

Das Problem chemischer Ringstrukturen aus topologischer Sicht

VON R. FUGMANN, U. DÖLLING UND H. NICKELSEN[*]

Bei der mechanisierten Dokumentation der chemischen Fachliteratur werden besonders hohe Anforderungen an die Definition der struktur-chemischen Begriffe gestellt. Die herkömmlichen Definitionen für Ringstrukturen genügen diesen Anforderungen nicht. Wesentliche Ringstrukturen werden zuweilen auf der Grundlage dieser Definitionen nicht erkannt, so daß sie dann bei einer Literatur-Recherche unauffindbar bleiben. Dies gilt insbesondere für Systeme aus kondensierten Ringen mit Endobrücken. – Auf topologischer Grundlage werden der Ringbegriff und die Kondensationstypen von Ringen in größtmöglicher Annäherung an die intuitive Betrachtungsweise des Chemikers neu definiert. In komplizierten Molekelstrukturen können diese „Fundamentallringe“ nach einem einfachen Verfahren manuell oder auch maschinell durch eine programmgesteuerte elektronische Rechanlage ermittelt werden. Der Begriff des „Ringkomplexes“ wird definiert und als vorgeschaltetes Filter (screen) für die Literatur-Recherche nach Ringstrukturen vorgeschlagen. Dadurch soll eine Verminderung der Maschinenzeit und damit auch des Kostenaufwandes beim Recherchieren erreicht werden.

1. Einführung

In der chemischen Forschung nehmen die Arbeiten über charakteristische Ringstrukturen einen breiten Raum ein. Oftmals verleihen diese Ringe den betreffenden Stoffen typische Eigenschaften, oder aber sie haben in der Theorie der chemischen Bindung hohe Bedeutung erlangt. Die Fachliteratur ist auf diesem Gebiet außerordentlich umfangreich.

Wenn man sich auf die Suche nach Literatur begibt, in welcher Molekeln mit einer bestimmten Ringstruktur beschrieben sind, so sieht man sich Schwierigkeiten gegenüber, welche für diese Art der Fragestellung an die Literatur charakteristisch sind. Sie lassen sich im wesentlichen auf zwei Ursachen zurückführen: Einmal kann die Formel derart projiziert sein, daß der gesuchte Ring schwer zu erkennen ist. Zum anderen decken sich die Konventionen, nach welchen bei den herkömmlichen Registrierprinzipien eine Ringstruktur in einer Molekel konstatiert wird, keineswegs immer mit den Vorstellungen des literatursuchenden Chemikers.

1.1. Der Einfluß der gewählten Projektionsebene auf die Erkennbarkeit einer Ringstruktur

Die dreidimensionale Molekel muß immer in eine Ebene projiziert werden, wenn sie durch eine Strukturformel wiedergegeben werden soll. Je nachdem, welche Projektionsebene man wählt, können die Projektionen sehr unterschiedlich ausfallen. Dadurch kann eine Ringstruktur in der Strukturformel augenfällig sein oder sie kann latent bleiben. Beispielsweise han-

delt es sich bei A und B um verschiedene Projektionen der gleichen Molekel.



A



B

In der Projektion A („von der Seite gesehen“) erscheinen ein sechsgliedriger und ein fünfgliedriger Ring, ein zweiter fünfgliedriger Ring bleibt latent. Umgekehrt zeigt die Projektion B („von oben gesehen“) zwei fünfgliedrige Ringe augenfällig, der sechsgliedrige Ring bleibt latent. Wenn man die Willkür ausschalten will, welche mit der Bevorzugung einer bestimmten Projektionsebene verbunden ist, so muß man die drei Ringstrukturen (zwei fünfgliedrige, ein sechsgliedriger Ring) als gleichberechtigt anerkennen.

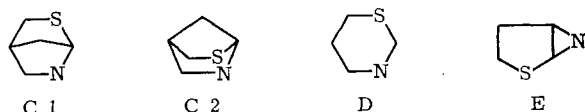
Hohe Anforderungen werden zuweilen an die Vorstellungskraft und an die Geduld des Betrachters gestellt, wenn er aus einer willkürlich gewählten Projektion einer Molekel alle vorhandenen Ringstrukturen herauslesen soll, und immer besteht die Gefahr, daß dabei wesentliche Ringe übersehen werden.

1.2. Der Einfluß des Registrierprinzips auf die Auffindbarkeit von Literatur zu Ringstrukturen

Sofern sich der Chemiker bei seiner Literatursuche auf die Durchsicht der neu erscheinenden Literatur beschränkt, genügt seine intuitive Entscheidung, ob in einer Strukturformel das gesuchte Ringsystem vorkommt oder nicht vorkommt. Anders liegen jedoch die Dinge, wenn er sich auch über die ältere Literatur informieren will. Dann muß er Registerwerke oder andere Ordnungsmittel zu Rate ziehen, in welchen es ein Schlagwort zu dem gesuchten Ring gibt. In diesem Falle wird er gänzlich davon abhängig, nach wel-

[*] Dr. R. Fugmann, Dr. U. Dölling und Dr. H. Nickelsen
Farbwerke Hoechst AG., vormals Meister Lucius & Brüning
623 Frankfurt/Main-Höchst

chen Prinzipien Ringstrukturen in dem betreffenden Ordnungsmittel definiert sind. Ob er unter dem Schlagwort auch tatsächlich die erwarteten Literaturhinweise findet, hängt entscheidend davon ab, inwieweit sich die Definition des Ringschlagwortes im Register mit der eigenen Auffassung deckt.

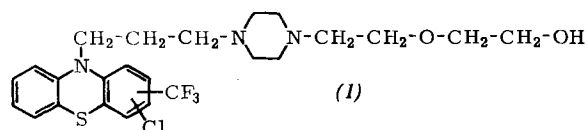


Wenn beispielsweise bei einem Registerwerk die Struktur C ausschließlich als ein System von zwei miteinander kondensierten Fünfringen (C 1) betrachtet wird und wenn die Sechsringsstruktur (C 2) außer acht gelassen wird, so müssen Literaturhinweise auf die Struktur C unauffindbar bleiben, wenn Literatur zu sechsgliedrigen Ringen mit Stickstoff und Schwefel als Ringgliedern (D) (1,3-Thiazin-Derivaten) gesucht wird. Sollte aber rein formal vom Registrierprinzip die Struktur E als ein Sechsring betrachtet werden, so werden dem Fragesteller auch Literaturhinweise auf E präsentiert, welche er sicherlich als störend empfindet. Diese beiden Erscheinungen, Verlust und Ballast, sind die untrüglichen Kennzeichen einer jeden mangelhaften Ordnung, wie sie bei einem ausgeprägt formalen Registrierprinzip immer hingenommen werden muß.

Ähnlich formal ist auch das Verfahren, welches üblicherweise zur Erkennung der Anzahl von Ringstrukturen in einer Molekel angewendet wird. Bei der Regel von *Frèrejaque*^[1] setzt man die Anzahl der Ringe, die in einer Molekel zu konstatieren sind, gleich der Anzahl der Trennschnitte, welche man vollziehen muß, um die Molekel in eine zusammenhängende offenkettige Struktur zu überführen. In der Struktur C würde man danach nur zwei Ringe finden, und man hat die Wahl, welchen der drei unzweifelhaft vorhandenen Ringe man als nichtexistent ansehen will. Auch in einem Würfel beispielsweise, wie er bei den Cubanen verwirklicht ist, und welcher unzweifelhaft sechs viergliedrige Ringe besitzt, würden nur fünf viergliedrige Ringe zu konstatieren sein. Dieses Verfahren ist daher schon verschiedentlich kritisiert worden^[2], allerdings ohne daß es bisher zu befriedigenden Alternativ-Vorschlägen gekommen ist.

So ist es ein Merkmal aller herkömmlichen Registrierprinzipien, daß sie zu abwegigen Ergebnissen führen können, wenn man auf ihrer Grundlage in einer Molekel die Art und die Anzahl der Ringstrukturen bestimmen will. Es ist hierbei gleichgültig, welches technische Hilfsmittel für diese Literaturrecherche letztlich zur Verfügung steht. Keine noch so vollendete Technik, angefangen von den Handlochkarten über Maschinenlochkarten bis zu den Magnetbandspeichern von programmgesteuerten elektronischen Rechenan-

lagen, kann die Hemmnisse überwinden, welche auf ein übermäßig formales Einteilungsprinzip zurückzuführen sind. Wenn man überdies auf ein Registerwerk in Buchform oder auf eine Steilkartei angewiesen ist, so kommt zu den begrifflichen Behinderungen noch eine technische Unzulänglichkeit hinzu. Es ist nämlich aus rein technischen Gründen in einem Register oder in einer Steilkartei nicht möglich, Literatur zu einer Strukturformel an jeder Stelle zu zitieren, an der sie einmal gesucht werden könnte. Dies ist auf die notwendigerweise lineare, „eindimensionale“ Anordnung^[3] in einem Register zurückzuführen. Insbesondere ist es unmöglich, eine Strukturformel bei einem jeden zutreffenden Schlagwort im Register aufzuführen.



Verbindung (1) beispielsweise ist sowohl ein Phenothiazin- als auch ein Propylendiamin-Körper, ein Piperazin, ein Äthanolamin, ein Äthylenglykol, ein kondensiertes 1,4-Thiazin, ein kondensierter, durch Trifluormethyl und Chlor substituierter Benzolkörper usw. Die Verbindung kann aber nicht unter all diesen Schlagwörtern im Register zitiert werden. Im Extremfall ist nach rein formalen Gesichtspunkten eine Rangordnung der einzelnen Schlagwörter festgelegt, und eine Verbindung wird nur unter einem einzigen Schlagwort registriert, nämlich dem jeweils ranghöchsten Schlagwort (Prinzip der spätesten Stelle).

So sieht man sich in einem eindimensionalen Ordnungsmittel nicht nur von der begrifflichen Seite her behindert, wenn man sich mit einer allgemeinen Fragestellung auf die Suche nach Literatur zu einer Partialstruktur begibt. Auch die rein technischen Eigenarten dieser Hilfsmittel stehen einer solchen Fragestellung im Wege. Man hat festgestellt, daß in einem sonst vorzüglich organisierten Sachregister unter dem Schlagwort „Phenothiazine“ immerhin ca. 30 % aller einschlägigen Arbeiten nicht zitiert waren, obwohl sie im Register – wenn auch an anderen Stellen – erfaßt waren.

Befriedigende Ergebnisse kann man mit den eindimensionalen Hilfsmitteln und mit den herkömmlichen Registrierprinzipien nur dann erzielen, wenn man Literatur zu einer Einzelverbindung sucht und nicht zu einer Gruppe verwandter Verbindungen. Daß bei dieser Methode Verwandtes im Register mehr oder minder regellos verstreut ist, bedeutet in diesem Fall keinen Nachteil. Die gesuchte Einzelverbindung ist in der herkömmlichen eindimensionalen Anordnung immer verlässlich lokalisierbar.

Es liegt nun im Wesen der „mehrdimensionalen“ Dokumentationstechniken (Lochkarten, elektronische Rechenanlagen), daß sie eine Struktur grundsätzlich unter jedem Schlagwort aufzufinden gestatten, welches für die Struktur einschlägig ist und insbesondere auch

[1] M. Frèrejaque, Bull. Soc. chim. France 6, 1008 (1939). Frèrejaque hat mit seiner Regel allerdings andere Ziele verfolgt und Einschränkungen bei ihrer Anwendung auf nichtebene Strukturen gemacht.

[2] W. E. Cossum u. G. M. Dyson, American Documentation Institute, Washington, Annual meeting 1963, Short papers 15-18.

[3] In einem „eindimensionalen“ Ordnungsmittel kann immer nur nach einem einzigen Schlagwort selektiert werden, nicht aber nach einer Kombination von Schlagwörtern. Die selektierten Literaturzitate müssen gegebenenfalls intellektuell geprüft werden, ob in ihnen die gesuchte Kombination von Schlagwörtern vorkommt.

unter jeder beliebigen Kombination von Schlagwörtern. Wenn man als Schlagwörter die Bezeichnungen für Partialstrukturen wählt, so sind wenigstens rein technisch die Hindernisse für die allgemeine Fragestellung nach Partialstrukturen aus dem Wege geräumt.

Die mehrdimensionalen Hilfsmittel können aber nur dann voll zur Wirkung kommen, wenn auch von der begrifflichen Seite her die Voraussetzungen für die allgemeine Fragestellung erfüllt sind. Kein Registrierprinzip ist in einer mechanisierten, d.h. mehrdimensionalen Dokumentation gerechtfertigt, wenn es von Natur aus eindimensional orientiert ist. Ein solches Prinzip ist immer nur in Verbindung mit einem Register oder einer Steilkartei sinnvoll. Nur dort bedeutet seine Anwendung kein Hindernis für die Selektionstechnik, da diese ebenfalls nur eindimensional ist. Keine Dokumentation herkömmlicher Art kann lediglich dadurch „modernisiert“ werden, daß man ohne jede Revision seines Registrierprinzips auf eine mechanisierte Technik übergeht.

Was speziell die allgemeine Fragestellung nach dem Vorkommen eines Ringes als Partialstruktur in verschiedenartigen Molekelstrukturen anbetrifft, so muß ein Registrierprinzip beispielsweise die Verwandtschaft zwischen den beiden Strukturen F und G wiedergeben können, eine Verwandtschaft, welche in der Übereinstimmung bezüglich des schraffiert gezeichneten neungliedrigen Ringes besteht.



F



G

Grundsätzlich darf kein Eingriff in die Struktur F, welcher sämtliche Glieder dieses Neunringes unberührt läßt, sich so auswirken, daß danach etwa der Neunring gemäß dem betreffenden Registrier-Prinzip nicht mehr als existent angesehen wird. Ist dies doch der Fall, so ist dies ein untrügliches Zeichen für einen Rest an Formalismus in dem betreffenden Prinzip und für seine beschränkte Eignung für allgemeine Fragestellungen und damit für mechanisierte Methoden überhaupt.

2. Die Fundamentalringe und ihre Aggregationen miteinander

Man muß feststellen, daß keines der heute bekannten Registrierprinzipien für Ringe den Anforderungen genügt, wie sie am vorstehenden Beispiel demonstriert worden sind. Wir haben versucht, diesem Mangel abzuweichen und schlagen eine neue Definition für den Ringbegriff vor, welcher sich enger als die herkömmliche formale Betrachtungsweise an den Ringbegriff anlehnt, wie er in der Vorstellung des Chemikers anzutreffen ist (vgl. Abschnitt 2.1.). Hiernach wird eine Ringstruktur auch dann noch sicher identifiziert, wenn

sie als Partialstruktur in einem beliebigen höheren System von miteinander kondensierten Ringen vorkommt. Zur Erkennung von Ringstrukturen nach diesem Prinzip ist es auch belanglos, ob man direkt das räumliche Modell der Molekel zugrunde legt oder ob man von irgendeiner beliebigen Projektion ausgeht. Immer ergaben sich zwangsläufig die gleichen Ringe nach Art und Anzahl. Dieser Ringbegriff wird im folgenden als „Fundamentalring“ bezeichnet. Bei der Bildung dieses Ringbegriffes wurden mathematische Methoden angewendet, insbesondere solche der Topologie.

Zwei Ringstrukturen können auf verschiedene Weise miteinander kondensiert sein. Stets ist dann mindestens ein Atom als Ringglied an mindestens zwei Ringstrukturen beteiligt. Für die Kondensationstypen von Ringstrukturen finden sich in der Literatur unterschiedliche, zum Teil widersprüchliche und wegen ihres formalen Charakters wiederum unbefriedigende Definitionen. Wir stellen daher auch neue Definitionen für die Kondensationstypen von zwei Ringstrukturen zur Diskussion. Auch diese Definitionen basieren auf topologischer Grundlage.

Mehrere Ringstrukturen können auf mannigfache Weise zu höheren Aggregaten zusammentreten. Die Art der Aggregation von mehreren Ringstrukturen ist ein überaus charakteristisches Merkmal einer Molekel. Sie kann daher bei einer mechanisierten Strukturenrecherche als ein sehr wirksames Filter („Screen“) benutzt werden. Ein solches Filter gestattet es, bei der mechanisierten Durchprüfung eines Speichers nicht-einschlägige Strukturen sehr rasch zu erkennen und auszuschließen. Solche Abkürzungsmöglichkeiten für eine maschinelle Selektion sind insbesondere bei einer rein topologischen Recherche sehr erwünscht, da andernfalls der Maschinenzeitbedarf leicht sehr groß werden kann und damit auch die Kosten einer Literatur-Recherche. Auch diese Aggregationen von Ringstrukturen lassen sich mit topologischen Methoden handhaben, wie später näher ausgeführt wird.

Aus der Definition des „Fundamentalringes“ wurde weiterhin eine Arbeitsvorschrift abgeleitet, welche es dem Chemiker erleichtern soll, auch in komplizierten Strukturen die Prinzipien der Fundamentalring-Definition konsequent anzuwenden.

Schließlich wurde auf der Grundlage dieser Arbeitsvorschrift ein Algorithmus entwickelt, durch welchen es auch einer programmgesteuerten elektronischen Rechenanlage ermöglicht wird, in einer vorgegebenen Strukturformel Art und Anzahl aller Fundamentalringe zu ermitteln. Diese Technik gewinnt besonderes Interesse im Zusammenhang mit modernen Methoden zur topologischen Dokumentation chemischer Strukturformeln. Wenn nämlich für eine Strukturformel bereits eine topologische Repräsentation in einem Speicher existiert, so kann die Maschine dem Menschen die Arbeit abnehmen, eine Struktur nach den in ihr vorkommenden Ringen zu analysieren.

Man sollte sich in diesem Zusammenhang vergegenwärtigen, daß es auch bei den herkömmlichen Registrierprinzipien nicht immer leicht ist, eine polycyclische Struktur korrekt zu

benennen. Auch bei sorgfältigster Arbeit können immer noch überraschend viele Fehler auftreten. Dies ist deutlich geworden, nachdem man kürzlich eine elektronische Rechenanlage für die v. Baeyer-Nomenklatur^[4] programmiert hatte und die maschinell gefundenen Namen mit denen verglich, welche nach den Regeln rein intellektuell gebildet worden waren^[5].

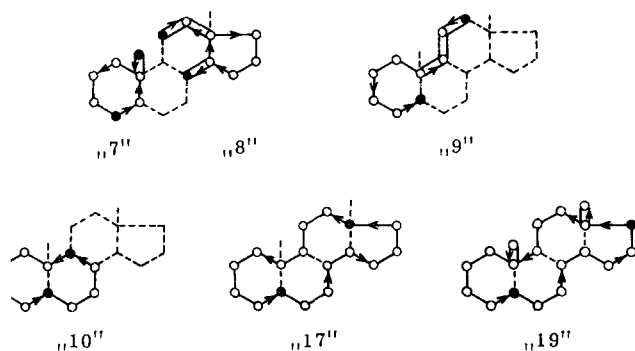
2.1. Definition des Fundamentalringes

„Cyclus“

Ein Cyclus^[6] existiert in einer Molekel, wenn es in dieser zwischen zwei Atomen zwei verschiedene – den Atomverknüpfungen folgende – Verbindungswege gibt. Der Cyclus ergibt sich durch die Kombination der beiden Verbindungswege zwischen den beiden betrachteten Atomen („●“). Anders ausgedrückt ist ein Cyclus ein zusammenhängender geschlossener Streckenzug des „Graphen“ der Molekel. Eine solche Definition des Cyclus würde noch nicht mit der Vorstellung harmonieren, die sich ein Chemiker intuitiv von Ringstrukturen gebildet hat.

„Fundamentalweg“ und „Fundamentalring“

Aus chemischer Sicht können nämlich nicht alle Cyclen, welche sich auf diese Weise ergeben, als sinnvolle Ringstrukturen anerkannt werden. Dies würde in vielen Fällen zu abwegigen Ergebnissen führen. Im Steroid-Gerüst beispielsweise sind, vom fünfgliedrigen Cyclus angefangen, Cyclen aller Größen bis zum neunzehngliedrigen Cyclus vertreten (s. Schema 1).

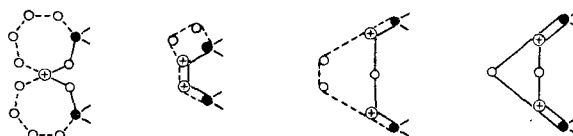


Schema 1. Cyclen im Steroid-Gerüst, gebildet durch Kombination von zwei verschiedenen Verbindungswegen zwischen zwei Atomen (●), mit Angabe der Gliederzahl.

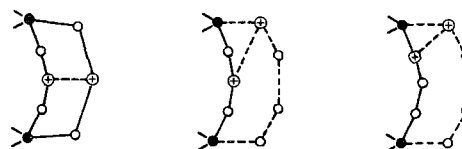
Um zu der für jeden Chemiker geläufigen Betrachtungsweise zu gelangen, daß nur ein Fünfring und drei Sechsringe im Steroidgerüst zu konstatieren sind, müssen, topologisch gesprochen, Cyclen mit „Doppelpunkten“^[7] und mit Paaren von „Nachbarpunk-

ten“^[8] außer Betracht bleiben. Dies erreicht man dadurch, daß man die Verbindungswege zwischen zwei Atomen nur unter den definierten Voraussetzungen a und b miteinander zu speziellen Cyclen kombiniert.

a) Unter den Verbindungsweisen zwischen zwei in Betracht gezogenen Atomen scheiden für die Kombination zu einem Cyclus diejenigen aus, welche mit einem kürzeren Verbindungswege „gekoppelt“ sind. Die verbleibenden Verbindungswege heißen „Fundamentalwege“. Zwei Verbindungswege zwischen zwei in Betracht gezogenen Atomen heißen dann „gekoppelt“, α) wenn sie über mindestens ein gemeinsames verbindendes Atom (\odot) verlaufen (α -Koppelung):



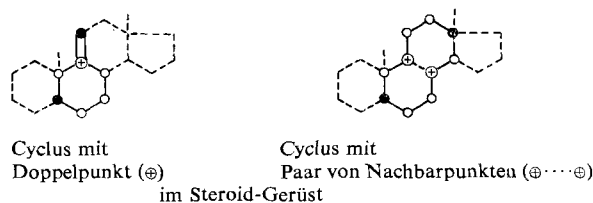
β) oder wenn es zwischen zwei Atomen (\odot), welche auf verschiedenen Verbindungsweisen liegen, eine unmittelbare Verknüpfung gibt, welche auf keinem der beiden Verbindungswege liegt (β -Koppelung):



In den Beispielen sind die Fundamentalwege zwischen den in Betracht gezogenen Atomen durch eine ununterbrochene Linie von Atom zu Atom dargestellt. Der jeweils angekoppelte längere Verbindungswege ist gestrichelt. Wenn ein Verbindungswege nur mit einem anderen gleichlangen Verbindungswege gekoppelt ist, so sind beide Verbindungswege Fundamentalwege (siehe jeweils letztes Beispiel).

b) Um die Fundamentalringe zu zwei in Betracht gezogenen Atomen zu bilden, kombiniert man jeweils zwei Fundamentalwege miteinander. Es sind jedoch nicht alle Fundamentalwege zwischen diesen beiden Atomen unbeschränkt miteinander kombinierbar. Insbesondere dürfen solche Fundamentalwege nicht miteinander kombiniert werden, welche einen Cyclus ergeben würden, der einen Doppelpunkt oder ein Paar

[8] Wenn man beim Durchlaufen des Cyclus zwei Punkte berührt, welche unmittelbar miteinander verbunden (benachbart) sind, und wenn die direkte Verbindung zwischen diesen beiden Punkten nicht eine Teilstrecke des Cyclus ist, so enthält dieser Cyclus ein Paar von Nachbarpunkten.



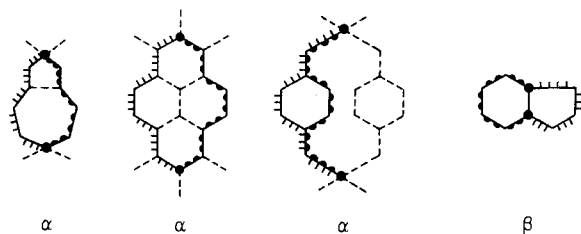
[4] IUPAC: Nomenclature of Organic Chemistry. Section A & B. 2. Aufl. Butterworths, London 1966, S. 32ff.

[5] K. Conrow, Chem. Engng. News 44, Nr. 51, S. 84 (1966).

[6] Vgl. C. Berge: The Theory of Graphs. John Wiley and Son, New York (General Definitions, S. 9).

[7] Ein Doppelpunkt in einem Cyclus ist dadurch charakterisiert, daß er beim einmaligen Durchlaufen des Cyclus mindestens zweimal berührt wird.

von Nachbarpunkten enthält. Was die Kombinierbarkeit von Fundamentalwegen anbetrifft, so sind die Fälle α und β zu beachten (s. Schema 2).



Schema 2. Beispiele für Fundamentalwege, welche paarweise nicht miteinander zu Fundamentalringen kombiniert werden dürfen (— — — — — und —●—●—).

α) Wenn es zwischen zwei betrachteten Atomen eine Menge gleichlanger Fundamentalwege gibt, die derartig miteinander verbunden sind, daß man von einem jeden Fundamentalweg zu allen anderen dieser Menge schrittweise dadurch gelangen kann, daß man nur über einen jeweils angekoppelten Fundamentalweg fortzuschreiten braucht, so bilden diese Fundamentalwege eine eigene Klasse. Zur Bildung der Fundamentalringe dürfen nicht zwei Fundamentalwege aus der gleichen Klasse miteinander kombiniert werden, sondern immer nur solche Fundamentalwege, welche nicht der gleichen Klasse angehören.

β) Wenn die beiden betrachteten Atome unmittelbar miteinander verbunden sind, so gehören die restlichen Fundamentalwege zwischen diesen beiden Atomen ebenfalls einer eigenen Klasse an. Zur Bildung der Fundamentalringe dürfen wiederum keine Fundamentalwege der gleichen Klasse miteinander kombiniert werden. Vielmehr darf jeder Fundamentalweg einer solchen Klasse jeweils nur mit der direkten Verbindung zwischen den beiden betrachteten Atomen zu einem Fundamentalring kombiniert werden.

2.2. Beziehungen zwischen zwei Fundamentalringen (Definitionen)

„Isolierter Fundamentalring“

Hat ein Fundamentalring mit keinem anderen ein Atom als Ringglied gemeinsam, so heißt er „isoliert“.

„Kondensierter Fundamentalring“

Hat ein Fundamentalring mit einem anderen mindestens ein Atom als Ringglied gemeinsam, so ist er mit diesem anderen Fundamentalring „kondensiert“.

„Kondensationsarten“

Wenn zwei Fundamentalringe miteinander kondensiert sind, so gibt es eine – aus mindestens einem Atom bestehende – Folge von Atomen, welche Ringglieder beider Fundamentalringe sind. Sämtliche Atome einer

solchen Folge bilden einen „Kondensationsbereich“ für diese beiden Fundamentalringe.

Ein einatomiger Kondensationsbereich ist charakteristisch für zwei spirocyclisch kondensierte Fundamentalringe^[9]. Ein zweiatomiger Kondensationsbereich ist charakteristisch für zwei ortho-kondensierte Fundamentalringe (entspricht etwa „ortho-fused“)^[10].

Ein Kondensationsbereich mit mehr als zwei Atomen ist charakteristisch für zwei endocyclisch kondensierte Fundamentalringe (entspricht etwa „bridged“)^[10].

„Kondensationsgrad von zwei Fundamentalringen“

Der numerische Wert für den Kondensationsgrad gibt an, wie viele Atome jeweils zwei Fundamentalringen als Ringglieder gemeinsam sind.

„Kondensationsstelle“

Eine Kondensationsstelle ist ein Glied eines Fundamentalringes, welches mit mindestens drei anderen Atomen verknüpft ist, vorausgesetzt, daß diese Atome selbst wieder Glieder von Fundamentalringen sind^[11].





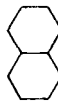


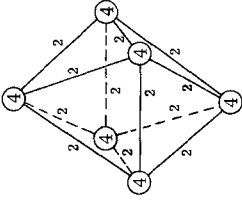

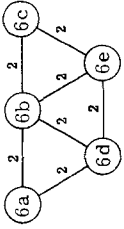
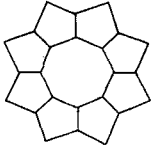
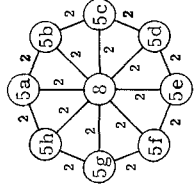
2.3. Aggregation von Fundamentalringen

Um die Aggregationsarten von Fundamentalringen topologisch zu definieren, wird der Begriff des „Ringkomplexes“ eingeführt. Der Ringkomplex ist ein Graph, welcher die Ringe und deren Kondensationen in einer chemischen Molekel systematisch darstellt. Der Ringkomplex verkörpert keinen geläufigen chemischen Begriff, von welchem etwa erwartet werden könnte, daß er vom Chemiker als Suchbedingung für eine Literaturrecherche formuliert würde. Es handelt sich vielmehr um eine topologische Figur, welche gegebenenfalls von der Rechenanlage automatisch gebildet und weiterverarbeitet wird. Dieses Verfahren soll lediglich dem Zweck dienen, die Literatur-Recherche nach einem System miteinander kondensierter Ringstrukturen maschinenintern wirtschaftlicher zu gestalten.

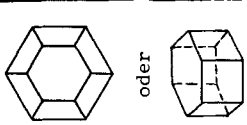
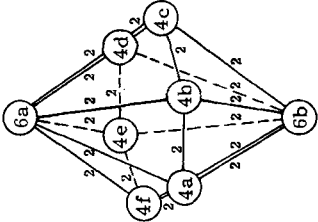
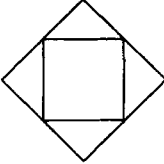
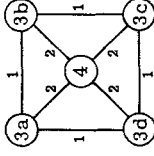
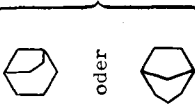
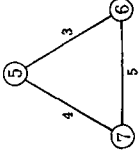

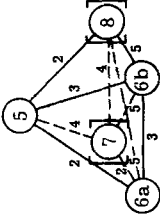
[9] Die herkömmliche Definition („Nur ein Atom ist gemeinsames Glied von zwei Ringstrukturen“) berücksichtigt nicht die Möglichkeit, daß zwei genügend große Ringstrukturen durchaus zweimal spirocyclisch miteinander kondensiert sein können und daher mehr als nur ein einziges gemeinsames Ringglied haben können.

[10] In der IUPAC-Nomenklatur beispielsweise gibt es keine konsequente Bezeichnung für den Kondensationstyp von zwei miteinander kondensierten Ringen. Je nachdem, ob ein Ring die „maximum number of noncumulative double bonds“ besitzt, oder nicht, wird „fused“ oder „bridged“ gewählt. Bei gesättigten sechsgliedrigen Ringen wird darüber hinaus stets „fused“ bevorzugt.

[11] Die Kondensationsstellen entsprechen den „vertices“ (atoms which are triply connected) bei J. Lederberg, Proc. nat. Acad. Sci. USA 53, 134 (1965); J. Lederberg, DENDRAL-64. A System for Computer Construction, Enumeration and Notation of Organic Molecules as Tree Structures and Cyclic Graphs, Part II. Topology of Cyclic Graphs. Interim Report to the National Aeronautics and Space Administration. Grant NsG 81-60. 15. Dez. 1965.

Nr.	Struktur	Fundamentalaringe	Ringkomplex
1.		1 sechsgliedriger Ring	
2.		2 sechsgliedrige Ringe	
3.		2 sechsgliedrige Ringe kein zehngliedriger Ring	
4.		6 viergliedrige Ringe nicht 5 viergliedrige Ringe	
5.		5 sechsgliedrige Ringe kein zehngliedriger kein vierzehngliedriger Ring usw.	
6.		1 achteigliedriger Ring 8 fünfgliedrige Ringe kein sechzehngliedriger kein fünfzehngliedriger Ring usw.	

Schema 3. Fundamentalaringe und Ringkomplexe für ausgewählte Strukturen.

Nr.	Struktur	Fundamentalaringe	Ringkomplex
7.		2 sechsgliedrige Ringe 6 viergliedrige Ringe kein achtgliedriger Ring	
8.		1 viergliedriger Ring 4 dreigliedrige Ringe kein achtgliedriger Ring usw.	
9.		1 fünfgliedriger Ring 1 sechsgliedriger Ring 1 siebengliedriger Ring	
10.		1 fünfgliedriger Ring 2 sechsgliedrige Ringe [1 siebengliedriger Ring] [*] [1 achtgliedriger Ring]	

[*] Vgl. den auf Schema 4 folgenden Abschnitt.

Zur Bildung des Ringkomplexes wird jedem Fundamentalring in der Molekel umkehrbar eindeutig ein Punkt zugeordnet. Jeder Verknüpfung von zwei Fundamentalringen durch Kondensation entspricht umkehrbar eindeutig eine Strecke des Ringkomplexes. Jede dieser Strecken wird mit einer natürlichen Zahl belegt, welche gleich dem Kondensationsgrad des betreffenden Fundamentalring-Paares ist. Jeder Punkt des Ringkomplexes und damit jeder Fundamentalring selbst wird mit einem symbolischen Namen belegt. Bei den Beispielen in Schema 3 ist jeweils angegeben, welche Fundamentalringe nach Art und Anzahl in ihnen zu konstatieren sind. Im zugehörigen Ringkomplex sind die Fundamentalringe durch Kreise dargestellt, in welche der symbolische Name des Fundamentalringes, beginnend mit einer Ziffer für die Ringgröße, eingetragen ist.

Eine andere topologische Methode zur Behandlung von Systemen kondensierter Ringe hat *Lederberg* entwickelt. Diese Methode zielt darauf hin, zu planar darstellbaren Systemen von kondensierten Ringen maschinell eine Notation zu erzeugen, sowie alle denkbaren Typen solcher Systeme maschinell zu deduzieren und zu katalogisieren. Sie verfolgt jedoch im Gegensatz zum Fundamentalring-Konzept nicht das Ziel, verwandtschaftliche Beziehungen zwischen kondensierten Ringsystemen wiederzugeben, welche auf der Art, der Anzahl und der Kondensationsweise ihrer konstituierenden Einzelringe basieren.

2.4. Arbeitsvorschrift zur Ermittlung der Fundamentalringe

Da sich die Definition des Fundamentalringes aufs engste an die intuitive Betrachtungsweise des Chemikers anlehnt, ergeben sich die Fundamentalringe in einer Molekelstruktur rein anschaulich zumeist schon unmittelbar, ohne daß es einer besonderen Anleitung bedarf. Hierzu geben wir im Schema 3 einige charakteristische Ringsysteme als Beispiele.

Am wenigsten übersichtlich sind solche Ringsysteme, bei denen der *endo*-Kondensationstyp gemischt mit anderen Kondensationsarten vorkommt. Hier springen die Fundamentalringe weniger ins Auge, wenn man nur eine einzige Projektionsebene zugrunde legt. Um auch in solchen Fällen in einer beliebigen Projektion sämtliche Fundamentalringe ermitteln zu können, wird eine ausführliche allgemeine Anleitung mit einem Beispiel gegeben (s. Schema 4).

- Ermitteln Sie sämtliche Kondensationsstellen. – Cyclen, welche überhaupt keine Kondensationsstellen enthalten oder höchstens eine einzige, sind bereits Fundamentalringe.
- Numerieren Sie in beliebiger Reihenfolge die Ringglieder der Cyclen mit mindestens zwei Kondensationsstellen.
- Bilden Sie sämtliche möglichen Kombinationen von jeweils zwei Kondensationsstellen und kennzeichnen Sie diejenigen Paare, bei denen die Kondensationsstellen unmittelbar miteinander verbunden sind.
- Ermitteln Sie sämtliche Verbindungswege zwischen einem beliebig ausgewählten Paar von Kondensationsstellen und kennzeichnen Sie diejenigen, welche miteinander nach α oder β (vgl. Abschnitt 2.1.a.) gekoppelt sind. Von mehreren miteinander gekoppelten Verbindungswegen ist jeder kürzeste Verbindungsweg ein Fundamentalweg zu dem ausgewählten Paar von Kondensationsstellen. Alle anderen Verbindungswege sind in Schema 4 eingeklammert.

Die α -Koppelung von zwei Verbindungswegen gibt sich dadurch zu erkennen, daß es unter den verbindenden Atomen in den beiden Wegen mindestens eines gibt, welches in beiden Verbindungswegen vorkommt (vgl. Abschn. 2.1.a) α)).

Für die β -Koppelung von zwei Verbindungswegen muß zunächst die Vorbedingung erfüllt sein, daß es in der Struktur mindestens ein Paar von unmittelbar miteinander verknüpften Kondensationsstellen gibt. Von diesem Paar muß die eine Kondensationsstelle auf dem einen und die andere Kondensationsstelle auf dem anderen der beiden Verbindungswege liegen (vgl. Abschn. 2.1.a) β)).

e) Bilden Sie zu den beiden ausgewählten Kondensationsstellen sämtliche Paar-Kombinationen von Fundamentalwegen mit Ausnahme derjenigen, welche aus Fundamentalwegen der gleichen Klasse bestehen (siehe Abschnitt 2.1.b)). Die Cyclen, welche entstehen, wenn man die Fundamentalwege in dieser Weise miteinander kombiniert, sind Fundamentalringe.

f) Bringen Sie die bei jedem Fundamentalring genannten Ringglieder in eine numerische Ordnung. Hierdurch wird das Wiedererkennen eines Fundamentalringes erleichtert, wenn er bei einem anderen Paar von Kondensationsstellen erneut in Erscheinung tritt.

g) Wiederholen Sie die Schritte d bis f für sämtliche anderen Paare von Kondensationsstellen.

h) Eliminieren Sie die wiederholt vorkommenden Fundamentalringe.

i) Fügen Sie die Fundamentalringe hinzu, welche bereits im Schritt a gefunden worden sind.

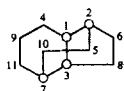
Hiernach liegen sämtliche Fundamentalringe der Molekelstruktur nach ihrer Art und Anzahl vor.

Die Fundamentalringe, welche sich nach der obigen Arbeitsvorschrift ergeben, spiegeln sehr weitgehend die intuitive Betrachtungsweise des Chemikers wieder. Zuweilen ergeben sich jedoch auf der Grundlage dieser Definition noch Fundamentalringe, die man intuitiv kaum als sinnvolle Ringstrukturen anerkennen würde. Um dem abzuweichen, kann man unter den Fundamentalringen wieder spezielle Gruppen bilden, deren Glieder dadurch definiert sind, daß sie in einem bestimmten Sinne miteinander korrespondieren. Von jeweils einer Gruppe von korrespondierenden Fundamentalringen wird dann nur noch der kleinste anerkannt. Beispielsweise ist es erst einem solchen nachträglichen, manuell durchgeführten Eliminationsprozeß zu verdanken, daß in der Figur 7 in Schema 3 achtegliedrige Ringe unterdrückt werden, welche teils über den „Boden“ und teils über den „Deckel“ der sechsseitigen Säule verlaufen würden.

Dasselbe Korrespondenzprinzip würde dazu führen, daß bei Figur 10 in Schema 3 der siebengliedrige und der achtegliedrige Fundamentalring (Ringe D und E in Schema 4) zu eliminieren sind. Der Leser mag selbst beurteilen, ob er intuitiv die Präsenz dieser Ringstrukturen konstatieren würde oder nicht.

Zu den Fundamentalringen kann man auch noch auf einem anderen Wege gelangen: Zur Ermittlung der Fundamentalwege kombiniert man eine Kondensationsstelle immer nur mit ihren nächstgelegenen Kondensationsstellen. Unter den Verbindungswegen zwischen einem Paar derartiger Kondensationsstellen werden dann diejenigen eliminiert, welche mit einem kürzeren Fundamentalweg gekoppelt sind. Das in Abschnitt 2.4.c. beschriebene Eliminationsverfahren ist also zu modifizieren. Dieser Weg ist aber für die Rechenanlage noch nicht programmiert worden. Deshalb verzichten wir auf eine ausführliche Beschreibung dieses Verfahrens an dieser Stelle.

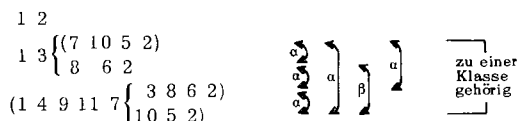
Es liegt nahe, nach Definitionen für Ringstrukturen zu suchen, welche einfacher zu handhaben sind als das hier vorgeschlagene Konzept der Fundamentalringe. Beispielsweise könnte man den Prozeß der Ringerkennung dadurch drastisch abkürzen, daß man bei unmittelbar benachbarten



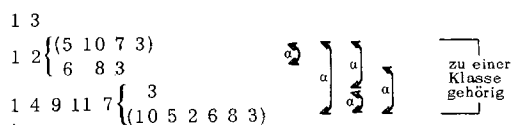
a) 1; 2; 3; 7

c) 1,2; 1,3; 1,7; 2,3; 2,7; 3,7

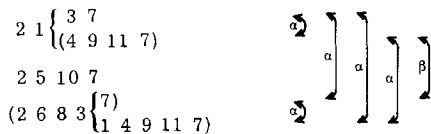
d1) 1,2:



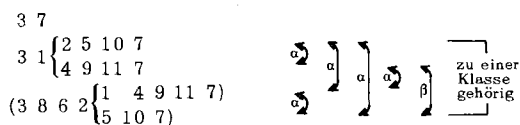
d2) 1,3:



d5) 2,7:



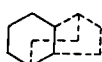
d6) 3,7:



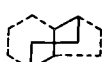
Außerdem aus den Paaren 1,7 und 2,3:



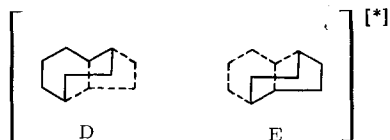
A



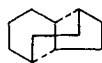
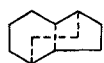
B



C



Cyclen, die keine Fundamentalringe sind:



Schema 4. Beispiel für die Ermittlung von Fundamentalringen in einer vorgegebenen Struktur.

Kondensationsstellen nur den jeweils kürzesten Verbindungsweg auswählt und nur diesen mit der direkten Verbindungsstrecke zwischen den beiden Kondensationsstellen zu einer Ringstruktur kombiniert. Dies würde aber z.B. dazu führen,

[*] Vgl. den folgenden Abschnitt.

daß in der Figur 8 in Schema 3 der viergliedrige zentrale Ring nicht mehr konstatiert wird.

Es sind noch viele andere Möglichkeiten denkbar, Ringstrukturen auf einfachere Weise zu definieren. Sie alle sind aber mehr oder minder formal, wie dies für die eingebürgerten Registrierprinzipien für Ringstrukturen bereits dargelegt worden ist. Sie führen in der mechanisierten Dokumentation zwangsläufig zu Ergebnissen, welche weit abseits von der Vorstellung liegen, die sich ein Chemiker intuitiv von Ringstruk-

e1)

1,2,6,8,3

f1)

1 2 3 6 8

A

e2)

1,3,8,6,2

f2)

1 2 3 6 8

A

1,3,7,11,9,4

1 3 4 7 9 11

B

...

...

e5)

2,1,3,7,10,5

f5)

1 2 3 5 7 10

C

e6)

3,7,10,5,2,1

f6)

1 2 3 5 7 10

C

3,7,11,9,4,1

1 3 4 7 9 11

B

1 2 4 5 7 9 10 11

D

2 3 5 6 7 8 10

E

turen gebildet hat. Was diese Vorstellung anbetrifft, so ist sie viel zu kompliziert, als daß sie sich mit einem einfachen formalen Modell beschreiben ließe. Für eine so weitgehende Annäherung an die Intuition, wie sie im Konzept der Fundamentalringe angestrebt worden ist, läßt sich ein gewisser Aufwand bei der gedanklichen und maschinellen Handhabung von Ringstrukturen nicht vermeiden. Inwieweit in der mechanisierten Dokumentation der Erkennungsprozeß für Ringstrukturen nach dem Fundamentalringkonzept noch wirtschaftlicher gestaltet werden kann, ist gegenwärtig Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen.

Wenn allerdings gewisse Voraussetzungen in der Strukturformel erfüllt sind, so gibt es Vereinfachungen, welche den Prozeß beträchtlich abkürzen können. Überhaupt ergeben sich in den weitaus meisten Fällen die Fundamentalringe rein anschaulich bereits unmittelbar

aus der Strukturformel, insbesondere dann, wenn in dieser keine endocyclischen Kondensationen vorkommen. Beispielsweise zeigt eine einfache Überlegung, daß in den kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen keine anderen Fundamentalringe konstatiert werden können als die anschaulich bereits offenkundigen Benzolringe, und jede eingehendere Analyse gemäß der Arbeitsvorschrift erübrigt sich. Hierauf soll hier jedoch nicht näher eingegangen werden.

3. Ein Algorithmus zur maschinellen Ermittlung von Fundamentalringen

Stellt man die Atome einer chemischen Strukturformel durch Punkte („Ecken“) dar und die Atomverknüpfungen durch Verbindungslinien („Strecken“), so ergibt sich ein der chemischen Strukturformel entsprechender Graph. Will man die im Graphen vorkommenden Fundamentalringe durch einen Algorithmus ermitteln, so können die Wasserstoffatome außer Be-

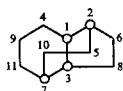
tracht bleiben; ebenso auch die Art der beteiligten Atome und die Besonderheiten ihrer Verknüpfung, z.B. durch Mehrfachbindungen.

Ein solcher Graph kann auch in numerischer Form vollständig wiedergegeben werden, etwa indem man seine sämtlichen Ecken notiert und die wechselseitigen Verknüpfungen dieser Ecken in einer Liste darstellt. Bei einem von *H. L. Morgan*^[12] angegebenen Verfahren beispielsweise wird in einer „From Attachment List“ (Verknüpfungsliste) bei einer jeden Ecke unter ihrer Nummer eine der unmittelbar angeknüpften Ecken („Ligand“) notiert, und zwar immer derjenige Ligand, welcher von sämtlichen Liganden dieser einen Ecke die niedrigste Nummer besitzt.

Alle Strecken, welche in der Verknüpfungsliste auf diese Weise dargestellt sind, ergeben zusammen einen Baum, welcher alle Ecken dieses Graphen enthält. Diejenigen Strecken, welche im Graphen zu Ring-

schlüssen führen würden, können in dieser Liste noch

Graph, nach *Morgan* numeriert:



Verknüpfungsliste:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	0	1	1	1	2	2	3	3	4	5	7

a) Basiskomplex:

b)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
----	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Kondensationsstellen:

c)	1	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0
----	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

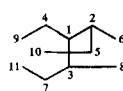
Elementarwege:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
d)	1	1									
e)		1	1		1		1				
	1		1								
			1			1					
		1		1	1		1				
	1		1		1	1	1	1			

Längen:

	A1	A2	A3	A4	A5	A6
	1	3	1	1	3	4

entsprechender Baum:



Ringschlußliste:

	6	8	7	10	9	11
	6	8	7	10	9	11

a)	6	8	7	10	9	11
	2	3	3	5	4	7
	1	1	2	1	3	

} Ringschlußcyclen

Kondensationsstellenpaare:

	1	2	3	7
e)	0	2	2	1
	2	0	1	1
	2	1	0	2
	1	1	2	0

„2“ = unmittelbar verbunden

„1“ = mittelbar verbunden

„0“ in der Hauptdiagonale: identisch

„0“ sonst: unverbunden

Kombinationen von Kondensationsstellen zu Paaren:

Paar: 12

	A1	A2	A3	A4	A5	A6
f)	1					
g)		1	1			
h)			1	1	1	
i)					1	1
j)		1		1		1

Wegematrix

	3	7
g)	1	1
	1	1
	1	1

Hilfsmatrix

h)

	V1	V2	V3	V4	V5
	1				
	4	1			
	5		1		
	7			1	
	8				1

Weglängen

	V1	V2	V3	V4	V5
i)	1				
		1			
			1		
				1	
					1

Verbundmatrix

	V1	V2
	1	
		1

gekürzte Wegematrix

j)	1	1	1
----	---	---	---

Fundamentalring mit den Ecken 1,2,3,6,8

Fortsetzung des Schemas s. S. 811.

Paar: 13

	A1	A2	A3	A4	A5	A6
V1					1	
V2	1	1				
V3				1		1
V4	1			1	1	
V5		1			1	1

	27
V1	1
V2	1
V3	1 1
V4	1 1
V5	1 1

	V1
V1	1
V2	4
V3	5
V4	5
V5	10

V1	V2	V3	V4	V5
		1	1	
			1	1
				1

V1			1	
V2	1	1		
V3				1

1	1	1
	1	1
		1

Fundamentalring mit den Ecken 1,2,3,6,8
Fundamentalring mit den Ecken 1,3,4,7,9,11

Analog werden die Paare 1,7 und 2,3 behandelt

Paar: 27

	A1	A2	A3	A4	A5	A6
V1					1	
V2	1					1
V3		1		1		
V4		1	1			1
V5	1		1	1		

	13
V1	1
V2	1
V3	1 1
V4	1 1
V5	1 1

	V1
V1	3
V2	5
V3	4
V4	8
V5	3

V1	V2	V3	V4	V5
		1	1	1
			1	1
				1

V1				1
V5	1		1	1

1		1	1	1
---	--	---	---	---

Fundamentalring mit den Ecken 1,2,3,5,7,10

Paar: 37

	A1	A2	A3	A4	A5	A6
V1					1	
V2			1			1
V3		1			1	
V4	1	1				1
V5	1		1		1	

	12
V1	1
V2	1
V3	1 1
V4	1 1
V5	1 1

	V1
V1	1
V2	5
V3	6
V4	8
V5	5

V1	V2	V3	V4	V5
		1	1	1
			1	1
				1

V1			1	
V2		1		1
V5	1	1		1

	1	1	1
1		1	1

Fundamentalring mit den Ecken 1,3,4,7,9,11
Fundamentalring mit den Ecken 1,2,3,5,7,10

Schema 5. Zur maschinellen Ermittlung von Fundamentalringen.
(Anfang des Schemas s. S. 810.)

nicht enthalten sein. Sie werden bei *Morgan* in einer zusätzlichen „Ring Closure List“ (Ringschlußliste) aufgeführt. Alle diese Listen können nach einer vorgegebenen Strukturformel mit Leichtigkeit von Hand zusammengestellt werden. Sie lassen sich aber auch mit einer programmgesteuerten elektronischen Rechenanlage aus einer geeigneten Repräsentation für eine chemische Strukturformel entwickeln.

Um aus einer numerischen Repräsentation des Graphen die Fundamentalringe zu ermitteln, läßt man die Rechenanlage die folgenden Schritte vollziehen (s. dazu Schema 5).

a) Zu jedem Ringschluß, welcher in der Ringschlußliste dargestellt ist, wird der zugehörige Cyclus aufgestellt. Hierzu verbindet man die beiden Endpunkte der betreffenden Ringschlußstrecke durch den im Baum verlaufenden Streckenzug.

b) Aus diesen „Ringschluß“-Cyclen kann man jeden im Graphen vorhandenen Cyclus erzeugen, erst recht also jeden vorhandenen Fundamentalring. Daher genügt es zur Ermittlung der Fundamentalringe, wenn man den aus den Ringschlußcyclen bestehenden Subgraphen, den „Basiskomplex“, analysiert.

c) Sodann werden alle Kondensationsstellen in der Strukturformel ermittelt. Dies sind im Graphen diejenigen Ecken, welche im Basiskomplex mehr als zwei Liganden besitzen. — Wenn in einem Ringschlußcyclen nur eine einzige Kondensationsstelle oder überhaupt keine Kondensationsstelle ermittelt werden kann, so ist dieser Ringschlußcyclen bereits ein Fundamentalring.

d) Um beim Vorkommen von mehr als nur einer einzigen Kondensationsstelle in einem Ringschlußcyclen Fundamentalringe zu ermitteln, werden „Elementarwege“ gebildet. Ein Elementarweg verläuft im Basiskomplex zwischen jeweils zwei Kondensationsstellen. Er ist doppelpunktfrei und enthält außer seinen beiden Randpunkten keine Kondensationsstellen.

Aus diesen Elementarwegen wird im weiteren Verlaufe des Algorithmus der Fundamentalweg zusammengesetzt, welcher seinerseits durch die Kombination mit anderen Fundamentalwegen den gesuchten Fundamentalring ergeben soll. Die Elementarwege werden in einer Matrix vom Typ (Anzahl der Ecken, Anzahl der Elementarwege) notiert. An der Stelle (i, k) steht eine 1, wenn die i-te Ecke im k-ten Elementarweg A_k vorkommt. Alle anderen Matrixelemente haben den Wert Null. Die Länge eines jeden Elementarweges A_k ergibt sich durch die Verminderung seiner Eckenzahl um 1.

e) Im nächsten Schritt werden sämtliche möglichen Kombinationen von jeweils zwei Kondensationsstellen gebildet, welche im Basiskomplex miteinander verbunden sind. In einer Matrix vom Typ (Anzahl der Kondensationsstellen, Anzahl der Kondensationsstellen) steht an der Stelle (i, k) eine 2, wenn die i-te Kondensationsstelle mit der k-ten Kondensationsstelle unmittelbar verbunden ist. Es steht an dieser Stelle eine 1, wenn die betreffenden Kondensationsstellen nur mittelbar miteinander verbunden sind. Andernfalls steht an dieser Stelle eine 0. Aus der Gesamtmenge dieser Paare wird – soweit vorhanden – zunächst ein Paar (l, m) von unmittelbar miteinander verbundenen Kondensationsstellen ausgewählt.

f) Nun werden alle doppeltpunktfreien Verbindungswege V_i zwischen l und m durch Elementarwege ausgedrückt. Dies geschieht in der Wegematrix vom Typ (Anzahl der Verbindungswege, Anzahl der Elementarwege). An der Stelle (i, k) steht eine 1, wenn A_k im i-ten Verbindungswege V_i vorkommt. Alle anderen Elemente sind gleich Null.

g) Nun werden mit einer Hilfsmatrix gekoppelte Verbindungswege festgestellt. Da zwei Verbindungswege nur durch Kondensationsstellen gekoppelt sein können, wird geprüft, ob im Verbindungswege V_i irgendeine Kondensationsstelle – außer den beiden, die den Verbindungsweg beranden – vorkommt. Dies wird gegebenenfalls durch eine 1 in der Spalte der betreffenden Kondensationsstelle zum Ausdruck gebracht.

α) Eine Koppelung von zwei Verbindungsstellen durch eine gemeinsame Ecke gibt sich durch das Vorkommen dieser Ecke bei jedem der beiden Verbindungswege zu erkennen.

β) Eine Koppelung von zwei Verbindungswegen durch die unmittelbare Verknüpfung zweier Ecken, von denen jede auf einem anderen Verbindungsweg liegt, gibt sich folgendermaßen zu erkennen:

Wenn man in der Hilfsmatrix nur diejenigen Spalten prüft, welche zwei unmittelbar miteinander verbundenen Kondensationsstellen l' und m' zugeordnet sind, so ist bei dieser Art der Koppelung an denjenigen Stellen, die den untersuchten Verbindungswegen V_o und V_p zugeordnet sind, eine typische Anordnung der Elemente 0 und 1 anzutreffen:

entweder:

	l', m'
V_o	0 1
V_p	1 0

oder:

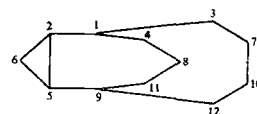
	l', m'
V_o	1 0
V_p	0 1

Wenn sich durch eines dieser Merkmale zwei Verbindungswege als miteinander gekoppelt erweisen, so scheidet der längere von beiden für die weitere Betrachtung aus.

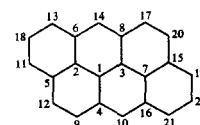
h) Um diese Feststellung zu treffen, wird ein V-gliedriger Vektor für die einzelnen Weglängen gebildet. Sein i-tes Element ist gleich dem Skalarprodukt des i-ten Zeilenvektors der Wegematrix mit dem Elementarweglängen-Vektor.

i) Die Koppelung von zwei Verbindungswegen wird in einer Verbundmatrix vom Typ (V, V) notiert. An der Stelle (i, k) steht eine 1, wenn der i-te Weg mit dem k-ten Weg gekoppelt ist. Alle anderen Matrixelemente sind gleich 0. Mit Hilfe dieser Verbundmatrix und des Weglängenvektors wird von jeweils zwei miteinander gekoppelten Wegen der längere aus der Wegematrix eliminiert. Die so gekürzte Wegematrix enthält alle Fundamentalwege zwischen dem betrachteten Paar von Kondensationsstellen.

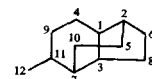
j) Um aus den Fundamentalwegen die zugehörigen Fundamentalringe zu bilden, addiert die Maschine zum Zeilenvektor, welcher die unmittelbare Verbindung des Kondensationsstellen-Paares repräsentiert, der Reihe nach die übrigen Zeilenvektoren modulo zwei.



RINGGRÖSSE		0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0																	
RINGGLIEDER																			
7	9	8	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	9	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	11	5	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	8	9	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	4	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	1	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	3	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	7	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	10	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0



RINGGRÖSSE		0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0																	
RINGGLIEDER																			
6	6	6	6	6	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	1	1	6	3	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	3	3	2	8	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	8	7	5	17	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	14	16	11	20	19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	6	10	18	15	22	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	2	4	13	7	21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0



RINGGRÖSSE		0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0																	
RINGGLIEDER																			
5	6	8	6	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	3	1	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	1	2	2	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	4	5	5	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	9	10	10	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	11	7	7	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	7	11	3	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	9	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0



RINGGRÖSSE		0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0																	
RINGGLIEDER																			
5	6	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	1	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	2	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	5	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	7	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	6	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Schema 6. Einige Ergebnisse der maschinellen Feststellung von Fundamentalringen.

In der gleichen Weise werden alle übrigen Paare von unmittelbar miteinander verbundenen Kondensationsstellen behandelt.

Ähnlich werden auch die Fundamentalwege zu den Paaren von nicht unmittelbar miteinander verbundenen Kondensationsstellen bestimmt. Nur müssen die hierbei ermittelten Fundamentalwege jetzt im wesentlichen paarweise, d.h. jeder mit jedem anderen, zu Cyclen kombiniert werden. „Im wesentlichen“ soll dabei besagen, daß im Maschinenprogramm dafür Sorge getragen wurde, daß „zu einer Klasse gehörige Fundamentalwege“ (vgl. Abschnitt 2.1.) nicht miteinander kombiniert werden.

Auf diesem Wege ergeben sich schließlich sämtliche Fundamentalringe, welche aus der Betrachtung von jeweils zwei Kondensationsstellen herrühren. Diese Menge ergibt zusammen mit der Menge der Fundamentalringe, welche aus der Betrachtung der Basiscyclen mit maximal einer einzigen Kondensationsstelle herrühren, die Gesamtmenge der Fundamentalringe, welche im Graphen enthalten sind.

Das Maschinenprogramm zur Ermittlung der Fundamentalringe ist in der problemorientierten Sprache „Fortran“ geschrieben. Es ist bereits auf den IBM®-Maschinen 7010, 7090 und 360 Modell 40 – letztere mit einem Kernspeicher von 64 K – getestet worden. Dabei wurde eine Reihe von verschiedenartigen Strukturformelgraphen mit maximal 12 Ringkondensationsstellen über Lochkarten in der kurzen topologischen

Form nach *Morgan*^[*] eingegeben und maschinell nach sämtlichen darin vorkommenden Fundamentalringen durchsucht. Die Ergebnisse wurden in Listenform ausgedruckt: eine Kopfzeile, die maximal 24 zweistellige Zahlen aufnehmen kann, enthält die einzelnen Ringgrößen; darunter stehen in einer vierzeiligen Matrix jeweils in einer Reihenfolge ihres Auftretens im Ring die einzelnen Ringglieder (vgl. Schema 6).

Es kann der Fall eintreten, daß eine hochkomplizierte Molekelstruktur derartig viele Kondensationsstellen und Fundamentalringe aufweist, daß der verfügbare Platz im Zentralspeicher der Rechanlage nicht für alle Operationen des vollständigen Ringerkennungsprozesses ausreicht. Dann druckt die Maschine aus, welche Kondensationsstellen sie nicht mehr berücksichtigen konnte. Hiernach kann das Teilergebnis der Maschine leicht intellektuell vervollständigt werden. Durch den Übergang auf eine Maschine mit einem noch größeren Zentralspeicher oder durch die Wahl einer maschinen-orientierten Programmiersprache können, falls erforderlich, die derzeitigen Beschränkungen des Maschinenprogrammes überwunden werden.

Wir danken den Herren M. Wildgrube und W. Schwier für wesentliche mathematische Beiträge.

Eingegangen am 20. Juni 1966 [A 588]

[*] Vgl. Abschnitt 3 [12].

ZUSCHRIFTEN

Katalysierte Synthese von *cis*-1,2-Divinylcyclobutan

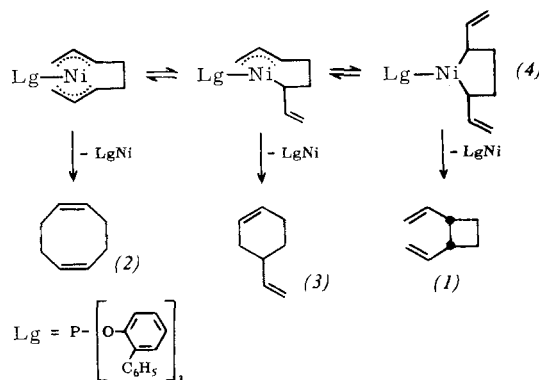
Von P. Heimbach^[**] und W. Brenner^[*]

cis-1,2-Divinylcyclobutan (1) wurde erstmals von Vogel^[1] in einer vielstufigen Synthese dargestellt. Die von Vogel beschriebene Cope-Umlagerung dieses Vierringes in *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien (2) stützte die von ihm aufgestellte Hypothese, daß die thermische Bildung von (2) aus Butadien^[2] über (1) verläuft. Bei der photosensibilisierten Dimerisierung von Butadien bildet sich ebenfalls (1) (8–17 %) im Gemisch u.a. mit *trans*-Divinylcyclobutan^[3]. Mit Komplexen des nullwertigen Nickels, die z.B. Tri-(2-biphenyl)phosphit als Liganden enthalten (Ni:P = 1:1), läßt sich Butadien mit hoher Geschwindigkeit (ca. 1 kg pro g Ni im Katalysator und pro Std.) bei Normaldruck und 80 °C zu (2) (97 %) – und in einer Nebenreaktion zu 4-Vinylcyclohexen (3) (2,7 %) – cyclodimerisieren^[4].

Führt man diese katalysierte Reaktion in flüssigem Butadien bei unvollständigem Umsatz an Butadien aus, so bildet sich mit Ausbeuten bis zu 40 % (1) neben (2) und (3). Die Abhängigkeit der Ausbeuten vom Butadien-Umsatz zeigt die Tabelle (Katalysator: Ni⁰(COD)₂^[5] + Tri-(2-biphenyl)phosphit, Molverhältnis 1:1).

	Butadien-Umsatz (20 °C)			
	30 %	85 %	95 %	100 %
(1), Ausb.	36 %	36 %	14 %	—
(3), Ausb.	2,0 %	2,0 %	2,2 %	2,4 %
(2), Ausb.	61 %	61 %	83 %	97 %

Wir vermuten, daß bei hohen Butadien-Konzentrationen beim Übergang der π -Allylgruppen in σ -Allylgruppen die freiwerdenden Koordinationsstellen am Nickel durch Butadien besetzt werden (in der angegebenen Gleichung nicht berücksichtigt) und daß dadurch die Synthese von (2) in eine Synthese von (1) umgelenkt wird. (1) wird wahrscheinlich aus der Bis- σ -allylform (4) gebildet.



Die Geschwindigkeit der Synthese von (1) ist stark von der Art des Liganden (Lg) abhängig. Bei kurzen Reaktionszeiten (z.B. 0,5 Std.) können auch bei 80 °C noch Ausbeuten von über 30 % (1) erzielt werden, obwohl dann bereits die thermische Umlagerung von (1) in (2) einsetzt^[6]. Reines (1) erhält man durch Destillation im Vakuum: Kp = 8 °C/9 Torr,