

Photo: Tita Binz, Mannheim

Erich Hückel

– ein Wissenschaftler zwischen den Stühlen der Disziplinen: Den Physikern war sein Thema zu unphysikalisch, die Chemiker hörten ihm nicht zu, weil er Physiker war.

Erich Hückel – Pionier der Organischen Quantenchemie: Leben, Wirken und späte Anerkennung

Jerome A. Berson*

Zwischen 1930 und 1937 kamen von Erich Hückel, einem theoretisch arbeitenden Physiker, mit den quantenmechanischen Beschreibungen ungesättigter und konjugierter Moleküle wesentliche Beiträge zur Organischen Chemie. Hier folgt einem kurzen Überblick über seine wissenschaftliche Laufbahn aus der Sicht eines Organikers eine vereinfachte Darstellung der stark approximativen theoretischen Methoden, die er verwendete. Für cyclische Moleküle der Klasse C_nH_n ist die Aussage, daß im Fall von $(4N + 2)\pi$ -Elektronen ($N = 0, 1, 2, \dots$) abgeschlossene Schalen vorliegen, von besonderer Bedeutung. Die Analyse

von Schlüsselanwendungen der Ideen Hückels zeigt, wie sie schließlich die Erforschung neuer Gebiete in der organischen Synthese und bei organischen Reaktionsmechanismen anregten. Ein weiterer bedeutsamer (aber bis vor kurzem kaum beachteter) Beitrag von Hückel war die Erkenntnis, daß die Konnektivität der Atome ein entscheidender Faktor für die Spinmultiplizität in Nicht-Kekulé-Molekülen ist. Sie liefert, wie jüngere theoretische und experimentelle Befunde bestätigen, im Prinzip eine Basis für die Voraussage von Verstößen gegen die Hundsche Regel. Darüber hinaus werden die Wechselwir-

kung von Experimenten mit den unterschiedlichen Ausprägungen der Quantentheorie und die Auswirkung dieser Wechselwirkung auf die Entwicklung der Chemie kurz betrachtet. Schließlich werden Mutmaßungen angestellt, warum das Werk Hückels jahrzehntelang einen so geringen Einfluß auf die Organische Chemie ausübte, bis man endlich anfing, seine Bedeutung zu erkennen.

Stichworte: Aromatizität · Chemiegeschichte · Hückel, Erich · Pericyclische Reaktionen

1. Einleitung

Erich Hückels Rolle als eine der frühen Persönlichkeiten der Quantenchemie ist heute unbestritten. Jeder moderne Chemiker verwendet Vorstellungen, die seiner Arbeit entstammen. Jedoch bestimmte, zweifellos miteinander zusammenhängende, aber immer noch nicht vollständig aufgeklärte Ursachen führten zu bitteren Enttäuschungen Hückels, verzögerten die Anerkennung, die er verdiente, und – ein nicht unwesentlicher Punkt – sie bremsten die Entwicklung der Organischen Chemie durch Ver schleierung der Konsequenzen seiner Beiträge für sie.

Für den Naturwissenschaftshistoriker ist es eine Herausforderung, die intellektuellen Ursprünge von Hückels Werks zu verfolgen. Was führte einen theoretisch arbeitenden Physiker an Probleme von derartiger Bedeutung für die Organische Chemie heran? Was gab ihm das kühne Selbstvertrauen für die groben (aber letztendlich erfolgreichen) Näherungen der Hückel-Molekül orbitaltheorie? Welche Umstände verzögerten die Einbindung seiner Ideen in das alltägliche Fachwissen der Organiker?

2. Eine kurze Biographie^[1–3]

In diesem Jahr feierten wir den hundertsten Geburtstag von Erich Hückel, der am 9. August 1896 als zweiter von drei Söhnen von Marie und Armand Hückel geboren wurde. Die geistige Entwicklung der drei Jungen wurde stark durch ihren Vater, einen Arzt mit Interesse an der Grundlagenforschung, geprägt. Im Familienstammbaum finden sich mehrere angesehene Wissenschaftler, darunter der bekannte Botaniker Josef Gärtner (1732–1791). Erich Hückel vergrößerte diese Erbschaft 1921 durch die Heirat mit Anne Zsigmondy, der Tochter von Professor Richard Zsigmondy in Göttingen, einem namhaften Kolloidchemiker (Nobel-Preis für Chemie 1925). Die Ehe währte bis zum Tode Hückels 1980. Die Brüder von Erich Hückel, Rudi (1899–1949) und Walter (1895–1973), führten die Familientradition fort. Rudi wurde Arzt, starb aber früh; Walter erlangte Bedeutung als Professor für Organische Chemie und als produktiver Autor sowohl von wichtigen Originalarbeiten als auch von populären Lehrbüchern^[4].

Erich Hückel wurde Physiker. Seine Dissertation 1921 in Göttingen bei Peter Debye basierte auf experimentellen Untersuchungen zur Streuung von Röntgen-Strahlen. Danach war er kurze Zeit Assistent des Mathematikers David Hilbert in Göttingen, schloß sich dann aber wieder Debye an, der an die Eide-

* Prof. J. A. Berson
Department of Chemistry, Yale University
225 Prospect St., New Haven, CT 06520-8107 (USA)
Telefax: Int. + 203/432-6144
E-mail: berson%kekule@biomed.med.yale.edu

nössische Technische Hochschule in Zürich gewechselt war. Hückel blieb bis 1927 in Zürich. Den zwei Jahren als Stipendiat der Rockefeller Foundation, die er bei Donnan in London und Bohr in Kopenhagen verbrachte, schlossen sich zwei weitere Jahre als Stipendiat der Deutschen Notgemeinschaft in Leipzig bei Heisenberg und Hund an. Dort vollendete Hückel 1930 die erste seiner Arbeiten, die als Meilensteine der Organischen Quantenchemie gelten.

Man beachte, daß Hückel neun Jahre nach seiner Promotion immer noch keine feste Anstellung hatte. Tatsächlich ist diese Situation vergleichbar mit der von viel zu vielen heutigen Postdoktoranden, die von einer Teilanstellung zur nächsten treiben. Durch die Vermittlung von Debye erhielt er 1930 eine Art Dozentenstelle an der Technischen Hochschule in Stuttgart. Dort blieb er bis 1937. Allerdings war dies keine normal budgetierte Stelle, und selbst sein Gehalt war nicht gesichert. In seinem 1975 erschienenen Buch^[1] berichtet Hückel, daß seine Frau diese Zeit häufig als die „sieben Jahre der Schmach“ bezeichnete.

Schließlich erhielt er 1937 einen Ruf nach Marburg als außerordentlicher Professor für Theoretische Physik. Mit Ausnahme einer kurzen Zeit direkt nach dem Krieg hatte Hückel diese Stelle inne, bis sie 1961, ein Jahr vor seiner Emeritierung, zu einer ordentlichen Professur aufgewertet wurde. Es war eine mäßig erfolgreiche Laufbahn, vergiftet durch Erniedrigung und offene Demütigung und in einem gewissen Sinne unvereinbar mit der Bedeutung seiner Beiträge zur Wissenschaft. Wie wir sehen werden, könnte man mit Recht behaupten, daß einige seiner Schwierigkeiten, Anerkennung zu erlangen, von ihm selbst verursacht waren, andere waren es aber nicht. Mehr Forschung wäre notwendig, um alle Ursachen zu entwirren, aber es besteht wenig Zweifel daran, daß die persönlichen Enttäuschungen von Hückel die jahrzehntelange Verzögerung der allgemeinen Anerkennung der Bedeutung seines Werks widerspiegeln.

3. Hückels frühe Beiträge zu Grundlagen der Physikalischen Chemie – die Debye-Hückel-Theorie für Elektrolytlösungen

Als Assistent in Zürich arbeitete Hückel mit an der berühmten Debye-Hückel-Theorie starker Elektrolyte (1923)^[5], die an anderer Stelle von berufener Seite beschrieben wurde^[2, 6, 7]. Die Einzelheiten dieser Theorie sollen uns an dieser Stelle nicht interessieren, aber selbst ein Laie erkennt bei der Lektüre dieser Berichte zwei wesentliche Charakteristika von Hückels späteren

unabhängigen Arbeiten, insbesondere auf dem Gebiet der Organischen Quantenchemie: erstens das Erkennen der wichtigen Fragen, für die noch keine befriedigenden Antworten vorliegen, und zweitens der Entwurf einer Theorie auf der Grundlage kühn vereinfachender Annahmen, die, auch wenn sie vielleicht zu jenem Zeitpunkt nicht vollständig zu rechtfertigen sind, trotzdem den Weg zu plausiblen Erklärungen für bekannte Tatsachen und zu überprüfbaren Voraussagen aufzeigen. Was schon in dieser frühen Phase von Hückels Laufbahn wirksam ist, ist eine besondere Theorieauffassung, die nicht auf ein perfektes, unerschütterliches und für die Ewigkeit bestimmtes Konstrukt, sondern auf ein mehr pragmatisches Verfahren abzielt. Man könnte sie umschreiben mit dem Motto: *Laßt uns sehen, ob es funktioniert, und wenn ja, laßt es uns so lange verwenden, bis Fehler erkennbar werden*. Natürlich arbeiten viele Theoretiker, ob sie es sich eingestehen oder nicht, häufig auf diese Art.

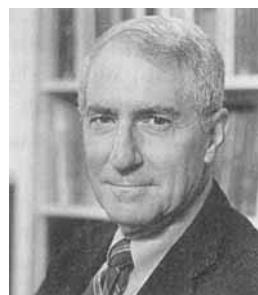
Es trifft zu, daß wir, wie in Lit.^[2] ausgeführt, nicht sicher wissen, ob Debye oder Hückel den dominierenden Part bei der Gestaltung ihrer Behandlung des gemeinsamen Problems spielte, aber dies ist hier auch fast nebensächlich. So oder so erlernte (oder entdeckte oder wiederentdeckte) Hückel diese Verfahrensweise bei der Arbeit an der Theorie der Elektrolyte. Sie sollte ein Kennzeichen seiner späteren unabhängigen Forschung werden.

4. Die Natur der Doppelbindung

4.1. Die Ursprünge von Hückels Interesse an der Organischen Chemie

Bei der Suche nach Einflüssen auf die berühmten, 1930 erschienenen Arbeiten von Hückel^[8] „Zur Quantentheorie der Doppelbindung“ stoßen wir auf seinen Dank für die Anregungen durch Bohr, in dessen Institut in Kopenhagen er seine Arbeit im Sommer 1929 begonnen hatte. Die erste Arbeit wurde in Leipzig Ende des Jahres fertiggestellt. Aus der Autobiographie Hückels^[1] ergibt sich, daß die Rolle von Bohr hauptsächlich darin bestand, die Chemie als möglicherweise fruchtbare Anwendungsbereich für die neue Quantentheorie zu erkennen. Es gibt keine Hinweise darauf, daß Bohr spezielle Gebiete der Chemie vorschlug, deren Untersuchung interessant sein könnte.

Woher kam dann die Idee, an ungesättigten und aromatischen Verbindungen zu arbeiten? Man kann sich vorstellen, daß ein derartig tiefer Einblick in die Einzelheiten einer so fremden Disziplin für einen theoretisch arbeitenden Physiker jener Zeit un-



Jerome A. Berson, geboren 1924 in Sanford, Florida, erhielt 1944 seinen BS in Chemie vom City College of New York. Nach seinem Dienst in der Armee (1944–1946, Schauplätze: China, Burma und Indien) nahm er sein Studium der Chemie an der Columbia University auf, wo er bei W. von E. Doering Diplom- und Doktorarbeit anfertigte (MA 1947, PhD 1949). Nach einem Postdoc-Jahr an der Harvard University bei R. B. Woodward gehörte Berson nacheinander den Lehrkörpern der University of Southern California (1950–1963) und der University of Wisconsin (1963–1969) an. Seit 1969 lehrt er an der Yale University, wo er jetzt Sterling Professor Emeritus of Chemistry ist.

gewöhnlich war. Denkbar wäre, daß er als Student oder anschließend bei der Vorbereitung seiner theoretischen Arbeiten genügend Wissen über die Chemie, insbesondere die Organische Chemie, erworben hatte und daraus die erforderliche Motivation resultierte, aber er erwähnt keine besonderen diesbezüglichen Studien. Man kann sich deshalb kaum der Vermutung erwehren, daß das enzyklopädische Wissen von Walter Hückel über dieses Sachgebiet eine wesentlich leichter zugängliche Quelle war. Gemäß der Danksagung Erich Hückels in der Arbeit von 1930 half Edward Teller insbesondere bei quantenmechanischen und Walter Hückel bei chemischen Fragestellungen. Unser Verständnis der menschlichen Faktoren, die die Wechselwirkung zwischen Theorie und Experiment beeinflußten, würde erheblich wachsen, wenn wir mehr über Walters Rolle wüßten. Obwohl Erichs Autobiographie und andere mir zugängliche Schriftstücke hinsichtlich der Beiträge von Walter ziemlich wage sind, ist nach meiner (bislang nicht belegten) Arbeitshypothese Walter mehr als eine bloße Quelle von Faktenwissen gewesen. Wahrscheinlich scheint, daß es für ihn wegen seiner fachlichen Vertrautheit mit der Materie der Organischen Chemie selbstverständlich war, Erich auf wesentliche ungelöste Probleme in bezug auf die Struktur und Reaktivität organischer Verbindungen hinzuweisen, bei deren Lösung vielleicht die neue Quantentheorie helfen könnte. Mit anderen Worten, Walter war imstande, Erich entscheidend zu helfen: Er konnte die richtigen Fragen stellen. Ob er dies tat, bleibt noch zu klären.

4.2. Die gehinderte Rotation um Doppelbindungen

In seiner ersten Arbeit über Organische Quantenchemie stellte sich Erich Hückel die Aufgabe, ein entmutigend schwieriges Problem zu lösen. Es wird durch seine eigenen Worte prägnant beschrieben^[8]:

„Der Chemiker, insbesondere der Organiker, ist indessen geneigt, mit dem Begriff Valenz mehr zu verbinden als die bloße Wertigkeit der Atome. Er möchte seinen Valenzstrichen zwischen den verbundenen Atomen eine gewisse reale Existenz zuschreiben, indem, insbesondere in der Chemie des Kohlenstoffs, nicht nur der Zahl der Valenzstriche, sondern auch ihrer Richtung im Raum eine Bedeutung zukommen soll.... In dieser Arbeit soll indessen diese Frage in ihrer Allgemeinheit nicht behandelt werden; es soll vielmehr nur ein spezieller Fall untersucht werden, welcher zu dieser Frage einen Beitrag liefert. Dieser Fall betrifft die von den Chemikern so genannte ‚Starrheit der Doppelbindung‘ gegen Verdrehung.“

Die Beständigkeit der Konfiguration an C=C- und C=N-Bindungen war lange bekannt und wurde mit dem Postulat der gehinderten Rotation in derartigen Verbindungen begründet. J. H. van't Hoff^[9] hatte eine klassische (das heißt vor-quantentheoretische) „Erklärung“ geliefert. Man stellte sich vor, daß die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung durch den Kontakt zweier tetraedrisch angeordneter Valenzen jedes Atoms zustande kam (Abb. 1). Dies würde die gezeigte räumliche Anordnung mit den vier verbleibenden Valenzen in einer Ebene mit den Kohlenstoffatomen ergeben. Diese Struktur würde einer Rotation der Kohlenstoffatome gegeneinander um ihre Verbindungs-

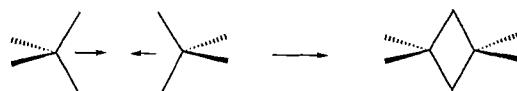


Abb. 1. Verknüpfung von zwei Sätzen tetraedrischer Kohlenstoffatomvalenzen unter Bildung einer Doppelbindung nach van't Hoff [9]. Die übrigen Bindungen liegen paarweise unterhalb und oberhalb der Papierebene.

linie einen Widerstand entgegensetzen, da dies den Kontakt der Valenzen mindern würde. Natürlich ging diese Erklärung an der eigentlichen Frage vorbei, mit der sich Hückel befaßte: Was ist die physikalische Natur dieser Valenzen?

Bald nachdem die erste der Schriften Hückels über die Doppelbindung erschienen war^[8], sollten Pauling^[10a] und Slater^[11] unabhängig voneinander eine quantenmechanische Beschreibung von Ethylen entwickeln, die dem Geist der Darstellung van't Hoffs sehr nahe kam. Sie charakterisierte die beiden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen als *äquivalente Größen*, die durch Überlappung von sp^3 -Hybridorbitalen entstehen, deren Achsen sich auf beiden Seiten der tatsächlichen C-C-Verbindungsline befinden. Als Teil einer allgemeinen Theorie gerichteter Valenzen wurde postuliert, daß dieselben sp^3 -Hybridorbitale für die tetraedrische Anordnung der Bindungen um ein vierbindiges Kohlenstoffatom ursächlich seien.

Mehrere Lehrbuchautoren haben das Konzept der trigonalen (sp^2 -) Hybridisierung der Kohlenstoffatome in Ethylen fälschlicherweise Pauling zugeschrieben (siehe unten). Paulings Beispiel für diese Hybridisierung war Graphit und nicht Ethylen. Tatsächlich blieb er bei seiner energischen Ablehnung des Konzepts zweier unterschiedlicher C-C-Bindungen in Ethylen, was eine unvermeidbare Konsequenz der trigonalen Hybridisierung ist. Für den Winkel H-C=C in einem trigonal hybridisierten Alken ergibt sich ein Wert von 120° ; dagegen verteidigt Pauling in seinem Buch *The Nature of the Chemical Bond* (Ausgabe von 1961^[10a]), in dem mehrere experimentell bestimmte Werte nahe $125^\circ 17'$ angeführt werden, heftig das Tetraedermodell, das den letztgenannten Wert voraussagt (halbe Differenz zwischen 360° und dem Tetraederwinkel von $109^\circ 26'$). Um der Gerechtigkeit willen sollte man hier wohl darauf hinweisen, daß die Notwendigkeit, zwischen diesen beiden Ansätzen, die beide letztendlich nur Modelle sind, zu unterscheiden, in der heutigen Zeit der ab-initio-Theorie fraglich geworden ist^[10b].

Merkwürdigerweise findet man häufig, daß ähnlich fälschlich, indirekt oder in direkter Form, Hückel das Konzept der sp^2 -Hybridisierung zugeschrieben wird. Richtig ist, daß das Wesentliche an Hückels Modell die *Nichtäquivalenz* der beiden C-C-Bindungen, einer σ - und einer π -Bindung, ist – ein grundlegender Unterschied zu dem von Pauling favorisierten Tetraedermodell. Jedoch resultierte Hückels Modell nicht in erster Linie aus Überlegungen zur Hybridisierung, und es erforderte auch keine sp^2 -Hybridisierung. Tatsächlich hatte das σ - π -Ethylenmodell seinen Ursprung in der quantentheoretischen Behandlung eines scheinbar ganz anderen Moleküls, des molekularen Sauerstoffs O_2 . Es ist eine lange Geschichte, wie Hückels Idee trotz ungünstiger Bedingungen so fruchtbar werden konnte, aber die Lehren, die man daraus für die Entstehung von Ideen ziehen kann, rechtfertigen eine kurze Darstellung. Die Hybridisierungsproblematik wird in Abschnitt 4.4 eingehender diskutiert.

4.3. Von Disauerstoff über Formaldehyd zu Ethylen

1929, gerade ein Jahr vor Hückels Publikation, hatte Lennard-Jones^[12] eine Molekülorbitalanalyse der Elektronenstruktur von Disauerstoff im Grundzustand durchgeführt und folgendes Besetzungsschema formuliert: $(1s)^2 (1s)^2 (2s)^2 (2s)^2 (2p_+)^2 (2p_-)^2 (2p\sigma)^2 (2p\pi_+, 2p\pi_-)$. Hückel wies darauf hin^[8], daß sich diese Schreibweise vom MO-Formalismus des „vereinigten Atoms“ von Hund und Mulliken unterscheidet, der heutzutage vertrauter ist und für zweiatomige Moleküle entwickelt worden war. Lennard-Jones' Schreibweise eignet sich mehr zur Darstellung der Elektronenzustände, die während der Dissoziation des „vereinigten Atoms“ entstehen.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 dargestellt^[13]. Man erkennt, daß bei dieser Näherung die Wechselwirkung der beiden

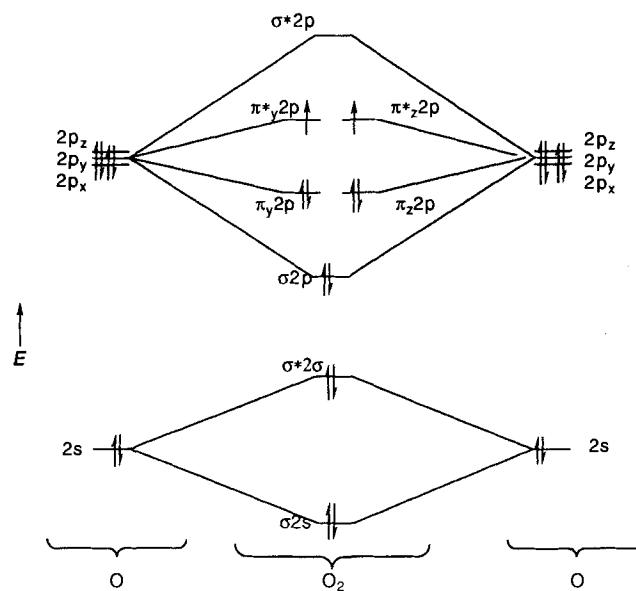


Abb. 2. Bildung von O_2 -Molekülorbitalen aus Sauerstoffatomorbitalen. Besetzung und Spinzustand sind mit der Hundschen Regel der maximalen Multiplizität abgeleitet. Die Energieniveaus sind schematisch dargestellt (nach Lit. [13] mit Erlaubnis von Oxford University Press).

gefüllten 2s-Atomorbitale keine Nettobindung ergibt, was die Diskussion auf die von den 2p-Atomorbitalen abgeleiteten Molekülorbitale (MOs) beschränkt und die Darstellung von Lennard-Jones in eine „Vereinigte-Atom“-Form überführt. Ein Sauerstoffatom im Grundzustand enthält vier Elektronen in drei zueinander senkrecht stehenden p-Atomorbitalen (AOs). Werden zwei Sauerstoffatome auf Bindungsabstand gebracht, ergeben die sechs AOs sechs MOs. Zwei der MOs, ein stark bindendes ($\sigma 2p$) und ein stark antibindendes ($\sigma^* 2p$), ergeben sich aus der Mischung der beiden p-Orbitale, die entlang der Kernverbindungslinie liegen. Die restlichen vier p-Atomorbitale mischen unter Bildung von zwei entarteten π -MOs und zwei entarteten π^* -MOs. Die Knotenebenen der π -MOs sind ein zueinander senkrecht stehendes (willkürlich gewähltes) Ebenenpaar, das die beiden Atomkerne enthält. Die π^* -MOs weisen ebenfalls dieses Knotenebenenpaar auf und zusätzlich jeweils eine senkrechte, die O-O-Verbindungslinie halbierende Knotenebene. Insgesamt acht Elektronen (ursprünglich aus p-Orbitale) müssen nun in diesem MO-Satz untergebracht werden. Je-

weils zwei mit entgegengesetztem Spin füllen das bindende σ -MO und die beiden bindenden π -MOs. Die beiden verbleibenden Elektronen könnten nun formal jede mögliche Besetzung und Spinkonfiguration im π^* -Orbitalpaar einnehmen, doch Lennard-Jones nimmt an, daß energetisch „that state is held to be lowest which has the greatest multiplicity, as is the case in atoms“. Im O_2 -Fall wäre dies ein Tripletzustand, bei dem die letzten beiden Elektronen jeweils eines der entarteten π_y^* - und π_z^* -Orbitale mit parallelem Spinvektor besetzen. Obwohl drei Bindungen vorliegen, ist die nominelle Gesamtbindungsordnung 2, da eine der Bindungen durch eine Antibindung formal als aufgehoben betrachtet werden kann.

Diese Analyse von Lennard-Jones konnte die experimentell bekannte Tatsache, daß Sauerstoff im Grundzustand paramagnetisch ist, erklären und lieferte damit der Quantentheorie einen frühen, brillanten Triumph. Anscheinend galt Hunds erste Regel^[14, 15], die ursprünglich für Atome formuliert worden war, auch für bestimmte Moleküle. Disauerstoff ist ein Fall, in dem man vielleicht die strenge Gültigkeit der Regel wegen der symmetrieerzwungenen Entartung der π^* -Orbitale (siehe unten) hätte erwarten können.

Allerdings war diese Erkenntnis nicht der wesentliche Punkt, der Hückel an der Arbeit von Lennard-Jones interessierte. Der Tripletcharakter von Disauerstoff hätte einen nicht so herausragenden Geist leicht verwirren können. Die Verbindung zwischen dem verblüffenden Spezialfall Disauerstoff und dem weniger spektakulären, aber bei weitem allgemeingültigeren Ethylen-Problem wäre dann vielleicht nie klar geworden. Was Hückel fesselte, war der Gedanke, daß es *zwei Arten* von Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungen, σ und π , geben könnte.

Der nächste Schritt zur Beschreibung von Kohlenstoffatomen in Doppelbindungen war ein geniales Gedankenexperiment. Hückel stellte sich die Umwandlung eines der Sauerstoffkerne von Disauerstoff in einen Kohlenstoffkern durch Entnahme von zwei Protonen vor, die dann mit dem resultierenden Kohlenstoffkern verbunden sind, so daß sich Formaldehyd ergibt. Würden wir heute dieser Verfahrensweise folgen, würden wir wahrscheinlich die Formaldehydorbitale analog wie in Abbildung 2 für Disauerstoff gezeigt bilden, indem wir eines der Sauerstoffatome durch ein C-sp²-hybridisiertes CH₂-Fragment ersetzen und die Fragmente so zusammenbringen würden, daß alle vier Atome in einer gemeinsamen Ebene liegen. Wieder könnten zwei p-Orbitale (ein 2p-Kohlenstoff- und ein 2p-Sauerstofforbital) eine σ -Bindung und die beiden anderen eine π -Bindung bilden. Hückel vermied es aber, mit der Koplanarität als Voraussetzung zu beginnen. Er diskutierte sein Problem unter Berücksichtigung alternativer Geometrien, bevor er alle anderen zugunsten der planaren verwarf. 1930 war auch noch nicht klar, wie die energetische Abfolge der sich aus diesem Verfahren ergebenden MOs ist. Es war wieder Hückel, der Argumente vorbrachte, die die heute akzeptierte Reihenfolge stützten.

Die Details sind, obwohl interessant, zu viele, als daß sie an dieser Stelle erörtert werden könnten, aber ein wesentlicher Punkt ist es wert, hervorgehoben zu werden. Bei beiden Argumentationen machte Hückel von experimentellen Daten Gebrauch, um seine Entscheidungen zu fällen. Hinsichtlich der Frage nach der Multiplizität war es wegen der Notwendigkeit, die Wasserstoffsubstituenten an das Kohlenstoffatom zu bin-

den, klar, daß die π^* -MOs nicht beide einfach besetzt sein würden und die Entartung, die den Triplett-Grundzustand in Disauerstoff verursacht, in Formaldehyd nicht vorliegen würde. Dennoch stellte (damals) die Entscheidung, ob die Multiplizität im Grundzustand von Formaldehyd ein Singulett-, π , oder ein Triplettzustand, $\pi-\pi^*$, ist, ein schwieriges rechnerisches Problem dar. Hückel verwarf die Möglichkeit eines Triplettzustandes auf der Grundlage einer Analogiebetrachtung: Auch wenn keine experimentellen Daten über die magnetischen Eigenschaften von Formaldehyd vorlagen, war doch zumindest bei Acetaldehyd der diamagnetische Charakter und damit das Vorliegen eines Singulettzustands bekannt.

Auf ähnliche Weise argumentierte Hückel im Hinblick auf die Molekülgeometrie: Ein nichtplanares, monosubstituiertes Formaldehydmolekül, z. B. das Acetaldehydmolekül, sollte pyramidal mit drei nichtäquivalenten Substituenten sein, was das Auftreten optischer Isomere erwarten ließe. Derartige Isomere waren jedoch nicht bekannt. Es ist erfreulich festzustellen, daß sich Hückel, ein Pionier auf dem Gebiet der Theorie, in letzterem Fall nicht zu schade war, das traditionelle (jedoch nicht streng ableitbare) Argument der Organiker über die Isomerenzahl zu verwenden! Uns liegt kein Beleg vor, daß sein Bruder ihm diese Einsicht nahebrachte, aber es ist leicht, sich dies vorzustellen.

Der Übergang von Formaldehyd zu Ethylen erforderte dann nur noch eine Wiederholung des Gedankenschritts vom Disauerstoff zu Formaldehyd. Wieder sind es die Wasserstoffsubstituenten als strukturelles Schlüsselmerkmal, die einen Singulett-Grundzustand begünstigen. Hückel hatte nun sein erstes Ziel erreicht, eine quantenmechanische Beschreibung der Doppelbindung, die die gehinderte Rotation erklärte. In seinem Modell resultiert die C-C-Doppelbindung aus einer σ - und einer π -Bindung. Die σ -Bindung ist axialsymmetrisch bezüglich der C-C-Verbindungslinie, die π -Bindung aber nicht. Die Rotation einer CH_2 -Gruppe aus der gemeinsamen Ebene heraus ist gehindert, weil eine Fortführung der Drehung bis 90° die Spaltung der π -Bindung erfordern würde. Hückel lieferte keine quantitative Abschätzung für die Stärke dieser Bindung, aber sie mußte groß genug sein, um die thermische Stabilität der olefinischen *cis-trans*-Isomere zu erklären. Er unterstrich den tiefgreifenden Unterschied zwischen seinem Modell und dem von van't Hoff, in dem beide C-C-Bindungen äquivalent sind.

4.4. Die Hybridisierung in Doppelbindungen

Was an Hückels Bild von der Bindung in Ethylen noch etwas mysteriös ist, ist folgendes: Welcher Natur sind die C-H-Bindungen? Hückel hat dies nie geklärt, sondern überließ es anderen. In den Folgejahren 1931 und 1932 wurde das Konzept der quantenmechanischen Hybridisierung als Basis für eine Theorie der gerichteten Bindung eingeführt. Wie wir gesehen haben, spielte diese Vorstellung eine wichtige Rolle für die Entwicklung des Pauling-Slater-Modells äquivalenter Bindungen in Ethylen. 1933 schlug Mulliken^[16] die sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffvalenzen in Ethylen vor, und 1934 führte Penney^[17] einen umfassenderen Vergleich zwischen diesem Modell und zwei alternativen Beschreibungen durch, dem Modell der „rechten Winkel“ und dem dem van't Hoff-Modell ähnlichen Tetraedermodell von Pauling und Slater.

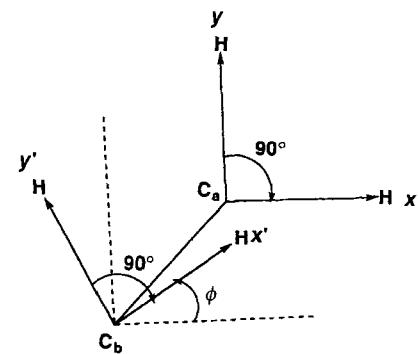


Abb. 3. Penneys Modell der rechten Winkel für Ethylen (letztlich zugunsten des σ - π -Modells verworfen).

Gemäß dem Modell der rechten Winkel (Abb. 3) stellte sich Penney vor, daß die C-H-Bindungen reine $2p\sigma$ -Bindungen sind und die Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen aus einer (s,s)- und einer (σ , σ)-Bindung besteht. Die Wechselwirkungen zwischen vicinalen Wasserstoffatomen werden vernachlässigt, und die C-C-Bindungen sind, obwohl nicht äquivalent, beide bezüglich der C-C-Verbindungslinie axialsymmetrisch, so daß die Energie des Systems nicht vom Winkel ϕ abhängt, um den eine CH_2 -Einheit gegen die andere gedreht ist. Wie Penney erkannte, sagt dieses Modell eine freie Drehbarkeit um die C=C-Bindung voraus und ist daher nicht in der Lage, eine der charakteristischsten Eigenschaften der Alkene zu erklären.

Penney verglich die auf tetraedrischer und trigonaler Anordnung der Valenzen basierenden Modelle mit Hilfe einer Valenzbindungs(VB)-Rechnung, aus der er eine energetische Bevorzugung für die zweite Anordnung folgerte. Obwohl die sp^3 -Hybridorbitale des ersten Modells eine größere Ausdehnung entlang der Orbitalachsen aufweisen als die sp^2 -Orbitale des zweiten, sind die sp^3 -Orbitale notwendigerweise aus der C-C-Verbindungslinie herausgedreht, und ihre Überlappung ist daher schlecht. Später schlug er Kohlenstoffatome mit sp^2 -hybridisierten Orbitalen als Bausteine für das σ -Gerüst des Benzolrings vor.

Diese Ideen wurden schließlich weitgehend für Erörterungen der C-C-Doppelbindung übernommen. Teilweise muß diese Anerkennung durch einige später durch Kimball beigebrachte gruppentheoretische Argumente^[18] gefördert worden sein. Man kann aber vermuten, daß sie auch auf der einfachen konzeptionellen Kontinuität des Hybridisierungsbildes (sp^3 bei Methan, sp^2 bei Ethylen, sp bei Acetylen) basierte, die das Modell aus pädagogischer Sicht attraktiv machte. Eine kritischere Bewertung der quantitativen Aussagekraft von Penneys Rechnungen wäre wohl angebracht gewesen. Man hätte sicherlich wegen Penneys Schlußfolgerung, daß die für die Rotation einer CH_2 -Ebene gegen die andere in sp^2 -hybridisiertem Ethylen um 90° notwendige Energie „quite small, probably about 1/2 volt“ (ca. $11.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) ist, stutzig werden sollen. Wenn ein ähnlicher Wert bei substituierten Ethylenen gälte, dürfte es bei Raumtemperatur keine stabilen *cis-trans*-Isomere geben. Mit anderen Worten, hätte man die Ergebnisse der Rechnung als tatsächliche Werte angesehen, hätte dasselbe Argument, mit dem man das Modell der rechten Winkel ablehnte, auch die Ablehnung des Modells der sp^2 -Hybridisierung erfordert.

5. Das Benzol-Problem

Man könnte sich vorstellen, daß Hückel entsprechend der Systematik, nach der heutzutage die Hückel-MO-Theorie gelehrt wird, von Ethylen zu den konjugierten, linearen Verbindungen wie Allyl, Butadien, Pentadienyl und Hexatrien und anschließend zu Benzol und den anderen Cyclopolyenen fortgeschritt. Tatsächlich war dies aber nicht die Reihenfolge, in der diese Verbindungen behandelt wurden. Hückel widmete sich später den ungesättigten, linearen Ketten als einer Substanzklasse^[19], aber in der bahnbrechenden Arbeit von 1931^[20] war sein Ziel Benzol selbst.

Diese Arbeit war Hückels Habilitationsschrift zur Erlangung der Venia legendi in Theoretischer Physik an der Technischen Hochschule Stuttgart, ein stattliches Werk von 84 Druckseiten. Es enthielt zwei Beschreibungen des Benzols und anderer konjugierter Cyclopolyene: die „erste Methode“, die schließlich die VB-Theorie wurde, und die „zweite Methode“, die jetzt als MO-Theorie bezeichnet wird. Hückel gab Gründe für seine Bevorzugung des MO-Verfahrens an, und obwohl einige dieser Argumente heute vielleicht nicht mehr sehr überzeugend sind, beharrte er später hartnäckig auf dieser Wahl. In beiden Fällen wurde angenommen, daß die einzigartigen Eigenschaften cyclisch konjugierter Systeme näherungsweise den π -Elektronen zugeschrieben werden können, ohne daß explizit deren Wechselwirkung mit den σ -Elektronen berücksichtigt werden muß.

5.1. Hückels erste Methode und die klassische VB-Theorie

Die von Hückel abgelehnte VB-Methode wurde bald danach von Pauling und anderen aufgegriffen^[10, 21–25], die die mathematischen Verfahren vereinfachten und Gründe für die Bevorzugung der VB-Methode vorlegten. Auch hier wirken die Begründungen im Hinblick auf das Problem cyclisch konjugierter Moleküle heutzutage unzureichend, aber diese Wissenschaftler hielten in späteren Jahren ebenfalls unerschütterlich an ihrer Wahl fest. Diese „klassische“ VB-Methode und Paulings didaktische Verpackung ihrer wichtigsten Resultate in Form der Resonanztheorie dominierten die Theoretische Chemie nach 1930 25 Jahre lang. Die Gründe hierfür, die nachstehend weiter untersucht werden, lagen nicht notwendigerweise in der „Richtigkeit“ der Theorie in irgendeinem absoluten Sinne, sondern eher darin, daß Pauling mit seinem umfassenden Wissen auf allen Gebieten der Chemie auf überzeugende Weise zeigte, wie ein weites Spektrum chemischer Phänomene, insbesondere bei kleinen Molekülen, mit quantentheoretischen Konzepten erklärt werden konnte^[10a]. Er etablierte damit eine vertrauensvolle und weitgehend unkritische Gefolgschaft. Es sollte sich jedoch herausstellen, daß die klassische VB-Methode in der von ihm eingesetzten, verkürzten Form als Theorie ungeeignet war, wenn sie auf das Problem der Aromatizität angewendet wurde.

Es ist, wie an anderer Stelle beschrieben wurde^[14, 26, 27], zutreffend, daß mit der Verfügbarkeit von Hochleistungsrechnern die MO-Methode in immer raffinierteren Ausgestaltungen allmählich zur Hauptgrundlage für die explosionsartige Entwicklung der numerischen Elektronenstrukturtheorie wurde. Jedoch sollte man daraus nicht schließen, daß die VB-Theorie heute keine Anhänger mehr hat. Im Gegenteil, viele Forscher haben

ausgefeilte VB-Methoden entwickelt und erfolgreich bei wichtigen Problemen angewendet, darunter auch beim Zusammenführen von VB- und MO-Theorie der Aromatizität^[28, 29].

Die charakteristischste Eigenschaft der VB-Methode ist die Berücksichtigung der Atome als Ganzes^[30]. Man stellt sich vor, daß ein Molekül durch das Zusammenbringen vollständiger Atome, die dann miteinander wechselwirken können, gebildet wird. Darin unterscheidet sich die VB- von der MO-Methode, bei der zuerst nur die Kerne (oder die Kerne und die inneren Schalen) positioniert werden und die Valenzelektronen anschließend auf die polyzentrischen Molekülorbitale verteilt werden. Offensichtlich entspricht die VB-Methode eher der konventionellen chemischen Denkweise. Dies erklärt wahrscheinlich ihre verbreitete Anerkennung in der Form, wie sie von Pauling vorgestellt wurde.

Hückels erste Methode, die frühe Form der VB-Theorie, war aus der Heitler-London-Theorie^[31] zur Beschreibung der Bildung von molekularem Wasserstoff aus zwei Wasserstoffatomen abgeleitet. Sie beginnt mit einem bestimmten Quantenzustand für jedes Atom und führt dann Austauschwechselwirkungen ein. Das Austauschverfahren, das die Ununterscheidbarkeit der beiden Elektronen 1 und 2 in Form des Austauschintegrals $\langle \Psi_A(1)\Psi_B(2) | \mathcal{H} | \Psi_B(1)\Psi_A(2) \rangle$ berücksichtigt, ist von wesentlicher Bedeutung für die VB-Methode. So beträgt die ohne Austausch berechnete H_2 -Bindungsenergie nur 5.5 kcal mol⁻¹, wird der Austausch aber in der Wellenfunktion berücksichtigt, erhöht sich die Bindungsenergie auf 69 kcal mol⁻¹, ein wesentlicher Teil des experimentell ermittelten Wertes von 104 kcal mol⁻¹^[30].

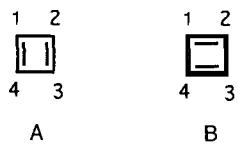
Heisenberg nutzte diese Austauschmethode unter Verwendung gruppentheoretischer Verfahren, um den Ferromagnetismus zu erklären^[32]. Fast zeitgleich entwickelte Slater eine nützliche Determinantenmethode, die die Behandlung der Wechselwirkung zwischen einer großen Zahl von Atomen ohne Gruppentheorie möglich machte, und wandte sie auf Elektronen in Metallgittern an^[32]. Diese Methode wurde ferner von Bloch anstelle der gruppentheoretischen Methode Heisenbergs für die Theorie des Ferromagnetismus genutzt^[33]. Der Blochsche Formalismus wurde von Hückel direkt in seiner ersten Methode angewendet.

Wie von Hückel beschrieben^[34], beginnt die Behandlung von Benzol bei der klassischen VB-Methode mit der Zuweisung eines π -Elektrons in einem festgelegten Zustand mit der Ortsfunktion $\phi_a(r_{ia})$ zu jedem Kohlenstoffatom, wobei die Suffixe das i te Elektron im Atom a kennzeichnen. Die Gesamteigenfunktion, die die Wechselwirkung der π -Elektronen berücksichtigt, wird als Linearkombination der Produkte $\phi_1(r_{i1}) \dots \phi_6(r_{i6})$ geschrieben. Darauf wird die Störungsmethode von Heitler und London angewendet, womit man die erste Näherung erhält. Anschließend wird der Spin einbezogen, und es werden nur die Linearkombinationen berücksichtigt, die dem Pauli-Prinzip gehorchen.

Nach der von Pauling modifizierten VB-Theorie^[21] wählt man von diesen Linearkombinationen diejenigen aus, die dem kleinsten Wert des Gesamtspins entsprechen (in diesem Fall ist dies $S = 0$), und darunter wieder die linear unabhängigen. Diese zu $S = 0$ gehörenden Funktionen können mit Modellen für das Valenzmuster der π -Elektronen verknüpft werden, in denen die Atome paarweise durch Bindungen verbunden sind, wobei eine

und nur eine Bindung von jedem Atom so ausgeht, daß die Bindungen sich nicht kreuzen. Die den Funktionen entsprechenden Valenzmuster nannte Pauling „kanonische Strukturen“. Man formuliert und löst dann die Säkulargleichungen, die diesen Funktionen entsprechen, wobei man sich auf Wechselwirkungen zwischen aneinander gebundenen Atomen beschränkt.

Wheland^[22] beschreibt als einfaches Beispiel die Anwendung dieser Methode auf Cyclobutadien. Die kanonischen Strukturen sind **A** und **B**.



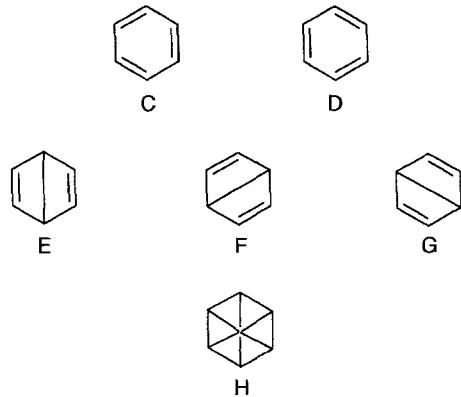
Man bezeichnet den Eigenwert der Energie mit W , die 2p-Funktion am i-ten Kohlenstoffatom mit Ψ_i , das Coulomb-Integral $\langle \Psi_1 \Psi_2 \Psi_3 \Psi_4 \rangle$ mit Q und die einzelnen Austauschintegrale

zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen, beispielsweise $\langle \Psi_1 \Psi_2 \Psi_3 \Psi_4 | \mathcal{H} | \Psi_2 \Psi_1 \Psi_3 \Psi_4 \rangle$, mit α' . Alle Austauschintegrale der Energie zwischen nichtbenachbarten Atomen, alle Mehrzentren austauschintegrale und alle Austauschintegrale vom Wert 1 werden vernachlässigt. Die Slater-VB-Eigenfunktion kann als Säkulargleichung (a) ausgedrückt werden.

$$\begin{vmatrix} Q + \alpha' - W & (1/2)Q + 2\alpha' - (1/2)W \\ (1/2)Q + 2\alpha' - (1/2)W & Q + \alpha' - W \end{vmatrix} = 0 \quad (a)$$

Sie hat die Lösungen $W = Q + 2\alpha'$ und $W = Q - 2\alpha'$, wobei die erste den Grundzustand repräsentiert, da das Austauschintegral α' wahrscheinlich negativ ist. Die Resonanzenergie wird hiervon durch Subtraktion des Betrages $Q + \alpha'$, der Energie für eine der zwei kanonischen Strukturen, erhalten: $Q + 2\alpha' - (Q + \alpha') = \alpha'$, d. h. sie ergibt sich zu α' .

Bei Benzol gibt es fünf kanonische Strukturen mit den entsprechenden kanonischen Funktionen. Dabei entsprechen **C** und **D** den Kekulé-Formen und **E**, **F** und **G** den Dewar-Formen.



Andere Strukturen wie die Claus-Form **H** können als Linear-Kombinationen der kanonischen Funktionen ausgedrückt werden [Gl. (b)].

$$\phi_{\mathbf{H}} = \phi_{\mathbf{C}} + \phi_{\mathbf{D}} - [\phi_{\mathbf{E}} + \phi_{\mathbf{F}} + \phi_{\mathbf{G}}] \quad (b)$$

Wird ein ähnliches Verfahren wie bei Cyclobutadien angewendet, erhält man für Benzol eine Kopplungsenergie von $6Q + 2.6055\alpha'$, und die Moleküleigenfunktion lautet gemäß (c).

$$\phi_{\text{Benzol}} = 0.62435(\phi_{\mathbf{C}} + \phi_{\mathbf{D}}) + 0.27101(\phi_{\mathbf{E}} + \phi_{\mathbf{F}} + \phi_{\mathbf{G}}) \quad (c)$$

Im Rahmen dieser Näherung kann der Grundzustand als das Ergebnis einer Überlagerung von zwei Kekulé- und drei Dewar-Formen betrachtet werden.

Man könnte skeptisch sein bei einer Näherung, die den Austausch auf Paare von nächsten Nachbarn beschränkt. Selbstverständlich gibt es viel mehr Permutationen, die berücksichtigt werden könnten. Wheland selbst meint dazu^[22]:

„This assumption is an extremely drastic one and no rigorous justification for it can be given. The integrals we ignore are probably, to be sure, rather smaller in magnitude than the other ones which we retain. There are, however, an enormous number of the former integrals, and, even though some of them are positive and some are negative, we can have no assurance that their net effect is negligible. We shall, nevertheless, make the assumption because, without it, our calculation would become impractically complicated, and because, with it, surprisingly satisfactory results can be obtained.“

Wie wir sehen werden, zeitigt die Vernachlässigung von einigen dieser anderen Permutationen schwerwiegende Konsequenzen bei der Beschreibung cyclisch konjugierter Systeme.

Obwohl es üblich wurde, das klassische VB-Verfahren als Heitler-London-Slater-Pauling(HLSP)-Methode zu bezeichnen^[22], legte Slater Wert auf die Feststellung eines Unterschieds zwischen seinen und Paulings Anwendungen dieser Methode. So äußerte er 1934 auf der International Conference of Physics^[35] sein „entire agreement“ mit der Ansicht von Hückel und Hund, daß die MO-Methode der Heitler-London-Methode bei der Berechnung interatomarer Kräfte überlegen sei und daß „the calculations of Pauling, for instance, seem to make quite unwarranted use of the theory“. Slater ging nicht näher darauf ein, aber die Vermutung, daß er damit Zweifel an den Vereinfachungen ausdrückte, scheint vernünftig.

5.2. Hückels zweite Methode und die MO-Theorie

Dieses später als Hund-Mulliken-Hückel(HMH)-Methode bezeichnete^[22] Verfahren hatte einen unmittelbaren geistigen Vorfänger, nämlich eine Arbeit von Bloch über die Quantenmechanik von Elektronen in Kristallgittern^[36]. Bloch, der zu jener Zeit in Leipzig tätig war, arbeitete intensiv an der Entwicklung einer Theorie der Metalle, um Phänomene wie Leitfähigkeit und Magnetismus zu verstehen. Berühmt allerdings wurde er später durch das Formulieren einiger der theoretischen Grundlagen für die kernmagnetische Resonanz.

Bloch näherte sich dem Problem der Elektronenwechselwirkungen in einem Mehrelektronensystem, indem er die Eigenschaften eines einzelnen Elektrons in einem räumlichen Kraftfeld, das durch die Atomkerne und die statistische Ladungsverteilung der übrigen Elektronen gestört wird, analysierte. Dieses Konzept ähnelt sehr der Hartree-Fock-Methode zur Behandlung von Mehrelektronenatomen. Nach Blochs eigenen, plastischen Worten können die Elektronen „in einem Kraftfeld gedacht werden, das dieselbe Periodizität hat, wie der Gitteraufbau selbst...“, und wir können davon ausgehen, „daß wir es mit ebenen de Broglie-Wellen zu tun haben, die im Rhythmus des Gitteraufbaus moduliert sind.“

Hückel ging nun so vor^[20], daß er ein solches Gitter für Benzol aufstellte, die MOs (Wellenfunktionen) und Energieniveaus in Form der Parameter α und β (Definition nachstehend) durch Lösen der Schrödinger-Gleichung berechnete und die Elektronenkonfiguration gemäß dem Aufbauprinzip in Übereinstimmung mit dem Pauli-Prinzip und in Analogie zum Verfahren nach Hund, Mulliken und Lennard-Jones für zweiatomige Moleküle konstruierte. Hückels Benzolgitter bestand aus einer regulären hexagonalen Anordnung von $2p_z$ -Kohlenstofforbitalen. Wie jeder Chemiestudent heute weiß, kann das Ergebnis gemäß Abbildung 4 dargestellt werden, worin α die Ener-

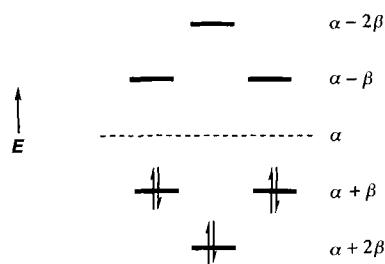


Abb. 4. Die π -Energieniveaus von Benzol und ihre Besetzung im Grundzustand, wie sie mit Hückels zweiter Methode resultieren. Die Parameter α und β werden im Text definiert.

gie eines Elektrons in einem nicht gestörten $2p$ -Kohlenstofforbital bedeutet und β die Stabilisierungsenergie (relativ zu α) ist, die ein Elektron erfährt, wenn zwei derartige Einheiten in einem definierten Abstand wechselwirken.

Hückel verallgemeinerte dieses Ergebnis auf andere konjugierte Systeme mit n Zentren, und zwar sowohl auf andere Ringgrößen als auch auf Ketten^[19, 20, 34, 37]. Die Energieniveaus können durch die berühmten Hückel-Gleichungen (d), $j = 1, 2, 3, \dots, n$, und (e), $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, m$, ausgedrückt werden, wobei $m = (n-1)/2$ für n ungerade und $m = n/2$ für n gerade gilt.

$$\text{Ketten } C_n H_{n+2}: E = \alpha + 2\beta \cos[j\pi/(n+1)] \quad (d)$$

$$\text{Ringe } C_n H_n: E = \alpha + 2\beta \cos(2k\pi/n) \quad (e)$$

Diese Gleichungen sagen unter anderem aus, daß die Energieniveaus von Ketten nicht entartet sind, während einige der Energieniveaus von Ringen zweifach entartet sind, d. h. dort treten die Eigenwerte manchmal als Paare gleicher Energie auf. Hückel wies darauf hin^[37], daß diese Entartungen eine direkte Konsequenz der cyclischen Natur der Elektronenbewegung in den Ringverbindungen sind. Der physikalische Grund ist, daß die Zirkulation in den Energiezuständen, die einen mit der Elektronenbewegung verknüpften endlichen Drehimpuls aufweisen, *gerichtet* ist, und zwar entweder im oder gegen den Uhrzeigersinn. Die Eigenfunktionen dieser Zustände sind nicht identisch, selbst wenn ihre Energien gleich sind. Daher muß es bei jeder dieser Energien *zwei* MOs geben. Ein gleichermaßen wichtiger Punkt ist, daß bei geradem und bei ungeradem n der niedrigste Eigenwert der Ringverbindungen und bei geradem n auch der höchste nicht entartet ist. Dies sind nicht intuitiv erhaltene Ergebnisse, sondern sie stammen aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung, was diesen Ansatz als grundlegend verschieden von

der alten (Bohrschen) Quantentheorie ausweist. Während beispielsweise nach der alten Theorie der niedrigste s-Atomzustand noch einen Drehimpuls von $h/2\pi$ hat, weisen die s-Zustände in der neuen Theorie einen Drehimpuls von null auf. Ebenso ist der Drehimpuls in den nichtentarteten Zuständen des Benzols null, und folglich wird die Richtung der Elektronenzirkulation bedeutungslos.

Dieser Unterschied zwischen Ringen und Ketten ist schon Anfängern in der Quantenmechanik^[38-41] vertraut, da dort die Berechnung der Eigenwerte der „eindimensionalen“ Schrödinger-Gleichung eine beliebte didaktische Übung ist. Man stellt sich ein Elektron vor, daß sich beim Potential null nur entlang einer Geraden oder in einem Kreis bewegen kann. Die Lösungen für den linearen Fall sind nicht entartet; im Falle des Kreises ist das niedrigste Energieniveau nicht entartet, aber alle anderen sind paarweise entartet.

Hückel betonte^[19, 20, 34, 37], daß die MO-Methode durch die Erzeugung solcher Energieniveauschemata zur Vorstellung von abgeschlossenen Elektronenschalen analog den abgeschlossenen Edelgasschalen in Atomen führte. Unter den konjugierten Ringen mit geradzahligem n war Benzol mit seinen sechs π -Elektronen ein besonders wichtiger Fall, da diese schon länger als ein Merkmal angesehen wurden, das zu aromatischen Eigenschaften führt. Da nach dem Pauli-Prinzip jedes Orbital zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin aufnehmen darf, würde das Auffüllen der ersten drei Orbitale (der ersten beiden Energieniveaus) des Energieniveauschemas von Benzol mit den sechs Elektronen eine stabile Konfiguration ergeben. Dagegen ergäben die vier Elektronen in Cyclobutadien keine abgeschlossene Schale, da das zweitniedrigste Niveau nur mit zwei der maximal möglichen vier Elektronen gefüllt werden könnte. Weiterhin wird bei Ionen, die von ungeradzahligen Ringen abgeleitet sind, in denen also alle Niveaus außer dem niedrigsten entartet sind, eine abgeschlossene Schale wiederum mit sechs Elektronen (Cyclopentadienid-Ion) erreicht, nicht aber mit acht (Cycloheptatrienid-Ion) oder mit vier (Cyclopentadienylum-Ion).

Diese Regel, die später von anderen in der abgekürzten Form $(4N+2)$ ($N = 0, 1, 2, \dots$) aufgestellt wurde, besagt, daß Aromatizität mit monocyclischen π -Elektronensystemen, die $2, 6, 10, \dots$ Elektronen enthalten, verknüpft sein sollte. Dies stimmte mit den zu jener Zeit bekannten Tatsachen der Organischen Chemie überein. Außerdem konnten nun Voraussagen über die Existenzfähigkeit und die Eigenschaften unbekannter, aber leicht vorstellbarer neuer Strukturen gemacht werden. Obwohl die Regel nicht streng für polycyclische Verbindungen wie Naphthalin oder Biphenyl gilt, zeigte Hückel durch explizite MO-Rechnungen^[37], daß auch diese Verbindungen, wie zu erwarten war, als aromatisch angesehen werden sollten. Selbstverständlich stößt auch diese Regel an Grenzen, aber viele rechnergestützte Untersuchungen der letzten Jahre bestätigen die wesentliche Tatsache, daß Hückels weitreichende Klassifizierung in aromatische und antiaromatische Typen auch auf hohen MO-Theorieniveaus Bestand hat und nicht bloß ein Artefakt der Näherungen ist, die bei den ersten Ansätzen verwendet wurden^[42].

Bemerkenswert ist, daß die klassische VB-Methode diese Ergebnisse nicht erbrachte. Beispielsweise sagte sie voraus, daß Cyclobutadien von allen geradzahligen cyclischen Polyenen die höchste Resonanzenergie pro Elektron haben sollte, und lieferte

keinen Grund für die Annahme, daß Cyclopentadien eine viel stärkere Säure als Cycloheptatrien sein sollte. Dieses Versagen der klassischen VB-Theorie war einer der Gründe, die Hückel 1931 dazu bewogen, sich von ihr als Basis für das Verständnis von Aromatizität abzuwenden. Mehr als ein halbes Jahrhundert später hält sich unverändert die Meinung^[43], daß die klassische VB-Theorie für diesen Zweck „decisively unsucessful“^[44] ist.

Dennoch erwartet man intuitiv, daß eine VB-Theorie auf höherem Niveau in der Lage sein sollte, die Hückel-Regel zu reproduzieren. Schließlich sind MO- und VB-Ansatz Näherungen der vollständigen Lösung der Schrödinger-Gleichung. Bei zunehmend höheren Niveaus der Näherungen sollten beide auf äquivalente Ergebnisse konvergieren. Tatsächlich konnte eine solche Konvergenz für ein einfaches Molekül wie H_2 analytisch gezeigt werden, und sie wird auch für noch so komplizierte Moleküle ganz allgemein erwartet^[45]. Es wäre daher keine wirkliche Überraschung, wenn schließlich Methoden gefunden würden, um die Hückel-Regel aus der VB-Theorie abzuleiten^[44, 46, 47]. Entscheidend für die Lösung dieses Problems ist die Erkenntnis der Notwendigkeit, cyclische Permutationen der π -Elektronen in das Austauschverfahren einzubeziehen. Genau diese Austauschintegrale gehören zu denen, die von der klassischen VB-Methode nicht berücksichtigt werden. Ein Praktiker empfindet dieses Ergebnis als erfreulich richtig.

6. Die frostige Aufnahme durch die Praktiker

Hückels Pionierarbeiten über die MO-theoretische Behandlung ungesättigter und aromatischer Verbindungen erschienen 1930/31, aber sie schienen selbst viele Jahre später immer noch nur einen geringen Einfluß auf die Chemikergemeinschaft ausgeübt zu haben. In ihrer Biographie Hückels schrieben Hartmann und Longuet-Higgins^[2] die allgemeine Mißachtung seiner Ergebnisse der nationalen deutschen Wissenschaftskultur zu:

„...physicists in that country in any case were not ready to accept investigations about more complicated chemical bond phenomena as a typical contribution of a physicist. Still more difficult was his (Hückel's) relationship to the chemists. Before World War II, especially in the Anglo-Saxon countries, chemical physics and within that field quantum chemistry also was accepted by both physicists and chemists as an interesting new field of science. Chemists in Germany, on the other hand maintained that chemistry is what chemists do. They did not do quantum chemistry and therefore this kind of science did not belong to chemistry.“

Es kann gut sein, daß sich deutsche Chemiker in jener Zeit oder auch noch später den Ideen der Quantentheorie widersetzen. So war es sicherlich eine Ausnahme, daß jemand wie Rolf Huisgen^[48] Hückels Ergebnisse (allerdings nicht die Einzelheiten der Rechnungen) schon 1949 lehrte. Selbst Walter Hückel wies in seinem Lehrbuch^[49] nur flüchtig auf die Beiträge seines Bruders zum Problem des aromatischen Elektronensextetts hin.

Allerdings muß ich auch sagen, daß die Zuerkennung einer aufgeschlosseneren Haltung den „angelsächsischen“ Chemikern, insbesondere den experimentell arbeitenden Organikern, mehr Ehre erweist, als die meisten von ihnen verdiensten. Auch hier gab es nur vereinzelte Ausnahmen. So waren sich Ingold^[50]

in Großbritannien und Hammett^[51] in den Vereinigten Staaten offenbar der Bedeutung der Hückelschen Arbeiten bewußt. Ansonsten beruhte jedoch auch in diesen Ländern, obwohl das Problem der Aromatizität als enorm wichtig erkannt war und viele experimentelle Arbeiten ihm gewidmet waren, alles was theoretisch argumentierende Praktiker dazu in Forschung oder Lehre geltend machten, nahezu ausschließlich auf der Resonanztheorie^[52]. Nollers Übersichtsartikel von 1950^[53], angeblich eine Darstellung der MO-Theorie für Leute, die Organische Chemie lehrten, enthielt nicht einen einzigen Hinweis auf Hückel. In den meisten einführenden und selbst in weiterführenden Lehrbüchern jener Zeit wurden die Ideen Hückels gar nicht erwähnt. Eines der wichtigsten Bücher der damaligen Zeit, die zweite Auflage (1943) des von mehreren Autoren verfaßten und von Gilman herausgegebenen *Organic Chemistry – An Advanced Treatise*, enthielt ein großes Kapitel von Fieser über aromatische Verbindungen^[54]. Das Problem der Aromatizität wird von ihm dort jedoch nur aus historischer Perspektive dargestellt; die Behandlung der theoretischen Grundlagen überläßt er gänzlich Pauling, der im selben Buch ein Kapitel über die Theorie unter Verwendung der schon wohlbekannten Resonanzmethode beisteuerte^[23]. Obwohl Pauling dort die Hückel-Theorie erwähnte, lehnte er eine weitere Diskussion mit der Begründung ab, daß der Resonanzansatz „is the more closely related to the usual concepts of chemistry“. Es ist nicht überraschend, daß Paulings Unterlassen einer wissenschaftlichen Beschreibung und eines Vergleichs an dieser und an anderen Stellen Hückel erboste^[11].

Es gab allerdings, vor allem in Großbritannien, auch hektische theoretische Aktivitäten, die sich mit weiteren Folgerungen aus einigen der Ideen Hückels auseinandersetzen. Dazu gehörten Arbeiten von Coulson über bewegliche Bindungsordnungen (das sind die Beiträge der Orbitalkoeffizientenprodukte $c_a c_b$ aller mobilen Elektronen zur Bindung zwischen a und b), von Coulson und Rushbrooke über alternierende π -konjugierte Systeme, von Longuet-Higgins über Nicht-Kekulé-Moleküle und von Dewar über eine Anzahl chemischer Eigenschaften, die sich mit Hilfe störungstheoretischer MO-Betrachtungen ableiten ließen^[55]. Diese Veröffentlichungen, die in dem eleganten und präzisen Stil der Mathematiker abgefaßt waren und häufig nicht in den üblichen chemischen Zeitschriften erschienen, waren wichtig, aber sie waren vielen Organikern entweder unbekannt oder größtenteils unverständlich.

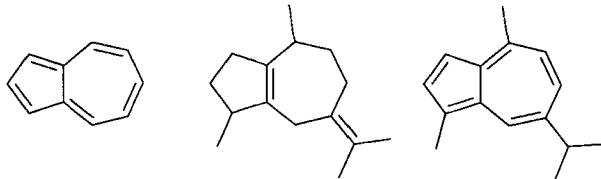
Ähnlich beeinflußten eine zweiteilige Hauptarbeit von Mulliken^[56a] und ein wichtiges frühes Lehrbuch^[56b] von den Pullmans, beide in französischer Sprache verfaßt, einige wenige junge, theoretisch vorgebildete Wissenschaftler wie Simonetta und, durch ihn, Heilbronner^[57], aber ihr unmittelbarer Einfluß auf das Denken der meisten Organiker war nicht groß.

Da ich diese Zeit erlebt habe, kann ich bestätigen, daß viele Organiker in Amerika der MO-Theorie uninformatiert und gleichgültig, wenn nicht feindlich gegenüberstanden. Nur wenige von ihnen waren bereit, sich durch Hückels höchst abstrakte Arbeiten hindurch zu kämpfen, die von Gleichungen und Matrizen strotzten und die, mit einer sehr versteckt plazierten Ausnahme^[34], nicht in Englisch erhältlich waren. Der charismatische Pauling hatte ihnen eine Theorie geliefert, die bis zu einem gewissen Niveau keine Mathematik erforderte und unter Verwendung der gewohnten Bindungsbilder angewendet werden konnte. Die meisten von ihnen waren damit zufrieden.

7. Experimentelle Überprüfungen der MO-Beschreibung konjugierter cyclischer Verbindungen

Wenn den Organikern die Hückel-Regel größtenteils unbekannt war, wie konnte es dann zu den wohlüberlegten Untersuchungen zur Erforschung ihres Geltungsbereiches kommen? Tatsächlich erwiesen sich nach dem Erscheinen der Arbeiten Hückels einige synthetisierte oder in der Natur entdeckte Verbindungen im nachhinein als relevante Testfälle, auch wenn die Autoren ursprünglich eine andere Motivation für ihre Untersuchung hatten. Wir treffen in diesem unvorhergesehenen Verlauf die vertraute paradoxe Abfolge wieder, die uns so häufig in der Wissenschaft begegnet: „Hier ist die Antwort, wie lautet die Frage?“

Zu den frühen Beispielen zählen die Azulene (Schema 1), eine faszinierende Gruppe blauer oder violetter Substanzen, von denen mehrere, einschließlich der Stammverbindung, in der Natur vorkommen oder die durch chemische Transformation aus hydroazulenartigen, sesquiterpenoiden Vorstufen gebildet werden^[58–60].

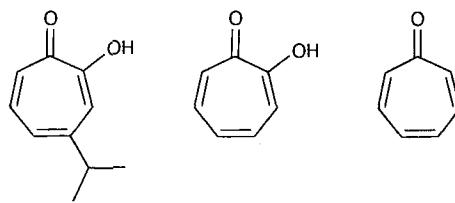


Schema 1. Strukturformeln von Azulen (links) sowie seinen Derivaten Guajen (Mitte) und Guaiazulen (rechts).

Die Vielfalt an natürlichen und synthetischen Azulenen, die die Arbeiten von Plattner et al.^[58] und anderen^[59] schon geliefert hatte, wurde durch die wirkungsvolle Ziegler-Hafner-Synthese^[61] noch weiter vergrößert. Sie machte die Azulene in wenigen Schritten ohne die schwierige abschließende Dehydrierung, die vorher notwendig war, zugänglich. Eine große Fülle an Befunden über die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Substanzen wartete nun auf eine theoretische Erklärung, die durch die Hückel-MO-Theorie schließlich geliefert wurde, wie es lehrreich von Heilbronner zusammengefaßt worden ist^[60].

Das Thema „Antworten, die der Frage vorausgehen“ ist auch das Kernelement einer der inspirierenden Geschichten der Organischen Chemie, der Entdeckung der Troponoide^[62]. Wenn diese hier auch nicht ausführlich erzählt werden kann, soll doch kurz das Wesentlichste herausgestellt werden. 1926 ließ sich der japanische Chemiker Tetsuo Nozoe in Formosa (heute Taiwan) nieder, wo er die nächsten 22 Jahre leben und arbeiten sollte. Zwischen 1944 und 1947 hatten er und seine Mitarbeiter die Struktur von Hinokitiol, einem Isopropyltropolon, bestimmt (Schema 2), aber wegen der Kriegswirren und der Abgelegenheit seines Standorts waren ihm verwandte Aktivitäten nicht bekannt^[62], und genausowenig kannten andere seine Arbeiten, von denen bis 1950 kaum eine in leicht zugänglichen Zeitschriften veröffentlicht worden war.

Nozoe berichtet über seine Versuche, die besonderen aromatischen Eigenschaften von Hinokitiol und Tropolon selbst, das er anschließend synthetisierte, mit Hilfe der Resonanztheorie zu



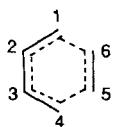
Schema 2. Strukturformeln von Hinokitiol (= β -Thujaplicin, links), Tropolon (Mitte) und Tropon (rechts).

erklären^[62]. Die erste Berührung mit dieser Form der Quantentheorie hatte er 1942/43, als Paulings *Nature of the Chemical Bond* in der Auflage von 1940 in Formosa erhältlich wurde. Aber obwohl er Resonanzstrukturen formulieren konnte, ergab sich hieraus keine wirkliche Erhellung der Aromatizität von Tropolon, und die Sache blieb für ihn bis 1951 etwas mysteriös. In jenem Jahr wurde in zwei gleichzeitig veröffentlichten Arbeiten von Dauben und Ringold^[63a] sowie von Doering und Detert^[63b] erstmals die Synthese von Tropon beschrieben. Beide Arbeiten lenkten die Aufmerksamkeit auf die Elektronenstruktur dieses Ketons und betonten das potentielle Vorliegen eines aromatischen Elektronensextetts. Doering und Detert, die ausdrücklich auf Hückels Zusammenfassung der π -Elektronentheorie von 1937^[37] Bezug nahmen, wiesen darauf hin, daß das Sextett nur eine von einer allgemeinen Klasse stabiler Konfigurationen sei, die durch das Vorliegen von $(4N + 2)$ π -Elektronen charakterisiert sind. (Meines Wissens war dies das erste Mal, daß die Hückel-Regel in dieser prägnanten Form formuliert wurde.) Nozoe berichtet^[62], daß er bis dahin von einer solchen Regel noch nicht gehört hatte, aber es sei ihm sofort klar gewesen, daß die Aromatizität von Tropolon dieselbe Ursache haben mußte.

Als Vorläufer zahlreicher Beiträge vieler weiterer Autoren^[64] waren die beiden Tropon-Arbeiten^[63] zweifellos Beispiele für einen zielgerichteten und nicht für einen zufälligen Test der π -Elektronentheorie. Die überzeugendsten Belege aber, die letztlich zur Anerkennung der Ideen Hückels geführt haben, scheinen die später synthetisierten Carbokationen Tropylium^[65] und Cyclopropenium-Ion^[66] gewesen zu sein, die bei der Verleihung des Otto-Hahn-Preises an Hückel 1965 (siehe unten) besonders erwähnt wurden.

8. Orbitalsymmetrie – die Erweiterung der MO-Theorie cyclischer π -Elektronensysteme auf den Übergangszustand pericyclischer Reaktionen^[67–69]

Pericyclische Reaktionen sind, wie der Name schon andeutet, Reaktionen „in which all first-order changes in bonding relationships take place in concert on a closed curve“^[69]. Es wäre natürlich zu vermuten, daß die Hückel-MO-Theorie, die zur Erklärung des Verhaltens konjugierter cyclischer Moleküle im Grundzustand erfolgreich war, auch einen fruchtbaren Beitrag zum Verständnis der Übergangszustände pericyclischer Reaktionen leisten könnte. Die Idee, die π -Elektronentheorie auf Reaktionen mit cyclischen Übergangszuständen anzuwenden, hatte vermutlich als erster M. G. Evans 1939^[70]. Er behandelte den Sechs-Elektronen-Übergangszustand der Diels-Alder-Reaktion als Analogon zu Benzol (Schema 3) und formulierte eine Säku-



Schema 3. Der Übergangszustand der Diels-Alder-Reaktion zwischen Butadien (Zentren 1–4) und Ethylen (Zentren 5 und 6) als Benzolanalogen.

lardeterminante, die sich von der des Benzols lediglich in den 1,6- und 4,5-Bindungsintegralen unterschied. Mit seinen Worten:

„Very qualitatively we may say that whereas in the initial state the mobile electrons are those characteristic of an ethylene and a butadiene structure in the transition state they simulate the behaviour in a benzene structure.“

Dies ist eine Einsicht, die für jene Zeit höchst bemerkenswert war. Die Behauptung einiger, daß Evans damit eine „Regel“ für aromatische Übergangszustände formuliert habe, geht allerdings dennoch vermutlich zu weit. Eine solche Regel erfordert nicht nur, daß man eine Begünstigung aromatischer Übergangszustände behauptet, sondern auch, daß man über ein Verfahren zum Erkennen aromatischer Übergangszustände verfügt. Ohne ein solches Verfahren kommt eine „Regel“ der aromatischen Übergangszustände einer Tautologie nahe. Evans erkannte dies zweifellos, und er versuchte tatsächlich ein solches Verfahren bereitzustellen. Leider lösten seine Vorschläge das Problem nicht. Evans besaß, offenbar als Folge einer untauglichen Vermengung von MO-Ideen mit dem klassischen VB-Resonanzbild, nur eine ungenaue Vorstellung vom Konzept der Aromatizität und insbesondere der Antiaromatizität. Dies führte zu einer Formulierung, die die *Gesamtzahl* der reaktiven Elektronen betonte:

„...there are qualitative rules which follow. The energy levels of the mobile electrons lie lower in cyclical structures than in straight chain compounds with the same number of centres available. The energy levels of the mobile electrons are lower the greater the number of available centres. These rules imply that the lowering of the activation energy due to the resonance effect will be greater in cyclisation reactions than in chain formation and that the resonance energy in the transition state will increase with the increasing degree of conjugation of the reacting molecules.

Diese Regeln müssen sorgfältig von den Orbitalsymmetrieregeln unterschieden werden. Die zentrale Aussage der Orbitalsymmetrie- und verwandter Theorien ist, daß günstige („erlaubte“) pericyclische Übergangszustände *bei einer gegebenen Geometrie* daran erkannt werden können, ob die Zahl der reaktiven Elektronen $4N$ oder $4N + 2$ ist. Bei disrotatorischen elektrocyclischen Reaktionen und *supra-supra*-Cycloadditionen beispielsweise ist die „richtige“ Zahl $4N + 2$, während sie bei konrotatorischen elektrocyclischen Reaktionen und *supra-antara*-Cycloadditionen $4N$ beträgt. Verletzungen dieser Bedingungen führen zu einer „verbotenen“ Reaktion.

Bei buchstäblicher Anwendung der Regel von Evans, wonach hoch konjugierte Reaktanten bevorzugt sind, würde man beispielsweise voraussagen, daß die Resonanzstabilisierung in einem cyclooctatetraenartigen Übergangszustand einer hypothetischen *supra-supra*-[4+4]-Dimerisierung von Butadien größer sein sollte als im benzolartigen Übergangszustand der *supra-supra*-[4+2]-Verknüpfung von Butadien und Ethylen. Aber wir

wissen heute, daß der *supra-supra*-[4+4]-Übergangszustand *antiaromatic* und damit symmetrieverboten ist.

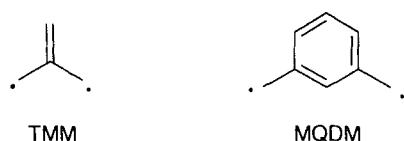
Ferner sind Stereochemie und Elektronenzahl in der Orbital-symmetrietheorie untrennbar miteinander verflochten. Da Evans keine experimentellen Beispiele für Reaktionen vorlagen, deren stereochemischer Verlauf bei einem Übergangszustand mit $4N$ Elektronen begünstigt wäre, konnte er sie nicht in seinen Überlegungen berücksichtigen, es sei denn, er hätte sie sich vorgestellt. Dem war aber nicht so. Nichts in seiner Arbeit gibt irgend einen Hinweis darauf, daß er die zentrale Idee der Orbitalsymmetrietheorie vorweggenommen hätte – die Vorstellung von je nach Orbitalphase erlaubten bzw. verbotenen (aromatischen bzw. antiaromatischen) Übergangszuständen. Ein Fortschreiten in der von ihm begonnenen Richtung hätte vielmehr in einer theoretischen Sackgasse geendet. Evans’ Arbeit ist daher bestenfalls ein indirekter, aber kein direkter Vorläufer der Orbitalsymmetrietheorie.

Dagegen ist die enge Beziehung zwischen den Orbitalsymmetrieregeln und den „magischen Zahlen“ von Hückel offensichtlich. Ganz in Analogie zu den Ergebnissen unserer Diskussion von Grundzustandsmolekülen erwartet man gerade wegen der *cyclischen* Natur pericyclischer Reaktionen, daß sie besser durch die Hückel-MO-Theorie als durch die klassische VB-Theorie beschrieben werden. Die wesentlichste Erweiterung, die für die Anwendung der Hückel-Theorie auf Übergangszustände notwendig war, lag in der Ausweitung der ursprünglichen magischen Zahlen Hückels, die für übliche, cyclisch konjugierte π -Elektronensysteme ohne erzwungene Orbitalphasenumkehr abgeleitet worden waren, auf Anordnungen mit erzwungener Orbitalphasenumkehr, für die die magischen Zahlen $4N$ sind.

9. Verletzung der Hundschen Regel in Diradikalen

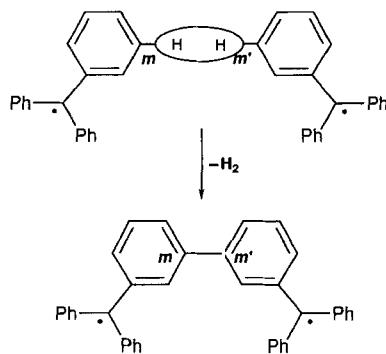
Wie wir gesehen haben, wandte Lennard-Jones^[12] auf Moleküle (z.B. O_2 , B_2) die Verallgemeinerung an, die später als erste Hundsche Regel bekannt wurde. Sie dient zur Voraussage der Spinmultiplizität in Fällen, in denen zwei Elektronen entartete Orbitale besetzen, und besagt, daß der Zustand mit der höchsten Spinmultiplizität der energetisch günstigste ist^[12–15]. Einige Theoretiker wollten die Hundsche Regel nur dann als anwendbar akzeptieren, wenn die fraglichen Orbitale exakt entartet wären. Dies würde sie, abgesehen von seltenen, zufälligen Ausnahmen, auf Moleküle wie O_2 beschränken, in denen die Entartung symmetrieverzweigt ist. Andere Theoretiker wandten die Regel sogar dann an, wenn die Orbitale nur näherungsweise entartet waren.

Longuet-Higgins berief sich in seiner bahnbrechenden Arbeit von 1950^[5c], die vielleicht die einflußreichste theoretische Arbeit über π -konjugierte Diradikale in der Zeit zwischen 1930 und 1970 ist, auf diese Näherung (ohne das so kenntlich zu machen). Er zeigte, daß auf dem Niveau der Hückel-MO-Theorie Nicht-Kekulé-Moleküle wie Trimethylenmethan (TMM), *meta*-Chinodimethan (MQDM) und Tetramethylenethan (TME) jeweils ein entartetes Paar nichtbindender MOs aufweisen, die nur mit zwei Elektronen besetzt sind, und sagte deshalb für jedes dieser Moleküle einen Triplett-Grundzustand voraus. Die Symmetriepunktgruppe von TMM (D_{3h}) enthält irreduzible Darstellungen E , während die von MQDM (C_{2v}) und TME



(D_{2h}) diese nicht aufweisen. Folglich sind in den letzten beiden Fällen die Entartungen der nichtbindenden MOs nicht symmetrieeinzwungen, und man erwartet auf höherem Theorieniveau eine Aufspaltung der Energien.

Longuet-Higgins zitierte keinen Präzedenzfall für seine Vorhersagen der Spinnmultiplizität organischer Diradikale, und offenbar gibt es nur ein früheres Beispiel in der Literatur: 1936 hatte Hund selbst^[71] einen Triplet-Grundzustand für einen der von Müller et al.^[72] untersuchten Schlenk-Brauns-Kohlenwasserstoffe (Schema 4) vorausgesagt. Auch dieses Molekül weist auf dem Hückel-Theorieniveau entartete nichtbindende MOs auf und würde gut in das Schema von Longuet-Higgins passen.



Schema 4. Formale Synthese des *m,m'*-Schlenk-Brauns-Kohlenwasserstoffs.

Die Voraussage Hunds wurde jedoch sofort von Hückel angezweifelt^[73], der Gründe anführte, warum die Regel der maximalen Multiplizität im Fall der Schlenk-Brauns-Verbindungen von zweifelhaftem Wert war. Hückels Argument resultiert aus seiner Erkenntnis, daß die Schlenk-Brauns-Verbindung (gedanklich) durch eine Verknüpfung zweier Triphenylmethyl-Radikale über die *meta*-Positionen gebildet werden kann (Schema 4). Das nichtbindende MO von Triphenylmethyl weist in den *m*-Positionen Knoten auf, d. h. die π -Elektronenkoefizienten sind dort auf diesem Theorieniveau null. Unter diesen Umständen ist die Austauschenergie zwischen den beiden Hälften des Schlenk-Brauns-Moleküls fast null. Da es jedoch gerade die Austauschenergie ist, die für die Größe der Singulett-Triplet-Aufspaltung wesentlich ist^[14, 15], sind diese beiden Zustände fast entartet. Man beachte, daß dieses Argument nichts direkt mit der Tatsache zu tun hat, daß die Entartung der nichtbindenden MOs im Schlenk-Brauns-Kohlenwasserstoff zufällig ist und auf höherem Theorieniveau aufgehoben wird. Statt dessen ist es, in der MO-Terminologie, eigentlich die Erkenntnis der räumlichen Trennbarkeit der nichtbindenden MOs, eine Eigenschaft, die später von Borden und Davidson als „disjoint“ („disjunkt“) bezeichnet wurde^[74a] (siehe unten). Hückels Hauptschlußfolgerung war, daß der Grundzustand auf diesem Theorieniveau nicht voraussagbar ist, d. h. daß die Hundsche Regel entgegen früheren Annahmen nicht angewendet werden darf.

Der Schlenk-Brauns-Kohlenwasserstoff, eines der wenigen Diradikale, die 1936 bekannt waren, war im Grunde genommen eine exotische Verbindung. Man könnte daraus vielleicht folgern, daß Hückels Argument nur eine sehr spezielle Verbindung betrifft, die von geringem Interesse für diejenigen ist, die nicht auf dem eng begrenzten Gebiet der Diradikale arbeiten. In der Tat stieß diese Arbeit auf wenig oder gar kein Interesse. Sie hat aber meiner Ansicht nach eine weit über die spezielle Verbindung hinausgehende Bedeutung, da sie zeigte, daß die magnetischen Eigenschaften von Molekülen nicht unter der Annahme behandelt werden können, daß die Austauschwechselwirkung zweier Elektronen im Feld der Kerne und der verbleibenden Elektronen immer den Triplettzustand begünstigt. Es muß vielmehr zusätzlich die Konnektivität der Atome berücksichtigt werden. Dies ist ein enorm chemischer Standpunkt, der etwas betont, was jedem Chemiker geläufig ist: Die Molekülstruktur bestimmt die Moleküleigenschaften.

Eine einfache Anwendung des Hückelschen Arguments auf die drei Diradikale TMM, MQDM und TME ergibt, daß letztere die gleichen Konnektivitätsmerkmale aufweist wie die Schlenk-Brauns-Verbindung: Es kann durch Verknüpfung zweier Radikale (in diesem Fall Allylradikale) über Positionen, an denen die nichtbindenden MOs Knoten aufweisen, gebildet werden. Folglich hätte TME nicht mit Hilfe der Hundschen Regel klassifiziert werden dürfen.

Wegen Longuet-Higgins' (verdienter) hoher Reputation als Theoretiker hatte seine in diesem Fall ungeeignete Verwendung der Hundschen Regel die Folge, die Praktiker zu derselben zu sehr vereinfachenden Denkweise zu verleiten. Auch das Fehlen eines Verweises auf die Arbeit Hückels von 1936 trug zum jahrzehntelangen Schattendasein dieser Arbeit bei. Die große Bedeutung der Arbeiten von Borden und Davidson^[74a] sowie von Ovchinnikov^[74b] wird nicht geschmälerd, wenn man feststellt, daß sie die Kernaussage des Hückelschen Konnektivitätsarguments nach vierzig Jahren wiederentdeckt hatten. Wie man nach einer so langen Zeitspanne erwarten konnte, gingen diese Arbeiten weit über die ursprüngliche, ziemlich qualitative Diskussion Hückels^[73] hinaus. Sie nutzten die ganze Leistungsfähigkeit der modernen Elektronenstrukturtheorie, um mit MO- (Borden und Davidson) bzw. VB-Methoden (Ovchinnikov) abzuleiten, daß beim π -Elektronensystem eines Diradikals, das eine Knoten-Knoten-Konnektivität vom Hückel-Typ aufweist, nur eine kleine Energielücke die Multiplettzustände trennt^[75]. Ironischerweise war diesen Wissenschaftlern die Arbeit Hückels zum Zeitpunkt ihrer Veröffentlichungen ebenfalls unbekannt!

Eine Übersicht über neuere experimentelle und auf Rechnungen basierende Studien, die bestätigen, daß die Hundsche Regel bei geeignet strukturierten disjunkten π -konjugierten Diradikalen verletzt wird, findet sich an anderer Stelle^[76].

10. Ehrungen

Die offizielle Anerkennung der Arbeiten Hückels war bis gegen Ende seines Lebens selten. Drei große Ausnahmen seien hier genannt: 1965 erhielt er den Otto-Hahn-Preis, der von der Gesellschaft Deutscher Chemiker und der Deutschen Physikalischen Gesellschaft gemeinsam verliehen wurde, 1966, fast

dreißig Jahre nach seinem Weggang, verlieh ihm die Technische Hochschule Stuttgart einen akademischen Ehrengrad, und 1977 wurde er zum Foreign Member der Royal Society gewählt.

11. Gedanken über Hückels Laufbahn

Hückels Beitrag zur Organischen Quantenchemie umfaßt 17 Arbeiten, darunter mehrere Zusammenfassungen und Übersichtsartikel. Nach 1937 – er war erst 41 Jahre alt – hörten seine eigenständigen Beiträge zu diesem Gebiet faktisch auf. (Wäre Hückel heute, unserer fragwürdigen Betonung der „Produktivität“ unterliegend, tätig, würde dieses Publikationsverzeichnis seine Chancen auf Fördermittel ernsthaft gefährden.) Als Mitglied des Fachbereichs Physik in Marburg versuchte er ohne Erfolg, Arbeiten über die Theorie des Atomkerns anzustoßen. Er bemühte sich aber anscheinend nicht, fachlichen Kontakt mit Chemikern wie dem talentierten und kreativen Hans Meerwein, zu jener Zeit Professor für Organische Chemie in Marburg, zu suchen. Man kann jedoch nicht Hückel alle Schuld für die verpaßten Gelegenheiten zur Zusammenarbeit geben. So versuchte Meerwein um 1950, einen seiner Doktoranden dazu zu bewegen, die Synthese des Cycloheptatrienid-Ions in Angriff zu nehmen^[77], wobei er sich offenbar nicht bewußt war, daß nur wenige Meter entfernt im Fachbereich Physik ein Mann arbeitete, der zwanzig Jahre vorher die Eigenschaften genau dieser Verbindung vorausgesagt hatte.

Die Geschichte der Organischen Quantenchemie nach 1937 zeigt, daß noch viel zu tun gewesen wäre. Wie kann man sich dann Hückels Rückzug erklären? Einige sind der Meinung, daß er entmutigt wurde durch sein Versagen, weitere, mit der Bedeutung seiner frühen Arbeiten vergleichbare Ideen zu entwickeln. Dies mag zutreffen, aber es verlagert das Problem natürlich nur auf eine tiefere Ebene: Warum gingen ihm die Ideen aus?

Obwohl es verborgene Seiten in Hückels Leben gibt, die vielleicht einige genauere Anhaltspunkte liefern könnten, wissen wir, denke ich, auch so schon genug, um plausible Vermutungen anzustellen. Hückel machte seine Kriegserfahrung, die politische Atmosphäre des Dritten Reichs und eine Kette von Krankheiten für die Erschöpfung seiner Energien verantwortlich^[11]. In der Erinnerung mehrerer seiner Kollegen bestätigt sich diese Diagnose in der Tendenz, aber es herrscht auch Übereinstimmung darin, daß er eine schwierige, ja sogar paradoxe Persönlichkeit war – schüchtern, aber mit einem zynischen Humor ausgestattet, hypochondrisch veranlagt, reizbar, pessimistisch, deprimiert, schließlich lethargisch und sich dem Kontakt mit Kollegen und Studenten entziehend. Es bleibt zu klären, warum diese Eigenschaften letztlich Hückels Psyche dominierten.

Einen flüchtigen Eindruck von Hückels seltsamem Charakter vermittelt die Geschichte seiner Abwesenheit vom Festakt zur Verleihung des Otto-Hahn-Preises, der im September 1965 in Bonn zusammen mit einem Symposium anlässlich des hundersten Jahrestages der Benzolformel von Kekulé begangen wurde. In seinem Schreiben^[78] an Richard Kuhn, den Präsidenten der Gesellschaft Deutscher Chemiker, bringt Hückel zu seiner Entschuldigung vor, daß ihm sein Gesundheitszustand die persönliche Entgegennahme der Ehrung nicht erlaube, aber aus seiner Autobiographie^[11] ergibt sich eine ganz andere Entschuldigung: „Ich war in den Ferien und scheute einmal die Reise und dann

den pomposen Stil, in dem die Kekulé-Feier geplant war. Im November wurde mir hier in Marburg die zu dem Preis gehörige Medaille überreicht bei einer kleinen Feier, die sehr harmonisch verlief und meinem Geschmack besser entsprach als großer Aufwand.“

Hückels Persönlichkeitsmerkmale trugen sicherlich zu seiner Unfähigkeit bei, andere von der Bedeutung seiner wissenschaftlichen Arbeit zu überzeugen^[1, 77, 79]. Dies hätte ein Maß an effektvoller Selbstdarstellung erfordert, das über seine Fähigkeiten hinausging. Die langweiligen, pädagogisch unergiebigen Vorlesungen, für die Hückel bekannt war^[79], trugen zum Beispiel wenig dazu bei, seinen Einfluß zu vergrößern.

Besonders nachteilig wirkte sich seine Konfrontation mit Pauling aus. Wie wir gesehen haben, eignete sich Paulings klassische VB-Theorie, obwohl erfolgreich bei anderen Anwendungen, kaum zur Beschreibung von Konjugation und Aromatizität. Dennoch dominierten seine Ideen dieses Gebiet über Jahrzehnte – ein eindeutiger Beleg für die Macht der Überzeugung. Paulings persönliche Ausstrahlung, seine Fähigkeit zu erklären und sein breites Wissen waren verblüffend. Nur wenige Organiker kannten die theoretischen Grundlagen der Ideen Paulings über aromatische Moleküle wirklich, aber er machte es ihnen einfach, seine Theorie, so wie sie war, anzuwenden. Man kann nur vermuten, welchen Verlauf die Entwicklung dieses Gebietes genommen hätte, wenn Hückel nur den Versuch gemacht hätte, den potentiellen Interessentenkreis in der Chemie für seine Ideen zu erreichen, beispielsweise indem er seine Gleichungen in die einfachen mnemonicen Diagramme umgesetzt hätte, die zwanzig Jahre später von Frost und Musulin vorgelegt wurden^[80], oder auch durch die Verwendung der griffigen $(4N + 2)$ -Formel. Diese Maßnahmen hätten viel dazu beigetragen, seine Ergebnisse zu verbreiten und verständlicher zu machen.

12. Zusammenfassung und Ausblick

In der Einleitung zu seinem Hauptwerk über partielle Valenzen^[81] erläutert Johannes Thiele seine Sicht der Rolle der Theorie als Nährboden für eine fruchtbare Beziehung mit dem Experiment:

„Die Anschauungen über ungesättigte Verbindungen, die ich nachstehend entwickle, werden vielleicht Manchem recht gewagt erscheinen. Hält man aber daran fest, dass eine Theorie ja nichts Anderes ist als ein Aussichtspunkt, welcher gestatten soll, bekannte Thatsachen einheitlich zu übersehen und neue Thatsachen vorauszusehen, ein Aussichtspunkt, dessen Werth und Bedeutung sich natürlich mit den Fortschritten der Wissenschaft ändern kann, so scheint mir, dass meine Anschauungen diesen beiden Anforderungen genügen.“

Gewiß veranschaulicht die Entwicklung der modernen Elektronenstrukturtheorie, von den frühen Ansätzen Hückels und seiner Nachfolger bis zu den heutigen leistungsfähigen Methoden, diese Auffassung. Da die ursprüngliche Hückel-MO-Theorie auf sehr starken Vereinfachungen beruhte und erst später von anderen auf ein höheres Niveau gestellt wurde, spürt man nun bei einigen Adepts eine gewisse amüsierte Herablassung wie gegenüber einem wunderlichen Überbleibsel. Man muß sich aber fragen, ob irgendein anderer theoretischer Fortschritt letz-

ten Endes mehr zur Erweiterung des Horizonts von Organikern beigetragen hat als dieses kurze, strahlende Aufleuchten der Erkenntnis bei Hückel, das leider so rasch verlöschte. Worte, die zu seinem Vermächtnis passen, finden sich in Eliots knapper Hommage an Pioniere^[82]:

“Someone said: ‘The dead writers are remote from us because we know so much more than they did.’ Precisely, and they are that which we know.”

Viele Kollegen haben mir wichtige Ratschläge gegeben und Material zur Verfügung gestellt. Mehrere haben sich von mir interviewen lassen. Großen Dank schulde ich P. D. Bartlett, A. D. Buckingham, J. Fruton, K. Hafner, M. Hanack, E. Heilbronner, P. C. Hiberty, E. F. Hilinski, R. Hoffmann, H. Hopf, R. Huisgen, F. Hund, T. Komm, W. Lüttke, T. Nozoe, A. Streitwieser, H. Tietz, H. A. Turner, E. Vogel, W. Walcher, E. Wasserman und K. B. Wiberg. B. Z. Berson und die Mitarbeiter des Yale University Library Department of Manuscripts and Archives stellten bibliographische Hilfsmittel zur Verfügung.

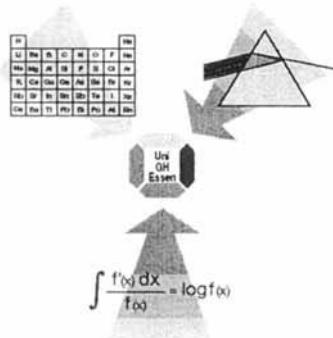
Eingegangen am 12. April 1996 [A 163]
Übersetzt von Dr. Klaus Linn, Düsseldorf

- [1] E. Hückel, *Ein Gelehrtenleben. Ernst und Satire*, Verlag Chemie, Weinheim, 1975.
- [2] H. Hartmann, H. C. Longuet-Higgins, *Biogr. Mem. Fellows R. Soc.* **1982**, 28, 153.
- [3] Bei R. G. Parr, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1977**, 25 findet man, wie ein Theoretiker über einige der hier behandelten Themen denkt.
- [4] Eine kurze Biographie von Walter Hückel findet sich bei R. Neidlein, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 1.
- [5] P. Debye, E. Hückel, *Phys. Z.* **1923**, 24, 185, 305.
- [6] H. C. Longuet-Higgins, M. E. Fisher, *Biogr. Mem. Natl. Acad. Sci.* **1991**, 60, 183 (Kurzbiographie von Lars Onsager).
- [7] L. Onsager, *Les Prix Nobel en 1968*, Stockholm, Norstedt und Söner, **1969**, S. 169; *Science* **1969**, 166, 1359.
- [8] E. Hückel, *Z. Phys.* **1930**, 60, 423; *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1930**, 36, 641.
- [9] J. H. van't Hoff, *The Arrangement of Atoms in Space*, 2. Aufl., Longmans, Green, London, 1898.
- [10] a) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 1367, 3225; *Nature of the Chemical Bond*, 2. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1940, Kap. III; 3. Aufl. 1961; *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim; b) für eine weitere Diskussion dieses Aspekts siehe K. B. Wiberg, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 229.
- [11] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1931**, 37, 481; *ibid.* **1931**, 38, 1109.
- [12] J. E. Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.* **1929**, 25, 668.
- [13] Nach C. A. Coulson, *Valence*, Oxford University Press, London, **1952**, S. 100; *Die chemische Bindung*, Hirzel, Stuttgart, **1969**, S. 98.
- [14] Für eine Übersicht für Literaturzitate und für eine Diskussion des Konzepts siehe a) W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 629; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 573; b) W. Kutzelnigg, J. D. Morgan III, *Z. Phys. D Mol. Clusters* **1996**, 36, 197.
- [15] Siehe auch J. A. Berson in *The Chemistry of Quinonoid Compounds*, Vol. II (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1988**, Kap. 10, zit. Lit.
- [16] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **1933**, 43, 279.
- [17] a) W. G. Penney, *Proc. R. Soc. London A* **1934**, 144, 166; b) *ibid.* **1934**, 146, 223. Zu Penneys späterer Laufbahn als einer der Leiter des britischen Atombombenprogramms siehe Lord Sherfield, *Biogr. Mem. Fellows R. Soc.* **1994**, 39, 283. Penney war Mitglied im Zielermittlungsausschuss für die Bombardierung von Hiroshima und Nagasaki: R. Rhodes, *The Making of the Atomic Bomb*, Simon and Schuster, New York, **1986**, S. 522, 626, 628, 677, 678.
- [18] G. E. Kimball, *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 188.
- [19] E. Hückel, *Z. Phys.* **1932**, 76, 628.
- [20] E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, 70, 204.
- [21] L. Pauling, *J. Chem. Phys.* **1933**, 1, 280; L. Pauling, G. W. Wheland, *ibid.* **1933**, 1, 362; L. Pauling, J. Sherman, *ibid.* **1933**, 1, 679.
- [22] G. W. Wheland, *J. Chem. Phys.* **1934**, 2, 474.
- [23] L. Pauling in *Organic Chemistry – An Advanced Treatise*, Vol. II (Hrsg.: H. Gilman), 2. Aufl., Wiley, New York, **1943**, Kap. 26.
- [24] G. W. Wheland, *The Theory of Resonance and Its Application to Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1944**.
- [25] G. W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1955**, S. 632.
- [26] R. S. Mulliken, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1978**, 29, 1, zit. Lit.
- [27] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- [28] P. C. Hiberty, G. Ohanessian, S. Shaik, J.-P. Flament, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 35; S. Shaik, P. C. Hiberty, *Adv. Quantum Chem.* **1995**, 26, 99, zit. Lit.
- [29] W. Goddard III, L. B. Harding, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1978**, 29, 363.
- [30] C. A. Coulson, *Valence*, Oxford, **1952**, S. 109; *Die chemische Bindung*, Hirzel, Stuttgart, **1969**, S. 107.
- [31] W. Heitler, F. London, *Z. Phys.* **1927**, 44, 455.
- [32] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1928**, 49, 619; J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1929**, 34, 1293; vgl. J. C. Slater, *Introduction to Chemical Physics*, McGraw-Hill, New York, **1939**, S. 367.
- [33] F. Bloch, *Z. Phys.* **1930**, 61, 206.
- [34] E. Hückel, *Pap. Discuss. Int. Conf. Phys.*, Vol. II, The Physical Society, London, **1935**, S. 9.
- [35] J. C. Slater, *Pap. Discuss. Int. Conf. Phys.*, Vol. II, The Physical Society, London, **1935**, S. 53.
- [36] F. Bloch, *Z. Phys.* **1928**, 52, 555.
- [37] E. Hückel, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1937**, 42, 752, 827; Als Sonderdruck „Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen“, Verlag Chemie, Berlin, **1938**, neu herausgegeben.
- [38] E. Heilbronner in Lit.[64c], S. 179.
- [39] A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York, **1961**, S. 5.
- [40] K. B. Wiberg, *Physical Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1964**, S. 9.
- [41] J. P. Lowe, *Quantum Chemistry*, Academic Press, New York, **1978**.
- [42] V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Ya. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity*, Wiley, New York, **1994**, S. 116.
- [43] H. M. McConnell, *Science* **1996**, 271, 603.
- [44] S. Kuwajima, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6496.
- [45] C. A. Coulson, *Valence*, Oxford, **1952**, S. 147; *Die chemische Bindung*, Hirzel, Stuttgart, **1969**, S. 145; H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Phys. Soc.* **1948**, 60, 270.
- [46] D. Maynau, J.-P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3029.
- [47] J. J. C. Mulder, L. J. Oosterhoff, *Chem. Commun.* **1970**, 305, 307.
- [48] R. Huisgen, aufgezeichnetes Gespräch mit J. A. Berson, New Haven, 29. Oktober 1995.
- [49] W. Hückel, *Theoretical Principles of Organic Chemistry*, Vol. I, Elsevier, New York, **1958** (englische Übersetzung des Buches *Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 7. Auflage).
- [50] C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, **1953**, S. 185.
- [51] L. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, **1940**, S. 16.
- [52] Aufzeichnungen von J. A. Berson zu den Vorlesungen „Organische Chemie für Fortgeschrittene“ von W. von E. Doering, Columbia University, 1946/47.
- [53] C. R. Noller, *J. Chem. Educ.* **1950**, 27, 504.
- [54] L. F. Fieser in *Organic Chemistry – An Advanced Treatise*, Vol. I (Hrsg.: H. Gilman), 2. Aufl., Wiley, New York, **1943**, Kap. 3; siehe auch L. F. Fieser, M. Fieser, *Advanced Organic Chemistry*, Reinhold, New York, **1961**, S. 618.
- [55] a) C. A. Coulson, *Proc. R. Soc. A* **1939**, 169, 414; b) C. A. Coulson, G. S. Rushbrooke, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1940**, 36, 193; c) H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 265; d) M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3345, 3357.
- [56] a) R. S. Mulliken, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **1949**, 46, 497, 675; b) B. Pullman, A. Pullman, *Les Théories Electroniques de la Chimie Organique*, Masson, Paris, **1952**.
- [57] E. Heilbronner, aufgezeichnetes Gespräch mit J. A. Berson, Herrliberg, Schweiz, 30. März 1996. Heilbronner berichtet von einem Gespräch um 1950/51, in dem Pauling gesagt haben soll, daß nur zwei Menschen jemals die Mulliken-Arbeit gelesen hätten: Mulliken und die bedauernswerte Person, die sie ins Französische übersetzen mußte.
- [58] A. S. Pfaau, P. A. Plattner, *Helv. Chim. Acta* **1936**, 19, 858; P. A. Plattner, *Angew. Chem.* **1942**, 55, 131, 154.
- [59] Übersicht: W. Keller-Schierlein, E. Heilbronner in Lit.[64c], Kap. VI.
- [60] E. Heilbronner in Lit.[64c], Kap. V.
- [61] K. Hafner, *Angew. Chem.* **1958**, 70, 419; K. Ziegler, K. Hafner, *ibid.* **1955**, 67, 301.
- [62] T. Nozoe, *Seventy Years in Organic Chemistry*, American Chemical Society (Hrsg.: J. I. Seeman), Washington, DC, **1991**; T. Nozoe, Gespräch mit J. A. Berson, Tokio, 18. Mai 1995; Brief von T. Nozoe an J. A. Berson, 6. Juni 1995; Übersichtsartikel: T. Nozoe in Lit.[64c], Kap. VII.
- [63] a) H. J. Dauben, H. Ringold, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 876; b) W. von E. Doering, F. L. Detert, *ibid.* **1951**, 73, 876.
- [64] Siehe unter anderem: a) *Theoretical Organic Chemistry. Proceedings and Discussions of the Kekulé Symposium*, Butterworths Scientific Publications, London, **1959**; b) *Aromaticity, an International Symposium*, The Chemical Society Special Publication No. 21, London, **1967**; c) *Non-benzenoid Aromatic Compounds* (Hrsg.: D. Ginsburg), Wiley, New York, **1959**; d) P. J. Garratt, *Aromaticity*, Wiley, New York, **1986**.
- [65] W. von E. Doering, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 3203.

- [66] R. Breslow, H. Höver, H. W. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3168, zit. Lit.
- [67] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim, **1970**, zit. Lit.
- [68] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 57; H. E. Zimmerman, *ibid.* **1972**, *5*, 393; M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 859; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 761; eine wichtige Einsicht, die den beiden letztgenannten Publikationen zugrundeliegt, findet man bei E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1923.
- [69] Für weitere Zitate siehe Lit. [67], S. 169.
- [70] M. G. Evans, *Trans. Faraday Soc.* **1939**, *35*, 824. Für einen anderen frühen Ansatz, der den modernen Orbitalsymmetrie-Überlegungen viel ähnlicher ist, siehe Ya. K. Syrkin, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1959**, 218; *Izv. Akad. Nauk. Arm. SSSR Khim. Nauki* **1959**, 238; Ya. K. Syrkin, I. I. Moiseev, *Uspekhi Khim.* **1958**, *27*, 1321.
- [71] F. Hund, persönliche Mitteilung an E. Müller, zitiert von Müller und Bunge in Lit. [72].
- [72] E. Müller, I. Müller-Rudloff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1936**, *517*, 134; E. Müller, W. Bunge, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1936**, *69*, 2168.
- [73] E. Hückel, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1936**, *34*, 339.
- [74] a) W. T. Borden, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4587; b) A. A. Ovchinnikov, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *47*, 497.
- [75] Ähnliche Argumente führten zu der Überlegung, daß quadratisch-planares Cyclobutadien (formal kein Nicht-Kekulé-Molekül) vielleicht auch die Hundesche Regel verletzen könnte: W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5968; H. Kollmar, V. Staemmler, *ibid.* **1977**, *99*, 3586.
- [76] J. H. Reynolds, J. A. Berson, K. K. Kumashiro, J. C. Duchamp, K. W. Zilm, J. C. Sciano, A. B. Berinstain, A. Rubello, P. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8073; W. T. Borden, H. Iwamura, J. A. Berson, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 109, zit. Lit.; P. G. Wentholt, D. A. Hrovat, W. T. Borden, W. C. Lineberger, *Science* **1996**, *272*, 1456.
- [77] K. Hafner, aufgezeichnetes Gespräch mit J. A. Berson, Darmstadt, 3. April 1996.
- [78] Undatierter Brief von E. Hückel an R. Kuhn, wiedergegeben im Programm der Kekulé-Feier, Bonn, 1965.
- [79] H. Tietz, „Einige persönliche Worte zu Erich Hückel“, unveröffentlichter Text für ein Festkolloquium, vorgetragen in Marburg am 14. November 1980; W. Walcher, Brief an J. A. Berson, 6. März 1996.
- [80] A. A. Frost, B. Musulin, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 572.
- [81] J. Thiele, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1899**, *306*, 87. Ich danke Prof. R. Huisgen für diesen Text, der als Motto in seiner Dissertation steht.
- [82] „Tradition and the Individual Talent“: T. S. Eliot, *The Sacred Wood*, Methuen, London, **1928**, S. 52.

VERANSTALTUNGEN

Interdisziplinäres Symposium für junge Wissenschaftler in Essen 07.04. - 11.04.97



In Essen wird zum drittenmal eine Tagung mit Beiträgen junger Naturwissenschaftler stattfinden. Dieses interdisziplinäre Symposium bietet Möglichkeiten zur Entwicklung und zur Diskussion spezieller Arbeitsgebiete in der Chemie und Physik. Diese und künftige Veranstaltungen sollen die Teilnehmer zum Meinungsaustausch anregen, um so ein tieferes interdisziplinäres Zusammenwirken zu fördern. Als Teilnehmerkreis der Veranstaltungsreihe sind junge Wissenschaftler aus der Bundesrepublik angesprochen, die kurz vor Beendigung ihrer Promotion stehen, post-docs, Habilitanden oder Habilitierte sind.

Der 3. Workshop der Tagungsreihe hat das Thema:

Synthese, Struktur und Eigenschaften neuer anorganischer Materialien

Zu den folgenden Themenkreisen sind Diskussionsbeiträge vorgesehen:

- Herstellung und Charakterisierung von nanostrukturierten Materialien
- anorganische und metallorganische Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften
- Erzeugung und Charakterisierung von Metall- und Nichtmetallfilmen
- Materialien mit maßgeschneiderten Metall- und Halbleitereigenschaften

Weitere Informationen sowie Anmeldung von Beiträgen zur Veranstaltung:

Priv.-Doz. Dr. J. J. Schneider und Dr. U. Simon · Institut für Anorganische Chemie der Universität GH Essen
Universitätsstraße 5-7 · 45117 Essen · Tel. (02 01) 1 83-24 13/23 98 · Fax (02 01) 1 83-24 02/24 17
E-mail: joerg.schneider@uni-essen.de · u.simon@uni-essen.de