

KONFORMATIONISISOMERIE UND ISOMERISIERUNGEN DER TETRAARYLSYSTEME Ar_4Z

F. STROHBUSCH

Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i.Br., Germany

(Received in Germany 11 October 1973; Received in the UK for publication 6 December 1973)

Zusammenfassung—Die topologischen Eigenschaften von Tetraarylsystemen Ar_4Z mit der Gerüstsymmetrie S_4 werden im Hinblick auf das Auftreten und die Umwandlungsmöglichkeiten von Konformationsisomeren untersucht. Alle Konformationsumwandlungen können mit 9 Mechanismen beschrieben werden, deren Konsequenzen tabellarisch und in Graphen dargestellt sind.

Abstract—The topological properties of tetraaryl systems Ar_4Z with a framework belonging to symmetry group S_4 are investigated considering conformational isomerism and isomerization. All the interconversion paths can be described by 9 mechanisms whose consequences are displayed with graphs and tables.

EINLEITUNG

Bei Molekülen, die mehrere unterscheidbare Substituenten an ein Zentralatom gebunden tragen, treten Isomeren auf, die durch Bewegungen der Substituenten oder des Zentralatoms in der Zeit ausgemittelt werden können. Durch die Kernresonanzspektroskopie wurden diese inneren Bewegungen von Molekülen der direkten Messung zugänglich gemacht. Seiher haben verschiedene Arten solcher Isomerisierungen, z.B. die Pseudorotation der pentakoordinierten Phosphorverbindungen¹ und die Umlagerungen an Komplexverbindungen² beträchtliches Interesse gefunden. Auch solche Verbindungen, in denen mehrere Benzolringe an ein zentrales Atom gebunden sind, z.B. Triphenylmethan- und Triphenylmethyl-derivate, zeigen Isomerie infolge der sterischen Behinderung für die Rotation der Ringe.³ In einer früheren Arbeit stellte ich bei der Analyse der Triphenylmethylkationen fest, dass nur das Zusammenwirken mehrerer, an geeigneten Substanzen unterscheidbarer Umwandlungsmechanismen diese Isomerie aufheben kann.⁴ Es ist deshalb von Interesse festzustellen, ob auch bei Molekülen mit vier Liganden ähnliche Beschränkungen für die wechselseitige Umwandlung von Konformationsisomeren bestehen.

In dieser Arbeit werden die Isomerie und die Isomerenumwandlung von Molekülen, in denen vier Substituenten Ar tetraedrisch um ein zentrales Atom oder eine zentrale Gruppe Z angeordnet sind, unter topologischen Gesichtspunkten systematisch untersucht. Die Substituenten Ar sind im folgenden als Benzolringe vorgestellt. Wegen der Allgemeinheit der hier abgeleiteten Beziehungen kann Ar jedoch ein beliebiger Substituent sein, der in der interessierenden Zeitskala eine Spiegelebene als Symmetrieelement aufweist.

Die Konformationsisomeren des Ar_4Z -Systems

Die höchste mögliche Symmetrie eines Moleküls Ar_4Z ist D_{2d} . Diese Symmetrie kann in zwei Konformationen verwirklicht werden:

1. Die Benzolringe liegen jeweils paarweise in einer Ebene. Die Schnittlinie der beiden Ebenen ist die S_4 -Achse. (Abb 1, a).

2. Alle Benzolringe sind gegenüber der Anordnung in a um 90° um die Bindungen zum Zentralatom gedreht (Abb 1, b).

Zwischen den Anordnungen der Benzolringe in a und b gibt es als dritte Möglichkeit unendlich viele Zwischenstellungen, die zu Konformationen mit niedrigerer Symmetrie gehören.

Die Moleküle der einfachsten Ar_4Z -Systeme $C(C_6H_5)_4$, $Si(C_6H_5)_4$, $Sn(C_6H_5)_4$, $Pb(C_6H_5)_4$ nehmen im Kristall Konformationen der dritten Art ein, in denen alle vier Benzolringe kristallographisch äquivalent sind; die zugehörige Symmetrie ist S_4 . Man kann sich diese Konformationen am Molekülmodell dadurch veranschaulichen, dass

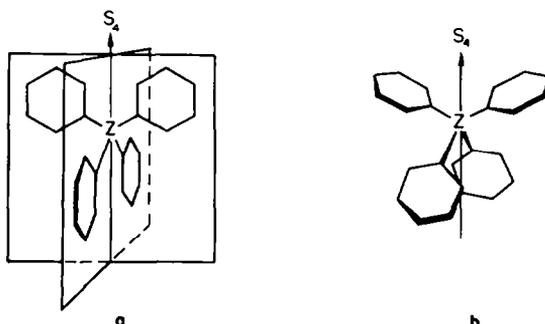


Abb 1. Zwei mögliche Anordnungen eines Moleküls Ar_4Z mit D_{2d} -Symmetrie.

man, ausgehend von der Konformation **a**, alle Ringe um den gleichen Winkel ϑ in der gleichen Richtung dreht (Abb 2). Die Winkel der Röntgenstrukturdaten bringt Tabelle 1.

Kitaigorodski und Mitarbeiter⁹ konnten durch Berechnung der potentiellen Energie des Tetraphenylmethans im freien Zustand und im Kristall zeigen, dass die Konformation des Moleküls im wesentlichen durch die intramolekularen sterischen Wechselwirkungen bestimmt wird. Kristalleffekte spielen demgegenüber eine geringere Rolle. Die Potentialminima für die einzelnen Ringe liegen also im freien Molekül so, dass die Gerüstsymmetrie im Gleichgewicht S_6 ist. Wir gehen im folgenden davon aus, dass diese Gerüstsymmetrie auch im gelösten Zustand beibehalten wird. Eine solche Konformation mit der Gerüstsymmetrie S_6 ist für ein substituiertes Molekül mit vier ungleichen Ringen 1–4 in Abb 3 dargestellt.

Das Molekül ist unsymmetrisch. Die Anzahl seiner Isomeren lässt sich am besten erkennen, wenn man die vorhandenen Elemente der Chiralität auf

Tabelle 1. Die Winkel ϑ aus Röntgenstrukturdaten

	ϑ	Lit.
$C(C_6H_5)_4$	26°	5
$Si(C_6H_5)_4$	35°	6
$Sn(C_6H_5)_4$	39°	7
$Pb(C_6H_5)_4$	50°	8

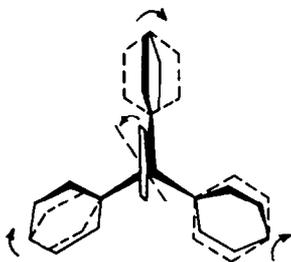


Abb 2. Durch gleichsinnige Drehung aller Ringe entsteht aus der Konformation **a** eine Anordnung mit S_6 -Symmetrie.

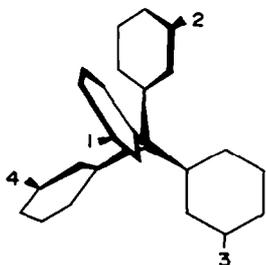


Abb 3. Ein Molekül Ar_4Z mit vier verschiedenen Substituenten. Dargestellt ist das Isomere R-(Ma Ps Ms Pa).

ihre Auswirkungen untersucht. Die Elemente, aus denen sich die Gesamtchiralität des Moleküls ergibt, können auf verschiedene Weise ausgewählt werden. Wir wollen drei Elemente verwenden, an denen sich die Isomerieerscheinungen besonders gut veranschaulichen lassen: ein Chiralitätszentrum und zwei Chiralitätsebenen. Das Zentralatom Z ist ein Chiralitätszentrum, weil es vier verschiedene Liganden trägt.

Die D_{2d} -Symmetrie der höchstsymmetrischen Konformationen bedingt zwei Spiegelebenen, die aufeinander senkrecht stehen (eingezeichnet Abb 1, **a**). Jede Spiegelebene schneidet ein Ringpaar und halbiert den Winkel zwischen den Bindungen zu den beiden anderen Ringen. Im asymmetrischen Molekül ist jede dieser Ebenen eine Chiralitätsebene. Bezüglich der Chiralitätsebenen können die Ringe in dreierlei Weise zu Paaren geordnet werden. Ring 1 kann mit 2, 3 oder 4 ein Paar bilden. Für jedes Ringpaar gibt es zwei verschiedene Gleichgewichtskonformationen. Diese erhält man, ausgehend von der Konformation **a**, wenn man die Ringe entweder im Uhrzeigersinn oder entgegengesetzt aus der Ebene herausdreht. Im folgenden soll diese Ebene die Bezugsebene genannt werden. Durch den Drehsinn des ersten Ringpaares wird auch der des zweiten festgelegt. Deshalb gibt es insgesamt zwei Anordnungsmöglichkeiten. Weitere Unterscheidungen ergeben sich aus der Verteilung der Substituenten auf die beiden Seiten der Bezugsebene. Weil die zweite Chiralitätsebene senkrecht auf der ersten steht, welche die Bezugsebene des betrachteten Ringpaares und seiner Substituenten darstellt, sind die beiden Seiten der Bezugsebene unterscheidbar. Ein Substituent befindet sich in einer anderen Umgebung, je nachdem, ob er auf der "Vorder"- oder der "Rückseite" der Bezugsebene liegt. Es gibt vier verschiedene Möglichkeiten, zwei ungleiche Substituenten auf zwei unterscheidbare Seiten + und - einer Ebene zu verteilen: (+ +), (+ -), (- +), (- -). Da die Verteilung für beide Substituentenpaare unabhängig vorgenommen werden kann, erhalten wir 4×4 verschiedene Verteilungen. Es gibt demnach, wenn alle 4 Substituenten verschieden sind, $2 \times 3 \times 2 \times 16 = 192$ Isomere für das Ar_4Z -System (96 dl-Paare).

NOMENKLATUR

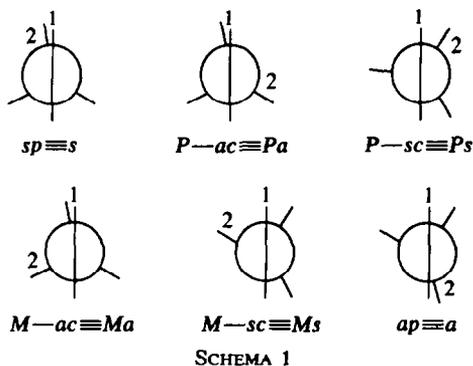
Die vollständige Kennzeichnung eines jeden Isomeren soll im Rahmen dieser Arbeit nach den Regeln von Cahn, Ingold und Prelog¹⁰ erfolgen. Diese Bezeichnungsweise ist vorteilhaft, weil sie komplizierte räumliche Zusammenhänge in Einzelbeziehungen zerlegt, die man sich am Molekülmodell leicht veranschaulichen kann.

Zunächst werden die Liganden in eine Sequenz 1–4 geordnet. Anschliessend wird die Zugehörigkeit des betrachteten Isomeren zur R- bzw. S-Reihe festgestellt. Die weitere Aufgliederung erfolgt nach den Regeln für die konformative Chiralität. Die Bindungen vom Zentralatom zu den Ringen, welche die Liganden 1–4 tragen, erhalten die

entsprechenden Nummern 1–4. Zur vollständigen Beschreibung der Konformation genügt es jetzt, die vier räumlichen Beziehungen zwischen jeweils einem Substituenten und einer Bindung als Bezugsgrösse zu kennzeichnen.

Als Bezugssysteme verwenden wir für alle Isomeren willkürlich die räumlichen Beziehungen zwischen dem Liganden 1 und Bindung 2, zwischen Ligand 2 und Bindung 1, Ligand 3 und Bindung 4 sowie Ligand 4 und Bindung 3. Entsprechend dem Vorgehen von Cahn *et al.* soll die Partialkonformation durch den jeweils kleineren Torsionswinkel zwischen den Bezugsgruppen spezifiziert werden.

Zur Beschreibung der Partialkonformation werden die Ausdrücke synperiplaner (sp), synclinal (sc), anticlinal (ac) und antiperiplanar (ap) verwendet, wenn die Torsionswinkel innerhalb $\pm 30^\circ$, $\pm 60^\circ$, $\pm 120^\circ$ bzw. 180° liegen. Positive Torsionswinkel werden mit P, negative mit M gekennzeichnet. Wir betrachten einige Beispiele der räumlichen Beziehungen zwischen Ligand 1 und Bindung 2:



Die Symbole können in der Form s, a, Ms, Ps, Ma, Pa verkürzt geschrieben werden. Bei Berücksichtigung der oben festgelegten Bezugssysteme und ihrer Reihenfolge ist das Symbol für das in Abb 3 dargestellte Isomere in dieser Nomenklatur: R-(Ma Ps Ms Pa).

Die Teilsymbole müssen stets in der oben festgelegten Reihenfolge angegeben werden. Die Bezeichnungen von Enantiomeren sind dadurch gekennzeichnet, dass sie die gleichen Teilsymbole enthalten, aber in vertauschter Reihenfolge. Beim Übergang vom Bild zum Spiegelbild werden das erste mit dem zweiten und das dritte mit dem vierten Teilsymbol vertauscht.

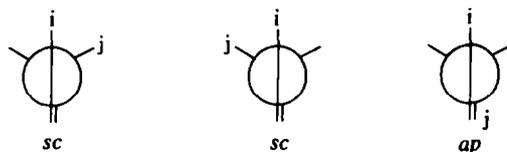
Wenn ein Ring nicht asymmetrisch substituiert ist, werden mehrere Isomere identisch. Dieser Fall kann durch die folgende Definition berücksichtigt werden: Die Seite des Ringes, die den kleineren Torsionswinkel mit der Bindung mit dem höchsten Rang einschliesst, gilt als Seite des Substituenten; jeweils das Isomere mit dem anderen möglichen Teilsymbol entfällt. Analog kann man bei der Festlegung der Rangfolge vorgehen, wenn mehrere Ringe gleich sind.

Die Gesamtzahl der möglichen Isomeren verringert sich durch Entartung, wenn mehrere Liganden gleich sind oder lokale C₂-Achsen aufweisen. Die Anzahl der verschiedenen Isomeren in Abhängigkeit von den Elementen, die Entartungen bewirken, ist in Tabelle 2 angegeben.

Table 2. Anzahl der Isomeren für Ar₄Z-Systeme mit Gerüstsymmetrie S₄.

Anzahl der identischen Ringe	Anzahl der Ringe mit C ₂ -Symmetrie				
	0	1	2	3	4
0	192	96	48	24	12
2	96	48	24	12	6
2+2	52	0	12	0	4
3	32	16	0	4	2
4	10	0	0	0	1

Bei Verbindungen mit vier gleichartigen, aber unsymmetrischen Liganden gibt es 4 dl Paare und zwei achirale Isomere. Mit Methoden, die keine Trennung von dl Paaren erlauben, sollten also 6 Isomere gefunden werden. Gilman und Mitarbeiter haben 1955 von Tetra-*o*-tolylsilan 4, möglicherweise 5 stabile Isomere isoliert.¹¹ Cahn, Ingold und Prelog haben das System analysiert und festgestellt, dass drei achirale und drei racemische, also insgesamt neun Isomere zu erwarten seien.¹⁰ Sie gingen von der Annahme aus, dass für jeden Ring drei gleichwertige Energiemulden existieren, in denen die räumliche Beziehung zwischen dem substituent *i* des betreffenden Ringes und der als Bezugsgrösse verwendeten Bindung *j* entweder synclinal oder antiperiplanar ist:



Es werden also nur Konformationen mit $\vartheta = 0^\circ$ oder 60° berücksichtigt und die Beschränkung auf S₄-Symmetrie wird fallengelassen. Infolgedessen treten in 6 der 9 möglichen Isomeren Partialkonformationen auf, in denen zwei Ringe in einer Ebene liegen (D_{2d}-Typ, Abb 1, a). Diese Partialkonformation ist wegen des geringen Abstandes der Benzolringe sterisch ungünstig, sicher ungünstiger als sp- und ac-Anordnungen mit gegenseitiger Verdrillung der Benzolringe, die in die hier vorgelegte Untersuchung mit einbezogen sind.

Die Umwandlungsmechanismen

Isomere der R-Reihe können nur durch eine Inversion am Zentrum Z in solche der S-Reihe umgewandelt werden und umgekehrt. Innerhalb der R- bzw. S-Reihe können sich die Isomeren durch geeignete, synchrone Rotationen der Arylreste um die Z- Ar- Bindungen ineinander umwandeln. In diesem Abschnitt sollen folgende Fragen beantwortet werden:

1. Wieviele Umwandlungsmechanismen gibt es.
 2. Nach wievielen Umwandlungsschritten kann der Ausgangspunkt wieder erreicht werden ("Umwandlungszyklus").

3. Welche Isomeren kann ein Mechanismus nicht ineinander überführen, d.h. wieviele Isomeren beobachtet man, wenn ein Mechanismus schnell gegenüber der Beobachtungszeit abläuft.

Als Umwandlungsmechanismus bezeichnen wir einen geordneten, synchronen Ablauf von Drehbewegungen der Ringe, durch den ein Isomeres in ein anderes überführt wird. Die Drehwinkel unterliegen aufgrund der Gerüstsymmetrie, die im Ausgangs- und Endzustand erhalten bleiben sollen, engen Beschränkungen. Trotzdem ist eine Vielzahl von Mechanismen denkbar, wenn man zulässt, dass sich einzelne Ringe um wesentlich grössere Winkel drehen als die anderen. Es gibt jedoch eine kleine Anzahl von Grundmechanismen, bei denen sich jeder Ring um weniger als 180° dreht. Alle Umwandlungen, bei denen grössere Drehwinkel auftreten, kann man auf diese Grundmechanismen und ihre Kombinationen zurückführen. Die Untersuchung kann also auf diese Grundmechanismen beschränkt werden. Diese sind ausserdem aus energetischen Gründen die plausibelsten, weil die Anzahl der Positionen mit grosser sterischer Hinderung, die ein Ring bei der Drehung durchläuft, mit grösser werdendem Drehwinkel zunimmt. Als sterisch ungünstig wollen wir Partialkonformationen mit zwei Ringen in oder annähernd in einer Ebene betrachten (Abb 1, a).

Im folgenden soll versucht werden, anhand von fiktiven "Übergangszuständen", die dadurch definiert sind, dass sie bei vollständig synchronem Ablauf der Bewegungen nach der Hälfte der Drehung erreicht werden, eine Vorstellung von den

möglichen sterischen Hinderungen zu erhalten. Die Frage, ob überhaupt sterische Wechselwirkungen auftreten und wie stark die Rotationen behindert sind, kann nur für jedes einzelne Molekül beantwortet werden. Es ginge über den Rahmen dieser Arbeit hinaus, hierüber detaillierte energetische Betrachtungen anzustellen.

Es gibt neun verschiedene Grundmechanismen, die in zwei Gruppen einzuteilen sind: 5 Mechanismen, die dadurch charakterisiert sind, dass die S_6 -Achse des Gerüsts ihre Lage beibehält und 4 Mechanismen, bei denen sich die S_6 -Achse während der Umwandlung verlagert.

Wir gehen von der Konformation mit dem Drehwinkel $+\vartheta$ aus (die Definition der positiven Drehrichtung ist willkürlich). Wir sehen sofort, dass zwei Mechanismen zu Diastereomeren mit dem Drehwinkel $-\vartheta$ führen:

Mechanismus (1): jeder Ring dreht sich um -2ϑ ("rückwärts").

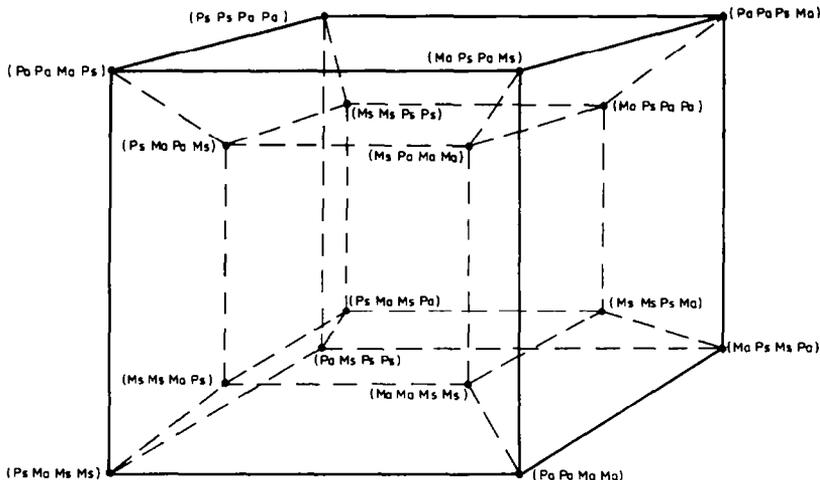
Mechanismus (2): die gleiche Anordnung (nicht das gleiche Isomere!) entsteht, wenn jeder Ring sich um $180^\circ - 2\vartheta$ "vorwärts" dreht.

Jedes Isomere hat jeweils eine Umwandlungsmöglichkeit mit den Mechanismen (1) und (2). Die Übergangszustände von (1) und (2) sind die D_{2d} -Konformationen a und b. Deshalb ist bei synchronem Bewegungsablauf Mechanismus (1) sterisch ungünstig, Mechanismus (2) dagegen begünstigt.

Die Mechanismen (3), (4) und (5) ergeben sich aus der Tatsache, dass auch "Mischungen" der Mechanismen (1) und (2) auftreten können:

(3) Ein Ring dreht sich um $180^\circ - 2\vartheta$, drei Ringe um -2ϑ .

(4) Zwei Ringe drehen sich um $180^\circ - 2\vartheta$, die übrigen zwei um -2ϑ .

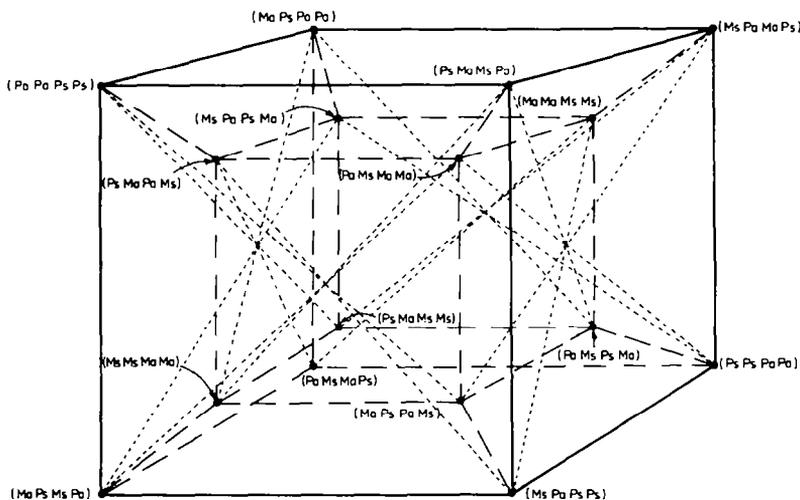


Graph 1. Darstellung der Umwandlungsmöglichkeiten einer Gruppe von Isomeren der S-Reihe mit Mechanismus 3. Die Eckpunkte stellen Isomere dar, die Verbindungslinien symbolisieren Umwandlungen. Schnittpunkte von Verbindungslinien stellen keine Isomere dar.

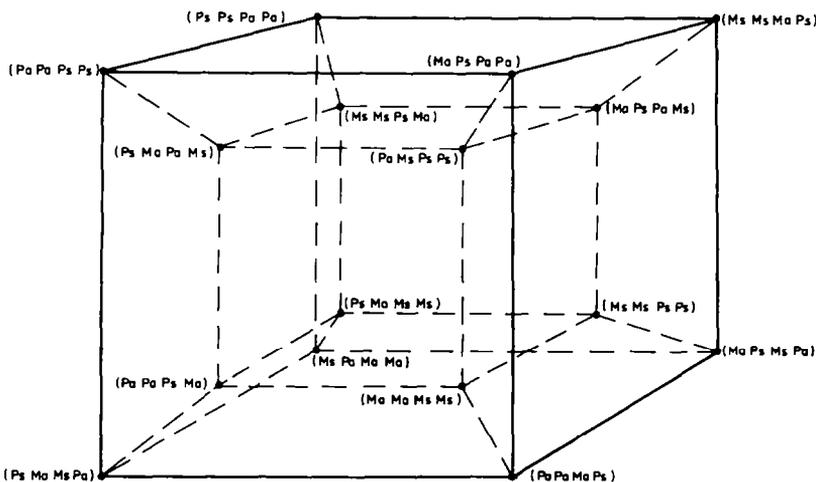
(5) Drei Ringe drehen sich um $180^\circ - 2\delta$, einer um -2δ .

Es gibt keine Einschränkung der Kombinationsmöglichkeiten von 1+3 bzw. 2+2 Ringen. Deshalb hat bei den Mechanismen (3) und (5) jedes Isomere 4 verschiedene Umwandlungsmöglichkeiten, dagegen 6 Möglichkeiten bei Mechanismus (4). Jeder der Mechanismen (3), (4) und (5) unterteilt die Gesamtzahl der Isomeren in Gruppen von jeweils 16. Umwandlungen finden nur innerhalb der Gruppen statt. Diese Gruppen sind für die Mechanismen (3) und (5) gleich. Die durch Mechanismus (4) erzeugten Teilgruppen sind von denen für (3) und (5) verschieden. Sie enthalten jeweils die Paare, die durch die Mechanismen (1) bzw. (2) wechselseitig vertauscht werden können. In jedem der drei Mechanismen ist

der kleinste mögliche Umwandlungszyklus nach vier Umwandlungen durchlaufen. Jeder Umwandlungsschritt mit (3) vertauscht zwei Isomere, für deren Vertauschung mit (5) drei Schritte benötigt werden. Ebenso vertauscht jeder Umwandlungsschritt mit (5) zwei Isomere, für deren Vertauschung mit (3) drei Schritte benötigt werden. Die Beziehungen werden durch die Graphen 1-3 veranschaulicht. In den Graphen besetzt jedes Isomere eine Ecke, die Kanten stellen Umwandlungsschritte dar. Es sind jeweils nur die Umwandlungen in einer Gruppe durch den für den Mechanismus repräsentativen Graphen dargestellt. Die volle Information für alle Isomeren enthält Tabelle 3. Hier sind die Wechselbeziehungen zwischen allen durch die Mechanismen (1)-(5) vertauschbaren Isomeren wiedergegeben. Die Zahlen in der Tabelle geben jeweils den



Graph 2. U wandlungsmöglichkeiten einer Gruppe von Isomeren der S-Reihe mit Mechanismus 4.



Graph 3. U wandlungsmöglichkeiten einer Gruppe von Isomeren der S-Reihe mit Mechanismus 5.

Tabelle 3. Umwandlungsmöglichkeiten der Konformationsisomeren des Ar₄Z Systems mit den Mechanismen (1)–(5), zwischen Isomeren der R-Reihe enthalten. Die entsprechenden Teilmatrizen für die S-Reihe erhält man durch Ver- in den Matrizen

		R-(MaPs)-				R-(MaMa)-				R-(PaPs)-				R-(PaMa)-		
		(MaPa)	(MsMs)	(PaPa)	(PaMs)	(MsPs)	(MsMs)	(PaPa)	(PaMs)	(MsPa)	(MsMs)	(PaPa)	(PaMs)	(MsPa)	(MsMs)	(PaPa)
R-(MaPs)-	(MaPa)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(MaMs)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(PaPa)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(PaMs)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
R-(MaMa)-	(MsPa)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(MaMs)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(PaPa)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(PaMs)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
R-(PaPs)-	(MsPa)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(MaMs)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(PaPa)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(PaMs)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
R-(PaMa)-	(MsPa)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(MaMs)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(PaPa)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(PaMs)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
R-(MaPs)-	(MaPs)	2	5	5	4	5	4	4	3	5	4	4	3	4	3	3
	(MaMa)	5	2	4	5	4	5	3	4	4	5	3	4	3	4	1
	(PaPs)	5	4	2	5	4	3	5	4	4	3	5	4	3	1	4
	(PaMa)	4	5	5	2	3	4	4	5	3	4	4	5	1	3	3
R-(MsMs)-	(MaPs)	5	4	4	3	2	5	5	4	4	3	3	1	5	4	4
	(MaMa)	4	5	3	4	5	2	4	5	3	4	1	3	4	5	3
	(PsPs)	4	3	5	4	5	4	2	5	3	1	4	3	4	3	5
	(PsMa)	3	4	4	5	4	5	5	2	1	3	3	4	3	4	4
R-(PaPa)-	(MaPs)	5	4	4	3	4	3	3	1	2	5	5	4	5	4	4
	(MaMa)	4	5	3	4	3	4	1	3	5	2	4	5	4	5	3
	(PsPs)	4	3	5	4	3	1	4	3	5	4	2	5	4	3	5
	(PsMa)	3	4	4	5	1	3	3	4	4	5	5	2	3	4	4
R-(PaMs)-	(MaPs)	4	3	3	1	5	4	4	3	5	4	4	3	2	5	5
	(MaMa)	3	4	1	3	4	5	3	4	4	5	3	4	5	2	4
	(PaPs)	3	1	4	3	4	3	5	4	4	3	5	4	5	4	2
	(PaMa)	1	3	3	4	3	4	4	5	3	4	4	5	4	5	5

		R-(s Ps)-				R(s Ma)-				R-(a Ps)-				R-(a Ma)-		
		(Ma a)	(Ma s)	(Ps a)	(Ps s)	(Ma a)	(Ma s)	(Ps a)	(Ps s)	(Ma a)	(Ma s)	(Ps a)	(Ps s)	(Ma a)	(Ma s)	(Ps a)
R-(s Ps)-	(Ma a)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(Ma s)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(Ps a)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(Ps s)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
R-(s Ma)-	(Ma a)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(Ma s)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(Ps a)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(Ps s)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
R-(a Ps)-	(Ma a)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(Ma s)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(Ps a)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(Ps s)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
R-(a Ma)-	(Ma a)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(Ma s)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(Ps a)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(Ps s)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
R-(Ps s)-	(a Ma)	2	5	5	4	5	4	4	3	5	4	4	3	4	3	3
	(a Ps)	5	2	4	5	4	5	3	4	4	5	3	4	3	4	1
	(s Ma)	5	4	2	5	4	3	5	4	4	3	5	4	3	1	4
	(s Ps)	4	5	5	2	3	4	4	5	3	4	4	5	1	3	3

Tabelle 3—

		R-(s Ps)-				R-(s Ma)-				R-(a Ps)-				R-(a Ma)-			
		(Ma a)	(Ma s)	(Ps a)	(Ps s)	(Ma a)	(Ma s)	(Ps a)	(Ps s)	(Ma a)	(Ma s)	(Ps a)	(Ps s)	(Ma a)	(Ma s)	(Ps a)	(Ps a)
R-(Ps a)-	(a Ma)	5	4	4	3	2	5	5	4	4	3	3	1	5	4	4	4
	(a Ps)	4	5	3	4	5	2	4	5	3	4	1	3	4	5	3	3
	(s Ma)	4	3	5	4	5	4	2	5	3	1	4	3	4	3	5	5
	(s Ps)	3	4	4	5	4	5	5	2	1	3	3	4	3	4	4	4
R-(Ma s)-	(a Ma)	5	4	4	3	4	3	3	1	2	5	5	4	5	4	4	4
	(a Ps)	4	5	3	4	3	4	1	3	5	2	4	5	4	5	3	3
	(s Ma)	4	3	5	4	3	1	4	3	5	4	2	5	4	3	5	5
	(s Ps)	3	4	4	5	1	3	3	4	4	5	5	2	3	4	4	4
R-(Ma a)-	(a Ma)	4	3	3	1	5	4	4	3	5	4	4	3	2	5	5	5
	(a Ps)	3	4	1	3	4	5	3	4	4	5	3	4	5	2	4	4
	(s Ma)	3	1	4	3	4	3	5	4	4	3	5	4	5	4	2	4
	(s Ps)	1	3	3	4	3	4	4	5	3	4	4	5	4	5	5	5
		R-(Ms s)-				R-(Ms a)-				R-(Pa s)-				R-(Pa a)-			
		(Pa a)	(Pa s)	(Ms a)	(Ms s)	(Pa a)	(Pa s)	(Ms a)	(Ms s)	(Pa a)	(Pa s)	(Ms a)	(Ms s)	(Pa a)	(Pa s)	(Ms a)	(Ms a)
R-(Ms s)-	(Pa a)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(Pa s)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(Ms a)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(Ms s)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
R-(Ms a)-	(Pa a)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(Pa s)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(Ms a)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(Ms s)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
R-(Pa s)-	(Pa a)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(Pa s)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(Ms a)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(Ms s)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
R-(Pa a)-	(Pa a)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(Pa s)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(Ms a)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(Ms s)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
R-(s Ms)-	(a Pa)	2	5	5	4	5	4	4	3	5	4	4	3	4	3	3	3
	(a Ms)	5	2	4	5	4	5	3	4	4	5	3	4	3	4	1	1
	(s Pa)	5	4	2	5	4	3	5	4	4	3	5	4	3	1	4	4
	(s Ms)	4	5	5	2	3	4	4	5	3	4	4	5	1	3	3	3
R-(s Pa)-	(a Pa)	5	4	4	3	2	5	5	4	4	3	3	1	5	4	4	4
	(a Ms)	4	5	3	4	5	2	4	5	3	4	1	3	4	5	3	3
	(s Pa)	4	3	5	4	5	4	2	5	3	1	4	3	4	3	5	5
	(s Ms)	3	4	4	5	4	5	5	2	1	3	3	4	3	4	4	4
R-(a Ms)-	(a Pa)	5	4	4	3	4	3	3	1	2	5	5	4	5	4	4	4
	(a Ms)	4	5	3	4	3	4	1	3	5	2	4	5	4	5	3	3
	(s Pa)	4	3	5	4	3	1	4	3	5	4	2	5	4	3	5	5
	(s Ms)	3	4	4	5	1	3	3	4	4	5	5	2	3	4	4	4
R-(a Pa)-	(a Pa)	4	3	3	1	5	4	4	3	5	4	4	3	2	5	5	5
	(a Ms)	3	4	1	3	4	5	3	4	4	5	3	4	5	2	4	4
	(s Pa)	3	1	4	3	4	3	5	4	4	3	5	4	5	4	2	4
	(s Ms)	1	3	3	4	3	4	4	5	3	4	4	5	4	5	5	5

Mechanismus an, der die zwei zugehörigen Isomeren miteinander vertauscht. Bei der Bezeichnung der Isomeren ist angenommen worden, dass ϑ dem Betrag nach zwischen 30° und 60° liegt.

Aus dem bisher Gesagten ergeben sich folgende Konsequenzen für die Isomerie: Mechanismus (1) bzw. (2) vertauscht nur jeweils zwei Isomere. (1)

oder (2) in Kombination mit einem der Mechanismen (3) und (5) genügen, um 32 Isomere zu vertauschen. Mechanismus (4) in Kombination mit (3) oder (5), nicht aber mit (1) oder (2), vertauschen dieselben 32 Isomeren. Auch alle Mechanismen zusammen vertauschen nur diese 32 Isomere. Wenn alle Umwandlungen schnell ablaufen, sind

Forsetzung

(Ps s)	R-(Ps s)-				R-(Ps a)-				R-(Ma s)-				R-(Ma a)-			
	(a Ma)	(a Ps)	(s Ma)	(s Ps)	(a Ma)	(a Ps)	(s Ma)	(s Ps)	(a Ma)	(a Ps)	(s Ma)	(s Ps)	(a Ma)	(a Ps)	(s Ma)	(s Ps)
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

(Ms s)	R-(s Ms)-				R-(s Pa)-				R-(a Ms)-				R-(a Pa)-			
	(a Pa)	(a Ms)	(s Pa)	(s Ms)	(a Pa)	(a Ms)	(s Pa)	(s Ms)	(a Pa)	(a Ms)	(s Pa)	(s Ms)	(a Pa)	(a Ms)	(s Pa)	(s Ms)
—	2	5	5	4	5	4	4	3	5	4	4	3	4	3	3	1
—	5	2	4	5	4	5	3	4	4	5	3	4	3	4	1	3
—	5	4	2	5	4	3	5	4	4	3	5	4	3	1	4	3
—	4	5	5	2	3	4	4	5	3	4	4	5	1	3	3	4
—	5	4	4	3	2	5	5	4	4	3	3	1	5	4	4	3
—	4	5	3	4	5	2	4	5	3	4	1	3	4	5	3	4
—	4	3	5	4	5	4	2	5	3	1	4	3	4	3	5	4
—	3	4	4	5	4	5	5	2	1	3	3	4	3	4	4	5
—	5	4	4	3	4	3	3	1	2	5	5	4	5	4	4	3
—	4	5	3	4	3	4	1	3	5	2	4	5	4	5	3	4
—	4	3	5	4	3	1	4	3	5	4	2	5	4	3	5	4
—	3	4	4	5	1	3	3	4	4	5	5	2	3	4	4	5
—	4	3	3	1	5	4	4	3	5	4	4	3	2	5	5	4
—	3	4	1	3	4	5	3	4	4	5	3	4	5	2	4	5
—	3	1	4	3	4	3	5	4	4	3	5	4	5	4	2	5
—	1	3	3	4	3	4	4	5	3	4	4	5	4	5	5	2
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

trotzdem 6 Isomere unterscheidbar, die drei diastereomere dl-Paare bilden.

Die zweite Gruppe von Umwandlungen ist dadurch gekennzeichnet, dass die Ringe sich durch ihre Bewegung neu zu Paaren ordnen. Zur Veranschaulichung betrachten wir zunächst ein Modell mit D_{2d} -Symmetrie. Die Drehspiegelachse halbiere

die Winkel zwischen den Bindungen 1 und 2 sowie zwischen 3 und 4. Durch gleichsinnige Drehung aller Ringe um 60° (+ oder -) werden zwei neue Konformationen mit D_{2d} -Symmetrie erreicht, in denen die S_4 -Achse die Winkel zwischen 1 und 3 sowie 2 und 4 oder zwischen 1 und 4 sowie 2 und 3 halbiert (Abb 4).

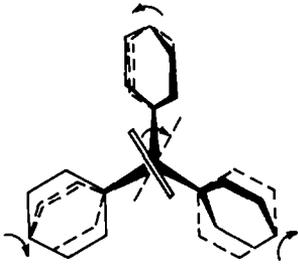


Abb 4. Wechselseitige Umwandlung zweier D_{2d} -Anordnungen **b** durch synchrone Drehung aller Ringe um 60° .

Gleichartige Umwandlungen treten auf, wenn sich alle Ringe um 120° drehen. Bei Anordnungen mit S_6 -Symmetrie ergeben sich ähnliche Konsequenzen, die im folgenden im Detail angegeben werden.

Mechanismus (6): Ein Ring dreht sich um $60^\circ - 2\vartheta$, zwei Ringe um 60° , einer um $60^\circ + 2\vartheta$.

Jedes Isomere hat vier Umwandlungsmöglichkeiten. Jeweils 12 Isomere bilden eine Gruppe. Die Umwandlungen innerhalb der Gruppe werden durch Graph 4 veranschaulicht. Es treten charakteristische Umwandlungszyklen mit vier bzw. sechs Schritten auf. Der Übergangszustand ist der D_{2d} -Konformation **a** sehr ähnlich, er enthält zwei Ringe in der einen Bezugsebene, die beiden anderen sind dachartig um ϑ gegen die zweite Bezugsebene verdreht. Bei schnellem Ablauf von (6) erhält man 16 verschiedene Isomere (8 dl-Paare).

Mechanismus (7): Ein Ring dreht sich um $60^\circ - 2\vartheta$, zwei Ringe um 60° , ein Ring um $120^\circ - 2\vartheta$.

Die gleiche Art der Konformation entsteht, wenn zwei Ringe sich um 120° statt um 60° drehen. Wir

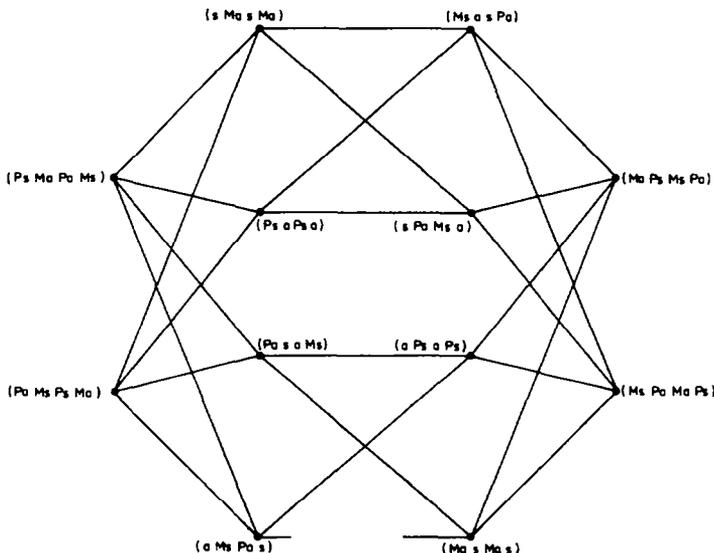
wollen diese Möglichkeit als Mechanismus (8) betrachten:

Mechanismus (8): Ein Ring dreht sich um $60^\circ - 2\vartheta$, Zwei Ringe um 120° , ein Ring um $120^\circ - 2\vartheta$.

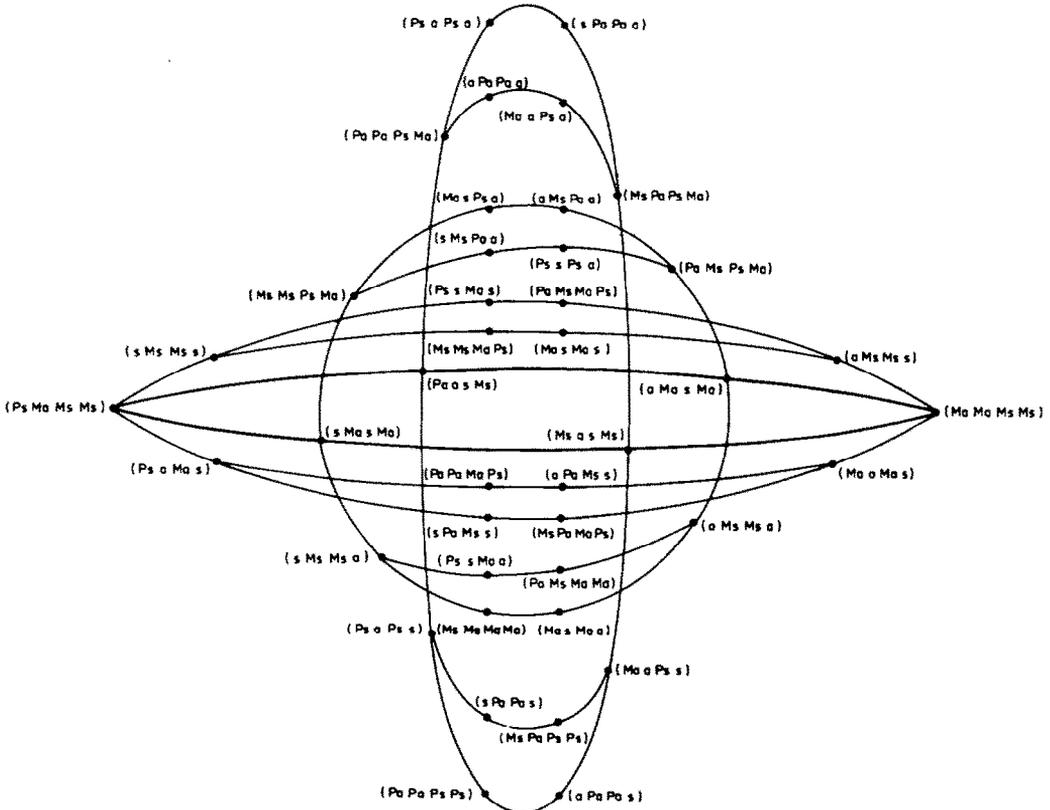
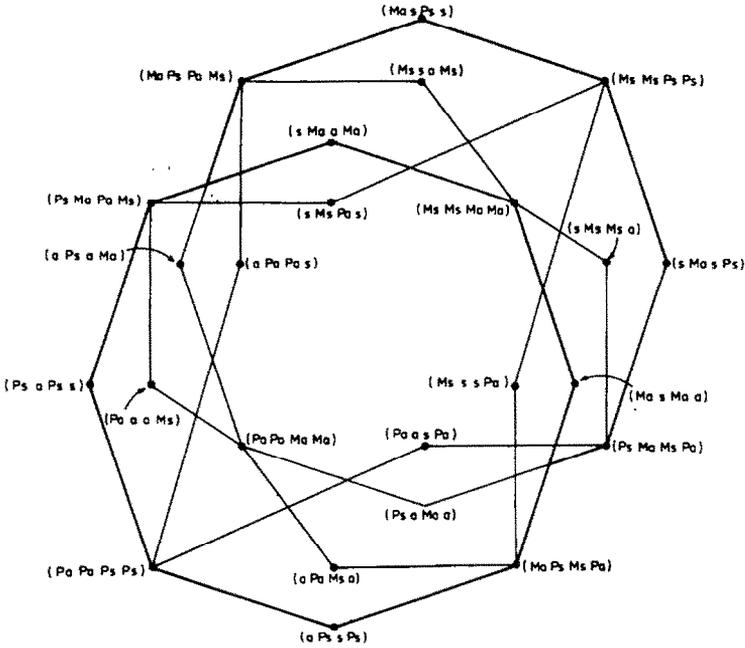
Auch bei diesen Mechanismen hat jedes Isomere jeweils vier Umwandlungsmöglichkeiten. Trotzdem sind die Konsequenzen sehr verschieden von denen des Mechanismus (6). Alle 96 Isomere einer Reihe können sowohl auf Weg (7) wie auf Weg (8) miteinander vertauscht werden.

Es ist nicht möglich, das komplizierte Netzwerk der Umwandlungen mit einem zweidimensionalen Bild zu veranschaulichen. In den Graphen 5–8 wurde deshalb eine Darstellung gewählt, in der für eine begrenzte, durch Umwandlungszyklen zusammengefasste Anzahl von Isomeren alle Wege angegeben sind, die von ihnen ausgehen. Die Verzweigungen an den "Zwischenstationen" der Zyklen sind dagegen vernachlässigt, so dass nur die einfachsten Beziehungen erhalten bleiben. Die Graphen zeigen, dass das Netzwerk der Umwandlungen für beide Mechanismen gleich ist. Die Mechanismen werden hier trotzdem als verschieden betrachtet, weil jeweils verschiedene Isomere vertauscht werden und weil die Übergangszustände verschieden sind.

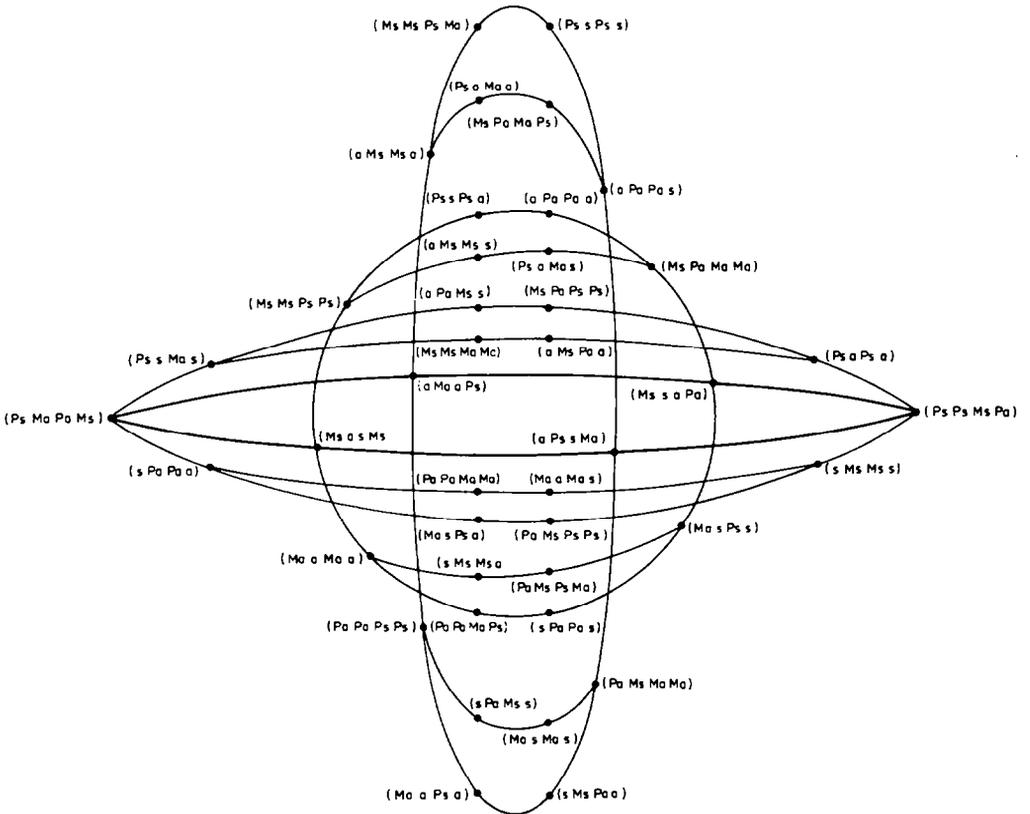
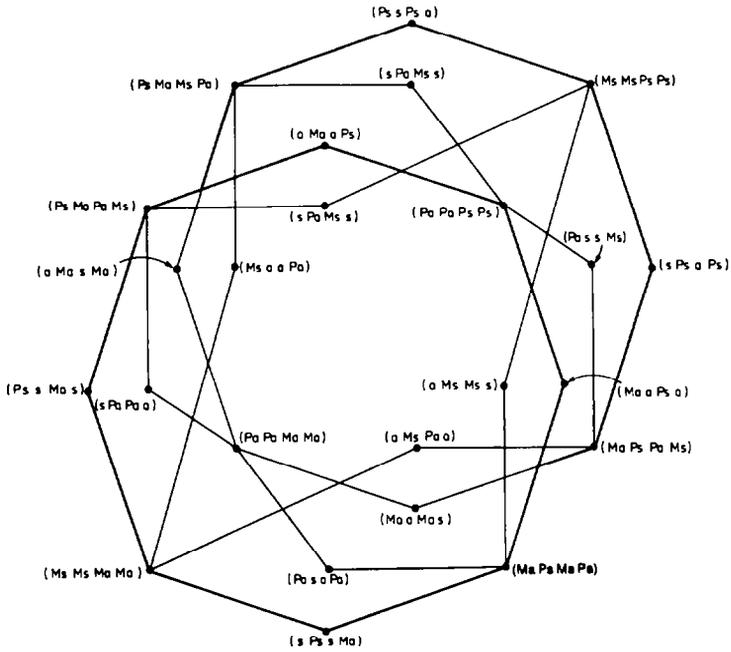
Bei Mechanismus (7) ergibt sich ein Übergangszustand, in welchem ein Ringpaar dachartig um den Winkel ϑ gegen die Bezugsebene verdreht ist. Beim zweiten Paar liegt ein Ring in der Bezugsebene, der andere senkrecht dazu. Bei (8) hat im Übergangszustand ein Ringpaar die gleiche Anordnung wie das zweitgenannte in (7), das andere Paar ist dachartig um $90^\circ - \vartheta$ gegen die Bezugsebene verdreht. Die Übergangszustände gehören zur Symmetrieklasse C_2 .



Graph 4. Umwandlungsmöglichkeiten einer Gruppe von Isomeren der S-Reihe mit Mechanismus 6.



Graph 5. und Graph 6. Zwei verschiedenartige Ausschnitte aus dem Netzwerk der Umwandlungen mit Mechanismus (7), welche die charakteristischen Umwandlungszyklen zeigen. Nur die eingezeichneten Punkte stellen Isomere dar.



Graph 7. und Graph 8. Isomerisierungen mit Mechanismus (8). Siehe Legende zu Graph 5 und 6.

Mechanismus (9): Ein Ring dreht sich $60^\circ - 2\vartheta$, einer um 60° , einer $120^\circ - 2\vartheta$, einer um 120° .

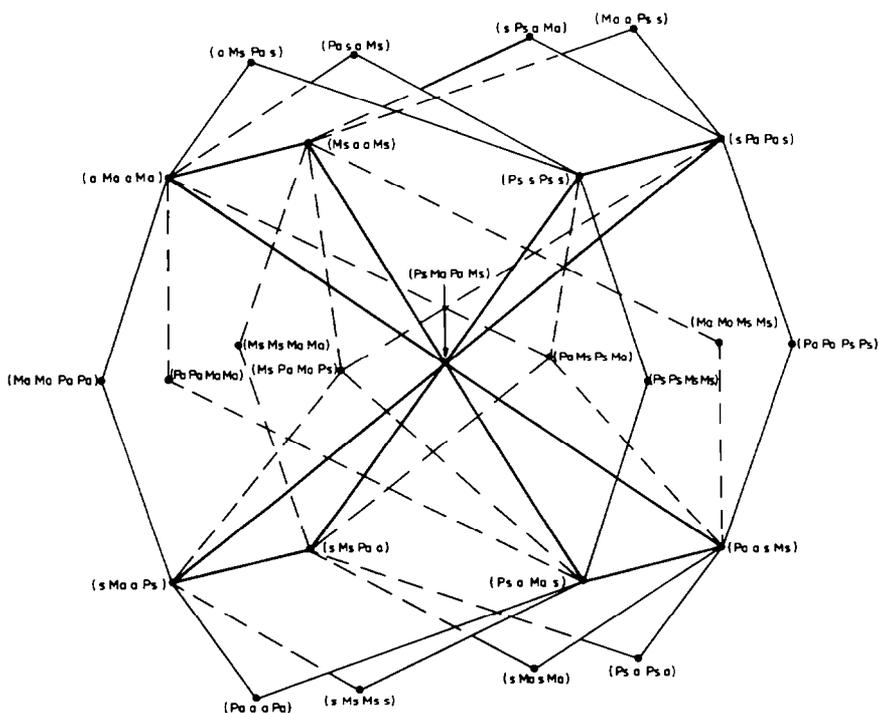
Die Konsequenzen dieses Mechanismus sind wiederum wesentlich verschieden von denen der vorher betrachteten. Jedes Isomere hat acht Umwandlungsmöglichkeiten, aber nur 48 Isomere werden miteinander vertauscht, d.h. bei schnellem Ablauf bleiben 2 di-Paare verschieden. Die charakteristischen Umwandlungszyklen umfassen drei bzw. vier Schritte. Auch bei diesem Mechanismus ist es nicht möglich, alle Wechselbeziehungen der Isomeren zu veranschaulichen. In Graph 9 sind deshalb nur für das Isomere S-(Ps Ma Pa Ms) Die Umwandlungswege dargestellt, die zu den Zyklen mit 3 und 4 Schritten gehören. Der Übergangszustand von (9) ist unsymmetrisch. Zwei Ringe stehen senkrecht aufeinander. Die Ringe des zweiten Paares sind um $90^\circ - \vartheta$ bzw. $120^\circ - \vartheta$ gegen die Bezugsebene gedreht. Die vollständige Information über die Umwandlungsmöglichkeiten, die durch die Mechanismen (6)–(9) gegeben sind, ist in Tabelle 4 enthalten.

DISKUSSION

Die hier vorgelegte Analyse kann auf alle konformativ beweglichen tetraedrisch gebauten Verbindungen angewendet werden. Bisher sind wenige Untersuchungen über Systeme durchgeführt wor-

den, bei denen die Konformationsisomerie hätte in Erscheinung treten können. Aus den Arbeiten über die Tetraaryl-derivate von Elementen der 4. Gruppe lässt sich jedoch ersehen, wo die Grenzen für die eingeschränkte Beweglichkeit von Substituenten zu ziehen sind. Bei *ortho*-substituierten Tetraphenylmethanen und Tetraphenylsilanen sind, wie das Beispiel der Tetra-*o*-tolylsilane zeigt, im experimentell zugänglichen Temperaturbereich keine konformativen Umwandlungen möglich. Dagegen ist bei *m*-substituierten Tetraphenylsilanen mit Cl und F-Substituenten keine Isomerie beobachtet worden.¹² Diese Verbindungen haben demnach die Möglichkeit zu schneller Umwandlung der Konformeren.

Konfigurativ stabile Verbindungen mit vier Kohlenstoffatomen an einem asymmetrischen Silicium,¹³ Germanium¹⁴ bzw. Zinnatom¹⁵ sind bekannt. Bei diesen Verbindungen ist Inversion am Zentralatom ohne das Aufbrechen von Bindungen möglich.¹⁸ Elektronendonatoren werden unter Oktetaufweitung reversibel angelagert. Die nachfolgenden Umwandlungen, die auch zur Inversion führen können, sind mit den für die Pseudorotation der Phosphorverbindungen entwickelten Mechanismen zu beschreiben,¹ sie brauchen deshalb hier nicht weiter behandelt zu werden.



Graph 9. Darstellung der Isomerisierungen des Konformeren S-(PsMaPaMs) mit Mechanismus (9). Nur die Zyklen mit 3 und 4 Schritten sind angegeben.

Tabelle 4. Umwandlungsmöglichkeiten der Konformationsisomeren des Ar₄Z Systems mit den Mechanismen (6)–(9). wandlungen

		R-(Ms s)-				R-(Ms a)-				R-(Pa s)-				R-(Pa a)-		
		(Pa a)	(Pa s)	(Ms a)	(Ms s)	(Pa a)	(Pa s)	(Ms a)	(Ms s)	(Pa a)	(Pa s)	(Ms a)	(Ms s)	(Pa a)	(Pa s)	(Ms a)
R-(MaPs)-	(MsPa)	—	—	7	9	—	—	6	—	—	—	9	8	—	—	—
	(MsMs)	—	—	9	7	—	—	—	6	—	—	8	9	—	—	—
	(PaPa)	7	9	—	—	6	—	—	—	9	8	—	—	—	—	—
	(PaMs)	9	7	—	—	—	6	—	—	8	9	—	—	—	—	—
R-(MaMa)-	(MsPa)	—	—	6	—	—	—	7	9	—	—	—	—	—	—	9
	(MsMs)	—	—	—	6	—	—	9	7	—	—	—	—	—	—	8
	(PaPa)	6	—	—	—	7	9	—	—	—	—	—	—	9	8	—
	(PaMs)	—	6	—	—	9	7	—	—	—	—	—	—	8	9	—
R-(PsPs)-	(MsPa)	—	—	9	8	—	—	—	—	—	—	7	9	—	—	6
	(MsMs)	—	—	8	9	—	—	—	—	—	—	9	7	—	—	—
	(PaPa)	9	8	—	—	—	—	—	—	7	9	—	—	6	—	—
	(PaMs)	8	9	—	—	—	—	—	—	9	7	—	—	—	6	—
R-(PsMa)-	(MsPa)	—	—	—	—	—	—	9	8	—	—	6	—	—	—	7
	(MsMs)	—	—	—	—	—	—	8	9	—	—	—	6	—	—	9
	(PaPa)	—	—	—	—	9	8	—	—	6	—	—	—	7	9	—
	(PaMs)	—	—	—	—	8	9	—	—	—	6	—	—	9	7	—
R-(MsPa)-	(MaPs)	—	8	—	9	—	9	6	7	—	—	—	—	—	—	—
	(MaMa)	8	—	9	—	9	—	7	6	—	—	—	—	—	—	—
	(PsPs)	—	9	—	8	6	7	—	9	—	—	—	—	—	—	—
	(PsMa)	9	—	8	—	7	6	9	—	—	—	—	—	—	—	—
R-(MsMs)-	(MaPs)	—	9	6	7	—	8	—	9	—	—	—	—	—	—	—
	(MaMa)	9	—	7	6	8	—	9	—	—	—	—	—	—	—	—
	(PsPs)	6	7	—	9	—	9	—	8	—	—	—	—	—	—	—
	(PsMa)	7	6	9	—	9	—	8	—	—	—	—	—	—	—	—
R-(PaPa)-	(MaPs)	—	—	—	—	—	—	—	—	8	—	9	—	9	6	—
	(MaMa)	—	—	—	—	—	—	—	—	8	—	9	—	9	7	—
	(PsPs)	—	—	—	—	—	—	—	—	9	—	8	6	7	—	—
	(PsMa)	—	—	—	—	—	—	—	—	9	—	8	—	7	6	9
R-(PaMs)-	(MaPs)	—	—	—	—	—	—	—	—	9	6	7	—	8	—	—
	(MaMa)	—	—	—	—	—	—	—	—	9	—	7	6	8	—	9
	(PsPs)	—	—	—	—	—	—	—	—	6	7	—	9	—	9	—
	(PsMa)	—	—	—	—	—	—	—	—	7	6	9	—	9	—	8
		R-(s Ps)-				R-(s Ma)-				R-(a Ps)-				R-(a Ma)-		
		(Ma a)	(Ma s)	(Ps a)	(Ps s)	(Ma a)	(Ma s)	(Ps a)	(Ps s)	(Ma a)	(Ma s)	(Ps a)	(Ps s)	(Ma a)	(Ma s)	(Ps a)
R-(MaPs)-	(MsPa)	9	—	8	—	—	—	—	—	7	6	9	—	—	—	—
	(MsMs)	—	9	—	8	—	—	—	—	6	7	—	9	—	—	—
	(PaPa)	8	—	9	—	—	—	—	—	9	—	7	6	—	—	—
	(PaMs)	—	8	—	9	—	—	—	—	—	9	6	7	—	—	—
R-(MaMa)-	(MsPa)	—	—	—	—	9	—	8	—	—	—	—	—	7	6	9
	(MsMs)	—	—	—	—	—	9	—	8	—	—	—	—	6	7	—
	(PaPa)	—	—	—	—	8	—	9	—	—	—	—	—	9	—	7
	(PaMs)	—	—	—	—	—	8	—	9	—	—	—	—	—	9	6
R-(PsPs)-	(MsPa)	7	6	9	—	—	—	—	—	9	—	8	—	—	—	—
	(MsMs)	6	7	—	9	—	—	—	—	—	9	—	8	—	—	—
	(PaPa)	9	—	7	6	—	—	—	—	8	—	9	—	—	—	—
	(PaMs)	—	9	6	7	—	—	—	—	—	8	—	9	—	—	—
R-(PsMa)-	(MsPa)	—	—	—	—	7	6	9	—	—	—	—	—	9	—	8
	(MsMs)	—	—	—	—	6	7	—	9	—	—	—	—	—	9	—
	(PaPa)	—	—	—	—	9	—	7	6	—	—	—	—	8	—	9
	(PaMs)	—	—	—	—	—	9	6	7	—	—	—	—	—	8	—

Tabelle 4—

		R-(s Ps)-				R-(s Ma)-				R-(a Ps)-				R-(a Ma)-		
		(Ma a)	(Ma s)	(Ps a)	(Ps s)	(Ma a)	(Ma s)	(Ps a)	(Ps s)	(Ma a)	(Ma s)	(Ps a)	(Ps s)	(Ma a)	(Ma s)	(Ps a)
R-(MsPa)-	(MaPs)	9	7	—	—	8	9	—	—	—	6	—	—	—	—	—
	(MaMa)	7	9	—	—	9	8	—	—	6	—	—	—	—	—	—
	(PsPs)	—	—	9	7	—	—	8	9	—	—	—	6	—	—	—
	(PsMa)	—	—	7	9	—	—	9	8	—	—	6	—	—	—	—
R-(MsMs)-	(MaPs)	8	9	—	—	9	7	—	—	—	—	—	—	—	6	—
	(MaMa)	9	8	—	—	7	9	—	—	—	—	—	—	6	—	—
	(PsPs)	—	—	8	9	—	—	9	7	—	—	—	—	—	—	—
	(PsMa)	—	—	9	8	—	—	7	9	—	—	—	—	—	—	6
R-(PaPa)-	(MaPs)	—	6	—	—	—	—	—	—	9	7	—	—	8	9	—
	(MaMa)	6	—	—	—	—	—	—	—	7	9	—	—	9	8	—
	(PsPs)	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—	9	7	—	—	8
	(PsMa)	—	—	6	—	—	—	—	—	—	—	7	9	—	—	9
R-(PaMs)-	(MaPs)	—	—	—	—	—	6	—	—	8	9	—	—	9	7	—
	(MaMa)	—	—	—	—	6	—	—	—	9	8	—	—	7	9	—
	(PsPs)	—	—	—	—	—	—	—	6	—	—	8	9	—	—	9
	(PsMa)	—	—	—	—	—	—	6	—	—	—	9	8	—	—	7

		R-(s Ps)-				R-(s Ma)-				R-(a Ps)-				R-(a Ma)-		
		(Ma a)	(Ma s)	(Ps a)	(Ps s)	(Ma a)	(Ma s)	(Ps a)	(Ps s)	(Ma a)	(Ma s)	(Ps a)	(Ps s)	(Ma a)	(Ma s)	(Ps a)
R-(Ms s)-	(Pa a)	6	—	7	—	—	—	9	—	—	—	9	—	—	—	8
	(Pa s)	—	6	—	7	—	—	—	9	—	—	—	9	—	—	—
	(Ms a)	7	—	6	—	9	—	—	—	9	—	—	—	8	—	—
	(Ms s)	—	7	—	6	—	9	—	—	—	9	—	—	—	8	—
R-(Ms a)-	(Pa a)	—	—	9	—	6	—	7	—	—	—	8	—	—	—	9
	(Pa s)	—	—	—	9	—	6	—	7	—	—	—	8	—	—	—
	(Ms a)	9	—	—	7	—	6	—	—	8	—	—	—	9	—	—
	(Ms s)	—	9	—	—	—	7	—	6	—	8	—	—	—	9	—
R-(Pa s)-	(Pa a)	—	—	9	—	—	—	8	—	6	—	7	—	—	—	9
	(Pa s)	—	—	—	9	—	—	—	8	—	6	—	7	—	—	—
	(Ms a)	9	—	—	—	8	—	—	—	7	—	6	—	9	—	—
	(Ms s)	—	9	—	—	—	8	—	—	—	7	—	6	—	9	—
R-(Pa a)-	(Pa a)	—	—	8	—	—	—	9	—	—	—	9	—	6	—	7
	(Pa s)	—	—	—	8	—	—	—	9	—	—	—	9	—	6	—
	(Ms a)	8	—	—	—	9	—	—	—	9	—	—	—	7	—	6
	(Ms s)	—	8	—	—	—	9	—	—	—	9	—	—	—	7	—
R-(s Ms)-	(a Pa)	6	—	—	—	7	9	9	8	—	—	—	—	—	—	—
	(a Ms)	—	6	—	—	9	7	8	9	—	—	—	—	—	—	—
	(s Pa)	—	—	6	—	9	8	7	9	—	—	—	—	—	—	—
	(s Ms)	—	—	—	6	8	9	9	7	—	—	—	—	—	—	—
R-(s Pa)-	(a Pa)	7	9	9	8	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(a Ms)	9	7	8	9	—	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(s Pa)	9	8	7	9	—	—	6	—	—	—	—	—	—	—	—
	(s Ms)	8	9	9	7	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—	—
R-(a Ms)-	(a Pa)	—	—	—	—	—	—	—	—	6	—	—	—	7	9	9
	(a Ms)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	—	—	9	7	8
	(s Pa)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	—	9	8	7
	(s Ms)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	8	9	9
R-(a Pa)-	(a Pa)	—	—	—	—	—	—	—	—	7	9	9	8	6	—	—
	(a Ms)	—	—	—	—	—	—	—	—	9	7	8	9	—	6	—
	(s Pa)	—	—	—	—	—	—	—	—	9	8	7	9	—	—	6
	(s Ms)	—	—	—	—	—	—	—	—	8	9	9	7	—	—	—

Fortsetzung

(Ps s)	R-(Ps s)-				R-(Ps a)-				R-(Ma s)-				R-(Ma a)-			
	(a Ma)	(a Ps)	(s Ma)	(s Ps)	(a Ma)	(a Ps)	(s Ma)	(s Ps)	(a Ma)	(a Ps)	(s Ma)	(s Ps)	(a Ma)	(a Ps)	(s Ma)	(s Ps)
—	—	—	—	—	—	9	—	8	—	6	—	—	—	7	—	9
—	—	—	—	—	9	—	8	—	6	—	—	—	7	—	9	—
—	—	—	—	—	—	8	—	9	—	—	—	6	—	9	—	7
—	—	—	—	—	8	—	9	—	—	—	6	—	9	—	7	—
—	—	9	—	8	—	—	—	—	7	—	7	—	9	—	6	—
—	9	—	8	—	—	—	—	—	—	7	—	9	—	6	—	—
6	—	8	—	9	—	—	—	—	—	9	—	7	—	—	—	6
—	8	—	9	—	—	—	—	—	9	—	7	—	—	—	—	6
—	—	6	—	—	—	7	—	9	—	—	—	—	—	9	—	8
—	6	—	—	—	7	—	9	—	—	—	—	—	9	—	8	—
9	—	—	—	6	—	9	—	7	—	—	—	—	—	8	—	9
8	—	—	6	—	9	—	7	—	—	—	—	—	8	—	9	—
—	—	7	—	9	—	6	—	—	—	9	—	8	—	—	—	—
—	7	—	9	—	6	—	—	—	9	—	8	—	—	—	—	—
7	—	9	—	7	—	—	—	6	—	8	—	9	—	—	—	—
9	9	—	7	—	—	—	6	—	8	—	9	—	—	—	—	—

(Ps s)	R-(Ps s)-				R-(Ps a)-				R-(Ma s)-				R-(Ma a)-			
	(a Ma)	(a Ps)	(s Ma)	(s Ps)	(a Ma)	(a Ps)	(s Ma)	(s Ps)	(a Ma)	(a Ps)	(s Ma)	(s Ps)	(a Ma)	(a Ps)	(s Ma)	(s Ps)
—	6	—	—	—	—	—	—	—	7	9	9	8	—	—	—	—
8	—	6	—	—	—	—	—	—	9	7	8	9	—	—	—	—
—	—	—	6	—	—	—	—	—	9	8	7	9	—	—	—	—
—	—	—	—	6	—	—	—	—	8	9	9	7	—	—	—	—
—	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—	—	7	9	9	8
9	—	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—	9	7	8	9
—	—	—	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—	9	8	7	9
—	—	—	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—	8	9	9	7
—	7	9	9	8	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—	—
9	9	7	8	9	—	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—
—	9	8	7	9	—	—	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—
—	8	9	9	7	—	—	—	—	—	—	—	6	—	—	—	—
—	—	—	—	—	7	9	9	8	—	—	—	—	6	—	—	—
7	—	—	—	—	9	7	8	9	—	—	—	—	—	6	—	—
—	—	—	—	—	9	8	7	9	—	—	—	—	—	—	6	—
6	—	—	—	—	8	9	9	7	—	—	—	—	—	—	—	6
—	6	7	—	—	—	9	—	—	—	9	—	—	—	8	—	—
—	7	6	—	—	9	—	—	—	9	—	—	—	8	—	—	—
—	—	—	6	7	—	—	—	9	—	—	—	9	—	—	—	8
—	—	—	7	6	—	—	9	—	—	—	9	—	—	—	8	—
—	—	9	—	—	6	7	—	—	—	8	—	—	—	9	—	—
—	9	—	—	—	7	6	—	—	8	—	—	—	9	—	—	—
—	—	—	9	—	—	6	7	—	—	—	—	8	—	—	—	9
—	—	—	—	9	—	—	7	6	—	—	—	8	—	—	9	—
8	—	9	—	—	—	8	—	—	6	7	—	—	—	9	—	—
9	9	—	—	—	8	—	—	—	7	6	—	—	9	—	—	—
9	—	—	—	9	—	—	—	8	—	—	6	7	—	—	—	9
7	—	—	9	—	—	—	8	—	—	—	7	6	—	—	9	—
—	—	8	—	—	—	9	—	—	—	9	—	—	6	7	—	—
—	8	—	—	—	9	—	—	—	9	—	—	—	7	6	—	—
—	—	—	—	8	—	—	—	9	—	—	—	—	9	—	—	6
6	—	—	8	—	—	—	9	—	—	—	9	—	—	—	7	6

Tabelle 4—

		S-(s Ps)-				S-(s Ma)-				S-(a Ps)-				S-(a Ma)-		
		(a Ma)	(a Ps)	(s Ma)	(s Ps)	(a Ma)	(a Ps)	(s Ma)	(s Ps)	(a Ma)	(a Ps)	(s Ma)	(s Ps)	(a Ma)	(a Ps)	(s Ma)
S-(PaMs)-	(PsMa)	—	—	—	—	—	—	6	—	8	—	9	—	9	—	7
	(PsPs)	—	—	—	—	—	—	—	6	—	8	—	9	—	9	—
	(MaMa)	—	—	—	—	6	—	—	—	9	—	8	—	7	—	9
	(MaPs)	—	—	—	—	—	6	—	—	—	9	—	8	—	7	—
S-(PaPa)-	(PsMa)	—	—	6	—	—	—	—	—	9	—	7	—	8	—	9
	(PsPs)	—	—	—	6	—	—	—	—	9	—	7	—	8	—	—
	(MaMa)	6	—	—	—	—	—	—	—	7	—	9	—	9	—	8
	(MaPs)	—	6	—	—	—	—	—	—	—	7	—	9	—	9	—
S-(MsMs)-	(PsMa)	8	—	9	—	9	—	7	—	—	—	—	—	—	—	6
	(PsPs)	—	8	—	9	—	9	—	7	—	—	—	—	—	—	—
	(MaMa)	9	—	8	—	7	—	9	—	—	—	—	—	6	—	—
	(MaPs)	—	9	—	8	—	7	—	9	—	—	—	—	—	6	—
S(MsPa)-	(PsMa)	9	—	7	—	8	—	9	—	—	—	6	—	—	—	—
	(PsPs)	—	9	—	7	—	8	—	9	—	—	6	—	—	—	—
	(MaMa)	7	—	9	—	9	—	8	—	6	—	—	—	—	—	—
	(MaPs)	—	7	—	9	—	9	—	8	—	6	—	—	—	—	—
S-(PsMa)-	(PaMs)	—	—	—	—	7	9	6	—	—	—	—	—	9	8	—
	(PaPa)	—	—	—	—	9	7	—	6	—	—	—	—	8	9	—
	(MsMs)	—	—	—	—	6	—	7	9	—	—	—	—	—	—	9
	(MsPa)	—	—	—	—	—	6	9	7	—	—	—	—	—	—	8
S-(PsPs)-	(PaMs)	7	9	6	—	—	—	—	—	9	8	—	—	—	—	—
	(PaPa)	9	7	—	6	—	—	—	—	8	9	—	—	—	—	—
	(MsMs)	6	—	7	9	—	—	—	—	—	9	8	—	—	—	—
	(MsPa)	—	6	9	7	—	—	—	—	—	—	8	9	—	—	—
S-(MaMa)-	(PaMs)	—	—	—	—	9	8	—	—	—	—	—	—	7	9	6
	(PaPa)	—	—	—	—	8	9	—	—	—	—	—	—	9	7	—
	(MsMs)	—	—	—	—	—	9	8	—	—	—	—	—	6	—	7
	(MsPa)	—	—	—	—	—	—	8	9	—	—	—	—	—	6	9
S-(MaPs)-	(PaMs)	9	8	—	—	—	—	—	—	7	9	6	—	—	—	—
	(PaPa)	8	9	—	—	—	—	—	—	9	7	—	6	—	—	—
	(MsMs)	—	—	9	8	—	—	—	—	6	—	7	9	—	—	—
	(MsPa)	—	—	8	9	—	—	—	—	—	6	9	7	—	—	—
		S-(Ms s)-				S-(Ms a)-				S-(Pa s)-				S-(Pa a)-		
		(a Pa)	(a Ms)	(s Pa)	(s Ms)	(a Pa)	(a Ms)	(s Pa)	(s Ms)	(a Pa)	(a Ms)	(s Pa)	(s Ms)	(a Pa)	(a Ms)	(s Pa)
S-(PsMa)-	(PaMs)	—	—	—	—	—	9	—	8	—	6	—	—	—	7	—
	(PaPa)	—	—	—	—	9	—	8	—	6	—	—	—	7	—	9
	(MsMs)	—	—	—	—	—	8	—	9	—	—	6	—	9	—	—
	(MsPa)	—	—	—	—	8	—	9	—	—	—	6	—	9	—	7
S-(PsPs)-	(PaMs)	—	9	—	8	—	—	—	—	—	7	—	9	—	6	—
	(PaPa)	9	—	8	—	—	—	—	—	7	—	9	—	6	—	—
	(MsMs)	—	8	—	9	—	—	—	—	—	9	—	7	—	—	—
	(MsPa)	8	—	9	—	—	—	—	—	9	—	7	—	—	—	6
S-(MaMa)-	(PaMs)	—	6	—	—	—	7	—	9	—	—	—	—	—	9	—
	(PaPa)	6	—	—	—	7	—	9	—	—	—	—	—	9	—	8
	(MsMs)	—	—	—	6	—	9	—	7	—	—	—	—	8	—	—
	(MsPa)	—	—	6	—	9	—	7	—	—	—	—	—	8	—	9
S-(MaPs)-	(PaMs)	—	7	—	9	—	6	—	—	—	9	—	8	—	—	—
	(PaPa)	7	—	9	—	6	—	—	—	9	—	8	—	—	—	—
	(MsMs)	—	9	—	7	—	—	—	6	—	8	—	9	—	—	—
	(MsPa)	9	—	7	—	—	—	6	—	8	—	9	—	—	—	—

Fortsetzung

S-(Ps s)-				S-(Ps a)-				S-(Ma s)-				S-(Ma a)-				
(s Ps)	(Ma a)	(Ma s)	(Ps a)	(Ps s)	(Ma a)	(Ma s)	(Ps a)	(Ps s)	(Ma a)	(Ma s)	(Ps a)	(Ps s)	(Ma a)	(Ma s)	(Ps a)	(Ps s)
—	—	—	7	9	—	—	6	—	—	—	9	8	—	—	—	—
7	—	—	9	7	—	—	—	6	—	—	8	9	—	—	—	—
—	7	9	—	—	6	—	—	—	9	8	—	—	—	—	—	—
9	9	7	—	—	—	6	—	—	8	9	—	—	—	—	—	—
—	—	—	6	—	—	—	7	9	—	—	—	—	—	—	9	8
9	—	—	—	6	—	—	9	7	—	—	—	—	—	—	8	9
—	6	—	—	—	7	9	—	—	—	—	—	—	9	8	—	—
8	—	6	—	—	9	7	—	—	—	—	—	—	8	9	—	—
—	—	—	9	8	—	—	—	—	—	—	7	9	—	—	6	—
6	—	—	8	9	—	—	—	—	—	—	9	7	—	—	—	6
—	9	8	—	—	—	—	—	—	7	9	—	—	6	—	—	—
—	8	9	—	—	—	—	—	—	9	7	—	—	—	6	—	—
—	—	—	—	—	—	—	9	8	—	—	6	—	—	—	7	9
—	—	—	—	—	—	—	8	9	—	—	—	6	—	—	9	7
—	—	—	—	—	9	8	—	—	6	—	—	—	7	9	—	—
—	—	—	—	—	8	9	—	—	—	6	—	—	9	7	—	—
—	—	8	—	9	—	9	6	7	—	—	—	—	—	—	—	—
—	8	—	9	—	9	—	7	6	—	—	—	—	—	—	—	—
8	—	9	—	8	6	7	—	9	—	—	—	—	—	—	—	—
9	9	—	8	—	7	6	9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	9	6	7	—	8	—	9	—	—	—	—	—	—	—	—
—	9	—	7	6	8	—	9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	6	7	—	9	—	9	—	8	—	—	—	—	—	—	—	—
—	7	6	9	—	9	—	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	—	9	—	9	6	7
6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9	—	9	—	7	6
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9	—	8	6	7	—	9
7	—	—	—	—	—	—	—	—	9	—	8	—	7	6	9	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9	6	7	—	8	—	9
—	—	—	—	—	—	—	—	—	9	—	7	6	8	—	9	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	7	—	9	—	9	—	8
—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	6	9	—	9	—	8	—

S-(s Ms)-				S-(s Pa)-				S-(a Ms)-				S-(s Ms)-				
(s Ms)	(Pa a)	(Pa s)	(Ms a)	(Ms s)	(Pa s)	(Ms a)	(MS a)	(Ms s)	(Pa a)	(Pa s)	(Ms a)	(Ms s)	(Pa a)	(Pa s)	(Ms a)	(Ms s)
9	9	7	—	—	8	9	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—
—	7	9	—	—	9	8	—	—	6	—	—	—	—	—	—	—
7	—	—	9	7	—	—	8	9	—	—	—	6	—	—	—	—
—	—	—	7	9	—	—	9	8	—	—	6	—	—	—	—	—
—	8	9	—	—	9	7	—	—	—	—	—	—	—	6	—	—
—	9	8	—	—	7	9	—	—	—	—	—	—	6	—	—	—
6	—	—	8	9	—	—	9	7	—	—	—	—	—	—	—	6
—	—	—	9	8	—	—	7	9	—	—	—	—	—	—	6	—
8	—	6	—	—	—	—	—	—	9	7	—	—	8	9	—	—
—	6	—	—	—	—	—	—	—	7	9	—	—	9	8	—	—
9	—	—	—	6	—	—	—	—	—	9	7	—	—	—	8	9
—	—	—	6	—	—	—	—	—	—	7	9	—	—	—	9	8
—	—	—	—	—	—	6	—	—	8	9	—	—	9	7	—	—
—	—	—	—	—	6	—	—	—	9	8	—	—	7	9	—	—
—	—	—	—	—	—	—	6	—	—	8	9	—	—	—	9	7
—	—	—	—	—	—	—	6	—	—	9	8	—	—	—	7	9

Tabelle 4—

		S-(Ms s)-				S-(Ms a)-				S-(Pa s)-				S-(Pa a)-		
		(a Pa)	(a Ms)	(s Pa)	(s Ms)	(a Pa)	(a Ms)	(s Pa)	(s Ms)	(a Pa)	(a Ms)	(s Pa)	(s Ms)	(a Pa)	(a Ms)	(s Pa)
S-(PaMs)-	(PsMa)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	9	7	—	—	8
	(PsPs)	—	—	—	—	—	—	—	—	6	—	7	9	—	—	9
	(MaMa)	—	—	—	—	—	—	—	—	9	7	—	6	8	9	—
	(MaPs)	—	—	—	—	—	—	—	—	7	9	6	—	9	8	—
S-(PaPa)-	(PsMa)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	9	—	6	9
	(PsPs)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9	8	6	—	7
	(MaMa)	—	—	—	—	—	—	—	—	8	9	—	—	9	7	—
	(MaPs)	—	—	—	—	—	—	—	—	9	8	—	—	7	9	6
S-(MsMs)-	(PsMa)	—	6	9	7	—	—	8	9	—	—	—	—	—	—	—
	(PsPs)	6	—	7	9	—	—	9	8	—	—	—	—	—	—	—
	(MaMa)	9	7	—	6	8	9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(MaPs)	7	9	6	—	9	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S-(MsPa)-	(PsMa)	—	—	8	9	—	6	9	7	—	—	—	—	—	—	—
	(PsPs)	—	—	9	8	6	—	7	9	—	—	—	—	—	—	—
	(MaMa)	8	9	—	—	9	7	—	6	—	—	—	—	—	—	—
	(MaPs)	9	8	—	—	7	9	6	—	—	—	—	—	—	—	—
		S-(Ms s)-				S-(Ms a)-				S-(Pa s)-				S-(Pa a)-		
		(a Pa)	(a Ms)	(s Pa)	(s Ms)	(a Pa)	(a Ms)	(s Pa)	(s Ms)	(a Pa)	(a Ms)	(s Pa)	(s Ms)	(a Pa)	(a Ms)	(s Pa)
S-(s Ps)-	(a Ma)	6	7	—	—	—	9	—	—	—	9	—	—	—	8	—
	(a Ps)	7	6	—	—	9	—	—	—	9	—	—	—	8	—	—
	(s Ma)	—	—	6	7	—	—	—	9	—	—	—	9	—	—	—
	(s Ps)	—	—	7	6	—	—	9	—	—	—	9	—	—	—	8
S-(s Ma)-	(a Ma)	—	9	—	—	6	7	—	—	—	8	—	—	—	9	—
	(a Ps)	9	—	—	—	7	6	—	—	8	—	—	—	9	—	—
	(s Ma)	—	—	9	—	—	6	7	—	—	—	8	—	—	—	—
	(s Ps)	—	—	9	—	—	7	6	—	—	8	—	—	—	—	9
S-(a Ps)-	(a Ma)	—	9	—	—	8	8	—	—	6	7	—	—	—	9	—
	(a Ps)	9	—	—	—	8	—	—	—	7	6	—	—	9	—	—
	(s Ma)	—	—	9	—	—	—	8	—	—	6	7	—	—	—	—
	(s Ps)	—	—	9	—	—	8	—	—	—	7	6	—	—	—	9
S-(a Ma)-	(a Ma)	—	8	—	—	—	9	—	—	—	9	—	—	6	7	—
	(a Ps)	8	—	—	—	9	—	—	—	9	—	—	—	7	6	—
	(s Ma)	—	—	8	—	—	—	9	—	—	—	—	9	—	—	6
	(s Ps)	—	—	8	—	—	9	—	—	—	9	—	—	—	—	7
S-(Ps s)-	(Ma a)	6	—	—	—	—	—	—	—	7	9	9	8	—	—	—
	(Ma s)	—	6	—	—	—	—	—	—	9	7	8	9	—	—	—
	(Ps a)	—	—	6	—	—	—	—	—	9	8	7	9	—	—	—
	(Ps s)	—	—	—	6	—	—	—	—	8	9	9	7	—	—	—
S-(Ps a)-	(Ma a)	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—	—	7	9	9
	(Ma s)	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—	—	9	7	8
	(Ps a)	—	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—	9	8	7
	(Ps s)	—	—	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—	8	9	9
S-(Ma s)-	(Ma a)	7	9	9	8	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—
	(Ma s)	9	7	8	9	—	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—
	(Ps a)	9	8	7	9	—	—	—	—	—	—	6	—	—	—	—
	(Ps s)	8	9	9	7	—	—	—	—	—	—	—	6	—	—	—
S-(Ma a)-	(Ma a)	—	—	—	—	7	9	9	8	—	—	—	—	6	—	—
	(Ma s)	—	—	—	—	9	7	8	9	—	—	—	—	—	6	—
	(Ps a)	—	—	—	—	9	8	7	9	—	—	—	—	—	—	6
	(Ps s)	—	—	—	—	8	9	9	7	—	—	—	—	—	—	—

Fortsetzung

(s Ms)	S-(s Ms)-				S-(s Pa)-				S-(a Ms)-				S-(s Ms)-			
	(Pa a)	(Pa s)	(Ms a)	(Ms s)	(Pa a)	(Ms a)	(MS a)	(Ms s)	(Pa a)	(Pa s)	(Ms a)	(Ms s)	(Pa a)	(Pa s)	(Ms a)	(Ms s)
9	9	—	8	—	—	—	—	—	7	6	9	—	—	—	—	
8	—	9	—	8	—	—	—	—	6	7	—	9	—	—	—	
—	8	—	9	—	—	—	—	—	9	—	7	6	—	—	—	
—	—	8	—	9	—	—	—	—	—	9	6	7	—	—	—	
7	—	—	—	—	9	—	8	—	—	—	—	—	7	6	9	
9	—	—	—	—	—	9	—	8	—	—	—	—	6	7	—	
6	—	—	—	—	8	—	9	—	—	—	—	—	9	—	7	
—	—	—	—	—	—	8	—	9	—	—	—	—	—	9	6	
—	7	6	9	—	—	—	—	—	9	—	8	—	—	—	—	
—	6	7	—	9	—	—	—	—	—	9	—	8	—	—	—	
—	9	—	7	6	—	—	—	—	8	—	9	—	—	—	—	
—	—	9	6	7	—	—	—	—	—	8	—	9	—	—	—	
—	—	—	—	—	7	6	9	—	—	—	—	—	9	—	8	
—	—	—	—	—	6	7	—	9	—	—	—	—	—	9	—	
—	—	—	—	—	9	—	7	6	—	—	—	—	8	—	9	
—	—	—	—	—	—	9	6	7	—	—	—	—	—	8	—	

(s Ms)	S-(s Ms)-				S-(s Pa)-				S-(a Ms)-				S-(a Pa)-			
	(Pa a)	(Pa s)	(Ms a)	(Ms s)	(Pa a)	(Pa s)	(MS a)	(Ms s)	(Pa a)	(Pa s)	(Ms a)	(Ms s)	(Pa a)	(Pa s)	(Ms a)	(Ms s)
—	6	—	—	—	7	9	9	8	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	6	—	—	9	7	8	9	—	—	—	—	—	—	—	
8	—	—	6	—	9	8	7	9	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	6	8	9	9	7	—	—	—	—	—	—	—	
—	7	9	9	8	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	9	7	8	9	—	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
9	9	8	7	9	—	—	6	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	8	9	9	7	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	—	—	—	7	9	9	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	—	—	9	7	8	
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	—	9	8	7	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	8	9	9	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	9	9	8	6	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	9	7	8	9	—	6	—	
7	—	—	—	—	—	—	—	—	9	8	7	9	—	—	6	
6	—	—	—	—	—	—	—	—	8	9	9	7	—	—	6	
—	6	—	7	—	—	—	9	—	—	—	9	—	—	—	8	
—	—	6	—	7	—	—	—	9	—	—	—	9	—	—	8	
—	7	—	6	—	9	—	—	—	9	—	—	—	8	—	—	
—	—	7	—	6	—	9	—	—	—	9	—	—	—	8	—	
8	—	—	9	—	6	—	7	—	—	—	8	—	—	—	9	
9	—	—	—	9	—	6	—	7	—	—	—	8	—	—	9	
9	9	—	—	—	7	—	6	—	8	—	—	—	9	—	—	
7	—	9	—	—	—	7	—	6	—	8	—	—	—	9	—	
—	—	—	9	—	—	—	8	—	6	—	7	—	—	—	9	
—	—	—	—	9	—	—	—	8	—	6	—	7	—	—	9	
—	9	—	—	—	8	—	—	—	7	—	6	—	9	—	—	
—	—	9	—	—	—	8	—	—	—	7	—	6	—	9	—	
—	—	—	8	—	—	—	9	—	—	—	9	—	6	—	7	
—	—	—	—	8	—	—	—	9	—	—	—	9	—	6	—	
—	8	—	—	—	9	—	—	—	9	—	—	—	7	—	6	
6	—	8	—	—	—	9	—	—	—	9	—	—	—	7	—	

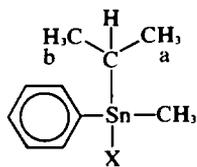


Abb 5.

An den Verbindungen 1 und 2, die nach unserer

1: x = α -Naphtyl.

2: x = Mesityl.

Analyse bis zu 24 bzw. 12 Isomeren aufweisen könnten, wurde letztthin gezeigt, dass die Methylgruppen a und b der *i*-Propylreste zwar wegen der Asymmetrie der Sn-Atome diastereotop sind; es wurden aber kein Hinweise auf das Vorliegen von konformativen Gleichgewichten gefunden.¹⁶

Mit dem vorliegenden experimentellen Material sind die Folgerungen, die aus unserer Analyse der Isomerisierungsmöglichkeiten gezogen werden können, im Einklang. Danach ergibt sich, dass die konformativen Eigenschaften der Ar_3Z -Systeme sehr verschieden von denen der Ar_3Z -Systeme und der Ar_3ZX -Systeme mit propellerförmig angeordneten Resten Ar sind.^{17,4} Kein Umwandlungsmechanismus ermöglicht bei den ebengenannten Systemen die Vertauschung aller Isomeren. Deshalb können bei geeignet substituierten Verbindungen die Umwandlungen innerhalb einzelner Gruppen von Konformeren schnell verlaufen, während die Umwandlung der Gruppen ineinander eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie erfordert. Demgegenüber gibt es beim Ar_4Z -System zwei Mechanismen, die die wechselseitige Umwandlung aller Konformeren einer Reihe zur Folge haben. Die Bewegungsabläufe bei Umwandlungen nach diesen Mechanismen sind durch ähnliche sterische Verhältnisse gekennzeichnet wie bei den Mechanismen (4), (5) und (9). Deshalb ist bei Systemen mit nur teilweise eingeschränkter konformativer Beweglichkeit kaum zu erwarten, dass Gruppen von Isomeren als spektroskopisch oder gar präparativ fassbare Individuen auftreten.

Danksagung—Herrn Prof. H. Zimmermann und Herrn Dr. J. Heinze danke ich für die Diskussion des Manuskripts.

LITERATUR

- ¹P. Gillespie, P. Hoffman, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsois und I. Ugi, *Angew. Chem.* **83**, 691 (1971); *Angew. Chem. intern. Ed.* **10**, 687 (1971); E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4115 (1969); I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel und P. Gillespie, *Angew. Chem.* **82**, 765 (1970) und dort zitierte Literatur
- ²E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1636 (1969)
- ³H. Kessler, A. Moosmayer und A. Rieker, *Tetrahedron* **25**, 287 (1969); I. I. Schuster, A. K. Colter und R. J. Kurland, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4679 (1968); J. W. Rakshys, Jr., S. V. McKinley und H. H. Freedmann, *Ibid.* **93**, 6522 (1971)
- ⁴F. Strohbusch, *Tetrahedron* **28**, 1915 (1972)
- ⁵H. T. Sumsion und D. McLachlan, Jr., *Acta Cryst.* **3**, 217 (1950)
- ⁶C. Glidewell und G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A*, 3127 (1971)
- ⁷P. C. Chich und J. Trotter, *Ibid.* 911 (1970)
- ⁸G. S. Zdanov und G. I. Ismailzade, *Structure Reports* **12**, 400 (1949)
- ⁹N. A. Ahmed, A. I. Kitaigorodsky und K. V. Mirskaja, *Acta Cryst.* **B27**, 867 (1971)
- ¹⁰R. S. Cahn, C. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966); *Angew. Chem. internat. Ed.* **5**, 385 (1966)
- ¹¹G. N. Russell Smart, H. Gilman und H. W. Otto, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5193 (1955)
- ¹²H. Gilman, R. D. Gorsich und B. J. Gaj, *J. Org. Chem.*, **27**, 1023 (1962)
- ¹³L. H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw Hill, New York (1965)
- ¹⁴A. G. Brook und G. J. D. Peddle, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1869, 2338 (1963)
- ¹⁵G. J. D. Peddle und G. Redl, *Ibid.* **92**, 365 (1970)
- ¹⁶U. Folli, D. Jarossi und F. Taddei, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II* 638 (1973)
- ¹⁷D. Gust und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1535 (1973)
- ¹⁸Ergänzung bei der Korrektur: In einer neuen Arbeit konnten K. Mislow und Mitarbeiter¹⁹ zeigen, daß auch die *o*-substituierten Arylsilane konformativ beweglich sind. Die Umwandlungsgeschwindigkeiten liegen im Messbereich der NMR-Methode
- ¹⁹M. G. Hutchins, C. A. Maryanoff und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7158 (1973)