

# Moleküle in Not – und was wir von ihnen lernen\*\*

*Roald Hoffmann\* und Henning Hopf\**

Extreme Bedingungen · Gedankenexperimente ·  
Gespannte Moleküle · Psychologie des Forschens

Seit der Zeit, als Chemiker erste Vorstellungen von den Geometrien und Ausmaßen von Molekülen entwickelten, finden sich in der Literatur der Organischen Chemie Beschreibungen von Molekülen als instabil, gespannt, verzerrt, sterisch gehindert, verbogen und verbeult.<sup>[1]</sup> Als langweilig werden solche Moleküle kaum angesehen – im Gegenteil: Man betrachtet sie als lohnende Syntheseziele, und ihre Synthese oder auch nur Belege ihrer flüchtigen Existenz finden den Beifall der Fachwelt.

Was geht hier vor sich? Warum diese Fixierung auf anormale Moleküle? Ist dieses Terrain der Molekülwissenschaft in seinem Innersten sadistisch?

Nähern wir uns diesen Fragen, indem wir zunächst beschreiben, was für Moleküle normal ist, um so festzulegen, was Chemiker als abweichendes Verhalten wahrnehmen. Wir beginnen mit Betrachtungen zur anthropomorphen Sprache, wie sie Chemiker üblicherweise benutzen, und zur Psychologie des Schöpfungsprozesses in den Naturwissenschaften und wenden uns dann der zugrunde liegenden, weit ernsteren Frage zu: „Worin besteht der Wert, über

abweichendes Verhalten in den Naturwissenschaften nachzudenken (oder solches Verhalten zu erschaffen)?“

## Das abzählbare, ausdehbare chemische Universum

Nicht weniger als 366319 unterschiedliche Eicosane ( $C_{20}H_{42}$ ) sind denkbar, optische Isomere nicht mitgezählt. Zählt man gar die möglichen Verbindungen in einem vernünftig eingegrenzten chemischen Universum von Molekülen mit bis zu elf C-, N-, O- und F-Atomen, gelangt man zu einer Zahl von > 26 Millionen Verbindungen.<sup>[2]</sup> Ein wichtiges Merkmal des chemischen Universums ist, dass das Verzeichnis der möglichen Strukturen abzählbar ist. Zugleich erleben wir, wie der „chemische Strukturraum“ systematisch ausgebaut wird, durch Ausgestaltung eines zugrunde liegenden Molekülgerüsts mit funktionellen Gruppen von gewisser Stabilität. Sehr schnell verwandelt sich so eine Vielzahl in ein Universum – von Strukturen *und* von Funktionen.

Dass wir uns diese Moleküle als unbewegliche, starre Strukturen denken, ist ganz natürlich. Sehen sie nicht – so verschönert am Computer – wie aus Oliven und Zahnstochern aufgebaut aus? Und ganz gewiss lässt sich mit der klassischen, mechanischen Beschreibung von Molekülen in der Organischen Chemie weit kommen. Doch die Atome in einem Molekül bewegen sich unaufhörlich; sie schwingen um eine mittlere Position, wie wenn sie von Federn gehalten würden. Die sechseckige Struktur des Benzolrings, der so flach und starr scheint wie eine gewöhnliche Bademizimmerkachel, ist zu einem Symbol für die Chemie geworden, genauso wie das gewinkelte Wassermolekül. Doch die vermeintliche Kachel ist keineswegs

starr; sie bewegt sich – und man kann die Verformungen/Abweichungen tatsächlich sehen, wenn man ihr Schwingungsspektrum anschaut.

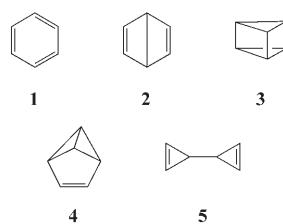
## Erkennen des Abnormen

Chemie ist mehr als Graphentheorie; sie ist Graphentheorie mit einem Maßsystem (Bindungslängen, Bindungswinkel). Von den Anfängen der Strukturtheorie, bis in das 20. Jahrhundert hinein, haben Chemiker festgelegt, was als normal anzusehen ist: tetraedrische vierfach koordinierte Kohlenstoffatome, die Coplanarität der sechs Atome des Ethylens, das planare Sechseck des Benzols. Bindungstheorien, die in Einklang mit dem Normalen waren – Lewis-Strukturen, Valenzbindungsformeln –, bürgerten sich ein. Und man fand Wege, den Aufwand zu messen, den das Abweichen vom normalen Verhalten erfordert – durch Experimente (Kraftkonstanten der Schwingungen) und später auch durch Rechnungen. Auf diesem Wissen, das vornehmlich in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts zusammengetragen wurde, beruht unsere Wahrnehmung von „normalen“ Molekülen und, im umgekehrten Sinne, unser Gespür für das Ungewöhnliche.

Ein typisches Beispiel sind die Isomeren des Benzols (**1**). Von den  $(CH)_6$ -Graphen hat man das Dewar-Benzol (**2**),<sup>[3]</sup> das Prisman (**3**),<sup>[4]</sup> das Benzvalen (**4**)<sup>[5]</sup> und das Bicycloprenyl (**5**)<sup>[6]</sup> als „machbar“ oder „nicht allzu instabil“ erkannt (Schema 1). Und tatsächlich ist es gelungen, diese Isomere durch ausgedeutigte Synthesen herzustellen. Andere Isomere stuft man, auch ohne Computerhilfe, als schlicht unmöglich ein, z.B. die Struktur **6**, eine „Realisierung“ der Clausschen Benzolformel.<sup>[7]</sup>

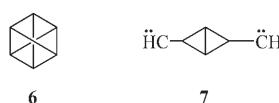
[\*] Prof. Dr. R. Hoffmann  
Department of Chemistry and Chemical Biology  
Cornell University, Baker Laboratory  
Ithaca, NY 14853 (USA)  
Fax: (+ 1) 607-255-3419  
E-Mail: rh34@cornell.edu  
  
Prof. Dr. H. Hopf  
Institut für Organische Chemie  
Technische Universität Braunschweig  
Hagenring 30  
38106 Braunschweig (Deutschland)  
Fax: (+ 49) 531-391-5388  
E-Mail: H.Hopf@tu-bs.de

[\*\*] Die Autoren danken Jerry Berson, Jennifer Cleland, Sylvie Coyaud, Pierre Laszlo, Errol Lewars, Georgios Markopoulos, Petra Mischnick und Michael Weisberg für Hinweise, Literaturstellen und Diskussion.



**Schema 1.** Die isolierbaren  $(\text{CH})_6$ -Isomere.

Und wieder andere  $(\text{CH})_6$ -Isomere, wie das Biscarben **7** (oder irgendein anderes Molekül, das durch Spaltung einer Einfach- oder Doppelbindung in den Benzolisomeren **1–5** entstünde), werden von Chemikern als mögliche metastabile Spezies gesehen (Schema 2).<sup>[8]</sup>

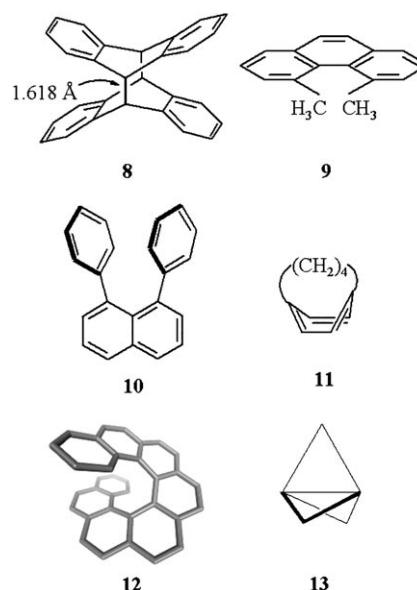


**Schema 2.** Ein „unmögliches“ und ein hoch reaktives  $(\text{CH})_6$ -Isomer.

Die Gründe, warum es einem Molekül an Stabilität fehlt, können energetisch quantifiziert werden. Eine Bemerkung vorab ist hier angebracht: In der Chemie, besonders in der Organischen Chemie, ist echte Stabilität relativ unwichtig; Metastabilität (kinetische Beständigkeit) reicht völlig aus. Sagen wir so: Jedes organische Molekül in unserem Körper ist thermodynamisch instabil in Gegenwart von Sauerstoff, und jeder Mensch kann (und wird!) am Ende zu Wasser und Kohlendioxid oxidiert werden. Jedoch brennen wir höchstens im übertragenen Sinne, vor Leidenschaft beispielsweise. Die Energiebarrieren vieler exothermer chemischer Reaktionen sind hoch – man kann diesen Essay lesen, ohne fürchten zu müssen, dass sein Papier zu brennen anfinge. Und damit ist sichergestellt, dass Moleküle unter den Bedingungen auf der Erde für einen Zeitraum beständig sind, der einem langsamem Chemiker (oder dem Leben selbst) genügt.

Beschränken wir uns auf die Thermodynamik, so können wir z.B. die Energien der Hydrierung von Cyclopropan und Cyclohexan vergleichen und werden feststellen, dass erstere Reaktion um  $27 \text{ kcal mol}^{-1}$  exothermer ist.<sup>[9]</sup> Wir können auch andere Größen und

Besonderheiten nutzen, um die Abweichungen vom normalen Verhalten abzuschätzen: die übergroße Länge der verknüpfenden Einfachbindungen im Anthracen-Photodimer **8** (Schema 3),<sup>[10]</sup> das Wegweichen der Elektronen von den Methylgruppen im 4,5-Dimethylphenanthren (**9**)<sup>[11]</sup> (die chemischen Verschiebungen im NMR-Spektrum sind ein Maß hierfür), das Wegbiegen der Phenylgruppen im 1,8-Diphenylnaphthalin (**10**),<sup>[12]</sup> die bootförmige Verformung des Benzolrings in einem [4]Paracyclophan (**11**).<sup>[13]</sup> Oder betrachten wir das namensgebende Strukturprinzip eines Helicens (**12**, [8]Helicen)<sup>[14]</sup> und des [1.1.1]Propellans (**13**), dessen vier C-C-Bindungen am tetraedrischen Kohlenstoffatom in nur eine Hemisphäre weisen; es sieht übermäßig verformt aus, ist aber eine stabile Verbindung.<sup>[15]</sup>



**Schema 3.** Eine (kleine) Auswahl von verzerrten Kohlenwasserstoffen.

Der Leser wird bemerkt haben, dass wir unsere Aufzählung von deformierten, sterisch beanspruchten Molekülen vor allem auf Kohlenwasserstoffe beschränken. Wir hätten auch problematische Heterocyclen oder reaktive Moleküle wie Vinylalkohol herausgreifen können. Ohne die Reaktionsfähigkeit von Heteroatomen gäbe es kein Leben, und viele, wenn nicht alle unserer exemplarischen Kohlenwasserstoffe hätten unter Ausschluss von Heteroatomen

gar nicht hergestellt werden können. Chemische Reaktivität wird von Unterschieden in den funktionellen Gruppen bestimmt, die in ihrer großen Mehrheit N-, O- und S-Atome enthalten. Ihre Wechselwirkungen und Eigenheiten bestimmen mindestens genauso sehr wie bei den „reinen“ Kohlenwasserstoffen, welchen Grad an Stabilität ein Molekül erreicht. Doch irgendwo müssen wir nun einmal unsere Reise durch die Welt „unglücklicher“ Moleküle beginnen, und die archetypischen Kohlenwasserstoffe sind ein guter Ausgangspunkt.

Einige Moleküle treten uns also als verbogen und verbeult gegenüber. Aber warum sollten sie von Interesse sein, und warum benutzen wir solche Schlagworte? Sagen sie etwas über die Moleküle aus – oder vielmehr über uns? Reden wir zuerst über die Sprache.

### Anthropomorphismen (und Metaphern) sind okay

Die gemeinsprachliche und anthropomorphe Beschaffenheit der Schlagworte, mit denen wir unsere Moleküle beschreiben – gespannt, gehindert, verbeult, instabil –, ist bereits vielsagend. Wir ahnen dabei, dass solcherlei Sprache manchem Fachkollegen Unbehagen bereitet. Wissenschaftler glauben, Wörter seien ohne Bedeutung, und was zählt seien Gleichungen, Formeln, Spektren. Doch die Fakten sind stumm; ohne Wörter könnte dieser Welt kein Sinn gegeben werden. Wie Wittgenstein sagte: „*Die Grenzen meiner Sprache bedeuten die Grenzen meiner Welt.*“<sup>[16]</sup> Wörter sind zuallererst Freunde; sie vermenschlichen die unbelebte Welt, sie gehen eine Verbindung mit dem Menschen ein. Wörter führen viel weniger in die Irre als dass sie uns bestärken, und es sind gerade die Anthropomorphismen, die uns eine vernünftige Erklärung für das oft mühsame Tagwerk der Chemie liefern.

Wörter sind – viel mehr als physikalische Formeln – auch sehr gut geeignet, um die dynamischen Aspekte der Chemie zu beschreiben: Man vergleiche „Rückseitenangriff“ mit „berechnete Trajektorie“. Oder nehmen wir den Ausdruck „eine ekliptische Konformation“: Welch eine klare und überzeugende Beschreibung einer bestimm-

ten sterischen Situation! Die Metapher stammt aus der Astronomie. Eine Angabe der Kartesischen Koordinaten der Atome in jener ekliptischen Konformation wäre vielleicht „präziser“, würde uns aber womöglich weniger sagen, vor allem weil die exakte Position von Atomen oft gar nicht benötigt wird, um die Chemie zu erklären.

Wörter können verwirren: Denjenigen nämlich, der nie in die Welt der Naturwissenschaften jenseits der bloßen Sprache eingetaucht ist. Sobald wir aber eine Naturwissenschaft begreifen, erweckt uns gemeinsprachliche, anthropomorphe, anschauliche Sprache unbelebte Materie zum Leben.

## Warum instabile Moleküle herstellen?

Kehren wir zurück zu unserem chemischen Universum, angefüllt mit stabilen und metastabilen Molekülen. Seit dem 19. Jahrhundert nimmt die Synthese von „unnormalem“ Molekülen einen besonderen Platz in der Vorstellungswelt der Chemiker ein. Beispiele gibt es viele: Moleküle, die die Bredtsche Regel<sup>[17]</sup> oder die klassische Doppelbindungsregel verletzen, oder metallorganische Komplexe, in denen der CO-Ligand über sein Sauerstoffatom an das Übergangsmetall bindet. Theoretiker schlossen sich dem Spiel an, sobald sie einen mehr oder weniger verlässlichen Beitrag zu leisten vermochten. Ein gutes Beispiel ist die Strategie, die einer der Autoren dieses Essays zur Stabilisierung quadratisch-planarer Kohlenstoffatome anwendete, und die eine veritable Sammlung von (größtenteils) hypothetischen Molekülen lieferte.<sup>[18]</sup>

Aber warum tun wir das? Die Gründe sind zunächst psychologischer Natur. Die Moleküle sind da; sie werden als faszinierend bis bizarre wahrgenommen, also wollen Chemiker sie herstellen. Es macht deshalb Sinn zu ergründen, wie die Psyche des Forschers in den Schöpfungsprozess einfließt.

## Psychologische Gründe

Die Psychologie findet nur schwer ihren Platz im ritualisierten, verknöcherten Format eines typischen wissen-

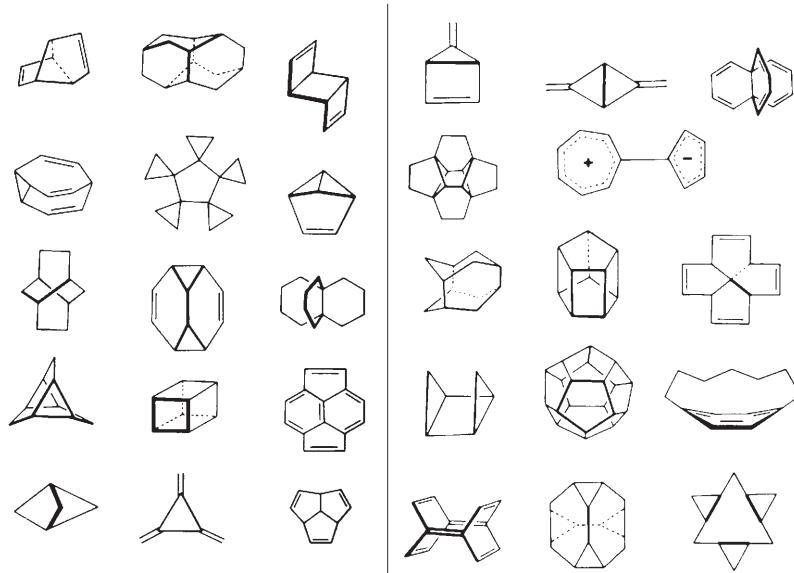
schaftlichen Aufsatzes. Doch die Motivation liegt, wie einer von uns wiederholt argumentierte,<sup>[19]</sup> in den unbewussten Kräften unserer Psyche. Wenn auch nicht immer ganz appetitlich, sind sie doch Teil der Schönheit menschlicher Schöpfungskraft. Müssen wir all die Wege aufzählen, auf denen engelsgleiche Wissenschaft und Kunst von Männern und Frauen geschaffen wird, die doch weit davon entfernt sind, Engel zu sein? Dies ist keine Entschuldigung für unethisches Verhalten – etwas zu erschaffen verlangt, dass wir auch die Folgen berücksichtigen. Wir müssen uns nur darüber klar sein, dass auch schöpferische Menschen zuvörderst Menschen mit all ihren Schwächen sind.

Ein Beweggrund dafür, instabile Moleküle synthetisieren zu wollen, ist der Wunsch etwas zu tun, was nie zuvor gelang – und dafür gerühmt zu werden. Ideen und Taten sind unser Aktienkapital – eine seltsame Vorstellung, wo doch Wissenschaft nach dem Universalen strebt. Wenn die Formel  $E=mc^2$  wahr ist und Benzvalen an der Luft beständig, interessiert es dann auf lange Sicht, wer die Gleichung aufgestellt oder wer das Molekül synthetisiert hat? Das tut es sehr wohl! Wissenschaftler werden von Gefühlen ebenso angetrieben wie von Gründen – woher sonst käme der überwältigende Wunsch, der Erste zu sein? Zitiert zu werden? Der Meistzitierte zu sein? Wissenschaft wird

von Wissenschaftlern betrieben, nicht von Maschinen; und Wissenschaftler, wie alle menschlichen Wesen, sehnen sich nach Anerkennung<sup>[20]</sup> für ihre Ideen und die Früchte ihrer Arbeit.

Jeder von uns, so er ein gewisses Alter hat, erinnert sich an Vorblatt und Rückumschlag von Crams und Hammonds Lehrbuch der Organischen Chemie, mit Zeichnungen von Molekülen, die bei der Entstehung des Buchs synthetisiert und nicht synthetisiert waren (Schema 4).<sup>[21]</sup> Eine ähnliche Rolle – nämlich die einer Herausforderung – haben Hilberts Theoreme in der Mathematik gespielt.<sup>[22]</sup> Es liegt in der Natur des Menschen, dasjenige zu versuchen, das zuvor nie gelungen ist. Einer der Autoren (R.H.) sträubte sich gegen den Entschluss R. B. Woodwards, in die ursprüngliche Arbeit über Orbitalsymmetrie den Satz „Ausnahmen gibt es nicht!“ aufzunehmen.<sup>[23]</sup> R.H. lag falsch; der Ausdruck war eine schöpferische Provokation.

Eine andere Motivation, die Wissenschaftler stets antreibt, ist Neugierde – ohne einen Gedanken an Belohnung und ohne Streben nach vermeintlichem Ruhm. Gibt es neben dem Graphit andere raumfüllende Netzwerke des Kohlenstoffs, in denen jedes Atom trigonal ist (d.h. drei Bindungen im Winkel von 120° eingeht)?<sup>[24]</sup> Wenn CO und N<sub>2</sub> häufige Liganden in metallorganischen Verbindungen sind, warum nicht BF?<sup>[25]</sup>



**Schema 4.** Crams und Hammonds Herausforderung an die Kohlenwasserstoffchemiker.

Kann man C-C-Bindungen erzeugen, die besonders kurz sind?<sup>[26]</sup>

Es bereitet so viel Vergnügen, die chemische Spielwiese mit „Was wäre wenn?“- oder „Warum nicht?“-Fragen zu erforschen. Man könnte Schuldgefühle bekommen; denn die Zeit, die man aufbringt, um seiner Neugierde zu folgen, geht jenem anderen Ziel der Wissenschaft verloren: der Verbesserung unserer Lebensverhältnisse. Durch Technologie können wir die Welt verändern und haben wir sie verändert – zum Besseren im Großen und Ganzen. Dennoch bleibt viel zu tun für die Menschheit; warum also Spiele spielen?

Es gibt solche und solche Spiele. Wir sind *Homo ludens*.<sup>[27]</sup> Spiele zu verbieten, würde wohl jeden schöpferischen Prozess ersticken. Spiele bereiten Menschen Vergnügen, und Spiele bringen die Chemie voran. Immer wieder erleben wir, wie Moleküle, die zu keinem besonderen Zweck gemacht wurden, eine Verwendung finden. Auch sollte man nicht vergessen, dass die Welt der nützlichen Naturstoffe nicht für die medizinischen Chemiker entstanden ist, sondern sich im Laufe der Evolution entwickelt hat.

Der Grund, weshalb wir diese experimentellen und theoretischen Spiele spielen, ist mehr als Neugierde. Wir lernen, indem wir Grenzen austesten. Wie Jerry Berson sagt: „*Something drives us to go deeper and push the limits. That is the expectation – or at least the hope – that something new will emerge when we explore those far regions.*“<sup>[28]</sup> An anderer Stelle beschrieb Berson treffend den Mix an psychologischen Beweggründen, die uns zur Synthese nichtnatürlicher Moleküle antreiben: „*As chemists find themselves stirred by the mysterious allure of the symmetrical and the beautiful, aesthetic and self-challenging motivations also become apparent in many such instances. Like the impulse driving the heroic geographical expeditions, the urge to explore is often mixed with a sheer will to surmount risk or hazard in order to triumph over adversity. The parallel that comes to mind is George Mallory's famous answer when he was asked why he wanted to climb Mt. Everest: ,Because it is there.*“<sup>[29]</sup>

Es ist wichtig, die psychologischen Faktoren naturwissenschaftlicher For-

schung zu erkennen: Streben nach Anerkennung und Priorität, Neugierde darüber, wie und warum Dinge funktionieren, das Spielen von Spielen. Denn wenn sich diese Beweggründe mit dem natürlichen Anthropomorphismus verbinden, der in unsere Sprache und Gedanken eindringt, während wir uns mit Molekülen befassen – sie sind „gespannt“, sie „wollen“ auf diese oder jene Weise reagieren oder nicht –, bauen wir eine psychologische Beziehung zu einem unbelebten Objekt auf. Und das ist völlig in Ordnung.

Wann immer wir normale (gute!) Wissenschaft betreiben, mischt sich Neugierde mit Kräften in unserer Psyche, die unsere Schöpfungskraft antreiben. Natürlich versucht die hagiografische Betrachtung der Naturwissenschaften, diese Kräfte aus dem Bild zu drängen, in ihrem Versuch, ein (künstliches) appolonisches Universum zu schaffen. Dies in einer von Einfallsreichtum und Leidenschaft geprägten Beschäftigung wie der Wissenschaft zu versuchen, kann nur durch Unterdrückung gelingen. Eine ausgewogenere Sicht des kreativen Prozesses in der Wissenschaft könnte ihren Platz in den Strömungen finden, die Nietzsches apollonisch und dionysisch nannte.<sup>[30]</sup>

### Molekularer Sadismus?

Louis Donatien Alphonse François, der Marquis de Sade, ist eine bemerkenswerte und umstrittene Figur aus dem Frankreich des 18. und 19. Jahrhunderts. Sein Name steht für alle Zeiten für einen abscheulichen menschlichen Charakterzug, nämlich Befriedigung, wenn nicht gar Vergnügen darin zu finden, anderen körperliches Leid zuzufügen.

Das, was Chemiker strukturell verzerrten Molekülen zufügen, als molekularen Sadismus zu beschreiben, kann (und will) nicht mehr sein als eine pfiffige Wendung. Als Beschreibung eines chemischen Sachverhalts ist sie oberflächlich, wenn nicht gar kindisch, und einer näheren Betrachtung wird sie nicht standhalten.

Doch oft soll der Versuch, witzig zu sein, nur einen Konflikt überspielen. Die Beziehung von Menschen zu den Objekten, die sie erschaffen oder be-

trachten (hier Verbindungen/Moleküle), ist niemals schlicht. Was stets hineinspielt, sind unser unbeherrschbarer Hang, den Gegenstand unserer Schöpfung zu vermenschlichen, wie auch die Befriedigung und die Mühsal, die mit dem Schöpfungsprozess einhergehen. Auch wenn wir nicht denken, dass Sadismus ins Spiel kommt, scheint eine Betrachtung de Sades, seiner Schriften und deren Erschließung interessant. Wir wollen sehen, ob wir mehr darin finden als Geisteskrankheit.

Die ereignisreiche Geschichte des Marquis de Sade ist mehrere Male erzählt worden;<sup>[31,32]</sup> dennoch bleibt die Erschließung seines Lebens und seiner Schriften umstritten.<sup>[33–36]</sup> Aus einer Adelsfamilie stammend, entwickelte sich de Sade zu einem Libertin. In einer Zeit, in der sich Privilegierte den Folgen ihrer Taten entziehen konnten, wenn ihre Opfer der Unterschicht entstammten, war de Sade maßlos. Und er hatte eine hartnäckige und rachsüchtige Schwiegermutter, Madame de Montreuil. Eine Reihe von Gefängnisaufenthalten war die Folge. Während seiner letzten, in der Bastille und im Irrenhaus von Charenton, begann er zu schreiben. Sein Arrangement mit der Revolution brachte ihm Schwierigkeiten, erst mit den Jakobinern, später mit den Bonapartisten. Alles in allem verbrachte de Sade gut 30 der 74 Jahre seines Lebens hinter Gefängnismauern.

Die Wesenszüge von Sades Philosophie, die auf besessene Weise von seiner Persönlichkeit geprägt ist, sind: Auflehnung gegen jede Art von Autorität, Atheismus, sexuelle Freiheit (einschließlich einer für die damalige Zeit ungewöhnlichen Erkenntnis weiblicher Sexualität) und extreme Zügellosigkeit. Und – in seinen Handlungen und seinen Fantasiedichtungen – eine Vorliebe für einen Mix aus Grausamkeit und Sex. Mit seiner Zelebrierung (vielleicht nicht das richtige Wort; die sich endlos wiederholende Unzucht in Sades Texten ist eher freudlos) von Qual und Schmerz hat sich de Sade zurecht den übeln Ruf des sadistischen Marquis eingehandelt.<sup>[37]</sup>

Absonderlicherweise finden sich in Sades Texten wissenschaftlich anmutende Passagen. Aber dann lesen wir weiter, und die Verbeugung vor der Heraklitischen Philosophie – so nah am

unaufhörlichen Wandel, dem auch die Chemie unterliegt –, wird in den Dienst gestellt, um ausgerechnet Mord zu rechtfertigen: „*Et voilà donc ce que c'est que le meurtre: un peu de matière désorganisée, quelques changements dans les combinaisons, quelques molécules rompues et replongées dans le creuset de la nature, qui les rendra dans quelques jours sous une autre forme à la terre; et où donc est le mal à cela? Si j'ôte la vie à l'un, je la donne à l'autre: où est donc l'offense que je lui fais?*“<sup>[38][\*]</sup>

Wer da spricht, ist Juliette – aber es ist auch Sade. Auch ist diese Textstelle keine Ausnahme, vielmehr nur ein Stück aus der endlosen Litanei der Perversio-nen. Unvorstellbar, dass es einen den-kenden oder ethischen Menschen gäbe, der Sade hier zustimmen würde.

Lassen wir Sade, krank wie er war, ruhen. Die Synthese von realen Molekülen, selbst solchen, die nicht „normal“ sind, hat herzlich wenig mit Sadismus zu tun. Die ethischen Betrachtungen, die mit der Synthese einer neuen Verbin-dung einhergehen sollten, schließen das aus.

Dennoch gibt es Aspekte in Sades Philosophie, die Schriftsteller des 20. Jahrhunderts, von Roland Barthes bis Simone de Beauvoir, in ihren Bann ge-zogen haben. Denn der Marquis, dieser Zerstörer aller Normalität, war der Grenzüberschreiter par excellence. Er war ein intellektueller und sexueller Libertin – einer, der daran glaubte, dass dem menschlichen Geiste alles möglich sei. Dass es in der Tat zutiefst mensch-lich sei, die Schöpfung auf jede nur denkbare Art zu verändern.

Es gibt noch eine andere Verbin-dung zwischen den Naturwissenschaften und Sade. Pierre Laszlo merkte an: „... the monstrous is a major theme of Sade. And the Promethean push by scientists for the limits of their science, whatever field they are engaged in, and notwithstanding Mary Shelley, draws from the Early Modern mentality. Western science

[\*] „Das also ist der Mord: Ein wenig Materie wird umorganisiert, ein paar Kombinationen werden geändert, ein paar Moleküle zerissen und in den Schmelziegel der Natur zurückgeworfen, die sie in wenigen Tagen der Erde in anderer Form zurückgeben wird. Was ist daran so falsch? Wenn ich einer Person das Leben nehme und es einer anderen gebe – was ist daran verwerflich?“

*is underlined by its sense of wonder. Monsters are and remain an integral part of it. Wondering at monsters marks early science and carries into modern science. Such seeking for the abnormal is blatant in chemistry, in the exploration of unusual natural products and in the drive to make stressed molecules.“<sup>[39]</sup>*

Dies lässt es, so denken wir, weniger absurd erscheinen, sich mit der Vor-stellungswelt des armen Marquis (nicht mit Sadismus) im Kontext der Chemie auseinanderzusetzen – ohne ihm jemals in die Abgründe seiner Perversionen folgen zu müssen.

### Eine bessere Metapher

Der Zweck, „unzufriedene“ Moleküle zu studieren, liegt nicht im Ver-gnügen, sie unter Belastung sich winden zu sehen. Vielmehr wollen wir vom Abnormen lernen, oder es zumindest versuchen. Wer unbedingt eine Meta-phor braucht: „Beistand geben“ könnte herhalten, ebenso gut wie „Foltern“; in dem Moment, als einer von uns jenes arme quadratisch-planare Kohlenstoff-atom betrachtete, dachten er und sein Coautor an eine Strategie, es zu stabili-sieren – ihm eine Chance zu geben, nur eine Chance, zu existieren.

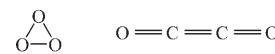
### Wird also jedes Molekül, das man sich vorstellen kann, synthetisiert werden?

Unser Verständnis von Molekülen ist allenthalben unvollständig, wie viele Beispiele aus der Geschichte der Che-mie zeigen. Zukünftige Generationen von Chemikern werden unsere mit DFT berechneten Elektronenverteilungen auf die gleiche Weise betrachten wie wir Kekulés „Wurstformeln“. Und oft be-schreibt eine Theorie einen Sachverhalt nur zufällig richtig; das Testen einer Theorie in Extrembereichen hilft, die Grenzen der Theorie zu erkennen.

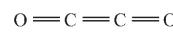
Durch die Synthese von Molekülen, die untypisch oder abnormal sind, stel-len wir unser Verständnis von der che-mischen Bindung auf die Probe, jener grundlegenden und doch schwer zu be-greifenden Entität.<sup>[40]</sup> Und wir dehnen die Grenzen der Leistungsfähigkeit un-serer Labortechniken aus. Eine unge-

schützte Silicium-Silicium-Doppelbin-dung, ein Ethylenmolekül mit einem Push-Pull-Muster von Donor- und Ak-zeptorsubstituenten – dies alles sind wunderbare Messfühler für unser Ver-ständnis von der Chemie und für die Faktoren, die normale Chemie zu einem solch produktiven Unterfangen machen.

Mit der Zeit hat sich eine einfache Methode ergeben, um Bindungen in Molekülen auszuweisen und zu ent-scheiden, ob ein Molekül stabil ist oder nicht: Zeichne mir eine Lewis-Struktur, und das Molekül kann hergestellt wer-den! Es gibt verblüffende und doch leicht zu verstehende Ausnahmen – kleine Moleküle, für die man eine Le-wis-Struktur zeichnen kann, die sich ei-ner Synthese aber bislang widersetzen. Denken wir an Moleküle wie cyclisches Ozon (**14**), Dikohlenstoffdioxid (**15**, OCCO), Hexaazabenzol (**16**) und He-xaprisman (**17**, Schema 5). Von jedem dieser Moleküle lernen wir etwas:



14



15



16



17

**Schema 5.** Kann man eine Verbindung herstellen, wenn man ihre Lewis-Struktur zeichnen kann?

Cyclisches Ozon (**14**) ist um ca. 30 kcal mol<sup>-1</sup> instabiler als normales Ozon (viele freie Elektronenpaare auf engem Raum). Aber sein Zerfall in das offene Isomer hat eine beträchtliche Energiebarriere, weil dieser Prozess ei-ne verbotene Reaktion ist.<sup>[41]</sup>

OCCO (**15**) ist ein Dimer von Kohlenmonoxid, und dies würde, so scheint es, seine Nichtexistenz erklären. Aber halt: Es sollte ein Triplet-Grundzustand sein, aus den gleichen Gründen wie O<sub>2</sub> es ist.<sup>[42]</sup> Und das könnte einen Unter-schied machen (oder nicht).

Hexaazabenzol (**16**), cyclisches N<sub>6</sub>, zerfällt Rechnungen zufolge mit einer winzigen Energiebarriere zu drei N<sub>2</sub>-Molekülen.<sup>[43]</sup> Na schön, das ist eine er-laubte Reaktion. Aber der Zerfall von Benzol in drei HC≡CH-Moleküle ist es

auch; Dasselbe und doch nicht Dasselbe.

Wir stellen fest, dass die ersten drei Moleküle aus unserer Liste vor allem wegen der unzulänglichen Darstellungsweise als Problemfälle wahrgenommen werden. Lewis-Strukturen, ein ansonsten bemerkenswert wirkungsvolles heuristisches Werkzeug in der Chemie, können die Hindernisse, die einer Stabilisierung dieser Moleküle entgegenstehen, nicht gut beschreiben. Daraum braucht es eine quantenmechanische Sichtweise.

Dann ist da (oder ist eben gerade nicht) das Hexaprisman (**17**), das stark dazu neigen sollte, in seine beiden Hälften, namentlich in zwei Benzolringe – die oben diskutierten Kacheln! – zu dissoziieren. Für diese Reaktion würden wir andererseits eine beträchtliche kinetische Barriere erwarten, weil die Spaltung eines Cyclobutanrings in einem solchen Käfigmolekül ein verbotener Prozess ist. Nur unsere begrenzte Synthesemethodik hat die Präparation dieses Moleküls bislang verhindert, nicht aber seine (vermutlich) übermäßige sterische Beanspruchung.<sup>[44]</sup>

Betrachten wir, wie eine andere Disziplin Extremfälle nutzt, und kehren dann zur Chemie zurück.

### **Warum bis zu den Grenzen gehen? Philosophie**

Die Philosophie, dieses Juwel der Kontemplation, zeichnet sich durch ein besonderes Interesse am Extremen aus. In der Logik etwa spielen Paradoxa eine besondere Rolle – z.B. das Paradoxon des Epimenides („Alle Kreter sind Lügner“) oder Zenons Paradox („Achilles und die Schildkröte“). Über die verschiedenen Disziplinen hinweg ist philosophischen Texten gemeinsam, arkane Rätsel aus den Randbereichen ihres Fachs aufzugreifen, um daran, oft bis ins quälende Detail, die Tragfähigkeit von Definitionen auszutesten. Und nicht nur in der Philosophie – der berühmte Artikel von Einstein, Podolsky und Rosen testete die Grenzen der paradigmatischen Kopenhagener Formulierung der Quantenmechanik aus.<sup>[45]</sup>

Philosophen mögen Gedankenexperimente, die gezwungene oder extreme Bedingungen vorgeben, und nut-

zen diese zur Verdeutlichung eines Konzepts. Im Folgenden nennen wir zwei unterhaltsame (und einflussreiche) Beispiele dieser Gattung aus der Philosophie des Geistes; in beiden spielt die Chemie eine Rolle.

In einem einflussreichen Artikel aus dem Jahr 1973 erzählt Hilary Putnam die folgende Geschichte:<sup>[46]</sup> „*Wir wollen annehmen, dass es irgendwo einen Planeten gibt, denn wir Zwillingserde nennen wollen. Die Zwillingserde ist wie die Erde: Tatsächlich sprechen die Menschen auf Zwillingserde sogar unsere Sprache. Eine der Besonderheiten auf der Zwillingserde ist, dass die Flüssigkeit, die ‚Wasser‘ genannt wird, nicht  $H_2O$  ist, sondern eine andere Flüssigkeit mit einer sehr langen und komplizierten chemischen Formel. Wir können diese chemische Formel einfach als XYZ abkürzen und annehmen, dass XYZ bei normalen Temperaturen und Drücken nicht von Wasser unterschieden werden kann.*“

Die Geschichte geht noch weiter: Angenommen, die Zwillingserdlinge nennen XYZ in ihrer Sprache „Wasser“: Wenn nun ein Erdling, nennen wir ihn Oscar, und sein Zwillling auf der Zwillingserde „Wasser“ sagen, meinen dann beide das Gleiche? Wer Putnams Antwort erfahren will, und wie er sie benutzt, um ein als „Externalismus“ bekanntes Konzept zu formulieren, wird seinen Artikel lesen müssen.

Eine weitere Runde in der Debatte, die auf Putnams Artikel folgte, brachte noch mehr Chemie in der Art eines Gedankenexperiments ein, und zwar in Donald Davidsons Geschichte vom Sumpfmann. Davidson geht in einem Sumpfgebiet wandern: „*Nehmen wir an, ein Blitz schlägt in einen toten Baum in einem Sumpf ein; ich stehe daneben. Mein Körper wird in seine Elemente zerlegt, während der Baum durch völlig Zufall (und aus anderen Molekülen) in mein körperliches Abbild verwandelt wird. Mein Abbild, der Sumpfmann, bewegt sich genau wie ich es tat; seiner Natur folgend verlässt es den Sumpf, trifft meine Freunde und scheint sie wiederzuerkennen. Es zieht in mein Haus und scheint Artikel über Radikalinterpretation zu schreiben. Niemand kann einen Unterschied sehen.*“<sup>[47]</sup>

Zur Plausibilität dieser Argumente dürfte ein Chemiker einiges zu sagen haben, aber wir wollen dies nicht ver-

tiefen. Die Szenarien der Zwillingserde und des Sumpfmanns helfen Philosophen durchaus, ihre Ideen auf den Punkt zu bringen, so wie deformierte Moleküle dem Chemiker helfen.

Ein Ansatz in der Ethiklehre ist das Aufstellen von Dilemmata. Nehmen wir Philippa Fooths Trolley-Problem: „*[An- genommen, jemand] ist der Fahrer eines nicht mehr anzuhaltenen Zuges, den er nur über eine Weiche von einer Spur auf die andere steuern kann; auf der einen Spur befinden sich fünf Arbeiter, auf der anderen Spur einer. Jeder auf der Spur, auf die der Zug gelenkt wird, wird getötet.*“<sup>[48]</sup>

Auf welche Spur soll der Fahrer den Zug steuern? Der Wikipedia-Eintrag zum Trolley-Problem beschreibt eine Reihe von ausgeklügelten Varianten dieses Problems. Eine allgemeine (und empfohlene) Strategie, um die Ethik einer Handlung zu erörtern, besteht darin, eine Serie von Fällen zu konstruieren, an denen sich klar machen lässt, welches die Kriterien einer Handlung sein können.

Den Philosophen, die so sehr mit Absonderlichkeiten befasst sind, möchte man zurufen: „*Ihr seid besessen von den Randzonen; denkt über das Zentrum nach!*“ Jedoch ist die Betrachtung des Extremen oftmals der direkteste Weg, akzeptierte und doch vielleicht nicht gut durchdachte Gedanken zu hinterfragen. Die Randzonen sind ein Rahmen; sie stecken das Zentrum ab.

### **Die geplagte Natur**

In einem maßgeblichen Text über die Ideologie der Wissenschaft (*Of the Advancement of Learning*) schreibt Francis Bacon 1605: „*For like a man’s disposition is never well known till he be crossed, nor Proteus ever changed shapes till he was straitened and held fast; so the passages and variations of nature cannot appear so fully in the liberty of nature, as in the trials and vexations of art.*“<sup>[49]</sup>

Mit „art“ meint Bacon hier Experiment. Und er wiederholt sein Argument, die Natur durch das Experiment abzufragen, in seinem 1620 erschienenen *Novum Organum*.

Die mögliche Verbindung zum Sadismus ist klar. In einer Diskussion der Proteus-Metapher und des Konflikts

zwischen „invasiven“ (zerstörenden?) und „nichtinvasiven“ (nicht zerstörenden?) Techniken des chemischen Experimentierens, schreiben Pierre Laszlo und einer der Autoren an anderer Stelle: „*Bacon wurde beschuldigt, der erste einer ganzen Reihe von Schurken gewesen zu sein, die die Natur folterten, ein Nutzer der Folter im Dienste der Wissenschaft. Goethes Empörung darüber, dass Newton Licht zwang, durch einen Spalt zu treten (und es anschließend mithilfe eines Prismas in seine Farbbestandteile zerlegte), ist emblematisch. Genauso sind es die leidenschaftlichen Verurteilungen der Naturwissenschaften und der durch sie möglich gewordenen industriellen Revolution durch Donne, Wordsworth und Ruskin. Die Linie lässt sich fortsetzen bis zur Kritik einiger (wenn nicht fast aller) Umwelt- und Tierschützer am interventionistischen Charakter der Naturwissenschaften.*“<sup>[50]</sup>

Ein Molekül zu kitzeln, dass es uns Signale aus seinem Inneren sendet, mag ein sehr, sehr schwacher Eingriff sein. Bindungen werden dabei weder gebildet noch gebrochen. Und doch müssen die Quantenstrings zum Schwingen gebracht werden. So viele chemische Experimente gehen über die bloße Analyse hinaus und führen überhaupt erst zum Erfolg, wenn das untersuchte System gestört wird. Und würden wir die Dinge da belassen wo sie sind, gäbe es keine chemische Industrie. Denn wahrer Wandel entsteht durch das Stören von Gleichgewichten, durch das Abwandeln der Natur – in der Kunst ebenso wie in der Naturwissenschaft.

## Extreme Bedingungen

Ein anderer Weg, das Normale zu stören, besteht darin, Materie extremen Bedingungen auszusetzen – hohen oder niedrigen Drücken oder Temperaturen, hohen magnetischen oder elektrischen Feldern, hohen Strahlungsdosen, extremen Salzgehalten oder extremen Konzentrationen der einen oder anderen Chemikalie. Das ursprünglichste aller chemischen Experimente ist natürlich das Erhitzen. Niemand kann sich unsere Naturwissenschaft ohne die Triebkraft des Feuers (und seiner Ersatzmittel) vorstellen. Extremes Erhitzen jedoch beseitigt jede Chemie; auf der Oberflä-

che der Sonne können Moleküle nicht existieren. Am anderen Extrem bringen niedrige Temperaturen die Entropie zum Erliegen. Der Temperaturbereich, in dem Leben auf der Erde existieren kann, ist breiter als wir denken. Immer wieder hören wir von neuen extremophilen Lebensformen, die bei Temperaturen über dem Siedepunkt des Wassers oder unter seinem Gefrierpunkt heranwachsen. Die Strategien, die sich das Leben unter extremen Bedingungen aneignet, sind faszinierend: von Frostschutzproteinen über die Lipide thermophiler Organismen bis zum Reparaturmechanismus von *Deinococcus radiodurans*.

Alle diese Arten von Extrembedingungen haben interessante Auswirkungen auf die Physik, die Chemie und das Leben. Werfen wir einen Blick auf hohe Drücke – ein Gebiet, mit dem sich einer der Autoren dieses Essays seit kurzem befasst.<sup>[51]</sup> Im Innern von Planeten sind hohe Drücke normal, und auch im Labor kann man sie gezielt erzeugen (mit einem Diamantamboss). Das einzige Gebot unter hohen Drücken lautet: „Werde dichter!“ Die mittleren Abmessungen eines Kristalls können um einen linearen Faktor von 1.7 schrumpfen, und bei Drücken in der Größenordnung 350 GPa erreicht der PV-Term der Enthalpie bei jeder Art von Reaktion 10 eV (größer als die Stärke jeder Bindung).

Einige unglaubliche Phänomene treten bei hohen Drücken auf. Zum Beispiel wird jedes Material am Ende metallisch. Bei Druckbereichen, wie man sie im Labor erreichen kann, haben Forscher Xenon in den metallischen Zustand gebracht. Auch Iod wird unter Druck metallisch, und die zweiatomigen Bindungen „verteilen“ sich auf quadratische Schichten von I-Atomen. NaCl sträubt sich noch, aber CsI und BaTe, beides ziemlich ionische Festkörper, können metallisiert werden.

Wenn schon keine Metallisierung auftritt, kann man zumindest extreme Koordinationsweisen unter hohen Drücken beobachten („Koordinationsalchemie“). Zwei unserer besten thermodynamischen Senken, CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>, nehmen bei hohen Drücken die Struktur von Quarz bzw. elementarem P oder As an. Die Vorteile der Mehrfachbindung geben der Notwendigkeit zur Struktur-

verdichtung klein bei. Je dichter eine Substanz zusammengepresst wird, umso günstiger wird es, möglichst viele Bindungen zu anderen Molekülen einzugehen.<sup>[51]</sup>

Selbst unser gefeiertes Konzept der dichten Packung – für Orangenhändler im alten Ägypten so offensichtlich wie für uns – muss modifiziert werden. In den letzten zehn Jahren wurde für jedes Alkali- und Erdalkalielelement gezeigt, dass es unter Druck den Bereich der vertrauten, dicht gepackten hcp- oder fcc-Strukturen verlässt und Strukturen bildet, die keiner dichten Packung entsprechen (aber höhere Dichten haben).

Was normal ist, hängt von der Nische ab – und vom Betrachtungswinkel: Der Mittelpunkt der Erde (geschweige denn des Jupiters) ist nicht unsere 1-Atmosphären-Welt. Und ein Molekül höllisch zusammenzuquetschen, ist gewiss nicht sadistisch – es führt zu einer neuen Chemie, zu neuen Ideen. Unser Verständnis von Molekülen unter hohem Druck stellt unser Verständnis von Molekülen unter Umgebungsbedingungen auf die Probe.

## Meistern der Situation

Es könnte sein, dass die zentrale Rolle der Synthese in der Chemie mit dem allgemeinen Wunsch zusammenhängt, ungewöhnliche Moleküle herzustellen. Solche Moleküle erzeugen zu wollen, ist natürlich nicht der einzige Grund, weshalb Chemiker Verbindungen synthetisieren, ob nun natürlich vorkommende oder künstliche. In der Vergangenheit wurden Moleküle hergestellt, um Analysen zu bestätigen, um also nachzuweisen, dass die knappen Hinweise auf die Struktur des Moleküls richtig interpretiert wurden. Heute werden Verbindungen oft synthetisiert, weil sie eine interessante Funktion zeigen könnten oder weil sie als Ausgangsmaterial für die medizinisch-chemische Suche nach höherer Aktivität und geringerer Toxizität dienen können. Oder man will ein Molekül einfach aus dem Grund synthetisieren, weil es eine Krone – ein „Mount Everest“ – der Evolution ist. Berson hat stichhaltig über all die nicht-popperschen Gründe geschrieben, warum Chemiker Moleküle synthetisieren.<sup>[52]</sup>

Der Entwurf von Synthesen ist eine zentrale Übung in der Organischen Chemie. Wie wir in einem früheren Abschnitt erklärt haben, gibt es viele Gründe psychologischer, intellektueller und ästhetischer Art, diese fundamentale chemische Tätigkeit auszuführen. In der Synthese von Molekülen – ob natürlich oder nichtnatürlich – offenbart sich, ob wir die Natur begriffen haben.

Die einfachen werden zuerst gemacht, dann folgen immer schwierigere. Es ergibt Sinn, die Messlatte immer höher zu legen: hin zu komplexeren Strukturen mit mehr asymmetrischen Zentren, wenn es um Naturstoffe geht, oder hin zu instabileren Molekülen, wenn wir an nichtnatürliche Produkte denken. In einer experimentellen Naturwissenschaft, insbesondere einer solchen, in der dem Erschaffen von Neuem eine überragende Bedeutung zukommt, entwickelt sich das allzu menschliche Bedürfnis, der Natur auf den Grund gehen zu wollen, wie von selbst zu einer Suche nach dem Extremen.

Nicht dass dieser Ausblick ohne ein gewisses Maß an menschlicher Überheblichkeit erfolgte... Alain Sevin hat es passend beschrieben: „*The incredible richness and fantasy of Nature is an act of defiance to Man, as if he had to do better in any domain. Flying faster than birds, diving deeper than whales... We are promethean characters in an endless play which is now in its molecular act.*“<sup>[53]</sup>

## Liberté

Wir haben einige der intellektuellen Beweggründe aufgezeigt, die Chemiker dazu treiben, „grenzwertige“ Moleküle synthetisieren zu wollen. Aber der Drang, nach dem Extremen zu forschen, reicht tiefer, bis zu den Wurzeln unserer Existenz. Für unsere Vorfahren zahlte es sich aus, Extremisten zu sein: Die Nachkommen schnellerer Läufer, gesünderer Mütter, besserer Jäger hatten eine bessere Chance zu überleben, besonders wenn sich die Nische wandelte. Aus Sicht der Evolution ist abweichen des Verhalten darum überlebenswichtig.

Auch die Gesellschaft braucht das Überschreiten von Grenzen, denn Wissen entsteht auf ebensolche Weise wie Organismen. Die Ökonomien der Welt, wie auch unsere Fähigkeit, mit den

Krisen unseres eigenen Handelns umzugehen, hängen von immerwährenden Neuerungen ab. Forschung, die die Grenzen der Wissenschaft überschreitet (und dabei ethisch bleibt), sollte nicht nur geduldet, sondern aktiv gefördert werden. Für Forschung abseits der Norm, die keine augenfällige Anwendung mit sich bringt, braucht es Unterstützung. Die Peripherie ist die Zone, in der Innovation stattfindet – und die Beschäftigung mit dem Peripheren hilft uns, die Dinge im Zentrum besser zu verstehen: Normalität in all ihrer Bedeutung, aber auch in ihren Beschränkungen.

Es wird berichtet, der Marquis de Sade habe mit seinen Rufen aus der Kerkerzelle seinen Beitrag zum Sturm auf die Bastille geleistet. Tatsächlich bieten die Lösungen der Französischen Revolution – Liberté, Egalité, Fraternité – einen besseren Wegweiser als Sades Visionen. Sie tragen in sich den Konflikt menschlicher Schöpfung: des Normalen – dem Allgemeinwohl Nützenden – im Wettstreit mit der Freiheit des Einzelnen. Das Verlangen, Moleküle herstellen zu wollen, die die Norm verletzen, ist ein Teil dieses menschlichen Ringens.

Eingegangen am 17. Dezember 2007  
Online veröffentlicht am 16. April 2008

Übersetzt von Dr. Frank Maaß, Weinheim

- [1] Letztere Umschreibung stammt aus: D. J. Cram, J. M. Cram, *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 204–213. Eine kürzliche Veröffentlichung beschreibt Moleküle, die unter „molekularer Frustration“ leiden: H. Dong, S. E. Paramonov, L. Aulisa, E. L. Bakota, J. D. Hartgerink, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12468–12472.
- [2] a) T. Fink, J.-L. Reymond, *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, 47, 342–353; b) T. Fink, H. Bruggesser, J.-L. Reymond, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1528–1532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, 44, 1504–1508.
- [3] E. E. van Tamelen, S. P. Pappas, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3297–3298.
- [4] T. J. Katz, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2738–2739.
- [5] T. J. Katz, E. J. Wang, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3782–3783.
- [6] W. E. Billups, M. M. Haley, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1735–1737; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1711–1712.
- [7] A. Claus, *Theoretische Betrachtungen und deren Anwendungen zur Systematik der organischen Chemie*, Freiburg, **1867**, S. 207; vgl.: A. Kekulé, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1872**, 162, 77–124.
- [8] Die Moleküle, über die wir hier reden, haben zumindest normale Lewis- oder Kekulé-Strukturen (mehr dazu weiter unten). Jenseits davon begegnet uns eine faszinierende Vielfalt noch ganz anderer Strukturen, die außerhalb der Vorstellung der Chemiker des 19. Jahrhunders lagen: J. A. Berson, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 238–244; H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, Kap. 16.2, S. 492–500.
- [9] Die Hydrierungswärmen wurden aus den experimentell bestimmten Bildungswärmen der betreffenden Kohlenwasserstoffe berechnet.
- [10] Anthracen-Photodimer **8**: K. A. Aboud, S. H. Simonsen, R. M. Roberts, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, 46, 2494–2496. Die markierte C-C-Bindung in **8** ist nicht die längste bekannte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung in einem Kohlenwasserstoff; bezüglich der vermutlich längsten Einfachbindung (1.781 Å), die bislang beobachtet wurde, siehe: G. Fritz, S. Wartanian, E. Mattern, W. Höhnle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 475, 87–108.
- [11] J. B. Stothers, C. T. Tan, N. K. Wilson, *Org. Magn. Res.* **1977**, 9, 408–413.
- [12] Röntgenstrukturanalysen von 1,8-Diphenylnaphthalin (**10**): R. Tsuji, K. Komatsu, K. Takeuchi, M. Shiro, S. Cohen, M. Rabinovitz, *J. Phys. Org. Chem.* **1993**, 6, 435–444, zit. Lit.
- [13] Die aktuellste Übersicht über [n]Cyclophane: H. Hopf in *Beyond van't Hoff and Le Bel* (Hrsg.: H. Dodziuk), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [14] Übersichten: a) R. H. Martin, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 727–738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 649–660; b) H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, Kap. 12.1, S. 323–330.
- [15] K. B. Wiberg, F. H. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5239–5240; K. Semmler, G. Szeimies, J. Belzner, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6410–6411.
- [16] L. Wittgenstein, *Tractatus Logico-Philosophicus*, Suhrkamp, Frankfurt, **1963**, Satz 5.6, S. 89. Siehe hierzu auch die Sapir-Whorf-Hypothese, wonach die Art, wie ein Mensch denkt, durch die Struktur seiner Sprache bestimmt wird. Die Vorstellung geht auf Humboldt zurück: W. von Humboldt, *Über die Verschiedenheit des menschlichen Sprachbaues und ihren Einfluss auf die geistige Entwicklung des Menschengeschlechts*, Königl. Academie der Wissenschaften, Berlin, **1836**. Benjamin Lee Whorf war von Ausbildung und Beruf Chemiker: „Benjamin Lee Whorf: once a Che-

- mist...“: R. Hoffmann, P. Laszlo, *Interdisciplinary Science Reviews*, **2001**, 26, 15–19; auf Französisch in: *Alliage* **2001**, 47, 59–65.
- [17] a) J. Bredt, J. Houben, P. Levy, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, 35, 1286–1291; b) J. Bredt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1924**, 437, 1–13.
- [18] R. Hoffmann, R. W. Alder, C. F. Wilcox, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2992–2993; K. Sorger, P. v. R. Schleyer, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1995**, 338, 317–346. Eine neuere Übersicht hierzu: R. Keese, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4787–4808.
- [19] R. Hoffmann, *The Same and Not the Same*, Columbia University Press, New York, **1995**.
- [20] Dies ist ein fast wörtliches Zitat aus: C. Djerassi, R. Hoffmann, *Oxygen*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 109.
- [21] J. B. Hendrickson, D. J. Cram, G. S. Hammond, *Organic Chemistry*, McGraw Hill, New York, **1970**. Das Schema 4 ist eine Kopie der Titelseiten der 3. Auflage. Links von der vertikalen Linie sind Moleküle gezeigt, die zur Zeit der Veröffentlichung des Lehrbuchs synthetisiert worden waren. Die Moleküle auf der rechten Seite waren damals unbekannt; einige der gezeigten Verbindungen sind seither erzeugt worden.
- [22] D. Hilbert, *Mathematische Probleme*, Vortrag, gehalten auf dem internationalen Mathematiker-Kongress zu Paris **1900**.
- [23] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 797–869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 781–853.
- [24] R. Hoffmann, T. Hughbanks, M. Kertesz, P. H. Bird, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4831–4832.
- [25] F. M. Bickelhaupt, U. Radius, A. W. Ehlers, R. Hoffmann, E. J. Baerends, *New J. Chem.* **1998**, 22, 1–3; U. Radius, F. M. Bickelhaupt, A. W. Ehlers, N. Goldberg, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1080–1090.
- [26] D. Huntley, G. Markopoulos, P. M. Donovan, L. T. Scott, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7721–7725; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7549–7553.
- [27] J. Huizinga, *Homo Ludens*, Pantheon, Amsterdam, **1939**.
- [28] J. A. Berson, persönliche Mitteilung, November **2007**.
- [29] J. A. Berson, *Chemical Discovery and the Logicians' Program: A Problematic Pairing*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 128. Eine der größten Errungenchaften der modernen Kohlenwasserstoffsynthese, die Erzeugung des platonischen Kohlenwasserstoffs Dodecahedran (durch Leo Paquette und Mitarbeiter), wurde als der „Mount Everest der Kohlenwasserstoffchemie“ bezeichnet: L. Paquette et al., *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1977**, 25, 59–70.
- [30] F. Nietzsche, *Die Geburt der Tragödie aus dem Geiste der Musik*, Leipzig, **1872**.
- [31] F. du Plessix Gray, *At Home with the Marquis de Sade*, Simon & Schuster, New York, **1999**.
- [32] G. Lely, *The Marquis de Sade*, tr. Alec Brown, Elek Books, London, **1961**.
- [33] G. Gorer, *The Life and Ideas of the Marquis de Sade*, Peter Owen Ltd., 2nd ed., London, **1953**.
- [34] S. de Beauvoir, *The Marquis de Sade*, Grove, New York, **1953**.
- [35] R. Barthes, *Sade, Fournier, Loyola*, tr. Richard Miller, Johns Hopkins University Press, Baltimore, **1976**.
- [36] P. Sollers, *Sade Contre L'Être Suprême*, Gallimard, Paris, **1996**.
- [37] Der Begriff „Sadismus“, so wie er heute gebräuchlich ist, wurde von Richard von Krafft-Ebing eingeführt, der nach Gorer „... mit einer Mischung aus Ungebihr und Missachtung de Sades Name für eine der von ihm beschriebenen Perversionen benutzte und Sadismus als sexuelle Erregung, verbunden mit dem Wunsch, Schmerzen zuzufügen und Gewalt anzuwenden“ definierte. Mit noch größerer Impertinenz benutzte er den Namen eines zeitgenössischen zweitklassigen Romanciers, Sader-Masoch, und prägte den Begriff Masochismus für den „Wunsch nach Demütigung und Misshandlung durch andere“. G. Gorer in Lit. [33], S. 191.
- [38] M. de Sade, *Histoire de Juliette ou les Prospérités du vice*, Paris, 1801, Part 3; <http://www.sade-ecrivain.com/juliette/3.htm>.
- [39] P. Laszlo, persönliche Mitteilung, November **2007**; L. Daston, K. Park, *Wonders and the Order of Nature 1150–1750*, Zone Books, New York, **1998**.
- [40] a) H. Dodziuk, „Unusual Saturated Hydrocarbons: Interaction Between Theoretical and Synthetic Chemistry“ in *Tropics in Stereochemistry*, Vol. 21 (Hrsg.: E. Eliel, S. H. Wilen), Wiley, New York, **1994**, S. 351–380; b) A. Greenberg, J. F. Lieberman, *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York, **1978**; c) H. Dodziuk, *Modern Conformational Analysis*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [41] Verweise zu den vielen Studien über cyclisches Ozon finden sich bei: B. Flemmig, P. T. Wolczanski, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1278–1285.
- [42] a) D. M. Birney, J. A. Berson, W. P. Dailey III, J. F. Lieberman, *Molecular Structure and Energetics* (Hrsg.: J. F. Lieberman, A. Greenberg), VCH, Deerfield Beach, **1988**; b) D. Schröder, C. Heinemann, H. Schwarz, J. N. Harvey, S. Dua, S. J. Blanksby, J. H. Bowie, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2550–2557, zit. Lit.
- [43] a) P. Saxe, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1760–1764; b) M. N. Glukhovtsev, P. v. R. Schleyer, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 198, 547–554; c) J. Fabian, E. Lewars, *Can. J. Chem.* **2004**, 82, 50–69, zit. Lit.
- [44] G. Mehta, S. Padma, *Tetrahedron* **1991**, 47, 7783–7806.
- [45] A. Einstein, B. Podolsky, N. Rosen, *Phys. Rev. (Ser. 2)* **1935**, 47, 777–780.
- [46] H. Putnam, *J. Philos.* **1973**, 70, 699–711.
- [47] D. Davidson, *Proceedings and Addresses of the American Philosophical Association*, **1987**, 60, 441–458.
- [48] „The Problem of Abortion and the Doctrine of the Double Effect“: P. Foot in *Virtues and Vices*, Basil Blackwell, Oxford, **1978**.
- [49] F. Bacon, *Of the Advancement of Learning*, Henrie Tones, London, **1605**; J. M. Dent, London, **1915**, S. 73.
- [50] R. Hoffmann, P. Laszlo, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1065–1068; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1033–1036.
- [51] W. Grochala, R. Hoffmann, J. Feng, N. W. Ashcroft, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3694–3717; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3620–3642.
- [52] J. A. Berson, *Chemical Discovery and the Logicians' Program: A Problematic Pairing*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 128–130.
- [53] A. Sevin, persönliche Mitteilung, zitiert in: R. Hoffmann, *Sci. Am.* **1993**, February, 66–73.