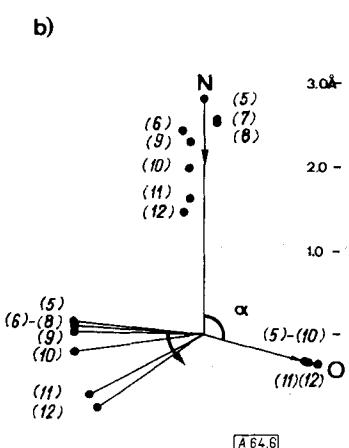
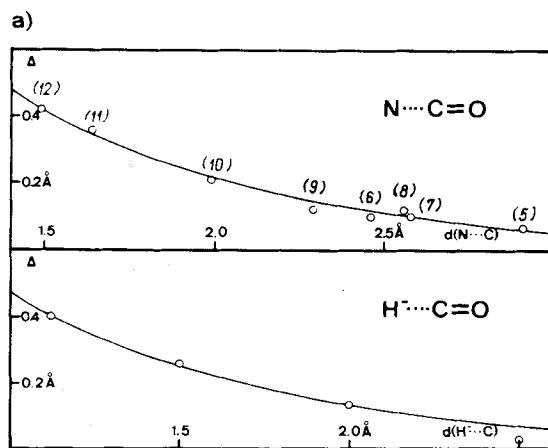


Abb. 6. Reaktionsweg der nucleophilen Addition an eine Carbonylgruppe. a) Δ versus $d(N \cdots C)$, strukturelle Daten (oben); Δ versus $d(H \cdots C)$, berechnete Daten (unten). b) Projektion der $RR'C(O)(NR_3)$ -Gruppe auf die $N \cdots C=O$ -Ebene. Oben: nucleophiler Stickstoff N; rechts: Carbonylsauerstoff O; links: Projektion der $RR'C$ -Ebene. Verbindungen (5)–(12).

zusammen, die mit Hilfe der lokalen C_3 -Achsen abgeschätzt wurden (Abb. 6b). Für ein nucleophiles Sauerstoffatom im Abstand $d(O \cdots C)$ vom elektrophilen Kohlenstoffatom

reelle Korrelation (Abb. 6) auf Gleichgewichtsstrukturen beruht und keinen direkten Hinweis auf energetische Parameter gibt. Im vorliegenden Fall wurden Hartree-Fock-SCF-LCGO-MO-

Berechnungen für eine Modellreaktion durchgeführt: Die Bildung des Methanolat-Ions aus einem Formaldehyd-Molekül und einem Hydrid-Ion^[38]



Der Reaktionsweg (Abb. 7) wurde als Funktion des Abstandes $d(\text{H}^- \cdots \text{C}=\text{O})$ berechnet, wobei die totale Energie bezüglich der Strukturparameter Δ und $d(\text{C} \cdots \text{O})$ minimiert wurde. Die Anordnung der Reaktanden ist von Anfang bis Ende der Reaktion spiegelsymmetrisch. Für Abstände $d(\text{H}^- \cdots \text{C}) > 3 \text{ \AA}$ befindet sich H^- in der Ebene des CH_2O -Moleküls auf der Winkelhalbierenden HCH . Für $3 \text{ \AA} > d(\text{H}^- \cdots \text{C}) > 2.5 \text{ \AA}$ gleitet das Anion aus dieser Ebene hinaus über die zwei Formaldehydwasserstoffe – die Abstände $d(\text{H}^- \cdots \text{H})$ verändern sich in diesem Bereich praktisch nicht – bis es die optimale Richtung für den Angriff auf den Kohlenstoff findet. Im letzten Teil des Reaktionsweges erfolgt der nucleophile Angriff des Hydrid-Ions auf den elektrophilen Kohlenstoff, der dabei pyramidalisiert wird und die Bindung zum Sauerstoff verlängert. Der Angriffswinkel $\text{H}^- \cdots \text{C} \cdots \text{O}$ beträgt $120\text{--}109^\circ$ (Abb. 7). Die Beziehung zwischen $d(\text{H}^- \cdots \text{C})$ und Δ (Abb. 6a, unten) ist

$$d(\text{H}^- \cdots \text{C}) = -0.9 \log(\Delta/0.4)^2 + 1.13 \text{ \AA} \quad (10)$$

Die totale Energie nimmt mit fortschreitender Reaktion ab ohne durch ein Maximum zu gehen und erreicht für das Methanolat-Ion ein Minimum. Die totale Energieänderung beträgt 48 kcal/mol . Das Tal in der Energiehyperfläche wird um so enger, je mehr die Wechselwirkungen zwischen dem isotropen $1s$ -Orbital von H^- und den anisotropen π - und π^* -Orbitalen von CH_2O zur totalen Energie beitragen.

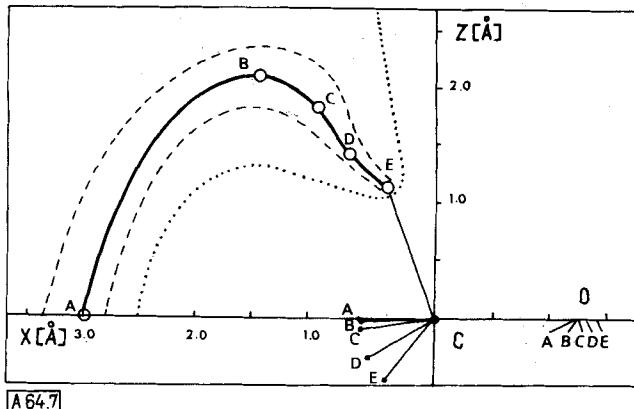


Abb. 7. Berechneter Reaktionsweg der nucleophilen Addition eines Hydrid-Ions an Formaldehyd. Die Punkte A–E entsprechen $\text{H}^- \cdots \text{C}$ -Abständen von $3.0, 2.5, 2.0, 1.5$ und 1.12 \AA mit berechneten Stabilisierungsgewinnen von $19.4, 21.2, 26.7, 39.9$ und 48.4 kcal/mol . Die gestrichelten und punktierten Kurven stellen Wege dar, die 0.6 bzw. 6.0 kcal/mol höher liegen als der Reaktionsweg minimaler Energie (links). Energieprofile für Auslenkungen von H^- aus der XY-Ebene (rechts).

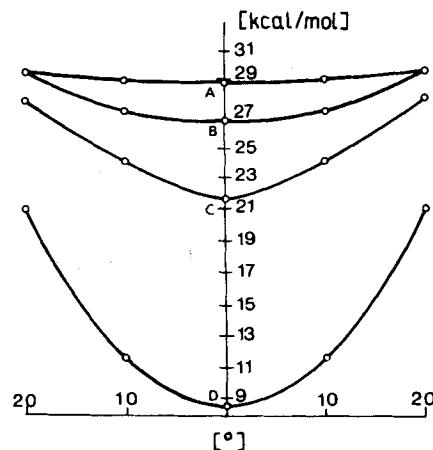
Die Übereinstimmung der Resultate von Kristallstrukturuntersuchungen mit denjenigen von kinetischen Experimenten und von Rechnungen an einem isolierten Modellsystem bestreiten zum Schluß, daß der Reaktionsweg in Abbildung 6 die wichtigsten stereochemischen Merkmale einer nucleophilen Addition richtig wiedergibt. Die Addition und Elimination anderer Nucleophile (Bildung und Hydrolyse von Acetalen, Ketalen, Estern, Amiden, Anhydriden etc.) sollten ähnlich ver-

laufen^[37], wenn auch die genaue Richtung des nucleophilen Angriffs und der Grad der Pyramidalisierung der Carbonylgruppe von der Art der Nucleophil-Carbonyl-Wechselwirkung^[33], von stereoelektronischen Effekten^[37, 39–42] und von nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen den Substituenten der reaktiven Gruppen abhängen werden.

Der Carbonylgruppe kommt in der Organischen Chemie und in der Biochemie eine zentrale Funktion zu, da sie ein wichtiger Baustein mancher natürlicher und synthetischer Moleküle ist, viele Reaktionen eingeht und Ausgangspunkt für die Erzeugung molekularer Asymmetrie sein kann. Die hier erörterten Resultate werden, zusammen mit weiteren Untersuchungen über die Struktur und Energie der Übergangszustände und über die Säure-Base-Katalyse, ohne Zweifel auch zum besseren Verständnis enzymatischer Reaktivität und Spezifität beitragen; die Kristallstrukturen von natürlichen Inhibitorkomplexen der proteolytischen Enzyme Chymotrypsin^[43a] und Trypsin^[44] repräsentieren in der Tat Zwischenstufen auf dem Weg zum tetraedrischen Zwischenprodukt der Amidhydrolyse, die mit dem hier beschriebenen stereochemischen Verlauf solcher Reaktionen vereinbar sind^[43b].

6.3. Nucleophile Substitutionen an tetraedrischen Molekülen

Nucleophile Substitutionsreaktionen an tetraedrisch koordinierten Atomen, im besonderen an Kohlenstoffatomen, gehören zu den am besten untersuchten Reaktionen. Ihre Geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind entweder bimolekular (S_N2) oder unimolekular (S_N1). Hypothesen über den strukturellen Verlauf von S_N2 -Reaktionen besagen, daß sich die Bindung zwischen Zentralatom und Abgangsgruppe in dem Maße löst, wie sich die Bindung zwischen Zentralatom



und nucleophiler Eintrittsgruppe ausbildet. Die Änderung der Energie ist charakterisiert durch ein einziges Maximum (Übergangszustand), das zwischen zwei Minima (Edukt und Produkt) liegt. Im Verlauf einer S_N1 -Reaktion hingegen dissoziert ein Ligand vom Zentralatom ab; das planare, trikoordinierte (solvatisierte) Zwischenprodukt bildet nach einer gewissen Zeit eine Bindung zur nucleophilen Eintrittsgruppe. Im Zusammenhang mit Korrelationen von Gleichgewichtsstrukturparametern

tern sind kinetische und mechanistische Klassifikationen zwar bedeutungslos; trotzdem haben wir die Nomenklatur von *Hughes* und *Ingold*^[45] beibehalten, um anzudeuten, daß Strukturkorrelationen, die mit S_N2-Reaktionen in Verbindung gebracht werden, alle Bindungslängen und -winkel der Einheit „tetraedrisches Molekül – nucleophile Eintrittsgruppe“ berücksichtigen, während sich entsprechende Korrelationen für S_N1-Reaktionen nur auf die Strukturparameter des tetraedrischen Moleküls beziehen.

Die S_N2-Reaktion

Kristallstrukturdaten von Cadmiumkomplexen in verschiedenen Kristallgittern können so geordnet werden, daß sie die strukturellen Änderungen beschreiben, die während der S_N2-Reaktion an einem tetraedrisch koordinierten Atom ablaufen^[16].

Die Komplexe enthalten Cd^{II}-Ionen in verzerrt trigonal-bipyramidaler Umgebung [(4)]. Die drei äquatorialen Liganden koordinieren über Schwefelatome. Die axialen Liganden X und Y sind über Jod-, Schwefel- oder Sauerstoffatome an Cd gebunden. Die verschiedenartigen axialen Metall-Ligand-Abstände werden in vergleichbare Abstandsinkremente Δx und Δy umgerechnet, indem man von $d(Cd \cdots X)$ beziehungsweise von $d(Cd \cdots Y)$ die Summe der entsprechenden Kovalenzradien subtrahiert^[14]. Das Cadmiumatom liegt im allgemeinen nicht in der Ebene der drei Schwefelatome. Seine Abweichung aus dieser Ebene in Richtung auf den axialen Liganden X ist Δz ; der durchschnittliche Winkel $\alpha_x = \langle \alpha(X \cdots Cd \cdots S) \rangle_3$ ist größer, der durchschnittliche Winkel $\alpha_y = \langle \alpha(Y \cdots Cd \cdots S) \rangle_3$ kleiner als 90°^[46].

Aus der graphischen Korrelation von Δx , Δy und Δz sind folgende Trends ersichtlich (Abb. 8): Kleine Δx gehen einher mit großen Δy und Δz . Mit größer werdenden Δx werden Δy und Δz kleiner. Wenn $\Delta x \approx \Delta y \approx 0.32 \text{ \AA}$, dann ist $\Delta z \approx 0$, d. h. die Koordination ist trigonal-bipyramidal, und beide axialen Abstände sind etwa 0.3 Å größer als die Summe der entsprechenden Kovalenzradien und ungefähr gleich der Summe der Ionenradien. Die Änderungen der äquatorialen Cd–S-Abstände während dieses Prozesses sind nicht signifikant^[16].

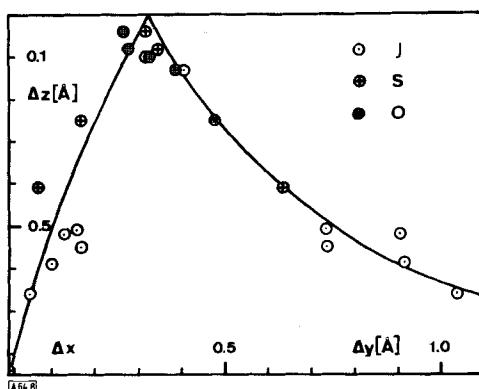
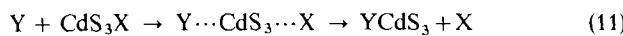


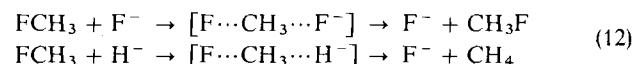
Abb. 8. Nucleophile Substitution an Cd^{II}: Korrelation von Δz mit den Abstandsinkrementen Δx und Δy [14] (beobachtete Abstände minus Summe der entsprechenden Kovalenzradien). Vgl. Text (Gl. (13) und [46]).

Die beobachteten Regelmäßigkeiten beschreiben den strukturellen Verlauf der Reaktion:



Die Reaktion beginnt mit einem tetraedrischen CdS₃X-Molekül und einem fünften potentiellen Liganden Y auf der Tetraederfläche gegenüber von X. Während Y sich an Cd annähert, wird die CdS₃-Pyramide flacher, und X entfernt sich von Cd. Wenn die Abstandsinkremente Δx und Δy gleich sind, ist Cd coplanar mit seinen drei Schwefelgigandatomen. Je mehr sich Y an Cd annähert, um so mehr entfernt sich X von ihm, und die Reaktion endet mit dem YCdS₃-Molekül (mit invertierter CdS₃-Pyramide) und einem freien Liganden X.

Die gleiche Folge von strukturellen Änderungen wird für nucleophile Substitutionsreaktionen an Kohlenstoffatomen postuliert. Diese Hypothese kann mangels experimenteller Daten^[47] nicht mit Korrelationen zwischen Strukturparametern nachgeprüft werden, aber sie stimmt im großen und ganzen überein mit den Resultaten von ab-initio-Rechnungen^[48] für die Reaktionen



Die axialen Bindungen im trigonal-bipyramidalen Übergangszustand oder Zwischenprodukt sind deutlich länger als die entsprechenden Bindungen in den tetraedrischen Molekülen (um $\approx 0.85 \text{ \AA}$ für C–H; $\approx 0.5 \text{ \AA}$ für C–F; $\approx 0.3 \text{ \AA}$ für Cd–X oder Cd–Y)^[49]. Analysen der berechneten Elektronendichte-Verteilung in trigonal-bipyramidalen Molekülen^[48, 50] zeigen, daß die axialen Bindungen stark ionischen Charakter haben, die äquatorialen Bindungen aber kovalent sind – in Übereinstimmung mit dem Bild, das sich aus den Bindungsabständen ergibt.

Die experimentellen Punkte in Abbildung 8 werden durch Funktion (13) wiedergegeben^[46]

$$\begin{aligned} \Delta x &= -1.05 \log(\frac{1}{2} + \frac{3}{2} \cos \alpha_x) \\ \Delta y &= -1.05 \log(\frac{1}{2} + \frac{3}{2} \cos \alpha_y) \end{aligned} \quad (13)$$

wobei die Konstanten so gewählt sind, daß die Funktion durch die Punkte $[\Delta x = 0, \alpha_x = 109.47^\circ]$ und $[\Delta x = \infty, \alpha_x = 70.53^\circ]$ verläuft. Identifikation von $(\frac{1}{2} + \frac{3}{2} \cos \alpha_x)$ und $(\frac{1}{2} + \frac{3}{2} \cos \alpha_y)$ mit Paulings Bindungsordnungen n_x und n_y führt wie im Fall der tetraedrischen Moleküle oder der nucleophilen Addition an Carbonylgruppen zur Invarianz

$$n_x + n_y = 1 = \text{const.} \quad (14)$$

an einem beliebigen Punkt des Reaktionsweges. Die gegenseitige Abhängigkeit der Abstände Δx und Δy ergibt sich aus Gl. (13) und (14) zu

$$10^{-(\Delta x / 1.05)} + 10^{-(\Delta y / 1.05)} = 1 \quad (15)$$

Dieser Typ von Funktion hat eine hyperbolische Form; er beschreibt die Verteilung der Bindungslängen aller in Abbildung 1 gezeigten linearen dreiatomigen Systeme: J_3^- , $S-S-S$, $Cl \cdots Sb-Cl$, $Mo-O-Mo$, $O-H-O$ und $X-CdS_3-Y$. Den meisten dieser Beispiele ist gemeinsam, daß die dreiatomigen Molekülfragmente als Dreizentren-Vierelektronen-Systeme aufgefaßt werden können. Das dürfte ein Grund dafür sein, daß sich so verschiedenartige Systeme über große Be-

reiche interatomarer Distanzen so ähnlich verhalten (vgl. Abschnitt 7.3).

Die S_N1 -Reaktion

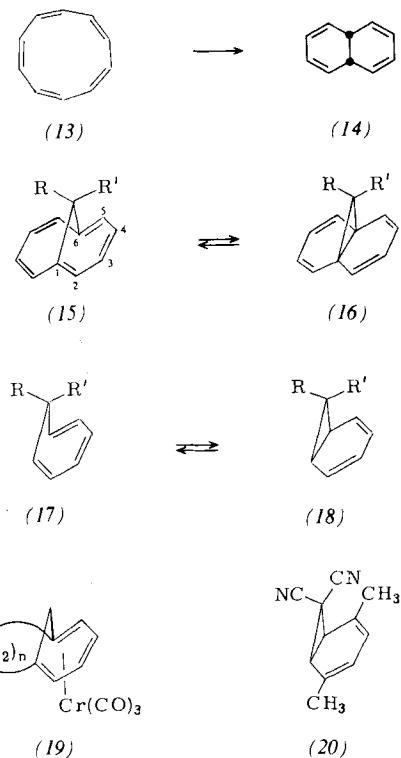
In Abschnitt 4 haben wir die Ähnlichkeit im Verhalten von AlCl_4^- , PO_4^{3-} - und SO_4^{2-} -Tetraedern mit angrenzender C_{3v} -Symmetrie erörtert: Wenn die axiale Bindungslänge r_2 größer wird, nähert sich das Zentralatom der Ebene der drei übrigen Liganden, deren Bindungen zum Zentralatom kürzer werden (Abb. 4). Die beobachteten Strukturkorrelationen entsprechen den Verzerrungen eines T_d -symmetrischen Standardmoleküls, die man für eine S_N1 -Reaktion erwarten würde: Die axiale Bindung wird geschwächt und schließlich gespalten; planare MX_3 -Moleküle, z. B. die Lewis-Säuren AlCl_3 oder SO_3 , werden gebildet. Genaue Information über verzerrte tetraedrische Kohlenstoffatome ist spärlich. Die relevanten Parameter von tert.-Butylchlorid^[51], dem Prototyp eines Moleküls mit S_N1 -Reaktivität, liegen nahe an unseren Kurven, was vermuten lässt, daß diese eine annehmbare Näherung für den S_N1 -Reaktionsweg dieses Moleküls darstellen.

Die r_1, θ_1 -Kurve, soweit sie von Molekülen des Typs YSO_3 und YSnCl_3 bestimmt ist, beschreibt die Entfernung eines Elektronenpaares von einer trikoordinierten, pyramidalen MX_3 -Einheit, z. B. $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_3 + 2e^-$. Die Punkte, die diesen Oxidationsprozeß repräsentieren, liegen auf der gleichen Kurve, die auch die S_N1 -Dissoziation von MX_4 beschreibt (Abb. 3 b, d).

6.4. Elektrocyclische Reaktionen: Eine disrotatorische Ringschlußreaktion

Aus dem Prinzip der Erhaltung der Orbitalsymmetrie^[52] folgt, daß chemische Reaktionen dann leicht und konzertiert ablaufen, wenn die besetzten Orbitale eines Moleküls von Anfang bis Schluß einer Reaktion als bindend zu beschreiben sind. Die elektrocyclische Ringschlußreaktion von Cyclodecapentaen (13) zu *cis*-4a,8a-Dihydronaphthalin (14) ist thermisch erlaubt, sie scheint bei ca. -10°C abzulaufen^[53]. Der Verlauf des Reaktionsweges dürfte bestimmt werden durch Änderungen der Konformation und der π -Konjugation, durch Umhybridisierung und Änderung der bindenden Wechselwirkung zwischen C(1) und C(6) sowie durch Abstoßung zwischen H(1) und H(6).

Moleküle, deren Strukturen ein Modell für einen Teil des Reaktionsweges abgeben könnten, sind 1,6-Methano-[10]annulen ((15), $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$) und seine substituierten Verwandten (sowie substituierte Cycloheptatriene (17) und Norcaradiene (18) als Modell für die verwandte Reaktion Hexatrien \rightarrow Cyclohexadien). Aus ^{13}C -NMR-Experimenten ist bekannt^[54], daß die Energiebarriere des Prozesses (15) \rightarrow (16) ($\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$) kleiner als 6.6 kcal/mol ist. 11,11-Dimethyl-1,6-methano-[10]annulen ((15), $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$) ist stabiler (0.2 kcal/mol!), 11-Cyan-11-methyl-1,6-methano-[10]annulen ((15), $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{CN}$) weniger stabil als das entsprechende tricyclische Tetraen (16). 7,7-Dimethoxycarbonylnorcaradien ist stabiler (0.25 kcal/mol) als das entsprechende Cycloheptatrien (17) ($\text{R}=\text{R}'=\text{COOCH}_3$). Die Energiebarriere zwischen diesen Valenztautomeren beträgt etwa 7 kcal/mol^[55]. Diese Resultate zeigen, wie leicht die Struktur solcher Verbindungen durch Störungen verändert wird. Es erstaunt daher nicht, daß die röntgenographisch bestimmten Abstände zwischen den beiden



Brückenkopf-C-Atomen in zwei nicht symmetrieverknüpften Molekülen von (15) ($\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$) 1.78 Å und 1.83 Å betragen^[56], etwa 0.3 Å mehr als für die C—C-Bindungen eines Cyclopropanrings. In Cycloheptatrien-Derivaten (19), die an $\text{Cr}(\text{CO})_3$ koordiniert sind, betragen die entsprechenden $\text{C}\cdots\text{C}$ -Abstände 1.65 Å ($n=3$)^[57] und 1.72 Å ($n=4$)^[58]. In allen vier Strukturen weicht C(1) um Δ aus der Ebene der drei C-Liganden ab in Richtung auf C(6) und entsprechend C(6) in Richtung auf C(1). Die Beziehung zwischen dem $\text{C}(1)\cdots\text{C}(6)$ -Abstand und der Nichtplanarität Δ (Tabelle 4, Abb. 9a) wurde analog zu anderen Beispielen formuliert:

$$d(\text{C}(1)\cdots\text{C}(6)) = -0.71 \log(\Delta/\Delta_{\max}) + d(\text{C}\text{—}\text{C}) \quad (16)$$

Die prälogarithmische Konstante ist identisch mit Paulings Wert für C—C-Bindungen, $\Delta_{\max} \approx 0.31$ Å und $d(\text{C}\text{—}\text{C}) \approx 1.50$ Å (aus (20)). Die Längenunterschiede chemisch nicht äquivalenter C—C-Bindungen im Perimeter sind verschwindend klein und für die offenen Verbindungen (≈ 0.03 Å), aber signifikant für die Cyclopropanderivate (≈ 0.13 Å). Das ist ein struktureller Hinweis auf die Lokalisierung eines delokalisierten Systems (Tabelle 4)^[59].

Um den eigentlichen Reaktionsweg minimaler Energie von intramolekularen Spannungen im bicyclischen Gerüst zu unterscheiden, wurden zwei Modelle untersucht, denen ein idealisiertes Modellmolekül ((15), $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$) zugrunde gelegt ist. Es ist C_{2v} -symmetrisch, die Sechsringfragmente sind planar und bilden einen Winkel von 110° mit dem Dreiringfragment. Die Bindungslängen im Perimeter betragen alle 1.4 Å, die Bindungslängen der Methylenbrücke 1.5 Å. Für dieses Molekül, dessen Struktur durch nur zwei weitere Parameter vollständig bestimmt ist, wurde einerseits die Winkelspannung an C(2), C(3) und symmetrierverbundenen Atomen für mehrere Brückenkopfabstände $d(\text{C}\cdots\text{C})$ minimiert (Referenzwinkel 120°, 122.5°, 125°). Der Reaktionsweg, dem diese Hypothese zugrunde liegt, ist in Abbildung 9 als Ge-

Tabelle 4. Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in Derivaten von [10]Annulen (15) und Cycloheptatrien [(19), (20)] (Mittelwerte).

	$\langle \Delta \rangle$	$\langle \alpha(\text{C}(3)) \rangle$	$\langle \beta(\text{C}(2)) \rangle$	$\langle \beta(\text{C}(2)) \text{corr.} \rangle$	$d(\text{C}(1) \cdots \text{C}(6))$	$\langle d(\text{C}(1) - \text{C}(2)) \rangle$	$\langle d(\text{C}(2) - \text{C}(3)) \rangle$	$\langle d(\text{C}(3) - \text{C}(4)) \rangle$
2,5-Dimethyl-7,7-dicyan-norcaradien (20) [103]	0.32 [b]	122.2	118.8	119.3	1.501	1.480	1.351	1.452
(Bicyclo[4.3.1]deca-1,3,5-trien)tricarbonylchrom ((19), $n=3$) [57]	0.15	122.0	119.4	123.0	1.65	1.47	1.38	1.43
(Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5-trien)tricarbonylchrom ((19), $n=4$) [58]	0.20	122.5	121.0	124.3	1.72	1.47	1.37	1.41
11,11-Dimethyltricyclo[4.4.1.0 ^{1,6}]undeca-2,4,7,9-tetraene ((16), $R=R'=\text{CH}_3$) [56]	0.102 0.083	123.3 123.6	123.9 123.8	124.5 124.1	1.780 1.836	1.458 1.453	1.335 1.348	1.419 1.431
(1,6-Methanocyclodecapentaen)tricarbonylchrom [(15)-Cr(CO) ₃] [104]	-0.02	125.7	122.0	126.2	2.14	1.44	1.39	1.41
11,11-Difluor-1,6-methanocyclo-decapentaen ((15), $R=R'=\text{F}$) [105] [c]	-0.08	128.8	122.5	124.0	1.25	1.44	1.38	1.37
1,6-Methanocyclodecapentaen-2-carbonsäure ((15), $R=R'=\text{H}$) [106]	-0.053	127.7	122.3	124.8	2.257	1.409	1.383	1.415

[a] Da die Winkel zwischen den besten Ebenen durch die Atome C(2)–C(5) bzw. C(1), C(2), C(5) und C(6) bis zu 20° betragen, wurden die Größen $\beta(\text{C}(2))$ korrigiert, um mit den entsprechenden Winkeln des Modells vergleichbar zu sein (C(1)–C(6) coplanar; vgl. Text).

[b] Berechnet für drei Kohlenstoffliganden im durchschnittlichen Abstand von 1.49 \AA .

[c] Ungeordnete Kristallstruktur.

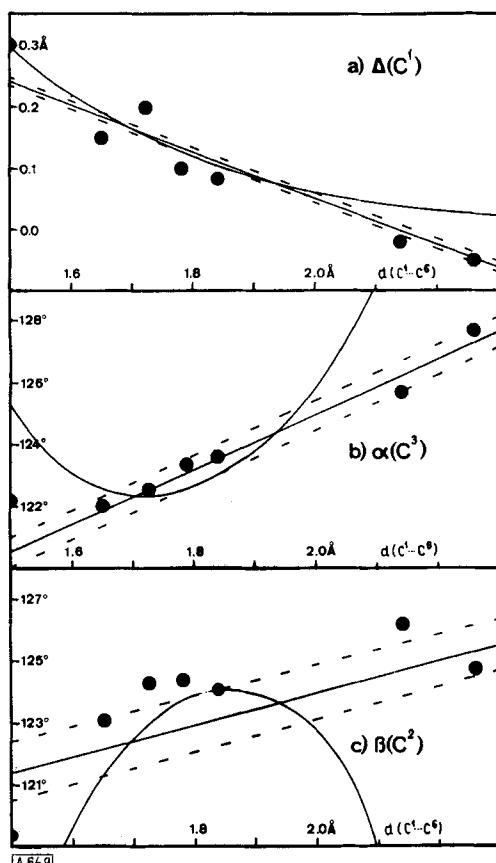


Abb. 9. Elektrocyclische Ringschlußreaktion (vgl. Tabelle 4). Die Kurven stellen einen Reaktionsweg dar, der von einer logarithmischen Beziehung zwischen Δ und $d(\text{C}(1) \cdots \text{C}(6))$ bestimmt wird, die Geraden denjenigen, die sich durch minimale Winkelspannung an C(3) und C(2) auszeichnen; Referenzwinkel: 125° (obere gestrichelte Gerade), 122.5° (ausgezogene Gerade), 120° (untere gestrichelte Gerade).

rade gezeigt. Andererseits wurde angenommen, daß der Reaktionsweg durch die logarithmische Beziehung (16) zwischen $d(\text{C} \cdots \text{C})$ und Δ festgelegt ist (Kurve in Abb. 9). Ein Vergleich der experimentell bestimmten Strukturparameter^[60] mit den berechneten Kurven (Abb. 9) läßt vermuten, daß

der Verlauf des Reaktionsweges für kleine Brückenkopfabstände $d(\text{C} \cdots \text{C}) \approx 1.5\text{--}1.7 \text{\AA}$ von den Eigenschaften der Atome C(1) und C(6) nach Maßgabe der logarithmischen Funktion (16) bestimmt wird. Zwischen 1.7 und 2.0 \AA ist die Bedingung minimaler Winkelspannung an C(2) und C(3) identisch mit der Bedingung einer logarithmischen Abhängigkeit des Abstandes $d(\text{C} \cdots \text{C})$ von Δ . Für $d(\text{C} \cdots \text{C}) > 2.0 \text{\AA}$ scheint die Bedingung minimaler Winkelspannung den Reaktionsweg zu bestimmen. Dieser Sachverhalt macht deutlich, daß die beobachteten strukturellen Korrelationen die Folge aller intra- (und inter-)molekularen Wechselwirkungen sind. Solange wir also den Einfluß der verschiedenen strukturbestimmenden Faktoren nicht abschätzen können, sollten strukturelle Korrelationen als provisorische Prototypen von Reaktionswegen minimaler Energie interpretiert werden, die von Fall zu Fall gemäß den sterischen und elektronischen Eigenschaften der jeweiligen Reaktanden zu modifizieren sind (vgl. Abschnitt 6.2).

6.5. Intramolekulare Prozesse mit kleiner Aktivierungsenergie: Pseudorotation in Cyclopentan

Die Konformation des nichtplanaren Cyclopentanmoleküls ist unbestimmt, da der maximale Torsionswinkel ω_0 von einer Bindung des Fünfrings zur nächsten wechseln kann, ohne daß die Energie sich wesentlich ändert^[61]. Unter den vielen möglichen Ringkonformationen sind die C_s - und die C_2 -Form zwei Spezialfälle, die sich vor allem durch ihre Symmetrie, nicht aber durch ihre Energie von den unendlich vielen übrigen Konformationen unterscheiden. Die fünf Torsionswinkel ω_i des Ringes in einer beliebigen Konformation sind bestimmt durch zwei Parameter, ω_0 und den Phasenwinkel φ . Sie gehorchen der Beziehung^[62, 63]

$$\omega_i = \omega_0 \cdot \cos \left(\frac{4\pi i}{5} + \varphi \right) \quad (i=1, 2, \dots, 5) \quad (17)$$

Die Energie ist eine ungefähr quadratische Funktion von $\Delta\omega_0$, solange $\Delta\omega_0$ klein ist; $\Delta\omega_0 = -\omega_0$ (planarer Fünfring) ent-

spricht einem lokalen Energiemaximum. Die zyklische Koordinate ϕ beschreibt einen Weg von praktisch konstanter Energie, den Pseudorotationsweg. Die Gegenwart von Substituenten am Fünfring stört die freie Pseudorotation^[62]. Durch geeignete Wahl dieser Störung kann die Konformation des Fünfrings an einem beliebigen Punkt innerhalb der asymmetrischen Einheit des Pseudorotationsweges ($0^\circ < \phi < 18^\circ$) eingefroren und können die Parameter ω_0 und ϕ gemessen werden. Der maximale Torsionswinkel ω_0 im Ring D des Steroidgerüsts wurde aus 11 verschiedenen Strukturen bestimmt und beträgt im Durchschnitt 46.7° mit einer Streuung von 2.6° . Der Phasenwinkel ϕ dagegen nimmt beliebige Werte zwischen 0 und 18° an^[63]. Im Furanosering von β -Purin- oder β -Pyrimidin-Glycosiden ist ein Kohlenstoffatom durch ein Sauerstoffatom ersetzt. Der Durchschnittswert von ω_0 beträgt je nach Verbindungsklasse $38\text{--}40^\circ$ mit Streuungen von $3\text{--}4^\circ$. Die Phasenwinkel jedoch sind gleichmäßig über die asymmetrische

maler Energie sind wenigstens C_{2v} -symmetrisch. Kraftfeld-Berechnungen^[67, 68], semiempirische^[50] und nichtempirische^[70] quantenmechanische Rechnungen haben diesem Mechanismus seither zu breiter Anerkennung verholfen. Seine Energiebarriere wird auf einen Wert < 6 kcal/mol abgeschätzt.

Aus Kristallstrukturen von Molekülen und Ionen des Typs MX_5 ist bekannt, daß die Liganden Polyeder um das Zentralatom bilden, welche als trigonale Bipyramiden, tetragonale Pyramiden oder als beliebig verzerrte Varianten dieser zwei Grundformen beschrieben worden sind. *Muetterties* und *Guggenberger*^[71] haben gezeigt, daß die Koordinationspolyeder (ohne Zentralatom), charakterisiert durch die Winkel zwischen benachbarten Polyederflächen, angenähert C_{2v} -symmetrisch sind, d. h. die Bedingung erfüllen, um auf dem Berry-Reaktionsweg zu liegen. Die graphische Korrelation des Durchschnitts der Diederwinkel ϕ_{13} und ϕ_{23} bzw. ϕ_{34} und ϕ_{35} (Tabelle 5) ergibt eine kontinuierliche Kurve (Abb. 10a), die als Reak-

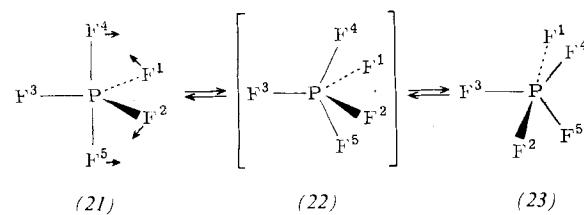
Tabelle 5. Ausgewählte Bindungswinkel (α_{ij}) von ML_5 -Komplexen des Typs (21) und ausgewählte Diederwinkel (ϕ_{ij}) zwischen Flächen der zugehörigen Koordinationspolyeder [71]: Angaben in [°].

Verbindung	α_{13}	α_{23}	α_{34}	α_{35}	ϕ_{13}	ϕ_{23}	ϕ_{34}	ϕ_{35}
$CdCl_5^{2-}$ [107]	120	120	90	90	53.8	53.8	101.1	101.1
$Ni[P(OC_2H_5)_3]_5^{2+}$ [108]	119.3	117.5	91.5	90.1	54.2	57.3	98.0	98.9
$Mn(CO)_5$ [109]	118.5	118.0	89.4	89.8	—	—	—	—
	117.6	117.5	90.3	91.5	—	—	—	—
$Co(CNCH_3)_5$ [110]	115.9	115.9	89.2	89.2	—	—	—	—
$Fe(CO)_5$ [111]	116	116	90	90	—	—	—	—
$Ni(CN)_5^{2-}$ [112]	111.5	107.4	92.3	94.4	62.7	68.6	87.4	88.2
	100.9	99.4	96.8	103.9	75.0	79.4	78.2	78.5
$Ni(CN)_5^{2-}$ [113]	99.2	99.2	99.0	99.0	—	—	—	—
$Nb(NC_5H_{10})_5$ [114]	112.0	109.0	97.3	99.5	65.4	67.0	85.7	87.0
	110.1	106.6	100.5	100.2	68.6	70.6	82.6	82.8
$Nb(N(CH_3)_2)_5$ [114]	109.1	109.1	101.5	101.5	70.2	70.2	83.0	83.0
$Fe(N_3)_5^{2-}$ [115]	118.3	118.3	93.1	93.1	—	—	—	—
$Co(C_6H_7NO)_5^{2+}$ [116]	115.4	113.7	94.7	91.4	54.5	58.5	93.4	98.6
$P(C_6H_5)_5$ [117]	119.6	117.8	91.9	91.1	51.8	52.3	101.3	101.4
$Sb(C_6H_5)_5$ [118]	106.0	104.8	99.6	96.4	68.5	69.2	79.7	82.0

Einheit zwischen $\phi = 0^\circ$ und $\phi = 18^\circ$ verteilt. Die Größen ω_0 und ϕ sind voneinander unabhängig^[64].

6.6. Intramolekulare Prozesse mit kleiner Aktivierungsenergie: Der Berry-Mechanismus

Die Fluoratome des trigonal-bipyramidalen PF_5 -Moleküls erscheinen im NMR-Spektrum selbst bei den tiefsten, experimentell zugänglichen Temperaturen äquivalent^[65]. Dies wurde von *Berry*^[66] als Hinweis auf einen schnellen, intramolekularen Austausch axialer und äquatorialer Fluoratome interpretiert. Der von *Berry* vorgeschlagene Reaktionsweg verläuft vom trigonal-bipyramidalen, D_{3h} -symmetrischen Edukt PF_5 (21) über einen tetragonal-pyramidalen, C_{4v} -symmetrischen Übergangszustand (22) zum D_{3h} -symmetrischen Produkt (23). Alle Kernkonfigurationen auf dem Reaktionsweg mini-



tionsweg des Berry-Mechanismus interpretiert worden ist^[71]. In einer alternativen Darstellung (Abb. 10b) des Reaktionsweges werden die Bindungswinkel $\langle\alpha_{13}\rangle = (\alpha_{13} + \alpha_{23})/2$ und $\langle\alpha_{34}\rangle = (\alpha_{34} + \alpha_{35})/2$ (Tabelle 5) gegeneinander aufgetragen. Diese Darstellung zeigt, daß der Winkel zwischen axialem und äquatorialen Liganden, der die Struktur der tetragonalen Pyramide beschreibt, für den Reaktionsweg bestimend ist. Er liegt im Bereich von etwa 99° (d^8 -Kationen) bis 105° (d^0 -Kationen).

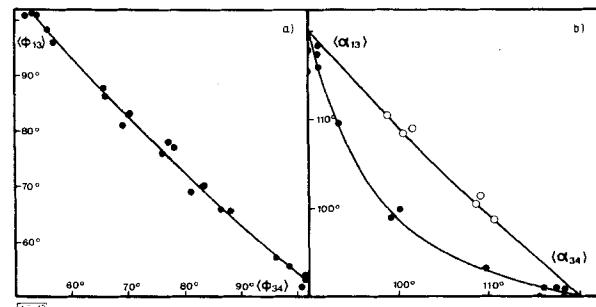


Abb. 10. Berry-Mechanismus: a) Korrelation der durchschnittlichen Diederwinkel $\langle\phi_{13}\rangle = (\phi_{13} + \phi_{23})/2$ versus $\langle\phi_{34}\rangle = (\phi_{34} + \phi_{35})/2$ (Tabelle 5, alle Punkte); b) Korrelation der durchschnittlichen Bindungswinkel $\langle\alpha_{13}\rangle$ und $\langle\alpha_{34}\rangle$ für d^0 -Kationen (○) und d^8 -Kationen (●) (Tabelle 5).

7. Potentialhyperflächen

7.1. Arbeitshypothese

In Abschnitt 6 haben wir, ausgehend von Kristallstrukturdaten, auf Einzelheiten der Reaktionswege von nucleophilen Additionen, nucleophilen Substitutionen, elektrocyclischen Reaktionen sowie Pseudorotationen geschlossen und damit indirekt Aussagen über die Energiehyperflächen dieser Reaktionen gemacht. Die Hypothese, die diesem Vorgehen zugrunde liegt, sei im folgenden ausführlicher diskutiert.

In jeder Kristall- oder Molekülstruktur befinden sich alle Atome, auch diejenigen des uns interessierenden Fragmentes, in der Gleichgewichtslage. Das Zusammenspiel der dafür verantwortlichen Kräfte ist in den wenigsten der untersuchten Fälle im einzelnen bekannt. Wenn nun die Strukturen eines Molekülfragmentes trotz verschiedenartiger Umgebungen in eine kontinuierliche Folge geordnet werden können, müssen wir das auf eine dem Strukturfragment innenwohnende Eigenschaft zurückführen. Wir nehmen deshalb an, daß gleiche Strukturfragmente durch gleiche Energiehyperflächen charakterisiert sind, denen die Wechselwirkungen mit der Umgebung überlagert werden. Wir nehmen ferner an, daß eine kontinuierliche Abfolge von strukturellen Änderungen eines Fragmentes in einem Tal seiner Energiehyperfläche liegt.

Die Streuung der beobachteten Punkte um eine Kurve mag zum Teil von experimentellen Ungenauigkeiten herrühren; es ist aber wahrscheinlich, daß sie ebenso sehr eine Folge der überlagerten Störungen ist, welche das Strukturfragment nach Maßgabe der Deformationsenergien auch in Richtung orthogonal zum Reaktionsweg verzerrn.

Wenn wir bereit sind, die Korrelationskurven als Prototypen von Reaktionswegen minimaler Energie zu akzeptieren, dann folgt aus der Arbeitshypothese, daß die Energiehyperfläche in allen Richtungen senkrecht zum Reaktionsweg ansteigen muß. Wir wissen nicht, wie steil die Energie in diesen Richtungen ansteigt, wir wissen auch nichts über die Änderung der Energie entlang der Kurve. Um das Bild zu vervollständigen, benötigen wir Informationen aus anderen Quellen.

7.2. Test der Arbeitshypothese

Um die Arbeitshypothese zu prüfen, wurden Energiehyperflächen von Strukturfragmenten nach Methoden bestimmt, die von Strukturkorrelationen unabhängig sind. Die aus den Hyperflächen abgeleiteten Reaktionswege wurden mit den Korrelationskurven aus Strukturdaten verglichen. Wir fanden so, daß der Reaktionsweg der nucleophilen Addition eines tertiären Amins an eine Carbonylgruppe qualitativ sehr ähnlich dem Tal in der quantenmechanisch berechneten Energiehyperfläche ist, welches die Addition von H^- an CH_2O beschreibt^[38] (Abschnitt 6.2). Qualitative Übereinstimmung besteht auch zwischen dem S_N2 -Reaktionsweg für tetraedrisch koordinierte Cd^{II} -Ionen und den Resultaten der ab-initio-Rechnungen für die einfache, vielleicht unzulässige Modellreaktion $F^- + CH_3F \rightarrow FCH_3 + F^-$ ^[48] (Abschnitt 6.3). Für die Pseudorotation von Fünfringen oder die gestörte Pseudorotation von (substituierten) Derivaten ist der Reaktionsweg unabhängig und übereinstimmend aus spektroskopischen Daten^[62], Kraftfeldrechnungen^[72] und Strukturkorrelationen^[63, 64] bestimmt worden (Abschnitt 6.5). EH -^[50] und nicht-empirische Rechnungen^[70] und PH_5 sowie ein mechanisches

Modell – nämlich fünf Punkte, die sich gegenseitig abstoßen, auf der Oberfläche einer Kugel^[67, 68] – ergeben den gleichen Reaktionsweg für den Berry-Mechanismus wie Strukturkorrelationen (Abschnitt 6.6).

Die qualitative Übereinstimmung untermauert die Arbeitshypothese, wonach zur Energiehyperfläche eines Strukturfragmentes Störungen addiert werden, die das Fragment in einer Richtung verzerrn, die minimalem Energieanstieg entspricht. Diese Folgerung ist nicht neu, sie ist lediglich ein weiterer Hinweis dafür, daß Modell-Kraftfelder, die auf paarweise additiven Atom-Atom-Wechselwirkungen aufbauen (molecular mechanics)^[73], geeignet sind, weite Teile von Energiehyperflächen zu beschreiben.

7.3. Zwei Randbemerkungen

1. Der Energieverlauf in der unmittelbaren Umgebung eines Minimums kann experimentell via Kraftfeldanalyse aus den schwingungsspektroskopischen Eigenschaften eines Moleküls bestimmt werden^[74]. Da die Zahl der Kraftkonstanten meistens größer ist als die Zahl der Normalschwingungen, müssen zur Bestimmung eines realistischen Kraftfeldes zusätzliche Beobachtungen (Coriolis-Kopplungskonstanten, Amplituden der thermischen Bewegung, Isotopensubstitution^[75] oder Ramanintensitäten^[76]) beigezogen werden.

Zudem können aus Strukturkorrelationen Verhältnisse von Kraftkonstanten bestimmt werden^[16, 33, 37, 59, 78]: Für eine quadratische Energiehyperfläche der Form

$$2V = k_{ii}S_i^2 + k_{jj}S_j^2 + 2k_{ij}S_iS_j \dots \quad (18)$$

hängt der Winkel α_i zwischen dem Reaktionsweg minimaler Energie und der Koordinate S_i (interne oder Symmetrie-Verschiebungskoordinate) über die Gleichung

$$\tan 2\alpha_i = \frac{2k_{ij}}{k_{ii} - k_{jj}} \quad (19)$$

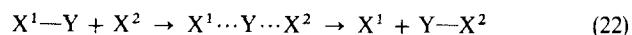
mit den Kraftkonstanten von Gl. (18) zusammen^[16, 33, 37]. Wenn eine Variable, S_i , festgehalten wird^[59, 78], gilt

$$(dV/dS_j)_{S_i} = 0 \quad (20)$$

$$k_{ij}/k_{jj} = -S_j/S_i \quad (21)$$

Solche Verhältnisse von Kraftkonstanten können in die Kraftfeldanalyse einbezogen werden und stellen vor allem für Moleküle in kondensierten Phasen, für welche weder Coriolis-Kopplungskonstanten noch thermische Bewegungsamplituden direkt messbar sind, zusätzliche Information dar. Es ist noch unklar, ob sowohl die Kraftkonstanten aus spektroskopischen Messungen als auch diejenigen aus Strukturkorrelationen zuverlässig genug sind, um sinnvoll miteinander verglichen zu werden^[77].

2. Der stetige Verlauf der strukturellen Änderungen und die ungefähre Konstanz der Summe strukturell definierter Bindungsordnungen n bilden die Grundlage für eine zusammenhängende theoretische Beschreibung der Bindungsverhältnisse. Das Dreizentren-Vierelektronen-System $X-Y-X$ und seine Beschreibung im Rahmen eines Hückel-Modells sind dafür ein einfaches, vielleicht naives Beispiel. Die Reaktion



wird dargestellt anhand der Hückel-Determinante^[79]

$$\begin{bmatrix} -x & 0 & \sin^m \varphi \\ 0 & -x & \cos^m \varphi \\ \sin^m \varphi \cos^m \varphi & h_y - x \end{bmatrix} = 0 \quad (23)$$

φ mißt den Stand der Reaktion: $\varphi = 0^\circ$ am Anfang der Reaktion, $\varphi = 45^\circ$ für den Übergangszustand und $\varphi = 90^\circ$ am Ende der Reaktion. Aus den Lösungen des Eigenwertproblems (23) werden die Bindungsordnungen^[79] $p(X^1 \cdots Y)$ und $p(Y \cdots X^2)$ berechnet. Die Summe ihrer Quadrate ist konstant und unabhängig von φ , erstens, wenn $m=1$ und $-\infty < h_y < \infty$ oder zweitens, wenn $h_y = 0$ und $-\infty < m < \infty$. Die Invarianzen gestatten, das Quadrat der Hückel-Bindungsordnungen p als Maß für die Paulingsche Bindungsordnung n zu betrachten, die ihrerseits wiederum als Funktion von Bindungswinkeln und -längen ausgedrückt wird (Abschnitt 5). Genauere Untersuchungen, nämlich Hartree-Fock-SCF-Rechnungen, wurden für das Wasserstoffbrückensystem ($H_3N-H \cdots NH_3^+$) durchgeführt^[80] und Hartree-Fock-SCF-Rechnungen mit beschränkter Konfigurationswechselwirkung für lineares H_3 (nicht H_3^-)^[81]. Der berechnete Reaktionsweg für die Protonen- bzw. Wasserstoffübertragung folgt mit Abweichungen, die viel kleiner sind als die Streuung der Punkte in Abbildung 1, einer hyperbolischen Kurve der analytischen Form (15). Es ist uns nicht bekannt, ob die Wellenfunktionen (oder Überlappungspopulationen) entlang des berechneten Reaktionsweges Invarianzeigenschaften besitzen, die denjenigen des einfachen Hückel-Modells und der Strukturkorrelationen vergleichbar wären.

8. Schluß

Die wichtigsten Folgerungen aus unserer Untersuchung sind in der Zusammenfassung am Anfang dieses Beitrags enthalten. An seinen Schluß möchten wir ein Zitat von Woodward und Hoffmann stellen. Auf der letzten Seite ihres Buches „Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie“^[52] stellen die Autoren fest, „daß eine chemische Reaktion umso glatter verläuft, je mehr Bindungsbeziehungen in ihrem Verlauf erhalten bleiben“^[82]. Dieses Fazit aus einer reichen chemischen Erfahrung ist eine konsequente Erweiterung des alten, qualitativen Prinzips, nach dem ein Atom, wenn möglich, die ihm charakteristische Anzahl von Bindungen eingeht. Dieses Prinzip muß auch für die hier diskutierten strukturellen Befunde und Interpretationen gelten. In die Sprache der Strukturkorrelationen übersetzt, besagt es, daß Molekülfragmente in jene Richtungen mit minimalem energetischem Aufwand maximal verzerrt werden können, die die Gelegenheit bieten, soviel Bindung wie möglich beizubehalten.

Eingegangen am 8. November 1974 [A 64]

- [1] a) L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond, 3rd Edition. Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1960; Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1968; b) alle in diesem Beitrag zitierten Standardabstände sind dem Buch von Pauling entnommen.
- [2] A. Bondi, J. Phys. Chem. 68, 441 (1964).
- [3] V. Schomaker u. D. P. Stevenson, J. Amer. Chem. Soc. 63, 37 (1941).
- [4] J. H. van't Hoff, Arch. Neer. Sci. Exactes Natur. 9, 445 (1874); J. A. Le Bel, Bull. Soc. Chim. Fr. 22, 337 (1874).
- [5] A. v. Baeyer, Ber. Deut. Chem. Ges. 18, 2268 (1885).
- [6] Übersicht: J. D. Dunitz, Perspect. Struct. Chem. 2, 1 (1968).
- [7] K. S. Pitzer, Science 101, 672 (1945).
- [8] R. B. Corey u. L. Pauling, Proc. Roy. Soc. London B 141, 10 (1953); R. E. Marsh u. J. Donohue, Advan. Protein Chem. 22, 235 (1967); G. N. Ramachandran u. V. Sasisekharan, ibid. 23, 283 (1968).
- [9] S. Arnott, S. D. Dover u. A. J. Wonacott, Acta Crystallogr. B 25, 2192 (1969).
- [10] K. O. Stromme, Acta Chem. Scand. 13, 268 (1959).
- [11] H. A. Bent, Chem. Rev. 68, 587 (1968).
- [12] F. W. B. Einstein u. A. C. MacGregor, J. C. S. Dalton 1974, 778.
- [13] Ich danke Herrn Prof. J. C. Paul für eine Zusammenstellung publizierter und unpublizierter Daten.
- [14] Dieses willkürliche Verfahren zum Vergleich nicht vergleichbarer Atomabstände ist erstmal auf Cd—J-, Cd—S- und Cd—O-Abstände angewendet worden [16] (vgl. Abschnitt 6.3). Sein Erfolg scheint darauf zu beruhen, daß sich viele Bindungen um 0.2–0.3 Å verlängern, wenn ihre Bindungsordnung auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes sinkt: $d(C=C)=1.34$, $d(C-C)=1.54$, $\Delta=0.20$ Å; $d(O-H)=0.98$, $d(O \cdots H \cdots O)=1.21$, $\Delta=0.23$ Å; $d(J-J)=2.67$, $d(J \cdots J \cdots J^G)=2.90$, $\Delta=0.23$ Å; $d(S-S)=2.08$, $d(S \cdots S \cdots S)=2.35$, $\Delta=0.27$ Å.
- [15] W. C. Hamilton u. J. A. Ibers: Hydrogen Bonding in Solids. W. A. Benjamin, New York 1968, S. 54.
- [16] H. B. Bürgi, Inorg. Chem. 12, 2321 (1973).
- [17] J. C. Speakman in G. A. Sim u. L. E. Sutton: Molecular Structure by Diffraction Methods. The Chemical Society, London 1973, S. 209.
- [18] L. Kihlberg, Ark. Kemi 21, 471 (1963).
- [19] P. Murray-Rust, H. B. Bürgi u. J. D. Dunitz, J. Amer. Chem. Soc. 97, 921 (1975).
- [20] Verzerrte Tetraeder können statt mit internen Koordinaten auch mit Linearkombinationen interner Koordinaten beschrieben werden, die irreduzible Darstellungen der höchstmöglichen Punktgruppe (hier: T_d) sind. Anhand dieser Symmetriekoordinaten können Kriterien angegeben werden, die es gestatten, Tetraeder mit ungefährer C_{3v} -Symmetrie von solchen mit anderen angenäherten Symmetrien zu unterscheiden [16, 21].
- [21] P. Murray-Rust, noch unveröffentlicht.
- [22] Wenn M ein einsames Elektronenpaar repräsentiert, kann $\langle \theta_1 \rangle$ aus $\langle \theta_2 \rangle$ mit der Beziehung $\sin(\langle \theta_1 \rangle) = \frac{2}{3} \sqrt{3} \sin(\langle \theta_2 \rangle/2)$ abgeschätzt werden.
- [23] Der monotone Kurvenverlauf ist eine weitere Illustration der VSEPR-Regeln (Valence Shell Electron Pair Repulsion) [24], wonach der Raumbedarf eines einsamen Elektronenpaares größer ist als der eines bindenden Elektronenpaares. Als Folge davon sind in $SnCl_3$ die Winkel θ_2 kleiner und die Abstände r_1 größer als in $SnCl_4$.
- [24] R. J. Gillespie: Molecular Geometry. Van Nostrand Reinhold, London 1972, Kap. III; Molekülgometrie. Verlag Chemie, Weinheim 1975, Kap. 3.
- [25] Vgl. [1a], Engl. Fassung S. 239, 255.
- [26] L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc. 69, 542 (1947). Die analytische Form von Gleichung (1) rechtfertigt Pauling in einem einzigen Satz: „This logarithmic relation is, of course, to be expected in consequence of the exponential character of interatomic forces!“
- [27] Die Konstante c für C—H-Bindungen beträgt etwa 0.18 Å. H. B. Bürgi, unveröffentlichte Resultate.
- [28] Z. B.: I. D. Brown u. R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A 29, 266 (1973); W. H. Baur, ibid. B 30, 1195 (1974); G. A. Lager u. G. V. Gibbs, Amer. Mineral. 58, 756 (1973); und zit. Lit.
- [29] L. E. Sutton: Interatomic distances. Special Publications 18 bzw. 18a. The Chemical Society, London 1958 bzw. 1965.
- [30] H. Eyring u. M. Polanyi, Z. Phys. Chem. B 12, 279 (1931).
- [31] K. Fukui, J. Phys. Chem. 74, 4161 (1970).
- [32] H. B. Bürgi, J. D. Dunitz u. E. Shefter, J. Amer. Chem. Soc. 95, 5065 (1973).
- [33] H. B. Bürgi, J. D. Dunitz u. E. Shefter, Acta Crystallogr. B 30, 1517 (1974).
- [34] Wir haben die Herausforderung angenommen: In unserem Laboratorium werden zur Zeit die Kristallstrukturen von Naphthalinderivaten mit elektrophilen Substituenten in 1-Stellung und nucleophilen Substituenten in 8-Stellung untersucht.
- [35] Protonenübertragungen sowie Säure- und Basekatalyse, die ebenfalls Teil der Reaktion sind, wurden nicht berücksichtigt.
- [36] D. R. Stora u. D. E. Koshland, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5805, 5815 (1972); R. M. Moriarty u. T. Adams, ibid. 95, 4070 (1973).
- [37] H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, J. M. Lehn u. G. Wipff, Tetrahedron 30, 1563 (1974).
- [38] H. B. Bürgi, J. M. Lehn u. G. Wipff, J. Amer. Chem. Soc. 96, 1956 (1974).
- [39] Die Reaktivitätsunterschiede innerhalb von Verbindungsgruppen wie Acetalen, Ketalen, Orthoestern und Orthoamiden sind in vielen Fällen aus Unterschieden der Konformation [40, 41], der Bindungslängen [33, 41, 42] und der Überlappungspopulationen [41, 42] voraussagbar. Einzelheiten sind in [37] besprochen.
- [40] P. Deslongchamps, C. Moreau, D. Fréhel u. P. Atlani, Can. J. Chem. 50, 3402 (1972); P. Deslongchamps, P. Atlani, D. Fréhel u. A. Malaval, ibid. 50, 3405 (1972); P. Deslongchamps, C. Lebreux u. R. Taillefer, ibid. 51, 1665 (1973).
- [41] G. A. Jeffrey, J. A. Pople u. L. Radom, Carbohyd. Res. 25, 117 (1972).
- [42] J. M. Lehn, G. Wipff u. H. B. Bürgi, Helv. Chim. Acta 57, 493 (1974); J. M. Lehn u. G. Wipff, J. Amer. Chem. Soc. 96, 4048 (1974).

- [43] a) *A. Rühlmann, D. Kukla, P. Schwager, K. Bartels u. R. Huber*, *J. Mol. Biol.* 77, 417 (1973); b) *R. Huber*, persönliche Mitteilung (1973).
- [44] *D. M. Blow, J. Janin u. R. M. Sweet*, *Nature* 249, 54 (1974).
- [45] *C. K. Ingold*: *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953, Kap. V.
- [46] Es gelten die Beziehungen $\langle\alpha_x(X-Cd-S)\rangle = \arccos(-\Delta z/\langle d(Cd-S)\rangle)$, $\langle\alpha_y(Y-Cd-S)\rangle = \arccos(\Delta z/\langle d(Cd-S)\rangle)$. Für ein T_d -symmetrisches Tetraeder ist $\Delta z = d(Cd-S)/3$.
- [47] Es scheint, daß die Aktivierungsgenergien für solche Reaktionen so hoch sind, daß die zum Einfrieren des Übergangszustandes notwendige Energie kaum mehr in Form von intra- oder intermolekularer Spannungsenergie aufgebracht werden kann.
- [48] *A. Dedieu u. A. Veillard*, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 6730 (1972); *A. J. Duke u. R. F. W. Bader*, *Chem. Phys. Lett.* 10, 631 (1971).
- [49] Die ab-initio-Rechnungen [48] für die Reaktionen (12) ($\text{FCH}_3 + \text{F}^- \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$, etc.) ergeben absolute Energienminima für die elektrostatischen Assoziations-Komplexe der Art $\text{F}^- \cdots \text{CH}_3-\text{F}$ und Energienmaxima für die Übergangszustände ($\text{F}^- \cdots \text{CH}_3 \cdots \text{F}^-$). Die Bindungslängen und Bindungswinkel für Kernkonfigurationen zwischen diesen Energienminima befolgen in grober Näherung Beziehungen wie (13), (14) und (15).
- [50] *R. Hoffmann, J. M. Howell u. E. L. Muettterties*, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 3047 (1972).
- [51] *R. L. Hilderbrandt u. J. D. Wieser*, *J. Chem. Phys.* 55, 4648 (1971).
- [52] *R. B. Woodward u. R. Hoffmann*: *The Conservation of Orbital Symmetry*. Verlag Chemie, Weinheim, und Academic Press, New York 1970.
- [53] *E. E. van Tamelen u. T. L. Burkhardt*, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 151 (1967); *S. Masamune u. R. T. Seidner*, *Chem. Commun.* 1969, 542.
- [54] *H. Günther, H. Schmickler, W. Bremser, F. A. Straube u. E. Vogel*, *Angew. Chem.* 85, 585 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 570 (1973).
- [55] *M. Görlich u. H. Günther*, *Tetrahedron* 25, 4467 (1969).
- [56] *R. Bianchi, G. Morosi, A. Mugnoli u. M. Simonetta*, *Acta Crystallogr. B* 29, 1196 (1973).
- [57] *R. L. Beddoes, P. F. Lindley u. O. S. Mills*, *Angew. Chem.* 82, 293 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 304 (1970).
- [58] *M. J. Barrow u. O. S. Mills*, *J. Chem. Soc. A* 1971, 1982.
- [59] *H. B. Bürgi, J. D. Dunitz u. E. Shefter*, noch unveröffentlicht.
- [60] Die beobachteten Winkel an C(2) (β) wurden zum Vergleich mit dem Modellmolekül für die Nichtplanarität des Sechsringfragments korrigiert.
- [61] *J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer u. R. Spitzer*, *J. Amer. Chem. Soc.* 69, 2483 (1947).
- [62] *K. S. Pitzer u. W. E. Donath*, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 3213 (1959).
- [63] *C. Altona, H. J. Geise u. C. Romers*, *Tetrahedron* 24, 13 (1968).
- [64] *C. Altona u. M. Sundaralingam*, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 8205 (1972); 95, 2333 (1973).
- [65] Übersicht über experimentelle Untersuchungen an pentakoordinierten Molekülen: *R. R. Holmes*, *Accounts Chem. Res.* 5, 296 (1972).
- [66] *R. S. Berry*, *J. Chem. Phys.* 32, 933 (1960).
- [67] *D. L. Kepert*, *Inorg. Chem.* 12, 1938 (1973).
- [68] *L. S. Bartell u. V. Pluto*, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 3097 (1973).
- [69] *B. Beagley u. K. T. McAloon*, *Trans. Faraday Soc.* 67, 3216 (1971).
- [70] *A. Rauk, L. C. Allen u. K. Mislow*, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 3035 (1972).
- [71] *E. L. Muettterties u. L. J. Guggenberger*, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 1748 (1974).
- [72] *S. Lifson u. A. Warshel*, *J. Chem. Phys.* 49, 5116 (1968).
- [73] Übersichten: *E. M. Engler, J. D. Andose u. P. v. R. Schleyer*, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 8005 (1973); *C. Altona u. D. H. Faber*, *Fortschr. Chem. Forsch.* 45, 1 (1974); *J. D. Dunitz u. H. B. Bürgi*, *MTP Int. Rev. Sci.*, im Druck.
- [74] Siehe z. B. *E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius u. P. C. Cross*: *Molecular Vibrations*. McGraw Hill, New York 1955.
- [75] *H. Fujii u. M. Kimura*, *J. Mol. Spectrosc.* 37, 517 (1971). Beispiel SnCl_4 .
- [76] *H. Schulze, N. Weinstock, A. Müller u. G. Vandrish*, *Spectrochim. Acta* 29 A, 1705 (1973). Beispiele SO_4^{2-} , PO_4^{3-} .
- [77] Dieses Problem wird zur Zeit in unserem Laboratorium studiert ([19], Fußnoten 13 und 14).
- [78] *O. Ermer*, *Tetrahedron* 30, 3103 (1974).
- [79] *E. Heilbronner u. H. Bock*: *Das HMO-Modell und seine Anwendung*. Bd. I. Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [80] *P. Merlet, S. D. Peyerimhoff u. R. J. Buerker*, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 8301 (1972).
- [81] *B. Liu*, *J. Chem. Phys.* 58, 1925 (1973).
- [82] Vgl. [52], S. 178: „... a chemical reaction will proceed the more readily, the more bonding may be maintained throughout the transformation.“
- [83] *I. L. Karle*, *J. Chem. Phys.* 23, 1739 (1955).
- [84] *A. I. Kitagorodski, T. L. Khotsyanova u. Y. T. Struchkov*, *Zh. Fiz. Khim.* 27, 780 (1953).
- [85] *E. E. Havinga u. E. H. Wiebenga*, *Acta Crystallogr. B* 11, 733 (1958).
- [86] *G. H. Cheesman u. A. J. T. Finney*, *Acta Crystallogr. B* 26, 904 (1970).
- [87] *J. Broekema, E. E. Havinga u. E. H. Wiebenga*, *Acta Crystallogr. B* 10, 596 (1957); *R. J. Hach u. R. E. Rundle*, *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 4321 (1951).
- [88] *E. E. Havinga, K. H. Boswijk u. E. H. Wiebenga*, *Acta Crystallogr. B* 7, 487 (1954).
- [89] *J. Rumsink, S. Swen-Walstra u. T. Migchelsen*, *Acta Crystallogr. B* 28, 1331 (1972).
- [90] *H. A. Tasman u. K. H. Boswijk*, *Acta Crystallogr. B* 8, 59 (1955).
- [91] *J. W. Bats, J. J. de Boer u. D. Bright*, *Inorg. Chim. Acta* 5, 605 (1971).
- [92] *T. Migchelsen u. A. Vos*, *Acta Crystallogr. B* 23, 796 (1967).
- [93] *R. C. L. Mooney Slater*, *Acta Crystallogr. B* 12, 187 (1959).
- [94] *T. Bernstein u. F. H. Herbstein*, *Acta Crystallogr. B* 24, 1640 (1968).
- [95] *Methadon: H. B. Bürgi, J. D. Dunitz u. E. Shefter*, *Cryst. Struct. Commun.* 2, 667 (1973).
- [96] *N-Methyl-11-azabicyclo[5.3.1]undecan-4-on: M. Kaftory u. B. Schweizer*, persönliche Mitteilung.
- [97] *Cryptopin: S. R. Hall u. F. R. Ahmed*, *Acta Crystallogr. B* 24, 346 (1968).
- [98] *Protopin: S. R. Hall u. F. R. Ahmed*, *Acta Crystallogr. B* 24, 337 (1968).
- [99] *Senkirkin: G. I. Birnbaum*, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 6165 (1974).
- [100] *Clivorin: K. B. Birnbaum*, *Acta Crystallogr. B* 28, 2825 (1972).
- [101] *Retusamin: J. A. Wunderlich*, *Acta Crystallogr. B* 23, 846 (1967).
- [102] *Mitomycin A: A. Tulinsky u. J. H. van der Hende*, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 2905 (1967).
- [103] *C. J. Fritchie*, *Acta Crystallogr. B* 20, 27 (1966).
- [104] *P. E. Baikie u. O. S. Mills*, *J. Chem. Soc. A* 1969, 328.
- [105] *C. M. Gramaccioli u. M. Simonetta*, *Acta Crystallogr. B* 28, 2231 (1972).
- [106] *M. Dobler u. J. D. Dunitz*, *Helv. Chim. Acta* 48, 1429 (1965).
- [107] *E. F. Epstein u. I. Bernal*, *J. Chem. Soc. A* 1971, 3628.
- [108] *E. F. Riedel u. R. A. Jacobson*, *Inorg. Chim. Acta* 4, 407 (1970).
- [109] *B. A. Brenz u. J. A. Ibers*, *Inorg. Chem.* 11, 1109 (1972).
- [110] *F. A. Cotton, T. G. Dunne u. J. S. Wood*, *Inorg. Chem.* 4, 318 (1965).
- [111] *J. Donohue u. A. Caron*, *Acta Crystallogr. B* 17, 663 (1964).
- [112] *K. N. Raymond, P. W. R. Corfield u. J. A. Ibers*, *Inorg. Chem.* 7, 1362 (1968).
- [113] *A. Terzis, K. N. Raymond u. T. G. Spiro*, *Inorg. Chem.* 9, 2415 (1970).
- [114] *C. Heath u. M. B. Hursthouse*, *Chem. Commun.* 1971, 143.
- [115] *J. Drummond u. J. S. Wood*, *Chem. Commun.* 1969, 1373.
- [116] *B. A. Coyle u. J. A. Ibers*, *Inorg. Chem.* 9, 767 (1970).
- [117] *P. J. Wheatley*, *J. Chem. Soc.* 1964, 2206.
- [118] *A. L. Beauchamp, M. J. Bennett u. F. A. Cotton*, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 6675 (1968).
- [119] Vgl. [19], Fußnote 12.
- [120] *L. K. Hansen u. A. Hordvik*, *Acta Chem. Scand.* 27, 411 (1973).
- [121] *S. Bezzi, M. Mammi u. C. Garbuglio*, *Nature* 182, 247 (1958); *F. Leung u. S. C. Nyburg*, *Chem. Commun.* 1969, 137.
- [122] *B. Birknes, A. Hordvik u. L. J. Saethre*, *Acta Chem. Scand.* 27, 382 (1973).
- [123] *O. Hjellum u. A. Hordvik*, *Acta Chem. Scand.* 27, 2666 (1973).
- [124] *A. Hordvik, O. Sjølset u. L. J. Saethre*, *Acta Chem. Scand.* 27, 379 (1973).
- [125] *A. Hordvik u. L. J. Saethre*, *Acta Chem. Scand.* 26, 3114 (1972).
- [126] *A. Hordvik u. L. M. Milje*, *Acta Chem. Scand.* 27, 510 (1973).
- [127] *A. Hordvik*, *Acta Chem. Scand.* 25, 1583 (1971).
- [128] *A. Hordvik*, *Acta Chem. Scand.* 25, 1822 (1971).
- [129] *A. Hordvik, O. Sjølset u. L. J. Saethre*, *Acta Chem. Scand.* 26, 1297 (1972).
- [130] *B. Birknes, A. Hordvik u. L. J. Saethre*, *Acta Chem. Scand.* 26, 2140 (1972).
- [131] *A. Hordvik u. L. J. Saethre*, *Acta Chem. Scand.* 26, 1729 (1972).
- [132] *A. J. Barnett, R. J. S. Beer, B. V. Karaoglanian, E. C. Llaguno u. I. C. Paul*, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 836.
- [133] *A. Hordvik u. P. Oftedal*, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 543.
- [134] *P. L. Johnson u. I. C. Paul*, *Chem. Commun.* 1969, 1014.
- [135] *S. M. Johnson, M. G. Newton u. I. C. Paul*, *J. Chem. Soc. B* 1969, 986.
- [136] *A. Hordvik u. K. Julshamn*, *Acta Chem. Scand.* 25, 1835 (1971).
- [137] *A. Hordvik, E. Sletten u. J. Sletten*, *Acta Chem. Scand.* 23, 1852 (1969).
- [138] *J. Sletten*, *Acta Chem. Scand.* 25, 3577 (1971).
- [139] *R. Kristensen u. J. Sletten*, *Acta Chem. Scand.* 27, 2517 (1973).
- [140] *J. Sletten*, *Acta Chem. Scand.* 27, 229 (1973).
- [141] *K. J. G. Reid u. I. C. Paul*, *J. Chem. Soc. B* 1971, 952.
- [142] *P. L. Johnson, K. J. G. Reid u. I. C. Paul*, *J. Chem. Soc. B* 1971, 946.
- [143] *R. Pinel, Y. Mollier, E. C. Llaguno u. I. C. Paul*, *Chem. Commun.* 1971, 1353.
- [144] *A. Hordvik u. L. J. Saethre*, *Acta Chem. Scand.* 26, 849 (1972).
- [145] *A. Hordvik, E. Sletten u. J. Sletten*, *Acta Chem. Scand.* 23, 1377 (1969).
- [146] *G. Eide, A. Hordvik u. L. S. Saethre*, *Acta Chem. Scand.* 26, 2140 (1972).
- [147] *F. Leung u. S. C. Nyburg*, *Chem. Commun.* 1970, 707.
- [148] Übersicht: *A. Hordvik u. L. J. Saethre*, *Isr. J. Chem.* 10, 239 (1972).