

Von Ivar Ugi, Dieter Marquarding, Hans Klusacek, George Gokel und Paul Gillespie[\*]

*Die Nützlichkeit der Grundstrukturen der modernen Mathematik für das Verständnis der Chemie – und zwar fast aller ihrer statischen und dynamischen Aspekte – wird diskutiert. Der in der Chemie gebräuchliche Analogieschluß, die systematische Klassifizierung von Molekülen und eine entsprechende Nomenklatur sind Anwendungsbeispiele der Elemente der modernen Mathematik, ebenso wie die Behandlung konformationeller Umwandlungen, polytooper Isomerisierungsprozesse sowie auch der wechselseitigen Beziehungen zwischen den Ausgangsstoffen, den Übergangskomplexen und den Endprodukten bei chemischen Umsetzungen.*

„Die Moral dieser Geschichte ist offenkundig: Man nehme solche vorläufigen kombinatorischen Schemata wie die Valenzdiagramme nicht zu wörtlich, so nützlich sie auch als erste Führung in einer scheinbar zusammenhanglosen Masse von Tatsachen sind. Von einem mit ein paar scharfen Strichen entworfenen Bild der Wirklichkeit kann nicht erwartet werden, daß es der Vielfalt all ihrer Schattierungen adäquat sei. Gleichwohl muß gerade der Zeichner den Mut haben, die Linien kräftig zu ziehen.“ – Hermann Weyl, über die chemische Bindung [1].

## 1. Einleitung und allgemeine Betrachtungen

### 1.1. Das Verhältnis der Chemie zur Mathematik

Die Anschauungen und das Vorgehen in der Mathematik haben sich in jüngster Zeit erheblich gewandelt. Ein Pariser Kollektiv von Mathematikern läßt unter dem Pseudonym *Nicolas Bourbaki* [2i] ein Sammelwerk, „*Eléments de Mathématique*“, erscheinen, in welchem sie eine neue Denkweise (vgl. Abschnitt 1.3.1.) konsequent anwenden, um die Vision der „Gesamt-

mathematik“ zu verwirklichen. Der Aufbau der klassischen Mathematik war beträchtlich an ihren unmittelbaren Anwendungen orientiert. Hingegen wird nun die gesamte Mathematik aus ihren „Grundstrukturen“ aufgebaut, den *algebraischen Strukturen*, den *geordneten Mengen* und den *topologischen Räumen*. Die Gedanken des Bourbaki-Kreises sind als konsequente Weiterführung von *Hilberts* formalistischer Konzeption anzusehen.

Die reine Mathematik, wie wir sie heute begreifen, ist ein allgemeiner hypothetisch deduktiver Formalismus von Beziehungen. Dieser Formalismus, auch wenn er ganz bestimmten Zwecken nützen soll, wird zunächst völlig losgelöst von potentiellen Anwendungen erzeugt. Solches Vorgehen versieht uns mit einer Theorie logischer Strukturen, die als Modelle der beobachtbaren Wirklichkeit dienen können. Es ist unsere Absicht, mathematische Konzeptionen von Molekülen zu entwickeln, die durch die Vorurteile unserer Erfahrung so wenig wie möglich beeinflusst und eingeengt sind und in einfacher Weise die jeweils wesentlichen Merkmale der Moleküle zu erfassen gestatten.

Die Naturwissenschaften befassen sich mit den Beziehungen und Wechselwirkungen zwischen Dingen, weniger den Dingen selbst, die doch nur mittels ihrer Beziehungen zu anderen Dingen erfaßbar sind. Räumliche Beziehungen werden meistens *prima facie* anhand der euklidischen Raumvorstellungen unserer Erfahrungswelt definiert. Es ist jedoch, wie die Physik lehrt, vielfach für die Lösung bestimmter Probleme von Vorteil, sich rein mathematischer Raumvorstellungen zu bedienen, denen mit dem dreidimensionalen euklidischen Raum nur einige formale Aspekte gemeinsam sind.

Während in der Physik die Frage, ob ein bestimmtes mathematisches Raumkonzept zur jeweils optimalen Darstellung eines Phänomens geeignet ist, bewußt gestellt wird, ist in der Chemie der dreidimensionale euklidische Raum traditionell so selbstverständlich, daß der Gebrauch einer abstrakteren Raumvorstellung denen vorbehalten bleibt, die Chemie als einen extrem komplizierten Sonderfall der Physik verstehen und chemische Probleme dementsprechend mit den schweren Geschützen der theoretischen Physik angreifen.

[\*] Prof. Dr. I. Ugi, G. Gokel, B. Sc. und P. Gillespie, M. Sc.  
Department of Chemistry  
University of Southern California  
Los Angeles, Calif. 90007 (USA)  
Dr. H. Klusacek und Dr. D. Marquarding  
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium  
der Farbenfabriken Bayer AG  
509 Leverkusen-Bayerwerk  
z. Z. Postdoctoral Research Associates an der  
University of Southern California, Los Angeles

[1] H. Weyl: Philosophie der Mathematik und Naturwissenschaft. Oldenbourg, München 1966, S. 352.

[2] Siehe: a) M. Hamermesh: Group Theory and its Application to Physical Problems. Addison-Wesley, Reading, Mass. 1962; b) R. McWeeney: Symmetry. Pergamon, New York 1963; c) S. Lipschutz: Set Theory. McGraw-Hill, New York 1964; d) S. Lipschutz: General Topology. McGraw-Hill, New York 1965; e) H. J. Kowalski: Topological Spaces. Academic Press, New York 1965; f) H. Meschkowski: Mathematisches Begriffswörterbuch. Bibliographisches Institut, Mannheim 1965; g) J. Dugundji: Topology. Allyn and Bacon, Boston 1966; h) J. Schmidt: Mengenlehre. Bibliographisches Institut, Mannheim 1966; i) N. Bourbaki: General Topology. Addison-Wesley, Don Mills, Ontario 1966; j) A. J. Coleman in E. M. Loebl: Group Theory and Its Applications. Academic Press, New York 1968, S. 61; k) R. H. Fox u. R. Crowell: Introduction to Knot Theory. Blaisdell, Waltham, Mass. 1963.

Der Gebrauch der Mathematik innerhalb der Chemie war so fast ausschließlich auf die Erzeugung theoretischer Modelle ausgerichtet, aus denen sich numerische Daten herleiten lassen, die dann zur Überprüfung der Theorie mit experimentellen Daten verglichen werden. Bisher wurde in der Chemie erst recht wenig davon Gebrauch gemacht, daß Mathematik der verlängerte Arm der Logik ist und direkte Einsichten in die logischen Strukturen vermitteln kann, die der Chemie zugrundeliegen.

Die kommende Generation von Naturwissenschaftlern wächst mit der modernen Mathematik auf, und man geht kaum fehl in der Annahme, daß diese Generation von elementarer Bourbaki-Mathematik in einem Ausmaße Gebrauch machen wird, das unsere jetzt möglichen Vorstellungen weit übersteigt. Im folgenden versuchen wir aufzuzeigen, wo die elementare strukturorientierte Mathematik in der Chemie vielversprechend eingesetzt werden kann.

## 1.2. Chemische Topologie

Unter den mathematischen Strukturen lassen sich insbesondere für Gruppen und topologische Räume vielfältige Anwendungen in der Chemie voraussehen. Die Erfolge der Gruppentheorie in der Lösung von Symmetrie-Problemen sind hinlänglich bekannt. Die Gruppentheorie ist auch ein wirkungsvolles mathematisches Hilfsmittel, um solche Abweichungen von Symmetrien, die algebraisch darstellbar sind, zu behandeln<sup>[7,15]</sup>.

Die Topologie hat erst wenig Eingang in die Chemie gefunden. In vielen Diskussionen<sup>[3]</sup> wurde darauf aufmerksam gemacht, daß die sterischen Aspekte der Chemie mit Hilfe der Topologie theoretisch zu behandeln seien, da manche der metrischen Eigenschaften der Moleküle für ihre stereochemische Charakterisierung unwesentlich sind.

*Prelog*<sup>[4]</sup> schlug vor, den Begriff „chemische Topologie“ in die Stereochemie einzuführen:

„Chemical topology deals with properties of geometrical figures that are either isomorphous or homomorphous with the momentary or time average topography of chemical particles“.

Und er zitierte dazu:

„When I use a word“, Humpty Dumpty said in rather a scornful tone, „it means just what I choose it to mean—neither more nor less“. — *Lewis Carroll*, *Through the Looking-Glass*<sup>[5]</sup>.

Es ist schwer vorauszusehen, ob dieser Begriff je zu einem in der Chemie verwendbaren Formalismus oder zu besonderen Einsichten weiterführen wird.

Nichtsdestoweniger hat *Prelog*s „chemische Topologie“ uns angeregt, die Verwendungsmöglichkeit mathematischer Strukturen in der Chemie zu untersuchen.

[3] Euchem-Konferenzen über Stereochemie, Bürgenstock.

[4] V. *Prelog*, Abstr. Roger Adams Award Lecture 1969, A.C.S. Meeting, Salt Lake City, Utah.

[5] L. *Carroll*: *The Annotated Alice* (herausgegeben und kommentiert von M. *Gardner*). World Publishing Company, New York 1969, S. 269; s. a. M. *Gardner*: *The Ambidextrous Universe*. Mentor Books, New York 1969, S. 74, 118.

Man stößt auf Schwierigkeiten, wenn man versucht, eine topologische Theorie der Chemie zu entwickeln und das Chiralitätsphänomen einzubeziehen. Die topologische Darstellung eines Moleküls erlaubt nicht, zwischen Enantiomeren zu unterscheiden (s. Abschnitt 2.3.); es sei denn, man modifiziert den Begriff der Topologie<sup>[4]</sup> oder man führt noch zusätzliche Strukturen ein. Der kombinierte Gebrauch von Topologie und Gruppentheorie beschreibt Moleküle mathematisch sehr viel umfassender als die Topologie allein.

## 1.3. Elemente der modernen Mathematik<sup>[2,6] [\*]</sup>

### 1.3.1. Mengen<sup>[2c, f-h]</sup>

Die allgemeine Mengenlehre enthält nur eine einzige Grundrelation, meistens mit  $\epsilon$  bezeichnet und ausgedrückt durch „ist ein Element von“ oder „gehört zu“. In unserer Diskussion machen wir nicht nur Gebrauch von Mengen einzelner Elemente, z. B. Zahlen, Punkte etc., sondern auch von Mengen (Klassen, Familien) von Mengen. Eine Menge  $A$  ist Untermenge einer Menge  $B$ ,

$$A \subset B \text{ oder } B \supset A$$

falls jedes Element von  $A$  auch zu  $B$  gehört.

Mengen werden bestimmt, indem man eine Eigenschaft  $P$  definiert, die nachzuprüfen gestattet, ob irgendein „Objekt unserer Anschauung oder unseres Denkens“<sup>[2b]</sup> die Mitgliedschaft zur in Betracht gezogenen Menge beanspruchen kann oder nicht, d. h.  $A = \{x | x \text{ hat die Eigenschaft } P\}$ . In den nachfolgenden, speziellen Anwendungen der Mengenlehre haben wir es stets mit Mengen zu tun, die Untermengen einer feststehenden Menge  $U$  sind. Wir nennen diese Menge  $U$  die Universalmenge. Die leere Menge oder Nullmenge  $\emptyset$  ist diejenige Menge, welche keinerlei Elemente enthält;  $\emptyset$  ist Untermenge jeder beliebigen Menge. Weitere wichtige Begriffe der Mengenlehre sind Durchschnitt und Vereinigung, die zugleich zu den Grundbegriffen der Verbandstheorie gehören. Der *Durchschnitt*  $A \cap B$  zweier Mengen  $A$  und  $B$  ist die Menge der Elemente, die  $A$  und  $B$  angehören, d. h.

$$A \cap B = \{x | x \in A \text{ und } x \in B\}$$

Die *Vereinigung*  $A \cup B$  zweier Mengen  $A$  und  $B$  ist die Menge der Elemente, die in  $A$  oder  $B$  enthalten sind, d. h.

$$A \cup B = \{x | x \in A \text{ oder } x \in B\}$$

Das Wort „oder“ wird hier im Sinne von „und/oder“ verwendet.

Wichtige Mengenoperationen sind ebenso: Die Bildung des Komplements  $A \setminus B$  der Menge  $B$  bezüglich der Menge  $A$ , das auch die Differenz von  $A$  und  $B$  genannt wird.

$$A \setminus B = \{x | x \in A, x \notin B\}$$

Das absolute Komplement  $A^c$  der Menge  $A$  ist die Menge der Elemente, die nicht zu  $A$  gehören, d. h.

$$A^c = \{x | x \in U, x \notin A\}$$

Oder,  $A^c$  ist die Differenz zwischen der Universalmenge  $U$  und  $A$ .

[6] Übersicht: Mathematical Aspects of Chemical Reactions — R. *Aris*, Ind. Eng. Chem. 61, Nr. 6, 17 (1969); s. insbesondere Lit. 17), 18), 27), 34), 35), 216) darin.

[\*] Denjenigen Lesern, die bereits mit elementarer Topologie und Gruppentheorie vertraut sind, schlagen wir vor, Abschnitt 1.3. auszulassen.

Diese vier Operationen werden durch die Venn-Euler-Diagramme (Abb. 1) veranschaulicht; die Mengen  $A$  und  $B$  sind als Kreise dargestellt,  $U$  als Rechteck. Das Ergebnis der genannten Operationen ist schraffiert.

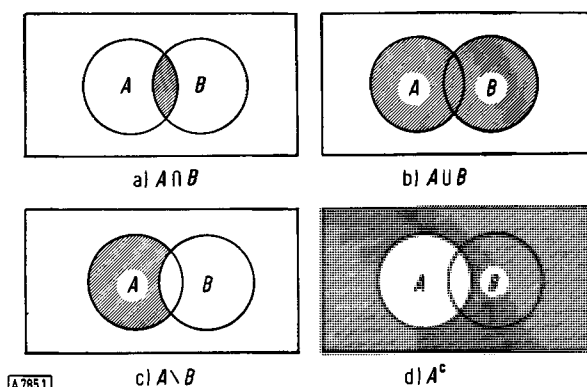


Abb. 1. Venn-Euler-Diagramme von Mengenoperationen.

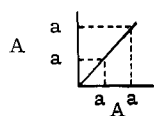
Zwei Objekten,  $a$  und  $b$ , entspricht ein neues Objekt  $\langle a, b \rangle$ , welches ihr geordnetes Paar genannt wird. Bei geordneten Paaren kommt es nicht nur auf die Elemente des Paares, sondern auch auf ihre Reihenfolge an:

$$\langle a, b \rangle = \langle c, d \rangle \Rightarrow a = c, b = d$$

Die Produktmenge, geschrieben  $A \times B$ , wird das cartesische, auch direkte Produkt der Mengen  $A$  und  $B$  genannt. Es ist die Gesamtheit der geordneten Paare  $\langle a, b \rangle$ , wobei  $a \in A$  und  $b \in B$  ist.

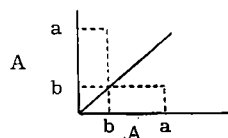
$$A \times B = \{ \langle a, b \rangle \mid a \in A, b \in B \}$$

E I:  $\forall a \in A : a R a$



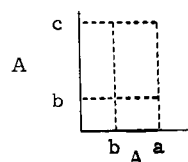
$\langle a, a \rangle \in R$  (Reflexivität)  
Die Relation  $R$  enthält die Diagonale

E II:  $(a R b) \Rightarrow (b R a)$



$\langle a, b \rangle \in R$  (Symmetrie)  
 $\langle b, a \rangle \in R$  Die Relation  $R$  ist symmetrisch zur Diagonalen

E III:  $(a R b) \wedge (b R c) \Rightarrow (a R c)$



$\langle a, b \rangle \in R$   
 $\langle b, c \rangle \in R$  }  $\langle a, c \rangle \in R$  (Transitivität)

Das Produkt einer Menge  $A$  mit sich selbst,  $A^2$ , spielt unter anderem eine wichtige Rolle bei der Definition der Gruppenstruktur (s. Abschnitt 1.3.3.).

Eine Vorschrift  $f$ , nach der jedem Element aus einer Menge  $A$  genau ein Element der Menge  $B$  zugeordnet wird, nennt man eine Abbildung oder Funktion  $f$  von  $A$  in  $B$ :  $A \rightarrow B$  (oder  $A \xrightarrow{f} B$ ). Dasjenige Element  $b \in B$ , das  $a \in A$  durch  $f$  zugeordnet wird, heißt das Bild  $f(a)$  von  $a$  (oder der Wert

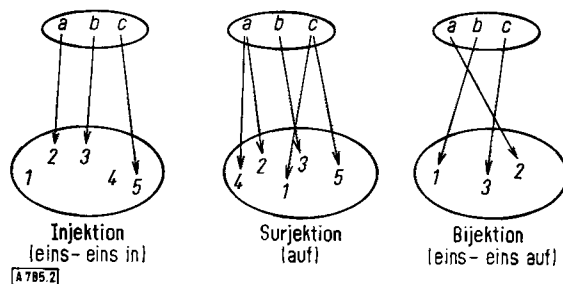


Abb. 2. Abbildungsarten  $A \xrightarrow{f} B$  von Mengen.

von  $f$  an der Stelle  $a$ ). Abbildung 2 zeigt einige wichtige Abbildungsarten.

Eine Aussage  $P(x, y)$  über das cartesische Produkt  $A \times B$  hat die Eigenschaft, daß  $P(a, b)$ , wobei  $a$  und  $b$  für  $x$  und  $y$  stehen, für beliebige geordnete Paare  $\langle a, b \rangle \in A \times B$  entweder zutrifft oder nicht zutrifft.  $A$  sei beispielsweise die Menge aller Chemiker, und  $B$  sei die Menge aller bekannten chemischen Verbindungen, dann ist  $P(x, y) \equiv$  „ $x$  entdeckte  $y$ “ eine Aussage über  $A \times B$ . Beispielsweise ist von den Aussagen  $P(\text{Waksman}, \text{Streptomycin}) =$  „Waksman entdeckte Streptomycin“ und  $P(\text{Emil Fischer}, \text{Streptomycin}) =$  „Emil Fischer entdeckte Streptomycin“ die erste richtig und die zweite falsch.

Eine binäre Relation  $R$  in der Menge  $A$  entspricht intuitiv der Aussage, daß für jedes geordnete Paar  $\langle a, a' \rangle$  der Elemente von  $A$  festgestellt werden kann, ob  $a R a'$  ( $\equiv a$  ist in Relation zu  $a'$ ) zutrifft oder nicht. Jede beliebige Untermenge  $R$  von  $A \times B$  wird eine binäre Relation  $R$  von  $A$  nach  $B$  genannt. Durch den Formalismus der Mengenlehre ausgedrückt heißt das:

$$R \subset A \times B$$

$$\langle a, b \rangle \in R = a R b$$

Eine binäre Relation wird eine Äquivalenzrelation genannt, wenn die nachfolgenden Aussagen zutreffen:

Die Äquivalenzklasse  $[a]$  eines beliebigen Elements  $a \in A$  ist die Menge der Elemente, zu denen  $a$  in einer Äquivalenzrelation steht. Die Äquivalenzrelation  $R$  beispielsweise „ $x$  ist kongruent zu  $y$  modulo 2“ ergibt in der Menge  $Z$  der ganzen Zahlen eine Einteilung in zwei wohldefinierte Äquivalenzklassen, der Klasse der geraden und der Klasse der ungeraden Zahlen.

Das intuitive, chemische Denken beruht auf dem Analogieschluß, d. h. auf Äquivalenzrelationen. Wendet man diese Denkweise an, so muß man die jeweiligen Äquivalenzrelationen klar definieren und sich über ihre Gültigkeit Gedanken machen.

### 1.3.2. Topologie<sup>[2d-g, i, j]</sup>

In der modernen Mathematik bleibt der Mengenbegriff undefiniert; seine Verwendung wird durch diverse Axiome geregelt. Der Begriff der Menge fungiert nur als ein Rahmen, innerhalb dessen mathematische Theorien durch Festlegung von Axiomen und Anwendung logischer Deduktion entwickelt werden. Mathematische Strukturen leiten sich vom Begriff der Menge her, der meistens eine Struktur zusätzlich aufgeprägt wird. Konzeptionen wie *Umgebung*, *offene Menge*, *Grenze* und *Kontinuität*, die für die nachfolgende Diskussion chemischer Systeme nützlich sind, lassen sich auf eine Menge  $A$  nur anwenden, wenn sie mit einer Topologie versehen ist. Ein topologischer Raum ist eine Menge mit einer topologischen Struktur.

Die Klasse  $T$  von Untermengen einer nichtleeren Menge  $A$  wird eine Topologie auf  $A$  genannt, wenn für  $T$  folgende Axiome gelten:

T I:  $A$  und  $\emptyset$  gehören zu  $T$ .

T II: Die Vereinigung einer beliebigen Anzahl von Mengen aus  $T$  gehört zu  $T$ .

T III: Der Durchschnitt zweier beliebiger Mengen aus  $T$  gehört zu  $T$ .

Das Paar  $(A, T)$  wird ein topologischer Raum genannt, und die Angehörigen von  $T$  heißen die offenen Mengen des topologischen Raumes  $(A, T)$ . Wird nur eine einzige Topologie auf  $A$  angenommen, so spricht man vom topologischen Raum  $A$ . Bisweilen ist es notwendig, mehrere, verschiedene Topologien auf dieselbe Menge zu definieren, um für die Lösung eines gegebenen Problems den geeignetsten Formalismus zu erzeugen. An dieser Stelle verdient Coleman<sup>[2j]</sup> zitiert zu werden: „... the chief skill needed is the ability to switch adroitly from one topology to another as rapidly as a quick change artist exchanges personalities. In such situations the old notations and habits of mind are very inhibiting...“.

Wenn ein Punkt  $p$  in einer offenen Menge  $\tau$  enthalten ist, so heißt die offene Menge  $\tau$  eine Umgebung von  $p$ .

Eine Familie  $\{V_\alpha | \alpha \in I\}$  von Mengen heißt die Basis einer Topologie, wenn die Familie beliebiger Vereinigungen dieser Mengen diese Topologie bildet.

Die vorangehend definierte Konzeption der Topologie wird erläutert durch das Beispiel der Menge  $R$  der reellen Zahlen, deren offene Intervalle und ihre Vereinigungen die Rolle von  $T$  spielen. ( $R$  kann dargestellt werden durch die reelle Zahlengerade, eine Gerade, deren Punkte mit den reellen Zahlen auf natürliche Weise gepaart sind.) In diesem Beispiel ist die Bedeutung der Umgebung offenkundig: eine Umgebung eines Punktes auf der reellen Zahlengeraden ist ein offenes Intervall, das diesen Punkt als inneren Punkt enthält (vgl. Sequenzregel in Abschnitt 2.3.).

Die Begriffe *offen* und *innen* werden durch die Konzeption des offenen Intervalls der reellen Zahlengeraden weiter veranschaulicht:

Offenes Intervall von  $a$  nach  $b$ :  $]a, b[ = \{x | a < x < b\}$

Geschlossenes Intervall von  $a$  nach  $b$ :  $[a, b] = \{x | a \leq x \leq b\}$

Wir können weiterhin festlegen, wann eine Topologie dem Hausdorffschen Trennungsaxiom folgt:

T IV: Zwei beliebige Punkte eines Raumes  $A$  haben disjunkte Umgebungen  $U$  und  $V$ , deren Durchschnitt leer ist (disjunkte Umgebungen), d. h.  $U \cap V = \emptyset$ .

Eine Menge heißt metrisch, wenn je zwei beliebigen ihrer Punkte  $a$  und  $b$  eine nichtnegative reelle Zahl  $D(a, b)$  als ihr Abstand zugeordnet werden kann. Eine Metrik in einer Menge  $A$  ist eine solche Funktion  $D: A \times A \rightarrow R$ , daß:

T V:  $D(a, a) = 0$

T VI:  $D(a, b) = D(b, a) > 0$ , für  $a \neq b$

T VII:  $D(a, b) \leq D(a, c) + D(c, b)$

Eine Metrik  $D$  induziert eine Topologie. Beispielsweise sind die offenen Kugeln  $B_{(a, r)} = \{x | D(a, x) < r\}$  mit  $r > 0$ ,  $a \in A$  und alle ihre Vereinigungen die Topologie auf  $A$ .

Durch  $(A_i, T_i)$  sei eine endliche Familie topologischer Räume mit  $i \in I$ , einer endlichen Indexmenge, gegeben. Die cartesische *Produkttopologie*  $\prod_i T_i$  von  $\prod_i A_i$  ist diejenige Topologie, welche die offenen Mengen  $U_1 \times \dots \times U_n$ , wobei  $U_i \in T_i$ , als Basis hat.

Die wechselseitigen Nachbarschaftsverhältnisse innerhalb einer Familie sich durchschneidender Mengen können durch den *Nerv* der Familie graphisch dargestellt werden. Der Nerv eines nichtleeren Durchschnitts von  $n$  Mengen entspricht einem  $n-1$ -dimensionalen Graphen ( $n-1$ -Simplex); der nichtleere Durchschnitt zweier Mengen wird zwischen Punkten, die den Mengen entsprechen, als Verbindungslinie dargestellt und der nichtleere Durchschnitt dreier Mengen als Dreieck (vgl. Abb. 3).

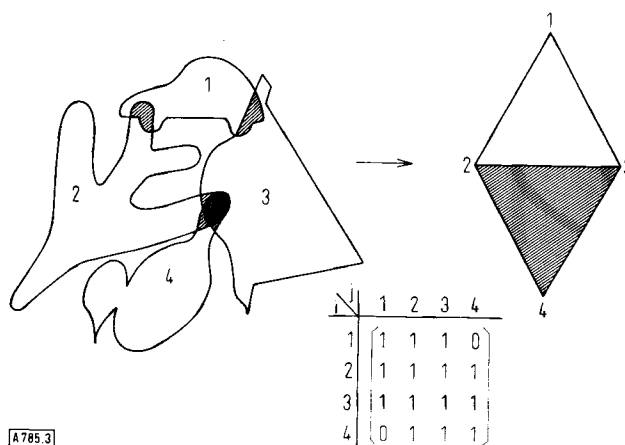


Abb. 3. Graphen- und Matrizendarstellung der Nachbarschaftsverhältnisse einer Familie sich durchschneidender Mengen (Nerv).

Solche Graphen lassen sich auch durch Matrizen wiedergeben; durch die Verwendung der Matrixelemente Null und Eins wird angezeigt, ob zwei Mengen disjunkt sind oder einen nichtleeren Durchschnitt haben. Wenn das Matrixelement  $a_{ij} = 0$  ist, so heißt das, der Durchschnitt der Mengen mit den Indices  $i$  und  $j$  ist leer, und  $a_{ij} = 1$  bedeutet, ihr Durchschnitt ist nichtleer (vgl. Abb. 3). Die Säkular-Determinanten der HMO-Theorie beruhen auf solchen topologischen Matrizen. Definitionsgemäß sind solche Matrizen spiegelungssymmetrisch bezüglich ihrer Hauptdiagonale. Ersetzt man die Geraden des Nervs in Abbildung 3 durch Pfeile (gemäß der Kategorien-Theorie), so kann die Richtung der Verbindungen durch die Indices von Matrixelementen ausgedrückt werden;  $a_{12} = 1$ ,  $a_{21} = 0$  heißt, Punkt 1 ist mit Punkt 2 durch einen Pfeil verbunden,  $1 \rightarrow 2$ . Ein Formalismus zur Repräsentation von Molekülen einschließlich aller sterischen Details könnte mittels der Kategorien-Theorie entwickelt werden. Solch ein Vorgehen ergäbe jedoch einen Formalismus, der für den praktischen Gebrauch zu schwerfällig wäre, es sei denn, man benutzte Elektronenrechner (s. Abschnitt 4).

Für die Behandlung komplizierter Reaktionsmechanismen mit Folge- und Parallel-Reaktionen (vgl. [6, 7]) bietet die Kategorien-Theorie interessante Möglichkeiten. Repräsentiert man die Reaktionsteilnehmer und Produkte wie auch alle beobachteten und hypothetischen Zwischenstufen einer Reaktion durch Punkte, und stellt man ihre beobachteten und angenommenen wechselseitigen Umwandlungen durch Pfeile dar, so ergibt die Abbildung der Pfeilmengen auf die Punktmenge das reaktionskinetische Schema, das die untersuchte Reaktion beschreibt. Es sei besonders auf die kürzlich diskutierte<sup>[6]</sup> topologische (homologie-theoretische)

[7] E. Ruch u. I. Ugi, *Theor. Chim. Acta* 4, 287 (1966); *Top. Stereochem.* 4, 99 (1969).

Fassung von „Reaktion“ und „Reaktionsmechanismus“ hingewiesen. Hierbei können thermodynamische Gleichgewichte als Äquivalenzrelationen betrachtet werden.

### 1.3.3. Gruppen [2a, b, g, i]

Eine weitere Struktur, die einer Menge aufgeprägt werden kann, ist die Gruppenstruktur. Eine Menge heißt eine Gruppe  $G = (A, \varphi)$ , wenn es eine Abbildung  $\varphi: A \times A \rightarrow A$  (wir schreiben  $\varphi(a \cdot a') = a \cdot a'$ ) gibt, welche die folgenden Forderungen erfüllt:

- G I: Die Abbildung ist assoziativ, d. h.  $(a \cdot a') \cdot a'' = a \cdot (a' \cdot a'')$  für alle  $a, a', a'' \in A$ .
- G II: Es existiert ein *Einselement*  $e \in A$ , so daß  $e \cdot a = a$  für alle  $a \in A$  gilt.
- G III: Zu jedem  $a \in A$  gibt es ein *inverses Element*  $a^{-1}$ , für das  $a^{-1} \cdot a = e$  gilt.

Die Gruppe  $G = (A, \varphi)$  ist gekennzeichnet durch die Menge  $A$  und die Abbildungsvorschrift  $\varphi$ . Man vergleicht zwei Gruppen  $(A, \varphi)$  und  $(B, \psi)$  miteinander, indem man die zugrundeliegenden Mengen  $A$  und  $B$  einschließlich ihrer Struktur abbildet.

$$(A, \varphi) \xrightarrow{f} (B, \psi)$$

Genügt die Abbildung der Forderung

$$f(a \cdot a') = f(a) \cdot f(a')$$

so heißt sie *homomorph*. Ein Homomorphismus, welcher einer eindeutigen Abbildung einer Gruppe auf eine andere entspricht, ist der Spezialfall Isomorphismus. Zwei *isomorphe* Gruppen haben die gleiche Struktur. Ein Homomorphismus einer Gruppe in die allgemeine lineare Gruppe  $GL(n, \mathbb{R})$  der nichtsingulären  $(n \times n)$ -Matrizen mit reellen Eintragungen

$$(A, \varphi) \xrightarrow{f} GL(n, \mathbb{R})$$

ist eine *Darstellung* der Gruppe  $(A, \varphi)$ . Ist diese Abbildung ein Isomorphismus in  $GL(n, \mathbb{R})$ , so haben wir eine *treue Darstellung*.

Eine Gruppe ist durch ihre Gruppentafel (Cayley-Tafel) gekennzeichnet, das ist eine quadratische Tabelle der Gruppenelemente, aus der die Verknüpfung der Gruppenelemente zu ersehen ist. Einer Gruppe mit der Ordnung zwei und den Elementen  $A$  und  $B$ , welche nach

$$AA = BB = A$$

$$AB = BA = B$$

verknüpft werden, entspricht die Gruppentafel

	A	B
A	A	B
B	B	A

welche die definierte Verknüpfung wiedergibt.

Nehmen wir an, die reelle Zahl +1 sei  $A$  und  $-1$  sei  $B$ , und erklären wir die Multiplikation zur Gruppenoperation, so erhalten wir eine spezielle Realisierung der obigen abstrakten Gruppe mit der Gruppentafel

	+1	-1
+1	+1	-1
-1	-1	+1

Abbildung 4 soll den Symmetriebegriff erläutern:

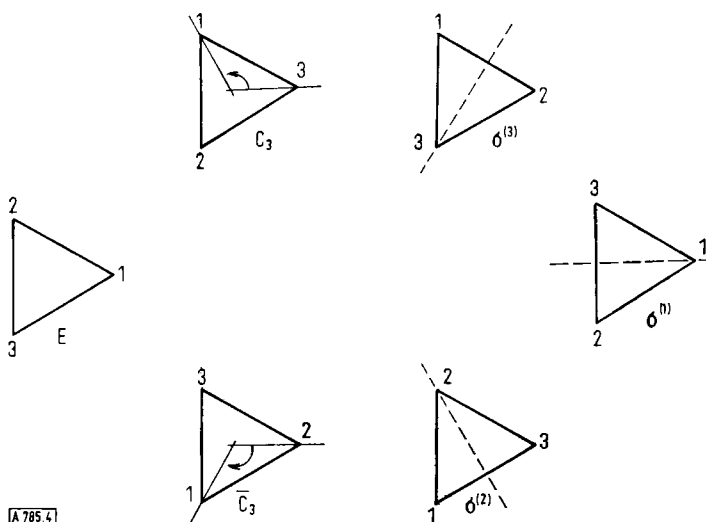


Abb. 4. Drehungen  $C_n$  und Spiegelungen  $\sigma$ .

Die Operationen, welche z. B. ein Dreieck (Abb. 4) in eine Lage bringen, die von der ursprünglichen Lage nicht unterscheidbar ist, heißen die Deckungs- oder Symmetrie-Operationen. Deckungsoperationen können nacheinander vorgenommen werden. Für eine beliebige Menge von Symmetrieoperationen definieren wir die sequentielle Ausführung als Verknüpfungsregel  $\varphi$  von  $R$  und  $S$ , ausgedrückt durch  $SR$ , d. h., zuerst wird die Operation  $R$  ausgeführt und anschließend  $S$ . Nacheinander vorgenommene Symmetrieoperationen gehorchen der Verknüpfungsregel  $\varphi$  und bilden Gruppen  $G = (A, \varphi)$ .

Bilden wir die Symmetrieoperation  $G_2$  von Abbildung 4 auf die Buchstaben  $A-F$  ab,

$G_2$ :	E	A	B	C	D	F
$G_1$ :	E	(123)	(132)	(23)	(13)	(12)
$G_2$ :	E	$C_3$	$\bar{C}_3$	$\sigma(1)$	$\sigma(2)$	$\sigma(3)$
$G_3$ :		+1			-1	

so folgt  $G_2$  der Gruppentafel:

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	B	E	F	C	D
B	B	E	A	D	F	C
C	C	D	F	E	A	B
D	D	F	C	B	E	A
F	F	C	D	A	B	E

Es ist zu bemerken, daß die Gruppe  $G_3 = \{(+1)(-1)\}$ , in moderner Schreibweise  $G_3 = \{\mathbb{Z}_2\}$ , ebenfalls dieser Gruppentafel folgt, wobei allerdings  $G_3$  homomorph ist zu  $G_1$  und  $G_2$ .

Ordnung, Untergruppe und Nebenklasse sind weitere Grundbegriffe der Gruppentheorie, die wir für unsere Diskussion benötigen. Besteht eine Gruppe  $G$  aus  $g$  Elementen, so ist  $g$  die Ordnung von  $G$ . Eine beliebige Menge von Elementen

einer Gruppe  $G$ , die selbst eine Gruppe darstellen, ist eine Untergruppe  $H$  von  $G$ . Jede Gruppe enthält zwei triviale, uneigentliche Untergruppen, das Einheitsselement  $E$  und die ganze Gruppe  $G$  selbst; die übrigen Untergruppen in der Gruppe  $G$  sind die eigentlichen Untergruppen von  $G$ . Die Menge der Untergruppen stellt keine Zerlegung der Gruppe in Klassen dar, denn  $E$  gehört allen Untergruppen als Element an.

Ist  $H = \{A_1, A_2, \dots, A_h\}$  eine Untergruppe von  $G$  und  $R = \{R_1, R_2, \dots, R_r\}$  das durch  $H \setminus G$  ( $R_i \in G, R_i \notin H$ ) gegebene relative Komplement von  $H$ , so wird die durch

$$HR_k = \{A_1 R_k, A_2 R_k, \dots, A_h R_k\}$$

definierte Menge die Rechtsnebenklasse von  $H$  bezüglich  $R_k$  genannt. Analog erhält man aus zwei Untergruppen  $H$  und  $H'$  von  $G$  und ihrem relativen Komplement ( $R_i \in G, R_i \notin H, R_i \notin H'$ ) die Doppelnebenklasse  $HR_k H'$ . Es ist zu bemerken, daß die Nebenklasse  $HR_k$  keine Gruppe sein kann, da sie das Einheitsselement  $E$  nicht enthält, desgleichen auch  $HR_k H'$ .

Die Symmetriegruppe eines regulären Vielecks mit  $n$  Ecken ist von der Ordnung  $2n$ , die  $n$  Drehungen  $C_n$  und  $n$  Spiegelungen  $\sigma$  enthält.

$$G = \{E = C_n^n, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1} = \bar{C}_n, \sigma, \sigma C_n, \dots, \sigma C_n^{n-1}\}$$

Da diese Gruppe aus den Drehungen  $C_n$  und Spiegelungen  $\sigma$  erzeugt werden kann, werden diese die *Erzeugenden* von  $G$  genannt.

Symmetrieeoperationen, welche mindestens einen Punkt einer Figur unverändert lassen, bilden eine Punktgruppe. Dreidimensionale Punktgruppen sind durch folgende Erzeugenden gekennzeichnet:

$C_n$  = positive Drehungen um  $360^\circ/n$  ( $C_n$ -Achse senkrecht zur Papierebene);

$\sigma_v$  = Spiegelung an einer senkrechten Ebene;

$\sigma_h$  = Spiegelung an einer waagerechten Ebene;

$\sigma_d$  = Spiegelung an einer winkelhalbierenden (zweier  $C_2'$ ) senkrechten Ebene;

$C_2'$  = zweizählige Drehung, normal zur  $C_n$ -Hauptachse;

$S_n$  = Drehspiegelung um  $360^\circ/n$ .

Punktgruppen werden gemäß der Schoenflies-Nomenklatur anhand ihrer Erzeugenden bezeichnet:  $C_n$ :  $\{C_n\}$ ,  $C_{nv}$ :  $\{C_n, \sigma_v\}$ ,  $C_{nh}$ :  $\{C_n, \sigma_h\}$ ,  $S_n$ :  $\{S_n\}$ ,  $D_n$ :  $\{C_n, C_2'\}$ ,  $D_{nd}$ :  $\{C_n, C_2', \sigma_d\}$ ,  $D_{nh}$ :  $\{C_n, C_2', \sigma_h\}$ ,  $T$ :  $\{C_2, C_3^{xyz}\}$ ,  $T_d$ :  $\{S_4, C_3^{xyz}\}$ ,  $T_h$ :  $\{C_2, C_3^{xyz}, i\}$ ,  $O$ :  $\{C_2, C_3^{xyz}\}$ ,  $O_h$ :  $\{C_2, C_3^{xyz}, i\}$ ,  $Y$ :  $\{C_3, C_5\}$ . Die Bahn, der ein Punkt bei sequentieller Anwendung von Punktgruppen-Symmetrieeoperationen folgt, kann zur Bezifferung einer symmetrischen Punktmenge herangezogen werden (s. Abb. 6).

Die Abbildung eines dreidimensionalen euklidischen Raumes  $E^3$  auf einen anderen  $\bar{E}^3$  kann durch eine orthogonale Matrix dargestellt werden:

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}; \quad A \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}x + a_{12}y + a_{13}z \\ a_{21}x + a_{22}y + a_{23}z \\ a_{31}x + a_{32}y + a_{33}z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{x} \\ \bar{y} \\ \bar{z} \end{pmatrix}$$

Die Zeilen der resultierenden Matrix entsprechen den neuen Koordinaten des ursprünglichen Punktes. Abstandsbeziehungen zwischen Punkten bleiben hierbei erhalten.  $A$  hat folgende Eigenschaften:

$$\begin{aligned} \text{M I: } & a_{11}^2 + a_{12}^2 + a_{13}^2 = 1 \\ & a_{21}^2 + a_{22}^2 + a_{23}^2 = 1 \\ & a_{31}^2 + a_{32}^2 + a_{33}^2 = 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{M II: } & a_{11}a_{21} + a_{12}a_{22} + a_{13}a_{23} = 0 \\ & a_{11}a_{31} + a_{12}a_{32} + a_{13}a_{33} = 0 \\ & a_{21}a_{31} + a_{22}a_{32} + a_{23}a_{33} = 0 \end{aligned}$$

M I und M II bedeuten: Das Produkt der Matrix  $A$  und ihrer Transponierten  $A^T$  ist gleich der  $(3 \times 3)$ -Einheitsmatrix  $E_3$ .

$$AA^T = E_3$$

Das Produkt zweier orthogonaler Matrizen ist orthogonal, und die Inverse einer orthogonalen Matrix ist ihre Transponierte.

$$AA^{-1} = E_3 = A^{-1}A$$

$$A^{-1} = A^T$$

Die Menge aller orthogonaler Matrizen ist eine Gruppe  $O(n)$  mit der Matrizenmultiplikation als Gruppenoperation.

Definieren wir:

$$SO(n) = \{A \in O(n) \mid \text{Det } A = +1\}$$

als diejenige Untergruppe von Transformationen, deren Determinanten den Wert  $+1$  haben, so kann gezeigt werden, daß eine dreidimensionale Figur unter den Operationen aus dieser Gruppe, die nur den Drehungen zugeordnet sind, ihre Händigkeit (s. Abschnitt 2.2. und 2.5.) behält, während Operationen mit  $\text{Det } A = -1$  die Figur spiegeln.

Die Zahl der Dimensionen, die im Darstellungsraum  $E^n$  eines Moleküls erlaubt sind, kann man frei wählen. Im zweidimensionalen Raum  $E^2$  sind einige (planare) Moleküle chiral [z. B.  $(2a)-(2c)$ ], während sie im dreidimensionalen Raum  $E^3$  achiral sind. Da alle  $E^1$  und alle  $E^2$  immer in  $E^3$  eingebettet werden können, benützen wir den  $E^3$ -Raum zur Beschreibung chemischer Systeme. Weiterhin werden wir Achiralität als eine  $O(3)$ -Invarianz ansehen.

Die symmetrische Permutationsgruppe  $S_n$  von  $n$  Symbolen besteht aus den  $n!$  Abbildungen einer Menge von  $n$  Symbolen auf sich selbst.

$$\left\{ \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \dots & n \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & & \downarrow \\ 1 & 2 & 3 & \dots & n \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 1 & 3 & \dots & n \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & & \downarrow \\ 1 & 2 & 3 & \dots & n \end{pmatrix} \right\} \text{ etc.}$$

Solche Abbildungen entsprechen Transformationen einer Anordnung in eine andere und heißen Permutationen. Die symmetrische Gruppe  $S_n$ , die Gruppe aller Permutationen von  $n$  Symbolen, ist von großer Bedeutung sowohl für die reine als auch für die angewandte Mathematik.

Endliche Gruppen sind isomorph mit den Permutationsgruppen  $S_n$  (vgl. G<sub>1</sub> und Abb. 4) oder ihren Untergruppen (Cayleys Theorem). Permutationsgruppen spielen eine zentrale Rolle in der vorliegenden Abhandlung.

Es sei  $g \cdot X \rightarrow X$  dergestalt, daß die Transformationen  $g$  (Elemente der Gruppe  $G$ ) auf die Menge  $X$  angewandt, diese reproduzieren, wobei (für alle  $g \in G$ ) die Wirkung von  $g$  auf  $x \equiv (gx)$  und  $g[g'x] = [gg']x$  ist. Jedes  $g \in G$  liefert eine Bijektion von  $X$  auf  $X$ . Eine Familie solcher Bijektionen nennen wir eine Symmetrie.

Ein cartesisches Produkt  $(X_1 \times X_2 \times \dots \times X_n)$ , welches gegenüber der permutationalen Transformation der Gruppe  $S_n$  symmetriert ist, wird das symmetrierte cartesische Produkt von  $X \equiv SP^n X$  genannt.

$$SP^n X = \frac{(X_1 \times X_2 \times \dots \times X_n)}{S_n}$$

## 2. Klassifizierung von Molekülen

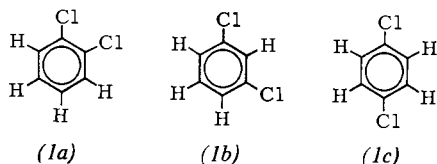
### 2.1. Isomerie und Permutationsisomerie

Eine Äquivalenzrelation teilt alle Elemente einer Menge in Klassen ein. Sie beinhaltet Gleichheit bezüglich gewisser, aber nicht aller in Betracht gezogener Merkmale.

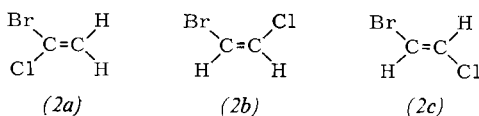
Äquivalenzrelationen sind die Basis vieler nützlicher Klasseneinteilungen, durch die Mengen geordnet werden – auch in der Chemie. Derlei Klasseneinteilungen liegen so jeglicher chemischer Nomenklatur zugrunde. Ein besonders eindrucksvolles Beispiel für die Klassifizierung chemischer Systeme mittels Äquivalenzrelationen ist das Periodensystem der Elemente.

Verbindungen mit gleicher Bruttoformel, Isomere, repräsentieren Klassen innerhalb der Gesamtheit der chemischen Verbindungen; Verbindungen, deren Moleküle aufgrund eines gleichen Molekülgerüsts einander ähnlich sind, ergeben die Klasse topologisch gleichwertiger Moleküle. Die *Permutationsisomerie* beruht auf einer Äquivalenzrelation, die eine besonders brauchbare Klasseneinteilung ermöglicht, und enthält als Spezialfall die *Stereoisomerie*. Permutationsisomere haben das gleiche Molekülgerüst und unterscheiden sich lediglich in der Verteilung der gleichen Liganden-Menge auf die Gerüstplätze.

Die chemische Konstitution läßt sich durch eine Menge von Nachbarschaftsbeziehungen definieren, die gegeben ist durch Bindungen und gegenseitig verbundene Nachbarn<sup>[7]</sup>. Permutationsisomere mit gleicher chemischer Konstitution, die Stereoisomere, sind eine Untermenge der Permutationsisomeren<sup>[8]</sup>.



Die drei isomeren Dichlorbenzole (1a)–(1c) mit dem Gerüst VI (s. Abschnitt 2.4.2.) sind Permutationsisomere, aber nicht Stereoisomere.

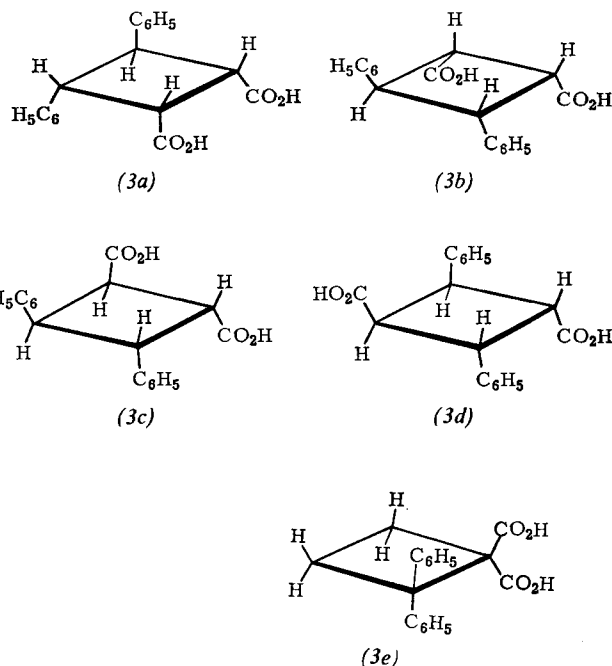


Alle Bromchloräthylene (2a)–(2c) sind Permutationsisomere, denn sie haben die gleichen Liganden sowie das gemeinsame Gerüst I und unterscheiden sich nur durch die Verteilung ihres Ligandensatzes; (2a) ist konstitutionell verschieden von den Stereoisomeren (2b) und (2c).

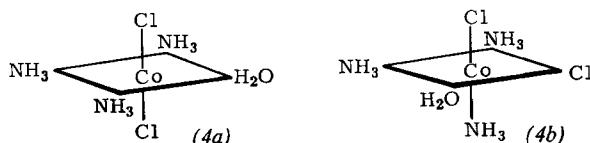
Die Isomere (3a) [ $\equiv$  (3b)], (3c)–(3e) sind lauter Permutationsisomere. (3a) kann durch Drehung um eine starre Achse mit (3b) zur Deckung gebracht werden und ist somit mit (3b) identisch. Die Truxinsäuren (3a) und (3c) sind Stereoisomere und unterscheiden sich konstitutionell von der Truxillsäure<sup>[9]</sup> (3d) und dem Bezugsisomeren (3e) (s. Abschnitt 2.4.4.).

[8] a) E. L. Eliel: The Stereochemistry of Carbon Compounds. McGraw-Hill, New York 1962; Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen. Verlag Chemie, Weinheim 1966; b) K. Mislow: Introduction to Stereochemistry. Benjamin, New York 1965; Einführung in die Stereochemie. Verlag Chemie, Weinheim 1967.

[9] A. Mustafa, Chem. Rev. 57, 1 (1952).



Nur für wenige Probleme ist die Frage erheblich, ob (4a) und (4b) Stereoisomere sind oder nicht. Sie kann allein durch die willkürliche Entscheidung beantwortet werden, ob die Verschiedenheit der Cl- und NH<sub>3</sub>-Liganden das oktaedrische Gerüst so stark verzerrt,



daß die „axialen“ und „äquatorialen“ Gerüstpositionen konstitutionsmäßig unterscheidbar werden<sup>[10]</sup>. Falls solch eine Verzerrung in die Betrachtung eingeht, dürfen (4a) und (4b) nicht mehr als Stereoisomere angesehen werden.

Die nicht-stereoisomeren Permutationsisomere leiten sich von solchen Molekülgerüsten ab, bei denen durch einen Liganden die Äquivalenz der noch freien Gerüstpositionen aufgehoben wird. Gerüste wie XXVII, deren Symmetrieeigenschaften – ungeachtet des Ligandensatzes und seiner Verteilung – eine Nichtäquivalenz von Gerüstpositionen ausschließt, sind eher die Ausnahme als die Regel. Gerüste wie VI, von denen sich nur konstitutionell verschiedene Permutationsisomere ableiten lassen, sind ebenfalls in der Minderheit.

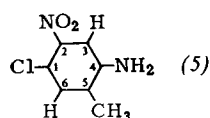
Eine konsistente Nomenklatur der Permutationsisomeren löste zugleich die zum Teil noch ungeklärten Nomenklaturprobleme der Stereochemie.

Die Benennung von Isomeren muß eindeutig sein: Man soll einerseits dem Namen alle relevanten konstitutio-

[10] Siehe: J. Lewis u. R. G. Wilkins: Modern Coordination Chemistry. Interscience, New York 1960; F. A. Cotton u. G. Wilkinson: Advanced Inorganic Chemistry. Interscience, New York 1966; Anorganische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1967; C. K. Jørgensen: Inorganic Complexes. Academic Press, New York 1963; R. F. Gould: Werner Centennial. A. C. S. Publ., Washington, D. C. 1967.

nellen und sterischen Eigenheiten entnehmen und andererseits eine gegebene Verbindung durch ein einfaches und wohldefiniertes Verfahren benennen können. Es ist wünschenswert, daß ein allgemein gültiges Nomenklatorsystem sowohl die übliche (*R*), (*S*)<sup>[11]</sup>- als auch die (*E*), (*Z*)-Nomenklatur<sup>[12]</sup> und verwandte Bezeichnungsweisen<sup>[13]</sup> in ihren jeweiligen Gültigkeitsbereichen als Spezialfälle (Untermengen) enthielte.

Am einfachsten könnten Moleküle mit definiertem Gerüst und einem bestimmten Ligandensortiment mit Hilfe einer Nomenklatur, wie sie für Benzolderivate gebräuchlich ist, benannt werden. So ist ein Molekül durch Bezifferung der Gerüstpositionen und Angabe der Gerüstziffern für die einzelnen Liganden, welche jeweils ein H-Atom ersetzen, angemessen zu charakterisieren, z. B. (5) als 1-Chlor-2-nitro-4-amino-5-methyl-benzol.



Für die Verbindung (5) würde man verschiedene Namen erhalten, je nachdem an welcher Stelle man mit der Bezifferung des Gerüsts beginnt und in welcher Richtung man fortfährt. Durch weitere Definitionen kann man diese Vielfalt einengen; selbst die uneingeschränkte Vielzahl der Namen ließe eine eindeutige Rekonstruktion der Formel (5) zu. Solch einfache Nomenklatur-Verfahren sind jedoch für Chiroide nicht brauchbar und erst recht nicht für Moleküle mit hochsymmetrischen dreidimensionalen Gerüsten wie XXII bis XXIX.

## 2.2. Chiralität

Um die Voraussetzungen für ein universelles Nomenklatorsystem zu verstehen, muß das Phänomen Chiralität diskutiert werden. Lord Kelvin<sup>[14]</sup> führte den Chiralitätsbegriff intuitiv so ein: „I call any geometrical figure or group of points *chiral* and say it has *chirality* if its image in a plane mirror ideally realized, cannot be brought to coincide with itself.“

Achirale Dinge haben Symmetrien, welche Spiegelungen oder Drehspiegelungen enthalten. Chiralität eines *n*-dimensionalen Objekts kann nur in einem Raum gleicher Dimensionalität beobachtet werden (s. Abschnitt 1.3.3.). Ein zweidimensionales Chiroid, beispielsweise ein idealisiertes, geeignet substituiertes Äthylen wie (2*a*)-(2*c*), ist chiral in der Ebene *E*<sup>2</sup> und

[11] R. S. Cahn, C. K. Ingold u. V. Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 385 (1966); und zit. Lit.

[12] J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petrarca u. J. E. Rush, J. Amer. Chem. Soc. 90, 509 (1968).

[13] I. Ugi: Jahrb. 1964 Akad. Wiss. Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen 1965, S. 21; Z. Naturforsch. 20b, 405 (1965); I. Ugi, K. Offermann u. H. Herlinger, Chimia (Aarau) 18, 278 (1964).

[14] Lord Kelvin: Baltimore Lectures, 1884 und 1893. C. J. Clay and Sons, London 1904, S. 436, 619.

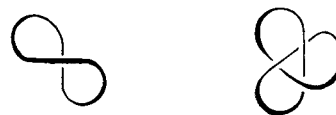
achiral im dreidimensionalen Raum *E*<sup>3</sup>. Die richtige Wahl der Basis der Topologie des Betrachtungsraumes ist wichtig, um Chiralität erfassen zu können. Chiralität ist die hinreichende und notwendige Bedingung für die Existenz von Enantiomeren, unterscheidbaren spiegelbildlichen Molekülen.

Lord Kelvins intuitive Definition der Chiralität genügt den meisten Anforderungen der Stereochemie, bietet aber in manchen Ausnahmefällen keine eindeutige Grundlage für die mathematische Behandlung des Chiralitätsproblems.

Die mathematische Beschreibung der Chiralität hängt mit Darstellungen von orientierungserhaltenden Transformationen durch orthogonale Matrizen zusammen.

Neben den chiralen und achiralen Objekten gibt es auch amphichirale Objekte. Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß sie nach der Kelvinschen Definition chiral, gemäß den orientierungserhaltenden Transformationen aus *O*(*n*) jedoch achiral sind.

Wir nennen ein Objekt *K* amphichiral, falls eine orientierungserhaltende Abbildung, *h*, möglich ist, für welche *h*: *E*<sup>3</sup> → *E*<sup>3</sup> mit *h*(*K*) = *ρ*(*K*) gilt, d. h. *K* ist amphichiral, wenn ein orientierungserhaltender Homomorphismus von *E*<sup>3</sup> aus *K* das Spiegelbild *ρ*(*K*) entstehen läßt (siehe Abschnitt 1.3.3.). Der dreiblättrige Knoten und die Schleife sind z. B. solche amphichirale Objekte.



Amphichirale Systeme könnten bedeutungsvoll für die Chemie und Biochemie sein. Die Entdeckung von catena-Nucleinsäurestrukturen läßt die Hypothese zu, daß übergeordnete, amphichirale Strukturen der Nucleinsäuren für neoplastische Prozesse durch Störung der Weitergabe von chiralitätsbezogener Information verantwortlich sind.

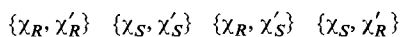
Wir schlagen vor, Chiroide und Achiroide im Zweifelsfall lediglich anhand der Wirkung von orthogonalen Matrizen zu unterscheiden und nicht aufgrund der Kelvinschen Definition.

Die Menge der Operatoren *A* = {*e* = „laß das Ding, wie es ist“, *i* = „verwandle das Ding in sein Spiegelbild“} und die Verknüpfungsvorschrift *φ* = „wende den Operator auf das Ergebnis der vorangegangenen Operation an“ bilden die Gruppe *I* = (*A*, *φ*). Die Spiegelung des Spiegelbilds eines Chiroids führt zum ursprünglichen Chiroid zurück (*i*·*i* = *e*). Demzufolge ist die Gruppe *I* bezüglich der Chiroide isomorph mit und darstellbar durch die Gruppe *V* = ({*ℤ*<sub>2</sub>}, Multiplikation) (s. u.), während sie bezüglich achiraler Dinge darstellbar ist durch {+1}. Sieht man in der Stereochemie die (*R*)-Konfiguration eines Chiroids *χ<sub>R</sub>* als die Standardsituation an, dann ist die (*S*)-Konfiguration *χ<sub>S</sub>* das Ergebnis der Anwendung des Inversionsoperators auf *χ<sub>R</sub>*.

$$\{\chi_S\} = i \cdot \{\chi_R\}$$



Ein Chiroid mit zwei Chiralitätselementen  $\chi$  und  $\chi'$  kann in vier stereoisomeren Formen vorkommen:



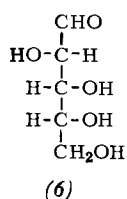
Diese Klasse von Stereoisomeren wird aus  $\{\chi_R, \chi'_R\}$  durch das direkte Produkt  $I \times I'$  erzeugt, wobei  $I$  auf  $\chi$  einwirkt und  $I'$  analog auf  $\chi'$ . Die obige Menge ist isomorph mit

$V \times V' = \{ (+1)(+1)', (-1)(-1)', (+1)(-1)', (-1)(+1)' \}$  und ist ein Homomorphismus auf:  $V = \{ (+1), (-1) \}$ .

Diese Beziehung kann zur Klassifizierung von Diastereomeren<sup>[13]</sup> herangezogen werden.

Die (R),(S)-Nomenklatur für Chiroide mit mehreren Chiralitätselementen entspricht wesentlich einer Abbildung der direkten Produkte der Gruppe  $I$  auf die Gruppe  $V$  und ihre direkten Produkte.

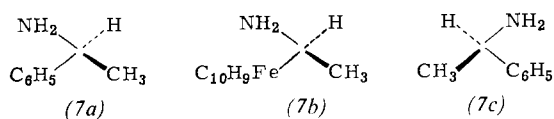
Der Name (2S,3R,4R,5)-Tetrahydroxypentanal<sup>[8a]</sup> der D-Arabinose (6) basiert auf dem direkten Produkt  $I_2 \times I_3 \times I_4$  und ist äquivalent  $(-1)(+1)(+1)$ . Die D,L-Klasseneinteilung der Zucker entspricht ihrer homomorphen Abbildung auf  $\{D,L\} \triangleq \{(+1)(-1)\} = \{Z_2\}$ .



Chirale Stereoisomere werden heute allgemein mit der (R),(S)-Nomenklatur beschrieben. Sie ist der klassischen D,L-Nomenklatur<sup>[8]</sup> weit überlegen, da deren Definitionen nicht immer eine eindeutige Klassifizierung zulassen. Die (R),(S)-Nomenklatur wurde konzipiert, um Chiroide mit einem oder mehreren Chiralitätselementen benennen zu können gemäß dem Kriterium der Homochiralität, einem Begriff, der auf Lord Kelvin zurückgeht und der von Ruch<sup>[15c]</sup> für Chiroide der Kategorie  $a$  (s. u.) genau definiert worden ist.

Zwei Chiroide  $\chi$  und  $\chi'$  werden homochiral genannt, wenn es eine Relation gibt, derzufolge  $\chi$  und  $\chi'$  ähnlich sind, während  $\chi$  und  $\bar{\chi}'$ , der Antipode von  $\chi'$ , (desgleichen  $\bar{\chi}$  und  $\chi'$ ) gemäß derselben Relation unähnlich sind. Findet man, daß  $\chi$  und  $\bar{\chi}'$  ähnlich sind, nicht aber  $\chi$  und  $\chi'$ , so sind  $\chi$  und  $\chi'$  heterochiral. Der Ausdruck „chiral“ wird hier im Sinne Kelvins verwendet.

(7a) und (7b) unterscheiden sich nur durch den aromatischen Liganden; aus diesem Grunde sind sie homochiral. Die Verbindung (7c) ist heterochiral sowohl zu (7a) als auch zu (7b), da sie der Antipode zu (7a) ist und dem Antipoden von (7b) ähnlicher ist als (7b) selbst.



Wie leicht einzusehen ist, stellt die Einteilung von Chiroiden in zwei Klassen, z. B. in eine „Links“- und eine „Rechts“-Klasse, eine Homochiralitäts-Klassifizierung dar, die nur mit einem chiralen Bezugssystem möglich ist. Man kann Chiralität nur aufgrund eines Vergleichs mit einem homo- oder heterochiralen Bezugssystem mitteilen.

Ungeachtet ihrer Nützlichkeit birgt die (R),(S)-Nomenklatur nicht die endgültige Lösung aller stereochemischen Nomenklaturprobleme, denn: Erstens ist sie auf die Benennung von Konfigurationen im klassischen Sinne beschränkt. – Zweitens erlauben die Definitionen der (R),(S)-Nomenklatur nicht, Moleküle mit komplizierten Gerüsten als Einheit zu behandeln, sondern erfordern eine Zerlegung solcher Moleküle in (tetraedrische) Untereinheiten, was gelegentlich zusätzliche Definitionen notwendig macht. – Der dritte und schwerwiegendste Mangel ist, daß die (R),(S)-Nomenklatur auf Chiroide der Klasse  $a$  beschränkt ist; für Chiroide der Klasse  $b$  verlieren die Definitionen ihren Sinn, es sei denn, man erweiterte sie willkürlich. Dieser Nachteil geht darauf zurück, daß die (R),(S)-Nomenklatur konzipiert wurde, bevor Ruch<sup>[15]</sup> durch gruppentheoretische Analyse der Chiralität von Molekülen zeigte, daß es zwei Klassen von Chiroiden gibt.

Diejenige Klasse von Chiroiden, für die eine willkürfreie Rechts-Links-Einteilung möglich ist, nennt man eine Klasse der Kategorie  $a$ , alle übrigen sind Kategorie  $b$ . Ein Molekül gehört dann und nur dann zur Kategorie  $a$ , wenn es entweder nur zwei Gerüststellen hat oder, falls es  $n > 2$  Gerüststellen besitzt, wenn Spiegelebenen vorhanden sind, so daß jede Spiegelebene  $n-2$  Gerüststellen enthält<sup>[15e]</sup>.

Im folgenden sei Ruchs<sup>[15b,c]</sup> Klasseneinteilung erläutert:

Definitionsgemäß muß die Umwandlung eines Chiroids  $\chi_a$  der Klasse  $a$  in sein Spiegelbild  $\bar{\chi}_a$  einen Zustand durchlaufen, in dem alle Unterschiede zwischen  $\chi_a$  und  $\bar{\chi}_a$  verschwinden. Man kann sich dies modellhaft so vorstellen, daß eine scharfe Grenze die Homochiroide von  $\chi_a$  von ihren Spiegelbildern trennt. Diese Grenze ist lückenlos geschlossen; der Übergang von  $\chi_a$  nach  $\bar{\chi}_a$  geht stets über diese Grenze, die nur im achiralen Zustand passiert werden kann. Einen Weg um die Grenze herum gibt es nicht.

Für Chiroide der Klasse  $b$  gibt es entweder keine solche scharfe Grenze zwischen den Antipoden  $\chi_b$  und  $\bar{\chi}_b$  (Klasse  $b_\beta$ ) oder die Grenze hat Lücken (Klasse  $b_\alpha$ ).

Nur für Chiroide der Klasse  $a$  ist eine Klasseneinteilung nach dem Merkmal der Homochiralität möglich, z. B. eine Rechts-Links-Einteilung, wie sie in der (R),(S)-Nomenklatur vorliegt.

Nehmen wir an, ein Molekül ließe sich darstellen durch einen Satz von  $n$  Liganden, die an die  $n$ -Gerüstplätze eines achiralen Gerüsts gebunden sind, dann gilt:

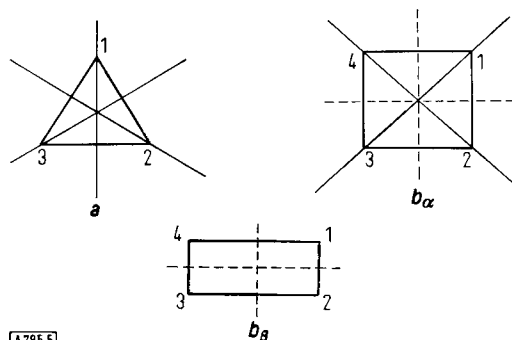
[15] a) E. Ruch, A. Schönhofer u. I. Ugi, *Theor. Chim. Acta* 7, 420 (1967); b) E. Ruch u. A. Schönhofer, *ibid.* 10, 91 (1968); c) E. Ruch, *ibid.* 11, 183 (1968); d) E. Ruch u. A. Schönhofer, *ibid.*, im Druck; e) E. Ruch, persönliche Mitteilung; f) E. Ruch, W. Hässelbarth u. B. Richter, *Theor. Chim. Acta*, im Druck; s. a. G. Polya, *Acta Math.* 68, 145 (1937); g) E. Ruch, Vorträge in Zürich und Los Angeles 1969.

Das Molekülgerüst eines Chiroids  $\chi_a$  der Klasse  $a$  enthält nicht mehr als zwei Gerüstplätze, die nichtäquivalente Liganden tragen, außerhalb der Gerüst-Spiegelebenen oder -Drehspiegelachsen. Für  $a$ -Chiroide  $\chi_a$  gibt es keine Spiegelungen oder Drehspiegelungen der Gerüst-Symmetriegruppe, die mehr als zwei nichtäquivalente Liganden bei der Umwandlung von  $\chi_a$  in den Antipoden  $\bar{\chi}_a$  vertauschen. Für die Zerstörung der Chiralität eines  $a$ -Chiroids ist es hinreichend und notwendig, zwei nichtäquivalente Liganden, die nicht Gerüstplätze an Symmetriefixpunkten zweiter Art einnehmen, zu entfernen oder gleichwertig zu machen.

Chiroide der Klasse  $b_\beta$  enthalten nur solche Gerüst-Spiegelebenen oder -Drehspiegelachsen, die stets mehr als zwei nichtäquivalente Liganden auf Gerüstplätzen außerhalb dieser Spiegelebenen und Drehspiegelachsen belassen. Es ist nicht möglich, ein  $b_\beta$ -Chiroid  $\chi_{b\beta}$  durch Permutation nur zweier nichtäquivalenter Liganden in seinen Antipoden  $\bar{\chi}_{b\beta}$  zu überführen. Es müssen mehr als zwei nichtäquivalente Liganden vertauscht oder mehr als zwei Liganden entfernt oder gleichgemacht werden, um  $b_\beta$ -Chiralität zu zerstören.

Chiroide der Klasse  $b_\alpha$  haben mindestens eine Gerüstspiegelebene oder -Drehspiegelachse vom  $a$ -Typus und mindestens eine vom  $b_\beta$ -Typus.

Die zweidimensionalen Beispiele in Abbildung 5 verdeutlichen diese Klasseneinteilung.



A7855

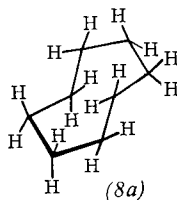
Abb. 5. Die Spiegelung an den Geraden — oder - - - überführt die Figuren in ihre Spiegelbilder. Zwei unterscheidbare Ecken 1, ..., 4 liegen außerhalb der Geraden —, mehr als zwei außerhalb der Geraden - - -.

Klasse  $b$  enthält verschiedene Arten von Molekülen. Für einige ist eine Rechts-Links-Klasseneinteilung sinnlos. Andere jedoch können immerhin in Chiralitätselemente der Klasse  $a$  zerlegt werden. So können z. B. Cyclopropan- (XI) und Prismaderivate (mit  $D_{3h}$ -Gerüst und sechs Liganden) in tetraedrische Chiralitätselemente zerlegt werden, welche mittels  $(R)$ ,  $(S)$ -Nomenklatur beschreibbar sind. Hingegen ist es nicht möglich, die  $(R)$ ,  $(S)$ -Nomenklatur auf ein Molekül anzuwenden, das aus sechs verschiedenen Liganden und einem  $D_{3h}$ -Gerüst mit sechs Bindungen besteht, welche von einem Zentralatom in die Ecken eines trigonalen Prismas gerichtet sind.

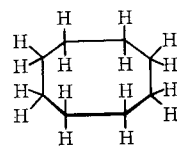
### 2.3. Nervus rerum und andere Merkmale

Die kombinierte Anwendung der verschiedenen mathematischen Strukturen leistet für die Beschreibung von Molekülen mehr als jede von ihnen allein.

Am Beispiel des Cyclooctans (8a) sollen zunächst die topologischen Aspekte der Moleküle diskutiert werden.

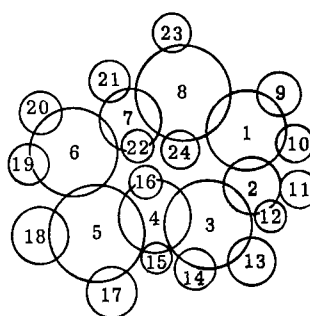


(8a)

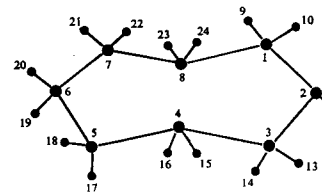


(8b)

Die chemische Konstitution des Cyclooctans ist gegeben durch Nachbarschaftsbeziehungen, die sich in Bindungen und gebundenen Nachbarn ausdrücken. Diese sind topologisch darstellbar durch eine Familie von 24 offenen Mengen, z. B. eine Familie offener Kugeln (8c). Der Nerv (8d) dieser Familie entspricht der chemischen Konstitution des Cyclooctans.



(8c)



(8d)

Der Nerv beinhaltet keine Informationen, die über die Nachbarschaftsverhältnisse hinausgehen. Die Stereochemie eines Moleküls geht verloren, wenn man es durch seinen Nerv darstellt. Cyclooctan verhält sich so, als hätte das Molekül  $D_{8h}$ -Symmetrie. Dieser Befund wird meistens dadurch ausgedrückt, daß man von einer  $D_{8h}$ -Zeitmittel-Symmetrie spricht. Diese Ausdrucksweise und Vorstellung ist oft brauchbar, obwohl sachlich nicht korrekt. Die Wahrscheinlichkeit, daß Cyclooctan zu irgendeinem Zeitpunkt in der  $D_{8h}$ -Konformation (8b) vorliegt, ist äußerst gering; darüber hinaus haben geometrische Eigenschaften keinen Mittelwert wie skalare Daten, z. B. Energien. Die höchste mögliche Symmetrie, die ein idealisiertes Molekül oder sein Gerüst im jeweiligen Beobachtungszeitraum innerhalb der konstitutionell zulässigen Zustände annehmen kann, beschreibt zutreffender, was bisher mit Zeitmittel-Symmetrie gemeint war. Aufgrund der Konzeption der höchsten erlaubten Symmetrie kann man auch Moleküle mit gestörter Symmetrie oder unsymmetrischen Schwingungs-, Rotations- und Konformationszuständen zwanglos diskutieren.

Die höchste erreichbare Symmetrie des Cyclooctans läßt sich mittels einer isomorphen Permutationsgruppe algebraisch darstellen. Die mit Indices versehenen offenen Kugeln von (8c) werden als Koordinaten der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome angesehen. Das permutatorische Transformations-Verhalten dieses Koordinatensystems kann dann herangezogen werden, um die Symmetrie des  $D_{8h}$ -Molekülgerüsts oder des

idealisierten Cyclooctans zu repräsentieren. Wenn es notwendig ist, zwischen den Wasserstoffatomen des Cyclooctans oder den Liganden substituierter Cyclooctane zu unterscheiden, definiert man einen Abbildungsprozeß, welcher die Verteilung der (bezahlten) Liganden auf die (bezahlten) Gerüstplätze oder entsprechenden Koordinaten angibt. Die Koordinaten der acht Kohlenstoffatome des Cyclooctans werden für die Beschreibung der sterischen Gegebenheiten des Moleküls und seiner Derivate nicht benötigt; deshalb ist das partiell symmetrierte Produkt  $SP^{D_{8h},16}X$  von 16 bezahlten, getrennten offenen Mengen als Koordinatensystem für das idealisierte  $D_{8h}$ -Gerüst des Cyclooctans geeignet. Die zu  $D_{8h}$  isomorphe Untergruppe  $H_{16}$  der symmetrischen Gruppe  $S_{16}$  wird zur partiellen Symmetrierung des Mengenproduktes  $\{X_1 \times X_2 \times \dots \times X_n\}$  herangezogen. Die disjunkten Umgebungen  $p_i \in X_i$  ( $X_i \cap X_j = \emptyset$ ,  $i \neq j$ ) der Punktmenge  $p_1, \dots, p_{16}$  können als Basis  $\{X_1, X_2, \dots, X_{16}\}$  des Koordinatensystems verwendet werden. Die Mengen der Punkte  $p_i$  aus einem Punkt  $p_j$  erhält man, indem man die Erzeugenden  $C_8$  und  $\sigma_h$  der Gruppe  $D_{8h}$  auf  $p_j$  anwendet und die Punkte entlang der  $C_8$ -Bahn mit den ungeraden Indices  $2i-1$  ( $i = 1, \dots, 8$ ) versieht. Die so erzeugte Punktmenge (Abb. 6a) wird an einer  $\sigma_h$ -Ebene, die oberhalb der Papierebene parallel zu dieser verläuft, gespiegelt.

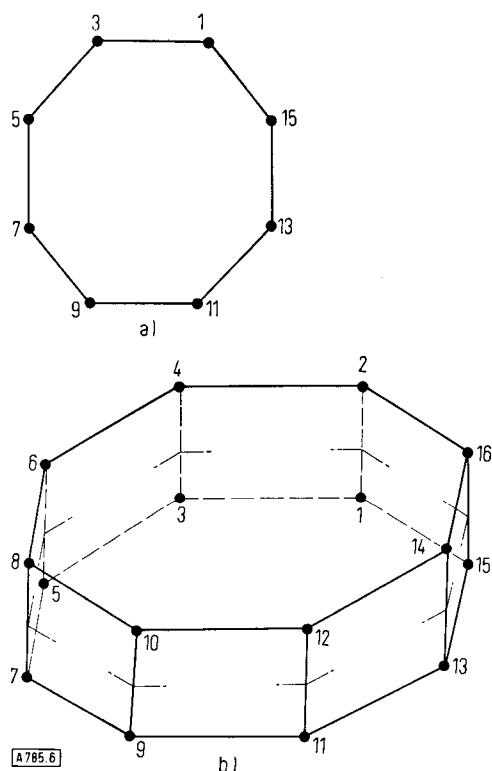


Abb. 6. Sequentielle Anwendung der Punktgruppen-Symmetrioperationen (Erzeugenden)  $C_8$  und  $\sigma_h$  auf einen Punkt (Indizierung der  $C_8$ -Bahn mit  $2i-1$  ( $i = 1, \dots, 8$ )).

Nun werden die geraden Indices  $2i$  den Spiegelbildern der Punkte mit den Indices  $2i-1$  zugeordnet (Abb. 6b). Falls notwendig, können jetzt auch die C-Atome berücksichtigt werden: Das C-Atom C-1 entspricht einem ausgezeichneten Punkt der sonst leeren Menge

$X_1 \cap X_2$  – eine Zuordnung, die mit der Symmetrie des idealisierten  $C_8$ -Systems vereinbar ist.

Das Beispiel der drei Punkte  $p_1, p_2, p_3$  und der offenen Mengen  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$  in Abbildung 7 zeigt, daß es auch möglich ist, die Produktmenge mit der Beschreibung von Nachbarschaftsverhältnissen mittels nichtleerer Durchschnitte zu kombinieren. Damit  $\tau_i \cap \tau_j \neq \emptyset$ ,  $i \neq j$  die Definitionen des Mengenproduktes nicht verletzt, müssen die Mengen  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$  auf unterschiedliche „Niveaus“ gesetzt werden, und es muß eine dementsprechende doppelte Bezeichnung eingeführt werden.

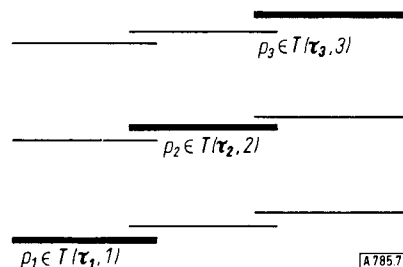


Abb. 7. Beispiel für die Kombination einer Produktmenge mit der Beschreibung von Nachbarschaftsverhältnissen mittels nichtleerer Durchschnitte.

Man kann sich dies veranschaulichen, indem man sich die Durchschnittsbildung von  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$  in vertikaler Projektion vorstellt (hier sind  $\tau_1 \cap \tau_2 = \emptyset$ ,  $\tau_1 \cap \tau_3 \neq \emptyset$  und  $\tau_2 \cap \tau_3 \neq \emptyset$ ) und die produkttopologischen und gruppentheoretischen Aspekte der horizontalen Projektion überläßt.

Die Darstellung von substituierten Cyclooctanen durch eine bezahlte Menge von 16 unterscheidbaren Liganden  $L = L_1, L_2, \dots, L_{16}$  wird durch Bijektion der Ligandenmenge auf die bezahlte Menge der Gerüstplätze erreicht; somit wird jedem Liganden eine Gerüstkoordinate zugeordnet.

Wegen der  $D_{8h}$ -Gerüstsymmetrie wird durch partielle Symmetrierung des Koordinatensystems  $\{X_1, X_2, \dots, X_{16}\}$  zu  $SP^{D_{8h},16}X$  die Äquivalenz gewisser Gerüstkoordinaten,  $X_i$ , berücksichtigt. Dies gestattet unter den äquivalenten Bijektionen diejenige auszusuchen, welche nach zu wählenden Kriterien optimal ist; man kann beispielsweise unter den äquivalenten Bijektionen jene Abbildung für optimal erklären, bei der sich die größte Zahl von Liganden- und Gerüstplatznummern deckt.

$$\begin{array}{cccccccc} L_i : i = & 1 & 2 & 3 & \dots & 16 \\ & \downarrow & \downarrow & \downarrow & & \downarrow \\ X_i : i = & 1 & 2 & 3 & \dots & 16 \end{array}$$

Da die Liganden nicht von vornherein Indices tragen, ist es notwendig, ein Verfahren anzugeben, nach dem die  $n$  Liganden eines Moleküls zu beziffern sind. Dieser Vorgang entspricht einer Abbildung der  $n$  Liganden  $L_i$  auf die Zahlen  $1 = 1, 2, \dots, n$ , welche wir die Indices  $1$  der Ligandenkoordinaten  $Y_1$  nennen, wobei  $L_i \in Y_1$ ,  $L_i \in Y_2, \dots, L_n \in Y_n$  ist. Dies wiederum entspricht der Aussage, daß die Menge  $\{L_1, L_2, \dots, L_n\}$  der Liganden dem cartesischen Produkt  $\{Y_1 \times Y_2 \times \dots \times Y_n\}$  der Ligandenkoordinaten angehört. Es liegt nahe, die Koordinatenindices  $1$  den Liganden  $L_i$  nach der Sequenz-

Regel von *Cahn, Ingold* und *Prelog*<sup>[11]</sup> zuzuordnen, die es ermöglicht, eine Menge von Liganden  $\{L_1, L_2, \dots, L_n\}$  in wohldefinierter Weise zu ordnen. Die Koordinaten-Ziffer  $l = 1$  wird dem Liganden  $L_1$  mit der höchsten sequentiellen Priorität zugeordnet und  $l = n$  dem letzten Liganden der sequentiellen Folge. Mehrere sequentiell äquivalente Liganden werden einem entsprechenden Intervall der sequentiellen Koordinatenindices  $l$  – wie aus dem nachstehenden Beispiel zu sehen – zugeteilt.

Es sei  $L$  die sequentiell geordnete Ligandenmenge eines Moleküls [z. B. (3a)]. Die Koordinatenindices sind dann

$L_i$  :  $\text{HO}_2\text{C}^-$ ,  $\text{HO}_2\text{C}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5^-$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{H}^-$   
 $Y_i$  :  $[1 \leq l \leq 2]$      $[3 \leq l \leq 4]$      $[5 \leq l \leq 8]$

Eine Äquivalenz von Liganden wird analog zur Symmetrie-Äquivalenz von Gerüstpositionen durch in entsprechender Weise partiell oder total symmetrierte cartesische Produkte  $\{Y_1 \times Y_2 \times \dots \times Y_n\}$  der sequentiellen Ligandenkoordinaten berücksichtigt. Die Liganden-Koordinatenräume  $Y_i$  kann man sich als offene Intervalle von Punkten auf der Sequenzgeraden vorstellen. Die Sequenz-Intervalle bestimmen die Topologie der linearen Sequenz-Mannigfaltigkeit.

Das partiell symmetrierte cartesische Produkt

$$SP^{m'n}Y = \frac{Y_1 \times Y_2 \times \dots \times Y_n}{H'_m}$$

bezieht sich auf die Untergruppe  $H'_m$  der Permutationen der nicht unterscheidbaren Liganden;  $H'_m$  ist eine Untergruppe von  $S_n$  und geht in  $S_n$  über, wenn alle  $n$  Liganden gleichwertig sind, wie z. B. die 16 H-Atome des Cyclooctans.

Die Abbildung der Index-Menge des partiell oder total symmetrierten Liganden-Koordinaten-Produktes  $SP^{m'n}Y$  auf die Index-Menge des partiell oder total symmetrierten Gerüst-Koordinaten-Produktes  $SP^{mn}X$  ermöglicht eine eindeutige Klassifizierung von Permutationsisomeren und wird von uns als Grundlage einer allgemeinen Nomenklatur für Permutationsisomere benutzt. Die Abbildung der Klassen äquivalenter Abbildungen  $SP^{m'n}Y \rightarrow SP^{mn}X$  auf die Menge der Permutationsisomere einer Gerüstklasse ist bijektiv und kann daher zur Benennung der einzelnen Isomere herangezogen werden.

Nach *Ruch* und *Schönhofer*<sup>[15d]</sup> kann die Gesamtzahl von Stereoisomeren gegebener Gerüstklassen mittels eines gruppentheoretischen Formalismus errechnet werden (s. u.).

Das Fließschema in Abbildung 8 veranschaulicht den Vorgang der Namensgebung für Permutationsisomere. Hierbei bedeutet  $L \leftarrow M \rightarrow S$  die Zerlegung eines Moleküls in Ligandensortiment und Gerüst; die Koordinatenzuordnung (Bezifferung) der Liganden und Gerüstplätze ist durch  $\{Y_l\}$  und  $\{X_s\}$  und die Berücksichtigung der Äquivalenz von Liganden und Symmetrie-Äquivalenz von Gerüstplätzen durch  $SP^{m'n}Y$  und  $SP^{mn}X$  gegeben.

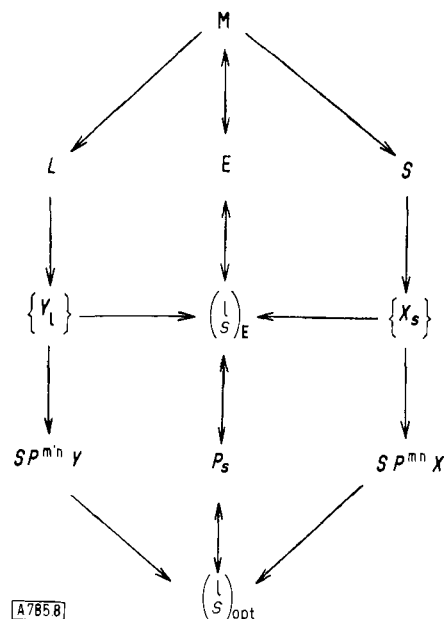


Abb. 8. Fließschema zur Erzeugung des Deskriptors von Permutationsisomeren.

Die je  $n$  Liganden- und Gerüstplatz-Indices  $l$  bzw.  $s$  von  $\{Y_l\}$  und  $\{X_s\}$  werden in einer  $(2 \times n)$ -Einheitsmatrix, der  $(l/s)_E$ -Matrix, aufeinander abgebildet. Wir bezeichnen jede rechteckige Anordnung von mathematischen Symbolen als Matrix. Diese Abbildung entspricht, bei Repräsentationen solcher Abbildungen durch Permutationen, der Identitätspermutation  $e$ .

$$\begin{pmatrix} l \\ s \end{pmatrix}_E = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & n \\ l & 2 & \dots & n \end{pmatrix}$$

Von den  $(l/s)$ -Matrizen der äquivalenten Abbildungen  $SP^{m'n}Y \rightarrow SP^{mn}X$  wählt man jene als optimale Matrix  $(l/s)_{opt}$ , welche aus  $(l/s)_E$  durch die einfachste Permutation  $P_s$  der  $s$  oder  $l$  hervorgeht.  $P_s$  ist der Deskriptor, der Name, der betrachteten Verbindung.

Im Zusammenhang mit der Lösung des Polya-Problems zeigten *Ruch et al.*<sup>[15f, g]</sup>, daß die Zahl der unterscheidbaren Isomere einer gegebenen Isomerenklasse – mit einem Molekülgerüst mit  $n$  Gerüstplätzen, einer Gerüstsymmetrie, welche durch die Untergruppe  $G$  von  $S_n$  beschrieben wird, und einer Permutationsuntergruppe  $P$  äquivalenter Liganden – gleich ist der Zahl der Doppelnebenklassen von  $P$  und  $G$  in  $S_n$ ; die Isomere entsprechen Repräsentanten-Systemen der Doppelnebenklassen  $P \times G$  ( $x \in S_n$ ). Daraus folgt, daß ein Nomenklatur-System für Permutationsisomere nur adäquat und willkürfrei ist, wenn es ein Repräsentanten-System der genannten Doppelnebenklassen darstellt.

*Ruch et al.* wollen über den Beweis berichten, daß die von uns verwendeten Deskriptoren (die hier nach einem der Chemie näherstehenden Abbildungs-Formalismus erhalten werden, der von Doppelnebenklassen keinen unmittelbaren Gebrauch macht) einem Repräsentanten-System der  $P \times G$ -Doppelnebenklassen äquivalent sind.

#### 2.4. Bezeichnung von Molekülen

Das in Abschnitt 2.3. in allgemeiner Form Diskutierte wird nun detailliert beschrieben.

## 2.4.1. Deskriptor

Permutationsisomere werden durch die Abbildung einer indizierten Ligandenmenge  $L_1$  auf ein indiziertes Molekülgerüst beschrieben. Diese Abbildung wird unter Gebrauch der  $\binom{1}{s}$ -Matrix der Indices  $l$  und  $s$  durch eine  $(2 \times n)$ -Matrixschreibweise dargestellt; sie führt zu einer umfassenden Nomenklatur für Permutationsisomere. Diejenige permutationale Transformation  $P_s$  der Koordinaten  $s$ , welche die Matrix  $\binom{1}{s}$  eines gegebenen Moleküls  $M$  aus der Matrix  $\binom{1}{s}_E$  eines Bezugsmoleküls  $E$  gemäß Gl. (1) erzeugt,

$$\binom{1}{s} = P_s \binom{1}{s}_E \quad (1)$$

ist der Deskriptor des Moleküls  $M$ . Der Deskriptor beschreibt Permutationsisomere eindeutig<sup>[16]</sup>.

## 2.4.2. Gerüst

Der Deskriptor ergibt sich wie folgt:

**SI:** Ein Molekül  $M$  wird in ein achirales Gerüst  $S_n$  mit  $n$  Ligandenpositionen und eine zugehörige Menge von  $n$  Liganden  $L_1 \dots L_n$  zerlegt.

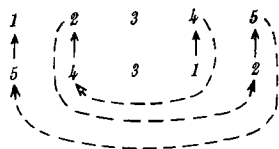
**SII:** Ein Koordinatensystem wird eingeführt, welches das Molekülgerüst so darstellt, daß die permutationalen Transformationseigenschaften des Koordinatensystems der Symmetrie des Gerüsts entsprechen.

**SIII:** Eine Menge von Gerüstplatzziffern  $s = 1, 2, 3, \dots, n$  wird  $n$  Gerüstplätzen von  $S_n$  gemäß einer Übereinkunft zugeordnet, die für die jeweiligen Gerüsttypen definiert wird. Es resultiert ein Standardgerüst, dessen Gerüstziffern den Koordinatenindices entsprechen (siehe Standardgerüste I–XXIX).

**SIV:** Die Gerüstziffern werden so zugeordnet, daß Bezugisomere  $E$  der Klasse  $a$  jeweils ( $R$ )-Konfiguration haben (siehe Gerüst XVII und XXVII).

[16] Zur Erläuterung von Permutationen und Deskriptoren:

Die Permutation  $P_s = (1\ 4\ 2\ 5)$  entspricht dem Zyklus  $\begin{smallmatrix} 5 \leftarrow 2 \\ 1 \rightarrow 4 \end{smallmatrix}$  und bedeutet: 1 ersetzt 4 (oder 4 ist das Bild von 1) sowie analog  $4 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 5, 5 \rightarrow 1$ . Die geordnete Menge  $A = \{1\ 2\ 3\ 4\ 5\}$  wird umgewandelt in und abgebildet auf  $B = \{5\ 4\ 3\ 1\ 2\}$  durch die Permutation  $P_s = (1\ 4\ 2\ 5)$ . Diejenige Permutation  $P_s$ , welche der Abbildung von  $A$  auf  $B$  entspricht, ergibt sich aus der Matrix  $\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 5 & 4 & 3 & 1 & 2 \end{pmatrix}$ ; folgt man den Pfeilen



so findet man den Operator  $P_s = (1\ 4\ 2\ 5)$ . Als Deskriptor erzeugt der Operator  $P_s = (1\ 4\ 2\ 5)$  die Matrix  $\binom{1}{s} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 5 & 4 & 3 & 1 & 2 \end{pmatrix}$  aus  $\binom{1}{s}_E = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \end{pmatrix}$ , gemäß  $\binom{1}{s} = P_s \binom{1}{s}_E$ . Hier enthält der Deskriptor  $(1\ 4\ 2\ 5)$  die Abbildungsvorschrift: Gerüstplatz 1 trägt den Liganden mit dem sequentiellen Index 4, Platz 4 trägt Ligand 2, Platz 2 trägt Ligand 5 und Platz 5 trägt Ligand 1. In Position 3, auf die der elementfremde Operator  $P_s$  nicht wirkt, entspricht die Ligandennummer der Platzziffer.

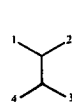
**S V:** Wenn der Betrachter entlang einer  $C_n$ -Hauptachse<sup>[2b]</sup> blickt, steigen die Gerüstziffern in Uhrzeigerichtung an.

**S VI:** Gehören mehrere Zyklen von Gerüstplätzen zu einer  $C_n$ -Hauptachse, so erhalten die Positionen des dem Betrachter nächsten Zyklus die niedrigsten Ziffern  $s$  (siehe XVI). Die Bezifferung aller dieser Zyklen beginnt an einer allen Zyklen gemeinsamen Ebene oder an einem Gerüstplatz, der im Uhrzeigersinne weniger als  $90^\circ$  von dieser Ebene entfernt ist.

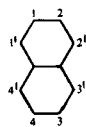
**S VII:** Paare von Gerüstpositionen, welche demselben Atom angehören, haben aufeinanderfolgende  $s$  (siehe XI).

**S VIII:** Falls mehrere nichtäquivalente Sätze von symmetrieäquivalenten Gerüstplätzen vorkommen, verwendet man getrennte Bezifferung  $s = 1 \dots n, s' = 1' \dots n', s'' = 1'' \dots n''$  usw. Gleichmaßen werden die entsprechenden Liganden  $l = 1 \dots n, l' = 1' \dots n'$  usw. getrennt beziffert. Der Ligandensatz mit dem höchsten permutationalen Vorrang erhält die ungestrichenen  $l$  und  $s$ .

**S IX:** Gerüstplätze und Liganden auf einer Hauptsymmetrieachse haben die niedrigste Priorität und werden durch gestrichene oder mehrfach gestrichene  $l$  und  $s$  gekennzeichnet.



I ( $D_{2h}$ )



II ( $D_{2h}$ )



III ( $D_{3h}$ )



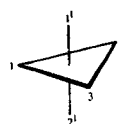
IV ( $D_{4h}$ )



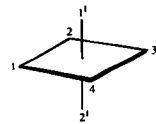
V ( $D_{5h}$ )



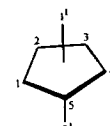
VI ( $D_{6h}$ )



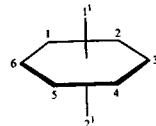
VII ( $D_{3h}$ )



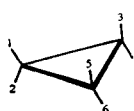
VIII ( $D_{4h}$ )



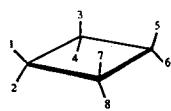
IX ( $D_{5h}$ )



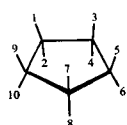
X ( $D_{6h}$ )



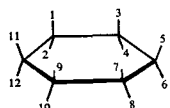
XI ( $D_{3h}$ )



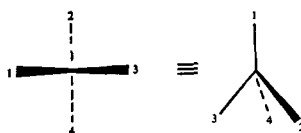
XII ( $D_{4h}$ )



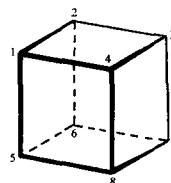
XIII ( $D_{5h}$ )



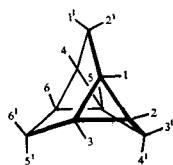
XIV ( $D_{6h}$ )



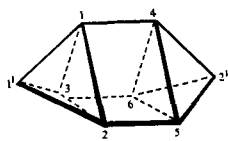
XXVII ( $T_d$ )



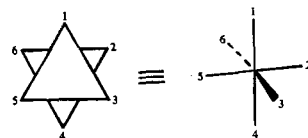
XXVIII ( $O_h$ )



XV ( $D_{3h}$ )



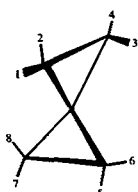
XVI ( $D_{3h}$ )



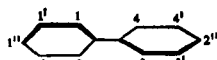
XXIX ( $O_h$ )



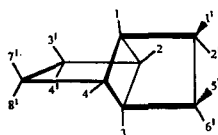
XVII ( $D_{2h}$ )



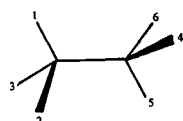
XVIII ( $D_{2h}$ )



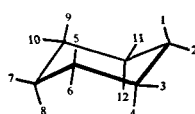
XIX ( $D_{2d}$ )



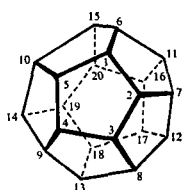
XX ( $D_{2d}$ )



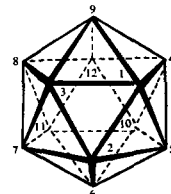
XXI ( $D_{3d}$ )



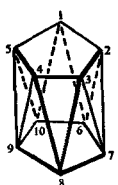
XXII ( $D_{3d}$ )



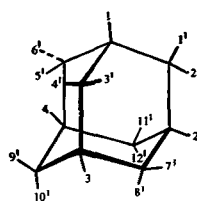
XXIII ( $Y$ )



XXIV ( $Y$ )



XXV ( $D_{5d}$ )



XXVI ( $T_d$ )

## 2.4.3. Liganden

**L I:** Die Ligandenziffern  $l = 1, 2, 3, \dots, n$  werden gemäß der *Sequenzregel*<sup>[8,11]</sup> den Liganden  $L_1 \dots L_n$  eines Moleküls  $M$  zugeordnet. Index 1 erhält der Ligand mit der höchsten sequentiellen Priorität, Index  $n$  der Ligand mit der niedrigsten Priorität<sup>[11]</sup>.

**L II:** Falls  $n_i$  Liganden ( $L_i = L_{i+1} = L_{i+2} = \dots = L_{i+n_i-1}$ ) der gleichen Art einem Ligandensatz angehören, wird ihnen das entsprechende Intervall von  $n_i$  Ligandenziffern  $l = i, i+1, \dots, i+n_i-1$  zugeteilt.

## 2.4.4. Bezugsisomer

**E I:** Das Bezugsisomer  $E$  ist dasjenige Permutationsisomer, bei welchem die Liganden  $L_1 \dots L_n$  von  $M$  so den Positionen des Standardgerüsts (I–XXIX) zugeordnet sind, daß sich die Ligandennummern  $l$  und die Gerüstpositionsnummern  $s$  decken. Wir stellen diese Abbildung durch die Einheitsmatrix  $\begin{pmatrix} l \\ s \end{pmatrix} E$  dar.

$$\begin{pmatrix} l \\ s \end{pmatrix} E = \begin{Bmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & \dots & n \\ 1 & 2 & 3 & 4 & \dots & n \end{Bmatrix}$$

**E II:** Bei Vorliegen mehrerer nichtäquivalenter Ligandensätze ist die Bezugsmatrix diejenige Matrix, in welcher sämtliche Ligandenziffern  $l, l', l'', \dots$  mit den entsprechenden Gerüstziffern  $s, s', s'', \dots$  übereinstimmen.

$$\begin{pmatrix} l \\ s \end{pmatrix} E = \begin{Bmatrix} 1 & \dots & n & l' & \dots & n' & l'' & \dots & n'' & \dots \\ 1 & \dots & n & l' & \dots & n' & l'' & \dots & n'' & \dots \end{Bmatrix}$$

Die Abbildung  $l \rightarrow s$  einer indizierten Ligandenmenge auf eine indizierte Menge von Gerüstkoordinaten läßt sich vorteilhaft durch  $(2 \times n)$ -Matrizen beschreiben, jedoch ist auch die Darstellung mittels einer  $(n \times n)$ -

$$E_n = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & \dots & n \\ 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} \begin{array}{c} 1/s \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ \vdots \\ n \end{array}$$

Matrix möglich. Im letzteren Falle sind alle Matrixelemente ( $a_{sl}$ ) Null außer je einer Eins je Zeile und Spalte.  $a_{sl} = 1$  drückt aus, daß  $s$  und  $l$  zusammengehören, und  $a_{sl} = 0$  zeigt an, daß  $s$  und  $l$  nicht aufeinander abgebildet sind. Die  $(n \times n)$ -Einheitsmatrizen  $E_n$  entsprechen den Bezugsisomeren.

#### 2.4.5. Optimale Projektion

Ein Molekül  $M$  kann im allgemeinen durch viele gleichwertige Abbildungsprozesse (s. Abschnitt 2.4.7) beschrieben werden, bei denen  $l$  und  $s$  in unterschiedlicher Weise zusammengehören. Dies kann sowohl auf Grund der Gleichwertigkeit einiger Gerüstplätze  $S$  als auch der Gleichwertigkeit von Liganden  $L$  geschehen. Manche dieser unterschiedlichen Abbildungen entsprechen verschiedenen räumlichen Orientierungen von  $M$ . Solche Anordnungen lassen sich mit den verschiedenen *Fischer-Projektionen*<sup>[8a]</sup> eines Moleküls vergleichen. Für den Vergleich von  $M$  mit seinem Bezugsisomeren  $E$  wird die optimale Abbildung  $M_{\text{opt}}$  von  $M$  gewählt.

O I: Die optimale Abbildung  $M_{\text{opt}}$  ist diejenige, deren Matrix  $(^l_s)_{\text{opt}}$  möglichst ähnlich  $(^l_s)_E$  ist.

O II: Wir betrachten diejenige Abbildung als ähnlichste zu  $(^l_s)_E$ , deren Matrix  $(^l_s)_{\text{opt}}$  durch die einfachste Permutation der Gerüstnummern  $s$  in  $(^l_s)_E$  überführt werden kann. Die einfachste Permutation ist die, welche die geringste Zahl von Gerüstziffern  $s$  in möglichst kleinen elementfremden Zyklen enthält. Somit ist  $M_{\text{opt}}$  diejenige Anordnung von  $M$ , in deren Matrix sich eine maximale Anzahl von Liganden- und Gerüstziffern,  $l = s$ , deckt. Bei der  $(n \times n)$ -Darstellung ist die optimale Anordnung diejenige, deren Matrix durch die einfachste Zeilenpermutation diagonalisiert werden kann.

O III: Falls mehrere gemäß O I–O II gleichwertige Abbildungen vorliegen, wird diejenige mit den alphanumerisch niedrigsten, sich nicht deckenden Ziffern bevorzugt. Reicht dieses Kriterium nicht aus, um  $(^l_s)_{\text{opt}}$  festzulegen, so wird diejenige Matrix ausgewählt, bei der die Differenz  $l-s$  an der Stelle  $s = s_{\text{eq}} - 2$  am kleinsten ist, usw.  $s_{\text{eq}}$  ist der niedrigste Wert von  $s$ , für den  $l = s$  gefunden wird.

O IV: Die optimale Matrix  $(^l_s)_{\text{opt}}$  eines Isomeren mit nichtäquivalenten Sätzen äquivalenter Gerüstplätze ist diejenige Matrix, die aus  $E$  durch die einfachste, alphanumerisch niedrigste Permutation der ungestrichenen  $s$  hervorgeht.

Falls  $M$  nicht zufällig in seiner optimalen Lage vorliegt, kann die Matrix  $(^l_s)_{\text{opt}}$  auf folgende Weise gefunden werden:

O V: Die Liganden- und Gerüstziffern  $l$  und  $s$  werden gemäß L I–S IX für die gegebene Lage von  $M$  bestimmt und dann durch die  $(^l_s)$ -Matrix beschrieben.

O VI: Enthält  $M$  Untermengen von nichtunterscheidbaren Liganden (z. B.  $n_i \geq 2$  gleiche Liganden  $L_i = L_{i+1} = \dots = L_{i+n_i-1}$ ), dann wird zunächst nur ein entsprechendes Intervall  $i \leq l \leq i + n_i$  von Ligandenziffern dieses Liganden zugeteilt.

$$i, i+1, \dots, i+n_i-1 \\ L_i, L_{i+1}, \dots, L_{i+n_i-1}$$

In der  $(n \times n)$ -Darstellung setzt man das Matrixelement  $a_{sl} = x = \begin{cases} 1 & \text{für } i \leq l \leq i + n_i - 1, \text{ falls der Gerüstplatz mit der Ziffer } s \text{ einen der gleichwertigen Liganden } L_i = \dots = L_{i+n_i-1} \text{ trägt.} \end{cases}$

O VII: Die Liganden- und Gerüstziffern  $l$  und  $s$  von  $M$  werden in die optimale Matrix  $(^l_s)_{\text{opt}}$  überführt durch Permutation der Gerüstziffern  $s$  der  $(^l_s)$ -Matrix oder der Zeilen der  $(n \times n)$ -Matrix. Nur solche Permutationen sind erlaubt, welche den Transformationen von Koordinaten entsprechen, d. h., Permutationen, die den Drehungen (der Untergruppe  $H$ ) der Gerüst-Symmetriegruppe  $G$  entsprechen.

O VIII: Falls nicht alle Liganden  $L_1 \dots L_n$  unterscheidbar sind – d. h., es gibt im Ligandensatz eine Untermenge von  $n_i \geq 2$  gleichen Liganden  $L_i = L_{i+1} = \dots = L_{i+n_i-1}$ , und für einige der Ligandenziffern  $l$  ist nur ein Intervall gemäß O VI zugeordnet worden – so wird zunächst eine präoptimale Matrix  $(^l_s)_{\text{pre}}$  gemäß O VII erhalten.

Die präoptimale Matrix  $(^l_s)_{\text{pre}}$  wird in die optimale Matrix  $(^l_s)_{\text{opt}}$  durch die Zuordnung von  $n_i$  individuellen Ligandennummern ( $i \leq l \leq n_i$ ) der Liganden  $L_i \dots L_j \dots L_{i+n_i-1}$  überführt, wobei möglichst viele Ligandenziffern mit den Gerüstziffern übereinstimmen sollen. In der  $(n \times n)$ -Darstellung wird der Übergang zur optimalen Matrix dadurch erreicht, daß in jeder Zeile dasjenige  $x$ , welches auf der Hauptdiagonalen oder welches der Hauptdiagonalen permutationell am nächsten liegt, durch eine Eins ersetzt wird; alle übrigen  $x$  werden durch Null ersetzt.

#### 2.4.6. Zuordnung von Deskriptoren

Die Umwandlung der Bezugsmatrix  $(^l_s)_E$  in die  $(^l_s)$ -Matrix eines gegebenen Permutationsisomeren  $M$  wird durch die Permutation  $P_s$ , den Deskriptor von  $M$ , nach Gl. (1) bewirkt,

$$\text{mit } P_s = (\dots n_i \ 1 \ n_1 \dots n_j \ 2 \ n_2 \dots n_k \ 3 \ n_3 \dots n \ n_n) \quad (2)$$

$$\text{und } (^l_s) = \begin{Bmatrix} n_1 & n_2 & n_3 & \dots & 1 & \dots & 2 & \dots & 3 & \dots & n_n \\ 1 & 2 & 3 & \dots & n_i & \dots & n_j & \dots & n_k & \dots & n \end{Bmatrix} \quad (3)$$

Wir schlagen vor, den Deskriptor  $P_s$  als den Nomenklaturnamen des Isomeren  $M$  zu verwenden, da eine gegebene Menge von Permutationsisomeren in eindeutiger Abbildungsbeziehung zu der Menge der Operatoren  $P_s$  steht. Der Operator  $P_s$  enthält eindeutige Anweisungen, wie man das zugehörige Isomere aus einem gegebenen Molekülgerüst  $S_n$  (siehe I–XXIX) und einem Ligandensatz  $L_1 \dots L_n$  erzeugt. Der Identitätsoperator  $P_s = (e)$  entspricht dem Bezugsisomeren  $E$  gemäß

$$(e) (^l_s)_E = (^l_s)_E$$

Die Menge der Deskriptoren einer Isomerenklasse ist keine Gruppe, jedoch stellt die Menge der Permutationen, welche alle Isomeren wechselseitig ineinander umwandelt, eine Gruppe  $G$  dar.

Diejenigen Permutationen, welche die Stereoisomeren ineinander umwandeln, gehören einer Gruppe an.

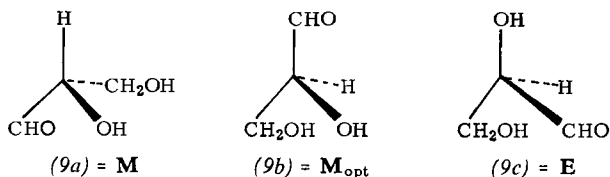
## 2.4.7. Beispiele

### 2.4.7.1. Einfache Gerüste

Wie die Beispiele des Abschnitts 2.4.7. zeigen, ist die Anwendung dieser neuen Nomenklatur nicht zeitraubend und kompliziert.

Jede systematische Nomenklatur, welche einfacher erscheinen sollte, enthält willkürliche Regeln und Vereinfachungen, die die Allgemeingültigkeit und Verlässlichkeit einschränken (s. a. Abschnitt 2.3. sowie [15d–g]).

Beispiel 1 (siehe XXVII)



$$\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_{(9a)} = \begin{Bmatrix} 4 & 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 & 4 \end{Bmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_{(9c)} = \begin{Bmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1 & 2 & 3 & 4 \end{Bmatrix}$$

$$(1\ 3\ 4) \begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_{(9a)} = \begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_{(9b)} = \begin{Bmatrix} 4 & 1 & 2 & 3 \\ 4 & 2 & 1 & 3 \end{Bmatrix} = (1\ 2) \begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_{(9c)}$$

oder:

$$(1\ 3\ 4) \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}_{(9a)} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}_{(9b)} = (1\ 2) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}_{(9c)} = (1\ 2) E_4$$

Die räumliche Anordnung des Moleküls (9) ( $s = 1, \dots, 4$ ;  $1 = 1, \dots, 4$  mit OH = 1, CHO = 2, CH<sub>2</sub>OH = 3 und H = 4) wird durch die Matrix  $\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_{(9a)}$  dargestellt, welche durch die  $s$ -Permutation (1 3 4) oder die äquivalente l-Permutation (1 4 3) in  $\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_{(9b)}$  überführt wird [16].

Die l-Permutation (1 4 3) entspricht einer 120°-Drehung ( $C_3$ ) der Liganden  $L_1$ ,  $L_3$  und  $L_4$ .

Die Permutation (1 2) überführt (9c) in (9b) und ist daher der Deskriptor von (9b) [ $\equiv$  (9a)]. Die sterische Formel (9b) wird aus dem Deskriptor (1 2) wie folgt rekonstruiert: Die Liganden OH, CHO, CH<sub>2</sub>OH und H werden in dieser Reihenfolge, die der Sequenzregel entspricht, geordnet.

Verbindet man die derartig bezifferten Liganden mit dem (1 2)-transformierten Standardgerüst in sequentieller Ordnung, so resultiert die Formel (9b).

Die nachstehende Matrix enthält einen abgekürzten Formalismus zur Ableitung des Deskriptors von (9a). Man schreibt die Zeilen in der Reihenfolge  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Die  $\alpha$ -Zeile enthält die Gerüstziffern  $s$  in ihrer natürlichen Folge. Die sequentiellen Koordinaten der Liganden werden auf die zugehörigen Skelettziffern abgebildet (Zeile  $\beta$ ). Die  $\gamma$ -Zeile geht aus der  $\alpha$ -Zeile durch die Permutation (1 3 4) hervor. Diese Permutation, die einer 120°-Drehung des Gerüsts um 2 entspricht, bringt 3 und 4 mit 3 und 4 zur Deckung. Die Kombination der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Zeilen entspricht nun der Matrix  $\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_{\text{opt}}$ , welche durch die Permutation (1 2) in  $\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_E$  übergeht.

Der Deskriptor (1 2) wird dadurch erhalten, daß man die  $\gamma$ -Zeile durch Permutation mit der  $\beta$ -Zeile zur Deckung bringt. Da 3—3 und 4—4 bereits kongruent sind, müssen lediglich 1 und 2 permutiert werden, um aus den Abbildungen 1—2, 2—1 die Abbildungen 1—1, 2—2 zu erhalten.

$$\begin{matrix} \beta \\ \alpha \\ \gamma \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} 4 & 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 & 4 \\ 4 & 2 & 1 & 3 \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_{(9b)} \equiv (1\ 2)$$

Beispiel 2 (siehe XII) [9]

Das Molekül (3a) (= **M**) enthält drei Untermengen äquivalenter Liganden, für welche die entsprechenden Intervalle von Ligandenziffern reserviert werden (vgl. Abschnitt 2.4.3.).

Aus der  $\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}$ -Abbildung gewinnt man die präoptimale Matrix  $\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_{\text{pre}}$  (vgl. Abschnitt 2.4.5) durch die  $s$ -Permutation (1 3 5 7) (2 4 6 8), welche eine 90°-Drehung des Gerüsts darstellt. Ein Vergleich der  $s$  in  $\gamma$  und der  $l$  in  $\beta$  ergibt sofort alle Ligandenziffern außer 5 und 8, wenn man eine Maximalzahl von  $l$  und  $s$  zur Deckung bringt. Die Zuordnung von 5 und 8 ergibt sich nicht automatisch. Da die optimale Lage eines Isomeren möglichst die Lage sein sollte, welche durch die einfachste  $s$ -Permutation zum Bezugsisomeren führt, wird  $8 \rightarrow 1$  und  $5 \rightarrow 3$  zugeordnet. Somit ist  $\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_{\text{opt}}$  durch  $\begin{pmatrix} 8 \\ \gamma \end{pmatrix}$  gegeben.

$$\begin{matrix} \beta \\ \alpha \\ \gamma \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} 7 & 1 & 8 & 2 & 5 & 4 & 3 & 6 \\ 5-8 & 1, 2 & 5-8 & 1, 2 & 5-8 & 3, 4 & 3, 4 & 5-8 \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \\ 7 & 8 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix} \equiv (1\ 8) (3\ 5)$$

Da die Anteile 1—8, 8—1 und 3—5, 5—3 in der  $\begin{pmatrix} 8 \\ \gamma \end{pmatrix}$ -Abbildung nicht deckungsgleich sind, hat (3a) den Nomenklaturnamen (1 8) (3 5)-Dicarboxy-diphenylcyclobutan.

Die (8×8)-Darstellung dieses Vorgangs ist wie folgt (die Matrixelemente, welche Null sind, werden weggelassen, jene  $x$  (vgl. O VI in Abschnitt 2.4.5.), aus denen eine Eins wird, sind durch einen Kreis gekennzeichnet):

$$\begin{pmatrix} 1 & 3 & 5 & 7 \\ 2 & 4 & 6 & 8 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} x & x & x & x \\ x & x & x & x \\ x & x & x & x \\ x & x & x & x \\ x & x & x & x \\ x & x & x & x \\ x & x & x & x \\ x & x & x & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x & x & x & x & x & x & x & x \\ x & x & x & x & x & x & x & x \\ x & x & x & x & x & x & x & x \\ x & x & x & x & x & x & x & x \\ x & x & x & x & x & x & x & x \\ x & x & x & x & x & x & x & x \\ x & x & x & x & x & x & x & x \\ x & x & x & x & x & x & x & x \end{bmatrix} \equiv (1\ 8) (3\ 5) E_8$$



### Beispiel 3 (siehe XII)

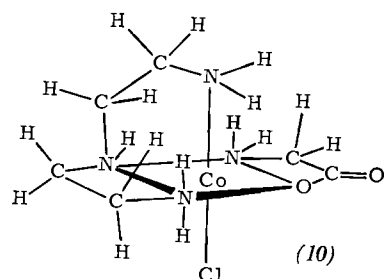
Die sterischen Formeln (3c) und (3d) des (1 7) (3 5)- bzw. (1 5) (3 7)-Dicarboxyphenyl-cyclobutans werden aus ihren Deskriptoren wie folgt abgeleitet:

Die Permutation (1 7) (3 5) bzw. (1 5) (3 7) der Liganden 1 (CO<sub>2</sub>H), 7 (H), 3 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) und 5 (H) des Bezugsisomeren (3e) führen zu (3c) bzw. (3d). Die l- und s-Permutationen sind in diesem Falle vertauschbar. Es ist unvergleichlich schwieriger, wenn nicht unmöglich, die Truxinsäure (3c) und Truxillsäure (3d) mit anderen Nomenklaturen zu benennen und aus den Namen die sterische Formel zu rekonstruieren.

### Beispiel 4

Die sterische Formel (4a) des (2 4)-Dichloro-aquo-triammin-kobalt(III)-Ions wird dadurch erhalten, daß man die Liganden sequentiell ordnet (Cl = 1, H<sub>2</sub>O = 3, NH<sub>3</sub> = 4, 5, 6) und sie dann dem (2 4)-transformierten Gerüst XXIX anheftet. (4b) ist das Bezugsisomer.

### Beispiel 5

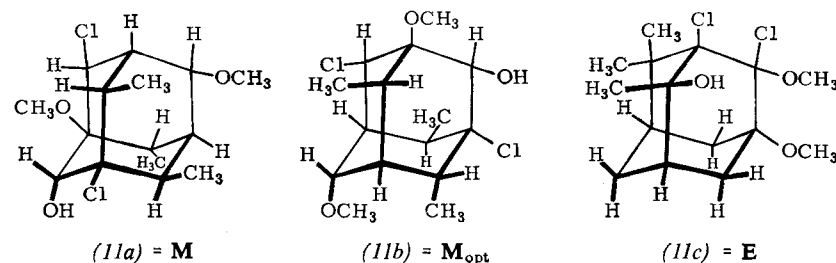


Für die Bezifferung ist es hier zweckmäßig, die einzelnen Aminfunktionen des Diäthylentriaminliganden von (10) als getrennte Liganden zu behandeln. Die Ligandenziffern von (10) sind so,

	Cl	$\ominus\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	$\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$			
	1	2	3	4	5,6	
$\delta$	$\left\{ \begin{array}{cccccc} \mathbf{5} & 3 & 2 & 1 & 6 & \mathbf{4} \\ 5,6 & 3 & 2 & 1 & 5,6 & 4 \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \mathbf{4} & 3 & 2 & 1 & 6 & \mathbf{5} \end{array} \right\} \equiv \left( \begin{array}{c} 1 \\ 3 \end{array} \right)_{\text{opt}}$					
$\beta$						
$\alpha$						
$\gamma$						

und der Deskriptor des chiralen Komplexes ergibt sich als (4 5)-Chloro-aminoacetato-diäthylentriamin-kobalt.

### Beispiel 6



6	4	3	1	2	9'	2'	5	12'	11'	1'	6'	7'	8'	3'	10'	4'
β	3,4	3,4	1	2	7 <sup>L</sup> 12'	2'	4 <sup>L</sup> 6'	7 <sup>L</sup> 12'	7 <sup>L</sup> 12'	1'	4 <sup>L</sup> 6'	7 <sup>L</sup> 12'	7 <sup>L</sup> 12'	3'	7 <sup>L</sup> 12'	4 <sup>L</sup> 6'
α	1	2	3	4	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'	8'	9'	10'	11'	12'
γ	4	3	2	1	9'	10'	11'	12'	6'	5'	8'	7'	1'	2'	3'	4'

Die ungestrichenen und gestrichenen Gerüstziffern von XXVI werden in einer Zeile (α) angeordnet, und die individuell oder Intervallmäßig zugeordneten Sequenz-Koordinaten der Liganden (1: Cl; 2: OCH<sub>3</sub>; 3, 4: H; 1': Cl; 2': OCH<sub>3</sub>; 3': OH; 4'-6': CH<sub>3</sub>; 7'-12': H) werden auf ihre Gerüstplattziffern (β) abgebildet. Der ungestrichene Teil der Matrix wird optimiert (γ) durch eine Permutation, welche einer C<sub>2</sub>-Drehung [≡ (7' 8')] des Gerüsts entspricht. Die präoptimale Matrix wird durch die Zuordnung der endgültigen Ligandenziffern l in die optimale Matrix überführt. Die Zeilen (δ) entsprechen (l<sub>s</sub>)<sub>opt</sub> von (11b). Die Permutation (1 2) (1' 8' 6' 11' 5') (2' 3' 10') ist damit der Deskriptor für das Molekül (11a) ≡ (11b), ein Chirid der Klasse b.

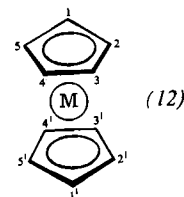
Zugebenermaßen erfordert es einigen Aufwand, den Deskriptor von (11a) zu ermitteln, aber es macht — selbst in diesem komplizierten Fall — wenig Mühe, (11b) (= (11a) = M) aus seinem Deskriptor und dem Bezugsisomeren (11c) (= E) zu rekonstruieren. Der Versuch, die Verbindung (11a) mittels anderer Nomenklaturen zu nennen, führt zu recht unbefriedigenden Ergebnissen.

### 2.4.7.2. Zusammengesetzte Gerüste

Es existieren Moleküle, deren Gerüste innere Freiheitsgrade der Rotation haben. Diese Gerüste können behandelt werden, als ob sie aus einfacheren Gerüsten zusammengesetzt sind.

### Beispiel 7

Die Metallocene<sup>[17a]</sup>, deren Ringe gegeneinander drehbar sind, werden als Kombination zweier Gerüste mit C<sub>5v</sub>-Symmetrie betrachtet.



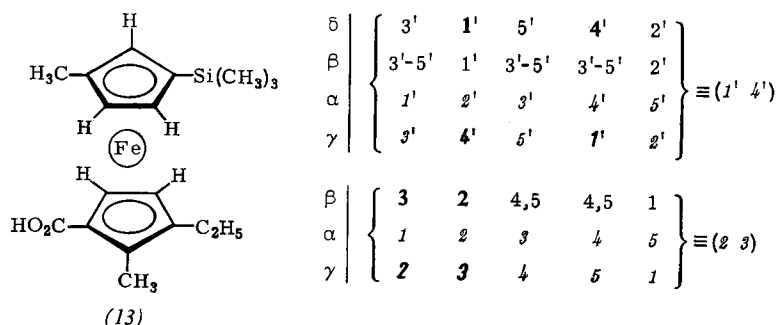
Bei Permutationsisomeren mit Gerüsten, die aus unabhängigen Teilgerüsten zusammengesetzt sind, werden die ungestrichenen Gerüstziffern s demjenigen Gerüstteil zugeordnet, welcher die größere Anzahl unterscheidbarer Liganden trägt.

Die Zuordnung von Gerüstziffern s erfolgt wie in Formel (12) demonstriert, d. h. das Metall ist an die „Unterseite“ der Ringe koordiniert; die Unterseite von V ist diejenige Seite, von der aus gesehen die Gerüstbezifferung im Uhrzeigersinn abnimmt: es ist die Seite unterhalb der Papierebene.

[17] a) K. Schlögl, Top. Stereochem. 1, 39 (1967); b) D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann u. I. Ugi, Angew. Chem. 82, 360 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 371 (1970).

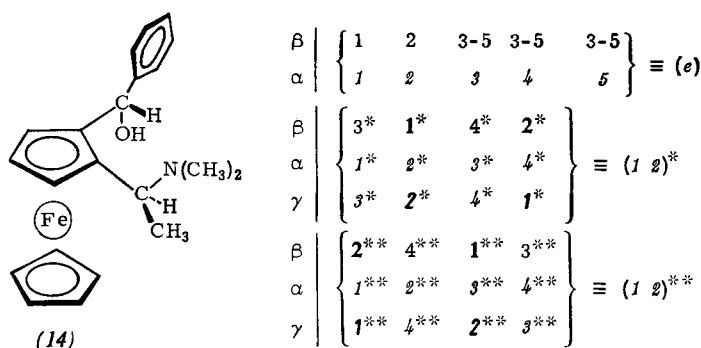
### Beispiel 8

Die gestrichenen 1 und 5 sind dem oberen Ring mit den drei gleichen Liganden (H) zugeordnet. Beide Ringe werden durch die Gerüstziffern  $s$  und  $s'$  ( $\alpha$ -Zeile) dargestellt; die Ligandenziffern 1 und 1' werden ihren entsprechenden  $s$  und  $s'$  zugeordnet, die 1' zum Teil als Intervalle ( $\beta$ -Zeile). Die optimale



Matrix  $\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1' \\ s' \end{pmatrix}$  wird über die Zwischenstufe der präoptimalen Matrix  $\begin{pmatrix} 1' \\ s' \end{pmatrix}_{\text{pre}}$  durch cyclische Permutationen von  $s$  und  $s'$  gewonnen ( $\gamma$ -Zeile). Der Deskriptor von (13) ergibt sich damit zu (2 3) (1' 4').

### Beispiel 9



Das Ferrocensystem trägt in (14) chirale Seitenketten. Um deren Stereochemie eindeutig in die Gesamtbezeichnung des Moleküls einzufügen, sie aber von der Bezifferung des Ferrocengerüsts zu unterscheiden, werden Liganden- und Gerüstpositionsnummern derartiger Seitenketten mit einem oder mehreren Sternen versehen (die Priorität ergibt sich aus der Sequenzregel).

Somit werden in (14) die ungestrichenen 1 und 5 dem Ferrocengerüst, die einfach gestrichelten 1\* und 5\* der Benzylalkoholgruppe und die zweifach gestrichelten 1\*\* und 5\*\* der  $\alpha$ -Dimethylamino-äthylgruppe zugeordnet.

Mittels des üblichen Verfahrens (vgl. Beispiel 1) wird der Deskriptor (e) (1 2)\* (1 2)\*\* gefunden, der gemäß einer früher formulierten Übereinkunft (S)(S)(R) äquivalent ist [17b].

### 2.4.7.3. Gebrauch von Nil

Cyclische und polycyclische Verbindungen mit Mehrfachbindungen oder Brücken können in die vorliegende permutationelle Nomenklatur einbezogen werden, wenn man Bindungen „aufschneidet“ und die so entstehenden „freien Valenzen“ durch Nils (=  $\uparrow$ ) darstellt. Bei dieser formalen Zerlegung (vgl. Abb. 9) entstehen Cycloalkanderivate mit  $D_{nh}$ -Gerüsten, die  $2z$  Nils enthalten, wenn  $z$  Bindungen getrennt werden (Abb. 9a und 9b). Polycyclische Verbindungen mit  $z$  Brücken der Gliederzahl  $n > 0$  ergeben durch das Herausschneiden der Brücken Cycloalkanderivate mit  $2z$  Nils und  $z$  acyclische Alkanderivate mit  $2z$  Nils jeweils an den Enden der Ketten [Abb. 9c; s. auch unter c)].

Ob eine gegebene Gerüstpositionsnummer einer  $D_{nh}$ -Gerüstdarstellung gerade oder ungerade zu wählen ist, kann man im allgemeinen leicht erkennen. In schwer zu entscheidenden Fällen ergibt sich eine unzweideutige Zuordnung gemäß Abbildung 10.

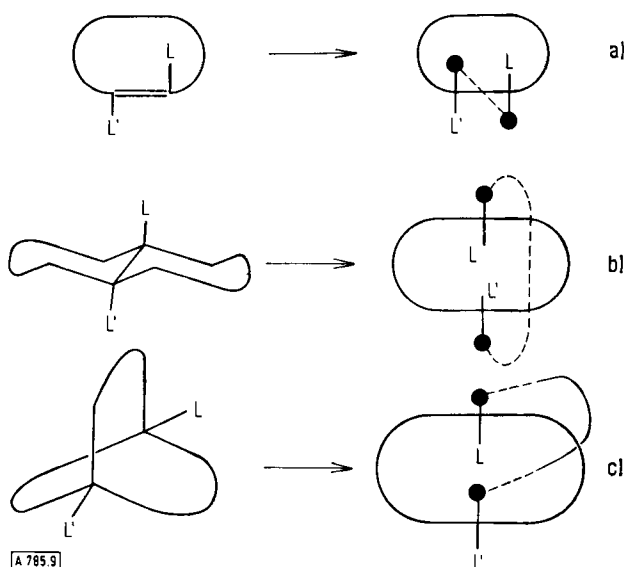


Abb. 9. Formale Zerlegung cyclischer und polycyclischer Verbindungen mit Mehrfachbindungen (a) oder Brücken (b, c) unter Verwendung von Nils.

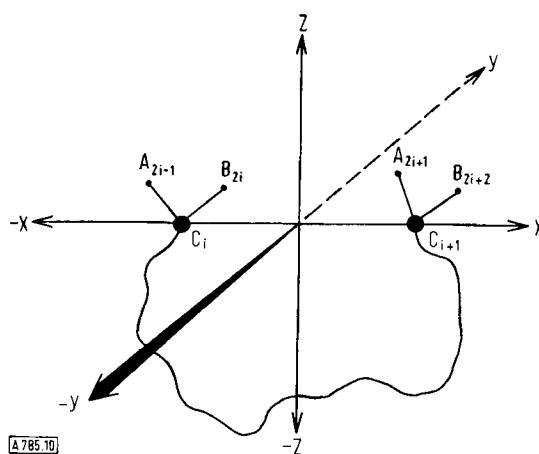


Abb. 10. Schlüssel zur eindeutigen Zuordnung der Gerüstpositionsnummern von  $D_{nh}$ -Gerüsten.

Ein ideales cartesisches Koordinatensystem wird so an das cyclische System angelegt, daß zwei benachbarte Glieder eines Ringes der  $-x$ - und der  $+x$ -Achse angehören. Die übrigen Ringglieder befinden sich vor der  $xz$ -Ebene ( $y \leq 0$ ); liegen Mehrfachbindungen vor, können diejenigen Ringglieder, die an den Mehrfach-

bindungen beteiligt oder unmittelbar mit ihnen verbunden sind, in der  $xz$ -Ebene liegen ( $y = 0$ ). Die Ligan-  
denpositionen  $A_{2i-1}$  bis  $B_{2i+2}$  liegen in oder hinter der  
 $xz$ -Ebene ( $y \geq 0$ ).  $A_{2i-1}$  und  $A_{2i+1}$  haben ungerade  $s$   
(sie liegen oberhalb des Ringes, d. h. die Gerüstnum-  
mern werden in Uhrzeigerrichtung gezählt).  $B_{2i}$  und  
 $B_{2i+2}$  haben gerade  $s$  (sie liegen unterhalb des Ringes),  
falls gilt:

$$A_{2i-1}, B_{2i}: z_{2i-1}: y_{2i-1} > z_{2i}: y_{2i}$$

$$A_{2i+1}, B_{2i+2}: z_{2i+1}: y_{2i+1} > z_{2i+2}: y_{2i+2}$$

Der Deskriptor von ungesättigten und/oder polycycli-  
schen Verbindungen wird unter Zugrundelegung die-  
ser Definitionen gefunden. Wenn die Stereochemie der

$$\left( \begin{array}{c} 1 \\ s \end{array} \right)_{\text{opt}} = \left\{ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccc} 1 & 2 & 19 & 4 & 11 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 & 3 & 5 & 13 & 20 & 21 & 16 & 17 & 18 & 12 & 14 & 15 & 22 \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 & 11 & 12 & 13 & 14 & 15 & 16 & 17 & 18 & 19 & 20 & 21 & 22 \end{array} \right\}$$

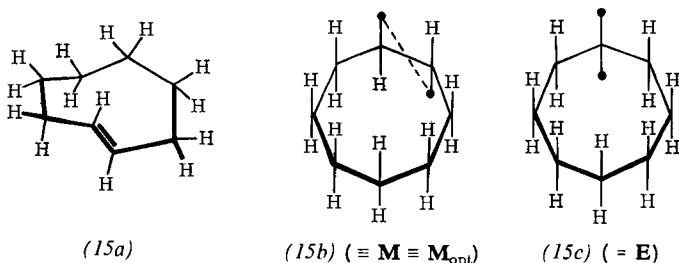
Systeme unbekannt ist oder absichtlich außer acht ge-  
lassen werden soll, wählt man die topologischen Ko-  
ordinaten der Nils so, daß man den einfachsten und  
alphanumerisch niedrigsten Deskriptor erhält.

#### a) Mehrfachbindungen und transannulare Verknüpfungen

Bei Gebrauch der Nils läßt sich die Permutations-  
nomenklatur auf viele ungesättigte und polycyclische  
Verbindungen – sogar mit chiralem Gerüst – anwen-  
den. Für Doppel- und Dreifachbindungen sowie Ver-  
knüpfungen werden dem Deskriptor die Suffixe *en*, *in*  
und *con* beigelegt. Zusätzlich werden die Nummern  
der Gerüstpositionen  $s$  der Nils in  $M'_{\text{opt}}$ , die die Bin-  
dungen bilden, in den Klammern  $\langle \rangle$  aufgeführt.

#### Beispiel 10<sup>[18]</sup>

Das chirale *trans*-Cycloocten (15a) wird als Cycloocten mit  
einer idealisierten  $D_{8h}$ -Symmetrie behandelt. Die beiden Nils  
in (15b) kennzeichnen durch ihre Stellung die Konfiguration  
der *trans*-Doppelbindung.



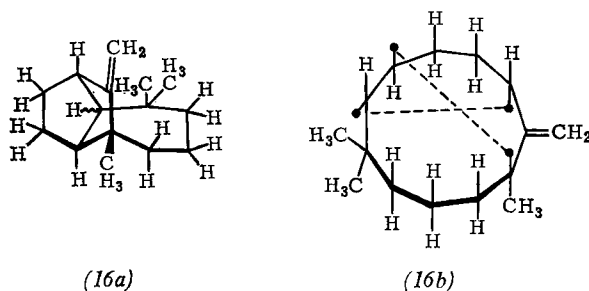
Das Bezugsisomer von (15a) [ $\equiv$  (15b)] ist (15c). Hieraus  
ergibt sich der Deskriptor (2 16) und damit der Name für  
(15a) als (2 16)-Cycloocten- $\langle 2 \ 15 \rangle$ .

[18] A. C. Cope, C. R. Ganellin u. H. W. Johnson jr., J. Amer.  
Chem. Soc. 84, 3191 (1962); A. C. Cope, C. R. Ganellin, H. W.  
Johnson jr., T. V. Van Auken u. H. J. S. Winkler, ibid. 85, 3276  
(1963); A. C. Cope u. A. S. Mehta, ibid. 86, 5626 (1964).

[19] P. Naffa u. G. Ourisson, Chem. Ind. (London) 1953, 917;  
R. H. Moffett u. D. Rogers, ibid. 1953, 916.

[20] J. W. Cornforth, F. Youhotsky u. G. Popjak, Nature 173,  
536 (1954); B. Riniger, D. Arigoni u. O. Jeger, Helv. Chim.  
Acta 37, 546 (1954).

#### Beispiel 11<sup>[19]</sup>

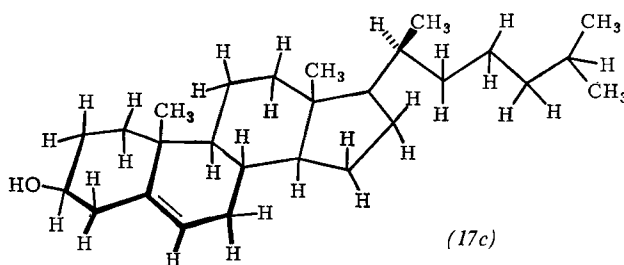
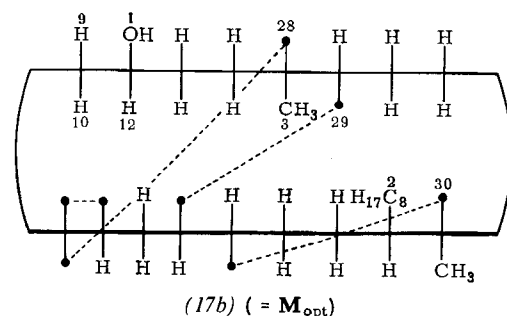
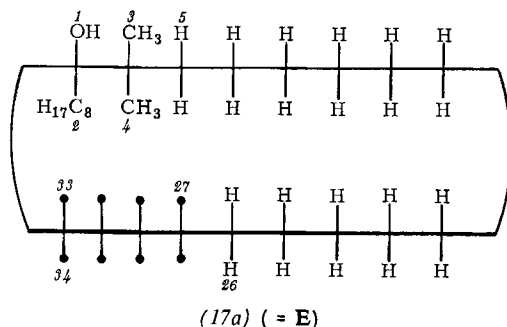


Longifolen (16a) wird, wie aus (16b) zu ersehen, in ein Cyclo-  
undecan-Derivat aufgeschnitten gedacht mit den Liganden  
 $\text{CH}_2=$ : 1, 2;  $\text{CH}_3$ : 3–5; H: 6–18;  $\uparrow$ : 19–22. Die Matrix hier-  
für ist:

Daraus erhält man den Deskriptor (3 19 12 5 11) (14 20) (15 21)-  
Methylentrimethyl-cycloundecan-dicon- $\langle 3-15, 14-22 \rangle$ .

#### Beispiel 12<sup>[20]</sup>

Die sterische Formel von (1 9 28 17 30 19 2 10 3) (4 12 29 18)  
(26 32)-Hydroxy-[(1'2')- $\alpha, \epsilon$ -dimethyl-hexyl]dimethyl-cyclo-  
heptadecen- $\langle 31-33 \rangle$ -tricon- $\langle 9-34, 12-27, 17-26 \rangle$  wird  
durch die folgenden Schritte aus dem Deskriptor hergeleitet:



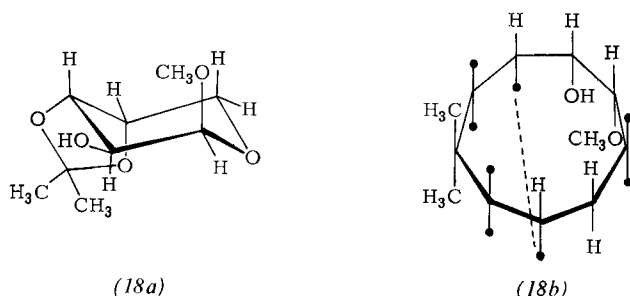
Die Verbindung (17c) wird aus einem idealisierten Cycloheptadecan-Gerüst mit  $D_{17h}$ -Symmetrie erzeugt. Die 34 Gerüstplätze werden nach der Anweisung in Abschnitt 2.4.2. beziffert. Durch Anheften der Liganden (1: OH; 2:  $C_8H_{17}$ ; 3, 4:  $CH_3$ ; 5–26: H; 27–34:  $\Phi$ ) an die ziffergleichen Gerüstpositionen wird zunächst das Bezugsisomer (17a) erhalten.

Der Deskriptor (1 9 28 17 30 19 2 10 3) (4 12 29 18) (26 32) permutiert die Koordinatenindizes von (17a) und überführt es in (17b). Die Nils in den Gerüstpositionen 31 und 33 bilden eine Doppelbindung, während die Nil-Paare an 9 und 34, 12 und 27, 17 und 26 die Verknüpfungen darstellen, die aus dem Cycloheptadecan-Gerüst das tetracyclische Steroid Cholesterin bilden.

### b) Heterocyclen

Die Konzeption der Nils ist ebenso für die Beschreibung von z. B. Aza-, Oxa- und Thia-Derivaten carbocyclischer Permutationsisomere verwendbar. Falls die Bindigkeit eines Heteroatoms niedriger als vier ( $4-x$ ) ist, werden dem Heteroatom  $x$  Nils zugeordnet. Weiterhin ist es erforderlich, Art und Position des Heteroatoms anzugeben. Die Heteroatome werden durch Präfixe (aza, oxa, thia etc.) bezeichnet; ihre Position markiert man durch die Gerüstkernnummer  $s_N$ . Dazu werden die (Kohlenstoff-)Atome des Gerüsts mit Gerüstkernnummern  $s_N = 1_N \dots n_N$  versehen (von den Gerüstpositionsnummern  $s$  sind diese durch den Index  $N$  unterschieden). Die Kernnummer  $1_N$  ist dem Gerüstkern mit der Gerüstpositionsnummer 1 (oder 1 und 2),  $2_N$  ist dem Kern mit der Positionsnummer 2 (oder 3 und 4) usw. ... zugeordnet.

#### Beispiel 13 [21]



Das Methyl-3,4- $O'$ -isopropyliden- $\beta$ -D-arabino-pyranosid (18a), ein Zwischenprodukt bei der Synthese von Gentosamin, wird als ein Trioxa-cyclononan behandelt.

Die optimale Matrix  $\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_{\text{opt}}$  von (18b) ergibt den Deskriptor (1 5 13 3 6 14 4) (10 17)-con- $\langle 10-18 \rangle$ - $3_N, 6_N, 8_N$ -trioxa-methoxy-dimethyl-cyclononanol für (18a).

$$\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_{\text{opt}} = \left\{ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc} 5 & 2 & 6 & 1 & 13 & 14 & 7 & 8 & 9 & 17 & 11 & 12 & 3 & 4 & 15 & 16 & 10 & 18 \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 & 11 & 12 & 13 & 14 & 15 & 16 & 17 & 18 \end{array} \right\}$$

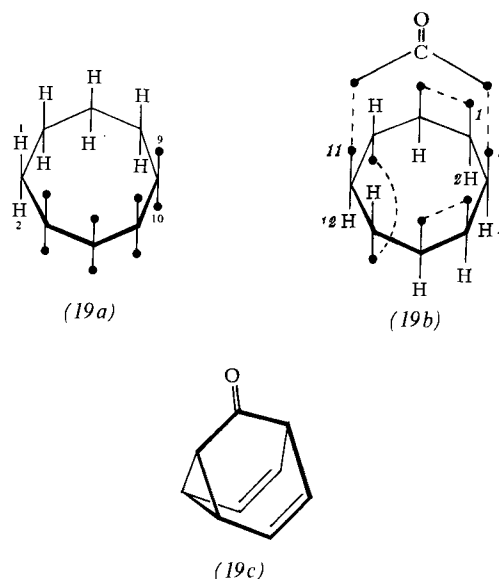
### c) Verbrückte Moleküle

Die Nil-Konzeption kann auf verbrückte Systeme dadurch ausgedehnt werden, daß man Brücken als Verbindungen zwischen Nils betrachtet. Dem Namen von  $M'_{\text{opt}}$  wird das Suffix *pon* (lat.: *pons* = Brücke) und in den Klammern  $\langle \rangle$  die Ziffern der Gerüstpositionen  $s$ , die durch die Brücke verbunden werden, sowie der Deskriptor der Brücke zugefügt.

[21] H. Maehr u. C. Schaffner, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1697 (1970).

#### Beispiel 14 [22]

Die Formel (19c) von (1 9) (3 12) (5 13) (7 16)-Cyclooctadien- $\langle 1-15, 5-7 \rangle$ -con- $\langle 10-14 \rangle$ -pon- $\langle 3$ -carbonylo-11 $\rangle$  ergibt sich aus (19a) über (19b) mittels des Permutationsoperators (1 9) (3 12) (5 13) (7 16) und durch die Verknüpfung der Nil-Liganden entsprechend der Vorschrift Dien- $\langle 1-15, 5-7 \rangle$ -con- $\langle 10-14 \rangle$ -pon- $\langle 3$ -carbonylo-11 $\rangle$ .



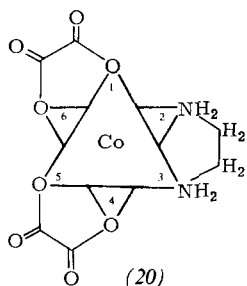
Das Verfahren für verbrückte Gerüste kann – in geringfügig abgewandelter Form – auch zur Wiedergabe der Stereochemie chiraler Chelate genutzt werden. Als Regel soll gelten, daß es hinreichend ist, diejenigen Gerüstpositionen des Zentralatoms anzugeben, die durch Liganden verbunden sind. Permutation von Gerüstpositionen in einem Komplex mit chelatisierenden Liganden mag leicht zur Unklarheit hinsichtlich der ursprünglichen Beziehung zwischen Gerüstplätzen und Liganden führen. Um die anfänglich in der  $\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}$ -Matrix enthaltene Information zu bewahren, werden diejenigen Gerüstplätze, welche infolge Chelatbildung zusammengehören, durch Klammern gekennzeichnet; diese Klammern bleiben während der  $s$ -Permutation erhalten.

#### Beispiel 15 [10]

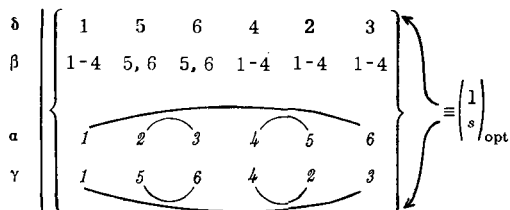
Aus der Matrix  $\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_{\text{opt}}$  folgt der Deskriptor des chiralen Komplexes (20) Dioxalato- $\langle 1-3, 2-4 \rangle$ -äthylendiamin- $\langle 5-6 \rangle$ -kobalt. Der Deskriptor  $\langle 1-2, 3-4 \rangle$ - $\langle 5-6 \rangle$  beschreibt den Antipoden von (20).

Die Deskriptoren mehrkerniger Metallkomplexe enthalten Angaben über die Brücken zwischen den Kernen und die Gerüstplatzziffern der Nils, die die Verbrückung symbolisieren. Liganden, die zusätzlich in Flächen der Koordinationssphäre eingefügt werden (siehe Komplexe mit der Koordinationszahl 7), werden gekennzeichnet durch *pon* und in den Klammern  $\langle \rangle$

[22] W. v. E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones jr., G. Klumpp, R. M. Rubin u. M. Saunders, Tetrahedron 23, 3943 (1967).

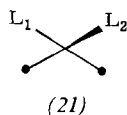


(20)



mit den Indices der Liganden, zwischen die der zusätzliche Ligand tritt.

Eine Vielzahl polycyclischer Verbindungen kann nicht angemessen durch Deskriptoren dargestellt werden, ohne daß weitere Operationen für die Behandlung von Brücken bestimmter polycyclischer Systeme definiert werden. Eine Brücke einer polycyclischen Verbindung, die in verschiedenen isomeren Formen vorliegen kann, verlangt eine Behandlung, die es erlaubt, die sterische Beziehung dieser Brücke zum Rest des Moleküls anzugeben.

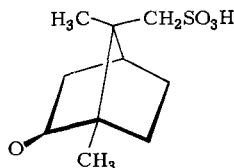


(21)

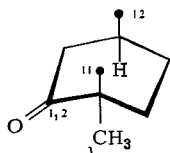
Eine eingliedrige Brücke eines Moleküls **M** wie (21) kann ausreichend durch ein Tetraedergerüst (XXVII) dargestellt werden. Die Positionen 1 und 2 sind durch die Liganden  $L_1$  und  $L_2$ , die Positionen 3 und 4 durch freie Valenzen, d. h. durch Nils, besetzt, die in der durch den Deskriptor bezeichneten Weise die Brücke dem Rest des Moleküls **M** zuordnen.

#### Beispiel 16 [23]

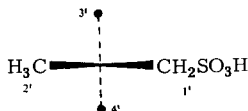
Die Campher- $\pi$ -sulfonsäure (22a) ist eine Verbindung, deren Brücke in verschiedenen „epimeren“ Formen vorliegen kann.



(22a)



(22b)



(22c)

Um den Deskriptor (3 5 12)-*pon*-<3'-5, 4'-11>-[Sulfonyl-methyl-methano]-methyl-cyclohexanon für (22a) zu finden, wird dieses zu (22b) und (22c) „aufgeschnitten“; die  $\left(\frac{1}{s}\right)$ -Matrix liefert in der üblichen Weise den Deskriptor.

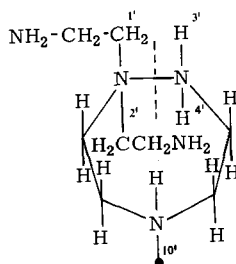
Zweiggliedrige Brücken sind vom Grundgerüst **I** ableitbar. Durch analoge Verknüpfung seiner Unterseite

[23] F. S. Kipping u. W. F. Pope, J. Chem. Soc. 63, 549 (1893); 67, 357 (1895); A. M. T. Finch u. W. R. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1416 (1969).

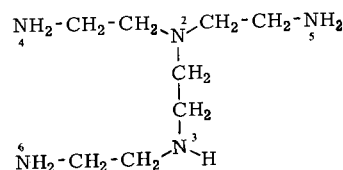
(s. Beispiel 12) mit den zu verbindenden Gerüstplätzen wird auch hier eine eindeutige Beschreibung des Gesamtmoleküls möglich. Die geeignetste Weise, eine Brücke mit mehr als zwei Gliedern zu beschreiben, beruht darauf, ein entsprechendes cyclisches System darzustellen und den Ring zwischen zweien seiner Glieder zu öffnen. Die so erhaltene Kette ist ausreichend durch den Deskriptor des cyclischen Systems charakterisiert, wenn hinzugefügt wird, welche Bindung in Nils überführt wurde. In den Deskriptor geht diese Operation ein durch das Präfix *se* (lat.: *secare*) und durch die in die Klammern < > gesetzten Nummern der Gerüstkerne, zwischen denen die Bindung getrennt wurde.

#### Beispiel 17 (siehe XXIX) [24]

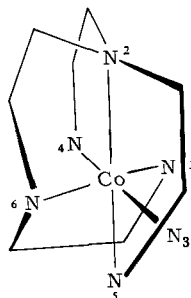
Das (2 4 3)-Azido-[(10' 14')-*se*-(1'N 2'N)-1N, 2N, 5N-triazabis- $\beta$ -aminoäthyl]-cycloheptan-kobalt-Ion ist (23d).



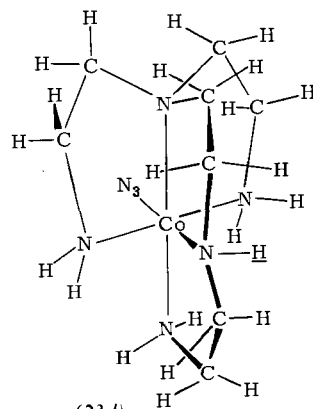
(23a)



(23b)



(23c)



(23d)

Der Trenen-Ligand (23a) des Komplexes (23d) wird aus seinem Bezugsisomeren  $E' = (1' 2')$ -Bis-( $\beta$ -aminoäthyl)-14'-nil-cycloheptan durch Anwendung seines Deskriptors erhalten. Ihm wird gemäß (10' 14') ein Nil an die Gerüstposition 10' zugeordnet, und die Kohlenstoffatome der Kernpositionen

1'N, 2'N und 5'N werden durch Stickstoff ersetzt. Die Chiralität des asymmetrischen Stickstoffatoms (10') ist durch Komplexbildung in (23a) [= (23b)] in der angegebenen Konfiguration festgelegt. Die Azid-Gruppe hat die höchste sequentielle Priorität (1) unter den Liganden von (23d), die chelatbildenden Stickstoffatome der Aminogruppen sind in der sequentiellen Folge — wie in (23b) angegeben — beziffert. Das Bezugsisomere für den oktaedrischen Komplex ist (23c). Seine

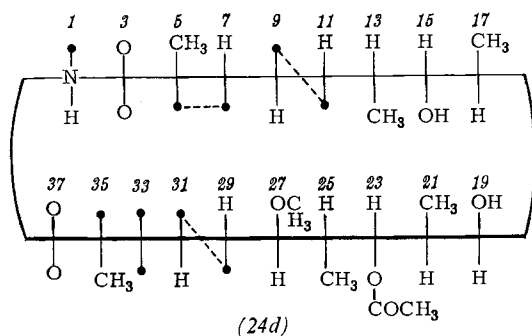
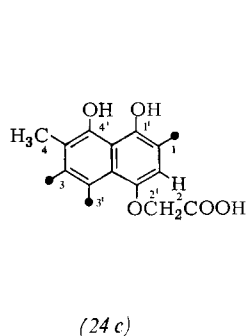
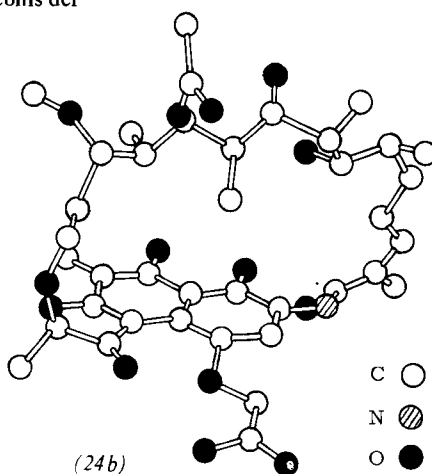
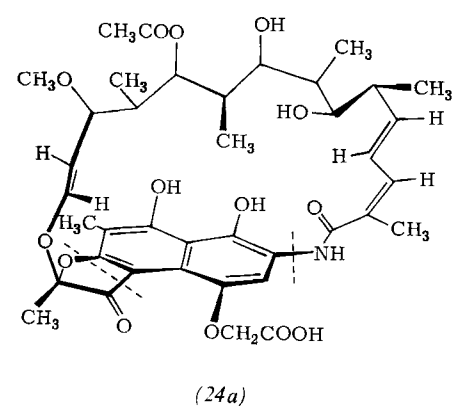
[24] D. A. Buckingham, P. A. Marzilli u. A. M. Sargeson, Inorg. Chem. 8, 1595 (1969).

Struktur ist hypothetisch; wegen der Ringspannung kann ein solcher Komplex nicht existieren. Die Permutation (2 4 3) wandelt (23c) in (23d) um.

#### Beispiel 18<sup>[25]</sup>

Rifamycin B (24a) wird als Naphthalin-Derivat mit einer *se*-Aza-oxa-cyclononadecan-Brücke und einer zusätzlichen Oxa-Brücke behandelt. Die Vereinigung der aliphatischen Brücke (24d) mit dem Naphthalin-Teilmolekül (24c) ergibt den Deskriptor (1 29 26 12 38 2 16 7 17 10 19 8 36 13 24 5 9 37) (11 21) (6 32 27)-*se*-<1<sub>N</sub>-19<sub>N</sub>>-1<sub>N</sub>-aza-17<sub>N</sub>-oxa-dioxo-acetoxymethoxy-dihydroxy-hexamethyl-nonadecatrien-<6-8, 10-12, 30-31>-dipon-<1<sub>N</sub>-1<sub>N</sub>, 19<sub>N</sub>-3<sub>N</sub>, 18<sub>N</sub>-oxa-3<sub>N</sub>>-(1' 2'') (1' 2') (3' 4'')-carbomethoxy-dihydroxy-methyl-naphthalin.

Eine Rekonstruktion des Rifamycins B gemäß dem Deskriptor als Dreiding-Modell ähnelt verblüffend dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse (24b).



## 2.5. Chirale Deskriptoren

Der Ausdruck „Chiralitätsbeobachtung“ bezieht sich auf die Beobachtung einer meßbaren Eigenschaft eines chiralen Systems, wobei das Meßergebnis für die Antipoden den gleichen Betrag, aber entgegengesetztes Vorzeichen hat<sup>[15b,c]</sup>.

Wir nennen eine Funktion  $F_\chi$  die *Chiralitätsfunktion*<sup>[7,13,15]</sup> einer Klasse von Molekülen, falls diese Funktion die Chiralitätsbeobachtungen an Molekülen dieser Klasse wiederzugeben vermag, z. B. als Funktion der Liganden und ihrer Verteilung, durch die sich die verschiedenen Spezies einer gegebenen Gerüstklasse unterscheiden. Chirale Permutationsisomere mit  $n$  Ligandenplätzen und einer Gerüstsymmetrie  $S$  haben die Chiralitätsfunktion  $F_\chi$

$$F_\chi = F_\chi(L_1, \dots, L_n)$$

[25] W. Oppolzer, V. Prelog u. P. Sans, *Experientia* 20, 336 (1964); M. Burfoni, W. Fedeli, G. Giacomello u. A. Vacicgo, *ibid.* 20, 339 (1964); J. Leitlich, W. Oppolzer u. V. Prelog, *ibid.* 20, 343 (1964).

Die Operationen der Gruppe  $S$  erzeugen Permutationen  $S'$  der Liganden  $L_s$ . Die Symbole  $L_s$  stehen hier für die Liganden, und deren Indices  $s$  beziehen sich auf die Gerüstplätze, an welche die Liganden  $L_s$  gebunden sind.

Wir benutzen das Symbol  $H'$  für die Untergruppe aller Permutationen, die zur Untergruppe  $H$ , den Drehungen  $S$  (der Ordnung  $g$ ) gehören. Die Funktion  $F_\chi$  ist invariant gegenüber den Permutationen aus  $H'$  und ändert ihr Vorzeichen bei Anwendung von Permutationen, die Nebenklassenoperationen aus  $S$ , den Drehspiegelungen und Spiegelungen entsprechen. Demzufolge verschwindet  $F_\chi$  für achirale Moleküle.

Um Chiralitätsbeobachtungen wie die optische Drehung, ORD, CD, wie auch die Konzentrationsverhältnisse stereoselektiver Synthesen zu beschreiben, benutzen wir Näherungsfunktionen  $F_\chi$  der Chiralitätsfunktionen  $F_\chi$ <sup>[15]</sup>.

$$F_\chi \approx F_\chi = F_\chi(\lambda_1, \dots, \lambda_n) \quad (4)$$

In der Annäherung  $F_\chi(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$  repräsentieren die Variablen  $\lambda_s$  jene Eigenschaften von  $L_s$ , welche für eine gegebene Chiralitätsbeobachtung wesentlich sind. Der Wert des Ligandenparameters  $\lambda_s$  von  $L_s$  ist für die verschiedenen Arten der Chiralitätsbeobachtungen verschieden. Die Annäherung  $F_\chi$  von  $F_\chi$  wird nach zwei Verfahren erreicht<sup>[15b]</sup>: 1. nach dem Verfahren der Polynome niedrigsten Grades und 2. nach dem Verfahren der Linearkombinationen von Funktionen der notwendigen Mindestzahl von Liganden.

Die angenäherte Chiralitätsfunktion  $F_\chi(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$  ist invariant gegenüber den Permutationen  $P$  der Variablen  $\lambda_i$ , die zur Untergruppe  $H'$  gehören, und wechselt ihr Vorzeichen bei Anwendung der Permutation

aus der Nebenklasse. Demzufolge sind diese Chiralitätsfunktionen  $F_{\chi}$  invariant gegenüber dem Projektionsoperator  $P_A$  der antimetrischen Darstellung der Permutationsgruppe  $S'$  der Variablen  $\lambda_1 \dots \lambda_n$ .

$$P_A F_{\chi}(\lambda_1, \dots, \lambda_n) = F_{\chi}(\lambda_1, \dots, \lambda_n) \quad (5)$$

mit

$$P_A = \frac{1}{g} \left( \sum_{S \in H} P - \sum_{S \in C} P \right) \quad (6)$$

Dieser antimetrische Projektionsoperator  $P_A$  kann auch benutzt werden, um Annäherungsfunktionen  $F_{\chi}$  aus Monomen oder Funktionen eines Mindestsatzes von Liganden zu erzeugen [15b].

#### Beispiel 19

Die Untergruppe  $H$  der Gerüstgruppe  $S$  von XII ist

$$H = \{E, C_4^{(1357)}, C_4^{(7531)}, C_2^{(12)}, C_2^{(14)}, C_2^{(15)}, C_2^{(16)}, C_2^{(18)}\},$$

und die Nebenklasse ist

$$C = \{\sigma^{(12)}, \sigma^{(13)}, \sigma^{(15)}, \sigma^{(17)}, \sigma^{(37)}, i, S_4^{(14)}, S_4^{(18)}\}.$$

Daher ist der Projektionsoperator  $P_{A, XII}$  des Gerüsts XII

$$\begin{aligned} P_A = \frac{1}{16} \{ & E + (1357)(2468) + (7531)(8642) + (12)(38)(47)(56) \\ & (14)(23)(76)(85) + (15)(26)(37)(48) + (16)(25)(34)(78) \\ & (18)(27)(36)(45) - (12)(34)(56)(78) - (13)(24)(75)(86) \\ & (15)(26) - (17)(28)(35)(46) - (16)(25)(38)(47) - (37)(48) \\ & (14)(23)(36)(45)(58)(67)(78)(81) - (18)(27)(78)(85)(54)(63)(32)(41) \} \end{aligned} \quad (7)$$

Das homogene Polynom niedrigsten Grades  $F_{\chi, XII}$  ist eine angenäherte Chiralitätsfunktion für Verbindungen mit dem Gerüst XII. Diese Funktion wird aus dem Monom  $\lambda_1 \lambda_4$  oder einem äquivalenten Monom durch Anwendung von  $P_{A, XII}$  erzeugt;  $\lambda_1 \lambda_4$  ist das niedrigste Monom, das bei Anwendung von  $P_{A, XII}$  nicht verschwindet.

$$\begin{aligned} F_{\chi, XII} = P_{A, XII} \lambda_1 \lambda_4 = \frac{1}{16} \{ & \lambda_1 \lambda_4 + \lambda_7 \lambda_2 + \lambda_3 \lambda_6 + \dots \\ & + \lambda_4 \lambda_5 + \lambda_8 \lambda_1 \} = \frac{1}{8} \{ (\lambda_1 - \lambda_5) (\lambda_4 - \lambda_8) - (\lambda_2 - \lambda_6) (\lambda_3 - \lambda_7) \} \end{aligned} \quad (8)$$

Diese Chiralitätsfunktion, die auf der Gerüstbezeichnung von XII basiert, kann auch an der zuvor veröffentlichten Funktion  $F'_{\chi, XII}$  [15b] durch Anwendung der Permutation  $P' = (2' 5' 3') (6' 7' 4')$  erhalten werden. Diese Permutation verwandelt die ursprüngliche Gerüstbezeichnung in die Bezeichnung von XII.

$$P' F'_{\chi, XII} = (2' 5' 3')(4' 6' 7') \{ (\lambda'_1 - \lambda'_3) (\lambda'_6 - \lambda'_8) - (\lambda'_2 - \lambda'_4) (\lambda'_5 - \lambda'_7) \} \frac{1}{8} \quad (9)$$

$$= F_{\chi, XII}$$

In der Bezugsmatrix  $(^l)_E$  decken sich die Ligandenziffern  $l$  und die Gerüstplatzziffern  $s$ . Daher können in der auf XII bezogenen Chiralitätsfunktion die Gerüstindices  $i$  in den  $\lambda_i$  ersetzt werden durch Ligandenindices  $i$ , wodurch die gerüstbezogene Chiralitätsfunktion  $F_{\chi}$  in die Chiralitätsfunktion  $F_{\chi, n}^E$  des Bezugsisomeren übergeht. Der Deskriptor  $P_s$  eines gegebenen

Permutationsisomeren erzeugt die spezifische Chiralitätsfunktion  $F_{\chi, n}$  des dem Deskriptor zugehörigen Isomeren aus der Chiralitätsfunktion des Bezugsisomeren.

$$\bar{P}_s F_{\chi, n}^E = F_{\chi, n} \quad (10)$$

Die Isomerenfunktionen  $F_{\chi, n}$  sind einfacher zu verwenden als die ursprünglichen Chiralitätsfunktionen, weil die Indices  $i$  der  $\lambda_i$  in den Isomerenfunktionen die sequentiellen Ligandennummern der einzelnen Liganden im Ligandensatz des Permutationsisomeren sind. Bei Verwendung der Isomerenfunktion besteht keine Notwendigkeit, das spezielle Isomer mit bezifferten Gerüstplätzen aufzuzeichnen, um die Indices der Variablen  $\lambda_i$  zuzuordnen.

Ohne Kenntnis der Zahlenwerte der einzelnen Ligandenparameter  $\lambda_i$  kann man mit Hilfe der Isomerenfunktion ermitteln, ob ein Deskriptor einem chiralen oder einem achiralen Molekül angehört.

#### Beispiel 20

Die Isomerenfunktion  $F_{\chi}$  von (I 7) (4 6)-Dicarboxy-diphenylcyclobutan verschwindet nicht;

$$\begin{aligned} P_s F_{\chi}^E = F_{\chi} = \frac{1}{8} (17)(46) \{ & (\lambda_1 - \lambda_5) (\lambda_4 - \lambda_8) - (\lambda_2 - \lambda_6) (\lambda_3 - \lambda_7) \} \\ = \frac{1}{8} \{ & (\lambda_7 - \lambda_5) (\lambda_6 - \lambda_8) - (\lambda_2 - \lambda_4) (\lambda_3 - \lambda_1) \} \end{aligned} \quad (11)$$

$$= \frac{1}{8} \{ (\lambda_H - \lambda_H) (\lambda_H - \lambda_H) - (\lambda_{CO_2H} - \lambda_H) (\lambda_{C_6H_5} - \lambda_{CO_2H}) \} \neq 0$$

daher ist (3c) chiral, während sein (I 5) (4 8)-Isomeres achiral ist, weil

$$\begin{aligned} F_{\chi} = (15)(48) F_{\chi}^E = \frac{1}{8} \{ & (\lambda_5 - \lambda_1) (\lambda_8 - \lambda_4) - (\lambda_2 - \lambda_6) (\lambda_3 - \lambda_7) \} \quad (12) \\ = \frac{1}{8} \{ & (\lambda_H - \lambda_{CO_2H}) (\lambda_H - \lambda_{C_6H_5}) - (\lambda_{CO_2H} - \lambda_H) (\lambda_{C_6H_5} - \lambda_H) \} = 0 \end{aligned}$$

Eine weitere Methode um – ohne die sterische Formel zu zeichnen – festzustellen, ob ein Deskriptor  $P_s$  ein Chiroid oder ein achirales Molekül beschreibt, besteht darin, daß man die Matrix  $(^l)_{opt} = P_s(^l)_E$  erzeugt und dann eine  $s$ -Permutation aus der Nebenklasse  $C'$  von  $H'$  darauf anwendet. Falls die resultierende  $(^l)_s$ -Matrix durch  $s$ -Permutationen aus  $H'$  mit  $(^l)_{opt}$  zur Deckung gebracht werden kann, ist das durch  $P_s$  beschriebene Molekül achiral, andernfalls ist es chiral.

### 3. Dynamische Chemie

#### 3.1. Permutationelle Isomerisierung

##### 3.1.1. Allgemeiner Formalismus

Die Umordnung von Liganden an einem polytopen Gerüst wird eine polytope Umlagerung genannt [26]. Die wechselseitigen Transformationen von Permutationsisomeren – die polytopen Umlagerungen – schlie-

[26] Wir gebrauchen den Ausdruck „polytope Umlagerungen“ in einem allgemeineren Sinn als andere Autoren [27].

ßen die Permutationen von mindestens zwei Gerüstplätzen oder Liganden ein.

Wir wollen zwischen zwei Arten von polytopen Isomerisierungen, den regulären und den irregulären, unterscheiden. Die regulären polytopen Isomerisierungen sind diejenigen, die ohne Trennung und Neubildung von Bindungen und unter Erhaltung von Nachbarschaftsverhältnissen ablaufen; sie schließen auch die wechselseitigen Konformationsumwandlungen ein. Die irregulären polytopen Isomerisierungen finden unter Trennung und Neubildung von Bindungen statt. Die irregulären Umlagerungen können einfach mit dem Permutationsformalismus behandelt werden; hier wollen wir uns aber ausschließlich auf die regulären Prozesse beschränken.

Die polytopen Umlagerungen,  $M \rightleftharpoons M'$ , können durch solche Transformationen der Matrix  $\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}$  in  $\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}'$  bzw. der Umkehrung dieser Operation beschrieben werden, die Permutationen von Liganden oder Koordinaten entsprechen [Gl. (13)].

$$\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}' = I_l \begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix} = I_s \begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix} \quad (13)$$

Wir benutzen l-Permutationen zur Beschreibung von Isomerisierungs-Reaktionen, um eine Verwechslung mit den als Deskriptoren verwendeten s-Permutationen zu vermeiden.  $I_l$  stellt die Isomerisierung dar [Gl. (13)] und soll im folgenden *Isomerisierer* genannt werden. Diejenigen Isomerisierer, welche die wechselseitigen Umwandlungen der Moleküle  $M$  und  $M'$  beschreiben, lassen sich von deren Deskriptoren  $P_s$  und  $P_s'$  ableiten. Gemäß den Gleichungen (14a) und (14b) erhält man die  $\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}$ -Matrizen für  $M$  und  $M'$  aus den Deskriptoren und der Bezugsmatrix  $\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_E$ .

$$\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix} = P_s \begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_E = P_1 \begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_E \quad (14a)$$

$$\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}' = P_s' \begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_E = P_1' \begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_E \quad (14b)$$

In den Gleichungen (14a) und (14b) sind die jeweils äquivalenten s- und l-Permutationen  $P_s$  bzw.  $P_1$  und  $P_s'$  bzw.  $P_1'$  durch gegenläufige Zahlenfolgen gekennzeichnet. Zum Beispiel erhält man  $P_1$  aus  $P_s$ , indem in der Umkehrung  $\bar{P}_s$  von  $P_s$  s durch l ersetzt wird.

Die Umkehrung  $\bar{P}_s$  von  $P_s$  ist in Gl. (15) definiert.

$$\bar{P}_s \times P_s = e \quad (15)$$

Wird erst die Permutation  $P_s$  und dann ihr Inverses  $\bar{P}_s$  auf die Elemente einer Menge angewendet, so entspricht das der Identitätsoperation  $e$ . Inverse Permutationen haben umgekehrte Ziffernfolge (z. B. wenn  $P_s = (1\ 2\ 3\ 4)$  ist, dann ist  $\bar{P}_s = (4\ 3\ 2\ 1) = (1\ 4\ 3\ 2)$ ).

Wird Gl. (14a) mit  $\bar{P}_1$  und Gl. (14b) mit  $\bar{P}_1'$  multipliziert, so resultiert Gl. (16),

$$\bar{P}_1' \begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}' = \bar{P}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}_E \quad (16)$$

und durch Multiplikation von Gl. (16) mit  $P_1'$  wird Gl. (17) erhalten.

$$\begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix}' = P_1' \times \bar{P}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ s \end{pmatrix} \quad (17)$$

Die Kombination der Gleichungen (13) und (16) ergibt Gl. (18).

$$I_l = P_1' \times \bar{P}_1 \quad (18)$$

Der *Isomerisierer*  $I_l$  kann direkt aus den Deskriptoren durch Umkehrung der Sequenz und Ersetzen der s durch l im Produkt  $[\bar{P}_s \times P_s']$  erhalten werden. Das Produkt aller Isomerisierer eines geschlossenen Reaktionszyklus entspricht der Identitätsoperation  $e$ .

$$\bigcirc \prod P_i = e \quad (19)$$

### 3.1.2. Konformationen

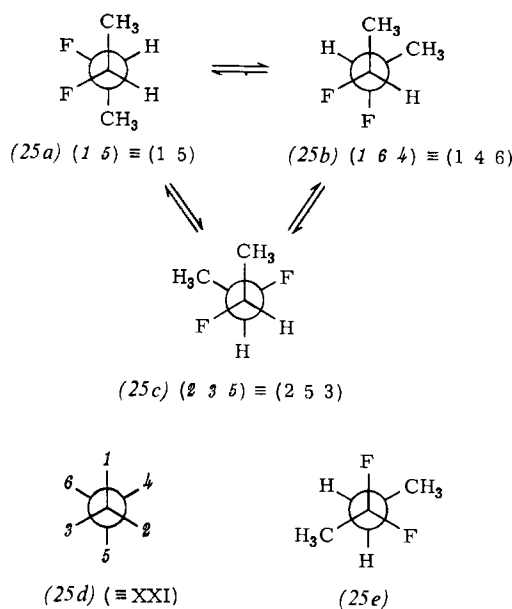
Die energetisch bevorzugten geometrischen Konformationen eines Moleküls, die durch Bewegungen einiger seiner Teile unter Erhaltung der Bindungen ineinander umgewandelt werden können, werden die Konformeren einer gegebenen Spezies genannt. Für die Behandlung solcher Konformations-Umwandlungen muß ein Gerüst-Koordinatensystem gewählt werden, das die Besonderheiten dieser Umwandlungen berücksichtigt.

#### Beispiel 21

Die konformationellen Umwandlungen von (25a)–(25c) werden auf der Grundlage des  $D_{3h}$ -Gerüsts (25d) und des Bezugsisomeren (25e) betrachtet. Die Isomerisierer

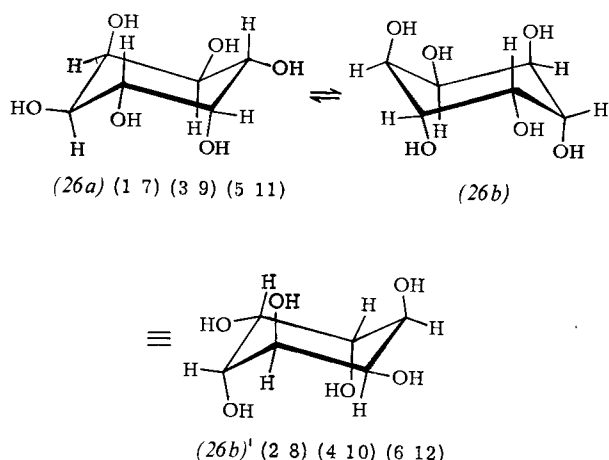
$$\begin{aligned} I_{ab} &= (1\ 4\ 6)(1\ 5) = (1\ 4\ 6\ 5); & I_{ba} &= (1\ 5\ 6\ 4) \\ I_{ac} &= (2\ 5\ 3)(1\ 5) = (1\ 5\ 3\ 2); & I_{ca} &= (1\ 2\ 3\ 5) \\ I_{bc} &= (2\ 5\ 3)(1\ 6\ 4); & I_{cb} &= (1\ 4\ 6)(2\ 3\ 5) \end{aligned}$$

gehen aus den Deskriptoren gemäß Abschnitt 2.4.6. hervor.



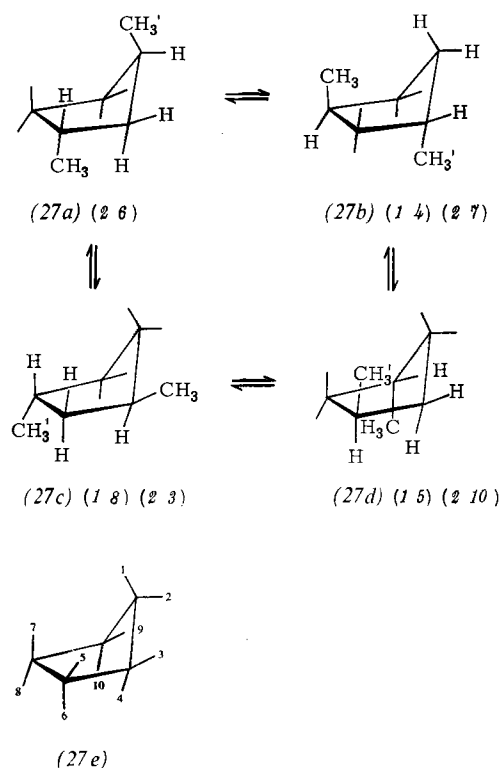


### Beispiel 22



Der Isomerisierer (1 7) (2 8) (3 9) (4 10) (5 11) (6 12) des Konformationsgleichgewichts (26a)–(26b) kann aus dem Standardgerüst XIV direkt abgeleitet werden.

### Beispiel 23



Der konformationsunabhängige Deskriptor (2 6)-Dimethylcyclopentane geht auf das Standardgerüst XIII zurück; hingegen sind sowohl die Deskriptoren als auch die Isomerisierer der konformationellen Umwandlung von (27a)–(27d) (z. B.  $I_{ab} = (1 4) (2 7) (2 6) = (1 4) (2 7 6)$ ) von (27e) abgeleitet, wobei  $CH_3 = 1$  und  $CH_3 = 2$  ist.

### 3.1.3. Trigonal-bipyramidale Moleküle [27, 28] [\*]

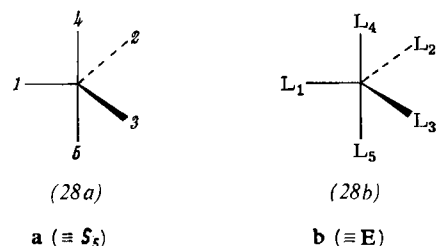
#### 3.1.3.1. Allgemeines

Ein Molekülgerüst, dessen Ligandenpositionen die  $n$ -Ecken des Polyeders darstellen (siehe z. B. VII–XIV), wird ein Polyeder-Gerüst genannt. Vor kurzem sind mehrere Versuche unternommen worden, mit graphen-

theoretischen Methoden [27b, c] oder äquivalenten Matrizen [27f] die Zahl der ineinander überführbaren Polyeder-Isomeren (Muetterties [27d] nennt sie polytope Stereoisomere) und die Zahl der Stufen, die zur Umwandlung dieser Isomeren notwendig sind, zu bestimmen. In all diesen Beiträgen wurden die Isomerisierungen fünffach koordinierter Phosphorverbindungen durch den allgemein angenommenen Mechanismus der Pseudorotation [28] besonders berücksichtigt.

Die Isomerisierungen der Polyedermoleküle werden von uns gemäß dem allgemeinen Verfahren des Abschnitts 3.1.1. behandelt. Tauscht ein Isomerisierungsprozeß Liganden an nicht äquivalenten Gerüstplätzen aus, so kann er durch permutatorische Transformationen dargestellt werden. Die Liganden mit nichtäquivalenten Gerüstkoordinaten, wie sie für die Nomenklatur verwendet wurden, brauchen nicht getrennt erfaßt zu werden; man kann mit den ungestrichenen und gestrichenen Ligandenmengen einheitlich verfahren.

Wendet man den Permutations-Formalismus auf die Umlagerung von Phosphorverbindungen mit der Koordinationszahl 5 wie (28b) mit dem Gerüst (28a) und den Gerüstkoordinaten 1...5 an, so ergibt sich eindeutig, welche Mechanismen berücksichtigt werden müssen [29].



[27] a) E. L. Muetterties, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5097 (1968); b) J. D. Dunitz u. V. Prelog, Angew. Chem. 80, 700 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 725 (1968); c) P. C. Lauterbur u. F. Ramirez, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6722 (1968); d) E. L. Muetterties, ibid. 91, 1636 (1969); e) E. L. Muetterties u. A. T. Storr, ibid. 91, 3098 (1969); f) M. Gielen, M. DeClerq u. J. Nasielski, J. Organometal. Chem. 18, 217 (1969); M. Gielen u. J. Nasielski, Bull. Soc. Chim. Belges, im Druck; M. Gielen, C. Depasse-Delit u. J. Nasielski, ibid., im Druck; g) R. G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4947 (1969); h) F. N. Tebbe, P. Meakin, J. P. Jesson u. E. L. Muetterties, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1068 (1970).

[28] a) R. S. Berry, J. Chem. Phys. 32, 933 (1960); b) siehe: L. H. Sommer: Stereochemistry, Mechanism, and Silicon. McGraw-Hill, New York 1964; c) R. F. Hudson: Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry. Academic Press, New York 1965; d) R. Schmutzler, Advan. Fluorine Chem. 5, 31 (1965); e) E. L. Muetterties, Inorg. Chem. 6, 635 (1967); f) G. Wittig, Bull. Soc. Chim. France 1966, 1162; g) D. Hellwinkel, Chem. Ber. 99, 3668 (1966); h) E. L. Muetterties u. R. A. Schunn, Quart. Rev. (London) 20, 245 (1966); i) J. H. Letcher u. J. R. van Wazer, J. Chem. Phys. 45, 2926 (1966); j) D. Gorenstein u. F. H. Westheimer, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 58, 1747 (1967); k) R. R. Holmes u. R. M. Deiters, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5021 (1968); l) F. Ramirez, Accounts Chem. Res. 1, 168 (1968); m) F. Ramirez, J. F. Pilot, O. P. Madan u. C. P. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1275 (1968); n) F. Ramirez, Trans. N.Y. Acad. Sci. 30, 410 (1968); o) M. Sanchez, R. Wolf, R. Burgada u. F. Mathis, Bull. Soc. Chim. France 1968, 733 g; p) F. H. Westheimer, Accounts Chem. Res. 1, 70 (1968); q) G. M. Whitesides u. H. L. Mitchell, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5384 (1969).

[\*] Abschnitt 3.1.3. wurde gemeinsam mit F. Ramirez verfaßt.

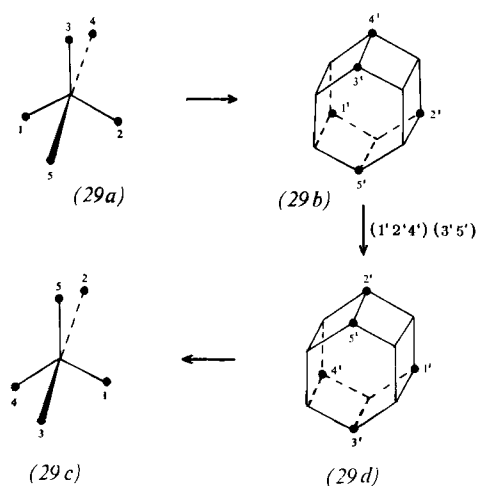
[29] a) I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie u. F. Ramirez, Accounts Chem. Res., im Druck; b) F. Ramirez, S. Pfohl, E. A. Tsolis, I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek u. P. Gillespie, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.

Mit der in (28b) gegebenen Verteilung der Liganden stellt (28b) das Bezugsisomere E mit dem Deskriptor (e) dar.

### 3.1.3.2. (2 + 3)-, „Turnstile“-Prozesse<sup>[29] [\*)]</sup>

Die (2 + 3)-interne Rotation (s. *Beispiel 24*) ist unter allen formalen Möglichkeiten, die regulären Isomerisierungsprozesse fünffach koordinierter Verbindungen zu erklären, die einzige Alternative zum Mechanismus der (1 + 4)-Pseudorotation, weil sie *allen* experimentellen Daten gerecht wird. Wir nennen diesen Prozeß den (2 + 3)-Turnstile-Mechanismus.

Beispiel 24



Im Schema (29a) → (29c) wird versucht, durch eine relative Drehung ( $120 \pm 180^\circ$ ) der Liganden 1, 2 und 4 gegen die Liganden 3 und 5 die topologische Konzeption des (2 + 3)-Turnstile-Prozesses (1 2 4) (3 5) geometrisch zu beschreiben<sup>[\*\*]</sup>. Wir meinen, daß diese (2 + 3)-interne Rotation zumindest in vielen Fällen für die reguläre Isomerisierung von Verbindungen mit der Koordinationszahl 5 verantwortlich ist und nicht, wie allgemein angenommen wird, der Mechanismus der (1 + 4)-Pseudorotation. Beide Prozesse können im idealisierten Fall unter Drehmomenterhaltung ver-

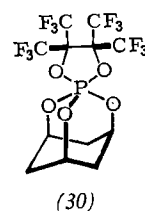
[\*] „Turnstiles“ sind in Amerika viel verwendete Drehkreuze, deren drei Stangen aufeinander etwa senkrecht stehen und deren Drehung eine tritopale Rotation veranschaulicht. Der im amerikanischen Sprachraum deskriptive Begriff würde durch die Übersetzung verlieren und soll deshalb unverändert beibehalten bleiben.

[\*\*] Anmerkung bei der Korrektur: Die mechanistischen Alternativen der Permutations-Isomerisierung pentakoordinierter Moleküle gehören zu den verschiedenen Klassen der Gruppe  $S_5$ . Pseudorotationen von Molekülen mit einem trigonal-bipyramidalen Gerüst VII entsprechen den alternierenden Permutationen (a e a' e') aus der Klasse der Viererzyklen, während Turnstile-Prozesse durch Permutationen (a e) (e' e' a') aus der Klasse der (2 + 3)-Zyklen wiedergegeben werden. Hierbei beziehen sich a und a' auf apicale Liganden und e, e', e'' auf äquatoriale Liganden. Aufgrund der Gerüstsymmetrie von VII sind die Permutationen (a e a' e') den Permutationen (a e) (e' e' a') äquivalent. Beispielsweise erzeugen (2 4) (1 3 5), (2 5) (1 3 4), (3 4) (1 2 5) und (3 5) (1 2 4) ebenso wie (2 4 3 5) aus (28b) (= E) dessen (2 4 3 5)-Isomeres; hierbei ist der äquatoriale Ligand  $L_1$  der „invariante Hebelarm“ der Pseudorotation;  $L_1$  gehört bei den äquivalenten Turnstile-Prozessen zum „Tripel“ und ersetzt einen äquatorialen Liganden ( $L_2$  oder  $L_3$ ).

laufen. Der (2 + 3)-Turnstile-Mechanismus verläuft je nach Art der Potentialflächen über einen einzigen (2 + 3)-Zwischenzustand oder über eine Menge wechselseitig ineinander umwandelbarer (2 + 3)-Zwischenzustände. Während einige experimentelle Daten den (1 + 4)-Pseudorotations-Mechanismus ausschließen, lassen sich alle Befunde zwanglos aufgrund der (2 + 3)-Turnstile-Konzeption deuten.

Die Stereochemie der Zwischenzustände vom Typ (29b) oder (29d) des (2 + 3)-Turnstile kann anhand einer Permutations-Symmetrie der Gerüstkoordinaten einfacher beschrieben werden als durch ein spezielles geometrisches Modell. Die Spezies (29b) ist beispielsweise durch die Tatsache charakterisiert, daß sie durch ein System von fünf Gerüstkoordinaten, von denen jeweils ein Paar (3' und 5') und ein Tripel (1', 2' und 4') äquivalent und permutierbar sind, dargestellt werden kann. Wenn alle 20 möglichen (2 + 3)-Zwischenzustände einer gegebenen Menge von Isomeren mit der Koordinationszahl 5 wechselseitig ineinander umwandelbar sind, wird diese Eigenschaft repräsentiert durch die vollständige Permutationssymmetrie der fünf Gerüstkoordinaten mit 5! Permutationen. Ein Zustand dieser Art kann nicht durch eine geometrische Symmetrie beschrieben werden – es ist nicht möglich, fünf Punkte mit vier gleichwertigen Nachbarn äquidistant auf der Oberfläche einer Kugel zu verteilen. Da man weiterhin annehmen kann, daß die (2 + 3)-Zwischenzustände kurzlebig sind, verliert wegen der Unbestimmtheitsrelation eine geometrische Beschreibung überdies ihren Sinn.

Beispiel 25<sup>[\*\*\*]</sup>

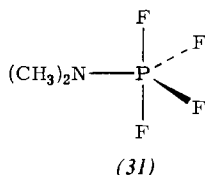


Aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten von (30) geht hervor, daß eine Permutation der Liganden stattfindet. Dieser Befund läßt sich nur durch einen (2 + 3)-Turnstile-Prozeß deuten; (1 + 4)-Pseudorotation ist aus Ringspannungsgründen nicht möglich.

Whitesides und Mitchell<sup>[28a]</sup> untersuchten die Temperaturabhängigkeit der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Absorption von (31) und konnten zeigen, daß bei tiefer Temperatur ( $T \leq -100^\circ\text{C}$ ) die Struktur (31) eingefroren ist, und zwar so, daß die Dimethylaminogruppe und zwei der Fluoratome die äquatorialen Positionen besetzen, während die restlichen zwei P–F-Bindungen apical sind; es findet kein Austausch der äquatorialen und apicalen Fluoratome statt. Oberhalb  $-50^\circ\text{C}$  werden alle Fluoratome im NMR-Spektrum äquivalent. Im Bereich zwischen  $-100$  und  $-50^\circ\text{C}$  vertauschen die beiden äquatorialen Fluoratome ihre Plätze mit den apicalen (oder umgekehrt) gleichzeitig in einem einzigen kon-

[\*\*\*] F. Ramirez, S. Pfohl, E. A. Tsois, P. Gillespie, P. Hoffmann, D. Marquarding u. I. Ugi, noch unveröffentlicht.

zertierte Schritt. Dieses Ergebnis erbrachte den Beweis, daß keine der damals bereits bekannten („non-Berry“-)Alternativen zum (1 + 4)-Pseudorotations-Mechanismus der pentatopalen Umlagerungen für den Fluoraustausch in (31) verantwortlich sein kann. Der (2 + 3)-Prozeß erfüllt indes genauso wie die (1 + 4)-Pseudorotation alle Voraussetzungen, die in die Berechnungen von *Whitesides* und *Mitchell* eingingen.



Endet eine (2 + 3)-interne Rotation dieser Art damit, daß die Dimethylaminogruppe in die äquatoriale Lage zurückkehrt, so vertauschen die beiden äquatorialen und die beiden apicalen Fluoratome ihre Positionen.

### 3.2. Chemische Reaktionen und Übergangszustände

#### 3.2.1. Anmerkung

Es gibt verschiedenerlei Auffassungen von chemischen Reaktionsmechanismen<sup>[30]</sup>. In allen spielt der Übergangskomplex, auch Übergangszustand genannt, eine zentrale Rolle<sup>[31]</sup>. Der Übergangszustand entspricht einem Komplex, der alle Reaktionsteilnehmer enthält, wobei die Ausgangskomponenten einige ihrer charakteristischen Eigenschaften schon verloren und die Endprodukte ihre noch nicht voll entwickelt haben. Der Übergangskomplex ist ein Zustand mit kurzer Lebensdauer oder, besser ausgedrückt, ein statistisches Ensemble von Zuständen kurzer Lebensdauer, das dem Gipfel einer Energiebarriere zwischen den Ausgangsstoffen und den Endprodukten entspricht.

Eine geometrische Beschreibung wäre sogar dann nicht möglich, wenn wir einen einzelnen isolierten Übergangskomplex einer „kinetischen Ureinheit“<sup>[31b]</sup> beobachten könnten. Als Konsequenz der Unbestimmtheitsrelation ist die Geometrie (Abstände) eines kurzlebigen Teilchens niemals einer genauen Beobachtung zugänglich<sup>[32]</sup>.

Der unbefangene Leser der zeitgenössischen chemischen Literatur mag leicht den Eindruck gewinnen, daß so mancher Autor über genaue Kenntnis des Übergangszustandes verfügt. Eine kritische Analyse solcher Abhandlungen lehrt, daß sie oft weit über experimentell gerechtfertigte Aussagen hinausgehen, und es gibt auch Fälle, in denen grundlegende Naturgesetze außer acht gelassen werden.

[30] A. Streitwieser jr.: *Molecular Orbital Theory*. Wiley, New York 1962, S. 310.

[31] a) H. Eyring, *J. Chem. Phys.* 3, 107 (1935); W. F. K. Wynne-Jones u. H. Eyring, *ibid.* 3, 492 (1935); S. Glasstone, K. J. Laidler u. H. Eyring: *The Theory of Rate Processes*. McGraw-Hill, New York 1942; b) H. Eyring, D. Henderson, B. J. Stover u. E. M. Eyring: *Statistical Mechanics and Dynamics*. Wiley, New York 1964, S. 29.

[32] O. K. Rice, *J. Phys. Chem.* 65, 1588 (1961).

Unter mechanistisch orientierten Chemikern scheint eine Tradition zu bestehen, einer einmal akzeptierten Semantik ein Eigenleben zu gestatten und Reaktionsmechanismen zu diskutieren, ohne nach den Grenzen der Methodik zu fragen. Der Verlauf einer chemischen Reaktion wird häufig aufgrund detaillierter geometrischer Angaben beschrieben. Schlüsse auf den Übergangskomplex werden aus dem sogenannten „Reaktions-Diagramm“ gezogen, in dem die Ordinate nur vage definiert und die Bedeutung der Abszisse völlig der Phantasie überlassen ist.

Um den sterischen Verlauf stereoselektiver Reaktionen zu interpretieren oder vorauszusagen, werden oft willkürlich ausgewählte Konformationen von Übergangskomplexen verglichen.

#### 3.2.2. Beziehungen zwischen Reaktions- teilnehmern

Die heute häufigen Über-Extrapolationen der Theorie des Übergangszustandes<sup>[31]</sup> resultieren aus der Tatsache, daß viel über den Übergangszustand ausgesagt werden sollte und auch ausgesagt werden kann. Bisher fehlte lediglich eine Denkstruktur, welche die möglichen Aussagen zu geben imstande ist. Auch quantenchemische Betrachtungen über reagierende Systeme sind nicht so wohlfundiert, wie es auf den ersten Blick erscheinen mag. Die MO-orientierten Theorien können dem Benutzer sehr gefällig sein, indem sie ihm das gewünschte Ergebnis liefern, weil es bereits in den eingesetzten Voraussetzungen und Eingangsdaten enthalten ist<sup>[\*]</sup>. Für die Beschreibung reagierender Systeme werden mathematische Strukturen benötigt, die oft wenig anschaulich sind, jedoch auch keine unbegründeten Vorstellungen erwecken. Es gehört nicht zu den Aufgaben dieses Beitrags, die großen Fragestellungen der mechanistischen Chemie im Detail zu diskutieren. Es soll lediglich an einigen Beispielen aufgezeigt werden, daß partiell symmetrierte Systeme topologischer Koordinaten und ihre Erhaltung im Verlauf chemischer Reaktionen die Möglichkeiten zur Behandlung reagierender Systeme erweitern.

Eine mengentheoretische Beschreibung einer chemischen Umsetzung hat den Vorteil, daß die Koordinaten der in die Betrachtung eingehenden Teilchen einschließlich der Phase der Wellenfunktionen der Reaktionsteilnehmer so gewählt werden können, daß sie über die gesamte Reaktion hinweg erhalten bleiben.

Die folgende kurze Diskussion der Symmetrieeigenschaften einiger Punktmengen, die dem kubischen Gitter angehören, möge das Verständnis der sich daran anschließenden Diskussion der Topologie chemischer Reaktionen erleichtern.

Die Gitterpunkte  $|0\ 0\ 0|$ ,  $|0\ 2\ 2|$ ,  $|2\ 0\ 2|$  und  $|2\ 2\ 0|$  in Abb. 11 stellen die Ecken eines regulären Tetraeders ( $T_d$ ) dar, ebenso die Punkte  $|0\ 0\ 2|$ ,  $|2\ 0\ 0|$ ,  $|0\ 2\ 0|$  und  $|2\ 2\ 2|$ . Die Vereinigung dieser beiden Punktmengen entspricht den Ecken eines Würfels ( $O_h$ ) oder zweier

[\*] Vgl. unter anderem *Chem. Eng. News* 48, Nr. 22, 12 (1970).

sich durchschneidender Tetraeder, die ein Di-dodekaeder ( $T_h$ ) bilden. Die sechs Punkte  $|011|$ ,  $|101|$ ,  $|110|$ ,  $|112|$ ,  $|121|$  und  $|211|$  liegen in den Zentren der Flächen dieses Würfels und repräsentieren zugleich die Ecken eines Oktaeders ( $O_h$ ). Außerdem gibt es Mengen von Punkten, die den Ecken einer trigonalen Bipyramide entsprechen ( $D_{3h}$ );  $|000|$ ,  $|222|$  sind die apicalen Punkte und  $|021|$ ,  $|102|$ ,  $|210|$  die äquatorialen. Nimmt man noch die Punkte  $|012|$ ,  $|120|$  und  $|201|$  hinzu, so erhält man die Menge der Ecken einer hexagonalen Bipyramide ( $D_{6h}$ ).

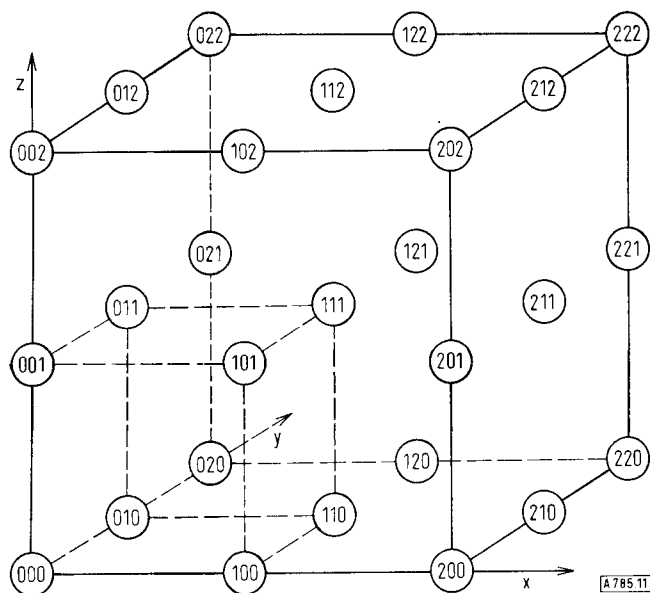
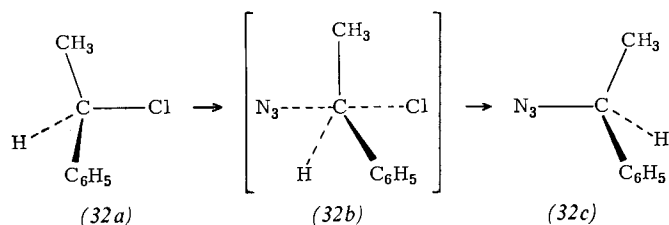


Abb. 11. Punktmengen im kubischen Gitter.

Man kann endliche Mengen von Punkten, die zum kubischen Punktgitter und dessen Untergittern gehören, häufig zur Konstruktion von Koordinatensystemen verwenden, deren permutationale Transformations-Eigenschaften und Nachbarschaftsbeziehungen sich für die Beschreibung chemischer Reaktionen eignen. Eine Topologie, deren offene Mengen die eben genannten Punktmengen als innere Punkte enthalten, bietet als topologisches Koordinatensystem für chemische Reaktionen die Möglichkeit der Erhaltung aller Koordinaten der relevanten Teile der Reaktionsteilnehmer.

#### Beispiel 26



Die Umsetzung des (+)-1-Phenyläthylchlorids (32a) zu (-)-1-Phenyläthylazid (32c), ein klassisches Beispiel der Konfigurationsumkehr<sup>[33]</sup>, erläutert die topologische Behandlung einer chemischen Reaktion einschließlich ihres Übergangszustandes.

[33] E. D. Hughes, C. K. Ingold u. C. S. Patel, J. Chem. Soc. 1933, 526; siehe auch: E. D. Hughes u. C. K. Ingold, ibid. 1933, 1571; 1935, 244; J. L. Gleave, E. D. Hughes u. C. K. Ingold, ibid. 1935, 255.

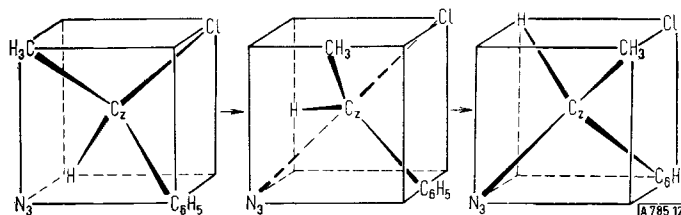


Abb. 12. Die Reaktion (32a)  $\rightarrow$  (32b)  $\rightarrow$  (32c) im topologie-orientierten Koordinatensystem.

Abbildung 12 veranschaulicht die Verwendung eines topologie-orientierten Koordinatensystems für die Reaktion (32a)  $\rightarrow$  (32b)  $\rightarrow$  (32c). Man bildet das Koordinatensystem aus dem Punktgitter eines Würfels:

$$\begin{aligned} \text{C}_6\text{H}_5 &\in \tau_1, \text{CH}_3 \in \tau_2, \text{H} \in \tau_3, \text{Cl} \in \tau_4, \text{N}_3 \in \tau_5 \\ [000] &\in \tau_5, \{[002], [102], [202]\} \in \tau_2 \\ \{[020], [021], [022]\} &\in \tau_3 \\ \{[200], [210], [220]\} &\in \tau_1, [222] \in \tau_4 \end{aligned}$$

Das Kohlenstoffatom  $\text{C}_z$  wird durch einen ausgezeichneten Punkt der Koordinaten  $\tau_1$ – $\tau_5$  repräsentiert. Die Erhaltung dieser speziellen Koordinaten über den gesamten Prozeß (32a)  $\rightarrow$  (32b)  $\rightarrow$  (32c) ist charakteristisch für den  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus und gibt die wechselseitige Beziehung der Konfigurationen von (32a) und (32c) wieder.

#### Beispiel 27

Das trigonal-bipyramidale Addukt des Ylids (33a) und des Aldehyds (33b) wird von einigen Autoren als Zwischenstufe bei der Olefinsynthese nach Wittig<sup>[28f, 34]</sup> angenommen. Diese Vorstellung wurde kürzlich herangezogen, um die bevorzugte Bildung des *cis*-Isomeren (33i) durch die kinetisch kontrollierte Wittig-Synthese von 1,2-disubstituierten Olefinen zu erklären<sup>[34b]</sup>.

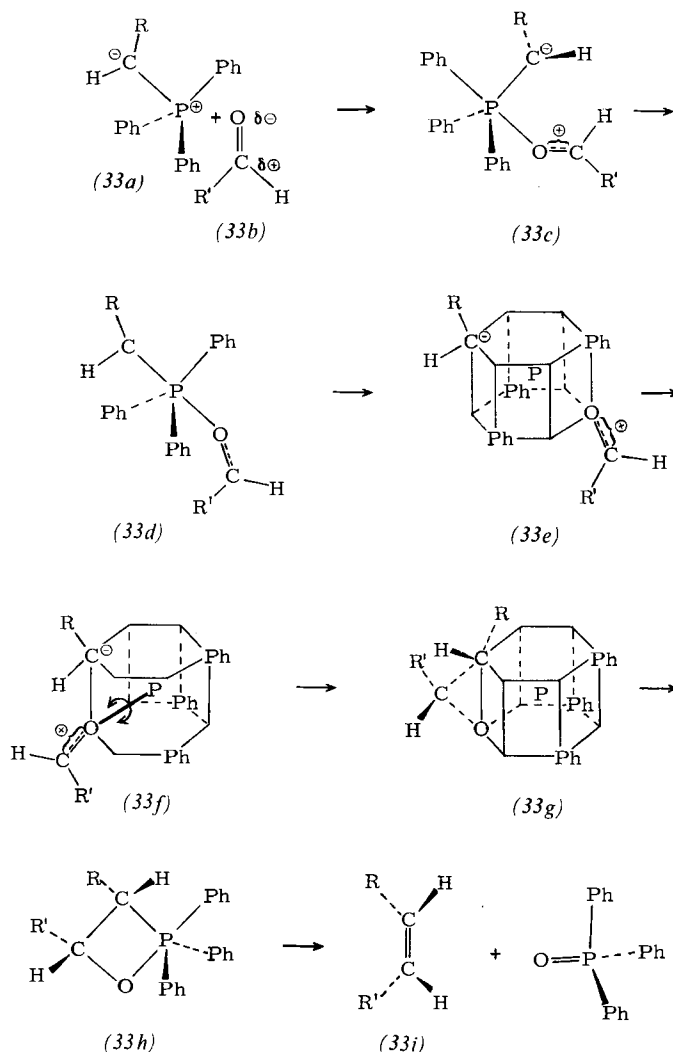
Dabei wurde davon ausgegangen, daß der nucleophile Sauerstoff des Aldehyds (33b) den elektrophilen Phosphor des Ylids (33a) so angreift, daß ein trigonal-bipyramidales Addukt (33c) mit einer apicalen P–O- und einer äquatorialen P–Carbanion-Bindung entsteht. Weiterhin stellte man sich vor, daß das *erythro*-Zwischenprodukt (33d) aus (33c) durch eine „geringfügige Drehung um die C–O-Bindung entgegen dem Uhrzeigersinn“<sup>[28f]</sup> gebildet wird. Eine entsprechende Rotation im Uhrzeigersinn würde das *threo*-Isomer von (33c) und damit das *trans*-Olefin erzeugen.

Der (2 + 3)-Turnstile-Prozeß (s. Abschnitt 3.1.3.2.) führt zu einer anderen hypothetischen Interpretation der Bildung des *cis*-Olefins (33i) durch die Wittig-Reaktion in salzfreien, unpolaren Lösungsmitteln bei tiefer Temperatur<sup>[35]</sup>.

Wenn hier eine „offene“ trigonale Bipyramide überhaupt als Zwischenstufe angenommen wird, dann ist auch ein Angriff des nucleophilen Sauerstoffs des Aldehyds (33b) am elektrophilen Phosphor des Ylids (33a) von derjenigen Seite, die der P–Carbanion-Bindung abgewandt ist, in Betracht zu ziehen. Man erhält so das trigonal-bipyramidale Zwischenprodukt (33d). Dieser Vorgang erinnert an den  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus. Der (2 + 3)-Turnstile-Mechanismus überführt das primäre Addukt (33d) über (33e) in den Zwischenzustand (33f). Man kann annehmen, daß in den Konformationen von (33e) und (33f) die sperrigen Reste R und R' so angeordnet sind, daß der (2 + 3)-Turnstile-Prozeß nur eine geringfügige sterische Hinderung erfährt. Die stereochemische Umwandlung von (33f) in (33g) ist dadurch gegeben, daß sich der Carbonium-Teil des Zwischenzustandes (33f) nur durch eine Drehung um die P–O-Bindung dem Carbanion-Teil nähern kann. Bei

[34] a) L. D. Bergelson u. M. M. Shemyakin, Pure Appl. Chem. 9, 271 (1964); Angew. Chem. 76, 113 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 250 (1964); b) W. P. Schneider, Accounts Chem. Res. 2, 785 (1969).

[35] M. Schlosser u. K. F. Christmann, Liebigs Ann. Chem. 708, 1 (1967).



Resonanzstabilisierung müssen in (33f) die Reste H, C, R', O und P in einer Ebene liegen. Eine Drehung dieser Ebene um die P—O-Bindung von (33f) im Uhrzeigersinn führt zu (33g), die Drehung in entgegengesetzter Richtung führt zu Antipoden von (33g); beide sind Zwischenzustände bei der *cis*-Olefin-Bildung. Solange keine Drehung des Carboniumion-Teils um die C—O-Bindung stattfindet, kann unmöglich das *trans*-Olefin über das *threo*-Isomer von (33g) sowie (33h) entstehen.

Die Isocyanid-Nitril-Umlagerungen<sup>[36]</sup> (und die  $\text{S}_{\text{Ni}}$ -Reaktionen) verlaufen möglicherweise ebenfalls über Zwischenzustände, die topologisch den Zwischenzuständen der (2 + 3)-Turnstile-Umlagerung entsprechen. Man sollte sogar erwägen, ob nicht einige<sup>[37]</sup> der Reaktionen, für die man bisher einen  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus annimmt, auch zum Teil über Vorderseitenangriff und eine Art (2 + 3)-Turnstile-Prozeß verlaufen. Die topologische Betrachtungsweise könnte ebenfalls für die Diskussion von Kohlenstoff-Systemen mit der Koordinationszahl 5 nützlich sein<sup>[38]</sup>.

**Dewars auf PMO-Betrachtungen basierende Formulierung der mehr als dreißig Jahre alten Evans-Re-**

gel<sup>[39, 40]</sup>, die wir die Dewar-Evans-Regel für elektrocyclische Reaktionen nennen wollen, lautet:

„Thermische elektrocyclische Reaktionen verlaufen über aromatische Übergangskomplexe. Photochemische elektrocyclische Reaktionen vollziehen sich über angeregte Zustände antiaromatischer Übergangskomplexe“<sup>[40c]</sup>.

Die thermischen elektrocyclischen Reaktionen stellen die Klasse von Reaktionen dar, deren Übergangskomplexe hinsichtlich der Bindungsverhältnisse topologisch den aromatischen Kohlenwasserstoffen entsprechen. Wenn Dewar auch keinen topologischen Formalismus zur Behandlung elektrocyclischer Reaktionen herangezogen hat, so war er sich doch über die topologische Natur des Problems voll bewußt. Er beschreibt die Übergangskomplexe der Diels-Alder-Reaktion als „delocalized systems ... topologically equivalent to, or isoconjugate with the  $\pi$  systems in benzene“<sup>[40a]</sup>. Die Dewar-Evans-Regel kann man in besonders übersichtlicher Weise anwenden, indem man für den jeweiligen Übergangskomplex ein topologisches Koordinatensystem wählt, welches auch für den zuständigen iso-konjugierten Aromaten zutrifft. Die Erhaltung der Topologie und geeignet gewählter Koordinaten im Verlauf einer chemischen Umsetzung gestatten es, interessante Eigenschaften (z. B. die Stereochemie) der Ausgangsstoffe und Endprodukte elektrocyclischer Prozesse zu korrelieren.

In ihrer wesentlichen Aussage entsprechen die Dewar-Evans-Regeln weitgehend den auf „frontier-orbitals“<sup>[41]</sup> oder Korrelations-Diagramme<sup>[42]</sup> gegründeten Woodward-Hoffmann-Regeln über die Erhaltung der Orbital-Symmetrie<sup>[43]</sup>, wenn sie sich auch in den Einzelheiten deutlich unterscheiden. In einigen Fällen scheinen die ihrem Wesen nach topologischen Dewar-Evans-Regeln einfacher anwendbar zu sein, und sie ermöglichen es eher, eine gegebene Situation zu überblicken, z. B. bei der Cope-Umlagerung<sup>[40b]</sup> oder der Diels-Alder-Synthese<sup>[40, 43]</sup>. Die erst in jüngster Zeit von Mulder und Oosterhoff<sup>[44]</sup> angegebenen Regeln über die Erhaltung der Permutations-Symmetrie enthalten besonders klare und einfache Aussagen.

Die Woodward-Hoffmann-Regeln beziehen sich in erster Linie auf geometrische Symmetrien, ihre Aussage läßt sich aber auch mittels der Erhaltung topologisch-permutationeller Koordinaten formulieren.

[39] M. G. Evans, Trans. Faraday Soc. 35, 824 (1939).

[40] M. J. S. Dewar: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York 1969, a) S. 319; b) S. 323; c) S. 335, 339.

[41] K. Fukui, T. Yonezawa u. H. Shingu, J. Chem. Phys. 20, 722 (1952); K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata u. H. Shingu, ibid. 22, 1433 (1954); K. Fukui u. O. Sinanoğlu: Modern Quantum Chemistry. Academic Press, New York 1965, Bd. 1, S. 49.

[42] R. Hoffmann u. R. B. Woodward, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2046 (1965); H. C. Longuet-Higgins u. E. W. Abrahamson, ibid. 87, 2045 (1965).

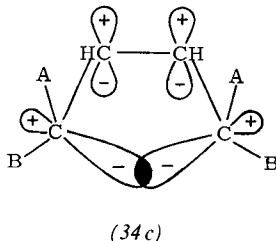
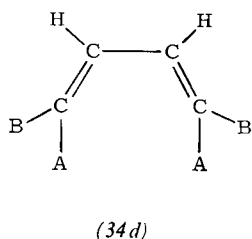
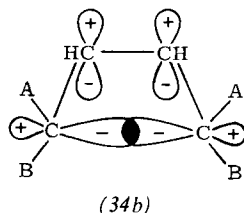
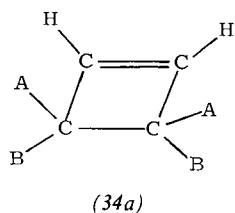
[43] R. Hoffmann u. R. B. Woodward, Science 167, 825 (1970); R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969) und zit. Lit.; siehe auch: J. J. Vollmer u. K. L. Servis, J. Chem. Educ. 45, 214 (1968); 47, 491 (1970).

[44] J. J. C. Mulder u. L. J. Oosterhoff, Chem. Commun. 1970, 305, 307.

[36] F. W. Schneider u. B. S. Rabinovitch, J. Amer. Chem. Soc. 84, 4215 (1962); 85, 2365 (1963); K. M. Maloney u. B. S. Rabinovitch in I. Ugi: Isonitrile Chemistry. Academic Press, New York 1970, im Druck.

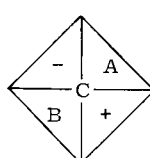
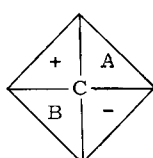
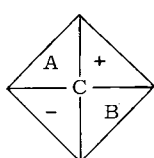
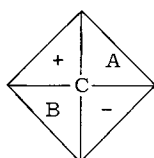
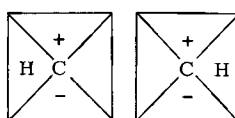
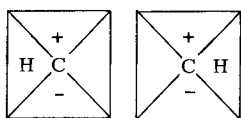
[37] Siehe: J. L. Fry, C. J. Lancelot, L. K. M. Lam, J. M. Harris, R. C. Bingham, D. J. Raber, R. E. Hall u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2540 (1970).

[38] G. A. Olah, G. Klopman, R. H. Schlosberg, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3261 (1969); J. J. C. Mulder u. J. S. Wright, Chem. Phys. Lett. 5, 445 (1970).



Die Beschreibung des stereochemischen Verlaufs der Umsetzung (34a)  $\rightarrow$  (34d) aufgrund der Woodward-Hoffmann-„frontier-orbital“-Methode entspricht einem disrotatorischen Prozeß (34c)  $\rightarrow$  (34d).

Das topologische Äquivalent des Vorgangs (34a)  $\rightarrow$  (34d) ergibt sich aus der Forderung der Koordinaten-Erhaltung.



(34e)

(34f)

Wie man der symbolhaften Darstellung (34e) entnehmen kann, passen die Koordinaten sowohl für den Übergangskomplex (34c) als auch für die Anfangs- und Endzustände (34a) und (34d). Der Inhalt der skizzierten Darstellung kann ebenfalls algebraisch wiedergegeben werden durch die Abbildung der Indexmenge aller interessierenden Molekülteile auf die Indices ihrer Koordinaten, jedoch reicht im vorliegenden Fall die einfache graphische Darstellung aus.

Für das (verbotene) konrotatorische Analogon von Beispiel 28 gibt es kein Koordinatensystem, das während der Umsetzung erhalten bleibt, wenn man die Überlappung von Orbitalen mit entgegengesetzter Phase ausschließt. Betrachtet man beispielsweise die Koordinaten eines konrotatorischen Übergangskomplexes in (34f), so stellt man fest, daß die phasengleiche Überlappung der AOs der sich öffnenden  $\sigma$ -Bindung von (34a) eine phasenumgekehrte (verbotene)  $\pi$ -Überlappung in (34d) zur Folge hat und umgekehrt.

#### 4. Schlußbetrachtung

Es war nicht unsere Absicht, sämtliche Aspekte und Einsatzmöglichkeiten der modernen Mathematik in der Chemie zu erörtern und anhand von Beispielen zu demonstrieren. Sicherlich werden auch in vielen Fällen

die hier angeschnittenen Probleme eleganter zu lösen sein. Oft wagten wir uns noch nicht weiter vor als bis an die Schwelle eines Problem-Komplexes, aber hoffentlich weit genug, um Interesse zu wecken und Entwicklungsrichtungen aufzuzeigen. Die vorliegende Abhandlung sollte als ein Kompromiß gesehen werden zwischen dem Versuch, die erforderliche mathematische Strenge zu wahren und dem Bestreben, einen möglichst breiten Leserkreis anzusprechen.

Klassifizierungsprobleme und Nomenklaturfragen sind vorrangig behandelt worden, weil auf diesen Gebieten die Nützlichkeit elementarer topologischer und gruppentheoretischer Konzeptionen besonders offenkundig ist und die einfachen Anwendungsbeispiele mühelos in die neue Denkweise einführen. Die Diskussion von Nomenklaturfragen ist in diesem Beitrag auch deshalb sehr ausführlich, weil eine Nomenklatur nur dann brauchbar ist, wenn sie vollständig definiert ist in ihrem Anwendungsbereich, der hier fast die gesamte Chemie umfaßt.

Die Geschichte der Chemie ist reich an Nomenklaturvorschlägen, die in der Mehrheit spezifisch auf eng gefaßte Klassen sehr ähnlicher Verbindungen (z. B. Steroide) zugeschnitten waren; wenige bezogen sich auf

eine universelle Nomenklatur. Einige von ihnen sind allgemein akzeptiert worden und werden heute verwendet, andere dagegen gerieten – oft unverdient – in Vergessenheit.

Die nun vorgelegte Permutations-Nomenklatur unterscheidet sich wesentlich von früheren Versuchen, eine universelle chemische Nomenklatur so zu definieren, daß sie auch in „pathologischen Fällen“ nicht versagt – wie vor Molekülen mit komplizierter Stereochemie. Im Gegensatz zu anderen Nomenklatorsystemen behandelt die Permutations-Nomenklatur die Moleküle als Ganzes und zerlegt sie nur in Ausnahmefällen in Untereinheiten, die getrennt beschrieben werden.

Die Permutations-Nomenklatur „beschreibt“ ein Molekül nicht, sie gibt vielmehr an, wie ein räumliches Modell eines Moleküls aufzubauen ist, z. B. mit Dreiding-Modellen. Die Deskriptoren der Moleküle entstammen einem mengenalgebraischen Formalismus, der für die Chemie eine tiefere Bedeutung hat.

In vielen Fällen sind die schon eingeführten Nomenklatorsysteme völlig ausreichend und scheinen im Ge-

brauch bequemer zu sein als die Permutations-Nomenklatur. Für offenkettige chirale Verbindungen mit mehreren Chiralitätszentren erfüllt die (R),(S)-Nomenklatur ihren Zweck zufriedenstellend. Hingegen ist die (R),(S)-Nomenklatur für Verbindungen wie (3), für deren Benennung es unseres Wissens keine Alternative zu den Deskriptoren gibt, völlig ungeeignet, da ihre Definitionen Probleme dieser Art gar nicht erfassen. Für Metallkomplexe mit Koordinationszahlen größer als vier ist die Permutations-Nomenklatur ebenfalls die einzig akzeptable Lösung<sup>[45]</sup>.

Auch bei Molekülen mit einem polycyclischen Gerüst und komplizierter Stereochemie wird die Permutations-Nomenklatur den Alternativen vorzuziehen sein und oft die einzige Möglichkeit bieten, diese Moleküle eindeutig zu beschreiben, wenn man von Stoffklassen wie z. B. den Steroiden absieht, die sich sehr eng an ihre Bezugssysteme anlehnen und Semi-Trivialnomenklaturen haben. Einige der in jüngster Zeit vorgeschlagenen computer-orientierten Nomenklatorsysteme<sup>[46]</sup> werden zum Teil topologische Nomenklatur-Systeme genannt; dies bezieht sich auf den Gebrauch der Theorie der Graphen für die Darstellung der chemischen Konstitution.

Da die in unserem Beitrag diskutierten Formalismen offenkundig für die Behandlung der Enantiotopizität<sup>[46]</sup>, Diastereotopizität<sup>[47]</sup> und Prochiralität<sup>[48]</sup> geeignet sind, wird auf diese Themen nicht näher eingegangen.

Innerhalb des vorgestellten Denksystems scheint Chiralität nur ein untergeordneter Aspekt der Permutations-Isomerie zu sein. Indes ist Chiralität für die Chemie von universeller Bedeutung und ein Prüfstein für alle Versuche, die Stereochemie theoretisch zu erfassen. Ein Formalismus, der nicht imstande ist, allen Arten

von chemischer Chiralität gerecht zu werden, ist wohl nur sehr begrenzt nützlich. Bei unserem Vorgehen wird das Spiegelbild eines Chiroids nicht als plan gespiegeltes, sondern als irgendein vom Objekt unterscheidbares Spiegelbild wiedergegeben. Der Permutations-Formalismus kann Chiroide der Klassen **a** und **b** nomenklaturmäßig eindeutig charakterisieren.

Die formalistische Betrachtung der Permutationsmöglichkeiten der Liganden an einem pentatopalen Gerüst führte zu einer widerspruchsfreien Beschreibung des Mechanismus der pentatopalen Isomerisierungen. Mit diesem Beispiel und der Diskussion einer neuen Variante der Beschreibung des Ablaufs der Wittig-Reaktion wollen wir die Möglichkeiten solcher Betrachtungsweise aufzeigen.

Schon in früheren Arbeiten wurden topologische Konzeptionen zur Beschreibung von Übergangskomplexen verwendet. Der von Evans<sup>[39]</sup> und Dewar<sup>[40]</sup> eingeführte Begriff „Isokonjugation“ basiert auf topologischen Vorstellungen und erweist sich als sehr nützlich für das Verständnis von Reaktionsabläufen.

Wir beabsichtigen die Untersuchung der Zusammenhänge weiterer chemischer und biochemischer Umsetzungen mit mathematischen Strukturen. Hydrophobe Wechselwirkungen, Quartärstrukturen von Proteinen, Nucleinsäure-Strukturen und enzymatische Prozesse stellen Probleme, zu deren Lösung logische Strukturen vielversprechend eingesetzt werden können.

*Es ist uns ein Bedürfnis, dankbar auf die Mitwirkung von Professor J. Dugundji hinzuweisen, der uns mit vielen Ratschlägen, Anregungen und kritischen Diskussionen gangbare Wege aufzeigte und auch half, Trugschlüsse zu vermeiden. Wir danken Herrn Professor E. Ruch sehr herzlich, der uns in vielen Diskussionen und durch seine Gastvorlesung über Chiralität im Okt./Nov. 1969 in Los Angeles anregte. Wir danken weiterhin den Professoren M. Eigen, F. Hawthorne, K. Kirschner, G. E. A. Segal und W. K. Wilmarth sowie Dr. G. Kaufhold für wertvolle Hinweise, Frau C. Gillespie, Frau A. Marquarding und Frau V. Schneider für ihre Mithilfe bei der Abfassung des Manuskripts.*

Eingegangen am 16. April 1970 [A 785]

## ZUSCHRIFTEN

### 4-Isothiocyanato-benzolsulfonsäure als Reagens für einen eindeutigen Peptidabbau nach Edman

Von Christian Birr, Christian Reitel und Theodor Wieland<sup>[\*]</sup>

Das von Edman<sup>[1]</sup> entwickelte Verfahren zur Sequenzanalyse von Peptiden, bei dem die N-terminale Aminosäure eines Proteins mit Phenylisothiocyanat umgesetzt, als 5-Thiazolion abgespalten und nach Umlagerung zum Thiohydantoinderivat nachgewiesen wird, ist mehrfach modifiziert worden. Alle Abbauparianten kranken aber an einem gemeinsamen Mangel: Unvollständig abgebaute Peptidanteile werden im nächsten Abbaucyclus wieder erfaßt; dadurch treten bei der Abbaureaktion von Schritt zu Schritt mehrere Thiohydan-

toine nebeneinander auf, so daß es nach einigen Cyclen immer schwieriger und schließlich unmöglich wird, das Haupt-Abbauprodukt in dem Störpegel von Nebenprodukten zu identifizieren. Dies gilt vor allem für monotone Peptidsequenzen.

Wir fanden nun nach einer mit Just<sup>[2]</sup> erarbeiteten Anregung, daß die Verwendung von 4-Isothiocyanato-benzolsulfonsäure<sup>[3]</sup> einen einfachen Weg zur eindeutigen Identifizierung der Abbauprodukte einer Peptidsequenz ermöglicht. Das bei diesem Edman-Abbau entstandene sulfonierte Phenylthiocarbamoyl-Peptid (1) kann leicht von nicht umgesetzten Peptidanteilen durch Ionenaustauschchromatographie an DEAE-Sephadex (Cl<sup>-</sup>-Form, Durchmesser 1.5 cm, Länge 20 cm) abgetrennt werden. Beim Eindampfen des sauren Säuleneluates wird die N-terminale Aminosäure vom Peptid abge-