

## Der Mills-Nixon-Effekt: Zu welchem Ende?

Jay S. Siegel\*

Der Mills-Nixon-Effekt – postuliert in Kenntnis der empirischen Erfolge van't Hoff's und Kekulés – besagt, daß kleine, an Benzol anellierte Ringe eine signifikante Bindungslängenalternanz im Benzolring induzieren sollten, eine vernünftige Annahme, falls Benzol als Gleichgewichtsmischung von Kekulé-Valenztautomeren vorläge. Tatsächlich war zu der Zeit, als Mills und Nixon ihre Hypothese formulierten<sup>[1]</sup>, die Frage, ob die Benzolstruktur als Resonanzhybrid aufzufassen sei oder zwei Tautomere im Gleichgewicht vorliegen, noch ungeklärt. Obwohl die Debatte grundsätzlich zugunsten einer  $D_{6h}$ -Struktur entschieden wurde<sup>[2]</sup>, spukten Reste des veralteten Gleichgewichtsmodells als herausforderndes Postulat in der Literatur und manchen Köpfen herum, ohne daß experimentelle Strukturuntersuchungen Belege geliefert hätten. Jüngste Fortschritte in der organischen Strukturchemie bringen die geometrischen Aspekte dieses Problems zu einem Abschluß. Es ist jedoch lehrreich, die verschlungenen Wege dieses Themas von Beginn an zu verfolgen.

Die Arbeit der Palermo-Schule um Cannizzaro und Paternò im allgemeinen und Guglielmo Koerners Untersuchung der Isomere von halogenierten Benzolen im besonderen führten zur Unterscheidung zwischen statischer und dynamischer (Permutations-)Symmetrie bei Molekülstrukturen<sup>[3]</sup>. Zur Erklärung von Koerners Beobachtungen schien eine hochsymmetrische Benzolstruktur erforderlich zu sein, und viele Chemiker suchten diese in Form einer einzelnen idealen Valenzstruktur<sup>[4]</sup>. Kekulés ursprünglicher Strukturvorschlag bestand Koerners Test nicht, da zwei *ortho*-Dichlorbenzole vorausgesagt wurden<sup>[5]</sup>; seine Rettung kam jedoch in Form der Vorstellung eines zeitlich gemittelten Gleichgewichts zweier Strukturen<sup>[6]</sup>, der sogenannten Kekuléschen Oszillationstheorie. Nach dieser Hypothese sollte die Benzolstruktur alternierende Doppel- und Einfachbindungen in einer  $D_{3h}$ -Struktur haben, die im Gleichgewicht mit einer anderen, äquivalenten Struktur stünde, in der die Doppel- und Einfachbindungen ihre Plätze getauscht hätten. Kekulé zeigte, daß die Oszillation der Bindungen die Identität der beiden *ortho*-Dichlorbenzolisomere vertauschte und so eine dynamische Permutationssymmetrie schuf. Diese Vorstellung einer dynamischen Benzolstruktur wurde von den zeitgenössischen Naturwissenschaftlern belächelt und 1886 von „Findig“ heftig verspottet<sup>[7]</sup>. Kekulés Strukturvorschlag markiert jedoch den Beginn der Problemstellung „Einfaches oder doppeltes Energieminimum?“ in der Strukturchemie<sup>[8a]</sup>.

1887 publizierte van't Hoff in seinen „*Dix Années dans l'Histoire d'une Théorie*“ eine weitere Verallgemeinerung seiner Beobachtungen von 1874, daß Kohlenstoff vier in die Ecken eines regelmäßigen Tetraeders gerichtete Valenzen haben sollte<sup>[9]</sup>. Hiervon ausgehend formulierte er eine „Tetraedertheorie“ für die C-C-Bindung, in der die Anzahl gemeinsamer Tetraederecken die Bindungsordnung repräsentierte: Spitze an Spitze

(Einfachbindung), Kante an Kante (Doppelbindung), Fläche an Fläche (Dreifachbindung). Aufgrund des großen Erfolges des Modells bei der Vorhersage von Isomeren gesättigter und ungesättigter Verbindungen, wurden van't Hoff's Tetraeder zur Beurteilung der Strukturdetails der Kekulé-Benzolformeln herangezogen. Jede Valenzstruktur sollte aus drei (van't-Hoff)-Doppelbindungen bestehen, die so angeordnet waren, daß sie einen sechsatomigen Ring bildeten. Jede Doppelbindung umfaßte zwei an den Kanten verbundene reguläre Tetraeder mit einem durch die Tetraederelemente vorgegebenen Anschlußwinkel von  $109.5^\circ$ . Auf diese Weise erhielten die Kekulé-Formeln alternierende Bindungslängen und Außenwinkel  $\alpha$  und  $\beta$  von ca.  $110$  bzw.  $125^\circ$  (Abb. 1).

Obwohl Kekulés Hypothese durch die sehr erfolgreiche Tetraedertheorie gestützt wurde, glaubte man 1888, sie habe einen Todesstoß erhalten<sup>[10]</sup>. Trotz dieser vorzeitigen Grabrede blieb die Idee der Kekuléschen Oszillierenden Benzolstruktur fruchtbar, und die Formulierung des Tautomeriekonzepts gab ihr neuen Auftrieb<sup>[11]</sup>. Sie erschien 1915 in der Arbeit von Reddien wieder, der annahm, daß es experimentell möglich sein sollte, die beiden Strukturformen durch die Einwirkung von Ozon auf Benzol nachzuweisen<sup>[12]</sup>. 1932 ozonisierten Levine und Cole *o*-Xylol und fanden die Reaktionsprodukte Glyoxal, Methylglyoxal und Dimethylglyoxal<sup>[13]</sup>. Da diese Mischung nicht aus einer einzigen Kekulé-Struktur entstanden sein konnte, nahmen sie an, daß *o*-Xylol in Wirklichkeit eine Mischung von zwei Kekulé-Formen mit schneller Gleichgewichtseinstellung ist und daß jede Form von Ozon angegriffen werden kann.

Das Konzept der raschen Gleichgewichtseinstellung zwischen den Kekulé-Formen faszinierte 1930 auch Mills und Nixon<sup>[11]</sup>. Sie schlugen eine Strukturstörung als Mittel zur Überprüfung der Oszillationstheorie vor. Angenommen, es existierten tatsächlich zwei Benzolformen und zwei Winkel  $\alpha$  und  $\beta$ , so sollte bei einer kontrollierten Anellierung entweder  $\alpha$  oder  $\beta$  als Winkel im anellierten Ring bevorzugt und deshalb eine der beiden Kekulé-Formen ausgefroren werden. Da der Idealwinkel  $\alpha$  von  $109.5^\circ$  gut zum  $108^\circ$ -Winkel eines fünfgliedrigen Ringes paßt, wurden Indan und Tetralin als Teststrukturen ausgewählt. Die tatsächliche Bindungsalternanz im Isomer konnte mangels notwendiger Instrumente zur Strukturuntersuchung nicht beobachtet werden; deshalb verfolgten Mills und Nixon die regioselektive Reaktivität von Hydroxyindan und -tetralin.

In den darauffolgenden Jahren veröffentlichte Linus Pauling seine grundlegenden Arbeiten über die Natur der chemischen Bindung und das Resonanzkonzept<sup>[14]</sup>. Bald danach beschäftigten sich Pauling und L. E. Sutton mit den möglichen Auswirkungen von Ringanellierungen nach Mills und Nixon auf die Struktur<sup>[15]</sup>. Im Gegensatz zu Mills und Nixon, die Benzol als

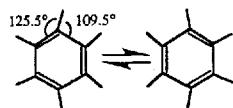


Abb. 1. Kekulé-Formeln zur Darstellung der oszillierenden Struktur von Benzol; quantitative Strukturaspekte wurden von der Tetraederkonstruktion van't Hoff's abgeleitet. Dieses von den Chemikern um 1930 akzeptierte Modell diente auch Mills und Nixon als Grundlage für ihr Postulat.

\*[1] Prof. Dr. J. S. Siegel

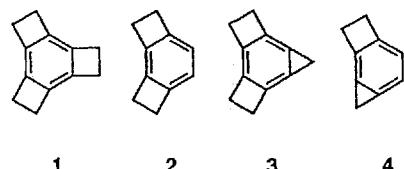
Department of Chemistry, University of California  
San Diego, La Jolla, CA 92093-0358 (USA)  
Telefax: Int. + 619/534-5838

Tautomerengleichgewicht betrachtet hatten, nahm Pauling in seiner Resonanzhybridtheorie für Benzol nur eine symmetrische Form an, die nicht als zeitliches Mittel zweier Kekulé-Formen existiert<sup>[16]</sup>. Sutton und Pauling kamen zu dem Ergebnis, daß die Resonanzstabilisierung so groß ist, daß sie durch Anellierungen nur geringfügig gestört wird. Sie gaben aber zu, daß die für die beobachtete Selektivität notwendigen Energieunterschiede nicht unbedingt experimentell feststellbare Änderungen in der geometrischen Struktur bewirken würden. Coulson und Longuet-Higgins untersuchten den Mills-Nixon-Effekt ebenfalls und fanden, daß er bestenfalls klein sein würde, aber in der entgegengesetzten Richtung wirke (umgekehrter Mills-Nixon-Effekt)<sup>[25]</sup>.

In den folgenden sechzig Jahren wurden viele rechnerische und experimentelle Untersuchungen zur Mills-Nixon-Hypothese durchgeführt; schlüssig war jedoch keine dieser Arbeiten, und oft kamen sie zu voneinander abweichenden Schlußfolgerungen<sup>[17]</sup>. Kürzlich tauchte Tricyclobutabenzol **1** als „Prüfstein“ zur Bestimmung der Strukturaspekte des Mills-Nixon-Effekts auf, und schließlich wurden die Ergebnisse von ab-initio- (HF/6-31G(D)) und Dichtefunktionalrechnungen sowie Experiment (hochauflösende Tieftemperatur-Röntgenkristallographie) in Einklang gebracht.

Drei Arbeitsgruppen aus Berkeley, Essen und Houston (Rice University)<sup>[18]</sup> haben gemeinsam die rechnerischen Voraussagen von Stanger (3-21G)<sup>[19]</sup> sowie Baldridge und Siegel (6-31G(D))<sup>[20]</sup> kristallographisch bestätigt, nämlich daß die Struktur von **1** mehr dem Pauling- als dem Longuet-Higgins-Modell entspricht und, wichtiger noch, daß Benzol, auch wenn es im  $\sigma$ -Gerüst gestört wird, immer noch aromatisch bleiben will. Die Arbeitsgruppen in Berkeley und Houston (W. E. Billups, M. M. Haley, D. L. Mohler und K. P. C. Vollhardt) stellten vier mit gespannten Ringen anellierte Arene her und bestimmten gemeinsam mit R. Boese, D. Bläser und A. H. Maulitz in Essen ihre Strukturen. Die Kristalle von **1** wurden mit Boeses außergewöhnlich eleganter Sublimationstechnik aus Material gezüchtet, das nach der Methode von Randy P. Thummel (University of Houston)<sup>[21]</sup> hergestellt worden war.

Boeses Gruppe bestimmte die Strukturen der Verbindungen **1–4**: Alle zeigen charakteristische Merkmale kleiner gespannter



**1**      **2**      **3**      **4**

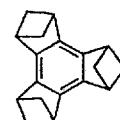
Ringe, z.B. Deformationselektronendichten, wie sie von gebogenen Bindungen erwartet werden<sup>[22]</sup>. *In keinem Fall wurde eine nennenswerte Bindungsalternanz beobachtet!* Speziell für **1** betragen die Bindungslängen im Benzolring 1.40 und 1.38 Å (zum Vergleich: eine normale  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ -Einfach- und -Doppelbindung sind 1.50 bzw. 1.33 Å lang)<sup>[23]</sup>. Ab-initio-Rechnungen bestätigten die kristallographischen Ergebnisse<sup>[18]</sup>.

Die Arbeit dieser drei Forschungsgruppen bringt ein wichtiges Kapitel der Geschichte des Mills-Nixon-Effekts überzeugend zum Abschluß, wobei sich Paulings Voraussagen als für einfache anellierte Benzolderivate allgemein gültig erwiesen. Of-

fen bleiben aber immer noch Fragen über die Möglichkeit, Bindungsalternanz allein durch Spannung im  $\sigma$ -Bindungsgerüst zu induzieren.

Im Gegensatz zu den vorgestellten experimentellen Daten zeigte jedoch Stanger durch Berechnungen an einer künstlich verzerrten Benzolstruktur mit C-C-H-Winkel von 90°, daß in solchen Systemen ein Zentralring mit Bindungsalternanz (1.52 und 1.33 Å) vorliegen sollte<sup>[19]</sup>. Empirisch bewirkt die durch Bicyclenanellierung induzierte Spannung anormale Effekte (z.B. der „Bicycleneffekt“, der von Lehn für die pyramidale Inversion an Stickstoff vorgeschlagen wurde). Strukturvoraussagen durch HF/6-31G(D)-ab-initio- und Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen zu bicyclisch anellierten Arenen deuten auf eine neue Klasse von gespannten benzoiden Verbindungen hin, z.B. **5**, mit signifikanter Bindungslängenalternanz (0.06–0.1 Å)<sup>[20]</sup>. Experimentelle Untersuchungen von mit **5** verwandten Strukturen werden entweder letztendlich eine Mills-Nixon-gestörte Benzolstruktur oder aber eine schwerwiegende Unzulänglichkeit der Split-Valence-Level-Hartree-Fock(HF)-Theorie bei der Strukturvoraussage für gespannte Kohlenwasserstoffe aufdecken.

Im nachhinein kann man den Mills-Nixon-Effekt unter dem Gesichtspunkt diskutieren, wie eine Störung die gemittelte Struktur einer Verbindung verändert wird, die durch ein Doppel- oder Einfachminimumpotential beschrieben werden kann. Eine Arbeit von Saunders et al. über die Störung durch Isotope veranschaulicht dieses Prinzip sehr deutlich<sup>[24]</sup>. Die gemittelte Position in einer Doppelminimumstruktur wird durch die Population der beiden Energiemulden definiert. Eine geringe Energieänderung in einer der beiden Mulden führt zu einer starken Veränderung der Population und deshalb zu einer starken Verschiebung der gemittelten Struktur; Doppelminimumgleichgewichte sollten ziemlich empfindlich gegenüber geringfügigen Störungen sein. Die gemittelte Position in einem Einfachminimumpotential hängt dagegen mit der Anharmonizität des Minimums zusammen, die üblicherweise weniger empfindlich gegenüber solchen Störungen ist. Diese simple, späte Erkenntnis kann nicht vollständig erklären, warum sich solch drastische Störungen nur geringfügig auf die Struktur von Benzol auswirken, aber sie erhellt dem heutigen Chemiker die Ursprünge dieses als Mills-Nixon-Effekt bezeichneten anachronistischen Strukturvorschlags.



**5**

[1] W. H. Mills, J. G. Nixon, *J. Chem. Soc.* **1930**, 2510.

[2] Bedenken, diese Debatte vorzeitig zu beenden, wurden noch 1987 geäußert; aber das Übergewicht der Beweise liegt klar auf Seiten der  $D_{6h}$ -Struktur. Siehe: a) O. Ermer, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 791–793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 782–784; b) M. Oldani, R. Widmer, G. Grassi, A. Bauder, *J. Mol. Struct.* **1988**, 190, 31.

[3] Ich verallgemeinere hier auf die Palermo-Schule, weil die Arbeit von Paternò 1868 über halogenierte Ethane den Studien van't Hoff's vorausging. Obwohl Paternò Chiralität per se vernachlässigte, wurde er dazu angeregt, zur Erklärung der Isomerenzahl das tetraedrische Kohlenstoffatom zu postulieren, nicht aber die durch freie Rotation entstehende dynamische Ausmittelung der Konformation. Siehe: E. Paternò, *G. Sci. Nat. Econ. (Palermo)* **1869**, 5, 117 (zitiert in: E. Paternò, *Gazz. Chim. Ital.* **1893**, 23, 35).

[4] Eine erstklassige Diskussion von Koerners Beweis bietet: J. M. McBride, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4134–4137.

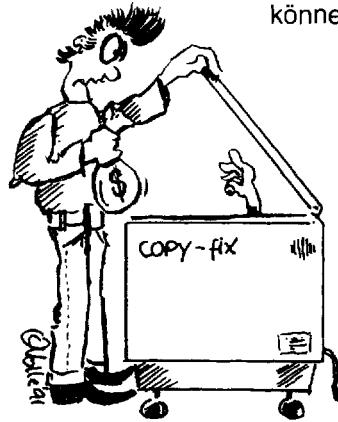
[5] F. A. Kekulé, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1866**, 137, 158.

[6] F. A. Kekulé, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1872**, 162, 77.

[7] Einen humorvollen Bericht darüber gibt es in: E. Heilbronner, J. D. Dunitz, *Reflections on Symmetry in Chemistry... and Elsewhere*, VHCA und VCH, Basel bzw. Weinheim, **1993**, Kap. VI.

- [8] a) Die historische Wirkung dieses Strukturvorschlags wird aus Bemerkungen von Arndt (1924) und Longuet-Higgins (1957) ersichtlich (nach [8b]): Arndt: Kekulé's idea of the oscillating double bonds in benzene was the closest approximation to the resonance interpretation of benzene ... up to 1924 [8c]. Longuet-Higgins: The revolutionary nature of Kekulé's description of benzene consisted in his recognition that the second half of the double bond, unlike the single bond, is a nomadic entity which cannot always be assigned a unique position in the molecule ... The electronic theory of Valency ... shed a flood of light on structural chemistry and revealed the fundamental distinction between localized and non-localized electrons [8d]. b) C. A. Russell, *The History of Valency*, Humanities, New York, 1971; c) F. G. Arndt, in einem Brief, siehe: E. Campagne, *J. Chem. Educ.* **1959**, 36, 336; d) H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Chem. Soc.*, London, **1957**, 157.
- [9] J. H. van't Hoff, *Dix Années dans l'Histoire d'une Théorie*, P. M. Bazebdijk, Rotterdam, **1887**; J. E. Marsh, *Chemistry in Space*, Clarendon, Oxford, **1891**.
- [10] J. E. Marsh, *Philos. Mag.* **1888**, 26, 426.
- [11] Siehe: L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, **1964**, Kap. 14.
- [12] G. Reddelien, *J. Prakt. Chem.* **1915**, 213.
- [13] a) A. A. Levine, A. G. Cole, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 338; b) ähnliche Ergebnisse wurden später publiziert; siehe: J. P. Wibaut, P. W. Haayman, *Science* **1941**, 94, 49.
- [14] a) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 1367; b) L. Pauling, *ibid.* **1932**, 54, 988; c) L. Pauling, G. W. Wheland, *J. Chem. Phys.* **1933**, 1, 362.
- [15] L. E. Sutton, L. Pauling, *Trans. Faraday Soc.* **1935**, 31, 939.
- [16] Diese Unterscheidung von Einfach- und Doppelminima wird von Sutton und Pauling klar dargelegt [15]: „It appears very definitely that benzene is a single molecular species and... we can say that it is a hybrid of the two Kekulé structures ... and that the angles between pairs of external valencies are all 60°... Our procedure here is different from that of Mills and Nixon, for they assumed that the molecule had either structure I or structure II, whereas we consider that initially it has the symmetrical resonating structure and then calculate how much it is distorted when a ring is attached.“
- [17] N. Frank, J. S. Siegel, unveröffentlicht.
- [18] R. Boese, D. Bläser, W. E. Billups, M. M. Haley, A. H. Maulitz, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 321–325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 313–317.
- [19] A. Stanger, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8277.
- [20] K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9583.
- [21] W. Natakul, R. P. Thummel, A. D. Taggart, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 770.
- [22] a) R. Neidlein, D. Christen, V. Poignée, R. Boese, D. Bläser, A. Gieren, C. Ruiz-Pérez, T. Hübner, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 292–293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 294–295; b) R. Boese, D. Bläser, *ibid.* **1988**, 100, 293–295 bzw. **1988**, 27, 304–305.
- [23] In dieser Hinsicht dient Perfluoro-**1** als gutes Modell für diese mit gespannten Ringen anellierten Arene im allgemeinen; siehe: R. P. Thummel, J. D. Korp, I. Bernal, R. L. Harlow, R. L. Soulé, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6916.
- [24] M. Saunders, M. R. Kates, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6867.
- [25] H. C. Longuet-Higgins, C. A. Coulson *Trans. Faraday Soc.* **1946**, 42, 756.

## Nur Kopieren ist teurer...



... und zudem mühsamer! Diplomanden und Doktoranden können als studentische Mitglieder der GDCh die "Angewandte" für ca. Fünfmarkachtzig (DM 5.80!!) pro Heft druckfrisch frei Haus erhalten. Das sind weniger als sechs Pfennige pro Seite!

### Interessiert?

Dann rufen Sie doch einfach bei Beate Geiß an (Tel. 06201/606-199) oder schicken Sie ihr ein Fax (06201/606-184). Aber natürlich können Sie ihr auch schreiben:

**VCH-Leserservice, Postfach 10 11 61, 69451 Weinheim**

