

- [45] E. K. Hulet, R. W. Lougheed, J. D. Brady, R. E. Stone u. M. S. Coops, *Science* 158, 486 (1967).
- [46] L. J. Nugent, R. D. Baybarz u. J. L. Burnett, *J. Phys. Chem.* 73, 1177 (1969).
- [47] V. I. Spitsyn, A. D. Gelman, N. N. Krot, M. P. Mefodiyeva, F. A. Zakharova, Y. A. Komkov, V. P. Shilov u. I. V. Smirnova, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31, 2733 (1969).
- [48] M. Pagès, F. Nectoux u. W. Freundlich, *Radiochem. Radioanal. Lett.* 7, 155; 8, 147 (1971).
- [49] C. Keller u. H. Seiffert, *Angew. Chem.* 81, 294 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 279 (1969).
- [50] C. K. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* 2, 549 (1968).
- [51] C. K. Jørgensen, *Mol. Phys.* 2, 96 (1959).
- [52] M. Haüssinsky u. C. K. Jørgensen, *J. Chim. Phys.* 63, 1135 (1966).
- [53] R. Zalubas, *J. Opt. Soc. Amer.* 58, 1195 (1968).
- [54] P. F. A. Klinkenberg, *Physica* 16, 618 (1950).
- [55] G. Racah, *Physica* 16, 651 (1950).
- [56] C. K. Jørgensen: *Lanthanides and Elements from Thorium to 184*. Academic Press, im Druck.
- [57] J. L. Ryan u. C. K. Jørgensen, *Mol. Phys.* 7, 17 (1963).
- [58] G. Herrmann u. K. E. Seyb, *Naturwissenschaften* 56, 590 (1969).
- [59] J. H. D. Jensen, *Angew. Chem.* 76, 69 (1964).
- [60] A. Marinov, C. J. Batty, A. I. Kilvington, G. W. A. Newton, V. J. Robinson u. J. D. Hemingway, *Nature* 229, 464 (1971).
- [61] A. Marinov, C. J. Batty, A. I. Kilvington, J. L. Weil, A. M. Friedman, G. W. A. Newton, V. J. Robinson, J. D. Hemingway u. D. S. Mather, *Nature* 234, 212 (1971).
- [62] D. D. Clark, *Physics Today*, 23 (December 1971).
- [63] R. Bimbot, C. Deprun, D. Gardès, H. Gauvin, Y. Le Beyec, M. Lefort, J. Péter u. B. Tamain, *Nature* 234, 215 (1971).
- [64] C. K. Jørgensen u. M. Haüssinsky, *Radiochem. Radioanal. Lett.* 1, 181 (1969).
- [65] O. L. Keller, J. L. Burnett, T. A. Carlson u. C. W. Nestor, *J. Phys. Chem.* 74, 1127 (1970).
- [66] A. V. Grosse, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 509 (1965).
- [67] J. G. Malm, H. Selig, J. Jortner u. S. A. Rice, *Chem. Rev.* 65, 199 (1965).
- [68] C. K. Jørgensen, *Halogen Chem. I*, 265 (1967).
- [69] B. Fricke u. J. T. Waber, *Actinide Rev. I*, 433 (1971).
- [70] T. C. Tucker, L. D. Roberts, C. W. Nestor, T. A. Carlson u. F. B. Malik, *Phys. Rev.* 174, 118 (1968).
- [71] B. Fricke, W. Greiner u. J. T. Waber, *Theor. Chim. Acta* 21, 235 (1971).
- [72] R. A. Penneman, J. B. Mann u. C. K. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* 8, 321 (1971).
- [73] N. B. Mikheev et al., *Dubna-Report Nr. 6-6341* (1972); vgl. auch *Nachr. Chem. Tech.* 20, 433 (1972).

Experimentelle Prüfung von Näherungsansätzen für Chiralitätsfunktionen am Beispiel der optischen Aktivität von Allen-Derivaten im Transparenzgebiet

Von Ernst Ruch, Wolfgang Runge und Günter Kresze^[*]

Die optische Aktivität von Phenylallencarbonsäuren ist mit dem verkürzten „Polynom-Ansatz“^[12] quantitativ sehr gut beschreibbar, wie sich dem Vergleich von errechneten und gemessenen Daten von bekannten oder zu diesem Zweck synthetisierten Verbindungen entnehmen läßt. Die „T_d-Komponente“ des Drehwinkels, die nach der Theorie der Chiralitätsfunktionen^[11] bei Methan-Derivaten mit T_d-symmetrischen Bindungswinkeln und Liganden geeigneter Symmetrie und Fixierung allein maßgebend ist, kann bei Allen-Derivaten vernachlässigt werden. Aus diesem Grund und da Allen-Derivate zu einer a-Klasse gehören^[16], liefert bereits die Sequenz der Parameterwerte für die vier Liganden das Vorzeichen der optischen Drehung und zugleich das Konfigurationsmerkmal.

1. Theoretische Problemstellung

Die Drehung der Polarisationssebene eines linear polarisierten Lichtstrahls beim Durchtritt durch ein nicht-racemisches Gemisch chiraler Moleküle in einem achiralen Lösungsmittel ist ein spezielles Beispiel für eine Chiralitätsbeobachtung. Unter „Chiralitätsbeobachtung“ sei per definitionem^[1a] die Messung eines Zahlenwertes an chiralen Objekten oder einem Gemisch solcher Objekte verstanden, die für spiegelbildliche Objekte den gleichen Betrag, aber entgegengesetztes Vorzeichen liefert.

Die Chiralität erweist sich als ein Phänomen mit aufschlußreicher Struktur, und Chiralitätsfunktionen^[1a] als die mathematischen Ausdrücke für Chiralitätsbeobachtungen repräsentieren diese Struktur in übersichtlicher Form, wenn wir die Chiralität jeweils an Molekülklassen folgender Definition untersuchen.

Die Klasse umfasse ein Molekül mit achiralem Molekülgerüst und seine Derivate. Die einzelnen Vertreter der Klasse, das Stammolekül und seine Derivate, unterscheiden sich durch Art und Verteilung von Liganden auf vorgegebene Gerüstplätze, und das gemeinsame Klassenmerkmal bestehe in dem achiralen Molekülgerüst.

Die Möglichkeit zu einer systematischen theoretischen Analyse des Chiralitätsphänomens an einer solchen Klasse basiert auf einer Idealisierung. Sie besteht in der Annahme, daß die Art der Fixierung eines Liganden nicht von der Natur der Nachbarliganden abhängt und Moleküle mit

[*] Prof. Dr. E. Ruch
Institut für Quantenchemie der Freien Universität
1 Berlin 45, Holbeinstraße 48
Prof. Dr. G. Kresze und Dr. W. Runge
Organisch-chemisches Laboratorium der
Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

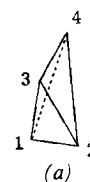
Liganden einer einzigen Sorte jeweils die Symmetrie des Gerüsts haben. In dieser Forderung dokumentiert sich eine gewisse Auswahl von zulässigen Ligandensorten. Die Liganden müssen nämlich von solcher Art und so fixiert sein, daß Drehungen und Spiegelungen des Moleküls, die das Molekülgerüst mit sich zur Deckung bringen und einen der Gerüstplätze als Fixpunkt haben, für den jeweiligen Liganden an dieser Stelle Symmetrieeoperationen sind. Insoweit Abweichungen von dieser Voraussetzung mäßigen Einfluß auf das Meßresultat haben, kann der Spezialfall im Sinne einer Störung behandelt werden. Eine im wesentlichen algebraische Theorie, die sich auf jede Art von Chiralitätsbeobachtung und jede Molekülklasse der genannten Art bezieht, ist in^[1a] vorgestellt und in einem Übersichtsartikel ohne mathematische Details vor kurzem skizziert worden^[1b]. In den Resultaten bieten sich dem Chemiker drei verschiedenartige Aspekte:

1. Die Theorie gibt ein Strukturkonzept für das Chiralitätsphänomen in solchen Molekülklassen, das von der Art und der Bedeutung des Symmetriekonzepts im Bereich der Spektren ist.
2. Sie liefert daher auch strukturelle Hinweise für eine quantenmechanische oder klassische Behandlung spezieller Chiralitätsbeobachtungen an den Molekülen der jeweiligen Klasse.
3. Sie kann in Form von Näherungsansätzen^[1, 2], die durch mathematische Einfachheit ausgezeichnet sind, als semiempirische Methode zur Berechnung von Chiralitätsbeobachtungen Verwendung finden. Dabei werden nur formal erklärte Bestimmungsstücke des Ansatzes, wie z. B. ligandenspezifische Parameter, aus dem Experiment bestimmt und allenfalls a posteriori physikalisch interpretiert. Natürlich ist mit der quantitativen Beschreibung einer Chiralitätsbeobachtung durch eine Chiralitätsfunktion auch die theoretische Bestimmung der Konfiguration eines Moleküls gewährleistet.

Es ist speziell der zuletztgenannte Aspekt, der bezüglich seiner quantitativen Kompetenz hier an der Klasse der Allen-Derivate für die optische Aktivität im Transparenzgebiet getestet werden soll. Zunächst sollen jedoch Resultate der allgemeinen Theorie – insoweit sie unser spezielles Problem betreffen – skizziert werden, um das Verständnis für den Sinn der experimentellen Maßnahmen vorzubereiten.

Die algebraische Analyse gestattet exakt zu formulieren, welche Eigenschaften ein mathematischer Ansatz haben muß, damit er auch an jedem möglichen nicht-racemischen Gemisch von Molekülen gegebener Bruttoformel, also an jedem nicht-racemischen Isomerengemisch eine Chiralitätsbeobachtung zu beschreiben imstande ist. Anlaß zu dieser Forderung sind Bedenken an der Güte spezieller Ansätze, Bedenken, die von Molekülklasse zu Molekülklasse verschiedenartig sind und – wie gezeigt wurde^[1a] – allgemein entfallen, wenn der Ansatz die vorhin erörterte Eigenschaft hat. Es ist zu bemerken, daß nahezu alle bisherigen Theorien der optischen Aktivität dieser Forderung nicht genügen. Es zeigt sich, daß die „qualitativ vollständige Chiralitätsfunktion“ für eine Klasse sich additiv aus Komponenten mit unterschiedlicher Struktur zu-

sammensetzt. Im Falle einer Molekülklasse mit Ligandenplätzen an den Ecken eines Tetraeders von der Symmetrie D_{2d} entsprechend (a) gibt es zwei solcher Komponenten.

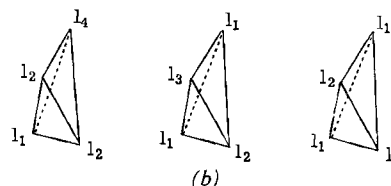


Wenn wir mit $\varphi(l_1, l_2, l_3, l_4)$ die qualitativ vollständige Chiralitätsfunktion für die Klasse mit dem Gerüst (a) in Abhängigkeit von der Natur der Liganden an den Gerüststellen 1, 2, 3 und 4 bezeichnen, schreiben wir also:

$$\varphi(l_1, l_2, l_3, l_4) = \varphi_1(l_1, l_2, l_3, l_4) + \varphi_2(l_1, l_2, l_3, l_4) \quad (1)$$

Die Struktur der beiden Komponenten φ_1 und φ_2 ergibt sich aus der allgemeinen Theorie^[1a]. Sie zeigt sich in Konsequenzen, mit deren Feststellung wir uns hier begnügen wollen, und wir verweisen auf den speziellen qualitativ vollständigen Näherungsansatz (3), an dem sich dieser Sachverhalt verifizieren läßt.

Die Chiralitätsfunktion $\varphi_2(l_1, l_2, l_3, l_4)$ verschwindet, wenn zwei der Liganden von gleicher Art sind, also auch für chirale Moleküle des Typs (b).



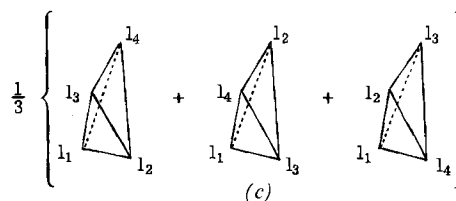
Die Chiralitätsfunktion $\varphi_1(l_1, l_2, l_3, l_4)$ genügt der Identität:

$$\varphi_1(l_1, l_2, l_3, l_4) + \varphi_1(l_1, l_3, l_4, l_2) + \varphi_1(l_1, l_4, l_2, l_3) \equiv 0 \quad (2)$$

Sie trägt also nicht zu der Funktion

$$\frac{1}{3} \{ \varphi(l_1, l_2, l_3, l_4) + \varphi(l_1, l_3, l_4, l_2) + \varphi(l_1, l_4, l_2, l_3) \}$$

bei, die entsprechend einer Überlagerung von Beiträgen der Komponenten eines Isomerengemisches vom Typ (c)



die Chiralitätsbeobachtung an diesem nicht-racemischen Gemisch beschreibt.

Es sind zwei Näherungsverfahren entwickelt worden^[1, 2], und eines davon, der „Polynom-Ansatz“, soll hier Verwendung finden. Er besteht darin, für jede Komponente

ein Polynom niedrigsten Grades in ligandenspezifischen Parametern einzuführen. Im hier diskutierten Beispiel handelt es sich um zwei Polynome mit den Parametern $\lambda(l_i)$ und $\mu(l_i)$, die wir im folgenden als λ - und μ -Komponente bezeichnen wollen. Der Ansatz für die optische Drehung nach diesem Verfahren wird mit $\chi(l_1, l_2, l_3, l_4)$ bezeichnet und lautet:

$$\chi(l_1, l_2, l_3, l_4) = \varepsilon_1 [\lambda(l_1) - \lambda(l_2)] [\lambda(l_3) - \lambda(l_4)] + \varepsilon_2 [\mu(l_1) - \mu(l_2)] [\mu(l_3) - \mu(l_4)] \quad (3)$$

Dabei hat das λ -bzw. μ -Polynom die genannten Eigenschaften von ϕ_1 bzw. ϕ_2 . Die Parameter $\lambda(l_i)$ und $\mu(l_i)$ können entweder aufgrund einer quantenmechanischen Rechnung ermittelt werden und erfahren dabei ihre physikalische Interpretation oder sie werden aus Messungen der optischen Aktivität bestimmt. Die Koeffizienten ε_1 und ε_2 bezeichnen Vorzeichenfaktoren $+1$ oder -1 , die für alle Moleküle der Klasse dieselben sind und sich ebenfalls quantenmechanisch oder experimentell ergeben. Moleküle vom Typ (b) oder Isomerengemische vom Typ (c) repräsentieren experimentelle Anordnungen, an denen eine Messung der optischen Aktivität nur von Parametern jeweils einer Sorte abhängt. Dies zeigt sich an den Formeln (4) und (5):

$$\chi(l_1, l_2, l_3, l_4) = \varepsilon_1 [\lambda(l_1) - \lambda(l_2)] [\lambda(l_3) - \lambda(l_4)] \quad (4)$$

bzw.

$$\frac{1}{2} \{ \chi(l_1, l_2, l_3, l_4) + \chi(l_1, l_3, l_4, l_2) + \chi(l_1, l_4, l_2, l_3) \} = \varepsilon_2 [\mu(l_1) - \mu(l_2)] [\mu(l_3) - \mu(l_4)] \quad (5)$$

Die Transformationseigenschaften der beiden Komponentenfunktionen gestatten eine weitere physikalische Interpretation.

Im Falle eines Gerüsts von der Symmetrie des regulären Tetraeders T_d repräsentiert das Ensemble (c) ein chirales Molekül in drei verschiedenen Lagen, und die Chiralitätsfunktion für ein mengengleiches Ensemble solcher Moleküle ist entsprechend Gleichung (5) die μ -Komponente allein. Wir können in diesem Grenzfall alle $\lambda(l_i)$ gleich Null setzen. Die λ -Komponente hingegen gewinnt für D_{2d} -symmetrische Gerüste mit zunehmender Abweichung von der T_d -Symmetrie wachsend an Bedeutung und beschreibt schließlich den relevanten Teil des Phänomens, wie sich unter Berufung auf das zweite Näherungsverfahren^[1a] sowie auf eine quantenmechanische Behandlung^[3] zeigen läßt.

Der Grenzfall eines Gerüsts von der Symmetrie des regulären Tetraeders ist maßgebend für Methan-Derivate (T_d -Derivate). Die Allene stellen möglicherweise ein praktisches Beispiel für den anderen Grenzfall. Da die kumulierten Doppelbindungen $>C=C=C<$ als Gerüstchromophor starken Einfluß auf das Meßresultat haben, der D_{2d} -symmetrische Einfluß also dem T_d -symmetrischen sehr unähnlich ist, kann damit gerechnet werden, daß die μ -Komponente hier klein ist, vielleicht sogar gegenüber dem Beitrag der λ -Komponente vernachlässigt werden darf.

Diese Vermutung ist experimentell nachprüfbar!

Erstens sollte die optische Drehung für ein Isomerengemisch vom Typ (c), d. h. das arithmetische Mittel der Drehungen von den einzelnen Komponenten in dem Gemisch, Null oder zumindest klein sein gegenüber den Drehungen der einzelnen Komponenten, wenn unsere Vermutung richtig ist.

Zweitens zeigen chirale Allen-Derivate mit einem Paar oder zwei Paaren gleichartiger Liganden ausgeprägte optische Aktivität. Wir können daraus entnehmen, daß die λ -Komponente wesentliche Beiträge liefert, und können die λ -Parameter von Liganden aus den optischen Daten entsprechender Verbindungen berechnen. Die Frage, ob die μ -Komponente vernachlässigt werden darf und der „verkürzte Näherungsansatz“ quantitativ ausreichende Aussagen ergibt, ist dann entschieden, wenn die optische Drehung von Allen-Derivaten mit vier verschiedenen Liganden zufriedenstellend mit den gefundenen λ -Parametern allein berechnet werden kann.

Unser λ -Polynom ist formal identisch mit einer Formel von Brewster^[4], die aus einer Analogie zum Verhalten von Spiralen gegenüber linear polarisiertem Licht abgeleitet ist und insofern eine interessante Interpretation der λ -Komponente darstellt. Die Brewstersche Formel enthält physikalisch präjudizierte Parameter, ihre Anwendung erfordert die Kenntnis von Ligandenpolarisierbarkeiten, der Anwendungsbereich ist durch die stark vereinfachte Modellvorstellung begrenzt.

Falls sich unsere Formel in der qualitativ vollständigen [Gl. (3)] oder in der verkürzten Form [Gl. (4)], quantitativ an einer Zahl von Allen-Derivaten bestätigt, die merklich größer ist als die Zahl der zu bestimmenden Parameter, falls wir also in der quantitativen Kompetenz des Polynom-Ansatz die Regel sehen können, gewinnen wir zugleich ein Verständnis für Abweichungen von dieser Regel. Unstimmigkeiten geben dann z. B. wertvolle Hinweise auf Assoziation, Dimerisierung, spezifische Wechselwirkung spezieller Liganden in Nachbarstellung etc. Da unser Ansatz alle Molekülklassen mit Liganden an den Ecken eines Tetraeders der Symmetrie D_{2d} betrifft, verspricht eine Gegenüberstellung von Ligandenparametern für Klassen mit verschiedenen Gerüsten, wie den Derivaten von Spiranen, vom Biphenyl, Biazulen u. a., einen interessanten Vergleich bezüglich der unterschiedlichen Rolle der Liganden und des unterschiedlichen Einflusses vom Gerüst. Auch Abweichungen von der D_{2d} -Symmetrie infolge einer Verdrillung zweier Gerüstteile zur Symmetrie D_2 , wie das z. B. bei den Biphenyl-Derivaten der Fall ist, sollten dann in Form additiver Beiträge zur optischen Aktivität erkennbar werden, und diese Beiträge könnten durch geeignete experimentelle Maßnahmen untersucht werden. Das Prinzip ist dabei demjenigen ähnlich, das hier zur gesonderten Messung der λ - und μ -Komponente diskutiert worden ist.

Ein Vergleich der Anzahl der voneinander verschiedenen Enantiomerenpaare $Z_p(p)$, die grundsätzlich mit Liganden von im ganzen p verschiedenen Sorten möglich sind, zeigt den heuristischen Wert von Ansatz (3). Die Bestimmung der Parameter $\lambda(l)$ und $\mu(l)$ ist jeweils nur bis auf eine gemeinsame additive Konstante erforderlich, da beide Polynome nur von Differenzen der Parameterwerte abhängen.

Wir setzen daher die Parameterwerte für Wasserstoff Null, also $\lambda(\text{H})=0$ und $\mu(\text{H})=0$. Die Anzahl $Z_p(p)$ der verschiedenen Enantiomerenpaare mit Liganden aus einem Sortiment von p Sorten liefert uns eine Abzählformel, die in^[5] allgemein abgeleitet ist und für Allen-Derivate in folgende Form gebracht werden kann:

$$Z_p(p) = \frac{1}{2}p(p-1)\{(p-2)(p+1)+4\}$$

Tabelle 1.

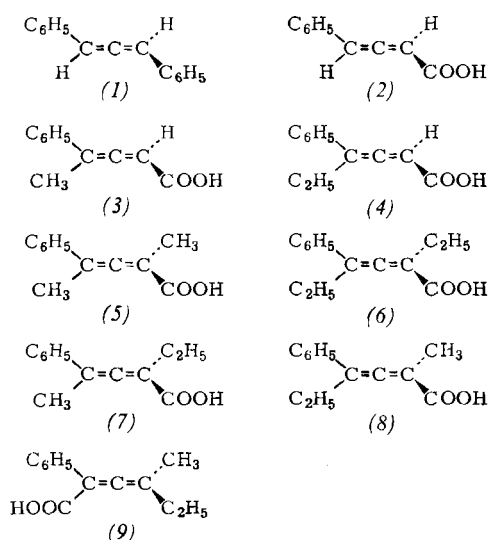
p	1	2	3	4	5	6	10
$Z_p(p)$	0	1	6	21	55	130	1035

Tabelle 1 veranschaulicht die Formel anhand einiger Beispiele und gibt so einen Begriff von der möglichen Leistungsfähigkeit des Polynom-Ansatzes für ein halbempirisches Vorgehen.

2. Experimentelle Maßnahmen zum Test der Theorie

Der experimentelle Test erfordert ein Sortiment von optisch reinen Derivaten, die sich nicht im Verhältnis der Enantiomerie befinden und deren Anzahl größer ist als die Zahl der dabei vorkommenden Ligandenarten. In der Literatur findet man viele optisch aktive Allene beschrieben, häufig sind die Verbindungen jedoch nicht vollständig in ihre Antipoden zerlegt worden, oder ihre optische Reinheit ist nicht bekannt. Daher mußten neue Verbindungen mit dem oben genannten Ziel synthetisiert und in die Enantiomere gespalten werden.

Es erwies sich als experimentell vorteilhaft und theoretisch zulässig, den Test zunächst auf die Liganden H, CH₃, C₂H₅, C₆H₅, COOH zu beschränken und die Verbindungen (1)–(9), genauer deren Enantiomere zu untersuchen.



Die Molekularrotationen (das molare Drehvermögen) der optisch reinen Allen-Derivate (1)^[6] sowie (2) bis (4)^[7]

waren bekannt, die übrigen Verbindungen haben wir synthetisiert und (5)–(8) in die Antipoden zerlegt^[8]; bei (9) gelang die Spaltung trotz wiederholter Versuche nicht.

Aus diesem Grunde war es noch nicht möglich, die nahe-liegende Frage zu beantworten, ob das arithmetische Mittel der Drehungen der Verbindungen (7), (8) und (9) sehr klein ist, um so die Relevanz der μ -Komponente in der qualitativ vollständigen Chiralitätsfunktion zu prüfen. Wir messen daher Derivate mit Paaren gleicher Liganden, also die Verbindungen (1), (2), (5) und (6) zur Bestimmung von ϵ_1 und der λ -Parameter aller in unseren Verbindungen auftretenden Liganden und berechnen damit die optische Drehung für die übrigen Verbindungen unter der Annahme, daß die μ -Komponente keinen Beitrag liefert.

Für den Test ist die Bestimmung der Molekularrotation unter möglichst gleichen Bedingungen erforderlich. Um den gerade bei Carbonsäuren möglichen Einfluß von Dissoziation, Assoziation und Solvation auf die Drehwerte auszuschalten, wurden die Messungen an etwa gleich konzentrierten Lösungen in Äthanol durchgeführt. Aus der Literatur standen Werte des Drehvermögens für die Verbindungen (1) in Äthanol und (2) in Methanol zur Verfügung. Der Drehwert für (2) wurde mit dem Lorentz-Faktor $(n^2+2)/3$ auf Äthanol umgerechnet. Diese Korrektur ist zwar problematisch, aber unerheblich und im Sinne unserer Absicht konsequent. In den Tabellen 2–6 finden sich im folgenden jeweils auf Äthanol bezogene Drehwerte, die mit einem Stern (*) markiert sind, wenn sie nicht in diesem Lösungsmittel gemessen, sondern durch die genannte Korrektur aus den in Methanol gemessenen Werten umgerechnet wurden. Die Drehwerte beziehen sich auf die Natrium-D-Linie ($\lambda = 589 \text{ nm}$).

Bei den Verbindungen (2), (3) und (4) ist durch chemischen Abbau gesichert^[7], bei den schon früher^[10] partiell gespaltenen Verbindungen (5) und (8) durch kinetische Racematspaltung wahrscheinlich gemacht, daß die Komponenten mit positiver Drehung die in den Formeln angegebenen (S)-Konfigurationen haben. Auch die positiv drehende Verbindung (1) besitzt diese Konfiguration^[9]. Es ist daher anzunehmen, daß bei den ähnlichen Derivaten (6) und (7) die angegebenen Konfigurationen eine positive Drehung bewirken. Wir haben dies durch Auswertung des Circular dichroismus bestätigt^[8].

3. Resultate und ihre Diskussionen

Tabelle 2 enthält in der zweiten Spalte experimentell bestimmte Werte des molaren Drehvermögens $[\Phi]_D^{25}$. Damit findet man $\epsilon_1 = 1$, und mit der Festsetzung $\lambda(\text{H})=0$ lassen

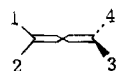
Tabelle 2. Gemessene und nach Gl. (4) berechnete optische Drehung von (S)-konfigurierten Allen-Derivaten.

Verbindung	$[\Phi]_D^{25}$	χ	$\lambda(\text{H})$	= 0
			$\lambda(\text{C}_6\text{H}_5)$	= +44.3
(1)	+1958	+1960	$\lambda(\text{COOH})$	= +15.4
(2)	+686*	+682	$\lambda(\text{CH}_3)$	= +7.7
(5)	+280	+282	$\lambda(\text{C}_2\text{H}_5)$	= +12.6
(6)	+89	+89		

sich die Parameterwerte $\lambda(\text{C}_6\text{H}_5)$, $\lambda(\text{COOH})$, $\lambda(\text{CH}_3)$ und $\lambda(\text{C}_2\text{H}_5)$ berechnen. In der dritten Spalte sind die mit diesen Daten errechneten Molekularrotationen aufgeführt. Die Übereinstimmung ist hier nur eine Frage der Genauigkeit in der Berechnung der λ -Werte.

Tabelle 3 führt analog gemessene und errechnete Drehwerte für die Verbindungen (3), (4), (7) und (8) auf. Die Abweichung für (4) ist wenig mehr als der experimentellen Fehlergrenze entspricht. Wir können damit zumindest für die Allen-Carbonsäuren sagen, daß die μ -Komponente praktisch verschwindet und der verkürzte Ansatz

$$\chi(l_1, l_2, l_3, l_4) = [\lambda(l_1) - \lambda(l_2)][\lambda(l_3) - \lambda(l_4)] \quad (4a)$$



zur Berechnung von Drehwinkeln bei Allen-Derivaten ausreicht.

Tabelle 3. Gemessene und nach Gl. (4a) berechnete optische Drehung von (*S*)-konfigurierten Allen-Derivaten.

Verbindung	$[\Phi]_D^{25}$	χ
(3)	+565*	+564
(4)	+537*	+488
(7)	+103	+102
(8)	+253	+244

Die in Abschnitt 1 genannte algebraische Theorie, Ausgangspunkt für unsere Analyse, liefert uns den Polynom-Ansatz als einen Näherungsansatz mit den geforderten Transformationseigenschaften. Die Konzeption für den Näherungsansatz beruht auf der Vorstellung, daß im Falle ähnlicher Liganden – wobei der Begriff „ähnlich“ nicht festgelegt zu sein braucht – der allgemeine Ansatz in ligandenspezifischen Parametern bei einer Reihenentwicklung nach diesen Parametern mit dem ersten nicht verschwindenden Glied abgebrochen werden kann. Wenn wir nicht abbrechen würden, könnten wir die qualitativ vollständige Funktion als Linearkombination der beiden Komponenten von Formel (3) schreiben, wobei die Koeffizienten totalsymmetrische Funktionen in den jeweiligen Parametern sind. Die Näherung rechtfertigt sich also in der Annahme, daß mit geeigneter Wahl der Parameter, d. h. mit einem geeigneten Begriff von Ähnlichkeit, der totalsymmetrische Faktor praktisch konstant wird. Sein Betrag kann dann in die λ -Werte mit aufgenommen werden, und die Koeffizienten werden zu den Faktoren $\varepsilon_1 = \pm 1$ und $\varepsilon_2 = \pm 1$. Eine quantenmechanische Behandlung, die den molaren Drehwinkel von Methan-Derivaten betrifft, zeigt, daß erst in dritter und höherer störungstheoretischer Ordnung nicht-konstante Faktoren auftreten. Sie bestätigt also die Vorstellung von diesem Faktor als einer von der Bruttoformel abhängigen, geringfügigen Korrektur.

Eine Korrektur dieser Art wäre z. B. ein Faktor, der dem Volumen des Moleküls proportional ist, falls dieses Volumen für die betrachteten Moleküle nicht wesentlich verschieden ist. Nehmen wir an, dies sei der Fall, dann würde erst nach Division durch dieses Volumen, d. h. nach Division des molaren Drehvermögens durch die Zahl der Mole-

küle pro cm^3 eine optimale Beschreibung durch den Polynom-Ansatz zustandekommen. Die dafür maßgebenden Parameter sind natürlich neu zu bestimmen. Wir haben den Rest völlig analog zum vorher beschriebenen ebenfalls für die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{25}$ durchgeführt und dabei die Resultate in den Tabellen 4 und 5 erhalten.

Tabelle 4. Gemessene und berechnete spezifische Drehung von (*S*)-konfigurierten Allen-Derivaten.

Verbindung	$[\alpha]_D^{25}$	χ	$\lambda'(\text{H}) = 0$
(1)	+1020	+1018	$\lambda'(\text{C}_6\text{H}_5) = +31.9$
(2)	+428*	+421	$\lambda'(\text{COOH}) = +13.2$
(5)	+149	+148	$\lambda'(\text{CH}_3) = +7.2$
(6)	+41	+41	$\lambda'(\text{C}_2\text{H}_5) = +11.2$

Tabelle 5. Gemessene und berechnete spezifische Drehung von (*S*)-konfigurierten Allen-Derivaten.

Verbindung	$[\alpha]_D^{25}$	χ
(3)	+324*	+326
(4)	+286*	+273
(7)	+51	+49
(8)	+125	+124

Die vorliegenden Befunde sind zu wenig, um eine Entscheidung zwischen den beiden Alternativen zu treffen. In beiden Fällen ist die Übereinstimmung erstaunlich gut, und wir sehen darin ausreichende Veranlassung zu weiteren Experimenten einerseits und zur quantenmechanischen Behandlung der optischen Aktivität von Allen-Derivaten im Transparenzgebiet andererseits, mit dem Ziel einer physikalischen Interpretation der Parameter.

Zur Bestimmung weiterer Parameter werden die auf Äthanol als Lösungsmittel umgerechneten experimentellen (molaren) Drehungen von Verbindung (10) und (11)^[7] verwendet (Tabelle 6).

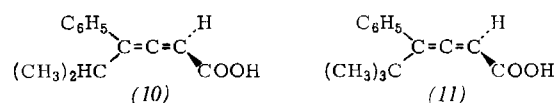


Tabelle 6. Gemessene optische Drehung (*S*)-konfigurierter Allen-Derivate.

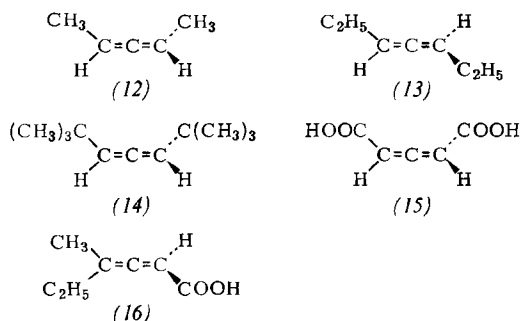
Verbindung	$[\Phi]_D^{25}$	$\lambda((\text{CH}_3)_2\text{CH}) = +16.9$
(10)	+422*	$\lambda((\text{CH}_3)_3\text{C}) = +18.9$
(11)	+390*	

In Tabelle 7 sind in verschiedenen Lösungsmitteln gemessene molare Drehungen der partiell in Antipoden gespaltenen Allen-Derivate (12)–(16) denjenigen gegenübergestellt, die sich für die Überschußkomponente, auf Äthanol als Lösungsmittel bezogen, aus unserer Formel ergeben. Die Überschußkomponenten haben jeweils die in den chemischen Formelbildern angegebene Konfiguration.

Tabelle 7. Gemessene bzw. berechnete optische Drehung von Enantiomergemischen bzw. der reinen Überschußkomponenten.

Verbindung	Lit.	Lösungsmittel	$[\Phi]_D^{25}$	χ
(12)	[6] [12, 13]	CCl ₄ (C ₂ H ₅) ₂ O	- 17.2 - 10.4	- 59 - 59
(13)	[6]	CCl ₄	+ 10.7	+ 159
(14)	[14]	C ₆ H ₆	-110[a]	-357
(15)	[11]	C ₂ H ₅ OH	-133	-237
(16)	[15]	nicht angegeben	- 45.4	- 76

[a] Gemessen wurde $[\Phi]_{578}^{25}$.



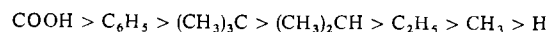
Da eine Racematspaltung häufig nicht vollständig und der Grad der Spaltung allgemein schwer zu beurteilen ist, gewinnt die semiempirische Seite unserer Theorie aufgrund des vorliegenden Tests an den Allenen besondere Bedeutung. Sie bietet die Möglichkeit, bei bekannten Ligandenparametern den Grad der Racematspaltung ohne experimentelle Erfahrung über die optische Aktivität der reinen Komponenten aus der gemessenen Drehung zu berechnen und die Konfiguration der Überschußkomponente zu bestimmen. Tabelle 7 gibt dementsprechend eine Vorstellung von der optischen Reinheit der angeführten Verbindungen.

In einer früheren Arbeit^[16] wurde gezeigt, daß nur in Klassen bestimmter Art eine Homochiralitätsrelation existiert. Nur für solche Klassen, Klassen der Kategorie a, kann eine Nomenklatur, die Enantiomere unterscheidet und ähnliche Moleküle identifiziert, eingeführt und durch das Vorzeichen einer geeigneten Chiralitätsmessung definiert werden, d. h. diese Nomenklatur repräsentiert zugleich eine physikalisch relevante Klassifizierung. Außerdem kann nur in solchen Klassen diese Klassifizierung ohne Willkür mit der Sequenz von Parameterwerten der Liganden erklärt werden.

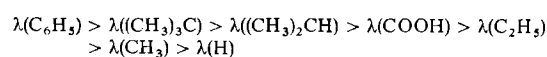
Eine Klasse mit n Gerüststellen gehört dann zur Kategorie a, wenn entweder gilt $n=2$ oder wenn das Molekülgerüst für den Fall $n>2$ Spiegelebenen besitzt und jede Spiegelebene $n-2$ Gerüststellen für Liganden enthält. Klassen, die dieser Bedingung nicht genügen, gehören zur Kategorie b, und eine physikalisch relevante Nomenklatur der genannten Art ist hier nicht möglich.

Für die Klasse der Allen-Derivate ist $n=4$. Das Molekülgerüst hat zwei Spiegelebenen, und jede Spiegelebene enthält $4-2=2$ Gerüststellen. Die Allen-Derivate gehören also zur Kategorie a. Das λ -Polynom ist die zur Nomenklatur geeignete Chiralitätsfunktion. Demnach führt im Kompetenzbereich unsere Formel die Nomenklatur von *Cahn*, *Ingold* und *Prelog*^[17] – wenn die Sequenz nicht auf die Ordnungszahlen der Liganden, sondern auf die gemessenen λ -Werte bezogen wird und wir dann statt von (*R*)- und (*S*)-Konfigurationen von (*R* _{λ})- und (*S* _{λ})-Konfigurationen sprechen – zur folgenden Aussage: (*R* _{λ})-Konfigurationen haben negative und (*S* _{λ})-Konfigurationen positive Drehwinkel.

Die Sequenz der Liganden mit bisher bestimmten Parametern ist nach *Cahn*, *Ingold* und *Prelog*:



nach der λ -Skala:



Auf die *R,S*-Nomenklatur bezogen, gelten die Aussagen: 1,3-disubstituierte Allene mit Substituenten, deren λ -Werte größer als Null sind, haben (*S*)-Konfigurationen, wenn die optische Drehung positiv ist und wegen

$$[\lambda(x) - \lambda(y)][\lambda(x) - \lambda(y)] \geq 0 \quad \begin{array}{c} y \\ | \\ x - \text{C} - y \\ | \\ x \end{array}$$

Optisch aktive Allen-Derivate mit zwei Paaren gleichartiger Liganden, also solche mit der Symmetrie *C*₂, haben (*S*)-Konfigurationen, wenn die Drehung positiv ist.

Eingegangen am 8. Oktober 1971 [A 922 a]

- [1] a) E. Ruch u. A. Schönhofer, *Theor. Chim. Acta* 19, 225 (1970); b) E. Ruch, *Accounts Chem. Res.* 5, 49 (1972).
- [2] E. Ruch u. A. Schönhofer, *Theor. Chim. Acta* 10, 91 (1968).
- [3] D. Haase u. E. Ruch, *Theor. Chim. Acta*, im Druck.
- [4] J. H. Brewster, *Top. Stereochem.* 2, 1 (1967).
- [5] E. Ruch, W. Hässelbarth u. B. Richter, *Theor. Chim. Acta* 19, 288 (1970).
- [6] J. M. Walbrick, J. W. Wilson u. W. M. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 2895 (1968).
- [7] K. Shingu, S. Hagishita u. M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* 1967, 4371.
- [8] G. Kresze, W. Runge u. E. Ruch, *Liebigs Ann. Chem.* 756, 112 (1972).
- [9] S. F. Mason u. G. W. Vane, *Tetrahedron Lett.* 1965, 1593.
- [10] H.-J. Bestmann u. I. Tömösközi, *Tetrahedron* 24, 3299 (1968).
- [11] W. C. Agosta, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 2638 (1964).
- [12] W. L. Waters u. M. C. Caserio, *Tetrahedron Lett.* 1968, 5233.
- [13] W. M. Jones u. J. M. Walbrick, *Tetrahedron Lett.* 1968, 5229.
- [14] W. T. Borden u. E. J. Corey, *Tetrahedron Lett.* 1969, 313.
- [15] L. Crombie u. A. Jenkins, *Chem. Commun.* 1967, 870.
- [16] E. Ruch, *Theor. Chim. Acta* 11, 183 (1968).
- [17] Vgl. R. S. Cahn, C. K. Ingold u. V. Prelog, *Angew. Chem.* 78, 413 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 385 (1966).