

CCA-1116

YU ISSN 0011-1643

539.19:516:541.124

Originaler wissenschaftlicher Beitrag

Graphentheoretische Überlegungen zum Mechanismus der Solvolyse des Allylcarbinylamins

P. J. Plath und E. C. Hass

Universität Bremen, Forschungsgruppe »Angewandte Katalyse«, Leobener Straße, NW 2, Postfach 33 04 40 D-2800 Bremen 33, BRD

Received July 1, 1977

Es wird ein graphentheoretisches Modell zur Beschreibung der Solvolysereaktion des Allylcarbinylamins unter bestimmten Grenzbedingungen entwickelt, mit dem es gelingt, die Struktur des Molekülreaktionsraumes zu erfassen. Es handelt sich hierbei um ein geschlossenes graphentheoretisches Modell, dessen Aussagekraft auf der Verwendung kombinatorischer Methoden beruht. Ausgehend von der Struktur der Produktgraphen wird eine Formulierung für den Chemismus der Reaktion vorgeschlagen, anhand derer denkbare Reaktionsmechanismen dieser Solvolysereaktion überprüft werden.

1. EINLEITUNG

Zur Beschreibung von 1,2-Kohlenstoffverschiebungen in kationischen Systemen und von Pseudorotationsprozessen in Phosphorkomplexen und in metallorganischen Verbindungen wurden in den letzten Jahren in verstärktem Maße graphentheoretische Überlegungen herangezogen. In diesem Zusammenhang verdient der von Balaban eingeführte »Reaktionsgraph«¹ besondere Beachtung, dessen Knoten die einzelnen an der Reaktion beteiligten Spezies und dessen Kanten elementare Übergänge zwischen den einzelnen Spezies repräsentieren.

Doch beschränkte man sich in diesen Untersuchungen weitgehend auf die Darstellung der Reaktanden oder Produkte, während der Beschreibung des Reaktionsweges meist nur wenig Aufmerksamkeit zuteil wurde. In dieser Hinsicht kommt den Arbeiten von Ugi, Marquarding, Gillespie et al.²⁻⁶, die den in der Chemie so stark strapazierten Begriff des »Übergangszustands« oder »Übergangskomplexes« kritisch beleuchteten, eine wichtige Rolle zu. Am Beispiel der Olefinsynthese nach Wittig⁷ veranschaulichten sie, daß mit einer topologischen Betrachtungsweise auch der »Übergangskomplex« einer Beschreibung durch mathematische Strukturen zugänglich ist. Neben diesen Untersuchungen sind besonders die Arbeiten von Klemperer zur topologischen und gruppentheoretischen Darstellung chemischer Reaktionen bedeutsam⁸⁻¹¹.

Aufgrund ihrer Struktur sollte auch die Graphentheorie die Möglichkeit bieten, den »Übergangszustand« bei chemischen Reaktionen zu beschreiben.

Im Hinblick auf dieses Vorhaben gewinnen Untersuchungen zu Butlerovs Begriff von der »chemischen Struktur« besondere Bedeutung¹²⁻¹⁴. In ihm wird bewußt nur ein Aspekt der Molekülstruktur erfaßt. Butlerov begreift die chemische Struktur als den »chemischen Zusammenhang, oder die Art und

Weise der gegenseitigen Bindung der Atome in einem zusammengesetzten Körper« und schließt dabei die »mechanischen« (d. h. die geometrischen) sowie die »physikalischen« Aspekte der Molekülstruktur bewußt aus¹⁵. Indem er sagt »... aber wir können doch, den Begriff der physikalischen* Atome gänzlich unberücksichtigt lassend, nicht leugnen, dass die chemischen Eigenschaften eines Körpers besonders durch den chemischen Zusammenhang der ihn constituierenden Elemente bedingt werden.«, unterscheidet er nur Zentren, zwischen denen ein chemischer Zusammenhang im oben genannten Sinn besteht, und solche, zwischen denen er nicht besteht. Hierbei muß der Begriff des »chemischen Zusammenhangs« nicht notwendigerweise mit dem der chemischen Bindung, wie wir ihn heute in seiner physikalischen Interpretation verstehen, zusammenfallen. Die auf der Basis des Begriffs der »chemischen Struktur« entwickelte Formelsprache, deren wesentliche Elemente der Valenzstrich und das chemische Symbol des jeweiligen Elementes sind, läßt sich somit nicht immer mit der historisch entwickelten Interpretation des Valenzstriches als lokalisierter kovalenter Bindung in Übereinstimmung bringen.

Es sei aber festgehalten: nicht der Butlerov'sche Begriff der »chemischen Struktur« bzw. der Valenzstrich ist überholt, sondern seine all zu enge Interpretation ist revisionsbedürftig. Der Butlerov'sche Begriff der »chemischen Struktur«: erfaßt nur gewisse topologische Eigenschaften des Moleküls und unterscheidet sich damit seinem Wesen nach vom physikalischen Bindungsbegriff.

2. GRAPHENTHEORETISCHER FORMALISMUS ZUR BESCHREIBUNG CHEMISCHER REAKTIONEN

Diese topologische Aspekte werden durch den Formalismus der Graphentheorie erfaßt. So konnte anhand der graphentheoretischen Untersuchung von »nichtklassischen Übergangszuständen« bei der Demjanow-Umlagerung gezeigt werden, daß diese Reaktion einer formalen Behandlung zugänglich ist¹⁶. Hierbei wurde der Schwerpunkt auf die kombinatorisch-mengentheoretische Darstellung der die Reaktion beschreibenden Graphen gelegt und ein mögliches Bild für die Struktur der Reaktion abgeleitet.

Im Folgenden soll an einem weiteren Beispiel die graphentheoretische Behandlung von »Übergangszuständen« bei S_N1 -Reaktionen ausgehend vom Butlerov-schen Begriff der »chemischen Struktur« erläutert werden. Dabei werden die die Reaktion beschreibenden Graphen stets auf anschauliche Weise dargestellt.

Als Beispiel wird das bei einer Teilreaktion der Solvolyse von Allylcarbinylamin mit salpetriger Säure auftretende $C_4H_7^+$ -Kation gewählt, da es trotz seiner relativ großen Anzahl von Reaktionsmöglichkeiten verhältnismäßig einfach überschaubar ist¹⁷. Während jedoch in der oben genannten Arbeit¹⁶ ausschließlich Gerüstumlagerungen dieses Systems betrachtet wurden, soll jetzt auch die Frage der intramolekularen Wasserstoffverschiebungen (»Hydridverschiebungen«) diskutiert werden.

2.1. Produkte der Solvolyse von Allylcarbinylamin mit salpetriger Säure

Bei der Solvolyse von Allylcarbinylamin, Ia, mit salpetriger Säure erhält man neben dem erwarteten 3-Buten-1-ol (Allylcarbinol), Ib, als weitere Re-

* Hervorhebung im Original

aktionsprodukte unter anderem* das 3-Buten-2-ol (α -Methylallylalkohol), II, und das 2-Buten-1-ol (Crotylalkohol), III (Abbildung 1)¹⁸⁻²⁰.

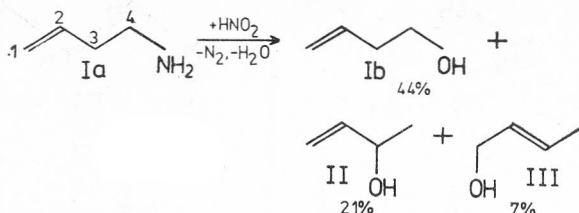


Abbildung 1. Teilreaktion bei der Solvolyse von Allylcarbinylamin mit salpetriger Säure.²⁰

Diesen Befund erklärt man mit der Annahme einer nach einem S_N1 -Mechanismus verlaufenden Reaktion bei der infolge einer »Hydridverschiebung« im primär gebildeten Allylcarbinylkation, IV, das »nichtklassische« 1-Methylallyl-kation, V, als »Übergangszustand« auftritt (Abbildung 2). Dieses

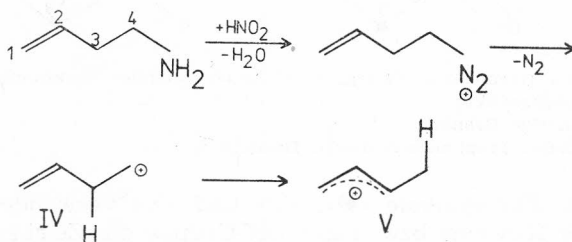


Abbildung 2. Mechanismus der Bildung des Allylcarbinylkations und dessen Umlagerung zum 1-Methylallylkation.

Kation reagiert anschließend mit Wasser zu den beiden olefinischen Alkoholen II und III. Bei der graphentheoretischen Beschreibung soll zunächst nur diese Reaktion ($V \rightarrow II + III$) betrachtet werden.

2.2. Die Graphen der Produkte der Reaktion des 1-Methylallylkations zu α -Methylallylalkohol und Crotylalkohol

Zur graphentheoretischen Behandlung dieser Reaktion unter Zugrundelegung der kombinatorischen Möglichkeiten der Anordnung der Valenzstriche (Bindungsrelationen in den Strukturformeln) der Reaktionsprodukte ist es notwendig, die chemische Formelsprache in die Ausdrucksweise der Graphentheorie zu übersetzen (vgl. Abbildung 3). Auf die dabei auftretenden Probleme wurde in Referenz 16 ausführlich eingegangen.

Wir machen uns bei dieser Übersetzung den bereits historisch erfolgten Übergang von der Butlerov-schen Schreibweise zur wesentlich abstrakteren Kurzschreibweise der heutigen organischen Chemie zunutze. Die einzelnen Atomgruppen werden durch verschieden gefärbte Knoten im Graphen wiedergegeben, wobei die Färbung die Art (Beschaffenheit) der Atomgruppen kennzeichnet. So werden zur Charakterisierung der Kohlenwasserstoffgruppen CH,

* Außer den genannten Produkten entsteht bei der Solvolyse von Allylcarbinylamin noch Cyclopropylcarbinol und Cyclobutanol; zu ihrer Bildung werden intermediär auftretende »nichtklassische« Bicyclobutoniumionen angenommen. Die hiermit verbundene Problematik wurde in Referenz 16 eingehend behandelt.

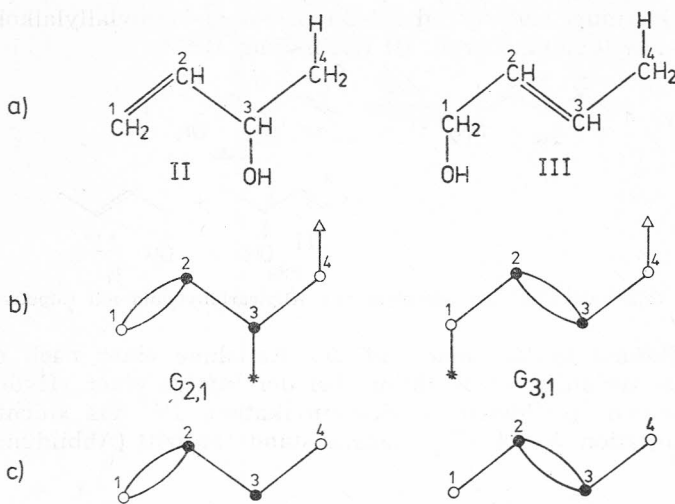


Abbildung 3. Graphentheoretische Abbilder auftretender Reaktionsprodukte

(a) Reaktionsprodukte

(b) dazugehörige Graphen

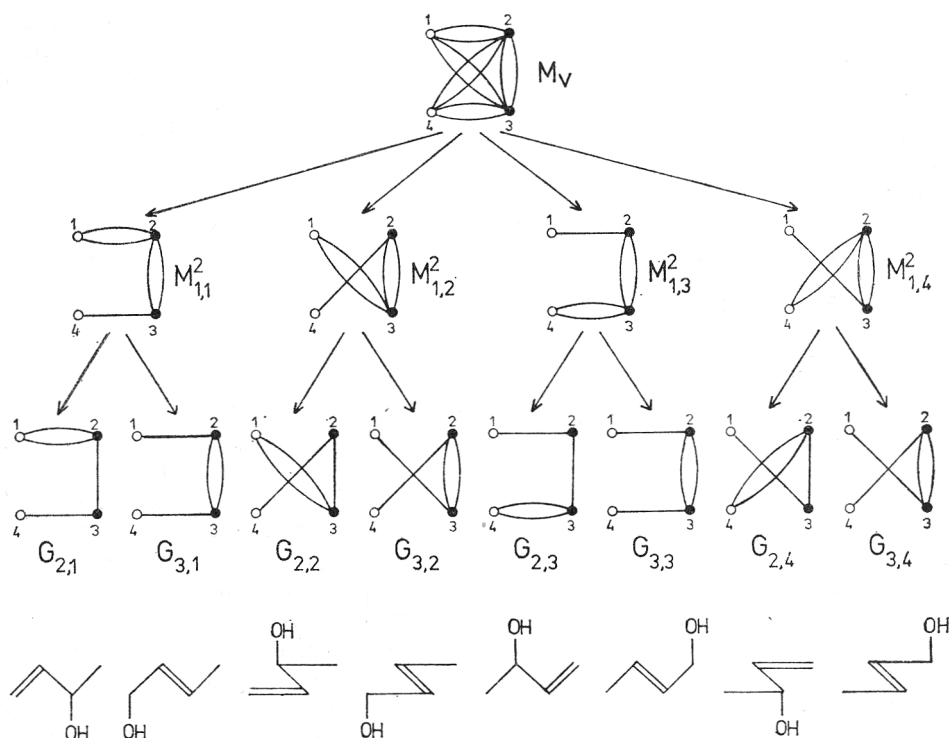
(c) vereinfachte graphentheoretische Darstellung.

CH_2 und CH_3 die Farbsymbole »●«, »○« und »⊙« verwendet, während zur Darstellung eines H-Atoms bzw. einer OH-Gruppe die Zeichen »△« bzw. »*« benutzt werden. Die Butlerov-schen Valenzstriche zwischen den »chemisch zusammenhängenden« Atomen bzw. Atomgruppen werden als Kanten zwischen den Knoten dargestellt.

Um den graphentheoretischen Formalismus in übersichtlicher Form ableiten zu können, wird vorerst vom Unterschied zwischen den beiden endständigen Gruppen CH_2 und CH_3 des Kations abgesehen (vgl. Abschnitt 3.) und das fehlende Wasserstoffatom der Einfachheit halber nicht mit eingezeichnet. Ebenso soll im Folgenden der Knoten, der der OH-Gruppe entspricht, weggelassen werden. Auf diese Weise erhält man für die Reaktionsprodukte II und III die in Abbildung 3c angegebene vereinfachte Darstellung der Graphen $G_{2,1}$ und $G_{3,1}$. Aus den Graphen $G_{2,1}$ und $G_{3,1}$ können durch Permutation der Ziffern von Knoten gleicher Farbe jeweils drei weitere Graphen $G_{2,2}$, $G_{2,3}$ und $G_{2,4}$ bzw. $G_{3,2}$, $G_{3,3}$ und $G_{3,4}$ abgeleitet werden, die alle möglichen Reaktionsprodukte der Teilreaktion $V \rightarrow \text{II} + \text{III}$ beschreiben (Abbildung 4).

2.3. Die Graphen des Molekülreaktionsraumes

Wie man gemeinhin den »nichtklassischen Zustand« des Carbokations V elektronentheoretisch auch beschreiben mag, jede Aussage über die momentane physikalische Struktur dieses »Zustands« hat in hohem Maße einen spekulativen Charakter, sofern sie behauptet, die geometrische und physikalische Struktur des »Übergangszustands« vollständig zu beschreiben. Bei der graphentheoretischen Behandlung des »Übergangszustands« gehen wir davon aus, daß die Produkte der Reaktion aus dem »Übergangszustand« entstanden sind und demzufolge sich ihre Strukturen im »Übergangszustand« wiederfinden müssen. Entsprechend diesen Überlegungen lassen sich durch Überlagerung je


 Abbildung 4. Schema der Übergänge $M_V \rightarrow M_{1,j}^2 \rightarrow G_{i,j}$ und deren chemische Urbilder.

zweier Produktgraphen $G_{2,j}$ und $G_{3,j}$ ($j = 1, \dots, 4$) vier Graphen $M_{1,j}^{2*}$ erzeugen, die diesen »Übergangszustand« beschreiben.

Alle Graphen $M_{1,j}^2$ stellen das gleiche Molekül dar: das Methylallylkation (V); und es gibt in unserem graphentheoretischen Modell keinen Grund, einen von ihnen besonders hervorzuheben. Wir betrachten sie als Bilder der verschiedenen Möglichkeiten der Selbstwechselwirkung des Systems — also der Reaktion des Moleküls sich selbst gegenüber.

Da keiner der Graphen $M_{1,j}^2$ vor den anderen ausgezeichnet ist, stellen sie nur *in ihrer Gesamtheit* den Molekülreaktionsraum *vollständig* dar. Der Molekülreaktionsraum ist das System (der Raum) aller bei einer Reaktion zwischen den Atomen der Moleküle auftretenden Relationen, die für diese Reaktion wesentlich sind. Graphentheoretisch kann man diese Gesamtheit durch einen einzigen Graphen M_V beschreiben (Abbildung 4, vgl. 16, Kap. 3.3.). Dieser von uns als »vollständiger Molekülreaktionsgraph« bezeichnete Graph M_V liefert im Gegensatz zu jedem einzelnen Graphen $M_{1,j}^2$ eine einheitliche

* Nach der Referenz 16, Kap. 3.4. vorgeschlagenen Nomenklatur sind die Graphen $M_{1,j}^2$ Molekülreaktionsgraphen 2. Ordnung, da sie den Übergang zwischen zwei Produktstrukturen in einem Bild darstellen. Der Begriff »Molekülreaktionsgraph« darf nicht mit dem von Balaban definierten »Reaktionsgraphen«¹ verwechselt werden, der die Produkte der Reaktion (Knoten) und mögliche Übergänge zwischen ihnen (Kanten) beschreibt.

Beschreibung der Reaktion und kann daher als Repräsentant des untersuchten reagierenden Systems aufgefaßt werden. Er enthält alle Reaktionsmöglichkeiten bezogen auf die vorliegende Teilreaktion bei der Desaminierung von Allylcarbinyllamin. In Umkehrung zu seiner Konstruktion lassen sich aus ihm die Graphen $G_{i,j}$ ($i = 2, 3; j = 1, \dots, 4$) aller Reaktionsprodukte der betrachteten Teilreaktion herleiten (Abbildung 4).

2.4. Die Permutationsgruppen der Graphen M_v , $M_{1,j}^2$ und $G_{i,j}$

Die Menge der Permutationen

$$\begin{aligned} P_1 &= (1) (2) (3) (4) \quad (\text{identische Permutation}) \\ P_2 &= (1) (2\ 3) (4) \\ P_3 &= (1\ 4) (2\ 3) \\ P_4 &= (1\ 4) (2) (3) \end{aligned}$$

die jeweils Knoten gleicher Farbe in den Graphen $G_{i,j}$, $M_{1,j}^2$ und M_v vertauschen, bildet hinsichtlich ihrer Hintereinanderausführung eine Gruppe, die isomorph zur Klein-schen Vierergruppe V_4 ist. Hierbei überführen die Permutationen die Graphen $G_{i,j}$, $M_{1,j}^2$ bzw. M_v entweder in sich (Automorphismus), oder sie erzeugen einen anderen Graphen der gleichen Klasse (Isomorphismus).

Es läßt sich zeigen, daß die Gruppen, die sich aus jeweils allen Isomorphismen und Automorphismen der Graphen M_v , $M_{1,j}^2$ bzw. $G_{i,j}$ zusammensetzen, für jede dieser Klassen von Graphen gleich sind. Dieser Sachverhalt folgt unmittelbar aus der Tatsache, daß alle bei der untersuchten Reaktion auftretenden Graphen die gleichen Farbeigenschaften haben und daß daher bei jeder der genannten Klasse von Graphen nur die Permutationen P_1 bis P_4 zulässig sind.

Zwischen den Farbeigenschaften der Graphen $G_{i,j}$, $M_{1,j}^2$ und M_v und der Ordnung der Automorphismengruppe des vollständigen Molekülreaktionsgraphen M_v läßt sich folgender allgemeiner Zusammenhang angeben:

Die Anzahl der verschiedenen Farben der Graphen $G_{i,j}$, $M_{1,j}^2$ bzw. M_v sei jeweils n ; die Zahl der Knoten mit der Farbe i ($i = 1, 2, \dots, n$) betrage jeweils N_i . Dann existieren entsprechend den Gesetzen der Kombinatorik insgesamt

$$N_1! \cdot N_2! \cdot \dots \cdot N_n! = \prod_{i=1}^n N_i!$$

zulässige Permutationen, bei denen nur Ziffern von Knoten jeweils gleicher Farbe unabhängig voneinander vertauscht werden. Da nun die Automorphismengruppe des vollständigen Molekülreaktionsgraphen M_v alle zulässigen Permutationen der Knotenziffern von M_v als Elemente enthält, muß ihre Ordnung genau $\prod_{i=1}^n N_i!$ betragen.

Innerhalb der Menge aller Graphen und Teilgraphen des Molekülreaktionsraumes kann es demnach keine Graphen geben, die Elemente dieser Menge sind und deren Automorphismengruppe eine höhere Ordnung aufweist als die der Automorphismengruppe des vollständigen Molekülreaktionsgraphen.

3. REAKTIONSMCHANISMEN

Nimmt man für die betrachtete Reaktion des Methylallylkations zu den beiden olefinischen Alkoholen II und III einen S_N1 -Mechanismus, d. h. kationische »Übergangszustände«, an, so ist zunächst nicht ersichtlich, wie sich die

in Abbildung 4 dargestellten Alkohole bzw. die ihnen entsprechenden Kationen ineinander umwandeln können. Daher werden — auch wenn man die einzelnen Zentren unterscheidet — im allgemeinen nur zwei verschiedene Produkte bei der Hydrolyse des Methylallylkations angegeben, beispielsweise die durch die Graphen $G_{2,1}$ und $G_{3,1}$ beschriebenen Alkohole. Hierbei werden jedoch bestimmte Einschränkungen bezüglich der Reaktionsmöglichkeiten des Methylallylkations gemacht. Ändert man die an die Reaktion gestellten Bedingungen, so sind unter Zugrundelegung eines S_N1 -Mechanismus auch Übergänge zwischen den übrigen Produkten möglich. Bei geeigneter Reaktionsführung sollten die entsprechenden Produkte experimentell nachzuweisen sein.

Im Folgenden sollen die Graphen der unter verschiedenen Randbedingungen bei Annahme eines S_N1 -Mechanismus zu erwartenden Produkte abgeleitet werden.

3.1. Allylresonanz

Im einfachsten Fall sei nur die Allylresonanz²¹ zugelassen. Hierbei enthält ein Methylallylkation bereits alle Reaktionsmöglichkeiten zwischen den Reaktionsprodukten. Die Reaktion wird also durch einen einzigen Graphen $M^2_{1,j}$ vollständig beschrieben. Gegenseitige Umlagerungsreaktionen zwischen zwei Methylallylkationen, graphentheoretisch ausgedrückt durch Permutationen der Knotenziffern von $M^2_{1,j}$, sind nicht erlaubt. In diesem Fall ist der betreffende Graph $M^2_{1,j}$ gleich dem vollständigen Molekülreaktionsgraphen M_V . Abbildung 5 zeigt das graphentheoretische Schema für diese Reaktion.

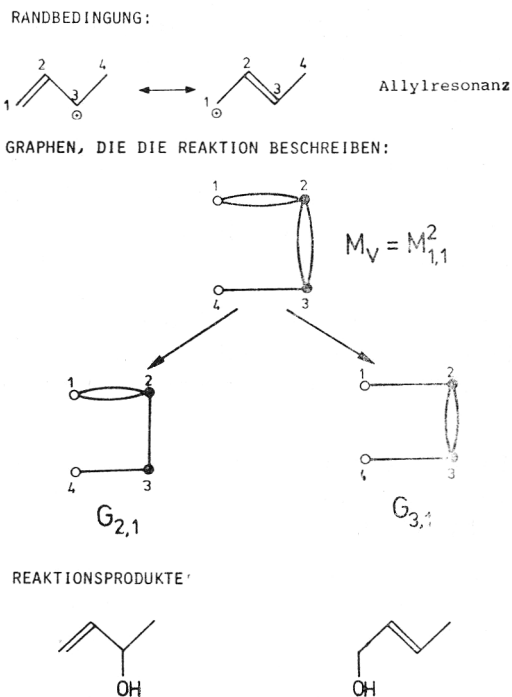


Abbildung 5. Graphentheoretisches Schema für die Reaktion $V \rightarrow II + III$ bei Annahme von Allylresonanz.

3.2. *Allylresonanz + Wasserstoffverschiebung*

Der für die Bildung der Produkte II und III entscheidende Schritt ist die Herausbildung des Methylallylkations V. Hierfür wird eine intramolekulare »1.2.-Hydridverschiebung«²² eines Wasserstoffs vom Kohlenstoffzentrum 3 zum Zentrum 4 (vgl. Abbildung 2) angenommen.

Ebenso wie beim Übergang vom Allylcarbinylkation IV zum Methylallylkation V kann für das Methylallylkation selber eine intramolekulare Wasserstoffverschiebung angenommen werden, die zu einer Entartung^{23,24} dieses Systems führt. Hierbei wird der Wasserstoff vom Zentrum 1 zum Zentrum 4 übertragen; es handelt sich um eine 1.4-Wasserstoffverschiebung. Voraussetzung für einen solchen Mechanismus ist, daß die Wasserstoffverschiebung schneller oder mindestens mit vergleichbarer Geschwindigkeit wie der Angriff der OH-Gruppe erfolgt.

Im Folgenden sollen die graphentheoretischen Modelle für die Bildung der Produkte I, II und III aus dem Allylcarbinylkation, im ersten Fall unter Berücksichtigung teilweiser (1.4-) und im zweiten Fall unter Annahme vollständiger Wasserstoffverschiebung abgeleitet werden.

3.2.1. *1.4-Wasserstoffverschiebung.* — In Abbildung 6 wird ein graphentheoretisches Schema für eine mögliche Übertragung des Wasserstoffs auf die Zentren 1 oder 4 des Kohlenstoffgerüsts gezeigt. Mit Hilfe dieses Modells kann neben den Graphen $G_{2,1}$ und $G_{3,1}$ auch das Auftreten von $G_{2,3}$ und $G_{3,3}$ in Abbildung 4 erklärt werden. Die ihnen entsprechenden Alkohole sollten bei Auftreten eines solchen Mechanismus im Reaktionsgemisch zu finden sein, nicht jedoch die durch die Graphen $G_{2,2}$, $G_{2,4}$, $G_{3,2}$ und $G_{3,4}$ beschriebenen Produkte.

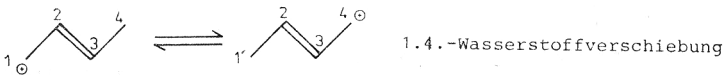
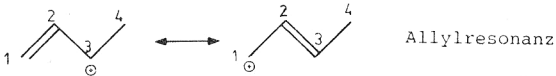
Im Unterschied zu Abbildung 4 wurde im vorliegenden graphentheoretischen Modell ein fünfter Knoten, der ein Wasserstoff charakterisiert, und die mit ihm inzidenten Kanten $\{5,1\}$ und $\{5,4\}$ neu eingeführt. Es ergeben sich dabei die gleichen Produkte wie in dem Schema, wo dieser Knoten fortgelassen wurde. Das Hinzufügen eines fünften Knotens bietet in diesem Fall also keine zusätzliche Information gegenüber dem Fall, daß man die Wasserstoffverschiebung nicht explizit berücksichtigt, sondern die hierdurch bedingte Gleichwertigkeit der Zentren 1 und 4 nur durch die Farbgleichheit ihrer Knoten betont.

Das Produkt I erklärt sich bei der Annahme dieses Reaktionsmechanismus aus einer gesonderten Reaktion des Allylcarbinylkations vor dessen Umwandlung in das Methylallylkation.

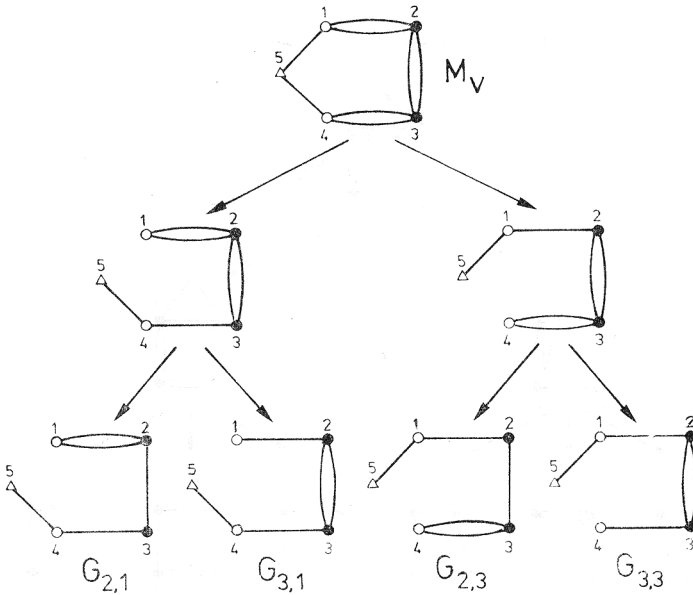
3.2.2. *Vollständige Wasserstoffverschiebung.* — Eine hierzu alternative Vorstellung wäre, daß der Wasserstoff beim Hinzutreten der OH-Gruppe sich an jedes der vier Kohlenstoffzentren anlagern kann. Man setzt hierbei voraus, daß im Molekülreaktionsraum des Methylallylkations wie auch im oben diskutierten Fall keine Fixierung des Wasserstoffs im klassischen Sinn vorliegt und daß dies erst durch den Übergang zum Alkohol geschieht.

Im graphentheoretischen Modell findet dies seinen Ausdruck darin, daß man in ähnlicher Weise wie bei der 1.4.-Wasserstoffverschiebung im Graphen M_V einen fünften, anders gefärbten Knoten mit vier Kanten zu den vier Knoten, die das Kohlenstoffgerüst symbolisieren, einfügt. Damit ergeben sich 6 voneinander verschiedene Produkte anstatt der 4 Produkte im Fall der endständigen

RANDBEDINGUNGEN:



GRAPHEN, DIE DIE REAKTION BESCHREIBEN:



REAKTIONSPRODUKTE:

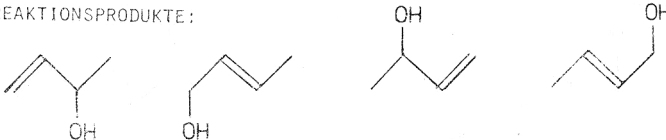


Abbildung 6. Graphentheoretisches Schema für die Reaktion $V \rightarrow II + III$ bei Annahme von Allylresonanz und 1,4-Wasserstoffverschiebung.

Wasserstoffverschiebung (Abbildung 7). Voraussetzung hierfür ist wiederum, daß alle C-Atome unterschiedbar sind, so daß man sie unterschiedlich nummerieren kann.

Unter der Voraussetzung, daß die Zentren 1 bis 4 nicht alle unterscheidbar sind, erhält man die Produkte I, II und III der Abbildung 1. Damit bietet die zweite Annahme die Möglichkeit, die Entstehung aller Produkte der in Abbildung 1 dargestellten Teilreaktion der Solvolyse des Allylcarbinylamins aus nur

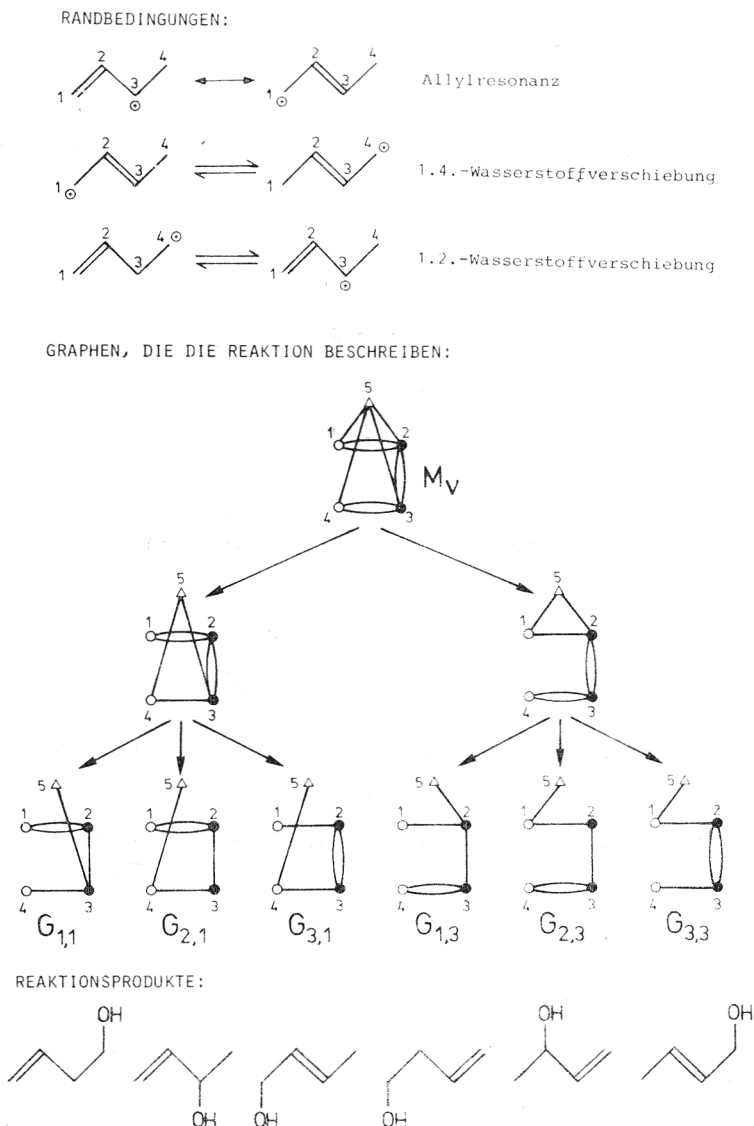


Abbildung 7. Graphentheoretisches Schema für die Reaktion $IV \rightarrow I + II + III$ bei Annahme von Allylresonanz und vollständiger Wasserstoffverschiebung.

einem Molekülreaktionsraum abzuleiten, während im anderen Fall (Umwandlung des Allylcarbinylkations in das Methylallylkation und nachfolgende 1.4.-Wasserstoffverschiebung) mindestens zwei Molekülreaktionsräume erforderlich sind.

Der Molekülreaktionsraum darf nicht als der geometrischphysikalische Raum des »Übergangskomplexes« angesehen, sondern muß vielmehr als Raum der Möglichkeiten der Reaktion betrachtet werden. Der Vorteil des hier angewandten graphentheoretischen Verfahrens ist nun, daß es gestattet, das Reaktionsgeschehen in nur einem Graphen, dem vollständigen Molekülreaktionsgraphen M_v , zu beschreiben, aus dem die Graphen aller möglichen Produkte dieser Reaktion auf einfache Weise ableitbar sind. Hiermit wird die Butlerov'sche Forderung nach einer einheitlichen Darstellung von Molekülen bzw. im erweiterten Sinne nach einheitlicher Darstellung des Reaktionsgeschehens in einem Molekül erfüllt.

Zur Konstruktion des Molekülreaktionsgraphen selbst benötigt man nur die Angabe der Klassen strukturisomerer Produkte gleicher Konstitution, nicht jedoch alle Produkte einer Klasse, die sich durch eine Permutation chemisch gleichwertiger Objekte (Atome oder Atomgruppen) bzw. Knoten gleicher Farbe ergeben. Man benötigt also die Angabe wenigstens eines Elementes der Isomorphismengruppe jedes Produktgraphen zur Konstruktion des zugehörigen Molekülreaktionsgraphen wie auch der isomeren Produktgraphen. Die verschiedenen Klassen der Strukturisomeren kann man wiederum aus nur einem Produktgraphen bzw. den Graphen der Edukte gegebener graphentheoretischer Partition der Knotengrade²⁵ unter Beachtung gewisser Randbedingungen erzeugen.

Nimmt man an, daß bei der betrachteten Solvolyse des Allylcarbinylamins keine Zyklisierung, keine Kettenverzweigung und keine Spaltung des Kohlenstoffgerüsts stattfinden, dann erhält man aus dem Ausgangsprodukt durch Variation der Partition $\Pi = 10$ des Graphen des 3-Buten-1-ol (vgl. Abbildung 8) nur noch eine weitere graphentheoretische Partition mit fünf Knoten ($p = 5$) und fünf Kanten ($q = 5$):

$$\Pi_I = (2,3,2,2,1)$$

$$\Pi_{II,III} = (2,3,3,1,1) = (1,2,3,3,1)$$

Die graphentheoretische Partition $\Pi_{II,III}$ ist nicht einfach, d. h. es gibt mehr als einen Graphen dieser Partition, wobei diese Graphen nicht miteinander isomorph sind. Es sind dies die Graphen $G_{2,j}$ und $G_{3,j}$ der Produkte II und III.

3.3. Allylresonanz + Allyl-Cyclopropyl-Umlagerung + Cyclopropyl-Cyclopropyl-Umlagerung

Vergleicht man das in Abbildung 4 dargestellte graphentheoretische Schema der Übergänge $M_v \rightarrow M_{1,j}^2 \rightarrow G_{1,j}$ mit den in den (Abbildungen 5—7) angegebenen Schemata, so kann bisher bei Annahme eines S_N1 -Mechanismus das Auftreten von insgesamt acht verschiedenen Produkten entsprechend den acht verschiedenen Graphen $G_{2,j}$ und $G_{3,j}$, die man bei unterschiedlicher Numerierung

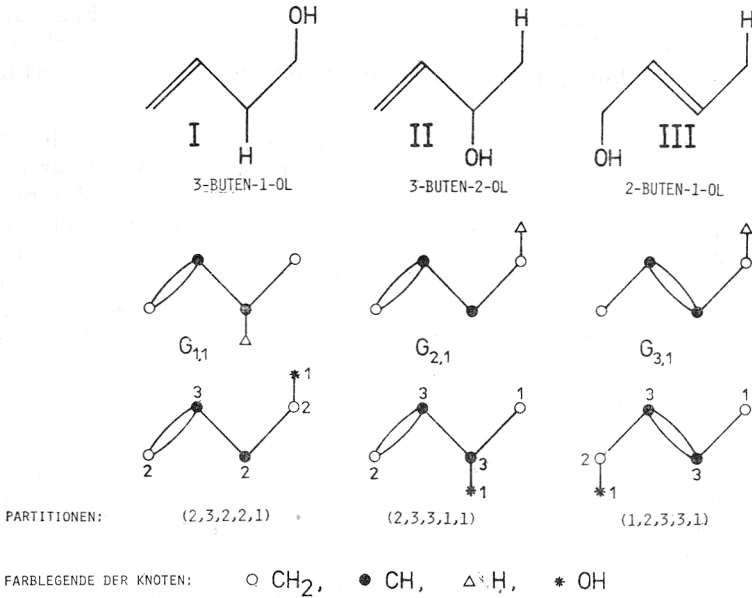
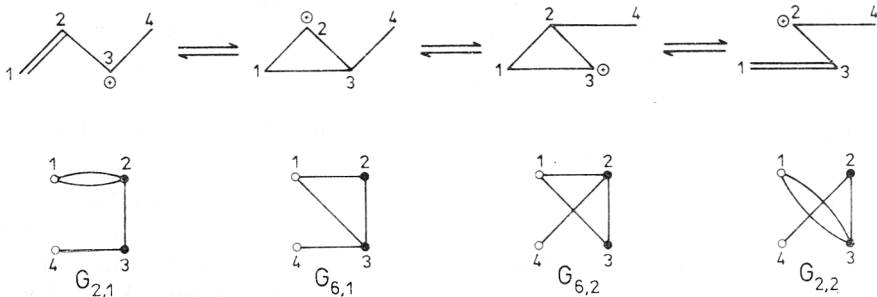


Abbildung 8. Produkte, deren Graphen und Partitionen.

erhält, nicht erklärt werden. So gibt es z. B. bei Zugrundelegung der Alkohole I, II und II bzw. ihrer Kationen keine nach einem S_N1 -Mechanismus verlaufende Folge von Umlagerungsreaktionen, die die durch die Graphen $G_{2,1}$ und $G_{2,2}$ dargestellten Produkte ineinander überführt.

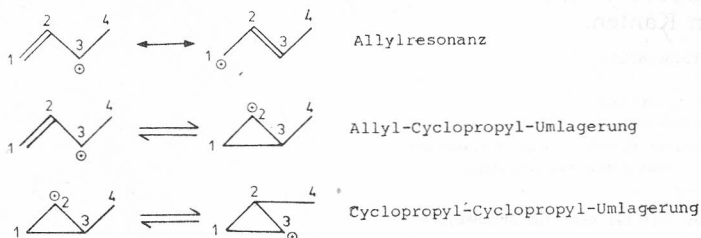
Dieses Problem kann erst bei Annahme eines weiteren an der Reaktion beteiligten Produktes gelöst werden: des 2-Methylcyclopropylkations bzw. des entsprechenden Alkohols. Der Graph von 2-Methyl-cyclopropanol (VI) hat die gleiche Partition $\Pi = (3, 3, 2, 1, 1)$ wie die Graphen der beiden allylischen Alkohole II und III; er besitzt aber eine andere Struktur. 2-Methyl-cyclopropanol bzw. das zugrundeliegende Kation entsteht aus den Alkoholen II bzw. III durch Cyclisierung (Allyl-Cyclopropyl-Umlagerung). Als weitere Reaktionen kann das 2-Methyl-cyclopropylkation z. B. Cyclopropyl-Cyclopropyl-Umlagerungen eingehen, die zu seiner Entartung führen^{23,24}. Durch eine Folge von Allyl-

Abbildung 9. Überführung der den Graphen $G_{2,1}$ und $G_{2,2}$ entsprechenden Produkte bei Annahme eines S_N1 -Mechanismus.

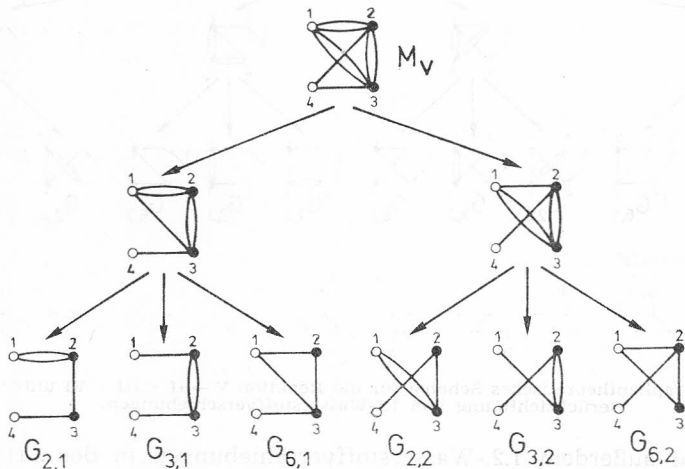
-Cyclopropyl-, Cyclopropyl-Cyclopropyl- und Cyclopropyl-Allyl-Umlagerungen können jetzt die den Graphen $G_{2,1}$ und $G_{2,2}$ entsprechenden Produkte mittels eines S_N1 -Mechanismus ineinander übergehen (Abbildung 9).

Läßt man neben der Allylresonanz Allyl-Cyclopropyl- und Cyclopropyl-Cyclopropyl-Umlagerungen zu, so erhält man das in Abbildung 10 dargestellte Schema für die Reaktion $V \rightarrow II + III + VI$. Hierbei können alle kationisch verlaufenden Übergänge zwischen allylischen Alkoholen erklärt werden, die durch die Graphen $G_{2,2}$, $G_{3,1}$, $G_{2,2}$ und $G_{3,2}$ in Abbildung 4 beschrieben werden.

RANDBEDINGUNGEN:



GRAPHEN, DIE DIE REAKTION BESCHREIBEN:



REAKTIONSPRODUKTE:

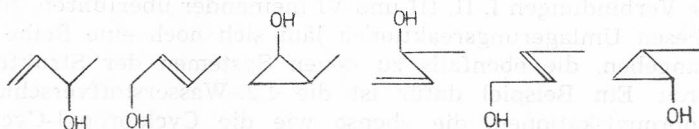


Abbildung 10. Graphentheoretisches Schema für die Reaktion $V \rightarrow II + III + VI$ (2-Methylprop-1-ol) bei Annahme von Allylresonanz, Allyl-Cyclopropyl- und Cyclopropyl-Cyclopropyl-Umlagerungen.

3.4. Allylresonanz + Allyl-Cyclopropyl-Umlagerung + Cyclopropyl-Cyclopropyl-Umlagerung + 1.4.-Wasserstoffverschiebung

Um alle in Abbildung 4 angegebenen Alkohole bei Annahme eines S_N1 -Mechanismus ineinander überführen zu können, müssen neben den letztgenannten Reaktionsmöglichkeiten auch 1.4.-Wasserstoffverschiebungen zugelassen werden. Man erhält auf diese Weise die 12 in Abbildung 11 dargestellten Graphen $G_{i,j}$ ($i = 2, 3, 6$), die je vier Alkohole der Struktur II, III und VI beschreiben. Der vollständige Molekülreaktionsgraph M_V ist in diesem Fall gleich dem Graphen M_V , der nur die Reaktionen des Methylallylkations beschreibt (vgl. Abbildung 4). Er ergibt sich aus Abbildung 11 durch Weglassen des fünften Knotens, der das Wasserstoffatom charakterisiert, und der mit ihm inzidenten Kanten.

RANDBEDINGUNGEN:

- Allylresonanz
- Allyl-Cyclopropyl-Umlagerung
- Cyclopropyl-Cyclopropyl-Umlagerung
- 1.4.-Wasserstoffverschiebung

GRAPHEN, DIE DIE REAKTION BESCHREIBEN:

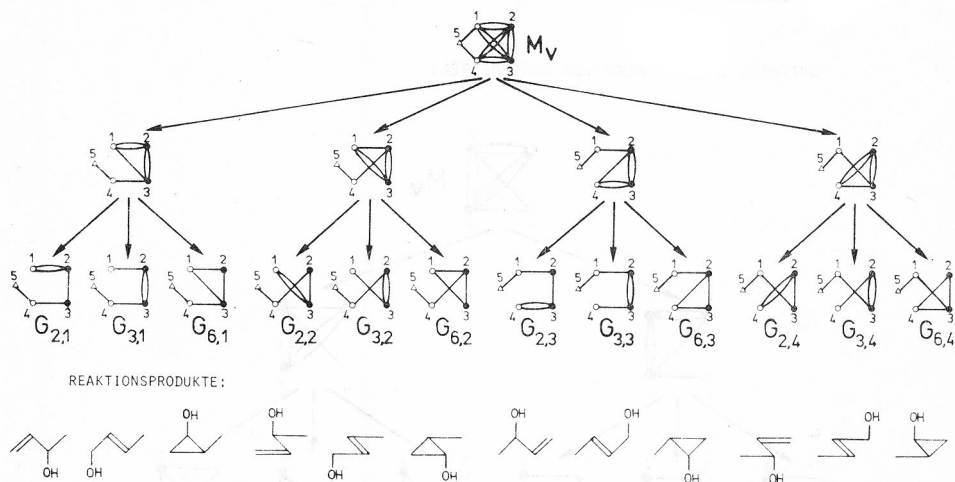


Abbildung 11. Graphentheoretisches Schema für die Reaktion $V \rightarrow II + III + VI$ unter zusätzlicher Berücksichtigung von 1.4.-Wasserstoffverschiebungen.

Lässt man außerdem 1.2.-Wasserstoffverschiebungen in den offenkettigen Verbindungen zu, so erhält man vier weitere Graphen, die verschiedenen Allylcarbinolen entsprechen. Abbildung 12 faßt die genannten kationischen Übergänge, die die Verbindungen I, II, III und VI ineinander überführen, zusammen.

Neben diesen Umlagerungsreaktionen läßt sich noch eine Reihe weiterer Reaktionen angeben, die ebenfalls zu neuen Systemen der Struktur II, III und VI führen. Ein Beispiel dafür ist die 1.2.-Wasserstoffverschiebung in 2-Methylcyclopropyl-kationen, die ebenso wie die Cyclopropyl-Cyclopropyl-Umlagerung zu einer Entartung dieses Systems führt. Die sich bei Einbeziehung dieser weiteren Umlagerungsmöglichkeiten ergebenden Reaktionsstrukturen werden an einer anderen Stelle ausführlich behandelt²⁶.

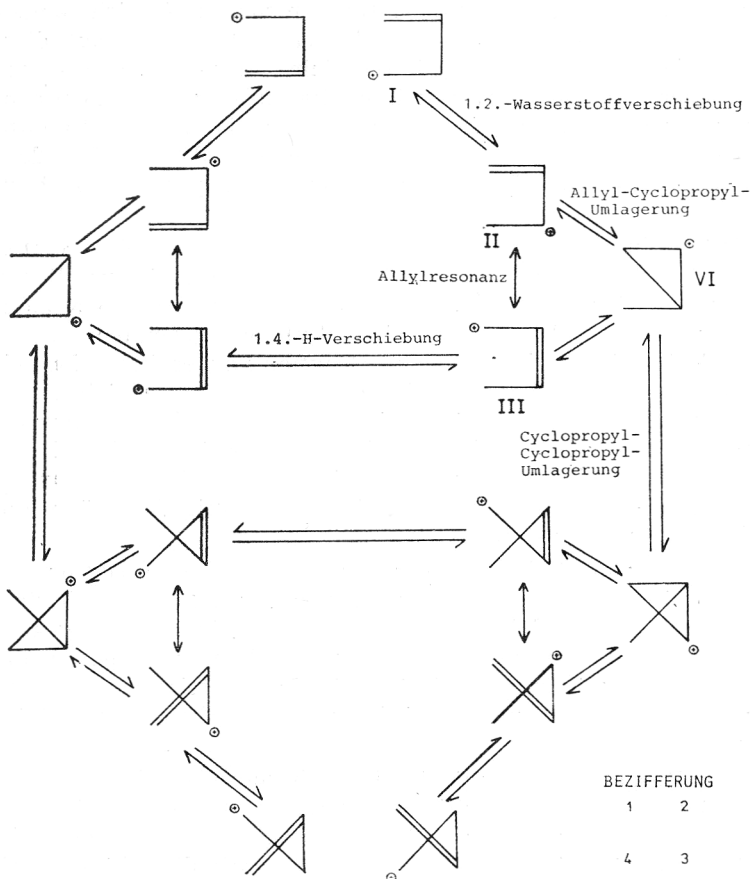


Abbildung 12. Kationische Umlagerungen, die die Verbindungen I, II, III und VI ineinander überführen.

4. CHEMISMUS UND MECHANISMUS EINER REAKTION

Es stellt sich nun jedoch die Frage, worin der wesentliche Unterschied zwischen der graphentheoretischen Beschreibung chemischer Reaktionen und der mechanistischen Betrachtungsweise besteht. Hierbei wird es notwendig, zwischen den Begriffen »Chemismus« und »Mechanismus« zu unterscheiden²⁷.

Mit Hilfe des Reaktionsmechanismus wird versucht, die Art und Weise des Übergangs zweier oder mehrerer chemischer Systeme ineinander zu erklären. Dabei werden bestimmte — physikalische oder geometrische — Annahmen über die intermediär auftretenden »Übergangszustände« gemacht. So wird z. B. zwischen ionischen, radikalischen oder pericyclischen Reaktionsmechanismen unterschieden, je nachdem, welche Art von »Übergangskomplexen« an der Reaktion beteiligt ist.

Alle diese Annahmen sind mehr oder weniger spekulativ, will man damit die Natur des Übergangs zwischen chemischen Spezies erfassen. Denn einerseits werden die »Übergangszustände« als sehr kurzlebig und damit im allge-

meinen einer unmittelbaren Beobachtung nicht zugänglich angenommen. Weitaus schwerwiegender ist aber die Tatsache, daß man auf diese Weise versucht, die chemische Reaktion mit Hilfe einer physikalischen — und damit nicht-chemischen — Struktur zu erklären. Hierdurch verleiht man dem chemischen Objekt zwar eine gewisse Bestimmtheit; doch ist diese Bestimmtheit nicht in dem Objekt selber begründet, sondern erscheint als ihm Fremdes, Äußerliches. Es ist daher nach Hegel »nirgend ein Prinzip der Selbstbestimmung vorhanden«²⁷.

Zur Beschreibung einer chemischen Reaktion ist es also relativ gleichgültig, nach welchem (physikalischen) Reaktionsmechanismus dieser Prozeß abläuft. Dagegen wird das Wesentliche des chemischen Prozesses dadurch charakterisiert, welchen anderen chemischen Systemen gegenüber ein gegebenes chemisches System in der betreffenden Reaktion wirken kann. Das chemische Objekt ist damit gegenüber der Bestimmtheit nicht mehr gleichgültig, und die Beziehung auf ein anderes gehört seiner Natur an. Dies kennzeichnet den Chemismus der Reaktion²⁷. Indem die Frage einer äußerlichen Bestimmtheit keine Rolle mehr spielt, erfaßt der Chemismus die allgemeinen und wesentlichen Eigenschaften des betrachteten Objektes und geht damit über die mechanistische Betrachtungsweise hinaus.

Die graphentheoretische Beschreibung chemischer Reaktionen ist eine mathematische Formulierung des Chemismus des untersuchten Systems. Denn indem die möglichen Produkte angegeben werden, in die eine gegebene chemische Verbindung bei einer Reaktion übergehen kann, wird gerade das chemische Verhalten des untersuchten Systems in den Mittelpunkt der Betrachtung gestellt, während andererseits von jeder physikalischen Interpretation abgesehen wird.

In engem Zusammenhang mit der Betrachtungsweise des Chemismus steht auch die Möglichkeit der einheitlichen Darstellung des Reaktionsgeschehens. Wesentliche Voraussetzung hierfür ist die Vergleichbarkeit der so beschriebenen Objekte. Dies ist aber nur der Fall, wenn sich die Objekte aufeinander beziehen, und nicht, wenn das Objekt gegenüber seiner Bestimmung gleichgültig ist (mechanistische Betrachtungsweise). So läuft letztlich die Butlerov'sche Forderung nach einer einheitlichen Darstellung eines Moleküls bzw. allgemeiner des Reaktionsgeschehens in einem Molekül auf die Untersuchung des Chemismus des betreffenden System hinaus.

LITERATURVERZEICHNIS

1. A. T. Balaban, *Match* **1** (1975) 33.
2. I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel und P. Gillespie, *Angew. Chem.* **82** (1970) 741; *Angew. Chem. Int. Ed.* **9** (1970) 703.
3. P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis und I. Ugi, *Angew. Chem.* **83** (1971) 691; *Angew. Chem. Int. Ed.* **10** (1971) 687.
4. I. Ugi, D. Maquarding, H. Klusacek, P. Gillespie und F. Ramirez, *Accounts Chem. Res.* **4** (1971) 288.
5. F. Ramirez, S. Pfohl, E. A. Tsolis, J. F. Pilot, C. P. Smith, I. Ugi, D. Marquarding, P. Gillespie und P. Hoffmann, *Phosphorus* **1** (1971) 1.
6. J. Dugundji, P. Gillespie, D. Marquarding und I. Ugi, in: A. T. Balaban (Hrsg.), *Chemical Applications of Graph Theory*, Academic Press, London, New York, San Francisco 1976, S. 107—174.
7. G. Wittig, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1966) 1162.

8. W. G. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 5487.
9. W. G. Klemperer, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 2668.
10. W. G. Klemperer, *J. Amer. Chem. Soc.* **94** (1972) 6940, 8360.
11. W. G. Klemperer, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** (1973) 380, 2105.
12. H. Weissbach, *Strukturdenken in der organischen Chemie*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (DDR) 1971, S. 56 ff.
13. E. C. Hass, *Graphentheoretische Kritik zu Auffassungen von der Struktur des Cyclopropylacarbinylkations*, Diplomarbeit an der Technischen Universität Berlin, 1974.
14. P. J. Plath, *Dialektika* **12** **3** (1977) 19.
15. A. M. Butlerov, *Zeitschrift für Chemie*, Erlangen **4** (1861) 549.
16. E. C. Hass und P. J. Plath, *Bremer Briefe zur Chemie* **1** **1** (1977) 6.
17. E. C. Hass und P. J. Plath, *Graphentheoretische Untersuchung kationischer Übergangszustände bei S_N1 -Reaktionen*, Vortrag auf dem 10. Symposium für Theoretische Chemie, Semmering, 1974.
18. J. D. Roberts und R. H. Mazur, *J. Amer. Chem. Soc.* **73** (1951) 2509.
19. E. Renk und J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.* **83** (1961) 878.
20. K. L. Servis und J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.* **86** (1964) 3773.
21. P. B. D. de la Mare, in: P. de Mayo (Hrsg.), *Molecular Rearrangements*, Vol. 1, John Wiley & Sons, New York, London 1963, S. 27—110.
22. C. D. Nenitzescu, in: G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, *Carbonium Ions*, Vol. II, John Wiley & Sons, New York, London, Sidney 1970, S. 463—520; G. J. Karabatsos und J. L. Fry, *ibid.*, S. 521—571.
23. R. E. Leone und P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **82** (1970) 889; *Angew. Chem. Int. Ed.* **9** (1970) 860.
24. R. E. Leone, J. C. Barborak und P. v. R. Schleyer, in: G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, *Carbonium Ions*, Vol. IV, John Wiley & Sons, New York, London, Sidney 1973, S. 1837—1939.
25. F. Harary, *Graphentheorie*, R. Oldenbourg Verlag, München, Wien 1973, S. 68 ff.
26. E. C. Hass und P. J. Plath, in Vorbereitung.
27. G. W. F. Hegel, *Wissenschaft der Logik*, Zweiter Teil, Verlag von Felix Meiner, Hamburg 1969 (unveränderter Nachdruck der zweiten Auflage von (1934), S. 359 ff.

SAŽETAK

Graf-teorijski studij mehanizma solvolize alilkarbinilamina

P. J. Plath i E. C. Hass

Predložen je topološki model utemeljen na algebarskoj teoriji grafova, za opisanje solvolitičkih reakcija alilkarbinilamina.

GRUPA ZA KATALITIČKU KEMIJU
SVEUČILIŠTE U BREMENU
BREMEN, SAVEZNA REPUBLIKA NJEMAČKA

Prispjelo 1. srpnja 1977.