

Geometrisches und topologisches Denken in der Organischen Chemie

Von Nicholas J. Turro*

Zu Beginn des Studiums der Organischen Chemie erscheint dem Studenten dieses Fach häufig als undurchdringliches Labyrinth aus Zufallsstrukturen und -reaktionen, die nur durch mühsames Auswendiglernen gemeistert werden können. Für den fertigen Organiker ist dasselbe Fach eine wohlgeordnete Disziplin von eleganter Einfachheit. Das Erlernen organisch-chemischen Denkens („organischen Denkens“) ist beim Studium der Organischen Chemie sehr wichtig; unter organischem Denken versteht man die Fähigkeit des Erkennens von Gemeinsamkeiten innerhalb vieler Familien von Strukturen und Reaktionen. In diesem Beitrag werden die Denkmethoden der Organischen Chemie analysiert, die den schnellen konzeptionellen und experimentellen Fortschritt dieses Faches ermöglichen. Als besonders fruchtbar erwiesen sich „geometrisches“ und „topologisches“ Denken, Methoden, mit denen sich im Rahmen gültiger Paradigmen wissenschaftliche Probleme definieren und Experimente zu ihrer Lösung ausdenken lassen. Die Grundlagen des geometrischen und topologischen Denkens werden mit Bezug auf normale Denkprozesse, auf Wege des Problemlösens und das Bestreben, „intellektuelle Stimmigkeit“ zu erreichen, erörtert. Die Leistungsfähigkeit geometrischen und topologischen Denkens in der Organischen Chemie wird anhand photochemischer Reaktionen und Chemilumineszenzreaktionen illustriert.

1. Einleitung – Die Struktur von Denkprozessen

1.1. Denkprozesse, das Lösen von Problemen und die intellektuelle Stimmigkeit

Alltägliche geistige Aktivitäten und normales Lernen sind zum großen Teil auf Problemlösungen zielende Denkprozesse. Schwierigkeiten entstehen, wenn mehrere Lösungen möglich sind. Die Auswahl einer Lösung kann, wenn man deren Unzulänglichkeiten und Widersprüche kennt, zu Unsicherheit und Angst führen. Die intellektuell saubere Lösung eines Problems ist jedoch eine angenehme und stimulierende Erfahrung.

Die einzelnen Stufen geistiger Aktivitäten^[1,2] sind in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Durch Wahrnehmung entstehen Auffassungen, die im Verlauf eines Denkprozesses bestätigt oder modifiziert werden können. Die stimmige (widerspruchsfreie) Lösung eines Problems erzeugt Zufriedenheit und bestärkt einen im Glauben an die Richtigkeit der Auffassungen. Ein Versagen beim Lösen der Probleme verursacht dagegen Unsicherheit und innere Konflikte, da die Auffassungen möglicherweise unvollständig oder falsch sind. Man kann annehmen, daß bei Denkprozessen das Bestreben, Widerspruchsfreiheit zu erzielen, ein treibendes Moment ist: Gesetz der intellektuellen Stimmigkeit („Law of Intellectual Closure“^[2]). Die Einhaltung eines solchen Gesetzes bietet letztlich einen Überlebensvorteil, und wahrscheinlich hat sich das menschliche Gehirn in der Evolution entsprechend entwickelt^[3]. Das auf intellektuelle Stimmigkeit gerichtete Denken strebt eine Beschreibung eines Phänomens oder eines Ergebnisses an, die vollständig, beständig und in sich schlüssig ist. Beispielsweise neigt man dazu, eine nicht

vollständig ausgeführte Handlung gedanklich zu vollenden, ein mehrdeutiges Objekt durch seine vertrauten Eigenschaften zu beschreiben, ein Wort, ein Phänomen oder auch eine Situation so wahrzunehmen, daß eine widerspruchsfreie Interpretation möglich ist.

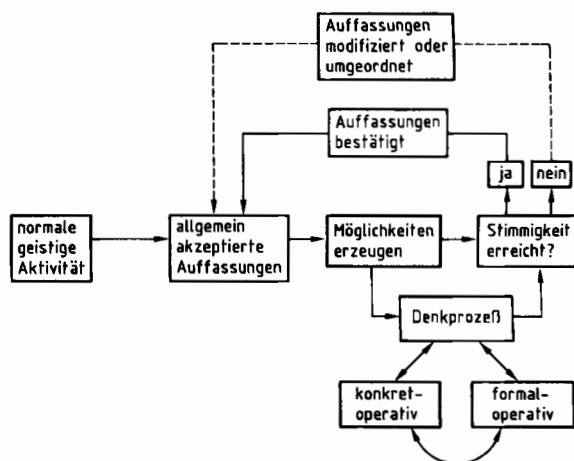


Abb. 1. Schematische Darstellung der normalen geistigen Aktivität mit dem Zusammenspiel von Auffassungen, dem Erzeugen von Möglichkeiten, Denken und Schlußfolgern (siehe auch Abb. 4).

Ein großer Teil des Lernens wird damit verbracht, Widersprüche zwischen Überzeugungen, die in einem gewissen Zusammenhang stehen, zu lösen. Lernen wird durch die künstliche Erzeugung von Widersprüchen und deren Auflösung gefördert und macht dadurch häufig sogar Spaß. Wenn Studenten lernen, den Druck vor der Lösung eines Konflikts zu ertragen, dann spüren sie eine Spannung, die anregend und befriedigend zugleich ist. Tatsächlich ist solch eine Fähigkeit sehr bedeutend für den Lernprozeß. Denkprozesse, bei denen ein Problem definiert

[*] Prof. Dr. N. J. Turro
Department of Chemistry, Columbia University
New York, NY 10027 (USA)

und – widerspruchsfrei – gelöst wird, sind attraktiv und werden bereitwillig übernommen. Bei vielen motivierenden Lernprogrammen ist wichtig, daß erfolgreiche Beispiele besonders anschaulich präsentiert und Gegenbeispiele unterdrückt werden^[2]. Dieses Thema wird bei der Diskussion wissenschaftlicher Paradigmen (Abschnitt 3.3) wieder aufgenommen. Zunächst soll jedoch der Denkprozeß näher betrachtet werden.

1.2. Konkret- und formal-operatives Denken

Nach *Piaget et al.*^[4] können zwei Stadien der intellektuellen Entwicklung unterschieden werden (siehe Abb. 1): die konkret-operative (typisch für Sechs- bis Zwölfjährige) und die formal-operative Phase (typisch für Elf- bis Sechzehnjährige). Während der konkret-operativen Phase werden Denkprozesse, die auf reale (konkrete) Objekte Bezug nehmen, eingeübt. Die Aufnahme konkreter Objekte oder Ereignisse aus der unmittelbaren Gegenwart ohne Extrapolation in die Zukunft oder die Vergangenheit charakterisiert diese Periode. Während der formal-operativen Phase werden Denkprozesse eingeübt, bei denen es auf die Erzeugung und Veränderung möglicher Kombinationen von Objekten und Ereignissen ankommt. Jetzt wird das Extrapolieren von Auffassungen über Objekte und Ereignisse der unmittelbaren Gegenwart auf solche hypothetischen Charakters möglich.

Bei konkret-operativem Denken wird die Realität akzeptiert wie sie gesehen wird, ohne daß Alternativen bemerkt werden (z. B. nehmen kleine Kinder häufig andere Standpunkte nicht wahr, offenbar weil sie die Möglichkeit ihrer Existenz überhaupt nicht erwägen!). Bei formal-operativem Denken hingegen führt die Wahrnehmung konkurrierender Möglichkeiten oft zu Unsicherheiten und psychischem Druck. Dieser kann weichen und sogar einem Gefühl der Begeisterung Platz machen, wenn man Denkweisen nutzt, die geeignet sind, Probleme zu lösen, so daß intellektuelle Stimmigkeit erzielt wird. Im folgenden soll erörtert werden, in welcher Weise die Geometrie dem konkret-operativen und dem formal-operativen Denken nützt.

1.3. Die Bedeutung der Geometrie bei Denkprozessen

Viele der Auffassungen, die man zu Beginn eines Denkprozesses hat (siehe Abb. 1), enthalten Informationen, die als konkrete oder abstrakte Bilder dargestellt werden können. Nach *Thom* ist der Verstand bestrebt, der Form oder der Gestalt eines Objekts eine ihm eigene Bedeutung beizumessen^[3a]:

... our perceptual organs are genetically developed as to detect the living beings that play a large role, as prey or predators, in our survival and in the maintenance of our psychological equilibrium. It is clear that some forms have special value for us or are biologically important, for example, the shapes of foods, of animals, of tools. These forms are genetically imprinted into our understanding of space, and ... are narrowly and strictly adapted to them.

Während des Evolutionsprozesses des Gehirns boten wahrscheinlich aufgrund von Umweltreizen diejenigen Wahrnehmungsfähigkeiten die größten Überlebenschancen, die mit dreidimensionalen geometrischen Darstellungen verknüpft waren. Die Selektion führte schließlich zur Entwicklung von Rezeptoren für die Wahrnehmung dreidimensionaler Strukturen^[3]. Dieses leichte Erkennen dreidimensionaler Strukturen sollte dann auch mit unserer Fähigkeit zusammenhängen, räumlich zu begreifen und zu denken. Damit ist auch zu verstehen, welche Bedeutung die Geometrie mit ihren wirkungsvollen Methoden zur Behandlung geometrischer Strukturen und ihrer logischen und in sich schlüssigen mathematischen Basis für das Denken hat. Die Ansicht, geometrisches Denken sei auf dreidimensionale Strukturen im Sinne der euklidischen Geometrie beschränkt, ist jedoch zu restriktiv. Das geometrische Denken, das mir vorschwebt, ist allgemeiner und viel „flexibler“, als es die Regeln der euklidischen Geometrie erlauben. Eine Vorstellung davon, was mit flexibler Geometrie gemeint ist, mag die Beschäftigung mit der *Topologie*^[5], einem Spezialgebiet der Mathematik, vermitteln.

2. Euklidische und topologische Geometrie

2.1. Topologie und topologische Geometrie

Die Topologie, ein Zweig der Mathematik, befaßt sich mit der „Gleichheit“ (sameness) geometrischer Gebilde. Eine Entscheidung, ob geometrische Gebilde topologisch „gleich“ sind oder nicht, wird dadurch ermöglicht, daß versucht wird, die topologisch relevanten Eigenschaften einer Struktur auf eine andere abzubilden. Topologie kann als „Gummihaut-Geometrie“ („rubber sheet geometry“) bezeichnet werden^[6]. Diese Definition betont die Flexibilität der topologischen Konzepte, die sich im allgemeinen nur mit fundamentalen geometrischen Eigenschaften befassen. Als topologische Eigenschaften kann man sich diejenigen geometrischen Eigenschaften einer Struktur auf einer Gummihaut vorstellen, die beim Dehnen und Verdrehen erhalten bleiben, z.B. das Verknüpfungsmuster und die Abfolge der Punkte. Man kann sich leicht vorstellen, wie bei solchen Dehnprozessen die ursprüngliche Struktur auf einer Gummihaut kontinuierlich in die neue übergeht. Dabei werden topologische Merkmale weder neu erzeugt noch vernichtet. Es dürfen jedoch keine Teile der ursprünglichen Struktur voneinander getrennt oder neu verbunden werden, weil dadurch Strukturen mit neuen topologischen Eigenschaften entstünden.

Die „Gummihaut-Geometrie“ gibt eine Vorstellung davon, was topologische Geometrie ist, bei der mehr das Mögliche als das Konkrete betont wird, ein wichtiger Aspekt des formal-operativen Denkens. Die euklidische Geometrie hingegen stellt die Gegenstände so dar, wie sie erscheinen und ist damit typisch für konkret-operatives Denken. Nach der topologischen Geometrie werden geometrische Darstellungen unter Erhaltung ihrer grundlegenden topologischen Merkmale abgebildet. Um eine bessere Vorstellung von der topologischen Geometrie zu erhalten, sei sie im nächsten Abschnitt mit der vertrauteren euklidischen Geometrie verglichen.

2.2. Vergleich von euklidischer und topologischer Geometrie

Euklidische Geometrie befaßt sich mit den geometrischen Eigenschaften von Gegenständen im Raum^[7]. Was versteht man nun unter geometrischen Eigenschaften? Der *Satz über geometrisch äquivalente oder kongruente Figuren* nimmt in der euklidischen Geometrie eine Schlüsselstellung ein. Kongruente Figuren haben gleiche geometrische Merkmale, d.h. zwei Figuren werden als kongruent bezeichnet, wenn sie so aufeinander abgebildet werden können, daß sie in allen geometrischen Eigenschaften übereinstimmen. In der topologischen Geometrie interessieren darüber hinaus die topologischen Merkmale der Figuren im Raum. Was versteht man unter topologischen Merkmalen? Der *Satz über topologisch äquivalente oder homöomorphe Figuren* hat hier eine zentrale Bedeutung. Homöomorphe Figuren haben gleiche topologische Merkmale, d.h. zwei Figuren werden als homöomorph bezeichnet, wenn sie so aufeinander abgebildet werden können, daß sie in allen topologischen Eigenschaften übereinstimmen.

Wie werden nun in der euklidischen Geometrie die Figuren aufeinander abgebildet, wie werden sie bewegt, und wie können wir dabei die geometrischen Eigenschaften erhalten? Gleichheit (sameness) geometrischer Figuren wird durch *isometrische* Transformationen festgestellt; dabei bleiben Größe und Form erhalten. Formen, die durch isometrische Transformationen ineinander überführt werden können, bezeichnet man als *kongruent*. In der euklidischen Geometrie sind nur solche Transformationen erlaubt, bei denen die Abstands- und Winkelverhältnisse zweier beliebiger Punkte der Figur nicht verändert werden. Damit interessieren hier nur die geometrischen Eigenschaften, die sich während dieser Transformationen nicht verändern.

Euklidische Figuren können auch ähnlich (und nicht gleich) sein; sie haben dann gleiche Form, aber verschiedene Größe. Beispielsweise sind **A** und **B** in Abbildung 2 Quadrate mit jeweils gleicher Kantenlänge. **A** und **B** sind im Sinne der euklidischen Geometrie gleich, da sie kongruent sind. **C** ist ein kleineres Quadrat, das **A** und **B** ähnlich, aber nicht mit ihnen kongruent ist. Euklidische Figuren sind starr und durch metrische (meßbare) Eigenschaften wie Seitenlängen, Flächen und Winkel charakterisiert; bei Bewegungen im dreidimensionalen Raum dürfen die metrischen Eigenschaften nicht verändert werden.

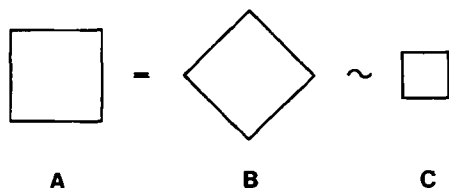


Abb. 2. Kongruente (**A** und **B**) und ähnliche (**A** und **C**, **B** und **C**) Figuren im Sinne der euklidischen Geometrie.

Topologische Figuren können in Größe und Form verschieden und dennoch topologisch äquivalent, d.h. homöomorph, sein. So sind z.B. **D**, **E**, **F** und **G** homöomorphe Figuren, da sämtliche Punkte der einen kontinuierlich

auf die einer anderen Figur durch elastische Transformationen abgebildet werden können, wobei die Abfolge und das Verknüpfungsmuster erhalten bleiben. Die Unterschiede in Größe und Form sind topologisch nicht relevant. *D*, *E*, *F* und *G* sind im Sinne der Topologie absolut gleich, da sie homöomorph sind. Topologisch-geometrische Figuren sind durch Elastizität und vollständiges Fehlen fixer metrischer Eigenschaften wie Längen, Flächen und Winkel charakterisiert. Homöomorphe Figuren bleiben trotz kontinuierlich-elastischer Verformung homöomorph; Längen, Winkel und Flächen dürfen dabei verändert werden. Das gleicht einer Figur auf einer unendlich elastischen Gummihaut. Bei diesen elastischen Verformungen bleiben aber bestimmte geometrische Eigenschaften erhalten; dazu gehören das Verknüpfungsmuster der Punkte sowie ein Innen und ein Außen. In der Gummihaut-Analogie verändern die Verzerrungen die Figuren **D**, **E**, **F** und **G** topologisch nicht. Obwohl sich diese Figuren in der Erscheinung stark unterscheiden, sind sie topologisch-geometrisch gesehen gleich: Es sind einfache, geschlossene Kurven mit gemeinsamen Merkmalen wie einem Innen und einem Außen und einer Grenze dazwischen (Abb. 3).

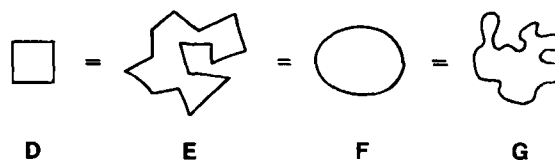


Abb. 3. Homöomorphe Figuren im Sinne der topologischen Geometrie.

Die Suche nach Gleichheitsmerkmalen in strukturellen Darstellungen ist ein entscheidendes Merkmal geometrischen Denkens. Nehmen wir die Darstellung zweier Objekte: Wie können wir entscheiden, ob die Objekte gleich oder verschieden sind? Aus der voranstehenden Diskussion ist klar, daß zunächst die Bezeichnungen „gleich“ und „verschieden“ näher erläutert werden müssen. Wenn wir an „Gleichheit“ in der Geometrie interessiert sind, müssen wir spezifizieren, ob wir das Objekt topologisch oder euklidisch betrachten. Auf jeden Fall kann die Formanalyse als Abbildungsprozeß aufgefaßt werden; dieser wird in der Mathematik als *Transformation* bezeichnet. Bei einer mathematischen Transformation $R \rightarrow P$ (oder der Umkehrung $R \leftarrow P$) können bestimmte topologische oder euklidische Merkmale erhalten bleiben. Der Begriff Gleichheit impliziert, daß durch die Transformationen die relevanten Merkmale der beiden Strukturen direkt einander entsprechen. Das hat zur Folge, daß eine Struktur, die zu einer Familie homöomorpher Strukturen gehört, auch sämtliche topologischen Eigenschaften der Familie hat.

Die Verwandtschaft zwischen topologischer Geometrie und der Elastizität topologischer Figuren einerseits sowie dem formal-operativen Denken – vom Gegebenen auf das Mögliche schließen – andererseits ist offensichtlich. Entsprechendes gilt für das Verhältnis zwischen der euklidischen Geometrie mit ihren starren Figuren und dem konkret-operativen Denken.

3. Die wissenschaftliche Methode, strenges Folgern, Paradigmen und Geometrie

3.1. Die wissenschaftliche Methode^[1]

Unter wissenschaftlicher Methode versteht man im allgemeinen einen Prozeß, bei dem zunächst eine Hypothese aufgestellt wird, woraufhin Experimente ausgedacht werden, deren Ergebnisse mit der Hypothese in Einklang sind oder nicht; danach werden neue Hypothesen aufgestellt usw. Nach *Platt*^[8] soll ein systematisches Vorgehen besonders raschen Fortschritt bewirken. „Strenges Folgern“ (strong inference) nennt er eine wissenschaftliche Methode, nach der *abwechselnd Hypothesen aufgestellt und „entscheidende“ (crucial) Experimente* durchgeführt werden. Die wissenschaftliche Methode kann als spezielle Form von Denkprozessen (siehe Abschnitt 1.1 und Abb. 1) angesehen werden.

Nach *Kuhn*^[9] bewirkt nicht die wissenschaftliche Methode per se den raschen Fortschritt, sondern nur im Zusammenhang mit sogenannten *Paradigmen*; das sind grob gesprochen allgemein anerkannte wissenschaftliche Erkenntnisse. Diese helfen den Wissenschaftlern, Probleme zu definieren, und geben ihnen das Rüstzeug, sie zu lösen. Den „*Auffassungen*“, die am Ausgangspunkt alltäglicher Denkprozesse stehen (Abb. 1), entsprechen bei der wissenschaftlichen Methode die *Paradigmen* (Abb. 4). Formal- und konkret-operatives Denken im Alltag haben in den Wissenschaften im topologisch- und euklidisch-geometrischen Denken ihr Pendant.

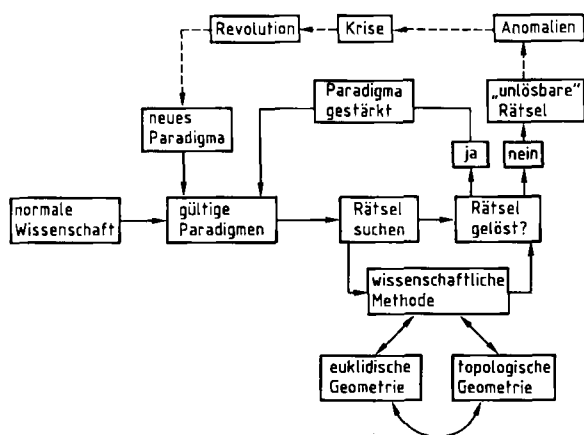


Abb. 4. Schematische Darstellung der normalen Wissenschaft mit dem Zusammenspiel von Paradigmen, „Rätseln“ (puzzles), Lösungen und der wissenschaftlichen Methode (siehe auch Abb. 1). Es sei besonders auf die „topologische Abbildung“ des konkret- und formal-operativen Denkens auf die euklidische bzw. topologische Geometrie hingewiesen.

Thom^[3] betont die Bedeutung der Geometrie beim wissenschaftlichen Denken, indem er darauf hinweist, daß sich der menschliche Geist in einer Welt, deren Phänomene durch kohärente und quantitative – aber unanschauliche – mathematische Formulierungen beherrscht werden,

nicht wohl fühlt. Erst die geometrische Interpretation ermöglicht das Ziehen von Schlußfolgerungen, das neue Denkprozesse in Gang setzen kann. Darüber hinaus haben die euklidische und die topologische Geometrie bei der Strukturierung der Denkprozesse in der Wissenschaft eine zentrale Bedeutung.

Die wissenschaftliche Methode des „strengen Folgerns“ nach *Platt*^[8] wirft zwei interessante Fragen auf: 1) Gibt es systematische und effiziente Wege, um alternative Hypothesen aufzustellen und entscheidende Experimente auszudenken? 2) Wie kann mit der Methode des strengen Folgerns dem Gesetz der intellektuellen Stimmigkeit (Abschnitt 1.1) genügt werden, denn naturgemäß verursacht das Erwägen mehrerer Möglichkeiten und das „Sich-Entscheiden-Müssen“ für eine Lösung einen psychischen Druck? Paradigmen und Geometrie sollten bei der Beantwortung dieser Fragen helfen.

3.2. Die Methode des strengen Folgerns

Einige wissenschaftliche Disziplinen scheinen schneller Fortschritte zu machen als andere. Selbstverständlich tragen neuentwickelte Geräte, finanzielle Unterstützung, die Qualität der Wissenschaftler usw. zum Fortschritt auf einem Gebiet bei. Nach *Platt*^[8] ist noch ein weiterer Faktor von großer Bedeutung: Nach seiner Meinung ist in den Fächern die wissenschaftliche Entwicklung schneller, die systematisch die Methode des strengen Folgerns anwenden und lehren.

Die wissenschaftliche Methode des strengen Folgerns ist durch folgende vier Punkte charakterisiert: 1) Formulieren alternativer Hypothesen; 2) Ausdenken von Experimenten, die eine oder mehrere Hypothesen ausschließen; 3) Durchführung der Experimente; 4) Verbesserung der nicht-ausgeschlossenen Hypothesen.

Es ist klar, daß wissenschaftliche Hypothesen aufgrund von Beobachtungen formuliert werden und daß die Hypothesen dann durch Laboratoriumsexperimente auf ihre Gültigkeit hin geprüft werden müssen. *Platt*^[8] betont aber die Notwendigkeit der rückhaltlosen und konsequenten Anwendung der Methode des strengen Folgerns; gerade die Annahme verschiedener Hypothesen zu Beginn einer Untersuchung sei wichtig, da so das „Festkleben“ an einer einzigen Hypothese verhindert werde (diese könnte besonderen Schutz erfahren, wenn sie eine originelle und befriedigende Erklärung des Phänomens bietet, was aber keineswegs ihre Richtigkeit garantiert). Die theoretischen und experimentellen Versuche zum Ausschluß von Hypothesen führen zu Konflikten, nicht zwischen Wissenschaftlern, aber zwischen wissenschaftlichen Ideen. Das Puzzle verschiedener Hypothesen erzeugt Spannung: Welche wird richtig sein? Begeisterung und Leidenschaft für experimentelles Arbeiten rühren sicherlich auch daher, daß wissenschaftliches Arbeiten außer experimentellem Geschick vor allem ein detektivisches Vorgehen erfordert.

Es erhebt sich die Frage, welche Mittel Wissenschaftler haben, die sie davor bewahren, sich bei der Methode des strengen Folgerns in der Beschäftigung mit irrelevanten Problemen zu verlieren. Wissenschaftliche Paradigmen bieten die notwendige Orientierung.

[*] Siehe auch W. Wieland, *Angew. Chem.* 93 (1981) 627; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 617.

3.3. Wissenschaftliche Paradigmen

Die Bedeutung von „Paradigma“^[9a] ist etwas „verschwommen“. Ein Paradigma kann die Summe von Überzeugungen, Werten, Techniken und Methoden sein, die von Wissenschaftlern und Praktikern akzeptiert bzw. angewendet werden; ein Paradigma kann aber auch ein Teil einer solchen Konstellation sein. In jedem Fall dienen Paradigmen als Modelle oder Beispiele, die explizite Regeln zum Formulieren und Lösen wissenschaftlicher Probleme ersetzen können. Nahezu stillschweigend werden Charakteristika von Paradigmen auf das untersuchte Problem „abgebildet“ (mapping process). Da die Topologie der Zweige der Mathematik ist, der sich mit dem Auffinden von Äquivalenzen über Abbildungsprozesse befaßt, sollen die möglichen Beziehungen zwischen wissenschaftlichen Paradigmen und geometrischen Methoden betrachtet werden. Zunächst sei jedoch die allgemeine Bedeutung der Paradigmen in der wissenschaftlichen Methodologie erörtert.

Nach Kuhn^[9a] sorgen Paradigmen für ein „Gedankenraster“ beim normalen wissenschaftlichen Vorgehen. Dabei treten gewöhnliche Fragen folgenden Typs auf: Wie sollen die auszuführenden Experimente ausgedacht werden? Nach welchen Kriterien sollen die auszuführenden Experimente aus der Vielzahl der denkbaren gewählt werden? Welche Aspekte eines Phänomens sind relevant für eine wissenschaftliche Prüfung? Welche Fragen und welche Techniken dürfen bei der Suche nach der Lösung eines wissenschaftlichen Rätsels legitimerweise gestellt bzw. angewendet werden?

Gültige Paradigmen können helfen, ein wissenschaftliches Problem zu definieren und zu lösen. Erfolgreiche Paradigmen verhindern Uneinigkeit zwischen den Wissenschaftlern bei der Beantwortung der Frage, welche wissenschaftlichen Probleme untersucht und welche Methoden angewendet werden dürfen. Über die Grundlagen eines Gebiets wird demnach unter Fachleuten kaum kontrovers diskutiert. Ein ausgereiftes Paradigma^[9a] erzeugt erstens a priori („intuitiv“) durch gemeinsame Überzeugungen einen Hintergrund an Erwartungen in der Gemeinschaft der Wissenschaftler; zweitens definiert es legitime wissenschaftliche Probleme und es bestimmt, welche Methoden zu ihrer Lösung angewendet werden dürfen. Drittens garantiert es, daß die Lösung legitimer Probleme nur durch die Klugheit und Geschicklichkeit der Wissenschaftler begrenzt wird. Viertens ermöglicht es bei der Suche nach Lösungen einen raschen Fortschritt, da aufgrund der allgemein anerkannten Grundsätze irrelevante Aspekte ignoriert werden können und dauernde Rechtfertigungen unnötig sind.

Die Lösung eines wissenschaftlichen Problems auf der Basis eines Paradigmas verdeutlicht nicht nur die Qualifikation des Wissenschaftlers, sie unterstreicht auch die Gültigkeit des Paradigmas. Die immer gleiche Wiederkehr des Prozesses von Problemsuche und Problemlösung sorgt für ein hohes Maß an intellektueller Stimmigkeit bei den wissenschaftlichen Denkprozessen, was die Wissenschaftler stimuliert.

Je mächtiger ein Paradigma durch andauernden Erfolg wird, desto stärker und nachhaltiger prägt es das wissenschaftliche Denken. Versuche, ein lange gültiges Para-

digma in Frage zu stellen, werden in der Regel leichtfertig abgetan. Dem Wissenschaftler kann so die Existenz anderer Lösungsmöglichkeiten von Problemen entgehen. Im schlimmeren Fall werden auch neue Paradigmen abgelehnt, da sie ganze wissenschaftliche Systeme in Frage stellen, deren Entwicklung lange dauerte und teuer war. Unter einer *wissenschaftlichen Revolution* versteht Kuhn^[9a] einen Prozeß, bei dem ein lange gültiges Paradigma durch ein neues ersetzt wird.

Der Verlauf einer wissenschaftlichen Revolution kann anhand von Abbildung 4 (siehe Abschnitt 3.2) beschrieben werden. In der normalen Wissenschaft werden auf der Basis gültiger Paradigmen Probleme „gesucht“, die mit Methoden gelöst werden, die durch eben diese Paradigmen „legitimiert“ sind, wobei die Lösung schließlich die Gültigkeit der Paradigmen erneut bestätigt. Kuhn schrieb aber auch^[9b]:

... Manchmal widersteht ein normales Problem, welches durch bekannte Regeln und Verfahren lösbar sein sollte, dem wiederholten Ansturm der fähigsten Mitglieder des Kreises, in dessen Zuständigkeit es fällt. ... wenn also die Fachwissenschaft den die bestehende Tradition wissenschaftlicher Praxis untergrabenden Anomalien nicht länger ausweichen kann –, dann beginnen die außerordentlichen Untersuchungen, durch welche die Fachwissenschaft schließlich zu einer neuen Reihe von Positionen ...

Solche „unlösbaren“ Probleme werden zunächst als *Anomalien* bezeichnet, die später innerhalb der normalen Wissenschaft gelöst werden können. Oft werden solche Anomalien verdrängt, da ihre Existenz die gültigen Paradigmen in einem schlechten Licht erscheinen läßt. Das vermehrte Auftreten von Anomalien kann zur Beunruhigung unter den Wissenschaftlern führen, da die bisher angewendeten Regeln der normalen Wissenschaft und sogar die Ergebnisse abgeschlossener wissenschaftlicher Arbeiten in Frage gestellt werden. Mit anderen Worten, Anomalien deuten auf einen Fehler im Paradigma hin, der sich früher unwissentlich fortgepflanzt hat. In solch einem Fall wären die früher bearbeiteten Probleme falsch gelöst worden. Schließlich entsteht eine Krise, und die Wissenschaftler werden gezwungen, angesichts des Zusammenbruchs eines Paradigmas mit traditionellen Ansichten zu brechen und die Übernahme eines neuen Paradigmas zu erwägen; mit anderen Worten: Eine wissenschaftliche Revolution findet statt. Hat sich ein neues Paradigma erst einmal durchgesetzt, dann kann der übliche wissenschaftliche Prozeß (Abb. 4) auf der neuen Ebene stattfinden. Potentielle neue Paradigmen müssen einige herausragende und allgemein anerkannte Probleme lösen können, die im Rahmen der bisher gültigen Paradigmen unlösbar waren. Ferner muß das neue Paradigma die Fähigkeit des bisher gültigen haben, Probleme zu definieren und zu lösen.

Eine wirkliche Revolution (Austausch eines Paradigmas) ist weitaus seltener als die „Neuformulierung“ eines Paradigmas (topologisch gesehen bedeutet das eine „elastische Verzerrung“ von begrenzt gültigen Regeln innerhalb des globalen Paradigmas). In beiden Fällen steht am Anfang die Wahrnehmung einer Anomalie, d.h. des Widerspruchs zwischen den auf der Basis eines Paradigmas ent-

standenen Erwartungen und experimentellen und/oder theoretischen Ergebnissen. In der Folge beginnen die Wissenschaftler am Paradigma zu zweifeln, und es resultiert ein Unbehagen. „Intellektuelle Stimmigkeit“ wird wieder angestrebt; sie wird erreicht, wenn entweder das alte Paradigma durch ein neues ersetzt worden ist oder wenn die Regeln modifiziert worden sind. Die Modifikation eines Paradigmas ist häufig nur das Erkennen von vorher als unbedeutend angesehenen oder übersehenen Aspekten des Paradigmas.

Wenn Organiker mit einer überraschenden und ernstzunehmenden Anomalie konfrontiert werden, die die Gültigkeit eines Paradigmas in Frage stellt, sind sie keineswegs bereit, dieses sofort aufzugeben; sie erwägen vielmehr fast immer zunächst ein Artefakt als Ursache der Anomalie, oder sie versuchen diese unter Verwendung einer abgewandelten Form des alten Paradigmas zu interpretieren. Das alte Paradigma wird so lange überleben, bis eine entwicklungsfähige Alternative existiert. Die Entscheidung, ein Paradigma zu verwerfen, fällt nahezu immer mit der Entscheidung zugunsten eines anderen zusammen. Vorher sind ad-hoc-Modifizierungen eines Paradigmas die Antwort auf Anomalien. Viele der Paradigmen in der Organischen Chemie werden bewahrt – nicht weil sie fehlerfrei sind oder zuverlässige Voraussagen gestatten oder gar aufgrund ihrer unvermeidlichen Logik. Man hält vielmehr an ihnen fest, weil sie ein qualitatives Verständnis vieler Beobachtungen ermöglichen, weil sie „handlich“ sind^[10], weil Wissenschaftler direkt Nutzen aus ihnen ziehen können und weil sie den Antrieb für den schnellen Fortschritt der experimentellen Methodologie liefern.

Die Entscheidung, einen bestimmten Apparat oder eine bestimmte Methode zur Lösung eines chemischen Problems zu verwenden, beruht auf der Annahme, daß bestimmte chemische Phänomene überhaupt existieren und mit der durch das Paradigma diktierten Vorgehensweise untersucht werden können. Neues und Anomalien heben sich ab vor dem Hintergrund (Intuition) der durch die Paradigmen erzeugten Erwartungen. Die Tatsache, daß anerkannte Paradigmen nicht leichtfertig aufgegeben werden, garantiert, daß die Wissenschaftler nicht ständig durch irrelevante Probleme und Artefakte abgelenkt werden. Solange Paradigmen sich als fähig erweisen, lösbare Probleme zu identifizieren, solange schreitet die Wissenschaft schnell fort und erreicht durch die Verwendung der durch die Paradigmen erlaubten „Werkzeuge“ den tiefstmöglichen Einblick. In der Wissenschaft wie in der Technik sind tiefgreifende Änderungen der Arbeitsmethoden teuer; sie unterbrechen den normalen Ablauf der Dinge und finden deshalb nur statt, wenn es unbedingt nötig ist^[9a].

Erst das Studium der Paradigmen öffnet den Studenten den Zugang zur Gemeinde der Wissenschaftler. Wenn diese ihre Probleme diskutieren, dann setzen sie gewöhnlich die Kenntnis der gemeinsam akzeptierten Paradigmen voraus. Ein Student wird geschult, ein neues Problem in der Art und Weise alter, gelöster Probleme zu „sehen“; er soll die Lösung finden, indem er die Merkmale des gelösten Problems auf das neue überträgt. Zu Beginn einer wissenschaftlichen Untersuchung ist einem Studenten nur vage bewußt, was er „entdecken“ soll, und eventuell weiß er nicht, wonach er überhaupt suchen soll. Schon *Platon*^[11] erkannte dieses Dilemma, und er bemerkte in „Menon“,

daß, wenn wir die Lösung eines Problems kennen, es kein Problem mehr gibt, wenn wir aber die Lösung nicht kennen, wir auch nicht wissen, wonach wir suchen sollen und auch nicht erwarten können, etwas zu finden. Er schloß daraus, daß Probleme nur durch die Erinnerung an vergangene „Inkarnationen“ ihrer selbst lösbar werden. Das auf wissenschaftlichen Paradigmen beruhende Verfahren zur Lösung von Problemen hat eine gewisse Ähnlichkeit mit *Platons* „Reinkarnationstheorie“.

Im Laufe der Entwicklung der Organischen Chemie gab es zahllose Beispiele für wissenschaftliche Revolutionen. Zunächst wurde das Konzept der Zusammensetzung (Zahl und Art der Elemente) entwickelt, darauf folgten das der Konstitution (Bindungen zwischen den Elementen) und Konformation (dreidimensionale Anordnung der verbundenen Elemente) und schließlich das der dynamischen Stereochemie (zeitabhängige Aspekte der Konformation). In jedem Stadium dieser Entwicklung fand eine wissenschaftliche Revolution statt, denn die Chemiker mußten alte Paradigmen, die bis dahin zur Definition und zur Lösung chemischer Probleme herangezogen wurden, aufgeben.

4. Die Beziehung zwischen euklidischer und topologischer Geometrie und chemischen Strukturen

4.1. Mathematische Graphen, Formen, Figuren und Strukturen^[1]

Beim wissenschaftlichen Arbeiten sind häufig Informationen aus mathematischen Objekten zu berücksichtigen. Für diesen Beitrag ist es notwendig, zwischen mathematischen Graphen, Formen, Figuren und Strukturen zu unterscheiden, die zur Bildung von Modellen chemischer Objekte benutzt werden. Unter einem *Graph* verstehen wir im folgenden ein dimensionsloses, aber visualisierbares topologisches Objekt, das Informationen über die Komponenten und das Verknüpfungsmuster der Komponenten des zu beschreibenden chemischen Objekts liefert. Eine *Form* ist hier ein elastisches, topologisch-geometrisches Objekt im euklidischen Raum, während eine *Figur* ein starres euklidisch-geometrisches Objekt bezeichnet. Der Begriff *Struktur* soll für mathematische Objekte reserviert bleiben, die chemische Objekte, z. B. ein Molekül, beschreiben.

4.2. Transformation topologischer in euklidische Objekte

Wir sind alle an die Analyse konkreter, leicht vorstellbarer geometrischer Figuren in ein-, zwei- und dreidimensionalen euklidischen Räumen gewöhnt. Es sei kurz erörtert, wie Objekte eines abstrakten topologischen Raums in Objekte eines konkreten euklidischen Raums transferiert werden können. In der Topologie werden Mengen (definierte Zusammenstellungen oder Familien von Objekten) analysiert. Wenn Beziehungen zwischen den Elementen einer Menge existieren, dann bilden die Objekte dieser Menge den topologischen Raum *T*. Wie gelangt man von einem

[*] Siehe auch I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Gillespie, *Angew. Chem.* 82 (1970) 741; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 703.

abstrakten topologischen Raum T zu einem konkreten euklidischen Raum R ? In diesem Abschnitt schlagen wir ein Verfahren vor, das topologische Strukturen – Graphen – als Brücke zwischen dem T - und dem R -Raum benutzt.

Die Topologie beschäftigt sich mit dem Studium solcher Eigenschaften von Räumen, die nur von den „Nachbarschaftsbeziehungen“ der Elemente des Raums, nicht aber von geometrischen Aspekten wie Abstand und Winkel abhängen. Ein topologischer Raum $T(X, Y)$ wird gewöhnlich als eine Menge X definiert, in der ein System von Teilmengen Y existiert, die bestimmte Bedingungen erfüllen. Topologische Räume sind von sehr allgemeinem Charakter und vollständig abstrakte mathematische Objekte, die als geometrische Formen nicht vorstellbar sind. Ein endlicher topologischer Raum hat strukturierte Mengen X und Y , wenn die Eigenschaften der Elemente der Mengen miteinander in Beziehung stehen. Will man sich einen topologischen Raum vorstellen oder ihn gar interpretieren, dann sollte man eher von „Punkten“ als von „Elementen“ oder „Gliedern“ der Mengen X und Y sprechen. Einen topologischen Raum kann man sich vorstellen, indem man Verbindungen zwischen den Punkten von $T(X, Y)$ annimmt. Dadurch entsteht ein *topologischer Graph*. Die Nachbarschaftsbeziehungen zwischen den Punkten im Raum gehören zu den wichtigsten Eigenschaften eines topologischen Raums. Bei einer chemischen Interpretation können die topologischen Punkte als Atome und die Nachbarschaftsbeziehungen als chemische Bindungen angesehen werden. Ein endlicher topologischer Raum und sein Graph haben die gleiche Anzahl an Komponenten. Ein zusammenhängender Graph entspricht einem zusammenhängenden topologischen Raum.

Eine spezielle Methode der Veranschaulichung – mit starken Implikationen für die Chemie – ist es, den topologischen Raum als zusammenhängenden Graphen G darzustellen, der als ein geordnetes Paar (V, E) definiert ist, bei dem V eine Menge von Punkten in einem topologischen Raum und E eine binäre Beziehung zwischen solchen Punkten darstellen. Die Punkte V sind die Ecken (Knotenpunkte) des Graphen und die binären Beziehungen E die Kanten. Die binären Beziehungen E können auch als Regeln für eine Übertragung angesehen werden, nach der die Linien erzeugt werden, welche die Elemente eines abstrakten topologischen Raums $T(X, Y)$ verbinden – mit dem Ziel, einen vorstellbaren Graphenraum $G(V, E)$ zu erzeugen. Dies ist möglich, wenn z.B. die Ecken als kleine nummerierte Kreise und die Verbindungen als Linien dargestellt werden. Dabei sollte unbedingt berücksichtigt werden, daß $G(V, E)$ immer noch ein topologisches Objekt ist, das keine geometrischen Merkmale wie Abstände und Winkel aufweist. Chemiker kommen den topologischen Konzepten sehr nahe, wenn sie Graphen zur Darstellung molekularer Strukturen benutzen. Ein Graph im mathematischen Sinn hat keine euklidische Dimensionalität, obwohl er einer Vorstellung zugänglich ist.

Als konkretes Beispiel für die Umwandlung eines topologischen Raums in einen zusammenhängenden Graph betrachten wir den Graphen, der das Molekül Methan repräsentiert (Abb. 5). Die Elemente des topologischen Raums $T(X, Y)$ sollen die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome ($X = \{C, H\}$) sowie die Verknüpfungen zwischen den Atomen ($Y = \{C-H\}$) darstellen. Der *Grad* einer Ecke eines

Graphen entspricht der Anzahl der von der Ecke ausgehenden Kanten. Die normale Vierbindigkeit des Kohlenstoffatoms wird durch einen zusammenhängenden Graphen des Grades 4 repräsentiert. Bei einer abstrakten Darstellung von Methan treten zwei verschiedene Arten von Punkten im topologischen Raum sowie eine Verknüpfungsart auf. Wird ein Graph $G(V, E)$ in einen euklidischen Raum R^n (R^1 , R^2 und R^3 bezeichnet ein-, zwei- bzw. dreidimensionale Räume) gebracht, dann entsteht ein elastisches Objekt $R^n(V, E)$, also eine topologische Form mit den variablen geometrischen Eigenschaften Abstand und Winkel.

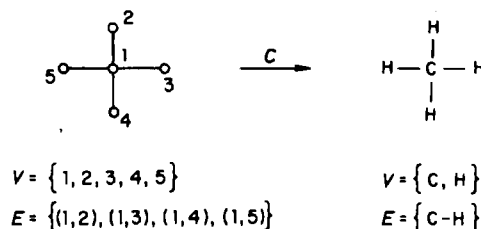


Abb. 5. Ein zusammenhängender Graph (links) und ein Molekülgraph von Methan (rechts). Der Molekülgraph, der die molekulare Topologie von Methan darstellt, entsteht aus dem zusammenhängenden Graphen durch einen „Abbildungsprozeß“ C auf der Basis von Paradigmen zur Struktur von Molekülen. V ist die Menge der Punkte (links) oder Ecken (rechts); E ist die Menge der binären Beziehungen zwischen Punkten (links) oder Kanten, die die Ecken verknüpfen (rechts).

Als Beispiel für die Übertragung eines topologischen Graphen auf eine konkrete euklidisch-geometrische Figur wollen wir noch einmal die Darstellung von Methan betrachten. Abbildung 6 zeigt den topologischen Graphen $G(V, E)$, der das Methanmolekül repräsentiert, im dimensionslosen topologischen Raum. Durch $R^3(V, E)$ wird jede beliebige der vielen elastischen Verzerrungen der geometrischen Form dargestellt, bei der jedoch die konstitutionellen Merkmale erhalten bleiben. Bei Anwendung einer

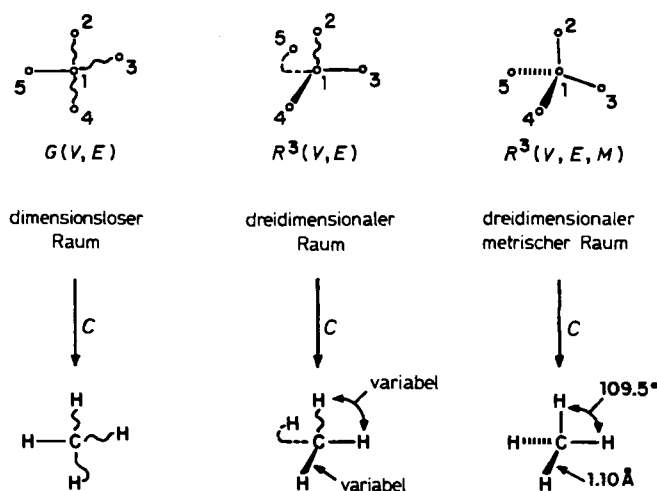


Abb. 6. Topologisch-graphische $G(V, E)$, topologisch-geometrische $R^3(V, E)$ und euklidisch-geometrische $R^3(V, E, M)$ Darstellungen von Methan. Die mathematischen Objekte $G(V, E)$, $R^3(V, E)$ und $R^3(V, E, M)$ können durch einen „Abbildungsprozeß“ C auf der Basis von Paradigmen zur Struktur von Molekülen in Modelle des chemischen „Objekts“ Methan überführt werden; dabei entsteht ein Modell auf der graphischen (links), topologischen (Mitte) oder euklidischen Darstellungsebene (rechts).

Metrik M (meßbare Abstände und Winkel) auf $R^n(V, E)$ entsteht ein konkretes Objekt $R^n(V, E, M)$, das eine starre euklidisch-geometrische Figur ist.

4.3. Molekülmodelle

Wir haben gesehen, wie mathematische Objekte als Modelle für molekulare Strukturen genutzt werden können. Ähnlich wie die Bedeutung von *Paradigma* ist auch die des Begriffs *Modell* etwas verschwommen. Für unsere Zwecke definieren wir ein Modell als eine alternative Form eines Objekts oder eines Konzepts, wobei mit dem Modell Einsichten in die Natur dieses Objekts bzw. Konzepts gewonnen werden sollen. Ein „Modellbauer“ par excellence ist der Verstand, da er schon mit fragmentarischen Informationen versucht, sich von unserer Umwelt ein geschlossenes Bild zu machen. Für viele Organiker sind Modelle „bildhafte Darstellungen“, mit denen die Phantasie arbeiten kann und die helfen, Objekte und Konzepte intuitiv zu verstehen.

Wenn wir ein Modell entwerfen, dann verzichten wir nach *Trindle*^[12a] auf jeden Anspruch, die vollständige Wahrheit zu erfassen. Modelle unterscheiden sich per Definition immer von den Objekten oder Konzepten, die sie darstellen. In der Wissenschaft sind Modelle vorübergehende Hilfen, die dauernd überarbeitet werden und gewöhnlich irgendwann auf der „intellektuellen Müllhalde“ enden. Die besten und nützlichsten Modelle zeichnen sich durch bestimmte Charakteristika aus^[10]: Sie sind einprägsam, übertragbar, einfach, in sich schlüssig, modifizierbar und sehr breit anwendbar. Große Freude bereiten sie, wenn sie zu Überraschungen führen. Da heute nicht mehr bezweifelt wird, daß molekulare Objekte der realen Welt durch geometrische Objekte dargestellt werden können, wissen die normalen Wissenschaftler dieses „Wunder“ kaum noch zu schätzen.

Bis jetzt haben wir reine mathematische (topologische und geometrische) Objekte behandelt, die zwar im Denken existieren, die aber keine Beziehung zur Realität erfordern. Wir benötigen eine Brücke von diesen Objekten zu den Molekülmodellen^[12], die die Realität chemischer Systeme darstellen. Wir nehmen an, daß die Moleküle, für die wir Modelle entwerfen, als reale Objekte existieren. *Mislow*^[13] beschrieb schon vor einem Jahrzehnt, was hier gemeint ist:

The (geometric) figures which can be developed from molecules and which become their models are mathematical objects and intangible abstractions of the reality they are intended to represent ... Model and molecule are thus separate and distinct entities, one abstract, the other concrete ... By contrast, molecules and molecular ensemble exist entirely in the realm of observables.

Das Konzept der Moleküle und molekularen Strukturen, der intellektuellen Einheiten der Chemiker, erweist sich als bemerkenswert erfolgreich zur Darstellung der chemischen Realität durch Modelle. Dennoch sollten wir *Hammonds*^[14] Mahnung zur Vorsicht in diesem Zusammenhang nicht vergessen:

It is ... important to remember the fine distinction between ... models and physical reality. A good model can be so successful in ordering our thoughts and predicting the behavior of systems that we come to regard the model as real. ... Trouble may arise when two scientists, using ... different models engage in a bitter conflict in which they try to prove, or disprove, the reality of their models. ... We must remember that scientific thinking is really a branch of symbolic logic.

Die Zusammenhänge zwischen topologischen Räumen, graphischen Formen, geometrischen Formen, geometrischen Figuren und molekularen Strukturen werden schematisch in Abbildung 7 dargestellt. Danach sorgt ein Abbildungsprozeß C für die Transformation von mathematischen Objekten, z. B. Räumen, Formen und Figuren, in chemische Objekte, z. B. molekulare Strukturen. Dieser Abbildungsprozeß C wird im nächsten Abschnitt behandelt.

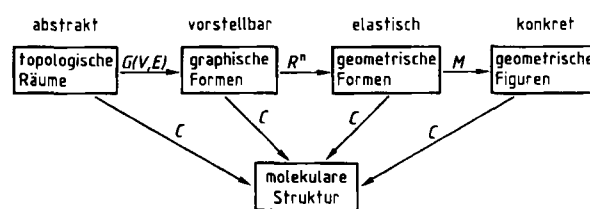


Abb. 7. Schematische Darstellung der Beziehungen zwischen topologischen Räumen, graphischen Formen, geometrischen Formen und geometrischen Figuren, die durch einen Abbildungsprozeß C auf der Basis von Paradigmen zur Struktur von Molekülen Modelle der molekularen Struktur liefern (siehe auch Text). R^n = euklidischer Raum ($n = 1, 2, 3$); zur Erklärung anderer Abkürzungen siehe Abbildung 6.

4.4. Transformation mathematischer in chemische Objekte

Die Transformation mathematischer Objekte (Graphen, Formen, Figuren) der topologischen und euklidischen Geometrie in molekulare Strukturen kann auch als „Einbettung“ dieser Objekte in ein chemisches Paradigma angesehen werden (Abb. 7). Das Paradigma liefert dann die Basis für den Abbildungsprozeß C , der die mathematischen in die chemischen Objekte transformiert. Die historische Entwicklung der chemischen Strukturtheorie spiegelt die in Abbildung 7 dargestellte Abfolge, wenn man davon absieht, daß bereits vor den topologisch-geometrischen Formen (konformative Stereochemie) euklidisch-geometrische als Modelle molekularer Strukturen anerkannt waren^[15]. Die historische Entwicklung ist in Abbildung 8 am Beispiel von Cyclohexan zusammengefaßt: Ausgehend vom Begriff der Zusammensetzung (Anzahl und Art der Elemente eines chemischen Objekts) wurde der der Konstitution^[16] (Verknüpfungsbeziehungen zwischen den Elementen) und deren Veranschaulichung durch einen mathematischen Graphen entwickelt. Der Graph wurde dann in den dreidimensionalen euklidischen Raum eingebettet, um ein starres geometrisches Konfigurationsmodell der molekularen Struktur des chemischen Objekts zu erhalten^[17,18]. Schließlich akzeptierte man – in Übereinstimmung mit gültigen chemischen Paradigmen – die Idee der konformativen Beweglichkeit molekularer

Strukturen. Das Denken auf der Konfigurationsebene entspricht dem konkret-operativen, das auf der Konformationsebene dem formal-operativen Denken.

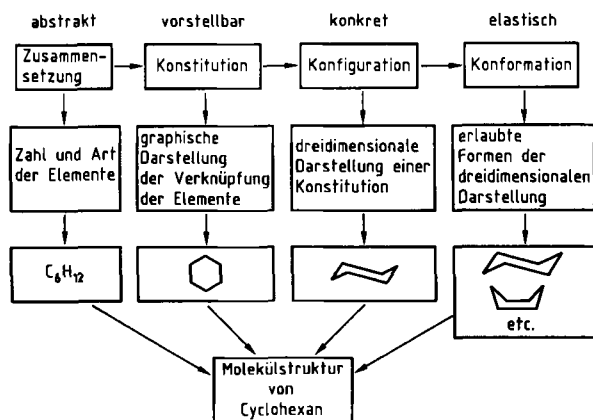


Abb. 8. Beziehungen zwischen Zusammensetzung, Konstitution, Konfiguration und Konformation in mathematischer und chemischer Bedeutung am Beispiel von Cyclohexan. Auf jeder dieser Ebenen können molekulare Strukturen dargestellt werden.

4.5. Molekulare Graphen

Die heute von Organikern als selbstverständlich akzeptierte graphische Beschreibung von Molekülen war bei ihrer Einführung ein intellektueller Durchbruch. Die Organische Chemie erhielt einen konzeptionellen Rahmen, der ihre rasche Entwicklung sehr förderte. Der Informationsgehalt von molekularen Graphen und ihre Anschaulichkeit haben sehr zu ihrem Erfolg unter Chemikern beigetragen. Besonders attraktiv sind die Graphen bei der Behandlung kombinatorischer Probleme in der Chemie. Mit Graphen und einfachen Regeln kann schon mit Bleistift und Papier ohne ausführliche Berechnungen eine große Zahl chemischer Systeme beschrieben und kategorisiert werden. Wir wollen jetzt untersuchen, warum Graphen in der Analyse chemischer Systeme so wertvoll sind und warum sie einen so großen und „robusten“ Informationsgehalt haben.

Bei einem molekularen Graphen werden die Atome (oder Atomgruppierungen, die als Einheit betrachtet werden) durch Ecken und die Bindungen durch Kanten repräsentiert. Die Ecken und ihre Verknüpfung sind topologisch wichtig. Der Chemiker würde die Ecken als *Zusammensetzung* und das Netz der Verknüpfungen als *Konstitution* des molekularen Graphen bezeichnen. Für einen topologisch denkenden Chemiker sind Zusammensetzung und Konstitution im wesentlichen globale topologische Eigenschaften des Graphen. Der Graph eines Moleküls kann als Darstellung des topologischen Konzepts der speziellen Nachbarschaftsbeziehungen angesehen werden, bei denen es sich in der chemischen Terminologie um die „Bindigkeit“ eines Atoms (A) handelt.

Nur n Atome der Menge aller Atome in einem Molekül stehen mit A in einer Bindungsbeziehung, d.h. A hat die Bindigkeit n . Dieser topologische Begriff von Bindigkeit oder Bindungsordnung war die Grundlage der ersten Strukturtheorie^[16]. Die tatsächliche Anordnung der Atome im Raum, die Bindungslängen und -winkel brauchen dabei nicht spezifiziert zu werden. In der Tat könnten Atome,

zwischen denen eine Bindung besteht, weiter voneinander entfernt gezeichnet sein als solche, zwischen denen keine Bindung besteht; die topologische Information, die nur das Verknüpfungsmuster der Atome in der Menge mit A betrifft, bliebe unbeeinträchtigt.

Zwei Graphen, die die gleiche Anzahl an Ecken haben, die in der gleichen Weise verknüpft sind, sind *isomorph*. Für den Chemiker haben zwei Moleküle, die durch isomorphe molekulare Graphen repräsentiert werden, gleiche Zusammensetzung und Konstitution. Die Art der Verbindungslinien und das Symbol des Graphen haben keine topologische Bedeutung. Deshalb kann ein symmetrischer und einfacher Graph des Grades 4 auch mit schlangenförmigen, geraden, langen und kurzen Linien gezeichnet werden (Abb. 9 links). Dasselbe gilt für einen molekularen Graphen, z. B. den von Methan (Abb. 9 rechts). Da die Ecken des Graphen von abstrakter Natur sind, kann derselbe molekulare Graph viele verschiedene Moleküle repräsentieren.

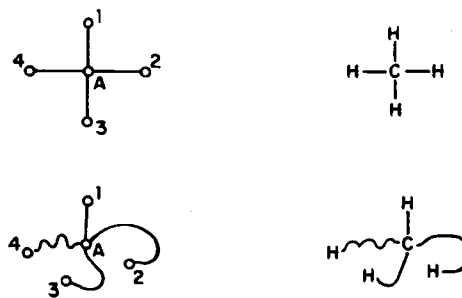


Abb. 9. Zwei isomorphe (mathematische) Graphen des Grades vier (links) und zwei isomorphe molekulare Graphen, die das Methanmolekül repräsentieren (rechts).

4.6. Stereochemie in euklidischen und topologischen Molekülstrukturen

Die Stereochemie beschäftigt sich mit Studium und Kategorisierung der relativen räumlichen Beziehungen zwischen Atomen und Atomgruppierungen innerhalb eines Moleküls und zwischen verschiedenen Molekülen^[15]. Obwohl die relativen Anordnungen der Atome (Konfigurationen) und die relative Form des Netzwerks der Atome (Konformationen) von enormer Bedeutung sind, bleiben quantitative metrische Größen wie Bindungslängen und -winkel bei vielen Analysen unberücksichtigt. Deshalb ist es nur natürlich, Erweiterungen topologischer Ideen, bei denen metrische Beziehung außer acht gelassen werden, in der stereochemischen Analyse zu verwenden^[19].

Wir haben gesehen, daß Graphen eine topologische Beschreibung von Molekülen durch idealisierte Einheiten der Geometrie ermöglichen und daß ein Graph als eine Darstellung von Molekülen in der topologischen Geometrie angesehen werden kann. Das Studium der stereochemischen Merkmale von Molekülen erfordert die Einbettung des molekularen Graphen in den euklidischen Raum, wodurch geometrische Formen entstehen. Diese Einbettung wird durch die physikalischen Charakteristika der molekularen Einheiten, die für die Topologie nicht von fundamentaler Bedeutung sind, notwendig.

Der Übergang von geometrischen Formen (topologisch) zu geometrischen Figuren (euklidisch) verläuft folgender-

maßen: Zunächst wird der Graph in den euklidischen Raum eingebettet, um eine *topologische molekulare Struktur* zu erzeugen; dann werden metrische Beziehungen (Abstände und Winkel) eingeführt, um eine *geometrische molekulare Struktur* zu erhalten. Für den Denkprozeß hat dieser Übergang von topologischen zu geometrischen Strukturen sehr große Bedeutung; er ist analog zu dem vom formal-operativen zum konkret-operativen Denken! Eine geometrische Figur repräsentiert ein konkretes chemisches Objekt mit bestimmten Abständen und Winkeln, während eine topologische Struktur ein chemisches Objekt so beschreibt, wie es unter Beibehaltung der topologischen Eigenschaften erscheinen würde. Schließlich erlaubt die Kennzeichnung der Punkte einer geometrischen Figur, chemische Objekte wie Enantiomere zu beschreiben; eine Orientierung von Punkten kann mit Hilfe von ordnenden Symbolen zur Bezeichnung dieser Punkte festgelegt werden^[20].

Mit der Entdeckung der optischen Aktivität wurde auch eine Grenze molekularer Graphen offenbar, die jedoch durch die Einführung des Konfigurations-Konzepts, d. h. einer definierten Anordnung von Atomen im dreidimensionalen Raum, überwunden wurde. Enantiomerie könnte im Sinne einer euklidischen, dreidimensionalen Verknüpfung von n Atomen mit einem zentralen Atom A verstanden werden. Das Konzept der tetraedrischen Anordnung der „Valenzen“ am Kohlenstoffatom ist unabhängig davon, ob die molekulare Figur (Konfiguration), die die Geometrie beschreibt, regulär (*van't Hoff*)^[17] oder irregulär (*Le Bel*)^[18] ist. Die Bedeutungslosigkeit metrischer Relationen, ein fundamentales Merkmal topologischen Denkens, ist offensichtlich. Bindungslängen und -winkel einer „tetraedrischen“ Struktur können in einem weiten Bereich variieren, ohne daß sich das (nicht-topologische) geometrische Merkmal (Konfiguration) ändert. Natürlich setzen reale Systeme solchen Abweichungen Grenzen (Bindungsbruch, Erreichen einer achiralen Struktur usw.), jenseits derer sich die Konfiguration ändert.

Im Hinblick auf wissenschaftliche Paradigmen bedeutete der Schritt von einer graphischen, abstrakten, hypothetischen Darstellung eines realen Objekts zu der Annahme von Atomen als reale Einheiten, die durch molekulare Strukturen im dreidimensionalen Raum modellartig beschrieben werden, eine wissenschaftliche Revolution, da er die Art und Weise, in der die Wissenschaftler chemische Prozesse planten und interpretierten, grundlegend änderte. Die neuen stereochemischen Konzepte trafen auf den erwarteten Widerstand der Wissenschaftler, die im Rahmen der akzeptierten Paradigmen normale Wissenschaft betrieben. *Kolbe*^[21] z. B. geißelte das neue Paradigma als einen Schritt rückwärts:

Es ist bezeichnend für die heutige kritikarme und Kritik hassende Zeit, dass zwei so gut wie unbekannte Chemiker, der eine von einer Thierarzneischule, der andere von einem landwirtschaftlichen Institute, die höchsten Probleme der Chemie, welche wohl niemals gelöst werden, speciell die Frage nach der räumlichen Lagerung der Atome, mit einer Sicherheit beurtheilen und deren Beantwortung mit einer Dreistigkeit unternehmen, welche den wirklichen Naturforscher geradezu in Staunen setzt.

Bei solch einem beißenden Angriff auf ein heute universell anerkanntes und angewandetes Paradigma erinnert man sich an die skeptische, jedoch scharfsichtige Bemerkung *Plancks*^[22]:

Eine neue wissenschaftliche Wahrheit pflegt sich nicht in der Weise durchzusetzen, daß ihre Gegner überzeugt werden und sich als belehrt erklären, sondern vielmehr dadurch, daß die Gegner allmählich aussterben und daß die heranwachsende Generation von vornherein mit der Wahrheit vertraut gemacht ist.

4.7. Grenzen in der euklidischen und topologischen Geometrie und der Bezug zu Molekülstrukturen

In der Mathematik impliziert eine Grenze eine Diskontinuität, d. h. die qualitative Natur einer Funktion verändert sich, wenn ein „Verhaltenspunkt“ (behavioral point) von einer Seite der Grenze auf die andere wechselt. Im organisch-chemischen Denken werden die Begriffspaare innen/außen und oben/unten in bezug auf Volumen bzw. Flächen im gewöhnlichen Sinn benutzt. Beispielsweise kann ein organisches Molekül innerhalb einer Micelle, außerhalb in der wäßrigen Phase oder im Bereich der Grenzfläche Micelle/Wasser gelöst sein. Eine spezifische topologische Form, die die Charakteristika einer Micelle – Innen/Außen/Grenze – ausreichend beschreibt, ist die Kugel. Natürlich kann jede geometrische Form, die homöomorph zu einer Kugel ist, diese topologischen Aspekte ebenfalls genügend beschreiben.

Die Wellenfunktion eines Orbitals kann ihr Vorzeichen wechseln oder auch nicht, wenn sie die Ebene passiert, die durch bestimmte Atomkerne des jeweiligen Moleküls festgelegt ist, d. h. entweder ändern sich die qualitativen Eigenschaften der Wellenfunktion beim Durchtritt durch die Ebene, oder sie bleiben unverändert. Eine spezifische topologische Form, die in befriedigender Weise die Oben/Unten/Grenz-Aspekte beschreiben kann, ist eine euklidische Fläche. Natürlich ist die Fläche topologisch elastisch, d. h. sie kann gebogen, verdreht und gestreckt werden, ohne ihr Oben und Unten sowie ihre Grenzeigenschaft zu verlieren. Die Stärke und Beständigkeit von *Hückels* Molekülorbital-Theorie rührt wahrscheinlich von ihren topologischen Grundlagen her und erklärt ihre bemerkenswerte Fähigkeit, qualitative Merkmale von Molekülen befriedigend zu beschreiben, sogar von solchen, die keine offensichtliche euklidisch-geometrische Symmetrie haben^[23].

5. Topologisches Denken und geometrische Modelle bei der Untersuchung chemischer Strukturen

5.1. Topologisches Denken in der Chemie – qualitativ aber präzise

Da wir Beispiele für geometrisches Denken und für den Gebrauch topologischer Konzepte gegeben haben, können wir jetzt annehmen, daß es strukturierte Denkprozesse gibt, die als „topologisches Denken“ bezeichnet werden können. Charakteristisch für dieses topologische Denken ist ein „elastisches Abbilden“, um die Zusammenhangsver-

hältnisse zwischen einem Modell, das eine topologische Form hat, und einem Phänomen oder einer Beobachtung zu klären. Geometrisches Denken betont die konkreten Aspekte des Modells, die sich auf starre Formen und Figuren im Raum beziehen, während beim topologischen Denken der elastische Abbildungsprozeß im Vordergrund steht. Wenn man beispielsweise für eine molekulare Struktur eine bestimmte Farbe oder ein bestimmtes NMR-Spektrum erwartet, so genügt ein rein geometrisches Denken nicht. Die Farbe und das Spektrum können einem allgemeineren, topologischen Raum zugeordnet werden, in dem die der Farbe und dem Spektrum entsprechenden Eigenschaften definiert sind.

Topologisches Denken kann auch als ein geistiger Prozeß aufgefaßt werden, bei dem bei der Suche nach Ähnlichkeiten und Übereinstimmungen Ideen und Konzept verändert und neu formuliert werden, ein Prozeß, der stark an das Suchen von Homöomorphismen in der topologischen Geometrie erinnert. Phänomene haben Eigenschaften, die es ermöglichen, daß sie in mathematische Formen *umgewandelt* werden können, welche sich dann auf topologisch-geometrische Formen abbilden lassen.

Topologisches Denken ist stets qualitativ, weil es – wie die topologische Geometrie – keinen quantitativen metrischen Einschränkungen unterliegt. Der Begriff „qualitativ“ wird in der Wissenschaft häufig abwertend benutzt. Man neigt leicht zu der Annahme, daß Wissenschaftler nur dann qualitativ sind, wenn sie zu quantitativer Arbeit nicht imstande sind; mit anderen Worten: Qualitativ ist das Zweitbeste nach quantitativ. Andererseits beweisen die Geschichte und das unglaubliche Tempo des Fortschritts der Organischen Chemie innerhalb der letzten zwei Jahrhunderte das Leistungsvermögen des qualitativen Denkens in der Wissenschaft. In den meisten Fällen der täglichen organisch-chemischen Forschung ist das qualitative Ergebnis und nicht der präzise Wert einer Quantität von größerer Bedeutung, d. h. es ist wichtig, ob die Geschwindigkeit einer Reaktion kleiner oder größer ist, ob eine Ausbeute höher oder niedriger ist, ob eine Struktur eine Carbonylgruppe enthält oder nicht usw. Wahrscheinlich wird der schlechte Ruf des qualitativen Denkens durch die naive und unklare Erscheinung bestimmter qualitativer Ideen verursacht. Nach Thom^[3c] muß dies nicht so sein:

(We can furnish) ... by a refinement of our geometric intuition ... our scientific investigations with a stock of ideas and procedures subtle enough to give satisfactory representations to ... phenomena ... We can now present qualitative results in a rigorous way, thanks to recent progress in topology ... for we know how to define a form and can determine whether two functions have or have not the same form or topological type.

Thom schlägt ferner vor, das das topologische Denken unsere Intuition von den Einschränkungen des dreidimensionalen Raums befreit und daß es eine allgemeinere und umfassendere Intuition zur Erforschung mikroskopischer Phänomene ermöglicht. Topologisches Denken kann aber auch exakt sein, und zwar dann, wenn man nur die topologischen Aspekte einer geometrischen Analyse berücksichtigt. Mislow^[13] betont:

As chemists we often employ inexact terms such as fast/slow, strong/weak, concentrated/dilute, hot/cold, etc., yet we are confident that these words suffice to carry the desired message, unburdened by superfluous precision, within the context of the report.

Quantitatives Denken spielt natürlich eine entscheidende Rolle in der wissenschaftlichen Methode, aber quantitative und abstrakte Mathematik kann zu nicht-kausalem Denken führen, das mathematisch exakt, konsistent und streng, aber chemisch oder physikalisch irrelevant ist. Thom^[3] warnt:

The human mind would not be fully satisfied with a universe in which all phenomena are governed by a mathematical process that is completely coherent but totally abstract. Are we not then in wonderland? In the situation where man is deprived of all possibility of intellectualization, that is, of interpreting geometrically a given process, either he will seek to create, despite everything, through suitable interpretation, an intuitive justification of the process or he will sink into resigned incomprehension.

Platt^[8] gab den vielleicht besten Abriß der Haltung des topologisch Denkenden:

Many—perhaps most—of the great issues of science are qualitative not quantitative, even in physics and chemistry. Equations and measurements are useful when and only when they are related to proof: but proof or disproof comes first and is in fact strongest when it is absolutely convincing without any quantitative measurements ... you can catch phenomena in a logical box or in a mathematical box. The logical box is coarse but strong. The mathematical box is fine-grained but flimsy. The mathematical box is a beautiful way of wrapping up a problem, but it will not hold the phenomena unless they have been caught first in a logical box.

Mit anderen Worten, ein Phänomen sollte zunächst auf die korrekte topologische Form abgebildet werden („logical box“), bevor es quantitativ behandelt wird („mathematical box“).

Beim topologischen Denken nimmt man an, daß dann, wenn für ein Phänomen ein korrektes topologisches Modell konstruiert wurde, sämtliche topologisch relevanten Aspekte des Modells auf das Phänomen abgebildet werden können, d. h. das Phänomen hat alle topologischen Merkmale des Modells und umgekehrt. Diese potentielle Beziehung ist im Fall ihrer Existenz äußerst wirkungsvoll, weil sie automatisch qualitative Attribute definiert, die von einer gegebenen topologischen Form auf viele chemische Phänomene übertragen werden können.

Das isoelektronische Prinzip z. B. bedeutet, daß die Eigenschaften einer topologisch-chemischen Struktur mit einer bestimmten Zahl von Valenzelektronen auf spezifische Atome abgebildet werden. Danach entsprechen alle Atome mit einem Elektronenoktett demselben Punkt im topologischen Raum: Analoges gilt für alle Atome mit einem Elektronensextett. Im topologischen Sinn haben Carbene, Nitrene und Sauerstoffatome die gleichen qualitativen Eigen-

schaften. Das bedeutet, daß jede chemische Reaktion oder jedes physikalische Merkmal, das sich auf die topologischen Aspekte einer Struktur bezieht, durch jedes Mitglied bzw. jede Struktur dieser Familie geteilt wird. Weitere bedeutende Beispiele für topologisches Denken in der Organischen Chemie sind das Hammond-Postulat^[24], die Woodward-Hoffmann-Regeln^[25] und die Salem-Diagramme^[26].

5.2. Das „tetraedrische Kohlenstoffatom“, ein Triumph des topologischen Denkens

Der erste bedeutende Schritt in der Entwicklung der chemischen Strukturtheorie war wahrscheinlich die Formulierung des Valenzkonzepts. Das Abbilden dieses Konzepts auf die Graphentheorie führte zur Erkenntnis der Konnektivitätsbeziehung; danach ist zwischen den n Atomen, die mit dem Atom A verbunden sind, und den übrigen Atomen einer Menge (eines Moleküls) zu unterscheiden. Konnektivität (Verknüpfung) wurde dann als chemische Bindung interpretiert. Im frühesten Stadium der Entwicklung waren also die Schlüsselkonzepte der Bindungstheorie topologischer und graphischer Natur.

Betrachten wir folgende Argumentation, die auf topologisch-geometrischem Denken, auf der experimentellen Bestimmung der Zahl der Isomere und der Annahme, daß die Isomere nicht ineinander überführbar sind, beruht. Wenn die Zusammensetzung von Methan CH_4 ist, und wenn es durch einen molekularen Graphen und durch eine dreidimensionale geometrische Figur beschrieben werden kann, dann gibt es zwei deutlich unterscheidbare Klassen an Möglichkeiten (Abb. 10): Entweder sind die Ecken des molekularen Graphen äquivalent (Klasse I) oder nicht (Klasse II). Die beiden Möglichkeiten können durch einen molekularen Graphen veranschaulicht werden, der ein Kohlenstoffatom mit vier äquivalenten Bindungen zu Wasserstoffatomen zeigt, oder durch irgendeinen anderen mit der Zusammensetzung CH_4 .

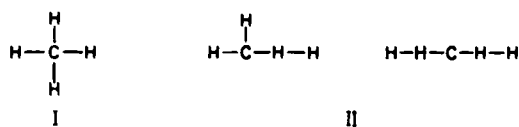


Abb. 10. Zwei Klassen möglicher Graphen zur Darstellung von Methan. Klasse I besteht aus einem Graphen mit vier äquivalenten Wasserstoffatomen (und allen isomorphen Graphen); Klasse II umfaßt alle anderen Graphen der Zusammensetzung CH_4 .

Ist I eine korrekte Beschreibung, dann führt der Ersatz eines H-Atoms durch irgendein äquivalentes Atom zu einem und nur einem Isomer. Im anderen Fall *würde* solch ein Austausch zu mindestens zwei Isomeren führen. Die Tatsache, daß alle experimentellen Befunde zu I passen und daß bei II in jedem einzelnen Fall ad-hoc-Erklärungen herangezogen werden müßten, um zu einer Übereinstimmung mit experimentellen Befunden zu gelangen, führte zu der Schlußfolgerung, daß der molekulare Graph von CH_4 aus vier äquivalenten H-Atomen und einem C-Atom der Valenz 4 besteht. Jede geometrische Figur, die den molekularen Graphen im zwei- oder dreidimensionalen Raum mit vier äquivalenten Ecken darstellt, und jede

molekulare Struktur, in der vier H-Atome exakt gleich an ein C-Atom gebunden sind, stimmt mit dem experimentellen Ergebnis überein, daß durch Monosubstitution von Methan nur ein Isomer entsteht. In der zweidimensionalen Geometrie gibt es nur einen solchen molekularen Graphen: Die H-Atome befinden sich an den Ecken und das C-Atom im Zentrum eines Quadrats. In der dreidimensionalen Geometrie erfüllen das Tetraeder und die quadratische Pyramide diese Bedingungen. Dank der topologischen und geometrischen Überlegungen reduziert sich die Auswahlmöglichkeit bei der experimentellen Bestimmung der Zahl der Isomere auf drei und nur drei molekulare Strukturen (Abb. 11)!

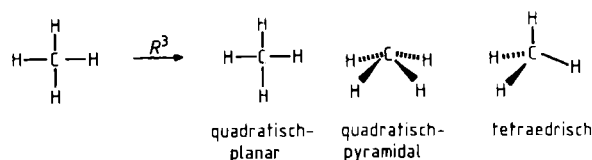


Abb. 11. Durch Einbettung des topologischen molekularen Graphen von Methan in den dreidimensionalen Raum (R^3) werden drei euklidische Molekülstrukturen erhalten. Der topologische molekulare Graph wird aus der experimentell bestimmten Zahl der Isomere, die bei Monosubstitution von Methan entstehen, abgeleitet (siehe Text).

Wenn man das Isomerenzahl-Kriterium erneut anwendet (Abb. 12), dann können die quadratisch-planare und die quadratisch-pyramidale Struktur ausgeschlossen werden. Aus einem monosubstituierten Methan entsteht bei Zweitsubstitution nur ein Produkt. Bei einer quadratisch-planaren oder quadratisch-pyramidalen Struktur müßten ein *cis*- und ein *trans*-Isomer entstehen, während bei tetraedrischer Struktur nur ein Disubstitutionsprodukt resultiert.

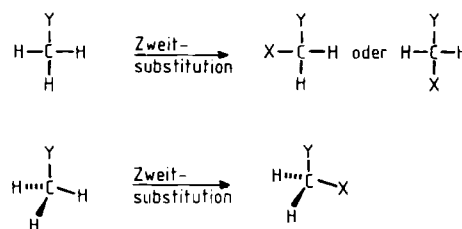


Abb. 12. Ergebnisse der Zweitsubstitution eines quadratisch-planaren oder quadratisch-pyramidalen (oben) und tetraedrischen (unten) monosubstituierten Methanderivats CH_3Y (siehe auch Text).

Die Voraussage von Enantiomerie folgt zwangsläufig aus der Nichtäquivalenz von Bild und Spiegelbild tetraedrischer molekularer Figuren mit vier verschiedenen Substituenten. Die allgemeinen Folgerungen gelten für alle Familien molekularer Strukturen mit einem zentralen Atom der Valenz 4.

Ein zweites Beispiel für topologisches Denken in der Organischen Chemie ist die Ermittlung der Struktur von Benzol mit der Isomerenzahl-Methode (Abb. 13): Falls die C-C-Bindungen in Benzol äquivalent sind, sollte nur ein Typ von 1,2-disubstituierten Benzolderivaten existieren; falls dagegen Benzol alternierend Einfach- und Doppelbindungen enthält, dann sollte es zwei Typen isomerer 1,2-disubstituierter Benzolderivate geben. Da bei 1,2-disubstituier-

ten Benzolderivaten keine Isomerie bekannt ist, müssen die Bindungen in Benzol äquivalent sein.

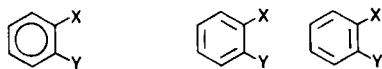


Abb. 13. Zwei Darstellungsarten 1,2-substituierter Benzolderivate. Links: Alle C-C-Bindungen sind äquivalent (eine Struktur). Rechts: C-C-Einfach- und -Doppelbindungen alternieren (zwei Strukturen).

5.3. Die Bedeutung der Zeit im topologischen Denken: Stabilität und Reaktivität

Auf der Ebene des konkret-operativen Denkens oder der euklidisch-geometrischen Modelle sind die Strukturen starr. Auf der Ebene des formal-operativen Denkens oder der topologisch-geometrischen Modelle sind die Strukturen flexibel, und sie verändern sich im Laufe der Zeit. Die Unterscheidung zweier Typen zeitabhängiger Strukturveränderungen ist von entscheidender Bedeutung: Veränderungen unter Erhaltung aller topologischer Merkmale und solche, mit denen eine Änderung der topologischen Merkmale einhergeht. Jene entsprechen z. B. der dynamischen Stereochemie einer stabilen chemischen Struktur, diese der Dynamik einer chemischen Reaktion.

Betrachten wir das Strukturmodell des Methanmoleküls. Zu keinem Zeitpunkt würde ein „Schnappschuß“ der Methanstruktur ein perfektes Tetraeder zeigen, da aufgrund von Schwingungen alle Bindungslängen und -winkel geringfügig voneinander verschieden sind (Abb. 14). Ein Chemiker würde das Methanmolekül jedoch in jeder seiner durch Schwingungen entstandenen Formen erkennen, es sei denn, eine der C-H-Bindungen wird so lang, daß eine eindeutige Entscheidung zwischen einem Methanmolekül einerseits sowie einem Methylradikal und einem Wasserstoffatom andererseits nicht mehr möglich ist. Die Vorstellung, daß Methan unter „normalen“ Bedingungen als perfektes Tetraeder darstellbar ist, rührt von der Annahme her, daß alle experimentellen Beobachtungen einer über die Zeit gemittelten Struktur entsprechen und daß der Grenzwert einer solchen zeitlich gemittelten Struktur ein perfektes Tetraeder ist. Die Stärke des zeitlich-gemittelten Tetraedermodells beruht wahrscheinlich darauf, daß bei typischen Analysen bei jedem Meßvorgang unzählig viele Moleküle studiert werden.

Im topologischen Sinn ist das perfekte Tetraeder eine „Attraktionsstruktur“, der sich alle anderen topologisch

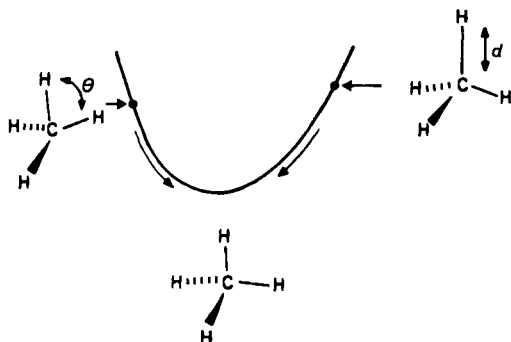


Abb. 14. Die tetraedrische Darstellung von Methan ist eine „Attraktionsstruktur“ (attractor structure) für alle homöomorphen Methan-Darstellungen.

äquivalenten, chemischen Strukturen annähern. Geringfügige Änderungen der Struktur von Methan verändern nicht seine chemischen Eigenschaften.

Grundsätzlich ist auch ein Experiment auf einer so kurzen Zeitskala vorstellbar, daß die meisten Methanmoleküle in einer nicht-tetraedrischen Struktur „gesehen“ würden. Was immer die technischen Schwierigkeiten sind – ein solches Experiment ist mit dem Nachweis der Cyclohexan-Konformere topologisch äquivalent. Bevor schnelle Analysemethoden zugänglich waren, nahm man für Cyclohexan eine einzige, statische Struktur an. Die verschiedenen Konformere konnten nicht nachgewiesen werden, da die Zeitskala des Experiments groß war im Vergleich zu der der Strukturänderung. Mit modernen Lasertechniken können chemische Strukturen auf der Zeitskala von 10^{-12} bis 10^{-13} s untersucht werden. Viele organische Verbindungen, von denen normalerweise ein dynamisches Gleichgewicht zwischen mehreren Konformeren angenommen wird, sind auf dieser Zeitskala „statisch“.

6. Die Anwendung topologischen Denkens und geometrischer Modelle zur Untersuchung der chemischen Reaktivität

Gibt es archetypische Graphen, topologische Formen und geometrische Figuren in den Modellvorstellungen über die chemische Reaktivität? Wenn wir das annehmen, dann können wir auch ihre Struktur vorhersagen, und wir wissen, wie wir sie erzeugen, d. h. wir können die Aspekte der molekularen Graphen, Formen und Figuren, die zur modellartigen Beschreibung chemischer Strukturen genutzt werden, auf Reaktionsgraphen, Reaktionsformen und Reaktionsfiguren abbilden – wir erhalten ein „Reaktionsnetzwerk“. Die Knotenpunkte dieses Netzwerks entsprechen den Strukturen der Reaktanten und Produkte und die Verbindungslinien den elementaren Reaktionsschritten.

Topologisches Denken ermöglicht es, strukturelle Transformationen in einem einzigen multidimensionalen Reaktionsnetzwerk zu behandeln, das durch geometrische Verfahren erhalten wurde, auch wenn die Reaktivität von Reaktanten und Produkten in Grundzuständen und angeregten Zuständen berücksichtigt werden müssen. Wie die spezifischen geometrischen Aspekte des Netzwerks darzustellen sind, wird durch chemische Paradigmen bestimmt.

6.1. Elektronisch angeregte Zustände und Diradikaloid-Strukturen

Betrachten wir die chemische Umwandlung eines Reaktanten R in ein Produkt P ($R \rightarrow P$). Der Photochemiker befaßt sich nicht nur mit der Grundzustands-Hyperfläche, die dieser Reaktion entspricht, sondern auch mit den Hyperflächen der elektronisch angeregten Zustände, die mit der gleichen Transformation assoziiert sind. Wenn wir einen Reaktionsgraphen konstruieren wollen, dann müssen wir die Komponenten (Ecken) und die Verbindungslinien (Kanten) des Graphen festlegen. Was sind die Komponenten, die den betreffenden Zuständen von R und P entsprechen? Wenn das Paradigma, daß die höchsten besetzten (HO) und niedrigsten unbesetzten (LU) Orbitale die Reak-

tivität einer Spezies bestimmen, gültig ist^[27], dann ergeben sich für R und P jeweils vier Komponenten oder Zustände, die den vier möglichen Besetzungen des HO- und LU-Orbitals mit Elektronen entsprechen: S_0 , S_1 , S_2 und T_1 (Abb. 15). Die energetische Einordnung dieser Zustände ist für gewöhnliche organische Moleküle immer $S_0 < T_1 < S_1 < S_2$ ^[28].

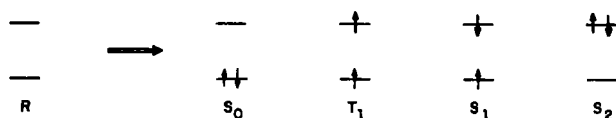


Abb. 15. HO- und LU-Orbitale eines Reaktanten R in seinen vier niedrigsten elektronischen Zuständen (S_0 , T_1 , S_1 und S_2).

Was sind die Verbindungslinien zwischen den Zuständen von R und P? Wenn wir diese Fragen allgemein beantworten können, dann können wir auch (wie bei den molekularen Strukturen) einen Reaktionsgraphen darstellen. Dieser kann durch Einbettung in den euklidischen Raum in eine topologisch-geometrische Form und schließlich in eine euklidisch-geometrische Figur mit einer Metrik (quantitative Energie-Struktur-Beziehungen) transformiert werden. Bevor wir Beispiele von Reaktionsgraphen, d. h. spezifische chemische Reaktionen, diskutieren, werden wir ein Paradigma für die sogenannten Diradikaloid-Strukturen erörtern, das bei Photoreaktionen von großer Bedeutung ist^[26]. Bei diesen Diradikaloid-Strukturen sind im allgemeinen vier elektronische Zustände zu unterscheiden, die den S_0 -, S_1 -, S_2 - und T_1 -Zuständen von R und P entsprechen. Wir werden sehen, daß die Diradikaloid-Strukturen optimal für den Übergang von einer Energiehyperfläche zu einer anderen sind. Da der Übergang von der Hyperfläche eines angeregten Zustands zu der des Grundzustands ein kritischer Aspekt aller photochemischer Reaktionen ist, kommt der Diradikaloid-Geometrie eine entscheidende Rolle in der Bestimmung der möglichen „Verkehrswege“ auf den Energiehyperflächen zu (entsprechend einer Veränderung der Atomanordnungen beim Übergang von R zu P).

6.2. Das „Diradikal/Zwitterion-Paradigma“

Das wichtige und für die Analyse zahlreicher Photoreaktionen besonders nützliche „Diradikal/Zwitterion-Paradigma“ wurde von *Salem*^[26] formuliert. Wenn bei einer Reaktion eine Zwischenstufe (mit einer geraden Anzahl an Elektronen) durchlaufen wird, deren höchstes besetztes und niedrigstes unbesetztes Orbital energetisch ungefähr gleich sind, dann hat die Zwischenstufe – man spricht von einer Diradikaloid- oder Diradikal/Zwitterion(D/Z)-Struktur – vier energetisch niedrig liegende, elektronische Zustände, die die Reaktionswege bestimmen, welche von der Zwischenstufe ausgehen und zu ihr hinführen. *Salems* Diradikal/Zwitterion-Paradigma hat die typische Unschärfe einer topologischen Struktur und des qualitativen organisch-chemischen Denkens. Während die Zusammensetzung (eine Menge von vier elektronischen Zuständen) spezifiziert ist, gilt das nicht für die energetische Rangordnung der Zustände und für die Verbindungen der Energiehyperflächen von R und P. Wir können jetzt die konstitu-

tionelle Ebene des Reaktionsgraphen betrachten; wir nehmen an, daß die Orbitalssituation der Reaktanten-Struktur normal ist und analysieren die Möglichkeiten der Diradikaloid-Struktur. Wir können versuchen, daraus eine energetische Reihenfolge der Zustände der Diradikaloid-Struktur abzuleiten und mögliche Verbindungen zu bestimmen. Das Procedere kann dann zur Ermittlung der Zusammenhänge zwischen Diradikaloid-Struktur und Produkt-Struktur wiederholt werden.

Zunächst wollen wir eine Grenzsituation betrachten, in der HO- und LU-Orbitale einer D/Z-Struktur energetisch exakt gleich sind (Abb. 16). Da die Zustandszusammensetzung (alle relevanten elektronischen Zustände) eine topologische Eigenschaft ist, postulieren wir, daß sie bei einem elementaren chemischen Prozeß erhalten bleibt. Deshalb muß eine eindeutige Korrelation zwischen der Zahl der elektronischen Zustände von R und D/Z existieren (Analoges gilt für D/Z und P). Wie im vorigen Abschnitt bereits erwähnt, gilt für die energetische Reihenfolge der Zustände einer normalen molekularen Struktur R: $S_0 < T_1 < S_1 < S_2$. Was sind nun die vier energetisch niedrigsten Zustände der D/Z-Struktur? Wie werden sie mit den vier niedrigsten Zuständen von R verbunden?

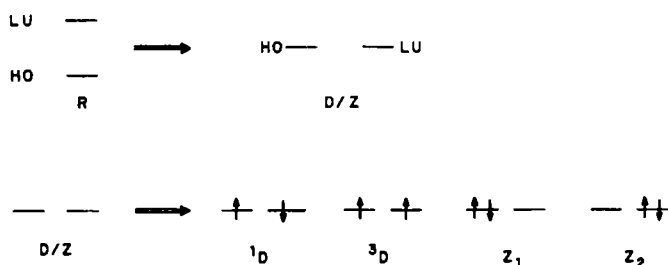


Abb. 16. Beziehungen zwischen HO- und LU-Orbitalen von Reaktanten und D/Z-Strukturen. Oben: Umwandlung eines Reaktanten R mit energetisch deutlich separierten HO- und LU-Orbitalen in ein Diradikaloid mit einem Paar von Orbitalen vergleichbarer Energie. Unten: Die vier elektronischen Zustände des Diradikaloids.

Die vier Zustände (zwei Elektronenkonfigurationen) der D/Z-Struktur zeigt Abbildung 16; sie sind mit 1D , 3D , Z_1 und Z_2 bezeichnet. Wir wollen jetzt die möglichen Verknüpfungen analysieren, die den Reaktionsgraphen eines Kohlenwasserstoffsystems charakterisieren, wobei lediglich die Zustände S_0 , T_1 , S_1 und S_2 für R sowie 1D , 3D , Z_1 und Z_2 für D/Z zu berücksichtigen sind. Bei Kohlenwasserstoffen erwartet man, daß die 1D - und 3D -Zustände einerseits und die Z_1 - und Z_2 -Zustände andererseits energetisch gleich sind^[29]. Wir können Z_1 und Z_2 aufgrund ihrer ähnlichen Energie und gleichen Spinkonfiguration als eine Einheit ansehen. Das gilt nicht für 1D und 3D , da sie verschiedene Spinkonfigurationen haben. Wenn wir auf der topologischen Ebene die Zustände von R und D/Z verbinden, dann dienen die Orbitalbesetzung und der Elektronenspin als Deskriptoren. Die in Abbildung 17 gezeigten Transformationen $R \rightarrow D/Z$ können als Reaktionsgraph („Salem-Diagramm“) angesehen werden. Die topologische Argumentation ist unabhängig von der detaillierten chemischen Struktur von R und D/Z. Die nächsten kritischen Fragen sind: Wie kann man den Reaktionsgraphen von Abbildung 17 auf plausible experimentelle Beispiele abbilden und wie kann man sich für ein vorgegebenes System

entscheidende Experimente ausdenken, mit denen man durch strenges Folgern alle Kandidaten ausschließen kann, die sich nicht auf den Reaktionsgraphen abbilden lassen?

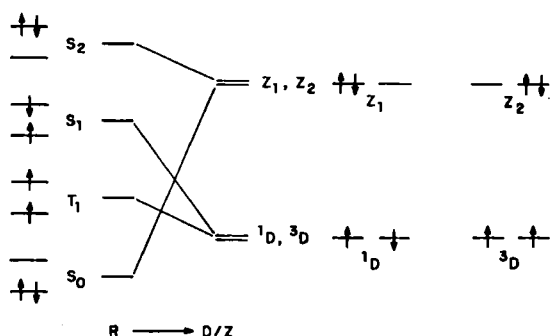


Abb. 17. Reaktionsgraph (Salem-Diagramm) der Umwandlung $R \rightarrow D/Z$ (siehe Text).

6.3. Einige archetypische Reaktionsgraphen mit D/Z-Struktur

Zur Verdeutlichung des topologischen Denkens bei der Anwendung von Reaktionsgraphen seien zwei Reaktionstypen erörtert, bei denen D/Z-Strukturen als Zwischenstufen auftreten können. Zum einen handelt es sich um die *cis-trans*-Isomerisierung von Verbindungen mit einer C=C-Bindung und zum anderen um die H-Abstraktion.

Die Verdrillung und den Bruch der π -Bindung einer C-C-Doppelbindung kann man sich wie folgt vorstellen^[27]: Wird ein Ethylenmolekül verdrillt, so entsteht schließlich eine Struktur, in der die beiden Methylengruppen senkrecht zueinander angeordnet sind (Abb. 18). In dieser Diradikaloid-Geometrie ist die π -Bindung gespalten und eine Spezies entstanden, die die vier elektronischen D/Z-Zustände (siehe Abb. 17) haben kann. Die Verdrillung von elektronisch angeregtem Ethylen um die C-C-Achse verringert die Elektron-Elektron-Abstoßung, wodurch die Energie all der Zustände sinkt, die keinen bindenden Charakter haben, d.h. es sinken die elektronischen Energien

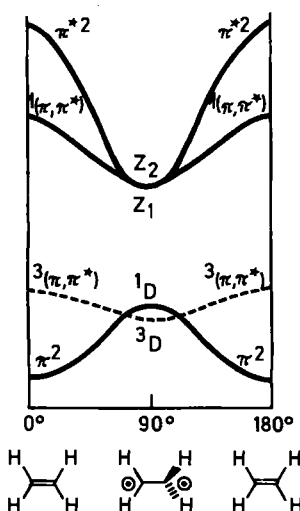
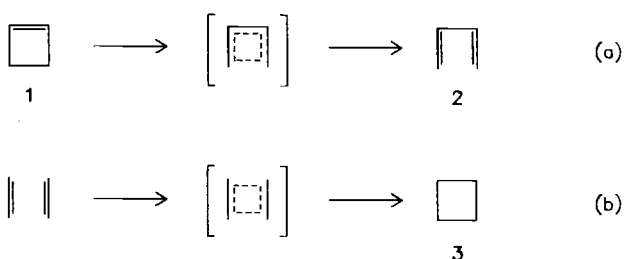


Abb. 18. Korrelationsdiagramm (Reaktionsgraph) der *cis-trans*-Isomerisierung von Ethylen (siehe Text).

von S_2 , S_1 und T_1 als Funktion des Verdrehungswinkels (durch die elektronische Anregung wurde die π -Bindung effektiv gespalten). Gleichzeitig nimmt die Energie von S_0 zu, weil die π -Bindung ohne irgendwelche kompensierende Bindungsbildung gespalten wird. Die Spaltung einer π -Bindung durch Verdrillung ist deshalb ein Prototyp für eine im Grundzustand verbotene konzertierte Reaktion wie z. B. die disrotatorische Ringöffnung von Cyclobuten **1** zu 1,3-Butadien **2** [Gl. (a)] und die suprafacial-suprafacial verlaufende [2+2]-Cycloaddition von zwei Molekülen Ethylen zu Cyclobutan **3** [Gl. (b)].



Die Korrelationen $S_0 \rightarrow {}^1D$, $T_1 \rightarrow {}^3D$, $S_1 \rightarrow Z_1$ und $S_2 \rightarrow Z_2$ können auf der Basis der Orbitalsymmetrie-Betrachtungen erfolgen^[26,27]. Die Symmetrieoperation, die die planare Ausgangsgeometrie in die verdrehte Diradikaloid-Geometrie überführt, ist die Rotation einer CH_2 -Gruppe um die C-C-Achse. Die Zustandssymmetrien müssen über diese Symmetrieoperation definierbar sein. Obwohl die Zustandskorrelationen am besten mit Hilfe der Gruppentheorie und der Punktgruppenanalyse durchgeführt werden, können doch die Grundlagen qualitativ beschrieben werden.

Die Wellenfunktion der π^2 -Konfiguration in der planaren Geometrie (Abb. 18) hat im wesentlichen kovalenten Charakter, d.h. die π -Bindung von planarem Ethylen hat praktisch keinen ionischen Anteil; die Wellenfunktion von π^2 hat die Form $p_1(\uparrow)p_2(\downarrow)$, wobei p_1 und p_2 die p-Orbitale der beiden C-Atome sind. Demnach ist immer nur ein p-Elektron an jedem C-Atom, und die Elektronen haben gepaarte Spins. Im Fall der ${}^3(\pi, \pi^*)$ -Konfiguration in der planaren Geometrie können sich niemals zwei Elektronen in dem gleichen p-Orbital an einem C-Atom befinden, da die Elektronen parallelen Spin haben (Verletzung des Pauli-Prinzips). Der T_1 -Zustand ${}^3(\pi, \pi^*)$ ist rein kovalent (kein ionischer Charakter), und seine Wellenfunktion hat die Form $p_1(\uparrow)p_2(\uparrow)$.

Die Wellenfunktionen von ${}^1(\pi, \pi^*)$ und ${}^1(\pi^*)^2$ müssen sich von der von π^2 unterscheiden, da sie sehr viel energiereicher sind. Diese Zustände werden am besten durch zwitronische Wellenfunktionen beschrieben^[26,27].

Die Verdrillung einer π -Bindung kann als Prototyp einer topologischen Reaktionshyperfläche angesehen werden. Das Korrelationsdiagramm (Abb. 18) zeigt folgende qualitativen Charakteristika:

1. Das Auftreten von Minima in den S_2 -, S_1 - und T_1 -Hyperflächen in der Nähe der D/Z-Struktur.
2. Ein Maximum in der S_0 -Hyperfläche nahe der D/Z-Struktur.
3. Die S_0 - und T_1 -Hyperflächen kommen sich im Bereich der D/Z-Struktur sehr nahe.

Die bedeutenden topologischen Merkmale der Abbildung 18 sind die Existenz von vier Hyperflächen, ihre energetische Ordnung und der elektronische Charakter einer jeden Hyperfläche. Die starke Annäherung der 1D - und 3D - sowie der Z_1 - und Z_2 -Hyperflächen ist topologisch nicht von Bedeutung, jedoch geometrisch, wie die Beispiele im nächsten Abschnitt zeigen.

6.4. Anwendung prototypischer Reaktionshyperflächen auf experimentelle Beispiele

Wenn prototypische Reaktionshyperflächen sinnvoll sein sollen, dann müssen sie „topologisch anpaßbar“ sein, d.h. sie müssen auf verschiedene aber verwandte experimentelle Beispiele abgebildet werden können. Beginnen wir mit der Erörterung der Prototyp-Hyperflächen der π -Bindungsverdrillung, denn wir haben im vorigen Abschnitt gezeigt, daß die topologische Form derselben betrachtet werden können, als wäre sie äquivalent mit sämtlichen thermisch verbotenen, konzertierten Grundzustandsreaktionen! Das bedeutet, daß die Verdrillung und die Spaltung der π -Bindung von Ethylen auf jede über $4n$ -Elektronen verlaufende, konzertierte electrocyclische Reaktion und Cycloaddition abgebildet werden kann^[25].

Der Abbildungsprozeß kann durch Anwendung der sogenannten Kasha-Regel^[30] – bei Photoreaktionen in Lösung sind nur die S_0 -, T_1 - und S_1 -Zustände beteiligt – weiter vereinfacht werden. Dank der Kasha-Regel können wir den S_2 -Zustand (und alle höheren Singulett-Zustände) vernachlässigen, und wir brauchen nur Korrelationen zwischen den S_0 -, T_1 - und S_1 - von R sowie den entsprechenden Zuständen der D/Z-Struktur aufzustellen. Abbildung 19 zeigt den Weg eines „Stellvertreter-Punktes“ (representative point) entlang jeder der drei energetisch niedrigsten Hyperflächen (S_0 , T_1 , S_1) im Prototyp-Diagramm. Der Weg dieses Punktes entlang der S_0 - und T_1 -Hyperfläche ist im Bereich der Diradikaloid-Struktur chemisch interessant, da sich die Hyperflächen hier stark annähern, so daß eine hohe Wahrscheinlichkeit für einen Sprung von der S_0 - zu der T_1 -Hyperfläche und umgekehrt besteht (Abb. 19, links bzw. Mitte). Da solche Sprünge einer topologischen Änderung entsprechen (in diesem Fall ändert sich der Gesamtspin des Systems), können sie nur dann stattfinden, wenn die Topologie des gesamten Systems erhalten bleibt. Das bedeutet, daß im konkreten Fall eine entsprechende kompensierende Spinänderung erfolgen muß. Mit anderen Worten: Ein $S_0 \rightarrow T_1$ - oder ein $T_1 \rightarrow S_0$ -Wechsel ist möglich, wenn sich die Hyperflächen annähern, er ist jedoch nicht wahrscheinlich, es sei denn, es werden bestimmte Auswahlregeln beachtet. Chemisch bedeuten die betreffenden Auswahlregeln, daß entweder eine starke Elektronenspin-Elektronenbahn- (Spin-Bahn-) oder eine starke Elektronenspin-Kernspin-Kopplung (Hyperfeinkopplung) vorhanden sein muß, wenn die $S_0 \rightarrow T_1$ - oder $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergänge in der Nähe der Diradikaloid-Struktur effizient sein sollen^[31].

Das wichtigste Merkmal der S_1 -Hyperfläche (Abb. 19, rechts) ist das Auftreten eines Minimums nahe der D/Z-Struktur; dies Minimum bestimmt die Geometrie, bei der der $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang stattfindet. Diese Übergänge sind spin-erlaubt und können so schnell sein, wie die beim

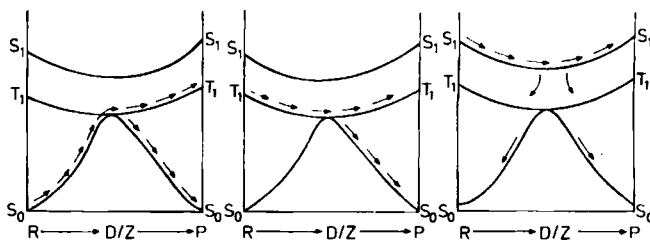


Abb. 19. Prototyp eines Reaktionsgraphen einer im Grundzustand verbotenen konzertierten Reaktion; verschiedene Wege eines Stellvertreter-Punktes auf den Reaktionshyperflächen S_0 (links), T_1 (Mitte) und S_1 (rechts). Siehe auch Text.

S_1 - S_0 -Übergang frei werdende elektronische Energie in Vibrations- oder Stoßenergie umgesetzt werden kann. Die genaue Lage des Minimums ist kein topologisches Merkmal des Systems; das Minimum kann bei der Position der Diradikaloid-Geometrie oder „rechts oder links“ davon auftreten. Aufgrund energetischer Bedingungen, die hier nicht behandelt werden, können noch weitere Minima auftreten^[32, 33].

Wir haben nun ein Paradigma entwickelt, das wir nutzen können, um sinnvolle experimentelle Probleme zu suchen und diese dann zu lösen. Unter der Voraussetzung, daß das Paradigma korrekt ist, wird es also nur vom Experimentator abhängen, ob ein Problem gelöst wird oder nicht. Einige Implikationen des Paradigmas sind:

1. $S_0 \rightarrow T_1$ - und $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergänge sind bei Diradikaloid-Geometrien dann möglich, wenn ein Mechanismus für eine Spinumkehr zur Verfügung steht. Da auf der T_1 -Hyperfläche ein Intersystem Crossing in der Nähe des Minimums erfolgen kann, steht dem System genügend Zeit zur Verfügung, eine Spin-Bahn- oder eine Hyperfeinwechselwirkung zu finden, die solch einen $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang begünstigt. Noch bemerkenswerter ist, daß das Paradigma auch einen $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang ermöglicht (Abb. 19, links), der einer „chemischen Anregung“ entspricht und der zu Chemilumineszenz führen kann, falls das Produkt im T_1 -Zustand phosphoresziert. Die Effizienz des $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergangs hängt dabei von der Effizienz der Spinumkehr im Bereich der Diradikaloid-Geometrie ab.
2. Es ist ein $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang aus dem Minimum der S_1 -Hyperfläche möglich, wobei der S_0 -Zustand mit der Gerüstgeometrie des S_1 -Minimums entsteht. Bei Gültigkeit des Paradigmas sollte es möglich sein, daß bei raschem Abführen der thermischen Energie schnell ein Minimum der S_0 -Hyperfläche erreicht wird; dabei kann es sich sowohl um das Reaktant- als auch um das Produkt-Minimum handeln.

Wir werden jetzt Beispiele photochemischer Reaktionen und Chemilumineszenzreaktionen vorstellen, deren qualitative Merkmale im Sinne „topologischer Störungen“ der Prototyp-Energiehyperfläche interpretiert werden können.

6.4.1. Die cis-trans-Isomerisierung von Alkenen

Abbildung 20 zeigt links den archetypischen Reaktionsgraphen einer im Grundzustand verbotenen Reaktion und in

der Mitte und rechts die Reaktionsgraphen der *cis-trans*-Isomerisierung der Stilbene^[34] bzw. der 1-Alkyl-2-anthrylethylene^[35]. Die relativen (und in einigen Fällen die absoluten) Positionen der S_0 -, S_1 - und T_1 -Zustände wurden experimentell bestimmt. Aus photochemischen Löschedaten und Temperatureffekten wurde die Existenz einer Energiebarriere zwischen der *trans*-Stilbenstruktur und der D/Z-Struktur auf der S_1 - und T_1 -Hyperfläche gefolgert (Abb. 20, Mitte). Es gibt keinen Hinweis für eine solche Barriere auf der S_1 - oder der T_1 -Hyperfläche zwischen *cis*-Stilben und D/Z-Struktur. Die Ergebnisse der direkten und der triplettsensibilisierten photochemischen Anregung^[34] sind mit der Hypothese vereinbar, nach der aus *cis*- oder *trans*-Stilben via S_1 - oder T_1 -Hyperfläche *cis*- und *trans*-Produkt entstehen (siehe Abb. 20, Mitte).

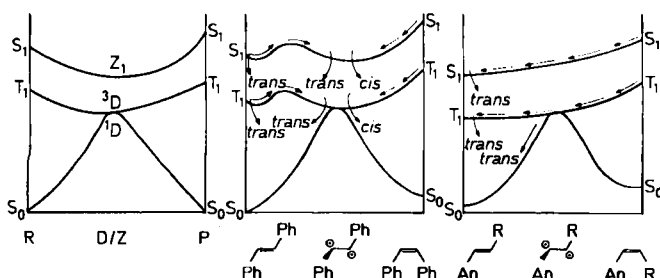


Abb. 20. Links: Prototyp-Reaktionsgraph einer im Grundzustand verbotenen Reaktion. Mitte und rechts: Reaktionsgraphen der *cis/trans*-Isomerisierung von Stilben und 1-Alkyl-2-anthrylethenen. Siehe auch Text.

Im Fall der 1-Alkyl-2-anthrylethylene, z. B. *cis*- und *trans*-1-(2-Anthryl)-3,3-dimethyl-1-buten^[35], verläuft die Photoisomerisierung sowohl auf der S_1 - als auch auf der T_1 -Hyperfläche „nur in eine Richtung“ (Abb. 20, rechts), d. h. die direkte und die triplettsensibilisierte photochemische Anregung der *cis*- oder *trans*-Derivate führt ausschließlich zum *trans*-Produkt. Dieses Ergebnis wird mit dem Fehlen eines „anziehenden“ Minimums bei der D/Z-Struktur auf der S_1 - und T_1 -Hyperfläche gedeutet.

6.4.2. Die gegenseitige Umwandlung von Norbornadien und Quadricyclan

Die Umwandlung von Norbornadien (N) in Quadricyclan (Q) sowie die Rückreaktion sind Beispiele für eine thermisch verbotene, konzertierte [2+2]-Cycloaddition bzw. -reversion^[25, 36]. Entsprechend kann das prototypische Hyperflächendiagramm einer thermisch verbotenen konzertierten Reaktion (Abb. 20 links) zur Voraussage des Verhaltens von N und Q auf ihren S_0 -, T_1 - und S_1 -Hyperflächen genutzt werden.

Wird der archetypische Reaktionsgraph auf das N/Q-System übertragen, entsteht das in Abbildung 21 gezeigte Hyperflächendiagramm. Bezüglich der Position des Minimums auf der S_1 - und T_1 -Hyperfläche relativ zum Grundzustandsmaximum war Folgendes zu erwarten: Die S_1 -Hyperfläche sollte in der Nähe der Diradikaloid-Struktur zwitterionischen Charakter haben; prinzipiell sind zwitterionische Strukturen mit einer positiven und negativen Ladung in 1,2- und 1,3-Position (N_z bzw. Q_z) möglich, wobei aufgrund von Coulomb-Wechselwirkungen die N_z -Struk-

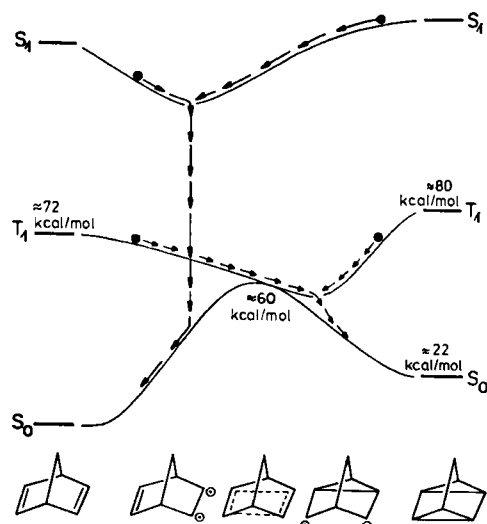


Abb. 21. Reaktionsgraph der Norbornadien-Quadricyclan-Isomerisierung. Siehe auch Text. ● Stellvertreter-Punkt.

tur stabiler sein sollte (Abb. 22 oben). Die Struktur im S_1 -Minimum sollte also mehr der 1,2-ladungsgetrennten Spezies N_z gleichen, d. h. das Minimum der S_1 -Hyperfläche sollte „auf der N-Seite“ des Grundzustandsmaximums liegen.

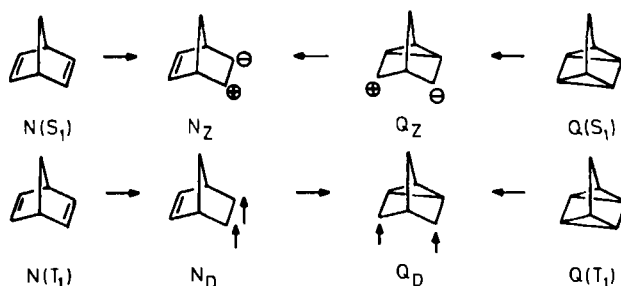


Abb. 22. Beziehungen zwischen den Norbornadien- und Quadricyclanstrukturen einerseits und zwitterionischen sowie diradikalischen Spezies andererseits. Siehe auch Text.

Analoge Überlegungen hinsichtlich der T_1 -Hyperfläche lassen den Schluß zu, daß eine Zwischenstufe mit 1,3-Trennung der parallelen Spins (Q_D) stabiler als eine mit 1,2-Trennung (N_D) ist (Abb. 22 unten), so daß die Struktur im Minimum der T_1 -Hyperfläche mehr Q als N gleichen sollte, d. h. das Maximum der T_1 -Hyperfläche sollte „auf der Q-Seite“ des Grundzustandsmaximums liegen.

Obwohl diese Betrachtungsweise qualitativ ist, ermöglicht sie doch experimentell verifizierbare Voraussagen, z. B. daß entweder N oder Q als Hauptprodukt zu erwarten ist, je nachdem, auf welcher Hyperfläche man in das System „einsteigt“. Beispielsweise erwartet man immer Norbornadien als Produkt, wenn ein Stellvertreter-Punkt auf der S_1 -Hyperfläche plaziert wird, da das Minimum von S_1 , das N_z entspricht, den Punkt durch Internal Conversion („innere Umwandlung“) auf die „N-Seite“ von S_0 treibt. Wenn der Stellvertreter-Punkt aber auf der T_1 -Hyperfläche plaziert wird, sollte immer Quadricyclan entstehen, da das

Minimum von T_1 , das Q_2 entspricht, den Punkt durch Intersystem Crossing auf die „Q-Seite“ von S_0 treibt.

Auf der Grundlage des Diradikal/Zwitterion-Paradigmas haben wir jetzt einen Rahmen für die Planung von Experimenten: Wie können wir einen Stellvertreter-Punkt auf die S_1 - oder T_1 -Hyperfläche plazieren, d. h. wie können wir den S_1 - oder T_1 -Zustand einer Verbindung anregen? Sowohl die direkte photochemische Anregung von Norbornadien als auch die von Vorläufern wie z. B. den Azoverbindungen **4** und **5** (Abb. 23, oben) ermöglichen den Einstieg in die S_1 -Hyperfläche. Durch triplett-sensibilisierte photochemische Anregung von Norbornadien, **4** oder **5** gelangt man entsprechend auf die T_1 -Hyperfläche. Falls das Paradigma gültig ist, sollte unabhängig von der Struktur der Vorstufe das Hauptprodukt der S_1 -Hyperfläche Norbornadien und das der T_1 -Hyperfläche Quadricyclan sein. Alle diese Voraussagen wurden experimentell bestätigt^{[37]!}

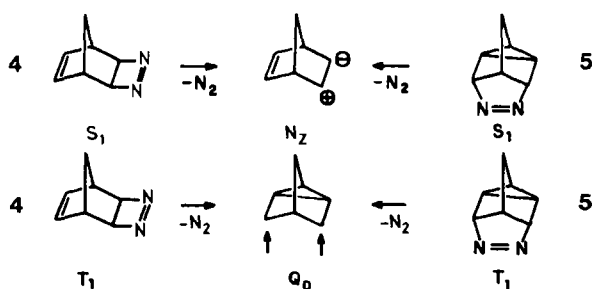


Abb. 23. Azoverbindungen **4** und **5** als Vorläufer für N_2 (S_1 -Hyperfläche) und Q_D (T_1 -Hyperfläche). Oben: Auf der S_1 -Hyperfläche gelangt man sowohl von N- als auch von Q-Strukturen zu einer zwitterionischen Struktur N_2 . Unten: Auf der T_1 -Hyperfläche gelangt man in beiden Fällen zur Diradikal-Struktur Q_D .

6.4.3. Elektrocyclische Umlagerung von Dewar-Benzol in Triplett-Benzol unter Chemilumineszenz

Die Umlagerung von Dewar-Benzol in Benzol kann als ein Beispiel für eine verbotene, disrotatorische, elektrocyclische Reaktion im Grundzustand angesehen werden^[38]. Damit läßt sich das prototypische Hyperflächendiagramm einer thermisch verbotenen, konzertierten Reaktion (Abb. 19) zur Untersuchung der Chemie von Dewar-Benzol im S_0 -, T_1 - und S_1 -Zustand nutzen.

Zunächst muß das prototypische Hyperflächendiagramm den experimentellen Befunden des Dewar-Benzol/Benzol-Systems angepaßt werden. Beispielsweise ist Dewar-Benzol um ca. 60 kcal/mol (ΔH_0) weniger stabil als Benzol, und die Aktivierungsenthalpie der Umlagerung Dewar-Benzol \rightarrow Benzol beträgt ca. 30 kcal/mol (ΔH^\ddagger)^[38]. Zur Konstruktion des Korrelationsdiagramms (Abb. 24) werden ferner die Energien der S_0 -, T_1 - und S_1 -Zustände von Dewar-Benzol und Benzol benutzt. Drei Reaktionen sind energetisch denkbar:

1. Die thermische Bildung von Triplett-Benzol.
2. Die adiabatische Umwandlung von T_1 -Dewar-Benzol in T_1 -Benzol.
3. Die adiabatische Umwandlung von S_1 -Dewar-Benzol in S_1 -Benzol.

Es wurde gefunden, daß die Thermolyse von Dewar-Benzol unter Chemilumineszenz verläuft und daß Triplett-Benzol in sehr geringer Ausbeute entsteht^[38]. Die niedrige

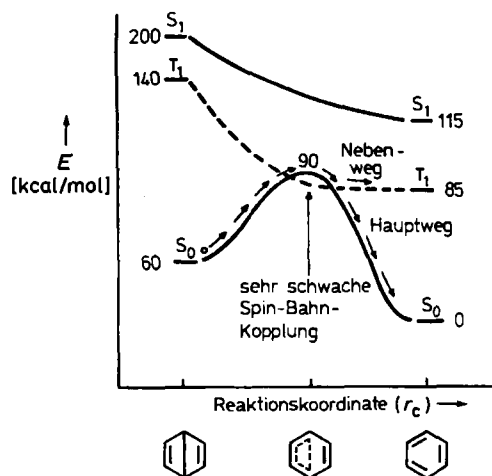
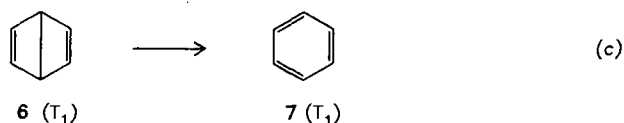


Abb. 24. Reaktionsgraph der Umwandlung von Dewar-Benzol in Benzol. Die Zahlen an den Zustandssymbolen geben die relative Energie der Zustände an [kcal/mol].

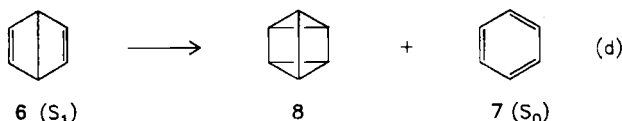
Ausbeute kann in Kenntnis des Diradikal/Zwitterion-Paradigmas auf zwei Gründe zurückgeführt werden: 1. In der Diradikaloid-Struktur ist keine effiziente Spin-Bahn-Kopplung möglich; diese bietet aber den einzigen Mechanismus für eine Spinumkehr $S_0 \rightarrow T_1$. 2. Die Verweilzeit des Stellvertreter-Punkts im Bereich der Diradikaloid-Struktur könnte für eine effiziente Spin-Bahn-Kopplung zu kurz sein. Natürlich existiert grundsätzlich auch die Möglichkeit, daß das Paradigma in Bezug auf die energetische Lage der Hyperflächen falsch ist; die vereinfachte zweidimensionale Darstellung könnte hinsichtlich der Energie der Diradikaloid-Struktur irreführend sein. Damit hat das Paradigma den Experimentalisten wieder ein Problem geliefert: Ist es das fast vollständige Fehlen der Spin-Bahn-Kopplung, die zu kurze Zeitskala oder das „Energieproblem“, das die niedrige Ausbeute an Triplett-Benzol verursacht? Gibt es Experimente, die eine Antwort auf die Fragen ermöglichen?

Bestimmte schwere Atome, z. B. Halogenatome, verstärken die Spin-Bahn-Kopplung^[28]. Man müßte also ein Dewar-Benzol thermolysieren, das ein schweres Atom enthält; z. B. sollte die Thermolyse halogenierter Dewar-Benzol-Derivate höhere Ausbeuten an Triplett-Benzol liefern, vorausgesetzt, die nahezu vollständige Abwesenheit der Spin-Bahn-Kopplung ist die Ursache der geringen Triplettausbeute. Tatsächlich verläuft die Thermolyse von 1,4-Dichlor-Dewar-Benzol mit fünffach höherer Triplettausbeute als die der Stammverbindung^[38].

Um zu prüfen, ob der Reaktionsgraph des Benzol/Dewar-Benzol-Systems (Abb. 24) ein korrektes Bild ist, bietet es sich an, Dewar-Benzol triplett-sensibilisiert zu bestrahlen^[39]. Nun ist eine adiabatische Photoreaktion^[28] aus den gleichen Gründen wahrscheinlich, aus denen der $S_0 \rightarrow T_1$ -Sprung ineffizient ist (auf der gesamten T_1 -Hyperfläche gibt es keinen effizienten Mechanismus für eine Spinumkehr). Diese Voraussage wurde experimentell bestätigt, d. h. aus Triplett-Dewar-Benzol **6** entsteht mit hoher Ausbeute Triplett-Benzol **7** [Gl. (c)].



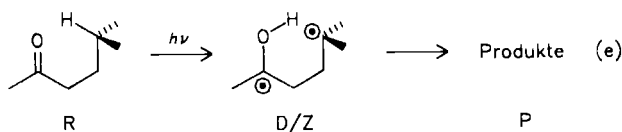
Schließlich sollte auch eine adiabatische Reaktion über die S_1 -Hyperfläche möglich sein, da der S_1 -Zustand von Benzol eine niedrigere Energie hat als der von Dewar-Benzol und die S_1 - und S_0 -Hyperflächen entlang der gesamten Reaktionskoordinate separiert sind. Experimentell wurde jedoch kein Hinweis für solch eine Reaktion gefunden. Stattdessen bildeten sich bei der S_1 -Anregung von Dewar-Benzol **6** Prisman **8** und Benzol **7** im Grundzustand [Gl. (d)]^[38]. Offensichtlich gibt es einen konkurrierenden Prozeß, der schneller ist als die Bildung von angeregtem S_1 -Benzol.



Der Reaktionsgraph in Abbildung 24 liefert eine mögliche Erklärung für die Entstehung von Benzol im Grundzustand; die prototypische Hyperfläche (Abb. 19) bietet als Möglichkeit ein „anziehendes“ Minimum auf der S_1 -Hyperfläche. Wenn dieses Minimum auf der „Benzol-Seite“ des Maximums der Grundzustandshyperfläche läge, dann entstünde durch Internal Conversion Benzol. Die Entstehung von Prisman **8** kann mit dem gleichen Reaktionsgraphen nicht erklärt werden.

6.4.4. Reaktionen von Verbindungen in $n\pi^*$ -angeregten Zuständen

Die Reaktion von $n\pi^*$ -angeregten Carbonylverbindungen gehört zu den bestverstandenen aller photochemischen Prozesse. Der $n\pi^*$ -Zustand hat topologische Merkmale bezüglich einer Symmetrieebene, so daß sich auch hier topologische Reaktionsgraphen (Salem-Diagramme) konstruieren lassen, die bei vielen Photoreaktionen Verwendung finden.



Eine Prototyp-Reaktion ist die intramolekulare H-Abstraktion durch eine angeregte Carbonylgruppe (Norrish-Typ-II-Photoreaktion) [Gl. (e)].

Als Primärprodukt entsteht ein Diradikaloid, so daß erneut eine Umwandlung $\text{R} \rightarrow \text{D/Z}$ vorliegt und der entsprechende topologische Reaktionsgraph (Abb. 17) angewendet werden kann. Das Ergebnis zeigt Abbildung 25. Vom $S_1(n\pi^*)$ -Zustand gelangt man adiabatisch zum ^1D -, vom $T_1(n\pi^*)$ - adiabatisch zum ^3D -Zustand. Beide Reaktionen sind *topologisch erlaubt*, d.h. es existieren direkte Verbindungen $S_1 \rightarrow ^1\text{D}$ und $T_1 \rightarrow ^3\text{D}$.

Die Argumentation ist bisher rein topologisch und von spezifischen molekularen Strukturen unabhängig (d.h. S_0 , T_1 , S_1 , ^1D , ^3D und Z sind lediglich Symbole für abstrakte topologische Punkte). Das bedeutet, daß jede ein spezifisches Beispiel betreffende Schlußfolgerung auch für alle weiteren Fälle einer H-Abstraktion durch $n\pi^*$ -angeregte

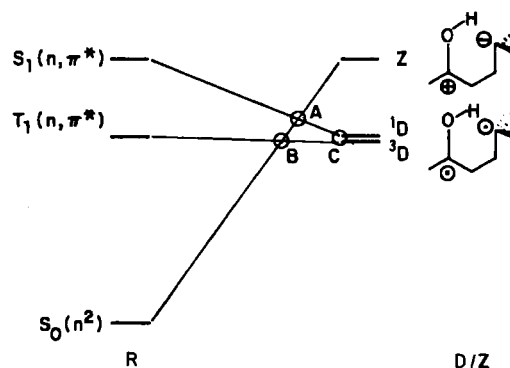


Abb. 25. Prototypischer Reaktionsgraph für die intramolekulare H-Abstraktion in Ketonen (Norrish-Typ-II-Reaktion).

Carbonylverbindungen und durch Verbindungen mit anderen funktionellen Gruppen im $n\pi^*$ -angeregten Zustand gilt. Darüber hinaus kann der Reaktionsgraph auf jede weitere Reaktion angewendet werden, die der H-Abstraktion topologisch äquivalent ist, d.h. auf jede Reaktion, bei der ein n -Orbital Elektronen vom Substrat abzieht. Reaktionen dieser Art sind die Photoadditionen an Alkene, die Photooxidation von Aminen und die Bildung von Exciplexen^[28].

Zu den chemisch interessanten Aspekten des Reaktionsgraphen in Abbildung 25 gehört das Auftreten der drei Regionen A, B und C, in denen je zwei verschiedene Zustände ähnliche Energien und gleiche Strukturen haben. Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang von einem Zustand in einen anderen ist in diesen Regionen am größten, vorausgesetzt, es stehen passende Mechanismen zur Verfügung und die Auswahlregeln werden beachtet. Beispielsweise entsprechen der Region A Strukturen, für die die $S_1 \rightarrow ^1\text{D}$ - und die $S_0 \rightarrow \text{Z}$ -Hyperflächen vergleichbare Energien haben. Die Regionen A–C haben etwas von einer Straßenkreuzung: Wenn sich ein Stellvertreter-Punkt langsam die $S_1 \rightarrow ^1\text{D}$ -Hyperfläche hinunter bewegt, kann er beim Erreichen der Region A durch thermische Stöße in drei Richtungen getrieben werden: nach Z, S_0 oder ^1D . Da Z eine höhere Energie hat, ist dieser Weg am wenigsten wahrscheinlich. Damit bleiben $S_1 \rightarrow \text{A} \rightarrow S_0$ und $S_1 \rightarrow \text{A} \rightarrow ^1\text{D}$ als plausible topologische Wege (Abb. 26 oben). Tatsächlich lassen sich beide Reaktionswege nachweisen: Ein optisch aktives Keton wie **9** reagiert nach Anregung von S_1 in einer Norrish-Typ-II-Reaktion zum optisch aktiven Cyclo-

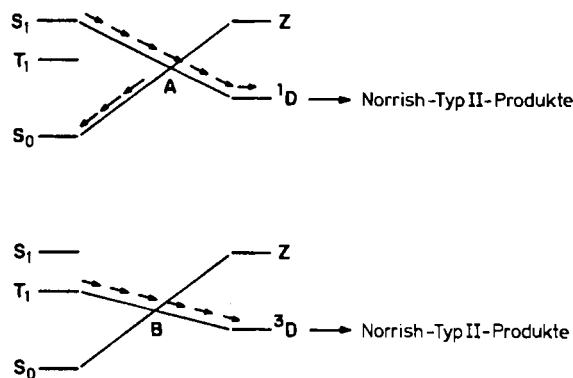
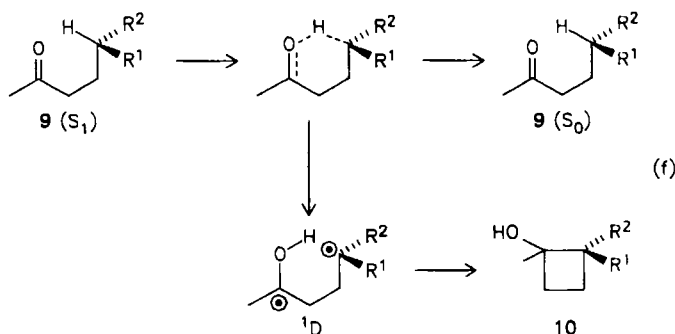


Abb. 26. Mögliche Reaktionswege auf dem Reaktionsgraphen der intramolekularen H-Abstraktion von Ketonen in angeregten Zuständen (Ausschnitt aus Abb. 25).

butanol **10**; daneben wird Ausgangsmaterial ohne Verlust der optischen Aktivität zurückerhalten [Gl. (f)]^[40].



Die Situation ist anders in der Region B, da sich jetzt die $S_0 \rightarrow Z$ - und die $T_1 \rightarrow {}^3D$ -Hyperflächen annähern, die sich jedoch in ihren Spineigenschaften unterscheiden (Abb. 26 unten). Soll in der Region B der Übergang von einem Zustand in einen anderen stattfinden, dann muß ein Intersystem crossing möglich sein. Im allgemeinen ist bei Diradikalen das Intersystem Crossing relativ langsam verglichen mit der Bewegung (Schwingungsrelaxation) auf einer Hyperfläche. Trotzdem sollte ein Sprung von T_1 auf S_0 prinzipiell möglich sein. Tatsächlich wird nur der Reaktionsweg $T_1 \rightarrow {}^3D$ beschritten, da die Quantenausbeute der Produktbildung aus dem T_1 -Zustand den Wert 1 erreichen kann, d.h. aus jedem Molekül im T_1 -Zustand entsteht ein Produktmolekül über dem 3D -Zustand^[41].

Die Region C in Abbildung 25 ist topologisch interessant, da die 1D - und 3D -Zustände nahezu degeneriert sind. Damit können schwache magnetische Kräfte, deren Energien in der Größenordnung der Energiedifferenz zwischen dem 1D - und dem 3D -Zustand liegen, ein Intersystem Crossing zwischen diesen Zuständen induzieren. Es gibt beträchtliche Anhaltspunkte dafür, daß Intersystem Crossing vom 3D - zum 1D -Zustand der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in Reaktionen von Triplett-Diradikalen ist^[42].

7. Geometrie, Intuition und Phantasie

Intuition kann als ein unmittelbares Erkennen oder Verstehen eines Objekts bzw. Ereignisses der Vergangenheit, Gegenwart oder Zukunft definiert werden. Im Rahmen dieses Beitrags könnte Intuition als unmittelbares Verstehen von Geometrien aufgefaßt werden, die ein Objekt oder ein Ereignis darstellen. Phantasie kann als das Vermögen definiert werden, sich etwas gegenwärtig nicht Vorhandenes vorzustellen, zum anderen Ähnlichkeiten zwischen verschiedenen Objekten und Ereignissen festzustellen. Wir können deshalb Phantasieren auch als „geistiges Verarbeiten“ von Geometrien ansehen wie z.B. beim topologischen Abbilden.

In der Organischen Chemie dienten die klassischen Figuren der euklidischen Geometrie als treibende Kraft für die enormen Anstrengungen in der Synthese. Besondere Beachtung fanden und finden dabei die platonischen Körper, z.B. das Tetraeder^[43], der Würfel^[44] und das Dodecaeder^[45]. Die Synthesen von Verbindungen, die durch diese geometrischen Figuren dargestellt werden können und de-

ren Eigenschaften genau denen entsprechen, die aufgrund gültiger wissenschaftlicher Paradigmen erwartet wurden, sind eine spektakuläre Leistung, die ein Höchstmaß an Intellekt und wissenschaftlicher Geschicklichkeit erforderte. Vielleicht werden in Zukunft ähnlich bewundernswerte Leistungen durch topologische Figuren stimuliert, insbesondere durch jene, deren geometrische Merkmale nicht intuitiv mit der euklidischen Geometrie erfaßt werden können, z.B. Möbius-Bänder, Knoten etc.^[46].

Von Zeit zu Zeit entwickeln Chemiker Ideen, die durch ihre Fachkollegen als phantasievoll, intuitiv und neuartig beurteilt werden. Ganz gleich, ob die Ideen besonders geistvoll, ästhetisch oder praktikierbar sind, so werden sie doch übereinstimmend als stimulierend für den Fortschritt auf diesem Gebiet angesehen. Phantasievolles, kreatives Denken unterscheidet sich vom alltäglichen Routinedenken durch die Bereitschaft, nur vage definierte Aussagen erst einmal zu akzeptieren und dann zu strukturieren, sowie durch die hartnäckige Beschäftigung mit Problemen, deren Lösungen noch nicht erkennbar und nur aufgrund umfassender intuitiver Kenntnis aller relevanten Aspekte möglich sind^[47]. Die Fähigkeit, unerwartete Einsichten in Situationen durch das Erkennen von Ähnlichkeiten zwischen neuen und gelösten Problemen zu gewinnen, hängt von der Fähigkeit des Verstandes ab, zu sehen, welche vertrauten Muster und Hinweise auf die neuen Probleme abgebildet werden können.

Nach Polanyi^[48] werden große wissenschaftliche Entdeckungen von jenen gemacht, die an die Realität wissenschaftlicher Konzepte glauben; er nahm ferner an, daß es eine „a-priori-Kenntnis“ solcher zugrunde liegender Realitäten geben kann, und er bezeichnete diese Kenntnis als Vision^[48]:

... the vision of a hidden reality, which guides a scientist in his quest, is a dynamic force. At the end of the quest the vision is becalmed in the contemplation of the reality revealed by a discovery; but the vision is renewed and becomes dynamic again in other scientists and guides them to new discoveries.

Nach Polanyi wird die Vision durch die Phantasie gestärkt, die ihrerseits durch die Intuition geleitet wird; dies ist homöomorph mit der Vorstellung, daß die Kreativität im Denkprozeß durch die Geometrie gelenkt wird.

Der Autor dankt der National Science Foundation und dem Air Force Office of Scientific Research für großzügige Unterstützung seiner Studien. Darüber hinaus ist er zahllosen Freunden und Kollegen, mit denen er während der letzten zehn Jahre in immer erfreulicher Weise über das geometrische und topologische Denken in der Chemie diskutiert hat, zu großem Dank verpflichtet. Ein besonderer Dank gilt Professor Lionel Salem für seine über viele Jahre andauernde, stimulierende und aufschlußreiche Anleitung bei der Suche nach Gemeinsamkeiten beim Lösen chemischer Rätsel.

Eingegangen am 14. Oktober 1985 [A 592]
Übersetzt von Prof. Dr. Jochen Mattay, Aachen

- [1] H. Gardner: *Frames of Mind*, Basic Books, New York 1983.
[2] L. V. Rigby, *CHEMTECH* 1 (1971) 348.

- [3] a) R. Thom: *Structural Stability and Morphogenesis*, Benjamin, New York 1975, S. 11; b) *ibid.*, S. 5; c) *ibid.*, S. 6.
- [4] J. Piaget, B. Inhelder et al.: *Die Entwicklung des räumlichen Denkens beim Kinde*, Ernst Klett Verlag, Stuttgart 1971; J. Piaget, B. Inhelder, A. Szeminska: *Die natürliche Geometrie des Kindes*, Ernst Klett Verlag, Stuttgart 1974; R. Good, E. K. Mellon, R. A. Kromhout, *J. Chem. Ed.* 55 (1978) 688, zit. Lit.
- [5] P. Alexandroff: *Elementary Concepts of Topology*, Dover, New York 1961.
- [6] B. H. Arnold: *Intuitive Concepts in Elementary Topology*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, USA 1962.
- [7] D. Hilbert, S. Cohn-Vossen: *Geometry and the Imagination*, Chelsea Publishers, Chelsea, England 1952.
- [8] J. R. Platt, *Science* 146 (1964) 347.
- [9] a) T. S. Kuhn: *Die Struktur wissenschaftlicher Revolutionen*, 2. revidierte und ergänzte Aufl., Suhrkamp, Frankfurt am Main 1976; b) *ibid.*, S. 20.
- [10] Ich danke Professor Roald Hoffmann, Cornell University, für Diskussionen und Vorschläge zu diesem Punkt.
- [11] Platon: *Menon*.
- [12] a) C. Trindle, *Croat. Chem. Acta* 57 (1984) 1231; b) C. J. Suckling, K. E. Suckling, C. W. Suckling: *Chemistry Through Models*, Cambridge University Press, Cambridge, England 1978.
- [13] K. Mislow, *Isr. J. Chem.* 15 (1976/77) 1.
- [14] G. S. Hammond, J. Osteryoung, T. H. Crawford, H. B. Gray: *Models in Chemical Sciences*, Benjamin, New York 1971, S. 4.
- [15] K. Mislow: *Introduction to Stereochemistry*, Benjamin, New York 1966; D. H. R. Barton, *Experientia* 6 (1950) 316.
- [16] A. M. Butlerov, *Z. Chem. Pharm.* 1861, 549; V. Prelog, *Chem. Ber.* 4 (1968) 382, zit. Lit.
- [17] J. H. van't Hoff, *Chem. Weekbl.* 1 (1904) 516.
- [18] J. A. Le Bel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 22 (1874) 337.
- [19] V. I. Sokolov, *Russ. Chem. Rev.* 42 (1973) 452.
- [20] A. S. Dreiding, K. Wirth, *MATCH* 1980, 341.
- [21] H. Kolbe, *J. Prakt. Chem.* [2] 15 (1877) 473.
- [22] M. Planck, *Naturwissenschaften* 33 (1946) 230.
- [23] K. Fukui, *Top. Curr. Chem.* 15 (1970) 1; R. G. Pearson: *Symmetry Rules for Chemical Reactions*, Wiley, New York 1976.
- [24] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 334.
- [25] R. B. Woodward, R. Hoffmann: *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie/Academic Press, New York 1970; *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- [26] L. Salem, *Pure Appl. Chem.* 33 (1973) 317; *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 3486.
- [27] J. Michl, *Mol. Photochem.* 4 (1972) 243, 257, 287.
- [28] N. J. Turro: *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA, USA 1978.
- [29] W. G. Dauben, L. Salem, N. J. Turro, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 41.
- [30] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* 9 (1950) 14.
- [31] L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* 84 (1972) 86; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 92.
- [32] B. Bigot, A. Devaquet, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6.
- [33] J. Michl, *Top. Curr. Chem.* 46 (1974) 1.
- [34] J. Saltiel, J. D'Agostino, E. D. Megarity, L. Mitts, K. Neuberger, M. Wrighton, O. C. Zabiriom, *Org. Photochem.* 3 (1973) 1, zit. Lit.
- [35] T. Arai, T. Karatsu, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2873; T. Karatsu, T. Arai, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Chem. Phys. Lett.* 115 (1985) 9.
- [36] W. G. Dauben, R. L. Cargill, *Tetrahedron* 15 (1961) 197; N. Ivanoff, F. Lahmani, J. F. Delouis, J. L. Le Goull, *J. Photochem.* 2 (1973) 199; G. S. Hammond, N. J. Turro, A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 4674.
- [37] N. J. Turro, W. R. Cherry, M. F. Mirbach, M. J. Mirbach, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7388.
- [38] P. Lechtken, R. C. D. Breslow, A. H. Schmidt, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3025.
- [39] N. J. Turro, V. Ramamurthy, T. J. Katz, *Nouv. J. Chim.* 1 (1977) 363.
- [40] N. C. Yang, S. P. Elliot, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 9550, 9551.
- [41] N. J. Turro, V. Ramamurthy, *Mol. Photochem.* 8 (1977) 239.
- [42] J. C. Scaiano, *Tetrahedron* 38 (1982) 819; P. J. Wagner, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 461; N. J. Turro, B. Kraeutler in W. T. Borden (Hrsg.): *Diradicals*, Wiley, New York 1982, S. 259.
- [43] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* 90 (1978) 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 520.
- [44] P. E. Eaton, T. W. Cole, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3157.
- [45] L. Paquette, R. J. Ternashy, D. W. Balogh, W. J. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 544.
- [46] D. M. Walba, *Tetrahedron* 41 (1985) 3161.
- [47] H. A. Simon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 80 (1983) 4569.
- [48] M. Polanyi, *Chem. Eng. News* 44 (1966) Nr. 17, S. 85.