

# ANGEWANDTE CHEMIE

89. Jahrgang 1977  
Heft 2  
Seite 67–128

## Chirale Derivate achiraler Moleküle: Standardklassen und das Problem der Rechts-Links-Klassifizierung

Von Ernst Ruch<sup>[\*]</sup>

Theoretische Chemie, dem Thema nach Chemie, der Methode nach Physik und auf die Hilfsmittel der Mathematik angewiesen, profitiert gerade von der Gegensätzlichkeit dieser Wissenschaften. Es ist natürlich, daß sich an typischen Problemstellungen gelegentlich Antworten und Methoden entwickeln lassen, die nicht auf das ursprüngliche Anliegen beschränkt bleiben. Es ist vielmehr ein Kriterium für Qualität, wenn sich Konsequenzen in Chemie und Physik finden lassen und der Weg dazu über neue mathematische Verfahren und Begriffe führt. Leider stößt eine Publikation mit dem Ehrgeiz, solches darzulegen, gewöhnlich ins Leere, da die babylonische Sprachverwirrung in der Wissenschaft, ihren Disziplinen und Subdisziplinen, das Verständnis außerordentlich erschwert. Trotzdem möchte der Autor versuchen, in einigen Artikeln Forschungsergebnisse im Bereich chemischer Themen so zu präsentieren, daß das Fachinteresse des Chemikers angesprochen ist, aber der interdisziplinäre Aspekt nicht verlorengeht. Zum Verständnis wird nicht mehr als neugieriges Interesse vorausgesetzt.

Die beiden ersten Beiträge befassen sich mit der Chiralität von Molekülen, und zwar in erster Linie mit Fragen, die das Chiralitätsphänomen von Molekülen im Rahmen von Molekülklassen betreffen. Da die mathematischen Untersuchungsmethoden algebraischer Art sind, ist es nicht verwunderlich, daß exakt gültige Aussagen gefunden werden. Es erscheint zunächst wissenswert, in welchem Umfang solche Aussagen für Molekülmodelle oder die Moleküle selbst gelten.

### 1. Chiralität

Der anschauliche Begriff „Symmetrie“ bezeichnet eine geometrische Eigenschaft von Objekten. Er ist durch die „Symmetriegruppe“ mathematisch festgelegt, das heißt, durch die Gesamtheit aller Drehungen und Drehspiegelungen, die keine sichtbaren Änderungen an dem Objekt und seiner räumlichen Lage hervorrufen („Symmetrioperationen“).

Ein Objekt heißt chiral, wenn es sich von seinem Spiegelbild<sup>[\*\*]</sup> unterscheidet, anderenfalls achiral. Mit anderen Wor-

ten: es heißt achiral, wenn Spiegelungen oder Drehspiegelungen nur die Lage des Objekts verändern, und chiral, falls dabei ein anderes Objekt entsteht. Für achirale Objekte gibt es also Symmetrioperationen, die mit einer Spiegelung verbunden sind. Daher weist Chiralität auf das Fehlen gewisser Symmetrieelemente; sie sagt nämlich aus, daß die Symmetrie eines Objektes weder Spiegelebenen, noch Drehspiegelachsen noch ein Symmetriezentrum enthält.

Unsere Argumentation macht deutlich, daß es sinnvoll ist, die Symmetrien selbst zu klassifizieren und dementsprechend zwischen chiralen und achiralen Symmetrien zu unterscheiden. Eine Symmetrie heiße also chiral, falls keine Spiegelungsoperationen zur Symmetriegruppe gehören, anderenfalls achiral. Achirale Symmetrien enthalten chirale Untersymmetrien, und „keine Symmetrie“ ist als Spezialfall einer chiralen Symmetrie anzusehen.

[\*] Prof. Dr. E. Ruch  
Institut für Quantenchemie der Freien Universität  
Holbeinstraße 48, D-1000 Berlin 45

[\*\*] Das „Spiegelbild“ eines Objektes ist wieder ein Objekt, das durch irgendeine Spiegelungsoperation – z. B. durch Spiegelung an einer willkürlich wählbaren Ebene – aus dem ursprünglichen erzeugt wird.

Die Definition von Chiralität als Eigenschaft von Objekten vereinfacht sich damit auf die triviale Aussage: *Ein Objekt heißt chiral oder achiral, je nachdem, ob seine volle Symmetrie chiral oder achiral ist.*

Objekte, die man mit Erfolg experimentell und theoretisch unter dem Aspekt der Chiralität untersucht, sind Moleküle. Dabei erweist sich als vorteilhaft, verschiedene Exemplare mit gemeinsamen Merkmalen, das sind verschiedene Molekülsorten geeignet gewählter Molekülklassen, zu diskutieren. Es ist nicht überraschend, daß eine Erscheinung, die an verschiedenenartigen Objekten beobachtbar ist, unter Bezugnahme auf eine geeignet gewählte Gesamtheit Aussagen und Einsichten ermöglicht, die eine Analyse am einzelnen Exemplar nicht liefert.

Die Abschnitte 2 bis 4 des vorliegenden Beitrags betreffen allgemein den Typus solcher Gesamtheiten. Ausschlaggebend für die Typenwahl ist das Zusammentreffen von einer erfolgversprechenden Analysierbarkeit der mathematischen Struktur und einem auf vielseitige chemische Anwendungen gerichteten Interesse. Diesen Erfordernissen genügen Objektmengen, die wir „Standardklassen“ nennen. Es gibt eine – vorwiegend algebraische – Theorie über Chiralität in Standardklassen<sup>[1, 2]</sup>, über damit zusammenhängende Klassifikationsfragen<sup>[3]</sup> sowie über quantenmechanische Ansätze<sup>[4, 5]</sup> zu speziellen Chiralitätsphänomenen nach dem Muster der algebraischen Theorie. Die Resultate dieser Arbeiten gewinnen an Wert, wenn man sich über den Umfang des Anwendungsbereichs informiert und sich klar macht, inwieweit die untersuchten Objekte gute Modelle für Moleküle sind und daß reale Moleküle selbst Objekte solcher Gesamtheiten sein können. Erste Nutzanwendungen werden in den Abschnitten 5 und 6 erörtert<sup>[6]</sup>.

## 2. Symmetrie und Chiralität von Objekten einer speziellen Klasse

Um das Verständnis des später erklärten Begriffs „Standardklasse“ vorzubereiten, betrachten wir zunächst eine Menge von Objekten, die aus einem einheitlichen Gerüst mit der Symmetrie des regulären Tetraeders und Kugeln variiierender Größe an den Tetraederecken bestehen (Abb. 1).

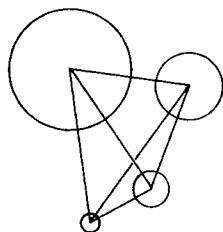


Abb. 1. Ein Exemplar aus der Objektmenge mit einem regulären Tetraederrüst.

Die Symmetrie der Objekte ist die des Gerüstes, wenn alle vier Kugeln gleichen Durchmesser haben. Andernfalls ist die Symmetrie der Objekte von der des Gerüstes verschieden und hängt davon ab, wieviele Kugeln gleichen oder verschiedenen Durchmesser haben; sie hängt nicht davon ab, wie groß die Unterschiede der Kugeldurchmesser sind. Insgesamt gibt es fünf mögliche Objektsymmetrien, und diese sind in Abbildung 2 veranschaulicht. Neben jedem Bild befindet sich das

zugehörige Partitionsdiagramm, in dem die Kästchen einer Diagrammzeile jeweils Kugeln gleicher Größe repräsentieren.

Die in Abbildung 2 gezeigten Objekte sind achiral, wenn mindestens zwei ihrer Kugeln gleichen Durchmesser haben. Chiral ist also nur das Objekt am unteren Ende der Abbildung. Es enthält kein Paar gleicher Kugeln.

Bei Symmetrieroberungen am Tetraeder erfahren die Objekte Drehungen oder Drehspiegelungen, die das Gerüst mit sich selbst zur Deckung bringen. Auf ein raumfestes Tetraeder bezogen, äußern sich solche Operationen in einem Platzwechsel der Kugeln. Diese Platzwechsel oder Permutationen können daher zur Beschreibung der genannten Drehungen und Drehspiegelungen der Objekte verwendet werden.

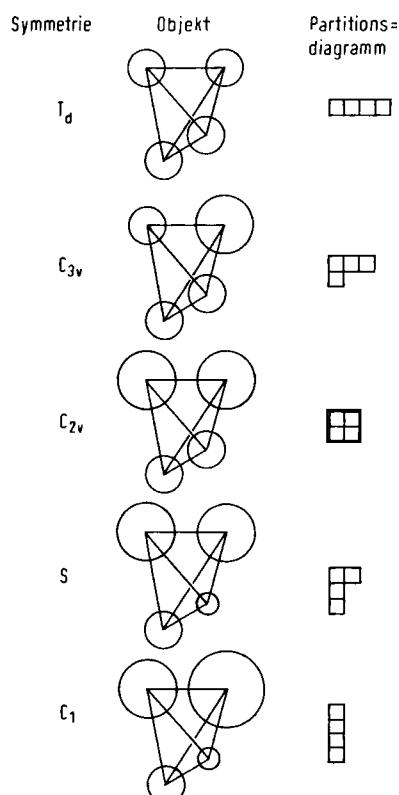


Abb. 2. Kennzeichnend für die fünf möglichen Objektsymmetrien ist die Partition der Kugeldurchmesser. Sie ist durch Partitionsdiagramme veranschaulicht, in denen Kästchen aus ein und derselben Zeile Kugeln gleicher Größe und Kästchen aus verschiedenen Zeilen Kugeln unterschiedlicher Größe repräsentieren.

In welchen Grenzen läßt sich im vorliegenden Fall die Objektkonzeption erweitern, ohne daß sich an den Aussagen über die Symmetrie der Objekte etwas ändert?

Die Beschränkung auf Kugeln verschiedener Größe ist sicherlich unnötig; der Vorrat an „Ligandensorten“ kann vielmehr durch andere Gebilde wie Kreiszylinder, Kreiskegel, dreizählige Prismen etc. erweitert werden. Die Symmetrie eines Objektes ist dann ausschließlich von der Identität und Nicht-Identität der Liganden an den Gerüstplätzen bestimmt, wenn die „Symmetrie der Gerüstplätze“ durch die Liganden nicht beeinträchtigt wird – d.h., wenn die drei Spiegelebenen jeder Tetraederecke mit Spiegelebenen des dort fixierten Liganden übereinstimmen. Diese „Bedingung der Lagesymmetrie“ kennzeichnet den Typus zulässiger Liganden und die Art ihrer Fixierung. Unter den so erweiterten Voraussetzungen sind nach wie vor die Partitionsdiagramme der Abbildung 2 charakteristisch für die Symmetrie der Objekte, wobei die Kästchen

in einer Zeile jetzt nicht mehr notwendig Kugeln gleicher Größe, sondern Liganden derselben Sorte kennzeichnen. Der Zusammenhang zwischen Objektsymmetrie und Ligandenpartition gilt jedoch nicht mehr, wenn Liganden auftreten, die nur eine oder zwei Spiegelebenen besitzen, oder wenn  $C_{3v}$ -symmetrische Liganden gegenüber der geforderten Orientierung verdreht sind.

Liganden gleicher und verschiedener Art an den Tetraederecken als ausreichendes Kriterium für die Symmetrie der Objekte einer Klasse, in der die Objekte mit Kugeln gleicher und verschiedener Größe symmetriestabilliert sind, ist das Charakteristikum für unseren Klassentyp. Es ist also sinnvoll, alle Voraussetzungen fallen zu lassen, die für dieses Kriterium nicht notwendig sind. Zunächst überzeugt man sich davon, daß die geforderte  $T_d$ -Gerüst-Symmetrie bei Objekten mit Liganden einer einzigen Sorte eine Auslese unter den Ligandensorten erzwingt, die der Bedingung der Lagesymmetrie entspricht. Die entsprechende Symmetrieforderung für andere Objekte ist dann von selbst erfüllt, wenn die Fixierung der Liganden in allen Objekten dieselbe ist wie in den Objekten mit Liganden einer einzigen Sorte. Diese Voraussetzung braucht jedoch nicht notwendig erfüllt zu sein. Wir verlangen für das verallgemeinerte Konzept der Klasse nur noch, daß die Symmetrie ihrer Objekte dieselbe bleibt, wenn man Liganden verschiedener Sorte durch Kugeln verschiedener Größe ersetzt.

Diese Formulierung hat viele Vorteile. Da sie weder auf die Liganden noch auf das Gerüst unmittelbar Bezug nimmt, bleibt sie sinnvoll, wenn eine Unterscheidung zwischen Gerüst und Liganden nicht mehr eindeutig möglich ist oder vermieden werden soll. Sie ist übertragbar auf Klassen von Objekten mit einem beliebigen achiralen Gerüst und liefert dann die notwendige und hinreichende Bedingung für zugelassene Liganden. Sie erlaubt eine stärkere Ausprägung individueller Besonderheiten in den einzelnen Exemplaren einer Klasse. Insbesondere der erste und der zuletzt angeführte Aspekt entsprechen aber genau den Forderungen, die man an gute Modelle für Moleküle stellt.

Objekte der besprochenen Art mit einem starren, unveränderlichen Gerüst eignen sich offensichtlich als stark vereinfachte Modelle für das Methan und seine Derivate, für spezielle Adamantanderivate, für anorganische Tetraederkomplexe mit gemeinsamem Zentralmetallatom oder für andere Molekülklassen mit einem entsprechenden Gerüst. Unter Gerüst kann dabei – wie beim Methan – ein Atom mit vier gerichteten Bindungen oder – wie beim Adamantan – ein Skelett aus mehreren Atomen mit vier verfügbaren Valenzen in tetraedrischer Anordnung (z.B. in den Positionen 1, 3, 5 und 7 des Tricyclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decans) verstanden werden. Der zulässige Ligandenvorrat umfaßt einatomige, in Richtung ihrer Achse fixierbare zweiatomige Liganden, vieratomige Gruppen wie CH<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> und andere.

Selbst wenn man starre Gebilde als akzeptable Modelle für reale Moleküle ansieht, muß man die bisher diskutierte Modellkonzeption mit Vorbehalten betrachten. Sicher hat das Gerüst beispielsweise nicht in allen Methanderivaten genau dieselbe unveränderte Gestalt, und Liganden derselben Sorte sind in verschiedenen Derivaten verschiedenen Einflüssen durch die Bindungsnachbarn ausgesetzt; sie deformieren sich also in unterschiedlicher Weise. Am Beispiel der Methanderivate wird die Ausbildung individueller Eigenarten besonders deutlich, weil die Valenzwinkel des zentralen Kohlenstoff-

atoms Bestandteil des Gerüstes sind und stark von der Wechselwirkung zwischen den Liganden abhängen.

Die Modellkonzeption kann grundsätzlich im Sinne solcher Korrekturen verbessert werden, ohne daß dabei die Symmetrie der „naiven Modelle“ verändert wird. Man überzeuge sich davon anhand der in Abbildung 2 aufgeführten Fälle. Wenn man die Chemie nach Fakten durchmustert, die über die Gestalt von Verbindungen mit tetraedrischen Molekülgerüsten bekannt sind, findet man folgende empirische Regel und nur wenige Ausnahmen<sup>[\*]</sup> davon: *Die Symmetrie der Moleküle ist durch die Ligandenpartition gemäß Abbildung 2 bestimmt, falls nicht sterische Hinderung oder die Symmetrie der isolierten Liganden dies ausschließen.*

Dieser Befund ist nicht überraschend, da man sich die Geometrie der Moleküle mit naiven Modellen erklären kann, in denen die Symmetrie durch die Partition der Liganden bestimmt ist und deformierende innermolekulare Kräfte wirksam sind. Solche Kraftfelder haben im allgemeinen die Symmetrie der naiven Modelle und führen ohne besondere Gründe nicht zu symmetrievermindernden Deformationen.

Molekül als ein Begriff für reale Objekte bezeichnet Atomanordnungen, die nicht starr sind und häufig in mehreren Konformationen auftreten. Die Feststellung einer Molekülsymmetrie ist daher im allgemeinen eine Aussage über einen Mittelwert von geometrischen Situationen. Das Resultat einer solchen Symmetriefeststellung hängt naturgemäß von der Art des Experimentes ab, und nur in bezug auf das Experiment hat der Begriff Symmetrie einen wohldefinierten Sinn. Insofern Molekülsymmetrie als Aussage über einen Mittelwert interpretiert wird, können reale Moleküle Objekte einer Klasse mit den Symmetriekriterien nach Abbildung 2 sein.

### 3. Standardklassen

Mit den Erfahrungen aus dem vorangehenden Beispiel liegt das allgemeine Konzept einer „Standardklasse“ auf der Hand. Für ihre Definition erscheint es zweckmäßig, in der Chemie übliche Begriffe unabhängig von einer Bezugnahme auf Moleküle zu verwenden und in geeigneter Weise zu ergänzen.

Unter einer „Klasse von Derivaten“ soll eine Menge von Objekten verstanden werden, die sich durch Art und Verteilung von Liganden auf vorgegebene Plätze eines Gerüstes unterscheiden. Das Gerüst ist das bestimmende Merkmal einer Derivatenklasse; es kann aber in verschiedenen Derivaten derselben Klasse geometrische Abweichungen aufweisen. Auch Liganden derselben Sorte können in einer veränderten Nachbarschaft abweichend gestaltet sein. Zwei Derivate mit dem gleichen Ligandensortiment, aber unterschiedlicher Verteilung der Liganden auf die Gerüstplätze, werden „Permutationsisomere“ genannt. Derivate, die Spiegelbilder voneinander sind, heißen „Enantiomere“. Derivate mit Liganden einer einzigen Sorte nennen wir „Basisderivate“<sup>[\*\*]</sup>.

Den Derivaten kann man Modelle zuordnen, die aus einem starren, innerhalb einer Klasse unveränderlichen Gerüst einfacher Bauart und Kugeln verschiedener Größe anstelle von Liganden verschiedener Art bestehen. Wir nennen solche Mo-

[\*] Zu den Ausnahmen gehört möglicherweise das kürzlich von Schleyer [13] erwähnte Methanderivat CH<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>.

[\*\*] Nach dieser Definition ist auch ein Moleköl der chemischen Stammverbindung Methan selbst ein Derivat, und zwar ein Basisderivat der Tetraederklasse!

delle „Standardmodelle“ und setzen dabei voraus, daß das Gerüst achiral sei. Die Symmetrie der Standardmodelle ist bestimmt, wenn bekannt ist, an welchen Gerüstplätzen sich Kugeln gleicher Größe befinden. Die Symmetrieeoperationen für das Gerüst rufen an den Standardmodellen Drehungen und Drehspiegelungen hervor, die auch als Permutationen der Kugeln bezüglich eines raumfesten Gerüstes interpretierbar sind. Bei einem Gerüst mit  $n$  bezifferten Plätzen können folgende Gesamtheiten von Permutationen unterschieden werden:

- $S_N$  = Gruppe aller  $n!$  Permutationen der  $n$  Liganden,
- $\mathfrak{G}$  = Gruppe jener Permutationen, die an den Objekten nur Drehungen oder Spiegelungen bewirken<sup>[\*]</sup>,
- $\mathfrak{N}$  = Gruppe jener Permutationen, die an den Objekten nur Drehungen bewirken.

Die Gegenüberstellung von Derivaten und Standardmodellen – einerseits Objekte mit völliger Anpassung an Gegenstände der Natur wie Moleküle und andererseits geometrische Gebilde ohne individuelle Besonderheiten von Gerüst und Liganden in den einzelnen Exemplaren – erleichtert die Darstellung eines theoretischen Sachverhalts aus einer scheinbar komplizierten chemischen Welt. Dies gilt vor allem, weil die Symmetrie von Standardmodellen auch den zugeordneten Derivaten zu eignen sein kann, ohne daß eine individuelle Ausprägung der Geometrie von Gerüst und Liganden dadurch aufgehoben wird.

Wir nennen Derivate mit der Symmetrie von zugeordneten Standardmodellen „Standardderivate“ und eine Klasse von Standardderivaten „Standardklasse“. Die Symmetrie der Derivate einer Standardklasse ist also wie bei den Standardmodellen durch die Verteilung gleichartiger Liganden festgelegt. Die Symmetrie des „nackten Gerüstes“ und die von „isolierten Liganden“ findet man in den Basisderivaten einer Standardklasse realisiert. Die Tatsache, daß Basisderivate die Symmetrie des nackten Gerüsts haben, kennzeichnet die Liganden als zulässig.

In Standardderivaten soll eine Ligandenpermutation eine Umordnung einschließlich der dazugehörigen Deformationen bezeichnen. Permutationen, die bei Standardmodellen Drehungen oder den Übergang zum Enantiomer bewirken, haben auch bei den Standardderivaten diesen Effekt, falls die jeweiligen Deformationen mitberücksichtigt werden.

Die besten starren Modelle für Moleküle, die im Sinne der Chemie Derivate einer achiralen Verbindung sind, gehören in der Regel zu einer Standardklasse; vorausgesetzt, daß alle Liganden die notwendigen Bedingungen erfüllen, das heißt, daß die Molekülsymmetrie der Stammverbindung auch für alle Basisderivate möglich ist. Dies ist verständlich, weil das innermolekulare Kraftfeld in einem hypothetischen Molekül von der Symmetrie eines Standardmodells normalerweise auch dessen Symmetrie besitzt und daher zwar die Geometrie, nicht aber die Symmetrie verändert. Da Symmetrieaussagen auf zeitliche Mittelwerte bezogen werden dürfen, können chemische Derivate selbst Exemplare einer Standardklasse sein. Standardklassen repräsentieren in einem gewissen Sinne den „reinen Fall“ oder „Standardfall“, an dem sich auch die Diskussion anderer Derivate, die nicht Standardderivate sind, vorzugsweise orientiert.

[\*] Bei der Tetraederklasse des vorangehenden Abschnitts ist  $S_N$  mit  $\mathfrak{G}$  identisch.

Am Beispiel der Cyclopropanonderivate läßt sich zeigen, daß das Auswahlkriterium für Liganden in Standardklassen im allgemeinen nicht durch die Forderung nach der Lagesymmetrie der Liganden (vgl. Abschnitt 2), sondern nur durch die Symmetrieforderung für Basisderivate hinreichend formuliert ist (Abb. 3).



Abb. 3. Gerüst des Cyclopropanons mit bezifferten Gerüstplätzen (a) und ein Basisderivat (b), das zeigt, daß in achiralen Liganden durch den Einfluß der Umgebung Chiralität induziert werden kann, ohne die Gesamtsymmetrie des Derivats zu zerstören.

Cyclopropanon hat die Symmetrie  $C_{2v}$ . Die Forderung nach der Lagesymmetrie für Liganden im Cyclopropanon führt zu keiner Spezifikation der Ligandensorten; denn die Gerüstplätze liegen weder in Spiegelebenen noch auf Drehachsen. Demgemäß sind auch chirale Liganden zugelassen. Derivate mit vier chiralen Liganden der gleichen Sorte sind aber chiral, sie haben nicht die Symmetrie  $C_{2v}$  der zugeordneten Standardmodelle mit vier gleichen Kugeln und gehören daher nicht zu einer Standardklasse.

Die für Basisderivate einer Standardklasse geforderte Symmetrie  $C_{2v}$  setzt voraus, daß z. B. der Ligand an Platz 1 das Spiegelbild des Liganden an Platz 2 ist (Abb. 3). Da die beiden Liganden in Basisderivaten per definitionem von derselben Sorte sein müssen, kann es sich allenfalls um spiegelbildlich deformierte Exemplare handeln, die ohne den Einfluß der Umgebung („isolierte Liganden“) achiral sind. Aus der Forderung  $C_{2v}$ -symmetrischer Basisderivate folgt daher, daß nur achirale Liganden zugelassen sind. Man überzeugt sich leicht im Detail davon, daß bei Cyclopropanonderivaten mit achiralen Liganden die Symmetrie der zugeordneten Standardmodelle ( $C_{2v}$ , S,  $C_2$  und  $C_1$ ) grundsätzlich immer möglich ist.

Es gibt keine Standardklasse mit einem achiralen Gerüst und chiralen Liganden. Dieser Sachverhalt folgt aus der achiralen Symmetrie der Basisderivate. Will man also chirale Liganden in die Diskussion miteinbeziehen, dann ist eine Erweiterung des Konzepts „Standardklassen“ unerlässlich. Die adäquate Verallgemeinerung besteht in der abgeschwächten Forderung, daß Derivate (mindestens) die volle chirale Untersymmetrie der Standardmodelle besitzen müssen. Bei Cyclopropanonen wäre also für Basisderivate die Mindestsymmetrie  $C_2$  zu fordern. Fast alles, was wir später<sup>[6]</sup> über das Chiralitätsphänomen in Standardklassen kennenlernen werden, läßt sich auf die entsprechende Situation mit chiralen Liganden erweitern. Wegen des mathematischen und begrifflichen Aufwandes werden wir diese Erweiterung aber nicht diskutieren, sondern wir begnügen uns mit dem Hinweis auf die einschlägige Literatur<sup>[7, 8]</sup>.

#### 4. Chiralitätsfunktionen

Die theoretische Sonderstellung von Standardklassen gründet sich unter anderem auf den einfachen Zusammenhang zwischen der Symmetrie eines Standardderivates und der Partition seines Ligandensystems. So ist es möglich und zweckmäßig, von „aktiven Ligandenpartitionen“ zu sprechen und damit Ligandensysteme zu kennzeichnen, die bei geeigneter Vertei-

lung auf die Gerüstplätze chirale Derivate ergeben. Man hat auch ein einfaches Kriterium für achirale Klassen. In einer Standardklasse gibt es nämlich genau dann keine chiralen Derivate, wenn die beiden Permutationsgruppen  $\mathfrak{N}$  und  $\mathfrak{G}$  (siehe Abschnitt 3) zusammenfallen ( $\mathfrak{N} = \mathfrak{G}$ ). Die Standardderivate vom Typ des Benzols sind dafür ein Beispiel.

Wegen der Äquivalenz gewisser Ligandenpermutationen mit Drehungen sind von der räumlichen Lage unabhängige Eigenschaften bei Standardderivaten invariant gegenüber Ligandenpermutationen aus der Gruppe  $\mathfrak{N}$ . Eine skalare Eigenschaft, wie z. B. die Energie, ändert sich weder bei Drehungen noch bei Spiegelungen und kann als eine Funktion  $f(l_1, l_2, \dots, l_n)$  der Liganden  $l_i$  an den Gerüstplätzen  $i$  beschrieben werden, die unverändert bleibt, wenn die  $l_i$  einer Permutation aus der Gruppe  $\mathfrak{G}$  unterworfen werden. Pseudoskalare Eigenschaften dagegen, wie die optische Aktivität oder der Circulardichroismus, sind unabhängig von Drehungen und ändern das Vorzeichen bei Spiegelungen. Dementsprechend lassen sie sich durch eine Funktion  $\phi(l_1, l_2, \dots, l_n)$  beschreiben, die invariant ist gegenüber Permutationen aus  $\mathfrak{N}$  und ihr Vorzeichen ändert bei Permutationen aus  $\mathfrak{G}$ , die nicht zu  $\mathfrak{N}$  gehören. Wir nennen solche Funktionen „Chiralitätsfunktionen“.

Chiralitätsfunktionen erweisen sich als besonders erfolgreiches Werkzeug zum Studium des Chiralitätsphänomens bei Standardklassen. Um die Relevanz solcher Analysen richtig einzuschätzen, sei daran erinnert, daß das soeben besprochene Transformationsverhalten nicht nur bei Standardmodellen, sondern auch bei Standardderivaten gilt. Daraus folgt, daß mit Hilfe von Chiralitätsfunktionen gewonnene Einsichten oft die reale Welt der Moleküle ohne jede Einschränkung durch Näherungshypothesen betreffen. Die im nächsten Abschnitt angeschnittene Frage der Rechts-Links-Klassifikation von Standardderivaten ist ein erstes Beispiel für die Nützlichkeit von Chiralitätsfunktionen.

## 5. Homochiralität

Objekte einer Gesamtheit kann man so in drei Teilmengen zusammenfassen, daß achirale und chirale Objekte und unter den chiralen die spiegelbildlichen Objekte getrennt sind. Die Zugehörigkeit der achiralen Objekte ist zweifelsfrei, die der chiralen jedoch nicht. Die Trennung von Spiegelbildern bei der Aufteilung von chiralen Objekten auf zwei Klassen hat nicht notwendig zur Folge, daß dabei geometrisch oder anderweitig verwandte Objekte in einer Klasse zusammengefaßt werden. So ist eine Aufteilung, die durch den Austausch von zwei Spiegelbildern entsteht, ebenso willkürlich wie diejenige, aus der sie entstanden ist. Diese Unsicherheit in der Zuordnung kann in besonderen Fällen aufgrund eines Klassifikationsprinzips ausgeschaltet sein, das in natürlicher Weise etwas wie chirale Verwandtschaft zum Ausdruck bringt. Es gibt aber auch Mengen, und das ist die Regel, für die natürliche Klassifizierungskriterien in diesem Sinne nicht existieren. Beispiele mögen dem besseren Verständnis der Situation dienen.

Die Aufgabe, eine Menge von Schuhen unter Trennung von spiegelbildlichen Exemplaren in zwei Klassen einzuteilen, führt – scheinbar ohne zusätzliche Anweisungen – zu einer Klassifizierung nach „rechts“ und „links“. Obwohl rechte oder linke Schuhe sehr verschieden in Form, Größe, Farbe, Material etc. sein können, gibt es offenbar ein Prinzip, das im Sinne der Chiralität „verwandte“ Exemplare zu einer Klasse zusam-

menfaßt und dabei notwendig Spiegelbilder trennt. Erst der betonte Hinweis auf das, was in unserer Aufgabe nicht gefordert ist, zeigt, daß die Klassifizierung nach dem Konzept „rechts“ und „links“ mehr vorschreibt als die bloße Trennung von Spiegelbildern. Dasselbe gilt für Schrauben. In diesem Falle ist das Unterscheidungskriterium die Richtung, in der sich eine Schraube fortbewegt, wenn man sie im Uhrzeigersinn dreht. In dieser Vorschrift dokumentiert sich eine Regel, die ausreicht, jede Menge von Schrauben – alle – ohne Willkür zu klassifizieren.

Man trifft auf eine völlig andersartige Situation, wenn man versucht, spiegelbildliche Exemplare bei Kartoffeln zu trennen und drei Kisten, zwei für chirale und eine für achirale Kartoffeln, bereithält. Um der Anweisung entsprechend zu verteilen, ist es erforderlich, bei jedem einzelnen chiralen Exemplar zu prüfen, ob sich das Spiegelbild unter den bereits verteilten Kartoffeln befindet, und, wenn das nicht zutrifft, eine willkürliche Entscheidung zu fällen. Zur Aufstellung eines eindeutigen Klassifikationsprinzips sind hier offensichtlich geometrische oder physikalische Merkmale nicht geeignet. Ein Prinzip mit ausreichenden Kriterien ist auf Verabredungen angewiesen, die im Sinne unserer Aufgabe nichts anderes sind als vorweggenommene Willkürentscheidungen.

Es ist überraschend und von Bedeutung für die Stereochemie, daß das oben angeschnittene Trennungsproblem bei Standardklassen zu einer Situation führt, die in gewissen Fällen mit der bei den Schuhen und in anderen mit der bei den Kartoffeln vergleichbar ist. Daraus folgt insbesondere, daß eine zweiwertige Nomenklatur für Derivate, die dem Zweck dient, Enantiomere zu unterscheiden, in gewissen Fällen mit einer physikalisch relevanten Klassifikation in Verbindung gebracht werden kann, während in anderen Fällen dies grundsätzlich unmöglich ist.

Eine Unterscheidung von chiralen Objekten, die zur Einteilung in zwei Klassen und dabei zur Trennung von spiegelbildlichen Exemplaren führt, ist dann natürlich, wenn Objekte deswegen zur gleichen Teilmenge gehören, weil man sie unter Berufung auf eine geometrische oder physikalische Ähnlichkeit als „chiral äquivalent“ bezeichnen kann. Ähnlichkeit und Chiralität von Standardderivaten sind auf ein Konzept für Ähnlichkeit von Liganden zurückführbar: Standardderivate sind ähnlich, wenn sich ähnliche Liganden an entsprechenden Gerüstplätzen befinden, und sie sind chiral, wenn an gewissen Gerüstplätzen nicht gleichartige Liganden fixiert sind. Es ist also zu erwarten, daß eine chirale Äquivalenz im obigen Sinne – falls überhaupt möglich – völlig bestimmt ist, wenn ein geeignetes Konzept für Ähnlichkeit von Liganden vorliegt. Eine so erklärte Klasseneinteilung wäre zwingend, und sie wäre natürlich, wenn das Konzept für Ligandenähnlichkeit natürlich ist. Selbstverständlich wird die Existenz einer solchen Klassifikation nicht von der Natur der vorkommenden Liganden berührt, sondern ist ausschließlich die Folge von spezifischen Merkmalen des Gerüstes. Wir nennen daher Gerüste, für deren Derivate das gesuchte Klassifikationsprinzip existiert, Gerüste vom Typ *a*; alle übrigen sind Gerüste vom Typ *b*. Entsprechend unterscheiden wir Standardklassen vom Typ *a* und vom Typ *b*, kurz *a*- und *b*-Klassen.

Um die Existenz von Standardklassen beider Typen einzusehen, ist es unvermeidlich, sich etwas mit der mathematischen Seite des Problems zu befassen. Zunächst ist es notwendig, den Ähnlichkeitsbegriff für Liganden zu präzisieren. Wir unterscheiden die Ligandensorten durch Werte eines kontinuierlich

veränderlichen Parameters und nennen zwei Sorten ähnlich, wenn sie durch hinreichend benachbarte Punkte auf der Parameterskala repräsentiert sind. Der so definierte Ähnlichkeitsbegriff mag natürlich sein, wie etwa die Ähnlichkeit von Kugeln als Ausdruck wenig verschiedener Durchmesser, er kann sich auch auf eine besonders interessierende Eigenschaft der Liganden beziehen, beispielsweise das Dipolmoment oder die Polarisiierbarkeit, oder er kann formaler Ausdruck einer willkürlich gewählten Nachbarschaft auf einer Skala sein. In diesem Sinne ist eine Ähnlichkeitsdefinition für jedes endliche oder unendliche Ligandensortiment grundsätzlich immer möglich. Ein Ähnlichkeitskonzept für Liganden, das sich auf mehrere Parameter stützt, ist für den Zweck der gewünschten Klassifikation unter keinen Umständen geeignet.

Mit der Beschreibung von Ligandensorten durch *einen* Parameter sind Standardderivate mit  $n$  Gerüstplätzen durch  $n$  Parameterwerte, d. h. durch Punkte in einem  $n$ -dimensionalen Parameterraum, repräsentiert; dabei ist anzumerken, daß Punkte, die durch gewisse Permutationen ihrer Koordinaten auseinander hervorgehen, dieselben Derivate (in gedrehter Position) bezeichnen. Wir unterscheiden „chirale“ und „achirale Punkte“, je nachdem, ob sie chirale oder achirale Derivate kennzeichnen. Da ähnliche Liganden auf einer Parameterskala benachbarte Werte haben, sind ähnliche Derivate durch die Nachbarschaft von repräsentativen Punkten im Parameterraum charakterisiert. Eine Kurve ohne achirale Punkte drückt einen Zusammenhang aus, der auf „chiraler Ähnlichkeit“ basiert. Wir nennen daher zwei chirale Punkte chiral zusammenhängend, wenn es einen verbindenden Weg gibt, auf dem keine achiralen Punkte liegen. Es leuchtet ein, daß chiral zusammenhängende Punkte chiral äquivalente Derivate im Sinne unserer Klassifikationsabsicht bezeichnen könnten, falls gesichert wäre, daß diese Äquivalenz nicht zwischen Enantiomeren bestehen kann. Ob das der Fall ist, hängt von den Besonderheiten des Gerüsts ab und führt zur Unterscheidung von a- und b-Gerüsten. In Standardklassen vom b-Typ gibt es chiral zusammenhängende Punkte, die Enantiomere repräsentieren. In Standardklassen vom a-Typ ist das nicht der Fall.

In a-Klassen, und nur in diesen, ist durch den chiralen Zusammenhang von Punkten im Parameterraum eine Zerlegung aller chiralen Derivate in zwei Teilmengen unter Trennung der Enantiomere erklärt. Wir nennen zwei chirale Derivate *homochiral*, wenn sie zur gleichen Teilmenge gehören, andernfalls *heterochiral*. Homochiralität, die Zugehörigkeit zur gleichen Untermenge, ist mit einem einparametrischen Ähnlichkeitskonzept für Liganden festgelegt.

Der Unterschied von a- und b-Gerüsten dokumentiert sich in der Existenz eines auf a-Klassen beschränkten Typs von Chiralitätsfunktionen. Chiralitätsfunktionen  $\phi(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ , die stetig von den Werten eines ligandenspezifischen Parameters  $\lambda$  an den verschiedenen Gerüstplätzen abhängen, verschwinden an allen achiralen Punkten des Parameterraumes und eventuell darüber hinaus an weiteren Stellen. Die „achiralen Nullstellen“ sind für alle Funktionen  $\phi$  dieselben, die „chiralen Nullstellen“ hingegen nicht, sie sind zufällig, d. h. verschiedene Funktionen  $\phi$  haben nicht die gleichen chiralen Nullstellen. Es ist klar, daß eine stetige Chiralitätsfunktion auf jedem Weg zwischen zwei „enantiomeren Punkten“ im Parameterraum mindestens eine Nullstelle hat. Da bei b-Gerüsten per definitionem enantiomere Punkte existieren, die chiral verbunden sind, folgt, daß es dafür keine stetigen Chiralitätsfunktio-

nen  $\phi(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$  ohne chirale Nullstellen gibt. Man kann andererseits beweisen, daß es für a-Klassen stetige Chiralitätsfunktionen ohne chirale Nullstellen gibt, und wir nennen sie „Homochiralitätsfunktionen“. Ihr Vorzeichen kennzeichnet also homochirale Derivate in a-Klassen, und diese Klasseneinteilung ist nach Verabredung über Ähnlichkeit von Liganden eindeutig. Die folgenden Theoreme sind streng bewiesen<sup>[3]</sup>, sie erscheinen mit den hier vorgetragenen Überlegungen plausibel.

**Theorem 1:** Für Standardklassen mit Gerüsten vom Typ a, und nur für solche, gibt es Homochiralitätsfunktionen. Nur dafür kann nach dem Aspekt der Homochiralität klassifiziert werden; dabei sind homochirale Derivate durch gleiches, heterochirale Derivate durch entgegengesetztes Vorzeichen einer Homochiralitätsfunktion und achirale Derivate durch den Wert Null gekennzeichnet.

Nach Theorem 1 sind Homochiralitätsfunktionen charakteristisch für Gerüste vom a-Typ und können daher zur Analyse ihrer geometrischen Besonderheiten verwendet werden. Das Resultat einer solchen Untersuchung ist in Theorem 2 zusammengefaßt.

**Theorem 2:** Ein Gerüst mit zwei Gerüstplätzen<sup>[\*]</sup> ist stets vom a-Typ. Gerüste mit mehr als zwei Gerüstplätzen sind dann, und nur dann, vom a-Typ, wenn sie Spiegelebenen besitzen und in jeder dieser Spiegelebenen jeweils  $n-2$  Gerüstplätze liegen ( $n =$  Zahl aller Gerüstplätze).

Chiralitätsfunktionen können für jedes Gerüst auf mehrfache Weise gewählt werden. Unter denjenigen, die stetig von einem ligandenspezifischen Parameter  $\lambda_i$  an jedem Gerüstplatz  $i$  abhängen, sind Polynome vom niedrigsten Grad in den  $\lambda_i$  durch mathematische Einfachheit ausgezeichnet (der Grad des Polynoms ist nach unten wegen der geforderten Transformationseigenschaften beschränkt). Es läßt sich beweisen, daß Chiralitätspolynome vom niedrigsten Grad in den  $\lambda_i$  bei Klassen vom a-Typ Homochiralitätsfunktionen sind. Wie Theorem 3 zeigt, ist ihre Konstruktion besonders einfach.

**Theorem 3:** Das Homochiralitätspolynom vom niedrigsten Grad hat die Form:

$$c(\lambda_1 - \lambda_2) \quad \text{für Gerüste mit zwei Gerüstplätzen} \\ (c = \text{const.}); \\ c \prod_{i < k} (\lambda_i - \lambda_k) \quad \text{für Gerüste mit mehr als zwei Gerüstplätzen} \\ (c = \text{const.}), \text{ wobei das Indexpaar eines Faktors} \\ \text{jeweils die beiden Plätze außerhalb einer Spiegelebene bezeichnet (der Grad des Polynoms} \\ \text{ist also gleich der Zahl der Spiegelebenen).}$$

In Abbildung 4 ist eine Liste von Gerüsten vom a-Typ mit den dazugehörigen Homochiralitätspolynomen aufgeführt, die es gestattet, die Theoreme 2 und 3 anhand von Beispielen zu verifizieren. Man kann beweisen, daß Chiralitätspolynome für Gerüste vom b-Typ nicht die Form eines Produktes von der Art der Homochiralitätspolynome haben können. So erkennt man bereits an der Form des Chiralitätspolynoms niedrigsten Grades für die tetragonale Bipyramide (Abb. 5), daß es sich hier um ein Gerüst vom b-Typ handelt. Dieser

[\*] Ein Gerüstplatz im Symmetriezentrum eines Gerüsts wird nicht mitgezählt.

Befund ist auch nach Theorem 2 gesichert, da es Spiegelebenen gibt, die nur zwei, also weniger als  $6 - 2 = 4$  Gerüstplätze enthalten. Das Polynom hat demnach chirale Nullstellen, es verschwindet z. B. bei  $\lambda_1 = 1, \lambda_2 = 2, \lambda_3 = 4, \lambda_4 = 3, \lambda_5 = 5, \lambda_6 = 6$ .

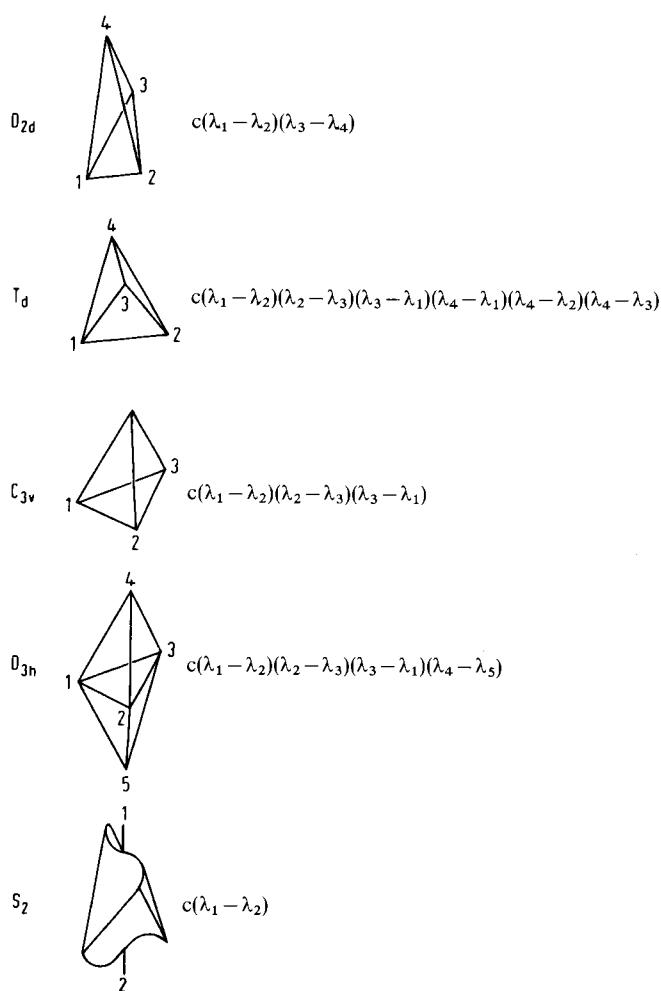


Abb. 4. Gerüste vom a-Typ und entsprechende Homochiralitätspolynome.

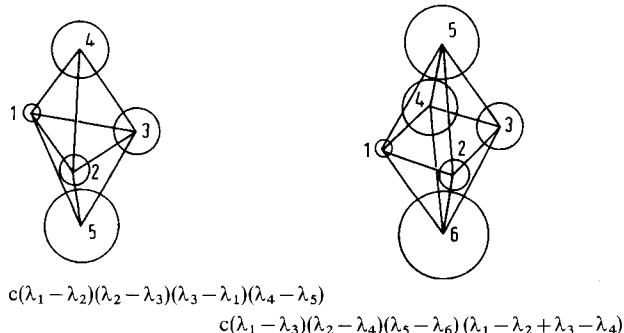


Abb. 5. Standardmodelle mit einer trigonalen und einer tetragonalen Bipyramide als Gerüst vom Typ a bzw. vom Typ b und die dazugehörigen Chiralitätspolynome.

Durch einen Vergleich der tetragonalen Bipyramide mit der trigonalen Bipyramide läßt sich die Idee der Homochiralität am konkreten Fall demonstrieren. Wir orientieren uns anhand von Standardmodellen; die Liganden seien also Kugeln, und der ligandenspezifische Parameter  $\lambda$  sei ihr Durchmesser. Abbildung 5 zeigt zu beiden Gerüsten Standardmodelle, in denen alle Kugeln voneinander verschieden sind (ihre Durchmesser wurden proportional zu den Gerüstziffern gewählt). Beide Derivate sind chiral. Für das Verständnis der

folgenden Argumentation appellieren wir an die Vorstellungskraft des Lesers.

Bei der trigonalen Bipyramide überzeugt man sich sehr leicht davon, daß jede Transformation eines chiralen Derivats in sein Spiegelbild durch stetige Veränderung der Kugeldurchmesser notwendig über eine achirale Situation führt. Es ist nämlich nicht zu vermeiden, daß dabei zwei Kugeln auf gegenüberliegenden Seiten einer Spiegelebene des Gerüsts vorübergehend gleich werden. Die Homochiralitätsfunktion hat auf jedem derartigen Transformationsweg eine achirale Nullstelle; daß sie keine weiteren Nullstellen hat, geht aus der Form der Funktion hervor. Von Null verschiedene Funktionswerte gleichen Vorzeichens kennzeichnen homochirale Derivate.

Bei der tetragonalen Bipyramide ist die Situation völlig andersartig. Der Übergang von dem in Abbildung 5 dargestellten Derivat zum Enantiomer sei in zwei Schritten durchgeführt. Zuerst werden die Kugeln auf den Plätzen 1 und 2 kontinuierlich so verändert, daß schließlich bei 1 eine Kugel mit dem Durchmesser zwei und bei 2 eine Kugel mit dem Durchmesser eins entsteht. Danach geschieht das Entsprechende mit den Kugeln auf den Plätzen 3 und 4, so daß schließlich bei 3 eine Kugel vom Durchmesser vier und bei 4 vom Durchmesser drei entsteht. Das Resultat dieser Transformation ist das Spiegelbild des ursprünglichen Derivats. Wenn in beiden Teilschritten jeweils die ursprünglich größere Kugel monoton verkleinert und die ursprünglich kleinere monoton vergrößert wird, ist sichergestellt, daß der gesamte Transformationsweg keinen achiralen Punkt aufweist. Das in der Abbildung gezeigte Derivat und sein Enantiomer sind also chiral verbunden.

Der zuletzt diskutierte Transformationsweg repräsentiert mit seinen Punkten eine typologisch der Ähnlichkeit entsprechende Anordnung von chiralen Derivaten. Da die Trennung von Enantiomeren eine unabänderliche Forderung der Klassifikationsabsicht ist, muß der Zusammenhang zwischen den Endpunkten an irgendeiner Stelle dazwischen unterbrochen werden. Keine Stelle auf dem Transformationsweg ist als Trennstelle geeigneter als eine andere. Deshalb muß eine willkürliche Entscheidung getroffen werden – eine Entscheidung, die nicht mit Argumenten begründet werden kann, die sich auf Chiralität beziehen. Ein Äquivalent dieser Verhältnisse zeigt sich darin, daß stetige Chiralitätsfunktionen irgendwo auf dem Transformationsweg – die Stelle liegt nicht fest und ist für verschiedene Chiralitätsfunktionen im allgemeinen verschieden – mindestens eine chirale Nullstelle haben.

## 6. Zusammenfassung aus der Sicht des Chemikers

Meßdaten von Derivaten einer Standardklasse über ein pseudoskalares Phänomen – z. B. gemessene Drehwerte für die optische Aktivität bei einer bestimmten Wellenlänge – sind in ihrer Gesamtheit eine Chiralitätsfunktion, d. h. sie transformieren sich bei Permutationen der Liganden in der besprochenen Weise. Eine Theorie zu solchen Experimenten – ob klassisch, quantenmechanisch oder halbempirisch – führt ebenfalls zu einer Chiralitätsfunktion. Chiralitätsfunktionen können natürlich auch rein mathematische Konstruktionen sein.

Jede pseudoskalare Eigenschaft und jede Chiralitätsfunktion bieten die Möglichkeit, anhand des Vorzeichens Enantiomere zu unterscheiden. Davon sind allerdings chirale Derivate aus-

genommen, für die zufällig der Wert Null gemessen wird oder die Chiralitätsfunktion verschwindet (chirale Nullstelle).

Eine Unterscheidung von Enantiomeren, die zwingend aus einer Klassifizierung nach einem physikalisch vertretbaren Aspekt der „Ähnlichkeit“ folgt, ist – wie in Abschnitt 5 gezeigt wurde – auf Standardklassen vom a-Typ beschränkt. Für b-Klassen gibt es keine Homochiralitätsfunktionen, d. h. keine Chiralitätsfunktionen, die stetig von kontinuierlich veränderlichen Eigenschaften der Liganden abhängen und keine chiralen Nullstellen besitzen. Ein zweiwertiges Merkmal zur Unterscheidung von Enantiomeren ist im Falle von b-Klassen nicht ohne Willkür festzulegen, es ist nicht mehr als ein zweiwertiges Symbol einer Nomenklatur. Die Notwendigkeit einer solchen Nomenklatur für die Zwecke einer chemischen Systematik wird von dieser Tatsache nicht in Frage gestellt; aber es wird behauptet, daß keine Nomenklatur mit physikalischer Relevanz gefunden werden kann.

Völlig andere Verhältnisse findet man bei Standardklassen mit einem Gerüst vom a-Typ vor. Standardderivate aus einer a-Klasse werden durch das Vorzeichen und den Wert Null einer Homochiralitätsfunktion in zwei heterochirale Mengen homochiraler Exemplare und in achirale Derivate aufgeteilt. Das Homochiralitätskonzept bezieht sich auf eine einparametrische Charakteristik für Ligandensorten. Die Klassifizierung „nach homochiralen Derivaten“ ist eindeutig, wenn die Ligandencharakteristik festgelegt ist.

Der ligandspezifische Parameter mag eine physikalische oder geometrische Ligandeneigenschaft oder einfach eine formale Sequenz für Ligandensorten beschreiben, die Homochiralitätseinteilung hängt nur von der physikalischen oder geometrischen Eigenschaft bzw. von der Sequenz der Parameterwerte ab. Diese Behauptung findet man wie folgt bestätigt:

Zwei Parameter  $\lambda$  und  $\lambda'$  können als repräsentativ für dieselbe Eigenschaft gelten, wenn sie die Deutung zulassen, daß derselbe Sachverhalt auf verschiedenen Skalen gemessen wird. Das ist der Fall, wenn ein Parameter eine monotone Funktion des anderen ist, also wenn z. B. gilt:

$$\lambda = \lambda(\lambda'); \quad \text{mit} \quad \frac{d\lambda}{d\lambda'} > 0 \quad (1a)$$

Unter Bezugnahme auf Ligandensorten  $l_A, l_B, \dots$  kann man dafür schreiben:

$$\frac{\lambda(l_A) - \lambda(l_B)}{\lambda'(l_A) - \lambda'(l_B)} > 0; \quad \text{für alle} \quad l_A \neq l_B \quad (1b)$$

In der Beziehung (1b) kommt deutlich zum Ausdruck, daß  $\lambda$  und  $\lambda'$  dieselbe Sequenz für Ligandensorten festlegen. Da Homochiralitätspolynome nach Theorem 3 (Abschnitt 5) Produkte von Differenzen der Form  $(\lambda_i - \lambda_k)$  sind, ändert sich das Vorzeichen also nicht, wenn der Ligandenparameter  $\lambda$  durch einen anderen  $\lambda'$  ersetzt wird, der gemäß (1b) dieselbe Eigenschaft oder dieselbe Sequenz von Ligandensorten beschreibt.

Bei Standardmodellen von a-Klassen liefert ein Homochiralitätskonzept, das sich auf die Größe der Kugeln stützt, eine natürliche Unterscheidung von „rechts“ und „links“. Ob im entsprechenden Homochiralitätspolynom als Parameter der Kugeldurchmesser oder die Oberfläche oder das Volumen gewählt wird, ist ohne Einfluß auf die Parametersequenz und damit ohne Einfluß auf die Klassifizierung.

Nur in Standardklassen vom a-Typ werden geometrisch oder physikalisch relevante Klassifikationsaspekte im Sinne einer Alternative für chirale Derivate angetroffen. Gegebenenfalls, wenn also eine solche Klassifikation vorliegt, die nicht die zufälligen Züge eines Spezialfalls trägt, kann man erwarten, daß ein geeignetes Homochiralitätskonzept dafür verantwortlich ist, daß es also eine Ligandensequenz gibt, mit der das Homochiralitätspolynom eine entsprechende Vorzeichenverteilung liefert. „Zufällige Züge“ hätte beispielsweise eine Vorzeichenverteilung des optischen Drehwinkels, die nur für einen engen Wellenlängenbereich gültig ist. Aufgrund der Hypothese, daß eine Homochiralitätsrelation existiert, kann man versuchen, aus den experimentellen Daten die dazugehörige Parametersequenz zu ermitteln.

Im Falle von Allenderivaten – das Allengerüst ist vom a-Typ – haben wir experimentelle Daten für die optische Drehung benutzt<sup>[9, 10]</sup>, um Werte eines Ligandenparameters zu bestimmen. Dabei wurde angenommen, daß die experimentellen Daten durch das Homochiralitätspolynom (vgl. das erste Polynom in Abb. 4) richtig wiedergegeben werden. Da die Zahl verschiedener Allenderivate stärker wächst als die Zahl der vorkommenden Ligandensorten, ist ein solches Verfahren geeignet, Drehwerte vorauszusagen. Das Resultat dieser Untersuchung hat die Erwartungen weit übertroffen; bei den untersuchten Derivaten liegt die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen<sup>[9, 10]</sup>. Das gleiche gilt für eine inzwischen abgeschlossene Untersuchung von Spiranderivaten<sup>[11]</sup>. In diesem Sachverhalt zeigt sich weit mehr als die physikalische Relevanz des Homochiralitätskonzepts, nämlich die Güte des Ansatzes mit dem Homochiralitätspolynom für quantitative Zwecke. Die Bestätigung für die richtige Wiedergabe des experimentell bestimmten Vorzeichens erscheint demgegenüber wie ein selbstverständliches Nebenprodukt.

Unabhängig von der Frage der Relevanz der Klassifikation besteht das Bedürfnis nach einer entsprechenden Nomenklatur. Jede zweiwertige Nomenklatur zur Unterscheidung von Enantiomeren innerhalb einer Standardklasse entspricht den Vorzeichen einer Chiralitätsfunktion ohne chirale Nullstellen. Bei a-Klassen sind dazu Homochiralitätspolynome geeignet. Bei b-Klassen können unstetige Chiralitätsfunktionen Verwendung finden.

Wenn man die Sequenz für Ligandensorten von Cahn, Ingold und Prelog<sup>[12]</sup> zugrunde legt, erhält man bei a-Klassen die R,S-Nomenklatur, indem man die Vorzeichen des Homochiralitätspolynoms auf die Symbole R und S abbildet.

Bei b-Klassen hat man für den Zweck einer Nomenklatur unter vielen Chiralitätsfunktionen ohne chirale Nullstellen willkürlich eine auszuwählen. Zum Beispiel erhält man eine Nomenklatur für das Oktaedergerüst mit dem Vorzeichen des folgenden (unstetigen) Chiralitätspolynoms

$$(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_5) \\ (\mu_{12} - \mu_{64})(\mu_{14} - \mu_{62}) \\ (\mu_{23} - \mu_{45})(\mu_{25} - \mu_{43}) \\ (\mu_{31} - \mu_{56})(\mu_{51} - \mu_{36}) \quad \mu_{ij} = \mu_{ji}$$

mit den Festsetzungen

$$\mu_{ij} = \mu_{ji}; \quad \mu_{ij} = \mu_{kl} \Leftrightarrow \lambda_i = \lambda_k, \lambda_j = \lambda_l \text{ oder } \lambda_i = \lambda_l, \lambda_j = \lambda_k$$

$$\mu_{ij} > \mu_{kl} \Leftrightarrow \begin{cases} \max(\lambda_i \lambda_j) > \max(\lambda_k \lambda_l) \\ \min(\lambda_i \lambda_j) < \min(\lambda_k \lambda_l), \text{ falls } \max(\lambda_i \lambda_j) = \max(\lambda_k \lambda_l) \end{cases}$$

Auf der Grundlage der R,S-Sequenz für Ligandensorten repräsentiert die Vorzeichenverteilung dieses Polynoms nicht die von Prelog für das Oktaeder vorgeschlagene R,S-Nomenklatur. Sie ist ihr aber sehr ähnlich. Die Prelogsche Nomenklatur wird durch das Vorzeichen des angegebenen Polynoms beschrieben, wenn man die Relation  $\mu_{ij} > \mu_{kl}$  abweichend – und zwar auf der Basis einer komplizierteren Fallunterscheidung – definiert. Vom Standpunkt mathematischer Einfachheit erscheint dies künstlich und ist deshalb nicht weiter ausgeführt. Dieser Befund ist eine Bestätigung für unsere Behauptung, daß im Falle von b-Gerüsten keine der möglichen Nomenklaturen eine natürliche Vorzugsstellung beanspruchen kann.

Eingegangen am 19. Juli 1976 [A 149]

- [1] E. Ruch u. A. Schönhofer, Theor. Chim. Acta 19, 225 (1970).
- [2] E. Ruch, Acc. Chem. Res. 5, 49 (1972).
- [3] E. Ruch, Theor. Chim. Acta 11, 183 (1968).
- [4] D. Haase u. E. Ruch, Theor. Chim. Acta 29, 189 (1973).
- [5] D. Haase u. E. Ruch, Theor. Chim. Acta 29, 247 (1973).
- [6] Vgl. auch E. Ruch, Angew. Chem., im Druck; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., im Druck.
- [7] A. Mead, E. Ruch u. A. Schönhofer, Theor. Chim. Acta 29, 269 (1973).
- [8] C. A. Mead, Top. Curr. Chem. 49, 1 (1974).
- [9] E. Ruch, W. Runge u. G. Kresze, Angew. Chem. 85, 10 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 20 (1973).
- [10] G. Kresze, W. Runge u. E. Ruch, Justus Liebigs Ann. Chem. 756, 112 (1972).
- [11] H. Neudeck u. K. Schlögl, Chem. Ber., im Druck.
- [12] R. S. Cahn, C. K. Ingold u. V. Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 385 (1966).
- [13] P. von R. Schleyer, Nachr. Chem. Tech. 24, 571 (1976); J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. von R. Schleyer, R. Seeger u. J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 98, 5419 (1976).

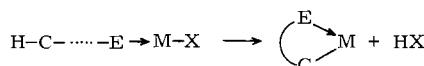
## Cyclometallierungsreaktionen

Von Michael I. Bruce<sup>[\*]</sup>

Bei der Cyclometallierung in Übergangsmetall-Komplexen reagiert ein organischer Ligand mit dem Übergangsmetall, so daß sich eine Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung bildet. Der vorliegende Aufsatz faßt unsere Kenntnisse über diese Reaktionen zusammen und diskutiert ihren Anwendungsbereich, ihre Mechanismen und ihren Nutzen für die Synthese organischer – besonders aber heterocyclischer – Verbindungen.

### 1. Einführung

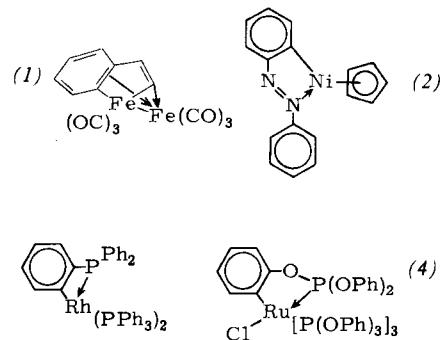
Den Ausdruck Cyclometallierung prägte Trofimenko<sup>[1]</sup> für Reaktionen von Übergangsmetall-Komplexen, bei denen ein Ligand intramolekular (seltener intermolekular) metalliert wird, so daß ein Chelatring mit einer Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung entsteht (Schema 1).



Schema 1. Cyclometallierung. E = Donoratom, M = Übergangsmetall, X = Abgangsgruppe.

Metallierungen von phenyl-substituierten Liganden wurden am häufigsten beschrieben und als *ortho*-Metallierung bezeichnet. Inzwischen hat man aber den größeren Anwendungsbereich dieser Reaktionen erkannt und sie mit dem allgemeineren Namen Cyclometallierung belegt.

Einer der ersten *ortho*-metallierten Komplexe war das „Benzometallol“ (1), das aus Carbonyleisen-Verbindungen und Diphenylacetylen entsteht<sup>[2]</sup>. Verwandte Reaktionen erschienen vereinzelt in der Literatur der sechziger Jahre, darunter Cyclometallierungen von Azobenzol-Nickel-Komplexen zu (2)<sup>[3]</sup>, von analogen Palladium- und Platin-Komplexen<sup>[4]</sup> sowie von anderen Komplexen zu Verbindungen mit Phenylphosphan- (3)<sup>[5,6]</sup> und Phenylphosphit-Liganden (4)<sup>[7-9]</sup>.



1970 lenkte Parshall<sup>[10]</sup> die Aufmerksamkeit auf die internen Metallierungen; vor kurzem befaßte er sich mit der Aktivie-

[\*] Prof. Dr. M. I. Bruce  
Department of Physical and Inorganic Chemistry, University of Adelaide  
P. O. Box 498, Adelaide, South Australia 5001