

Ein MO-Modell für die S_N2-Reaktion mit Retention

Wolf-Dieter Stohrer* und Klaus R. Schmieder

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main, Laboratorium Niederrad,
D-6000 Frankfurt/Main, Theodor-Stern-Kai 7

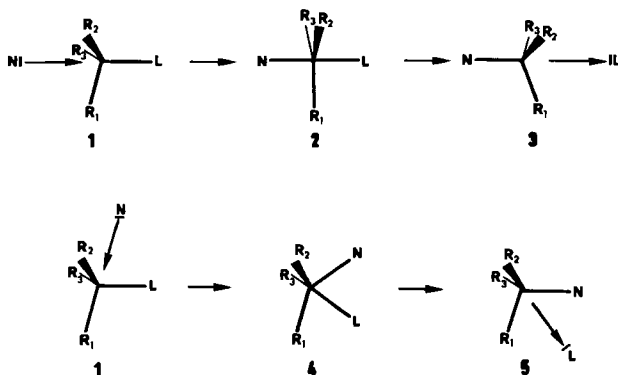
Eingegangen am 20. Mai 1975

Mit Hilfe störungstheoretischer Argumente, der erweiterten Hückel-Methode und ab initio-Berechnungen (Gaussian 70) wird ein MO-Modell für die S_N2-Reaktion mit Retention abgeleitet, das einen streng konzertierten Mechanismus mit ausschließlichem Konfigurationserhalt am Substitutionszentrum fordert. Die für die S_N2-Reaktion mit Retention notwendigen Voraussetzungen werden diskutiert.

A MO Model for the S_N2-Reaction with Retention

Qualitative MO-arguments, extended Hückel calculations and ab initio calculations (Gaussian 70) are utilized to develop a MO-model for the S_N2-reaction with retention. This model supports a strictly concerted mechanism occurring exclusively with retention. The factors responsible for the S_N2-reaction with retention are discussed.

Seit den grundlegenden Arbeiten von *Ingold* und Mitarbeitern gilt als experimentell gesichert, daß die bimolekulare nucleophile Substitution am gesättigten C-Atom (S_N2) ausschließlich mit Inversion abläuft. Neben der großen Zahl experimenteller Ergebnisse haben auch theoretische Untersuchungen zur Glaubwürdigkeit dieses Dogmas beigetragen. Sie bestätigen – in den vergangenen Jahren mehr und mehr auf der Basis der MO-Theorie – daß die S_N2-Reaktion 1 → 2 → 3 mit Inversion gegenüber der S_N2-Reaktion 1 → 4 → 5 mit Retention bevorzugt sein sollte¹⁾.

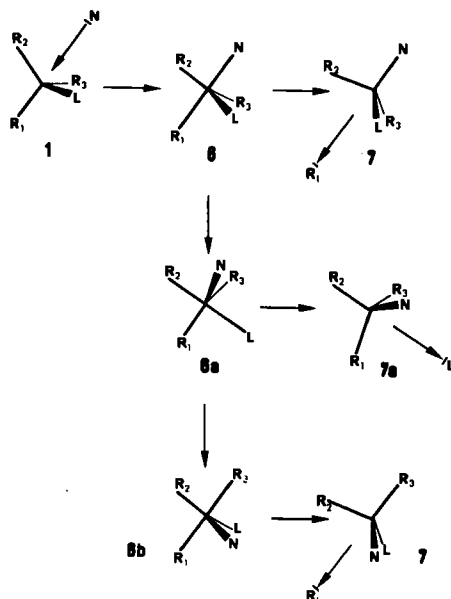


¹⁾ K. Fukui in Special Lectures at XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Bd. I, S. 65, Butterworth, London 1971; J. P. Lowe, J. Amer. Chem. Soc. 93, 301 (1971); A. Dedieu und A. Veillard, ebenda 94, 6730 (1972); N. Epiotis, ebenda 95, 1214 (1973); R. F. Bader, A. J. Duke und R. R. Messer, ebenda 95, 7715 (1973); V. Dyczmons und W. Kutzelnigg, Theor. Chim. Acta 33, 239 (1974), und dort zitierte Literatur.

Nun haben Ugi und Mitarbeiter²⁾ sowie Seebach, Okamoto, Lindner und Mitarbeiter³⁾ unabhängig voneinander S_N2 -Reaktionen mit Retention gefunden, so daß sich die Aufgabe stellt, den bisherigen Modellen über Ursache und Dynamik der S_N2 -Reaktion mit Inversion neue Modelle über Ursache und Dynamik der S_N2 -Reaktion mit Retention an die Seite zu stellen und insbesondere die Faktoren zu finden, die für den Konfigurationserhalt verantwortlich sind.

Im folgenden wird ein solches Modell auf der Basis der MO-Theorie vorgestellt. Im ersten Teil wird die S_N2 -Reaktion mit Retention störungstheoretisch behandelt, im zweiten Teil werden EH- und im dritten Teil ab initio-Ergebnisse diskutiert. Im vierten Teil schließlich werden Systeme vorgestellt, die für S_N2 -Reaktionen mit Retention prädestiniert sein sollten.

Ugi²⁾ hat den folgenden Reaktionsablauf für die S_N2 -Reaktion mit Retention vorgeschlagen, der – im Gegensatz zum üblicherweise diskutierten Mechanismus $1 \rightarrow 4 \rightarrow 5$ – dem Postulat⁴⁾ des apikalen Ein- und Austritts der austauschenden Gruppen gerecht wird:



Demnach stellt der bei der normalen S_N2 -Reaktion $1 \rightarrow 7$ mit Inversion auftretende trigonal-bipyramidale Komplex **6** keinen Übergangszustand, sondern eine Zwischenverbindung dar. Diese Zwischenverbindung kann der Ausgangspunkt sein für eine mit der Dissoziation $6 \rightarrow 7$ konkurrierende *Berry*-Pseudorotation oder *Turnstile*-Rotation zum Sekundärkomplex **6a**, der zum Substitutionsprodukt **7a** mit Retention dissoziieren kann. Eine weitere *Berry*-Pseudorotation oder *Turnstile*-Rotation $6a \rightarrow 6b$ mit anschließender Dissoziation ergibt wieder das Inversionsprodukt **7**.

²⁾ T. ElGomati, D. Lenoir und I. Ugi, *Angew. Chem.* **87**, 66 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 59 (1975), und weitere dort zitierte Literatur.

³⁾ H. Yamaguchi, K. Kawada, T. Okamoto, H. J. Lindner, M. Braun und D. Seebach, in Vorbereitung.

⁴⁾ L. Tenud, S. Farooq, J. Seibl und A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **53**, 2059 (1970).

Im Rahmen dieses mehrstufigen Mechanismus sollte die Stereochemie der Substitution grundsätzlich das gesamte Spektrum von der reinen Inversion bis hin zur ausschließlichen Retention umfassen. Das jeweilige Verhältnis von Retention zu Inversion sollte abhängen von den verschiedenen relativen Stabilitäten der möglichen Permutationskomplexe, von den jeweiligen Permutationsgeschwindigkeiten und von den jeweiligen Dissoziationsgeschwindigkeiten der trigonal-bipyramidalen Intermediärkomplexe zum korrespondierenden Substitutionsprodukt.

Das folgende MO-Modell bestätigt das Auftreten einer *Turnstile*-Rotation im Verlauf der S_N2-Reaktion mit Retention. Es favorisiert aber einen streng konzertierten Prozeß $1 \rightarrow 7a$, der ohne das intermediäre Auftreten der trigonal-bipyramidalen Komplexe **6** und **6a** ausschließlich mit Retention abläuft.

Die Frage, ob diese Reaktion mehrstufig oder konzertiert abläuft, hat auch praktische Bedeutung. Erstens kann nur im Rahmen des Mehrstufenmechanismus – nicht aber beim konzertierten Ablauf – das Auffinden einer S_N2-Reaktion mit Retention als Beweis dafür gewertet werden, daß der trigonal-bipyramidale Inversionskomplex **6** keinen Übergangszustand, sondern – eine bislang ungeklärte Frage – eine Zwischenverbindung darstellt²⁾, die *grundsätzlich* isolierbar sein sollte. Zum zweiten führt nur der konzertierte Reaktionsablauf streng stereospezifisch zum Retentionsprodukt, während beim Mehrstufenmechanismus das Auftreten von Inversionsprodukt nicht ausgeschlossen werden kann.

1. Störungstheoretische Argumente

Von zentraler Bedeutung – nicht nur für die Inversion, sondern im Rahmen des Mehrstufenmechanismus auch für die Retention – sind Stabilität und Reaktivität des trigonal-bipyramidalen Komplexes **6**, der im folgenden als Komplex **8** zwischen dem Carbanion CLR₃N⁻⁵⁾ und dem Diradikal R_2^{\cdot} aufgefaßt wird:

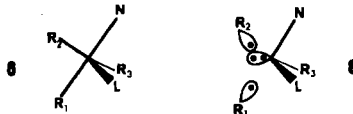


Abb. 1 zeigt das Wechselwirkungsdiagramm für die Konstruktion der Orbitale in **8**. Um die Diskussion zu vereinfachen, wird die Gruppe CLR₃N⁻ durch das hochsymmetrische C(R)₃⁻ ersetzt. Links sind die bindende Kombination n₊ und die antibindende Kombination n₋ der beiden radikalischen Orbitale aufgetragen, die auch als σ- bzw. σ*-Orbitale einer stark gedehnten Bananenbindung aufgefaßt werden können; rechts das n-Orbital des einsamen Elektronenpaares am Carbanion und die jeweils paarweise entarteten Orbitale der C–R-Bindungen⁶⁾. Die beiden Orbitale n₊ und n₋ spalten auf zur tiefliegenden bindenden Kombination n₊ + n und zur hochliegenden, im Komplex unbesetzten Kombination n₊ – n. Die Neuverteilung der vier Elektronen dieser wechselwirkenden Orbitale nach steigender Orbitalenergie führt dazu, daß neben dem Orbital n₊ + n noch das bis dahin unbesetzte Orbital n₋ populiert wird⁷⁾.

⁵⁾ Dies impliziert, daß das angreifende Nucleophil negativ geladen ist, wovon im folgenden ausgegangen wird.

⁶⁾ Die beiden Orbitale der C(R)₃-Gruppe mit σ-Charakter bleiben in diesem Diagramm unberücksichtigt; sie liegen energetisch sehr tief bzw. hoch.

⁷⁾ Diese Tatsache macht die Komplexbildung im Sinne der Woodward-Hoffmann-Regeln symmetrieverboten.

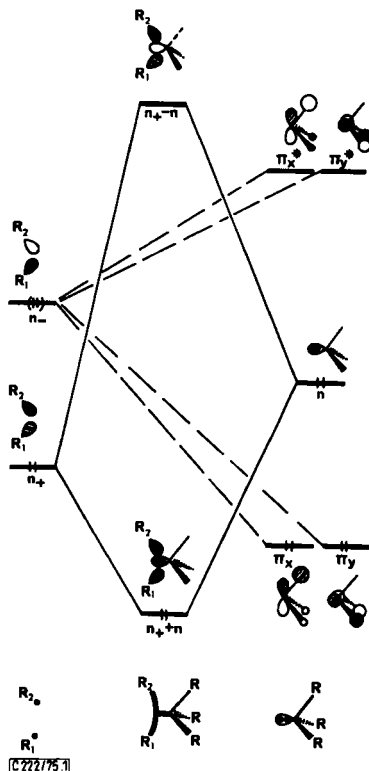


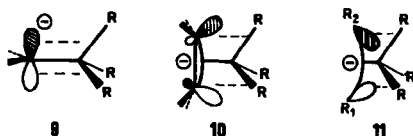
Abb. 1. Wechselwirkungsdiagramm für die Konstruktion der Orbitale des Komplexes **11** (Mitte) aus den Orbitalen des Diradikals $R_2\dot{C}R_1$ (links) und den Orbitalen des $C(R)_3$ (rechts); die Konsequenzen der gestrichelt gezeichneten Wechselwirkungen sind in den Punkten 1 bis 3 im Text zusammengefaßt (vgl. l. c.^{8, 9)}), die gestrichelt gezeichneten Wechselwirkungen zwischen n_- und den unbesetzten $C(R)_3$ -Orbitalen werden in Abb. 2 diskutiert

Das besetzte Orbital $n_+ + n$ erlaubt aufgrund seines σ -Charakters freie Rotation der Gruppe $C(R)_3$ relativ zur Ebene R_1CR_2 . Diese freie Rotation wird eingeschränkt durch die verbleibenden, in Abb. 1 gestrichelt eingezeichneten Wechselwirkungen zwischen dem besetzten Orbital n_- (mit π -Charakter!) und den Orbitalen der C–R-Bindungen, die ebenfalls bezüglich der Rotationsachse im Komplex π -Charakter besitzen. Das Orbital n_- hat bezüglich dieser Wechselwirkungen genau das gleiche Symmetrieverhalten wie das besetzte p-Orbital im $C(R)_3$ -substituierten Carbanion **9**⁸⁾, und wie das besetzte π^* -Orbital im bereits ausführlich diskutierten S_N2 -Substitutionskomplex **10** des Dreirings⁹⁾.

Damit gelten die vom Carbanion **9**⁸⁾ auf den Komplex **10** übertragenen Aussagen über die Stabilitäten verschiedener möglicher Rotationsisomeren⁹⁾ und die an **10** abgeleiteten

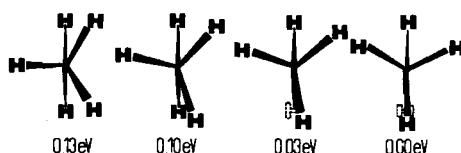
⁸⁾ R. Hoffmann, L. Radom, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, W. Hehre und L. Salem, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 6221 (1972).

⁹⁾ W.-D. Stohrer, Chem. Ber. **107**, 1795 (1974).



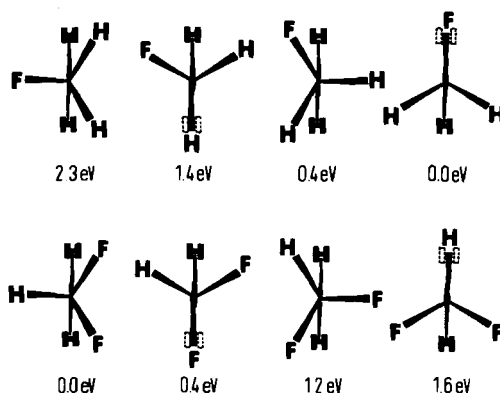
Vorstellungen zum dynamischen Reaktionsverhalten ganz allgemein auch im Komplex 11, ohne einschränkende Randbedingungen bezüglich der Natur der Substituenten R_1 und R_2 :

1. Die verschiedenen möglichen Rotationsisomeren des Komplexes 11 sind praktisch energiegleich, und die Barriere für die Rotation der $C(R)_3$ -Gruppe – im folgenden häufig auch „Krone“ genannt – ist sehr klein, wie die EH-berechneten relativen Energien einiger (in der Fischer-Projektion gezeichneter) Rotationsisomeren 11 ($R_1 = R_2 = R \equiv H$) bestätigen ¹⁰⁾:



2. Diese praktisch freie Rotation im Komplex 11 wird eingeschränkt bzw. aufgehoben, wenn

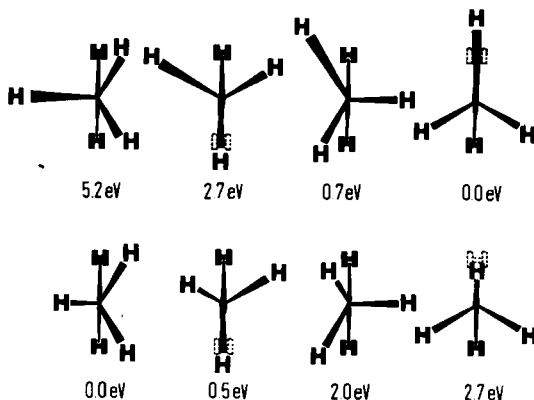
a) ein Substituent R in der Krone durch einen elektronegeren Substituenten N oder einen elektropositiveren Substituenten P ersetzt wird: der elektronegeren Substituent N ist am stabilsten in der Ebene R_1CR_2 , am wenigsten stabil in der dazu senkrechten Ebene ¹¹⁾; für den elektropositiveren Substituenten P gilt das umgekehrte; die EH-berechneten relativen Energien einiger Rotationsisomere mit F als elektronegerem Substituenten in der Krone CH_2F , bzw. H als elektropositivem Substituenten in der Krone CF_2H bestätigen dies:



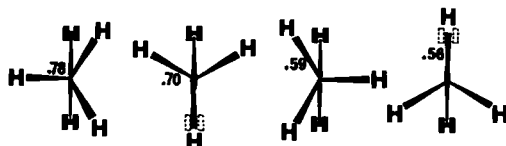
¹⁰⁾ Dies haben bereits *J. J. C. Mulder* und *J. S. Wright*, *Chem. Phys. Lett.* **5**, 445 (1970), mit Hilfe von ab initio-Rechnungen ohne weitere Begründung festgestellt.

¹¹⁾ Diese Ergebnisse bestätigen die Polaritätsregel (vgl. l. c. ²⁾), wonach elektronegeren Substituenten die apikale Position bevorzugen.

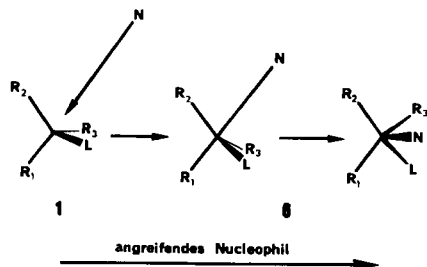
b) eine Bindung C–R in der Krone gedehnt oder verkürzt wird: die gedehnte Bindung liegt bevorzugt in der Ebene R_1CR_2 , die verkürzte Bindung bevorzugt in einer zu R_1CR_2 senkrechten Ebene, wie die relativen EH-Energien für Rotationsisomere mit einer besonders langen (1.4 Å), bzw. einer besonders kurzen (0.8 Å) Bindung C–H bei sonst „normalen“ Bindungslängen C–H (1.09 Å) in der Krone bestätigen:



3. Die Bindungsstärken der C–R-Bindungen in der Krone hängen entscheidend von deren Positionen relativ zur Ebene R_1CR_2 ab: eine bestimmte Bindung C–R ist am schwächsten in der Ebene R_1CR_2 , am stärksten in einer zu R_1CR_2 senkrechten Ebene; mit anderen Worten, bei der Drehung einer bestimmten Bindung auf die Ebene R_1CR_2 zu wird diese Bindung schwächer, bei der Rotation von der Ebene weg stärker, wie die folgenden EH-berechneten reduced Mulliken overlap populations bestätigen¹²⁾:



Die Abhängigkeit zwischen der Länge einer Bindung C–R und deren stabilster Anordnung relativ zur Ebene R_1CR_2 im Komplex (Punkt 2b)) hat Auswirkungen auf die Konformation des Substitutionskomplexes 6 entlang der Reaktionskoordinate des an 1 angreifenden Nucleophils N^- :



¹²⁾ Diese Aussage ist äquivalent mit der Feststellung, daß apikale Bindungen im trigonal-bipyramidalen Inversionskomplex länger sind als äquatoriale.

Links auf der Reaktionskoordinate ist die Konformation am stabilsten, in der die neue – noch lange – Bindung C–N in der Ebene R_1CR_2 liegt. Dies kann als störungstheoretisches Argument für den apikalen Angriff des Nucleophils gewertet werden! Entlang der Reaktionskoordinate wird mit Sicherheit – zumindest im Gedankenexperiment¹³⁾ – ein Punkt erreicht, von dem ab die Konformation am stabilsten ist, in der die neue – jetzt kurze – Bindung C–N in einer zu R_1CR_2 senkrechten Ebene liegt.

Dies impliziert aber, daß irgendwann auf der Reaktionskoordinate – zumindest im Gedankenexperiment¹³⁾ – eine Rotation derart induziert wird, daß die neue Bindung C–N aus der Ebene R_1CR_2 herauszudrehen beginnt.

Die Richtung der Rotation wird dadurch bestimmt, welche der beiden Bindungen C–L und C–R₃ die größere Tendenz zeigt, auf die Ebene R_1CR_2 hinzudrehen. Bevorzugt auf diese Ebene zu rotieren wird eine Bindung zu einem besonders elektronegativen Substituenten (vgl. Punkt 2a)), oder eine besonders lange Bindung (vgl. Punkt 2b)). Sowohl die „elektronegative“ wie die lange Bindung sind durch ein energetisch tiefliegendes σ^* -Orbital charakterisiert. Deshalb gilt pauschal: die vom angreifenden Nucleophil induzierte Rotation wird so eintreten, daß die Bindung mit dem tieferliegenden σ^* -Orbital auf die Ebene R_1CR_2 zu dreht (hier und im folgenden willkürlich die Bindung C–L).

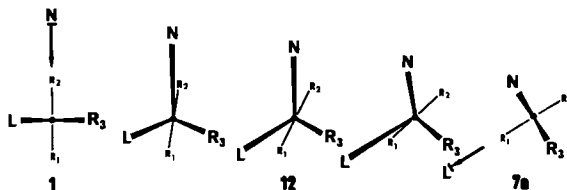
Diese vom angreifenden Nucleophil induzierte Rotation hat Auswirkungen auf die Bindungsverhältnisse in der Krone, die ihrerseits den Fortgang der Rotation beeinflussen (Punkt 3): Die aus der Ebene R_1CR_2 herausdrehende neue Bindung C–N wird zusätzlich gestärkt. Umgekehrt wird die auf die Ebene R_1CR_2 hindrehende Bindung C–L zunehmend geschwächt, d. h. die Dehnung der Bindung C–L bis hin zur vollständigen Dissoziation zum Retentionsprodukt wird zunehmend begünstigt. In dem Maße, wie im Verlauf der C–L-bindungsschwächenden Rotation die Bindung C–L länger wird, wird die Konformation immer stabiler, in der diese Bindung C–L in der Ebene R_1CR_2 liegt (vgl. Punkt 2b)), bis hin zum Grenzfall der vollständigen Dissoziation, bei der die „unendlich“ lange Bindung C–L in der Ebene R_1CR_2 liegen muß (apikaler Austritt!). Dies bedeutet, daß die induzierte Rotation nicht – wie aus Punkt 2b) folgen sollte – um 90° stattfindet, sondern nur um 60°, wenn die der Rotation überlagerte Bindungsschwächung bis hin zur Dissoziation berücksichtigt wird¹⁴⁾.

Diese enge gegenseitige Abhängigkeit von *Turnstile*-Rotation und Bindungsverhältnissen in der Krone legt sofort den Verdacht nahe, daß die Annäherung des Nucleophils unter Ausbildung des Komplexes **6a**, die *Turnstile*-Rotation **6** → **6a** und die Dissoziation der Bindung C–L **6a** → **7a** nicht drei voneinander unabhängige, nacheinander ablaufende

¹³⁾ Ob in „Wirklichkeit“ dieser Punkt erreicht wird, hängt davon ab, ob sich das Nucleophil unter den gegebenen Bedingungen überhaupt weit genug dem Substitutionszentrum annähern kann.

¹⁴⁾ Diese Feststellung geht von der stillschweigenden Annahme aus, daß die im Verlauf der Rotation zunehmende Schwächung der Bindung C–L auch tatsächlich eine zunehmende Dehnung der Bindung C–L bis hin zur vollständigen Dissoziation bewirkt, daß also die Gruppe L eine unter S_N -Bedingungen austretende Gruppe ist; ist dies nicht der Fall, dann kann das angreifende Nucleophil grundsätzlich auch eine 90°-Rotation erzwingen¹³⁾ und im Verlauf einer weiteren – zur ersten 90°-Rotation spiegelbildlichen – 90°-Rotation wieder abdissoziieren: diese vom ein- und austretenden Nucleophil um insgesamt 180° induzierte Rotation ist natürlich mit einer Konfigurationsumkehr ohne Substitution am zentralen C-Atom verbunden; auf diesen Mechanismus hat uns freundlicherweise Herr Prof. *Grimme* aufmerksam gemacht, wofür wir ihm danken.

Einzelbewegungen sind, wie im Mehrstufenprozeß postuliert, sondern streng aneinander gekoppelte, gleichzeitig ablaufende Vorgänge, die sich zu der konzertierten Gesamtdynamik $1 \rightarrow 12 \rightarrow 7a$ überlagern, analog der klassischen S_N2 -Reaktion $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ mit Inversion, bei der die Annäherung des Nucleophils, das „Umkappen“ der Substituenten R_1 , R_2 , R_3 und die Dissoziation der Bindung $C-L$ gleichzeitig ablaufen¹⁵⁾.



Das folgende Modell auf der Basis lokalisierter Orbitale in der Krone bestätigt auf sehr einfache und transparente Weise die bisherigen störungstheoretischen Ergebnisse zur S_N2 -Reaktion mit Retention. Vereinfacht, aber heuristisch brauchbar, werden in diesem Modell nur die (stabilisierenden) charge transfer-Wechselwirkungen zwischen dem besetzten Orbital n_- und den unbesetzten antibindenden Orbitalen der Kronenbindungen im Komplex diskutiert (vgl. Abb. 1). Diese Beschränkung auf intramolekulare charge transfer-Wechselwirkungen, d. h. HOMO-LUMO-Wechselwirkungen, macht dieses Modell zum Analogon des von Fukui¹⁶⁾ diskutierten einfachen HOMO-LUMO-Modells für die S_N2 -Reaktion mit Inversion und ermöglicht damit einfache Aussagen über Gemeinsamkeiten und Unterschiede der beiden Reaktionen.

Abb. 2 zeigt die charge transfer-Wechselwirkungen zwischen dem Donororbital n_- und den drei lokalisierten Akzeptororbitalen σ_{CN}^* , σ_{CL}^* und $\sigma_{CR_3}^*$ als Funktion des Abstandes des angreifenden Nucleophils N^- vom Substitutionszentrum. Die horizontalen Linien repräsentieren die im Rahmen dieses intramolekularen charge transfer-Modells im Verlauf des nucleophilen Angriffs konstant bleibenden Orbitale, nämlich n_- und die beiden σ^* -Orbitale der Bindungen $C-L$ und CR_3 ¹⁷⁾. Das links auf der Reaktionskoordinate energetisch tief liegende Orbital σ_{CN}^* wird aufgrund des stetig abnehmenden Abstandes $C-N$ stetig angehoben, so daß zwingend ein Kreuzen mit dem tiefer liegenden der beiden konstant bleibenden σ^* -Orbitale eintritt, hier und im folgenden dem Orbital σ_{CL}^* .

Von den verschiedenen, bezüglich der σ -Achse möglichen Rotationsisomeren des Komplexes ist dasjenige am stabilsten, in dem das Donororbital n_- und das beste der drei zur Verfügung stehenden Akzeptororbitale maximal überlappen, also in einer Ebene liegen. Ein Akzeptororbital ist umso besser, je energetisch tiefer es liegt, und je besser es – aufgrund der Koeffizientendichten – mit dem Donor überlappen kann¹⁸⁾. Bei großem Abstand $C-N$ ist mit Sicherheit das Orbital σ_{CN}^* aufgrund seiner tiefen Lage und seines großen Koeffizienten am C-Atom das beste Akzeptororbital. Damit ist die Konformation am stabilsten, in der n_- und σ_{CN}^* maximal überlappen, d. h. in einer Ebene liegen. Entlang der Reaktionskoordinate wird aber aufgrund der ansteigenden Energie und der abnehmenden Koeffizientendichte am C-Atom die Akzeptoreigenschaft des Orbitals σ_{CN}^* immer mehr abnehmen, so daß irgendwann auf der Reaktionskoordinate (im Bereich des Orbitalkreuzungspunktes) das Orbital σ_{CN}^* vom Orbital σ_{CL}^* als bestem Akzeptororbital abge-

¹⁵⁾ Ob der Retentionskomplex 12 einen Übergangszustand oder eine Zwischenverbindung repräsentiert, ist eine ebenso offene Frage wie im Falle des Inversionskomplexes 2.

¹⁶⁾ K. Fukui, H. Hao und H. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Japan 42, 348 (1969).

¹⁷⁾ Der Einfluß der Umhybridisierung auf die Energie der Orbitale σ_{CL}^* und $\sigma_{CR_3}^*$ ist im Vergleich zur Energieänderung des Orbitals σ_{CN}^* vernachlässigbar klein.

¹⁸⁾ Für die hier geltenden Regeln der Störungstheorie siehe: M. J. S. Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, McGraw-Hill Co., New York 1969; E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.

löst wird. Dann ist aber die Konformation am stabilsten, in der n_- und das jetzt beste Akzeptor-orbital σ_{CL}^* maximal überlappen, das heißt in einer Ebene liegen.

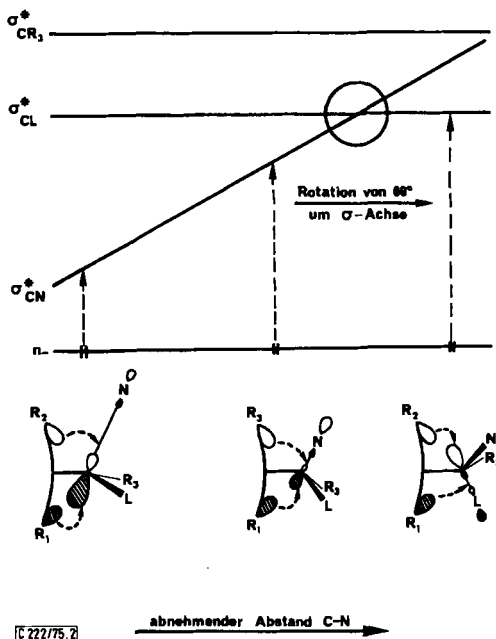


Abb. 2. Die konformationsbestimmenden charge transfer-Wechselwirkungen zwischen n_- und den unbesetzten Orbitalen aus Abb. 1 im Modell lokalisierter Orbitale in der Krone des Komplexes 8 als Funktion des Abstandes C-N

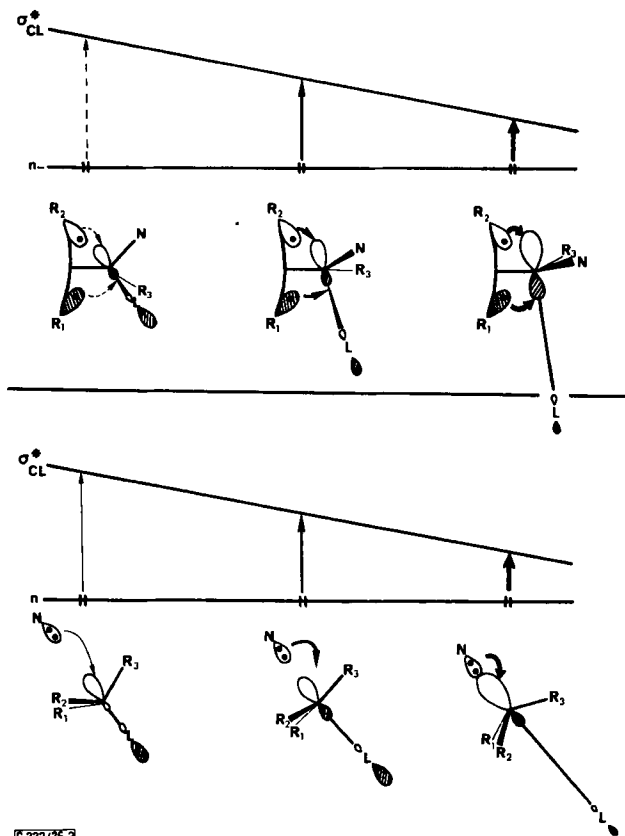
Daraus folgt wieder, daß die Annäherung des Nucleophils zwingend eine Rotation um die σ -Achse derart induziert, daß diejenige der beiden Bindungen C-L und C-R mit dem besseren Akzeptororbital σ^* in die Donorebene R_1CR_2 zu liegen kommt.

Für die weitere Diskussion von entscheidender Bedeutung ist, daß diese Rotation umso früher auf der Reaktionskoordinate des angreifenden Nucleophils induziert wird, je besser die Akzeptoreigenschaften des Orbitals σ_{CL}^* sind, je früher also das Orbital σ_{CL}^* das Orbital σ_{CN}^* als besten Akzeptor ablöst.

Im Verlauf dieser induzierten Rotation wird der bindungsschwächende charge transfer in das aus der Donorebene ausdehrende Orbital σ_{CN}^* laufend schwächer, d. h. die Bindung C-N laufend stärker. Umgekehrt wird der charge transfer in das in die Donorebene einrotierende Orbital σ_{CL}^* laufend stärker, die Bindung C-L also laufend schwächer. Dadurch werden aber σ_{CL}^* laufend abgesenkt und der Koeffizient am C-Atom in σ_{CL}^* laufend größer, d. h. die durch die Dominanz des Akzeptors σ_{CL}^* induzierte Rotation verstärkt zunehmend ihre eigene Ursache, bis hin zur vollständigen Dissoziation der Bindung C-L, wie in Abb. 3 (oben) gezeigt wird. Einen analogen „autokatalytischen elektronischen“ Effekt hat Fukui¹¹ im Rahmen seines klassischen Modells für die S_N2 -Reaktion mit Inversion diskutiert.

Das angreifende Nucleophil nähert sich der zu substituierenden Bindung C-L von hinten, um maximal mit dem σ^* -Orbital dieser Bindung in Wechselwirkung zu treten. Als Ergebnis dieser charge transfer-Wechselwirkung wird das Orbital σ_{CL}^* partiell populiert, d. h. die Bindung gedehnt.

Bindungsdehnung bewirkt eine erhöhte Akzeptorqualität von σ_{CL}^* , wodurch die bindungsdehnende charge transfer-Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor- σ_{CL}^* zunehmend verstärkt wird, bis hin zur vollständigen Dissoziation der Bindung C–L, wie in Abb. 3 (unten) gezeigt wird.



© 777/75 3

Abb. 3. Der „autokatalytische elektronische Effekt“ bei der S_N2 -Reaktion mit Retention (oben) bzw. Inversion (unten). Die verschiedenen Strichdicken sollen den mit zunehmender Rotation (oben) bzw. zunehmender Annäherung des Nucleophils N (unten) stetig zunehmenden charge transfer in das σ^* -Orbital der immer schwächer werdenden Bindung C–L verdeutlichen

Inversions- und Retentionsmechanismus ist gemeinsam, daß für die Dehnung der Bindung C–L die Population des Orbitals σ_{CL}^* verantwortlich ist, die im Verlauf dieser Dehnung bis hin zur Dissoziation zunehmend stärker wird¹⁹⁾. Diese Population von σ_{CL}^* wird beim Inversionsmechanismus *direkt* durch das angreifende Nucleophil bewirkt, beim Retentionsmechanismus *indirekt* durch Induktion der für die Population von σ_{CL}^* verantwortlichen Rotation. Das analoge gilt für die Ausbildung der neuen Bindung C–N.

¹⁹⁾ Diese der S_N2 -Reaktion mit Inversion und Retention gemeinsame Ursache für den Austritt von L läßt erwarten, daß die von den Inversionsreaktionen her bekannten Abstufungen der Austrittstendenzen verschiedener Gruppen L und deren Beeinflussung durch Lösungsmittel auch für die Retentionsreaktionen gelten.

2. EH-Ergebnisse

Abb. 4 zeigt die Ergebnisse eines einfachen EH-Modells für die störungstheoretischen Überlegungen zur S_N2 -Reaktion mit Retention.

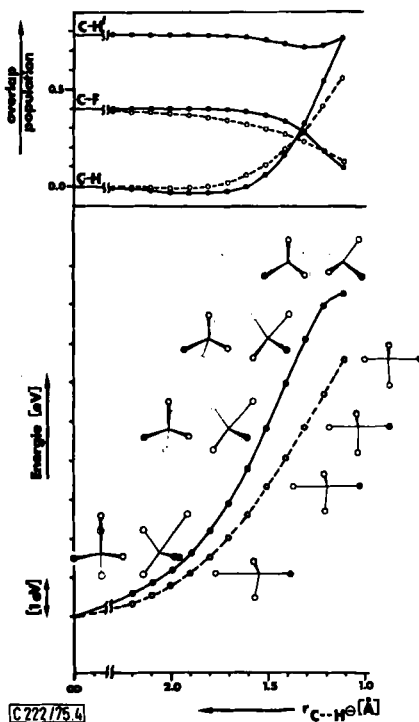
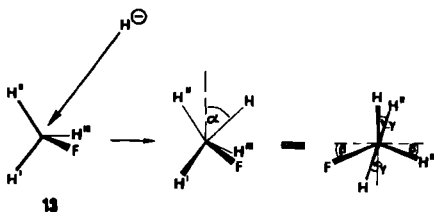


Abb. 4. EH-berechnete Energien und Geometrien (unten) und reduced Mulliken overlap populations (oben) für die klassische S_N2 -Reaktion mit Inversion (gestrichelt) und die nicht klassische mit Retention (durchgezogen) bei der Substitution des hier schwarz gezeichneten Fluor-Atoms. Für den Retentionsmechanismus werden die optimierten Geometrien wie in 13 und links davon in einer Fischer-Projektion gezeigt, in der die Achse der inneren Rotation senkrecht auf der Papierebene steht

An das fluorsubstituierte Methan 13 (mit gutem Akzeptororbital σ^* der Bindung C–F!) wird in der Papierebene ein H^- angenähert, wobei für jeweils vorgegebene Abstände zwischen Nucleophil und Substitutionszentrum die Winkel α , β und der Winkel γ



zwischen der neuen Bindung C–H und der zu Beginn der Reaktion in der Papierebene liegenden Ebene H'CH'' optimiert werden²⁰⁾.

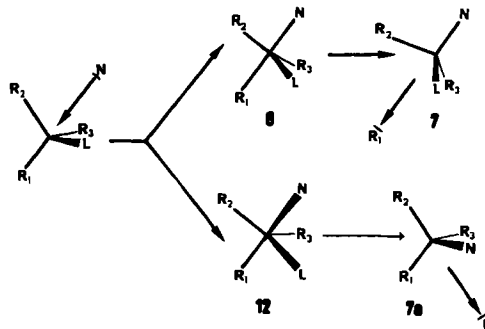
Die berechneten Energien sowie Geometrien einiger Punkte sind in Abb. 4 unten (durchgezogen), und die reduced Mulliken overlap populations einiger Bindungen oben (durchgezogen) zusammen mit den entsprechenden Ergebnissen für die klassische S_N2-Substitution des Fluors mit Inversion (gestrichelt) aufgetragen.

Eindeutig ist zu erkennen, daß die Annäherung des Nucleophils, die Rotation im Retentionskomplex, und die Schwächung der in die Ebene H'CH'' einrotierenden Bindung C–F gleichzeitig stattfinden. Die Werte der reduced Mulliken overlap populations für die beiden Bindungen C–H und C–F im Retentionskomplex sind in der Größenordnung vergleichbar mit den Werten der entsprechenden Bindungen C–H und C–F im Inversionskomplex; allerdings sind die für die Inversion berechneten Energien niedriger als die für die Retention¹⁾.

Diese EH-Ergebnisse bestätigen die störungstheoretischen Vorstellungen, wonach ein angreifendes Nucleophil eine Turnstile-Rotation im Substitutionskomplex erzwingt. Zumindest wenn – wie hier und in Abschnitt 1 – die Bindungslänge C–H' als konstant angenommen wird!

Genau diese bisherige Annahme aber ist problematisch! Denn der Reaktionsweg für die Substitution von F mit Retention, bzw. allgemein der Gruppe L, ist in der Anfangsphase ja identisch mit dem Reaktionsweg der klassischen Substitution von H', bzw. allgemein der Gruppe R₁, mit Inversion, was auch die partiell optimierte Geometrie des Retentionskomplexes zu Beginn der Reaktionskoordinate in Abb. 4 zeigt. Die Werte der reduced Mulliken overlap populations bestätigen, daß die Bindung C–H' anfänglich geschwächt wird und erst bei fortschreitender Turnstile-Rotation wieder ihre ursprüngliche Stärke erreicht (Abb. 4, oben).

Deshalb sind bei der Annäherung des Nucleophils grundsätzlich zwei konkurrierende Vorgänge zu beachten: die Substitution von R₁ über den trigonal-bipyramidalen Komplex 6 zum Inversionsprodukt 7, und die von L über den Komplex 12 zum Retentionsprodukt 7a.



²⁰⁾ Der Winkel H'CH'' = 109,46° und die Winkel zwischen den Bindungen C–F bzw. C–H'' und der Winkelhalbierenden des Winkels H'CH'' (125,3°) sowie die Bindungslängen C–H' = C–H'' = C–H''' = 1,09 Å und C–F = 1,37 Å wurden konstant gehalten. Dies ist die Ursache dafür, daß die berechneten Energien in Abb. 4 absolut gesehen sehr hoch liegen.

Die Substitution mit Retention wird sich dabei umso wahrscheinlicher gegenüber der Substitution mit Inversion „durchsetzen“, je früher auf der Reaktionskoordinate des angreifenden Nucleophils die *Turnstile*-Rotation einsetzt, je besser also – wie in Abschnitt 1 gezeigt wurde – die Akzeptoreigenschaften des σ^* -Orbitals der Bindung C–L sind. Denn diese *Turnstile*-Rotation schwächt nicht nur zunehmend die Bindung C–L (bis hin zum Retentionsprodukt), sondern stärkt auch wieder die vom angreifenden Nucleophil anfänglich geschwächte Bindung C–R₁ und drängt damit deren Dissoziation zum Inversionsprodukt zurück (vgl. C–H' in Abb. 4 oben).

Um diese Überlegungen im Modell zu prüfen, muß dem Substitutionskomplex neben der *Turnstile*-Rotation zum Retentionsprodukt auch die – bisher künstlich unterdrückte – Freiheit zur Spaltung der Bindung C–R₁ zum Inversionsprodukt gewährt werden, das heißt außer den bisherigen Freiheitsgraden muß die Bindungslänge C–R₁ optimiert werden. Damit andererseits der Retentionsmechanismus gegenüber der Inversion überhaupt konkurrenzfähig bleiben kann, sollte darüber hinaus *mindestens* noch die Bindungslänge C–L optimiert werden, die entscheidenden Einfluß auf den Fortgang der *Turnstile*-Rotation hat (vgl. Punkt 2b)).

Die EH-Methode ist dafür ungeeignet, da sie bei Optimierungen von Bindungslängen bekanntermaßen versagt. Die Vorstellungen zur Konkurrenz von Retentions- und Inversionsmechanismus wurden deshalb mit einer dafür geeigneteren Methode simuliert, der ab initio-Version Gaussian 70²¹⁾, trotz möglicher Einwände gegen die Benutzung dieser einfachen aber schnellen ab initio-Version für negativ geladene Substitutionskomplexe²²⁾!

3. Ab initio-Ergebnisse

Abb. 5 zeigt ab initio-Ergebnisse für die Annäherung eines H^- an ein Methan. Für das Methan und vier Punkte auf der Reaktionskoordinate wurden die jeweiligen Geometrien optimiert. Bei der Optimierung der vier Komplexe wurden – mit Ausnahme des jeweils vorgegebenen Abstandes zwischen angreifendem Nucleophil H^- und Substitutionszentrum – *sämtliche*²³⁾ Freiheitsgrade berücksichtigt. Die so mit Gaussian 70, STO-3G erhaltenen Geometrien und die für diese Geometrien mit Gaussian 70, STO 4-31G berechneten Energien bestätigen den klassischen Reaktionsablauf dieser S_N2 -Reaktion über den trigonal-bipyramidalen Komplex 14 zum Inversionsprodukt. Die innere Rotation zum Retentionskomplex 15, der durch Reduzierung der Freiheitsgrade rechnerisch erzwungen wird, kann offensichtlich mit der C–H-Dehnung zum Inversionskomplex 14

²¹⁾ Es handelt sich um das von *W. Hehre, L. Salem* und *C. Leforestier* modifizierte Programm Gaussian 70 (Nr. 236 Q. C. P. E.) mit 3×3 Cl.

²²⁾ Ab initio-Rechnungen für negativ geladene Teilchen sind nach wie vor ein Problem (vgl. l. c.¹⁾); dies gilt auch für Gaussian 70; die hier durchgeführten Rechnungen haben allenfalls „etwas mehr als“ CNDO-Qualität und können und wollen – was die numerische Genauigkeit anbelangt – nicht mit den z. T. sehr guten ab initio-Rechnungen zur S_N2 -Reaktion mit Inversion konkurrieren, wie sie z. B. von *Veillard* oder *Kutzelnigg* (vgl. l. c.¹⁾) oder *Ahlrichs* (unveröffentlicht; wir danken Herrn Dr. *Ahlrichs* für die Mitteilung seiner Ergebnisse vor der Veröffentlichung) durchgeführt wurden.

Die Motivation für unsere ab initio-Rechnungen ist nicht, eine möglichst „gute“ Energiehyperfläche für die S_N2 -Reaktion mit Retention zu bestimmen, sondern die störungstheoretischen Überlegungen und EH-Ergebnisse quantitativ zuverlässiger zu bestätigen; vgl. l. c.³⁰⁾.

²³⁾ Üblicherweise wird bei solchen Rechnungen zur S_N2 -Reaktion der Erhalt einer C_3 -Achse entlang der Reaktionskoordinate bei der Optimierung angenommen und damit das System automatisch zur Inversion gezwungen.

nicht konkurrieren. Der Retentionsmechanismus sollte aber aufgrund der bisherigen Ergebnisse umso leichter mit dem Inversionsmechanismus konkurrieren, je besser die Akzeptoreigenschaften des σ^* -Orbitals der mit Retention zu substituierenden Bindung sind.

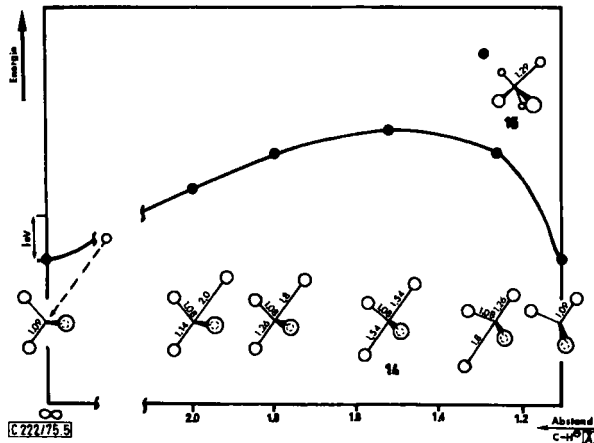


Abb. 5. Ab initio-Ergebnisse für die Annäherung eines H^- an ein Methan. Die verschiedenen Kreise repräsentieren ausschließlich H-Atome und sind nur aus perspektivischen Gründen verschieden groß gezeichnet

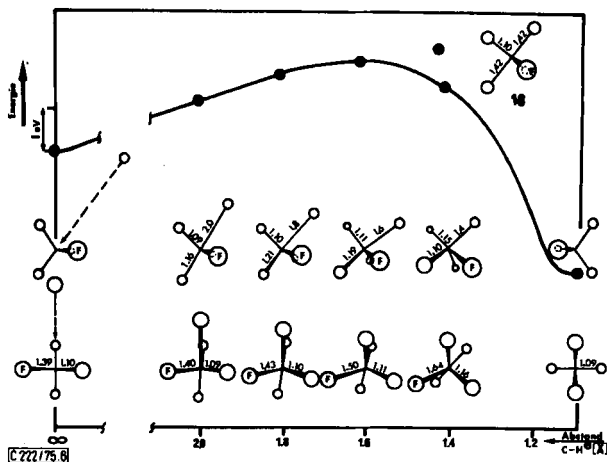


Abb. 6. Ab initio-Ergebnisse für die Annäherung eines H^- an ein Methylfluorid. Die Darstellung der optimierten Geometrien ist die gleiche wie in Abb. 4

Um dies zu untersuchen, wurde die in Abb. 5 auf den Betrachter zeigende C-H-Bindung durch eine C-F-Bindung mit tief liegendem σ^* -Orbital als gutem Akzeptor ersetzt.

Die ab initio-Ergebnisse in Abb. 6 zeigen, daß jetzt tatsächlich die Turnstile-Rotation und damit die Substitution zum Retentionsprodukt erfolgreich mit der Substitution zum

Inversionsprodukt konkurrieren kann: in Übereinstimmung mit den EH-Ergebnissen (Abb. 4) zeigen die ab initio-Ergebnisse, daß die Annäherung des Nucleophils, die *Turnstile*-Rotation und die Spaltung der Bindung C–F zum Retentionsprodukt streng konzertiert ablaufen – unter Umgehung des trigonal-bipyramidalen Komplexes 16, der rechnerisch wieder durch Reduzierung der Freiheitsgrade erzwungen wird!

Die beiden ab initio-Modelle in Abb. 5 und 6 bestätigen – zumindest qualitativ²²⁾ – die störungstheoretischen Überlegungen und Erwartungen:

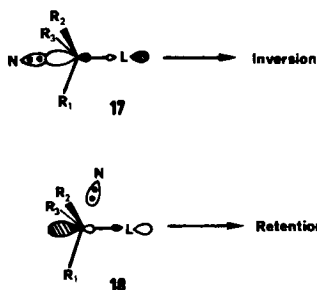
1. Die S_N2 -Reaktion mit Retention ist ein streng konzertierter Prozeß, ohne das intermediäre Auftreten eines trigonal-bipyramidalen Komplexes.

2. Die S_N2 -Reaktion mit Retention kann umso leichter mit der klassischen S_N2 -Reaktion mit Inversion auf der Reaktionskoordinate des angreifenden Nucleophils konkurrieren, je besser die Akzeptoreigenschaften des σ^* -Orbitals der mit Retention zu substituierenden Bindung sind.

4. Kandidaten für eine S_N2 -Reaktion mit Retention

Im Rahmen der bisherigen Untersuchungen wurde die Existenz eines σ^* -Orbitals mit möglichst guten Akzeptoreigenschaften der zu substituierenden Bindung als Voraussetzung für eine mögliche Retention erkannt. Eine zweite, triviale Voraussetzung ist, daß im Substitutionskomplex die Dynamik der S_N2 -Reaktion mit Retention sterisch überhaupt möglich ist. Damit sind die Randbedingungen möglicher Kandidaten für eine S_N2 -Reaktion mit Retention abgesteckt.

Fukui hat im Rahmen seines oben bereits erwähnten Modells¹⁶⁾ für die S_N2 -Reaktion sehr schön gezeigt, daß ein angreifendes Nucleophil N eine möglichst große – weil stabilisierende – Überlappung mit einem Akzeptororbital anstrebt. Dies bedeutet, daß – aufgrund der nodalen Eigenschaften des Akzeptors $\sigma_{C_1}^*$ – der Rückseitenangriff 17 umso wahrscheinlicher wird, je besser die Akzeptorstärke von $\sigma_{C_1}^*$ ist. Je günstiger also die Voraussetzung für die S_N2 -Reaktion mit Retention beim Vorderseitenangriff 18, desto unwahrscheinlicher wird eben dieser Vorderseitenangriff²⁴⁾!

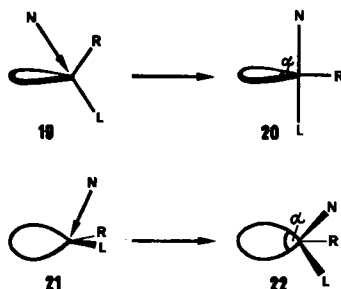


Eine S_N2 -Reaktion mit Retention ist demnach nur dann zu erwarten, wenn *trotz* guter Akzeptoreigenschaften des Orbitals $\sigma_{C_1}^*$ der Vorderseitenangriff 18 aus elektronischen und/oder sterischen Gründen erzwungen bzw. begünstigt wird.

Wie bereits früher theoretisch postuliert^{2,9)} und mittlerweile experimentell verifiziert^{2,3)}, ist dies bei kleinen Ringen aus beiden Gründen der Fall.

²⁴⁾ Die analoge Feststellung wurde vor kurzem von *Epiotis* (l. c.¹⁾) für den Retentionsmechanismus $1 \rightarrow 4 \rightarrow 5$ getroffen.

Auf den sterischen Grund hat Ugi^{21} hingewiesen; da im Retentionskomplex **22** die Aufweitung des Winkels α kleiner ²⁵⁾ ist als im Inversionskomplex **20** sollte der kleine Ring, der der Winkelaufweitung Widerstand entgegensetzt („I-strain“ nach *Brown*²⁶⁾), den Retentionskomplex begünstigen.



Der elektronische Grund wurde im Zusammenhang mit der S_N2 -Reaktion am Dreiring bereits diskutiert⁹⁾; aufgrund der besonderen Bindungsverhältnisse in gespannten Systemen liegen die σ^* -Orbitale der in der Ringebene liegenden (Bananen-)Bindungen energetisch sehr tief und können deshalb erfolgreich mit dem Orbital σ_{C-L}^* als Akzeptor gegenüber dem angreifenden Nucleophil konkurrieren und damit den Vorderseitenangriff **21** (in der Ringebene) gegenüber dem Rückseitenangriff **19** (in einer zum Ring senkrechten Ebene) erzwingen.

EH-Berechnungen für den Rückseitenangriff **19** und den Vorderseitenangriff **21** an fluorsubstituierte Cycloalkane (Cyclopentylfluorid, Cyclobutylfluorid, Cyclopropylfluorid und – als Zweiring²⁷⁾ – Fluoräthylen) bestätigen dies.

Die in Abb. 7 bis 10 gezeigten Energien und partiell optimierten Strukturen einiger Punkte zeigen erwartungsgemäß, daß der Vorderseitenangriff umso günstiger wird, je größer die Ringspannung ist. Beim Fünfring ist entlang der gesamten Reaktionskoordinate der Rückseitenangriff begünstigt, beim Drei- und Zweiring dagegen der Vorderseitenangriff. Beim Vierring sind zu Beginn der Reaktionskoordinate der Vorderseitenangriff, zu Ende aber der Inversionskomplex stabiler. Diese EH-Ergebnisse legen nahe, daß der Vierring bei der S_N2 -Reaktion an gespannten Ringen das Übergangsgebiet von der klassischen Inversion zur nicht klassischen Retention repräsentiert.

Aufgrund der groben EH-Methode und des vereinfachten Modells mit stark eingeschränkter Zahl von Freiheitsgraden sollte diese Folgerung aus den EH-Rechnungen aber nicht zu ernst genommen, sondern nur als qualitative Trendaussage verstanden werden.

²⁵⁾ Im Falle des Mehrstufenmechanismus beträgt dieser Winkel α 90° ; für den konzertierten Mechanismus ergeben die Rechnungen Werte für α zwischen 89 und 97° .

²⁶⁾ H. C. Brown und M. Gerstein, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2926 (1950); H. C. Brown und M. Borkowski, ebenda **74**, 1894 (1952).

²⁷⁾ W.-D. Stohrer, Tetrahedron Lett. **1975**, 207; vgl. auch D. R. Kelsey und R. G. Bergman, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1953 (1971); und dort zitierte Literatur.

Darüber hinausgehende theoretische Vorhersagen wären vielleicht mit Hilfe sehr ausgedehnter ab initio-Rechnungen²⁸⁾ bei vollständiger Optimierung des jeweils interessierenden individuellen Systems einigermaßen zuverlässig möglich, allerdings nur für die Gasphase²⁹⁾.

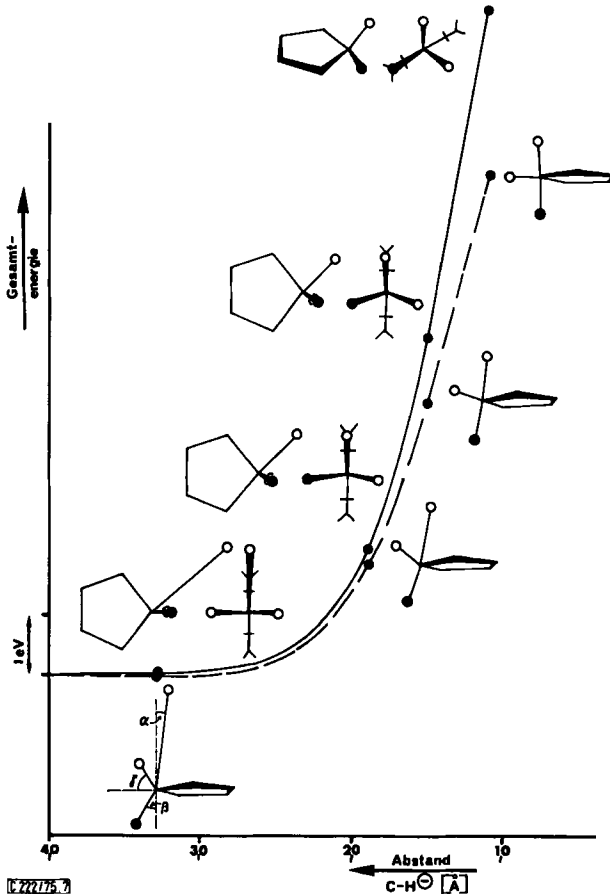


Abb. 7. EH-Ergebnisse für den Rückseitenangriff (gestrichelt) und den Vorderseitenangriff (durchgezogen) eines H⁻ an ein Cyclopentylfluorid. Bei der Optimierung der Geometrien des Rückseitenangriffs wurden für jeweils vorgegebene Abstände C-H⁻ die Winkel α und $\beta = \gamma/2$ optimiert. Die Optimierung der Geometrien des Vorderseitenangriffs wurde in der für den Vorderseitenangriff in Abb. 4. geschilderten Weise durchgeführt. — Die Optimierungen wurden in Schritten von 0.2 Å auf der Reaktionskoordinate durchgeführt. Die eingezeichneten Kreise korrespondieren zu den eingezeichneten Geometrien. Das analoge gilt auch für die Ergebnisse in den folgenden Abb. 8 bis 10

²⁸⁾ Die weniger aufwendigen semiempirischen Verfahren sind für derartige Untersuchungen ungeeignet, da sie bekanntermaßen gespannte Systeme energetisch zu sehr begünstigen.

²⁹⁾ Für CNDO-Rechnungen über den Lösungsmiteleinfluß auf S_N2-Reaktionen siehe: P. Cremaschi, A. Gamba und M. Simonetta, *Theor. Chim. Acta* **25**, 237 (1972).

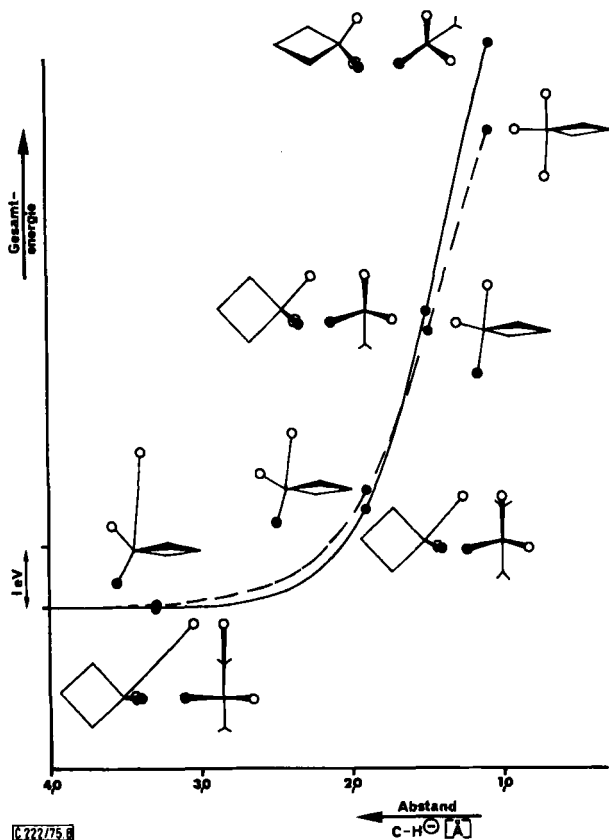
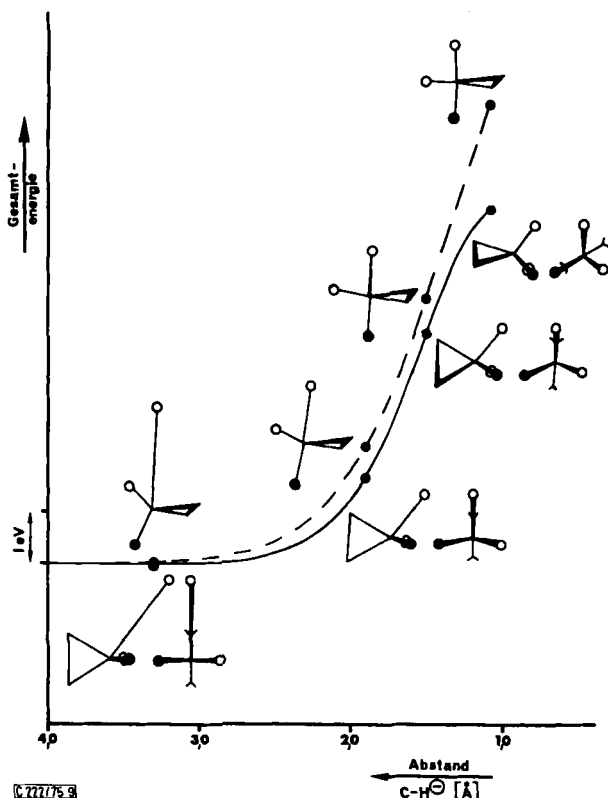


Abb. 8. EH-Ergebnisse für den Rück- (gestrichelt) und Vorderseitenangriff (durchgezogen) eines H^- an ein Cyclobutylfluorid

Eindeutige Aussagen sind – insbesondere beim hohen Lösungsmiteleinfluß bei S_N -Reaktionen – nur anhand experimenteller Ergebnisse möglich, von denen es aber für verallgemeinernde Aussagen noch zu wenige gibt: außer den bereits in der Einleitung erwähnten kürzlich gefundenen S_N2 -Reaktionen mit Retention am Vierring²⁾ und am Dreiring³⁾ können auch die retentiven nucleophilen Substitutionen an der Doppelbindung – die üblicherweise über einen mehrstufigen Additions-Eliminierungsmechanismus interpretiert werden²⁷⁾ – zwanglos als S_N2 -Reaktionen mit Retention am Zweiring aufgefaßt und damit als weitere Beispiele für S_N2 -Reaktionen mit Retention gewertet werden²⁷⁾.

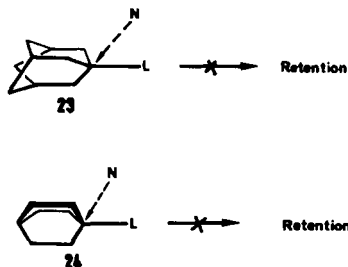
Die Vorstellungen über den (elektronisch) bevorzugten Vorderseitenangriff **21** und den (sterisch) begünstigten Retentionskomplex **22** gelten natürlich nicht nur für kleine Ringe, sondern allgemein für gespannte Systeme. Darüber hinaus sollte im Rahmen des hier vorgestellten Modells die S_N2 -Reaktion mit Retention prinzipiell – wenn auch unter drastische-



© 77775 3

Abb. 9. EH-Ergebnisse für den Rück- (gestrichelt) und Vorderseitenangriff (durchgezogen) eines H⁻ an ein Cyclopropylfluorid

ren Reaktionsbedingungen³⁰⁾ – bei sterisch erzwungenem Vorderseitenangriff möglich sein, es sei denn die hier abgeleitete Dynamik ist aus sterischen Gründen unmöglich! Damit scheidet die klassischen Vertreter des sterisch gehinderten Rückseitenangriffes – etwa das Adamantanderivat **23** oder das Bicyclo[2.2.2]octanderivat **24**, deren Inaktivität



³⁰⁾ Die Gaussian 70-berechnete Aktivierungsbarriere für die Retentionsreaktion in Abb. 6 beträgt 48 kcal/mol; die Gaussian 70-berechnete Aktivierungsbarriere für die entsprechende S_N2-Substitution des F-Atoms mit Inversion beträgt -4 kcal/mol; Veillard (l. c.¹⁾ hat diesen Wert zu 4 kcal/mol berechnet; der trigonal-bipyramidale Komplex **16** ist laut Gaussian 70 53 kcal/mol weniger stabil als die Edukte; der entsprechende von Veillard berechnete Wert lautet 61 kcal/mol.

unter S_N2 -Bedingungen als experimentelles Argument gegen die S_N2 -Reaktion mit Retention benützt wird – auch im Rahmen des hier abgeleiteten Modells als Kandidaten für die S_N2 -Reaktion mit Retention aus, da die dritte Brücke am Substitutionszentrum die Dynamik – insbesondere die *Turnstile*-Rotation – stark behindert.

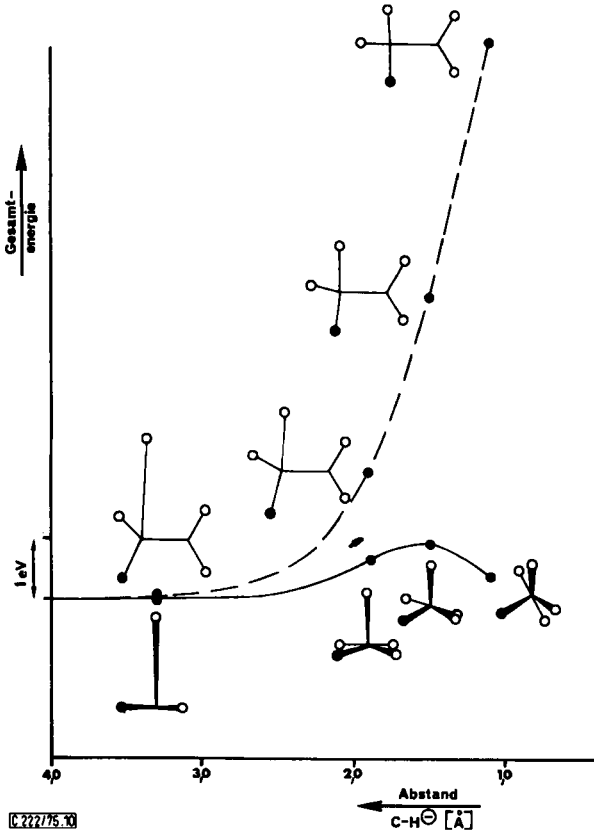


Abb. 10. EH-Ergebnisse für den Rück- (gestrichelt) und Vorderseitenangriff (durchgezogen) eines H^- an ein Fluoräthylen. Im Gegensatz zu den Darstellungen der optimierten Strukturen des Vorderseitenangriffs in den Abb. 7–9 wird hier für den Retentionsmechanismus nur die Newman-Projektion gezeigt

Die bicyclischen Verbindungen **25** und **26** hingegen, bei denen der Rückseitenangriff an die Bindung C–L sterisch nicht möglich, der Vorderseitenangriff und die *Turnstile*-Rotation aber problemlos sind, sollten beispielsweise potente Anwärtler für eine S_N2 -Reaktion mit Retention sein, vorausgesetzt, die S_N2 -Reaktion mit Retention kann überhaupt mit der – bisher noch nicht erwähnten – klassischen S_N1 -Reaktion über ein Carbeniumion konkurrieren!



Dies ist eine offene Frage, die sich auch bei gespannten Substitutionszentren stellt, allerdings nicht in dem Maße wie bei ungespannten, da das gespannte Substitutionszentrum nicht nur der Winkelaufweitung zum Inversionskomplex bei der S_N2 -Reaktion, sondern auch der zum Carbeniumion bei der S_N1 -Reaktion entgegen wirkt.

Wieder wäre eine theoretische Antwort auf diese Fragen vielleicht mit Hilfe ausgedehnter Rechnungen möglich; mit letzter Sicherheit aber nur durch das Experiment ³¹⁾.

Diese Untersuchungen wurden von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Die EH-Berechnungen wurden auf einer UNIVAC 1108 des Zentralen Recheninstituts der Universität Frankfurt durchgeführt, und die ab initio-Berechnungen auf einer IBM 370/168 des CIRCE in Paris-Orsay. Wir danken Herrn Prof. Salem für die Bereitstellung von Rechenzeit.

³¹⁾ Im Retentionskomplex 12 sind an den Gruppen R_1 und R_2 hohe negative Partialladungen angehäuft (vgl. auch Abb. 1); elektronenabziehende Substituenten an R_1 und R_2 sind deshalb geeignet, die S_N2 -Reaktion mit Retention gegenüber der konkurrierenden S_N1 -Reaktion über ein Carbeniumion zu stabilisieren (unveröffentlichte Ergebnisse); ein gespanntes Substitutionszentrum mit sterisch behindertem Rückseitenangriff und elektronenabziehenden Substituenten an den α -ständigen Gruppen R_1 und R_2 ist optimal für die S_N2 -Reaktion mit Retention prädestiniert.