

**Zur Stereochemie konjugierter Systeme, 1. Mitt.:**  
**Eindeutige Benennung von Konstellationen konjugierter**  
**Systeme**

Von

**O. E. Polansky**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Juli 1960)

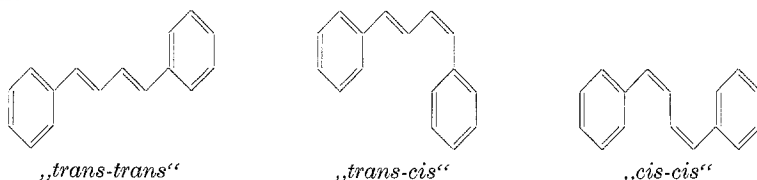
Die bekannten Begriffe *cis* und *trans* werden durch den Begriff *inter* ergänzt und für den dreidimensionalen Raum definiert. Fußend auf der Internationalen Nomenklatur (IUPAC) wird ein in acht Regeln gefaßtes System vorgeschlagen, das die eindeutige Charakterisierung aller möglichen räumlichen Konstellationen beliebiger konjugierter Systeme durch die Benennung gestattet.

Die Isomerieerscheinungen konjugierter Verbindungen (Konjuene) gehen entweder auf Kettenisomerie oder auf geometrische Isomerie zurück. Die Kettenisomeren ein und derselben Bruttoformel besitzen, entsprechend ihrem verschiedenen Bau (Verzweigungen), wesentlich verschiedene Eigenschaften, und werden deshalb als individuelle Konjuene angesehen. In den geometrischen Isomeren eines bestimmten Konjuens sind zwar die einzelnen Atome und Bindungen in einer bestimmten, festen Reihenfolge angeordnet, ihre räumliche Lage kann aber innerhalb gewisser Grenzen variieren. Jede räumlich definierte Anordnung bezeichnen wir als eine Konstellation (Konformation) des betreffenden konjugierten Systems. Im Zuge einer z. Zt. noch laufenden theoretischen Untersuchung bestimmter stereochemischer Probleme bei konjugierten Systemen hat es sich als notwendig erwiesen, eine Bezeichnungsweise für die Konstellationen eines Konjuens zu entwickeln, die den räumlichen Bau der betreffenden Konstellation wiedergibt und so zwischen den einzelnen Konstellationen eines Konjuens zu unterscheiden gestattet.

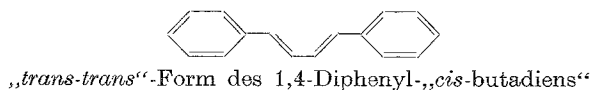
E. A. Braude und C. J. Timmons<sup>1</sup> haben zwar die Bezeichnung Konformation (Konstellation) für jene stereochemischen Formen reserviert, die durch eine Energiebarriere unter 20 kcal/mol voneinander getrennt werden, während sie stereochemische Formen mit einer Energiebarriere über 20 kcal/mol als Konfigurationen bezeichnen. Wenn hier von den Konstellationen eines bestimmten Konjuguens gesprochen wird, soll dies aber keineswegs eine derartige Aussage über die Höhe der Energiebarriere beinhalten.

Zur Charakterisierung der einzelnen geometrischen Isomeren und Konstellationen wird im allgemeinen uneinheitlich vorgegangen und meist ein Weg gewählt, der für den speziellen Fall besonders günstig erscheint\*.

So unterscheidet man z. B. die beiden geometrischen Isomeren des Butadiens einfach als *trans*- und *cis*-Butadien, wobei man hier auf die relative Stellung der Doppelbindungen Bezug nimmt. In anderen Fällen, z. B. in dem des 1,4-Diphenylbutadiens<sup>3</sup>, benutzte man aber die relative Stellung der Einfachbindungen zur Charakterisierung verschiedener stereochemischer Formen:



Diese Bezeichnungsweise ist wegen Fehlens einer Angabe über die relative Stellung der Doppelbindungen nicht eindeutig; das *trans-trans*-1,4-Diphenylbutadien könnte z. B. auch auf folgende Weise aufgefaßt werden:



W. F. Forbes und W. A. Mueller<sup>4</sup> schlugen vor einiger Zeit vor, die relative Stellung eines Paares konjugierter Doppelbindungen durch „*s-cis*“ bzw. „*s-trans*“ und die relative Stellung von Einfachbindungen durch „*d-cis*“ bzw. „*d-trans*“ zu charakterisieren\*\*.

\* Auch in den vom Nomenklaturausschuß der IUPAC herausgegebenen Nomenklaturregeln<sup>2</sup> sind keine Hinweise für die Bildung stereochemischer Bezeichnungen enthalten.

\*\* *s* (abgeleitet von single bond) bzw. *d* (abgeleitet von double bond) sollen in diesem Zusammenhang andeuten, daß die *cis-trans*-Isomerie der Doppel- bzw. Einfachbindungen von der eingeschlossenen Einfach- (*s*) bzw. Doppelbindung (*d*) aus betrachtet wird.

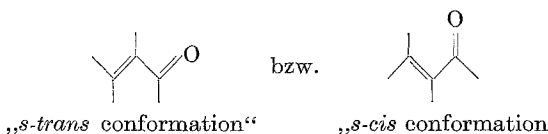
<sup>1</sup> J. Chem. Soc. [London] **1955**, 3766.

<sup>2</sup> Règles de Nomenclature pour la Chimie Organique, élaborées par la Commission de Nomenclature de Chimie Organique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, Bull. Soc. chim. France **1958**, 1207—68.

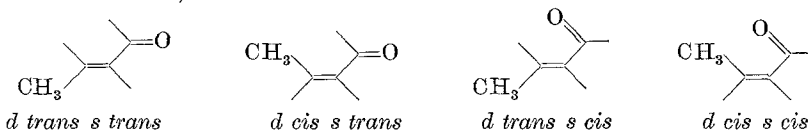
<sup>3</sup> A. Sandoval und L. Zechmeister, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 553 (1947).

<sup>4</sup> Canad. J. Chem. **34**, 1347 (1956).

Daher bezeichnen *W. F. Forbes* und *R. Shilton*<sup>5</sup> die geometrischen Isomeren als



und *G. H. Stewart* und *H. Eyring*<sup>6</sup> die des Crotonaldehyds (unter Fortlassung der Bindestriche) als



Wie die angeführten Beispiele zeigen, führt der *Forbessche* Nomenklaturvorschlag zwar zur eindeutigen Charakterisierung ebener Konjuene, ist aber — besonders für längere Systeme — etwas unhandlich.

Die Begriffe *cis* und *trans* wurden ursprünglich für eben gebaute Äthylenderivate und Konjuene eingeführt. Die Propellerstruktur des gasförmigen Diphenyls, bei dem nach den von *O. Bastiansen*<sup>7</sup> ausgeführten Elektronenbeugungsmessungen die C-Atome der Phenylringe in je einer Ebene liegen, die Ebenen der beiden Ringe aber um etwa 45° zueinander geneigt sind, zeigt, daß die Atome konjugierter Systeme nicht immer unbedingt eben angeordnet sein müssen. In dieselbe Richtung weisen auch die Beobachtungen sog. „verbotener“ *cis*-Doppelbindungen<sup>8, 9</sup>, die der strengen Gültigkeit der *Pauling-Zechmeisterschen* Regel<sup>10</sup> zuwider laufen. Alle diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß unter bestimmten Umständen eine nicht-ebene Konstellation eines Konjuens energetisch begünstigter sein kann als die ihr am nächsten kommende ebene Konstellation. Im Hinblick auf diese Möglichkeiten erscheint es notwendig, die Begriffe *cis* und *trans* für den dreidimensionalen Raum zu definieren.

Wurden ursprünglich die Begriffe *cis* und *trans* zur Charakterisierung der relativen Stellung (einfach gebundener) Substituenten an der Doppelbindung eingeführt und später auch zur Charakterisierung der relativen Stellung konjugierter Doppelbindungen herangezogen, so ist es aus formaltechnischen Gründen zweckmäßig, mit *cis* und *trans* in konjugierten

<sup>5</sup> J. Amer. Chem. Soc. **81**, 786 (1959).

<sup>6</sup> J. Chem. Educ. **35**, 550 (1958).

<sup>7</sup> Acta chem. scand. **3**, 408 (1949).

<sup>8</sup> *C. F. Garbers, C. H. Eugster* und *P. Karrer*, Helv. Chim. acta **35**, 1850 (1950).

<sup>9</sup> *W. Oroshnik, G. Karmas* und *A. D. Mebane*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 295 (1952).

<sup>10</sup> *L. Zechmeister, A. L. Le Rosen, W. A. Schroeder, A. Polgár* und *L. Pauling*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1940 (1943).

Systemen ausschließlich die relative Stellung von (Einfach- oder Doppel-) Bindungen zu charakterisieren.

Wie bereits im *Forbesschen* Nomenklaturvorschlag<sup>4</sup> zum Ausdruck kommt, kann die relative Stellung einer Bindung in einem konjugierten System nur auf die für sie vorletzte Bindung dieses Systems bezogen werden. Sind  $l$ ,  $m$  und  $n$  drei beliebige aufeinander folgende Bindungen eines konjugierten Systems (entweder sind wegen des alternierenden Wechsels von Einfach- und Doppelbindungen im konjugierten System  $l$  und  $n$  Einfachbindungen und  $m$  die von ihnen eingeschlossenen Doppelbindung oder  $l$  und  $n$  sind Doppelbindungen und  $m$  die von diesen eingeschlossene Einfachbindung), wird die relative Stellung von  $n$  also auf  $l$  bezogen. Um diese zu definieren, denke man sich durch die Bindungen  $l$  und  $m$  eine Ebene  $E$  gelegt, die entlang der (mittleren) Bindung  $m$  durch eine auf sie senkrecht stehende Ebene  $N$  geschnitten werde (Abb. 1). Befinden sich die beiden Bindungen  $l$  und  $n$  auf der gleichen Seite der Ebene  $N$ , ist  $n$  als *cis*, andernfalls als *trans* zu bezeichnen. Liegt aber die Bindung  $n$  in der Ebene  $N$ , ist sie weder *cis* noch *trans* zu  $l$ ; eine derartige relative Stellung zweier Bindungen zu einander soll mit *inter\** bezeichnet werden. Die *inter*-Stellung zweier Bindungen besitzt insofern eine bedeutungsvolle quantenchemische Konsequenz, als durch sie das ursprüngliche Resonanzsystem in zwei miteinander nicht mehr in Resonanz stehende Teile entkoppelt wird. Befinden sich die Bindungen  $l$  und  $n$  in *inter*-Stellung zueinander, wirkt die Bindung  $m$  als entkoppelnde Bindung.

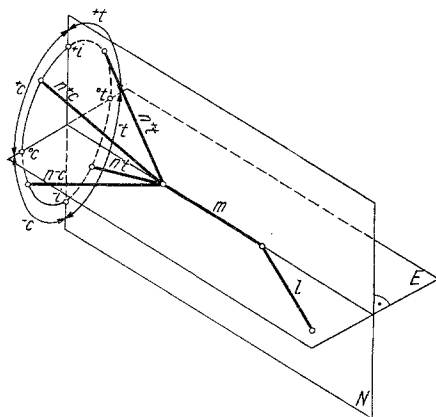


Abb. 1. Zur räumlichen Definition der relativen Stellung von Bindungen. Vier verschiedene nicht-planare relative Stellungen der Bindung  $n$  zur Bindung  $l$  sind eingezeichnet:  $^{45}t$ ,  $^{60}c$ ,  $^{-45}c$  und  $^{-60}t$

Um die in Abb. 1 dargestellten verschiedenen räumlichen Lagen der Bindung  $n$  eindeutig charakterisieren zu können, ist es notwendig, das Bezugssystem, die Ebenen  $E$  und  $N$ , eindeutig zu orientieren, wozu die folgende Konvention vorgeschlagen wird:

1. Drehe das betrachtete Molekül so im Raume, daß die durch die Bindungen  $l$  und  $m$  bestimmte Ebene  $E$  horizontal zu liegen kommt und daß ferner

\* Herrn Dr. A. Siegel danke ich die freundliche Diskussion dieser und anderer Bezeichnungsmöglichkeiten.

2. man beim Einbiegen von der Bindung  $l$  in die Bindung  $m$  eine Linkskurve machen muß (das entspricht einer Bewegung in der Ebene  $E$  in der dem Uhrzeiger entgegengesetzten Richtung).

Durch diese Orientierung von  $E$  ist auch  $N$  eindeutig bestimmt. Die Lage der Bindung  $n$  läßt sich einfach, eindeutig und völlig unabhängig von der Bindungslänge durch den (spitzen) Neigungswinkel charakterisieren, den die durch die Bindungen  $m$  und  $n$  gegebene Ebene  $B$  (in Abb. 1 nicht eingezeichnet) mit der Ebene  $E$  einschließt, wenn man durch Konvention weiters festlegt, daß dieser Winkel oberhalb von  $E$  positiv, unterhalb von  $E$  negativ zu zählen ist. In Abb. 1 ist die Bindung  $n$  etwa in den Stellungen  $^{45}t$ ,  $^{60}c$ ,  $^{-45}c$  und  $^{-60}t$  eingezeichnet. In diesen Abkürzungen bedeuten  $t$  und  $c$  *trans* bzw. *cis* und die vorgesetzten Hochzahlen geben den Neigungswinkel zwischen den Ebenen  $E$  und  $B$  in Winkelgraden an. Definitionsgemäß ist  $^{90}t = ^{90}c = \textit{inter}$ -Stellung oberhalb der Ebene  $E$ , die durch  $+i$  abgekürzt werden soll. Ebenso besteht die Identität  $^{-90}t = ^{-90}c = -i$  (*inter*-Stellung unterhalb der Ebene  $E$ ). Ein allgemeiner Neigungswinkel  $\alpha$  führt zu den allgemeineren Symbolen  $^{\alpha}t$ ,  $^{\alpha}c$ ,  $^{-\alpha}c$  und  $^{-\alpha}t$ , die zu  $+t$ ,  $+c$ ,  $-c$  bzw.  $-t$  abgekürzt werden. Bei Koplanarität der Bindungen  $l$ ,  $m$  und  $n$  beträgt der Winkel  $\alpha = 0^\circ$ ;  $^0t$  bzw.  $^0c$  charakterisieren daher die streng koplanare *trans*- bzw. *cis*-Stellung der Bindungen  $l$  und  $n$ . Zur Beschreibung von Atropisomeren (Bsp. 9, Abb. 2) genügt die einfache Symbolik  $+t$ ,  $+i$ ,  $+c$ ,  $^0c$ ,  $-c$ ,  $-i$ ,  $-t$  und  $^0t$ ; bei Berechnungen intramolekularer Wechselwirkungen z. B. aber, wird man wohl die Winkel  $\alpha$  mit festlegen, also die feinere Symbolik  $^{\alpha}t$  usw. benutzen müssen. Kann oder soll eine Konstellation nur grob festgelegt werden, kann  $t$ ,  $c$  und  $i$  für die Gesamtheiten von  $+t$ ,  $-t$ ,  $^0t$  bzw.  $+c$ ,  $-c$ ,  $^0c$  bzw.  $+i$ ,  $-i$  stehen. Die weiter unten vorgeschlagenen Bezeichnungsregeln sind für die allgemeinen Begriffe  $t$ ,  $c$  und  $i$  formuliert, lassen sich aber unschwer auf die verfeinerten Symbole übertragen.

Konstellationen mit *inter*-gestellten Bindungen (Entkopplungen) werden im allgemeinen nur selten realisiert sein, da ihre Energieinhalte fast stets die Spitzen der Isomerisierungspotentialwälle bilden, doch wurde erst kürzlich eine entkoppelte Konstellation für das Hexaphenyl-benzol<sup>11</sup> als sehr wahrscheinlich diskutiert. Im allgemeinen läßt sich erwarten, daß beim Auftreten von Entkopplungen in Konjugierten die entkoppelnden Bindungen Einfachbindungen sind.

Da die für die Bezeichnung der relativen Lage einer bestimmten Bindung als Bezugssystem dienende Ebene  $E$  durch die beiden vorangehenden Bindungen bestimmt wird, wechselt in einer nicht eben gebauten Konstellation die Bezugsebene  $E$  ihre Lage von Bindung zu Bindung und damit auch die Richtung von „oberhalb“ bzw. „unterhalb“ der Ebene  $E$ . In einer koplanaren Konstellation fallen alle Bezugsebenen  $E$  mit der Molekülebene zusammen, die Richtung „oberhalb“ bzw. „unterhalb“ der Ebene  $E$  wechselt jedoch bei *trans*-Verknüpfungen alternierend, weil wir oben gefordert haben, daß man beim Einbiegen von einer Bindung in die ihr folgende eine Linkswendung zu machen haben. Zweifellos ist dies ein Nachteil der oben vorgeschlagenen Konvention, der aber durch das eindeutige und einfache Bezugsschema aufgewogen werden dürfte.

Aus den bisherigen Darlegungen ergibt sich als

<sup>11</sup> A. Almenningsen, O. Bastiansen und P. N. Skancke, Acta chem. scand. 12, 1215 (1958).

Regel 1: Die relative Stellung einer Bindung in einem konjugierten System wird auf die für sie vorletzte Bindung in diesem bezogen. Die relative Stellung der Bindung wird in einem konventionell festgelegten, oben näher beschriebenen Bezugssystem durch einen der folgenden Sätze von Symbolen ausgedrückt:

Satz I:  ${}^{\alpha}t$ ,  $+i$ ,  ${}^{\alpha}c$ ,  ${}^0c$ ,  $-{}^{\alpha}c$ ,  $-i$ ,  $-{}^{\alpha}t$ ,  ${}^0t$ ;

Satz II:  $+t$ ,  $+i$ ,  $+c$ ,  ${}^0c$ ,  $-c$ ,  $-i$ ,  $-t$ ,  ${}^0t$ ;

Satz III:  $t$ ,  $i$ ,  $c$ .

Wie oben dargelegt, kann die relative Stellung einer Bindung in einem Konjuen *trans* ( $t$ ), *cis* ( $c$ ) oder *inter* ( $i$ ) sein. Für die eindeutige Bezeichnung einer bestimmten Konstellation eines Konjuens genügt es anzugeben, welche Bindungen *cis*- bzw. *inter*-gestellt sind, wenn durch Konvention festgesetzt wird, daß alle übrigen, nicht näher charakterisierten Bindungen *trans*-gestellt sind. Es empfiehlt sich, die *trans*-gestellten Bindungen nicht zu indizieren, weil in den natürlich vorkommenden acyclischen Konjuenen (Carotinoide usw.) und in den ebenen Konstellationen konjugierter Systeme<sup>12</sup> die *trans*-gestellten Bindungen zahlenmäßig bei weitem überwiegen.

Da die feinere Symbolik drei verschiedene Möglichkeiten der *trans*-Stellung unterscheidet, kann bei Verwendung dieser Symbolik nur auf die Indizierung eines dieser Symbole, z. B.  ${}^0t$ , verzichtet werden. In diesem Falle sind auf  $+t$  und  $-t$  bzw.  ${}^{\alpha}t$  und  $-{}^{\alpha}t$  die folgenden Regeln sinngemäß anzuwenden. Es folgt daher als

Regel 2: In der Benennung der Konstellation werden nicht angegeben bei Verwendung der Symbole des Satzes

I oder II .....  ${}^0t$ ,  
 III .....  $t$ .

*Cis*- und *inter*-gestellte Bindungen lassen sich auf dem folgenden Wege kurz und einfach indizieren:

Regel 3: Man setzt vor den Namen des konjugierten Systems die Nummer des Atoms, von dem die *cis*- bzw. *inter*-gestellte Bindung ausgeht, und fügt dieser Nummer das die relative Stellung dieser Bindung nach Regel 1 kennzeichnende Symbol an. Ist das betreffende Atom kein C-Atom, schiebt man sein Atomsymbol zwischen Nummer und Zusatz ein.

Die so konstruierte Benennung einer Konstellation läßt sofort erkennen, ob eine Einfach- oder Doppelbindung *cis*- bzw. *inter*-gestellt ist: Stimmen die dem Namen vorgesetzten Nummern mit den nach der Regel A.3.1 der IUPAC-Nomenklatur<sup>2</sup> zur Bezeichnung der Lage der Doppelbindungen nachzusetzenden Nummern überein, ist eine Doppelbindung *cis*- bzw. *inter*-gestellt, andernfalls eine Einfachbindung (Bsp. 3, Abb. 2).

Gekreuzt konjugierte Systeme sind dadurch gekennzeichnet, daß von einem Atom einer Doppelbindung, konjugiert zu dieser, zwei ungesättigte Ketten ausgehen. Eine dieser beiden Ketten wird als Substituent betrachtet, u. zw. in Anlehnung an die Regel A.3.4 der IUPAC-Nomenklatur<sup>2</sup> diejenige,

<sup>12</sup> 2. Mitt. dieser Reihe, s. nächste Arbeit, Mh. Chem. **91**, 898 (1960).

die eine geringere Anzahl konjugierter Doppelbindungen enthält. Sind jedoch beide Ketten von diesem Standpunkt aus gleichwertig, wird die *cis*-gestellte

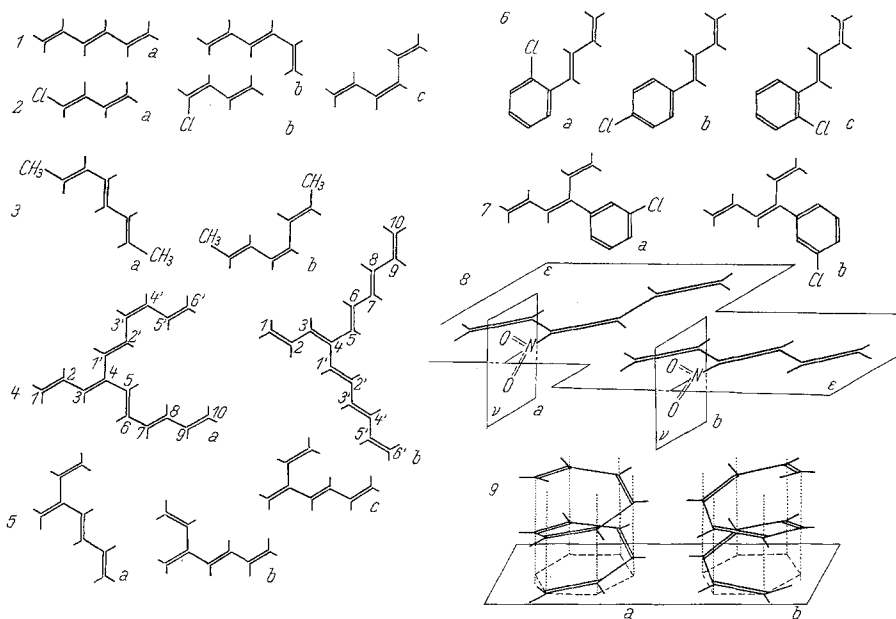


Abb. 2. Benennungsbeispiele:

1. a) *tt*-Hexatrien-(1,3,5)  
b) 3 *c*-Hexatrien-(1,3,5)  
c) 4 *c*-Hexatrien-(1,3,5)
2. a) *tt*-1-Chlor-butadien-(1,3)  
b) 1 *c*-Chlor-butadien-(1,3)
3. a) 4 *c*-Octatrien-(2,4,6)  
b) 5 *c*-Octatrien-(2,4,6)
4. a) 4-[4'-*c*-Hexatrienyl-(1',3',5')]-5 *c*, 7 *c*-dekapentaen-(1,3,5,7,9)  
b) 4-[*tt*-Hexatrienyl-(1',3',5')]-5 *c*-dekapentaen-(1,3,5,7,9)
5. a) 2-Vinyl-3 *c*-hexatrien-(1,3,5)  
b) 2 *c*-Vinyl-hexatrien-(1,3,5)  
c) *tt*-2-Vinyl-hexatrien-(1,3,5)
6. a) 1-[2'-*c*-Chlor-phenyl]-butadien-(1,3)  
b) *tt*-1-[4'-Chlor-phenyl]-butadien-(1,3)  
c) *tt*-1-[2'-Chlor-phenyl]-butadien-(1,3)
7. a) 3-[3'-*c*-Chlor-phenyl]-4 *c*-hexatrien-(1,3,5)  
b) 3-[3'-*c*-Chlor-phenyl]-4 *c*-hexatrien-(1,3,5)
8. a) 3 *i*-Nitro-4 *c*-hexatrien-(1,3,5)  
b) 3 *i*-Nitro-hexatrien-(1,3,5)
9. a) + *c*-Dodekahexaen-(1,3,5,7,9,11)  
b) - *c*-Dodekahexaen-(1,3,5,7,9,11)  
(9a und 9b sind Atropisomere)

Kette als Substituent betrachtet (Regel 4). Dieses Vorgehen hat wegen der weiter unter folgenden Regel 5 den Vorteil, die relative Stellung des Substituenten an der Verzweigung nicht indizieren zu müssen.

Die Regel 4 ist mit der Regel A.3.4 der IUPAC-Nomenklatur<sup>2</sup> insofern nicht in völliger Übereinstimmung, als nach ihr nicht die Kette mit den meisten Doppelbindungen, sondern die mit der längsten durchlaufenden Konjugation als Stammverbindung angesehen wird. So ist nach Regel 4 die im Beispiel 4a der Abb. 2 gegebene Struktur als 4-[4'-*c*-Hexatrienyl-(1',3',5')]-5 *c*-7 *c*-

dekapentaen-(1,3,5,7,9), nach der IUPAC-Nomenklatur aber als 7-Allyliden-tridekahaexaen-(1,3,5,8,10,12) zu bezeichnen. Diese geringfügige Abweichung von der IUPAC-Nomenklatur scheint aber durch die durch sie erzielten Vereinfachungen gerechtfertigt zu sein.

Die relativen Stellungen der Bindungen in der bei gekreuzter Konjugation als Substituent aufgefaßten Seitenkette lassen sich einfach indizieren, wenn man die relative Stellung der ersten Doppelbindung dieser Ketten auf diejenige Doppelbindung der Stammkette bezieht, mit der sie durch eine Einfachbindung verbunden ist. In den Strukturen der Beispiele 5 a und c der Abb. 2 steht somit die Vinylgruppe *trans* zur Hauptkette, im Beispiel 5 b aber *cis* zu dieser.

Wir formulieren daher wie folgt die

*Regel 4: Bei gekreuzt konjugierten Systemen betrachtet man die Kette mit der längsten durchlaufenden Konjugation als Stammkette, die Verzweigung mit der kürzeren Konjugation als Substituent. Sind beide Verzweigungen gleichwertig, betrachte man die cis-gestellte Verzweigung als Substituent. Die relative Stellung der ersten Doppelbindung der Seitenkette wird auf die verzweigende Doppelbindung der Stammkette bezogen.*

Zumeist sind die in konjugierten Ketten vorkommenden Atome maximal dreibindig\* und ihre Bindungen liegen (zumindest näherungsweise) in einer Ebene. Da die Atome, die die Innenglieder einer konjugierten Kette bilden, zwei dieser Bindungen innerhalb der Kette verbrauchen, und die relativen Stellungen dieser Bindungen in der Benennung der Konstellation angegeben sind, ist die relative Stellung der dritten Bindung der inneren Atome einer Kette eindeutig festgelegt und braucht daher nicht indiziert werden. Wir erhalten somit als

*Regel 5: Die relative Stellung von Bindungen, mit denen Substituenten an die inneren Atome einer konjugierten Kette gebunden sind, werden nicht indiziert.*

Die endständigen Atome einer konjugierten Kette haben aber zwei unverbrauchte Bindungen, deren relative Stellung auf die ihnen am nächsten stehende (das ist die erste oder die letzte) Einfachbindung des konjugierten Systems zu beziehen und nach Regel 3 zu indizieren ist. Es folgt daher die

*Regel 6: Die relativen Stellungen der Bindungen, die von endständigen Atomen der konjugierten Kette ausgehen, werden auf die ihnen zunächstliegende Einfachbindung des konjugierten Systems bezogen.*

Sind die Substituenten eines konjugierten Systems konjugierte Ringe, die ihrerseits ebenfalls substituiert sind, so sind für diejenigen Substi-

\* In Komplexverbindungen der Übergangsmetalle mit ungesättigten Liganden können u. U. die Zentralatome an der Konjugation teilnehmen und so konjugierte Ketten mit Atomen höherer Bindigkeit aufbauen. Vgl. hierzu auch den Diskussionsvortrag von Herrn Dr. E. Bayer (TH Karlsruhe) bei der GDCh-Hauptversammlung 1960 in Stuttgart.



tuenten des Ringes, die nicht auf der Verlängerung der Bindung zwischen Konjuen und Ring liegen, zwei verschiedene relative Stellungen in bezug auf die konjugierte Kette möglich. Um diese zu charakterisieren, betrachte man die Bindung zwischen Ring und Kette als der Bindung *m* und die Bindung zwischen dem Substituenten des Ringes und dem Ring als der Bindung *n* in Abb. 1 entsprechend. Die relative Stellung der letzteren kann dann in der oben angegebenen Weise auf diejenige Bindung des konjugierten Systems bezogen werden, die der Bindung zwischen Ring und Kette vorangeht. Die Bezeichnung des Ortes des Substituenten des Ringes erfolgt nach den üblichen Regeln<sup>2</sup>, die Charakterisierung seiner relativen Stellung nach Regel 3. Die Beispiele 6 und 7 der Abb. 2 illustrieren die Anwendung dieser

*Regel 7: Sind die Substituenten eines Konjuens konjugierte Ringe, die ihrerseits ebenfalls substituiert sind, so ist die relative Stellung der Bindung zwischen Substituent und Ring auf diejenige Bindung des Konjuens zu beziehen, die zu dem Atom führt, an welchen der Ring substituiert ist. Liegt der Substituent des Ringes auf der Verlängerung der Bindung zwischen Kette und Ring, ist er wegen eindeutiger Lage nicht zu indizieren.*

Bei der Benutzung dieses Nomenklaturvorschlages besäße eine Konstellation mit nur *trans*-gestellten Bindungen keine Charakterisierung ihres sterischen Baues und ihre Benennung würde mit dem allgemeinen, sterisch nicht weiter spezifizierten Namen des Konjuens identisch sein, was zu Unklarheiten und Verwechslungen Anlaß geben müßte. Um dies zu vermeiden, fordert die letzte

*Regel 8: Der Benennung von Konstellationen, in denen alle indizierbaren Bindungen trans-, cis- bzw. inter-gestellt sind, ist als Abkürzung für all-trans bzw. all-cis bzw. all-inter das Symbol tt bzw. cc bzw. ii vorzusetzen.*

Die folgenden Beispiele der Abb. 2 dienen als Illustrationen der Anwendung der

- Regel 1: alle Beispiele.
- Regel 2: alle Beispiele.
- Regel 3: Beispiele 1, 3 und 4.
- Regel 4: Beispiele 4 und 5.
- Regel 5: Beispiele 7 und 8.
- Regel 6: Beispiel 2.
- Regel 7: Beispiele 6 und 7.
- Regel 8: Beispiele 1, 2 und 9.

Die hiermit vorgeschlagene Bezeichnungsweise ermöglicht eine eindeutige und kurze verbale Beschreibung von — experimentell oder hypothetisch — in Einzelheiten festgelegten Konstellationen in dem Sinne, daß auf Grund der nach den obigen acht Regeln gebildeten

Bezeichnung der Konstellation deren räumlicher Bau mit der Genauigkeit rekonstruiert werden kann, die der Bezeichnungsbildung zugrunde gelegt worden ist. Abgesehen von der geringfügigen Abweichung der Regel 4 fügen sich die oben vorgeschlagenen Regeln der IUPAC-Nomenklatur ein und ergänzen diese. Da sie zusammen mit den Regeln der IUPAC-Nomenklatur ein einheitliches System bilden, können sie auch ohne weiteres für die Codifizierung räumlich verschieden gebauter Konstellationen verwendet werden. In diesem Zusammenhang ist aber darauf hinzuweisen, daß der von der IUPAC herausgegebene Vorschlag für die Verschlüsselung organischer Verbindungen<sup>13</sup> nur die relative (*cis*- bzw. *trans*-) Stellung von Doppelbindungen berücksichtigt. Daß dies für die eindeutige Beschreibung bestimmter Konstellationen unzureichend ist, zeigen die Beispiele 1 und 4 der Abb. 2.

Obwohl zur Zeit nur von wenigen organischen Verbindungen der räumliche Bau ihrer stabilen Konstellationen so genau bekannt ist, daß er mit aller, dem vorgeschlagenen System möglichen Schärfe beschrieben werden könnte, ist es vielleicht gerechtfertigt, dieses System schon jetzt zur Diskussion zu stellen, weil es einerseits die Bezeichnung und Behandlung (geg. noch hypothetischer) Konstellationen erleichtern und andererseits vielleicht die Entwicklung mehrerer unterschiedlicher aber gleichwertiger Bezeichnungsweisen hintanhaltend könnte.

Den Vorständen des Organisch-Chemischen und des Anorganisch- und Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität, Herrn Prof. Dr. F. Wessely und Herrn Prof. Dr. H. Nowotny danke ich, daß sie die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht haben. Herrn Prof. Dr. F. Kuffner danke ich für eine anregende Diskussion des behandelten Gegenstandes

<sup>13</sup> A Proposed International Chemical Notation, Prepared by the Commission on Codification, Ciphering, and Punched Card Techniques of the International Union of Pure and Applied Chemistry, London, New York, Toronto 1958, S. 5, 111.