

KNOTENSTRUKTUREN IN DER CHEMIE

J. BOECKMANN¹ und G. SCHILL*

Chemisches Laboratorium der Universität, D-7800 Freiburg, Albertstr. 21

(Received in the UK 18 February 1974)

Zusammenfassung—Es wird ein Überblick über diejenigen Teile der Knotentheorie gegeben, welche für die Beschreibung von Molekülen mit Knotenstruktur von Interesse sein könnten. Die Einteilung von Knotenstrukturen in Prim- und Produktknoten sowie Einfach- und Begleitknoten wird erläutert. Die Amphichiralitäts- und Chiralitätseigenschaften von Knotenstrukturen sowie die Besonderheiten einiger spezieller Knotenklassen werden diskutiert. Bisherige Vorschläge zur Synthese eines dreiblättrigen Knotens 2 und die hierzu durchgeführten experimentellen Untersuchungen werden zusammenfassend dargestellt.

Abstract—A review is given of those parts of knot theory which could be of interest for the description of knot like molecules. The classification of knots into prime and product knots as well as into simple knots and such having companion knots is described. The amphichirality and chirality of knots and the peculiarities of some special knot types are discussed. The proposals made so far for synthesizing a trefoil knot 2 and the experimental investigations which have been accomplished in this field are surveyed.

1. HISTORISCHE BETRACHTUNGEN

Eine der anschaulichsten geometrischen Figuren, die schon früh Eingang in das chemische Denken fand und die insbesondere in der organischen Stereochemie grosse Bedeutung erlangte, war das Polygon. So waren schon im Jahre 1885, allein im Zusammenhang mit der Synthese cyclischer Verbindungen mit Kohlenstoffgerüst, die sieben einfachsten Polygone in Anspruch genommen worden.^{2,3} Auch auf anderen, der Chemie nahestehenden Gebieten wurden cyclische geometrische Figuren verwendet. So versuchte Helmholtz 1858, Beziehungen zwischen atomaren Strukturen und dem Raum herzustellen, indem er Wirbelzustände für die Materie annahm.^{4,5} Nach Lord Kelvin, der diese Theorien erweiterte, bewegen sich die Atome in Wirbellinien, die als geschlossene, unzerstörbare, elastische Bahnen im Äther angesehen wurden und je nach ihrer Verknötung die verschiedenen Elemente darstellen.^{4,6} Roscoe, ein Schüler von Bunsen, schlug 1884 sogar vor, dass der einfachste Wirbelfaden (der Kreis) als Struktur für das Wasserstoffatom möglich sei, und leitete davon die Struktur des Wasserstoffmoleküls als zwei ineinander verkettete Ringe ab.⁷

Diese Wirbeltheorien wurden von den Naturforschern des 19. Jahrhunderts im allgemeinen abgelehnt. Sie sind dennoch von Interesse, weil sie einen frühen Versuch darstellen, die Figur des Knotens mit chemischen Strukturen in Verbindung zu bringen. Ausserdem waren diese Theorien der Anlass für einen der ersten Versuche, die Gestalt des Knotens mathematisch zu erfassen. So versuchte Tait, angeregt durch Lord Kelvin, einen Zusammenhang zwischen den Elementen und der Klassifizierung von Knoten nach ihrem Verknötungsgrad herzustellen.^{4,8,9} Da der Versuch misslang, blieb die Gestalt des

Knotens hauptsächlich das Objekt von mathematischen Studien.

Während die einfachen cyclischen Strukturen weiterhin von grosser Bedeutung in der organischen Chemie blieben, musste das Interesse an der Synthese von verknöteten Strukturen spekulativer Natur bleiben, solange nicht etwas über die Raumerfüllung und die Grösse der dazu benötigten Moleküle bekannt war. In den Dreissigerjahren waren dann die Kenntnisse über die Raumerfüllung und Wirkungsradien kovalent gebundener Atome so weit fortgeschritten, dass zum Beispiel die Dimensionen einer Polymethylenkette einigermaßen abgeschätzt werden konnten.^{10,11} Mit den Kalottenmodellen, wie sie Stuart¹² 1934 nach einer Idee von Magat¹³ entwickelte, konnte sogar mit ziemlicher Genauigkeit abgeschätzt werden, welche Molekülgrössen notwendig sind, um die jeder knotenartig verschlungenen Struktur zugrunde liegende Geometrie 1 aufzubauen.

Eine zweite Voraussetzung, die für den Aufbau verknöteter Moleküle von grosser Bedeutung ist, war ebenfalls bereits gegeben. Die Durchsicht eines Übersichtsartikels zeigt,¹⁴ dass der organische Chemiker in den Dreissigerjahren durchaus in der Lage war, isocyclische und heterocyclische Ringe zu synthetisieren, die gross genug gewesen wären, um ein Kettenmolekül zu umfassen. Trotz dieser Voraussetzungen wurden bisher keine Synthesen beschrieben, bei denen verknötete Moleküle nachgewiesen worden sind. Im Gegensatz dazu ist es gelungen, Strukturen zu synthetisieren, die eine enge Verwandtschaft zu knotenartigen Molekülen aufweisen. Die geometrische Anordnung 1 ist ja nicht nur die Voraussetzung für das Entstehen von Knotenfiguren, sondern auch für alle anderen ver-

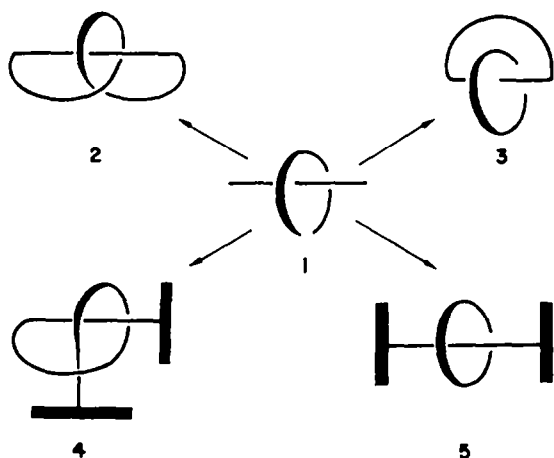


Abb. 1. Verankerungen einer einfachen Umschlingung 1.

schlungenen Gebilde. So zeigt Abb. 1, dass, je nachdem in welcher Weise die Umschlingung 1 verankert wird, die Strukturen 2–5 entstehen können.

Es ist deswegen nicht verwunderlich, dass im Zusammenhang mit dem Auffinden von Catenanen auch Vermutungen über das Auftreten von verknoteten Molekülen geäußert worden sind. So wurde vermutet, dass verknotete Moleküle bei Polymerisationen¹⁵ oder bei Metathese-Reaktionen^{16–18} entstehen oder sich auch zusammen mit catenanartig strukturierten Desoxyribonukleinsäuren^{19–21} bilden könnten. Die Tatsache, dass bisher keine knotenartig strukturierten Moleküle nachgewiesen werden konnten, ist vielleicht durch ihre schwierige Auffindung zu erklären, sind sie doch ausser in ihrem räumlichen Aufbau mit den unverknoteten Ringen völlig identisch. Diese Eigenschaft jedoch ist eine der fundamentalen Ursachen, weswegen ihre Synthese interessant erscheint.

2. STEROMETRIE VON KNOTEN

2.1 Einführung^{22,23}

Mit dem Problem der Bestimmung geschlossener Kurven im dreidimensionalen Raum haben sich im 19. Jahrhundert Gauss²⁴ und danach Listing, Tait, Kirkman und Little beschäftigt.^{8,9} Seit 1900 ist das Interesse der Mathematiker an den Knotenstrukturen stark gewachsen, sodass es heute eine umfangreiche Knotentheorie gibt. Die Knotentheorie ist für die Chemie von Interesse, weil sie für die in Abschnitt 8 geschilderten Untersuchungen zur Synthese einer dreiblättrigen Knotenfigur 2 einen Rahmen gibt. Sie zeigt, dass dieses Molekül nicht eine allein stehende, vielleicht sonderbar er-

scheinende Verbindung ist, sondern den einfachsten Vertreter einer unendlich grossen Körperklasse darstellt.

In der Mathematik wird ein Knoten als die Untergruppe des dreidimensionalen Raumes definiert, die homöomorph zum Kreis ist. Anschaulicher können Knoten auch als geschlossene Kurven im dreidimensionalen Raum definiert werden, die nicht mehr als einmal durch denselben Punkt des Raumes verlaufen. Die Knotentheorie beschränkt sich hauptsächlich auf zahme Knoten, das sind Knoten, die aus einer endlichen Anzahl gerader Strecken bestehen. Diese Knotengestalten sind also geschlossenen Polygonen äquivalent, wenn sie auch meist, wie in dieser Abhandlung, als Kurven gezeichnet werden.* Die mathematischen Resultate der Knotentheorie gelten auch für Knotenfiguren aus raumerfüllender Substanz und sind damit in wesentlichen Punkten auf die molekularen Strukturen der organischen Chemie übertragbar.

In den folgenden Absätzen wird ein Versuch unternommen, aus der Knotentheorie, die im grossen und ganzen zu abstrakt ist, um im einzelnen für den Chemiker von Interesse zu sein, diejenigen Teile herauszuheben, die für ein allgemeines Verständnis des Knotenproblems in der Chemie nützlich sein könnten. Eine Zusammenfassung erscheint uns nützlich, weil die Knotentheorie Einblicke in die Mannigfaltigkeit einer chemischen Verbindungsklasse gibt und Zusammenhänge zwischen möglichen Knotenstrukturen aufzeigt, sowie die Eigenschaften dieser Gebilde systematisieren und vorauszusagen gestatten sollte.

2.2 Invarianten und Projektionen von Knoten^{22,23}

Knotenkurven, die aus einer Reihe von Deformationen auseinander hervorgehen, heissen *isotop* und bilden eine Isotopieklasse. Alle isotopen Knotenformen stellen einen einzigen Knoten dar. Von den Eigenschaften, die einem Knoten zugeschrieben werden können, bleiben einige bei Deformationen der Knotenlinie unverändert; sie sind also allen Knotenstrukturen derselben Isotopieklasse gemein. Aus diesen Zusammenhängen folgt, dass Knoten mit verschiedenen Invarianten nicht isotop sein können. In der vorliegenden Arbeit beschränken wir uns auf die Beschreibung einiger Knoteninvarianten, die für die organische Chemie von Interesse sein dürften.

In den meisten Fällen werden Knoten als Projektionen dargestellt. Da sich viele Knoteneigenschaften und Knoteninvarianten direkt oder indirekt von diesen Projektionen ableiten lassen, ist es notwendig, sie genau zu definieren.

Bei der Projektion eines Knotens in eine Ebene wird es Stellen geben, wo sich die Projektionslinien kreuzen oder berühren. Diese Stellen werden als 2, 3, ... n-fache Doppelpunkte bezeichnet, je nachdem wieviele Punkte der Knotenprojektion hier aufeinander liegen. Die Projektion eines Knotens kann hin-

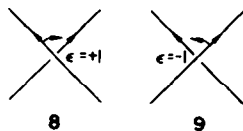
*Im weiteren Verlauf dieser Abhandlung werden diese Figuren sowie ihre molekularen Vertreter vielfach auch als Knoten bezeichnet, obwohl sie genauer als Figuren oder Körper mit Knotengestalt bezeichnet werden müssten.

sichtlich der Art und Anzahl der Doppelpunkte äusserst komplex sein. Für jeden Knoten gibt es jedoch isotope Knoten, deren Projektionen relativ einfach, d.h. *regulär* sind. Eine Knotenprojektion wird dann regulär genannt, wenn sie nur zweifache Doppelpunkte besitzt und jeder Doppelpunkt von einer echten Überkreuzung herrührt. Von allen regulären Projektionen eines Knotens gibt es solche, in denen die Anzahl der Doppelpunkte ein Minimum ist. Dieses Minimum ist eine Knoteninvariante und kann zur Klassifizierung von Knoten herangezogen werden.

Eine reguläre Projektion kann *normiert* werden, indem an jedem Überkreuzungspunkt angezeigt wird, welche der Strecken über- oder unterkreuzen soll. Dies geschieht meistens dadurch, dass die überkreuzte Linie unterbrochen wird. Wechseln sich beim Durchlaufen der Projektion die Über- und Unterkreuzungsstellen ab, so werden die Knotenprojektion und der entsprechende Knoten als *alternierend* bezeichnet. Die Knotenprojektionen 6 und 7 sind Beispiele von normierten regulären Projektionen, wobei 6 alternierend ist.



Jedem normierten zweifachen Doppelpunkt lässt sich eine Charakteristik ϵ zuordnen. Gibt man nämlich der Projektion eine Orientierung, so können die durch 8 und 9 wiedergegebenen Überkreuzungen auftreten. Die Charakteristik ϵ soll als positiv oder negativ angesehen werden, je nachdem ob die Richtung der überkreuzenden Linie durch eine Drehung im oder gegen den Uhrzeigersinn von weniger als 180° in die Richtung der unterkreuzenden Linie geführt werden kann.



Bei der Suche nach Knoteninvarianten, die ausreichen, um jeden beliebigen Knoten sicher von den übrigen zu differenzieren, muss in Betracht gezogen werden, dass es zwar möglich ist, Knoteninvarianten zu definieren, dass diese aber für die formale mathematische Differenzierung der Knotenstrukturen nur dann wertvoll sind, wenn gleichzeitig Verfahren angegeben werden können, mit denen die Knoteninvarianten aufzufinden sind. Hierbei können Matrizen, die von regulären normierten

Projektionen abgeleitet werden, eine wichtige Rolle spielen. So wurden die ersten berechenbaren Knoteninvarianten, die sogenannten Torsionszahlen²⁴ mit Hilfe solcher Matrizen aufgefunden. Mit diesen Torsionszahlen, in Verbindung mit gruppentheoretischen Überlegungen, konnte bewiesen werden, dass alle in der Tabelle von Reidemeister²² aufgeführten Knoten (siehe Abschnitt 3.1) untereinander verschieden sind. Für die Knoten im allgemeinen ist jedoch das Isotopieproblem bis heute ungelöst.

3. KLASSTIFIZIERUNG VON KNOTEN

3.1 Primknoten und Produktknoten²⁵⁻²⁸

In dem Bestreben, Knoten und ihre Eigenschaften zu klassifizieren, sind Versuche unternommen worden, Knotenstrukturen auf einfachere zurückzuführen oder umgekehrt, aus einfachen kompliziertere aufzubauen. Hierbei sind Knoten allgemein in *Primknoten* und *Produktknoten* eingeteilt worden.

Ein Produktknoten (auch zusammengesetzter Knoten genannt) entsteht, wenn zwei (orientierte) Knotenlinien K_1 und K_2 , die durch eine Ebene getrennt sind, so zusammen geschoben werden, dass sie (mit verschiedenen Orientierungen) an einer Strecke zusammenfallen (Abb. 2). Lässt man die gemeinsame (gestrichelte) Linie weg, so erhält man einen

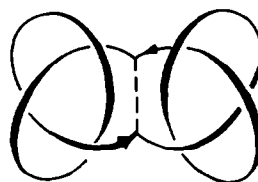


Abb. 2 Bildung eines Produktknotens mit zwei Dreiblattschlingen.²⁸

Produktknoten $K_1 \neq K_2$. Das Produkt von Knoten ist assoziativ und kommutativ. Jeder Knoten lässt sich als Produkt von sich selbst und dem Kreis darstellen. Lässt sich ein Knoten auf keine andere Weise als Produktknoten darstellen, so ist er ein Primknoten.

Es kann bewiesen werden, dass die Primfaktorzerlegung eines Produktknotens eindeutig ist und nicht unendlich fortgesetzt werden kann. Eine Folge dieser Tatsache ist, dass ein Knoten nicht durch einen zweiten aufgehoben werden kann. Es ist also nicht möglich, zwei Knoten so auf einen Faden zu binden, dass dieser am Ende unverknotet ist. Eine weitere Folge ist, dass die Eigenschaften eines Produktknotens sich auf die seiner Bestandteile zurückführen lassen.

Bereits im vergangenen Jahrhundert wurden die Primknoten in Abhängigkeit der Invarianten k als Projektionen in Tabellen zusammengefasst. Diese Klassifizierung sollte, wie bereits früher erwähnt, einen Zusammenhang zwischen den Knoten und den chemischen Elementen ergeben. Bis zum Jahre 1900

waren Tabellen für alternierende Knoten mit bis zu 11 Überkreuzungen sowie für alternierende und nicht alternierende Knoten mit bis zu 10 Überkreuzungen publiziert worden.^{29,31} Primknoten mit bis zu 9 Überkreuzungen wurden in standartisierter Projektion von Alexander und Briggs²⁴ und später in korrigierter Form von Reidemeister²² wiedergegeben. In jüngster Zeit sind diese Aufzählungen der alternierenden und nicht alternierenden Knoten mit bis zu 11 Überkreuzungen von Conway⁹ korrigiert und ergänzt worden. Die Knotentabelle von Reidemeister blieb hierbei unverändert und die in ihr enthaltene Darstellung der Knoten wird heute meistens als Standartprojektion betrachtet. Die einzelnen Knoten werden darin durch Zahlen, welche die Anzahl der Überkreuzungen angeben sowie durch Indices gekennzeichnet. In Abb. 3 sind in normierter Projektion die Knoten mit bis zu 6 Überkreuzungen in Anlehnung an die Tabelle von Reidemeister abgebildet.

Bei Kenntnis der Anzahl der Primknoten lässt sich die Anzahl der Produktknoten bestimmen. In Tabelle 1 ist die Anzahl der Primknoten und Produktknoten sowie die Gesamtzahl der Knoten in Abhängigkeit der Überkreuzungen k zusammengestellt.³²

Obwohl sich die Knotentabellen als recht nützlich erweisen, sind sie doch nicht ganz zufriedenstellend, da sie mehr oder weniger empirisch aufgestellt wur-

den. So konnte zwar bewiesen werden, dass alle Knoten mit bis zu 11 Überkreuzungen in der Tabelle enthalten sind, es ist aber mathematisch nicht gesichert, dass die Knoten auch alle untereinander verschieden sind.⁹

3.2 Einfachknoten und Begleitknoten²⁶⁻²⁸

Eine weitere, sehr allgemeine Einteilungsmöglichkeit, die zur Klassifizierung von Knoten nützlich ist, verwendet die Begriffe des *Einfachknotens* und *Begleitknotens*. Ein Knoten K besitzt einen Begleitknoten, wenn es einen verknoteten Vollring (oder einen Schlauch) V gibt, der K so im Inneren enthält, dass er nicht die Seele (anschauliche Mittellinie) des Vollrings ist. Ausserdem darf sich K nicht so in V legen lassen, dass es Teile von V gibt, in denen K nicht verläuft. Es müssen also alle Meridiandurchschnitte von V mindestens einmal von K durchsetzt werden.

Diese Bedingungen sind bei dem in Abb. 4 gezeichneten Produktknoten mit 7 Überkreuzungen erfüllt, wobei der ursprüngliche Knoten der sogenannte Listingsche Knoten (Knoten 4, in der Tabelle

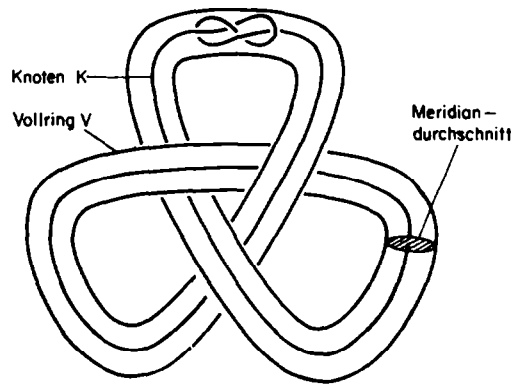


Abb. 4. Knotenlinie mit Begleitknoten.²⁷

Tabelle 1. Anzahl der Knoten^a in Abhängigkeit von der Anzahl der Überkreuzungen k ^{9,32}

Überkreuzungen	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Primknoten	1	1	2	3	7	21	49	166	549 ^b
Produktknoten				2	1	5	9	25	61
Gesamtzahl der Knoten	1	1	2	5	8	26	58	191	610

^a Chirale Knoten sind nur einfach gezählt.

^b Diese Zahl ist wahrscheinlich zu hoch, da in der Tabelle von Conway⁹ mindestens ein Knoten zweimal aufgeführt ist.

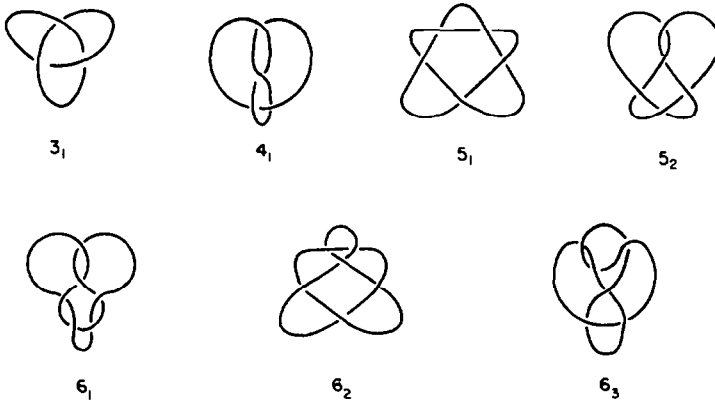
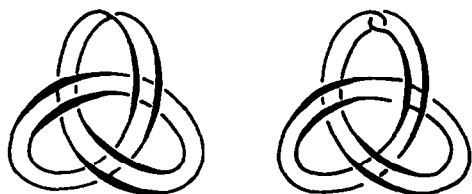


Abb. 3. Primknoten mit bis zu 6 Überkreuzungen²² in normierter Projektion.

von Reidemeister²²) ist, der Begleitknoten eine Dreiblattschlinge darstellt.

Es kann bemerkt werden, dass jeder Faktor eines Produktknotens die anderen Faktoren als Begleitknoten besitzt. Daraus mag der Eindruck entstehen, dass Begleitknoten nur bei Produktknoten auftreten. Dass dies nicht der Fall ist, zeigen die Knoten 10 und 11 mit 13 bzw. 14 Überkreuzungen, die prim sind, und jeweils eine Dreiblattschlinge als Begleitknoten besitzen. Knoten, die keinen Begleitknoten besitzen, werden Einfachknoten genannt und sind stets prim.



10

11

4. AMPHICHIRALITÄT UND INVERTIERBARKEIT

Anhand der oben erläuterten Begriffe des Prim-, Produkt- und Begleitknotens und mit Hilfe der in Abschnitt 2.2 erläuterten Projektionen können eine Reihe von Symmetrieeigenschaften von Knotenstrukturen bequem aufgezeigt werden.

Wird in einer regulären, normierten Projektion eines nicht orientierten Knotens K jede Überkreuzung in eine Unterkreuzung verwandelt und umgekehrt, so wird die Projektion des Spiegelbildes ρK von K erhalten. Die Spiegelungsoperation ρ kann einen zum Original isotopen oder nicht isotopen Knoten erzeugen. Wenn $K = \rho K$, dann wird K *amphichiral**[†] genannt.^{8,22,23}

Zusätzliche Knoteneigenschaften treten auf, wenn ein Knoten eine Orientierung aufweist. Wird bei einer normierten Projektion eines orientierten Knotens K die Durchlaufrichtung geändert, dann wird die Projektion des inversen Knotens σK erhalten. Die Umkehroperation σ kann einen zum Original isotopen oder nicht isotopen Knoten erzeugen; ist jedoch $K = \sigma K$, dann wird K *invertierbar*,²³ manchmal auch *symmetrisch*²² oder *reversibel*⁹ genannt.

Die Begriffe Amphichiralität und Invertierbarkeit lassen sich auch kombinieren. So ist ein orientierter Knoten *positiv amphichiral*, wenn er isotop zu seinem Spiegelbild ist, *negativ amphichiral*, wenn er isotop zu seinem inversen Spiegelbild ist.²⁷ Für einen nicht invertierbaren Knoten bedeutet negative

Amphichiralität, dass nach Umkehrung der Normierung der orientierten Projektion der Knoten zum dem Original isotop ist. Aus diesen Beziehungen folgt, dass amphichirale, orientierte, invertierbare Knoten oder amphichirale Knoten ohne Orientierung immer sowohl positiv als auch negativ amphichiral sind. Die Bedeutung dieser Symmetrienomenklatur kann in allgemein gültiger Form wie folgt zusammengefasst werden:

invertierbare Knoten:

$$K = \sigma K \quad \text{es folgt, dass } \rho K = \rho \sigma K$$

amphichirale Knoten:

$$K = \rho K \quad \text{und/oder} \quad K = \rho \sigma K$$

(\pm)amphichirale Knoten:

$$K = \rho K = \rho \sigma K \quad \text{es folgt, dass } K = \sigma K$$

nur (+)amphichirale Knoten:

$$K = \rho K \quad K \neq \rho \sigma K \quad \text{es folgt, dass } K \neq \sigma K$$

nur (-)amphichirale Knoten:

$$K = \rho \sigma K \quad K \neq \rho K \quad \text{es folgt, dass } K \neq \sigma K$$

Für den Fall des orientierten dreiblättrigen Knotens wird die Symmetrienomenklatur in Abb. 5 erläutert.

Die Dreiblattschlinge 12a (Abb. 5) ist nicht (+)amphichiral, da es empirisch leicht festgestellt und mathematisch auch bewiesen werden kann, dass sie und ihr Spiegelbild nicht ineinander umwandelbar sind.^{23,27,28} Ferner ist zu bemerken, dass die Dreiblattschlingen invertierbar sind, dass also Knoten 12a und 13a jeweils zu den Knoten 12b und 13b isotop sind. Diese Invertierbarkeit ist zu erkennen, wenn die Projektionen 12a und 13a um eine senkrechte, in der Projektionsebene liegende Achse um 180° gedreht

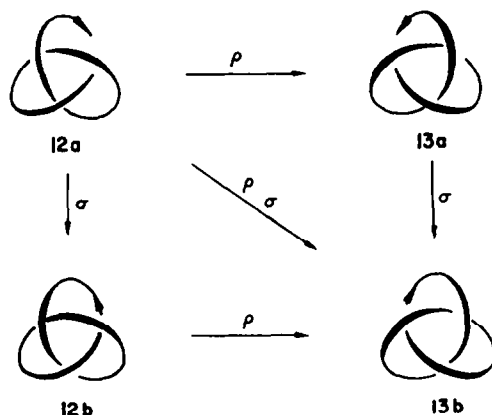


Abb. 5. Symmetrieoperationen an einer Dreiblattschlinge.²⁷

*In der Mathematik wird durchgehend die Schreibweise amphicheiral verwendet. Wir bevorzugen amphichiral in Anlehnung an den von Cahn, Ingold und Prelog²⁹ in die Chemie eingeführten Ausdruck chiral.

†Über eine andere Verwendung des Begriffs Amphichiralität siehe Ref. 36.

werden, Aus diesen Überlegungen geht hervor, dass die Projektion 3₁ der Abb. 3 eine der zwei möglichen Isotopieklassen darstellt, für welche jeweils gilt:

$$K = \sigma K \neq \rho K = \rho \sigma K.$$

Von diesen Beziehungen ausgehend gibt es drei Möglichkeiten, aus Dreiblattschlingen einen Produktknoten mit sechs Überkreuzungen zu bilden, wobei es gleichgültig ist, ob der Knoten K die Dreiblattschlinge 12a oder 13a darstellt:

$$A = K \# K, \quad B = \rho K \# \rho K = \rho(K \# K),$$

$$C = \rho K \# K$$

Es ist zu erkennen, dass sich Knoten A und B wie Bild und Spiegelbild verhalten. Da die Komponenten von A nicht isotop zu den Komponenten von B sind, folgt aus den schon erläuterten Eigenschaften der Produktknoten, dass sie nicht amphichiral und somit untereinander verschieden sind. Aus den Eigenschaften der Produktknoten und der Tatsache, dass

$$\sigma(\sigma K) = K, \quad \rho(\rho K) = K$$

folgt auch, dass Knoten C, obwohl er aus zwei nicht amphichiralen Gebilden besteht, selbst amphichiral ist:

$$\rho(C) = \rho(\rho K \# K) = K \# \rho K = \rho K \# K = C$$

Während die Dreiblattschlinge der einfachste nicht amphichirale, invertierbare Knoten ist, stellt Listings Knoten das einfachste Gebilde dar, welches sowohl positiv als auch negativ amphichiral ist. Die Invertierbarkeit eines orientierten Listingschen Knotens ist offensichtlich; seine Amphichiralität ist aus Abb. 6 ersichtlich. Wird Form (a) des Knotens der Spiegelung ρ unterworfen, so entsteht Form (b), die zwar zu (a) nicht isomorph ist, die jedoch über die Stufen (c)-(e) in diese umgewandelt werden kann.²³

Die meisten Knoten sind invertierbar. Der Knoten 14 (8₁₇ in der Tabelle von Reidemeister²²), der höchstwahrscheinlich nicht invertierbar ist,^{9,39} stellt eine der wenigen Ausnahmen dar. Was diesen Knoten noch ungewöhnlicher macht, ist, dass er den einzigen in der Tabelle von Reidemeister darstellt, der nur negative Amphichiralität aufweist.⁹ Der orientierte Knoten und sein Spiegelbild sind also

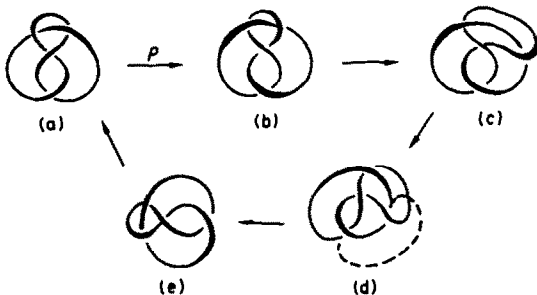


Abb. 6. Spiegelung und Umwandlung von Listings Knoten.²³

ausschliesslich wegen der Knotenorientierung nicht isotop zueinander. Für einen orientierten Knoten 14 gilt also

$$K = \rho \sigma K \neq \rho K = \sigma K$$

Hieraus folgt, dass die Operationen ρ und σ den gleichen Knoten erzeugen, und dass sich aus zwei orientierten Knoten 14 drei Produktknoten A, B und C erzeugen lassen. Ist K ein orientierter Knoten 14 oder sein Spiegelbild, so gilt

$$A = K \# K, \quad B = \rho K \# \rho K = \sigma K \# \sigma K,$$

$$C = \rho K \# K = \sigma K \# K$$

Die Knoten A und B sind nur negativ amphichiral, während C, obwohl er aus zwei nicht invertierbaren Knoten besteht, selbst invertierbar und demzufolge (\pm) amphichiral ist:

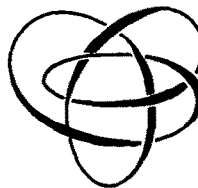
$$\sigma(C) = \rho \sigma K \# \sigma K = K \# \sigma K = \sigma K \# K = C$$

Ein Knoten, bei dem jede Symmetrieoperation einen neuen nicht isotopen Knoten entstehen lässt, kann durch Kombination einer Dreiblattschlinge K_1 mit einem orientierten Knoten 14 = K_2 aufgebaut werden. Die vier Knotenprodukte

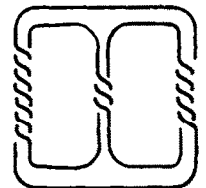
$$K_1 \# K_2, \quad \sigma(K_1 \# K_2), \quad \rho(K_1 \# K_2),$$

$$\rho \sigma(K_1 \# K_2)$$

sind alle untereinander nicht isotop.



14



15

Ein Knoten, der die gleichen Eigenschaften wie die erwähnten Produktknoten hat, dabei aber prim ist, wird durch 15 dargestellt. Die Existenz von nicht invertierbaren Knoten wurde zuerst an einem solchen Brezelknoten (siehe hierzu Abschnitt 5.1) mathematisch bewiesen. Mit Hilfe von Matrizen konnte dabei auch gezeigt werden, dass 15 keine Amphichiralitätseigenschaften hat.⁴⁰ Für diesen Knoten gilt

$$K \neq \rho K \neq \sigma K \neq \rho \sigma K$$

Nach den Angaben von Conway⁹ gelten diese Ungleichungen auch für die Knoten 9₃₂ und 9₃₃ der Tabelle von Reidemeister. Mit je zwei der vier nicht isotopen Knoten 15, ρ 15, σ 15 und $\rho \sigma$ 15 können 10 nicht isotope Knotenprodukte aufgebaut werden.

In Tabelle 2 sind die Kombinationsmöglichkeiten von Amphichiralität und Invertierbarkeit mit Beispielen zusammengefasst. Wie zu ersehen ist, gibt es keine Beispiele für Knoten, die:

^Ainvertierbar, dabei aber nur (+)amphichiral sind

Tabelle 2. Amphichiralität und Invertierbarkeit von Knoten

Fall	Invertierbarkeit	amphichiral		Beispiele von Primknoten*	Beispiele von Produktknoten*	Aufteilung der Primknoten mit bis zu 10 Überkreuzungen‡
		positiv $K = \rho K$	negativ $K = \rho \sigma K$			
1	ja	ja	ja	$4_1, 6_3, 8_3, 8_9$	$\rho 3_1 \neq 3_1, \sigma 8_{17} \neq 8_{17}$	13
2	ja	ja	nein			
3	ja	nein	ja			
4	ja	nein	nein	$3_1, 5_1$	$3_1 \neq 3_1, \sigma 15 \neq 15^\dagger$	201
5	nein	nein	nein	$9_{32}, 15^\dagger$	$3_1 \neq 8_{17}, 15 \neq 15^\dagger$	29
6	nein	nein	ja	8_{17}	$8_{17} \neq 8_{17}, \rho 15 \neq \sigma 15^\dagger$	7
7	nein	ja	nein		$\rho 15 \neq 15^\dagger$	
8	nein	ja	ja			

*Bezeichnung, falls nicht anders vermerkt, nach der Tabelle von Reidemeister.²²

†Bezeichnung nach diesem Text.

‡Nach der Tabelle von Conway⁹ zusammengestellt.

(Fall 2; wenn $K = \sigma K = \rho K$, dann ist $K \neq \rho \sigma K$ unmöglich),

^binvertierbar, dabei aber nur (-)amphichiral sind (Fall 3; wenn $K = \sigma K = \rho \sigma K$, dann ist $K \neq \sigma K$ unmöglich),

^cnicht invertierbar und dabei (\pm)amphichiral sind (Fall 8; wenn $K = \rho K = \rho \sigma K$, dann ist $K \neq \sigma K$ unmöglich).

Die in Klammern angegebenen Beziehungen machen deutlich, warum diese Fälle unmöglich sind. Ob es Knoten gibt, die prim und nicht invertierbar, dabei aber nur (+)amphichiral sind, bleibt offen.⁴⁰

5. SPEZIELLE KNOTEN

Die Schwierigkeiten, die in einer eindeutigen Differenzierung der Knotenstrukturen liegen, spiegeln sich auch in dem Fehlen einer allgemeinen Knotenklassifizierung wieder. Wie schon erläutert, reichen die Knoteninvarianten im allgemeinen nicht aus, um einen Knoten eindeutig zu beschreiben. Es gibt jedoch einige Knotengruppen, die sich durch ihre Strukturmerkmale so auszeichnen, dass sie eindeutig mit Hilfe von Knoteninvarianten bestimmt werden können.* Obwohl die Anzahl der Knoten, die dadurch erfasst werden, im Vergleich zur Gesamtmenge der Knoten nur gering ist, erscheinen diese Knoten wegen ihres relativ einfachen Aufbaus für die Chemie von Interesse. Sie sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

5.1 Brezelknoten^{22,40}

Eine reguläre Knotenprojektion teilt die Projektionsebene in eine Anzahl von Gebieten auf. Diese Gebiete lassen sich so schwarz und weiss färben, dass an einem Doppelpunkt stets Gebiete gleicher Farbe gegenüber liegen. Die Projektionsebene soll dabei immer schwarz sein. Brezelknoten sind solche, bei denen im Sinne der Schwarz-Weiss-Färbung die Projektion einschliesslich der Aussenfläche nur drei schwarze Gebiete aufweist, und bei denen die

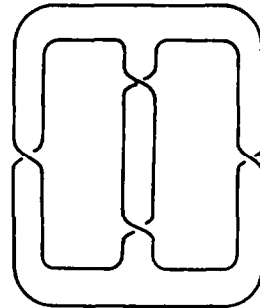
Tabelle 3. Unterteilung spezieller Knoten mit bis zu 9 Überkreuzungen

Knotentyp	Anzahl	Kennzeichnung nach
		der Tabelle von Reidemeister ²²
Brezelknoten	14	$3_1, 4_1, 5_2, 6_1, 6_2, 7_2, 7_4, 8_1, 8_2, 8_4, 8_5, 9_2, 9_3, 9_3, 9_3$
Torusknoten Schlauchknoten*	4	$3_1, 5_1, 7_1, 9_1$
Schlingknoten	3	$4_1, 6_1, 8_1$

*Der einfachste Schlauchknoten, der kein Torusknoten ist, hat 13 Überkreuzungen.

Doppelpunkte auf drei Zweierzopfteilen[†] liegen. Sie können durch die Kennzeichnung $K(p, q, r)$ beschrieben werden, wobei $|p||q||r|$ die Anzahl der Doppelpunkte im jeweiligen Zweierzopfteil angeben, und das Vorzeichen von p, q, r die Verdrillungsrichtung des Zopfes anzeigt. Nicht invertierbare Brezelknoten werden durch diese Invarianten nicht eindeutig bestimmt.

Abgesehen von der Dreiblattschlinge, die allgemein als Torusknoten angesehen wird, stellt 16 den einfachsten Brezelknoten dar. Es handelt sich um



16

den Knoten 4, in Abb. 1, jetzt in anderer Projektion gezeichnet.

Brezelknoten haben die folgenden Eigenschaften:

[†] werden p, q, r cyclisch permutiert, so entstehen isotope Knoten,

*Wegen einer Einschränkung siehe Abschnitt 5.1.

†Ein Zweierzopf lässt sich in anschaulicher Weise aus zwei Einzelsträngen durch Verdrillung in der Längsachse erzeugen.

^B sind p , q , r ungerade Zahlen, wobei $|p|$ $|q|$ $|r|$ verschieden und > 1 sind, dann ist der Brezelknoten nicht invertierbar. Es ist wahrscheinlich, dass diese Knoten weder positiv noch negativ amphichiral sind. Das einfachste Beispiel für einen nicht invertierbaren Brezelknoten ist der Knoten 15 mit 15 Überkreuzungen.

5.2 Torusknoten^{22,26}

Der Name dieser Knoten leitet sich von der Tatsache ab, dass sie sich doppeltpunktfrei auf die Fläche eines Torus legen lassen. Torusknoten können mit den zwei Invarianten p und q eindeutig gekennzeichnet werden. Die Ordnungszahl p gibt an, wie oft die Meridiane des Torus von der Knotenlinie überkreuzt werden; die Verschlingungszahl q gibt an, wie oft sich die Knotenlinie um die Seele des Torus windet. Für Torusknoten sind die Werte von p und $|q|$ austauschbar, sie müssen teilerfremd und > 1 sein.

Der einfachste Torusknoten ist isotop zu der Dreiblattschlinge. Mathematisch ist nachgewiesen worden, dass kein Torusknoten amphichiral ist. Weiterhin ist zu bemerken, dass alle Torusknoten invertierbar, prim und einfach sind.

5.3 Schlauchknoten^{22,26}

Wird ein Knoten zu einem Vollring V verdickt und dieser mindestens zweimal von einer Knotenlinie K so umlaufen, dass keine Doppelpunkte auf der Oberfläche von V entstehen, dann ist K ein Schlauchknoten (auch Parallelknoten genannt). Ähnlich wie bei Torusknoten werden die Schlauchknoten durch Spezifizierung des Vollrings V (Trägerknoten genannt) sowie durch Angabe der Ordnungszahl p und der Verschlingungszahl q (auch Verdrillungszahl genannt) gekennzeichnet. Die Torusknoten sind Schlauchknoten erster Stufe, während alle Knoten, die sich doppeltpunktfrei an einen Torusknoten als Trägerknoten projizieren lassen, Schlauchknoten zweiter Stufe sind.

Wie bei den Torusknoten müssen auch bei den Schlauchknoten höherer Stufe p und q teilerfremd sein. Am Beispiel 10 ist jedoch zu sehen, dass, im Gegensatz zu den Torusknoten, $q = 1$ sein kann, und Ordnungs- und Verschlingungszahl nicht austauschbar sind.

Die einfachsten Schlauchknoten zweiter Stufe haben 13 Überkreuzungen und gehören vier Isotopie-klassen an. Einer dieser Knoten ist durch 10 wiedergegeben.

Die Eigenschaften der Schlauchknoten können wie folgt zusammengefasst werden:

^A Schlauchknoten sind Primknoten.

^B Schlauchknoten zweiter oder höherer Stufe²² besitzen ihren Trägerknoten als Begleitknoten.

^C Ein Schlauchknoten lässt sich nur in einer Weise als Schlauchknoten darstellen. Es ist also nicht möglich, dass zwei isotope Schlauchknoten verschiedene Trägerknoten besitzen.

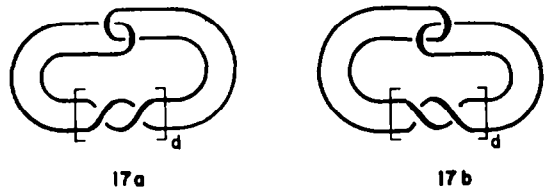
^D Kein Schlauchknoten ist amphichiral.

^E Schlauchknoten sind invertierbar, wenn deren Trägerknoten invertierbar sind.

^F Durch Träger V , Umlaufzahl r (algebraische Ordnungszahl p) und Verschlingungszahl q wird dann ein Knoten eindeutig bestimmt, wenn r und q teilerfremd sind und $|r| > 1$ ist. Für den Kreis als Träger muss auch $|q| > |r| > 1$ sein.

5.4 Schlingknoten^{26,27,41}

Schlingknoten werden durch den Rand einer einmal berandeten zweiseitigen Fläche mit einer Selbstdurchdringung gebildet. Die einfachen Schlingknoten (das sind solche, die keinen Begleitknoten besitzen) werden durch den Rand einer Fläche dargestellt, die d -mal um 360° verdrillt ist, und deren Enden ineinander gehängt sind (17a und 17b). Wie man sieht, kann die Verdrillung auf zwei Arten ausgeführt werden. Die beiden Knoten 17a und 17b verhalten sich wie Bild und Spiegelbild. Für $d = 1$ sind sie amphichiral und mit Listings Knoten isotop. Für $d = 2$ und $d = 3$ werden die nicht amphichiralen Knoten 6, und 8, der Tabelle von Reidemeister erhalten.



Die Begleit- oder Trägerknoten der Schlingknoten werden Diagonalknoten genannt. Bei den Knoten 17a und 17b ist der Begleitknoten der Trivialknoten (der Kreis), für den Knoten 11 ist er eine Dreiblattschlinge.

Einige Eigenschaften der Schlingknoten können wie folgt zusammengefasst werden:

^A Alle Schlingknoten sind prim.

^B Kein einfacher Schlingknoten (d.h. ein Schlingknoten ohne Begleitknoten) mit Ausnahme von Listings Knoten ist amphichiral (diese Aussage konnte noch nicht bewiesen werden).

^C Kein Schlingknoten mit Begleitknoten ist amphichiral.

^D Alle Schlingknoten sind invertierbar.

^E Schlingknoten werden durch die Invarianten z (Eigenschnittzahl, laut Definition immer ± 2) und d (Verdrillungszahl) bestimmt. Die Invarianten tragen die gleichen algebraischen Vorzeichen wie die jeweiligen Charakteristiken der betreffenden Zweierzopf-teile.

5.5 Möbiusbänder

Möbiusbänder und ähnliche Strukturen lassen sich verwenden, um gewisse Knoten sowie ihre Verkettungen aufzubauen. In allen Fällen sind die hierbei erhaltenen Knoten Torusknoten. Hierüber ist bereits an anderer Stelle ausführlich berichtet worden.^{21,42}

6. AUZÄHLUNG UND NOMENKLATUR VON KNOTEN

Das Problem der Aufzählung und Benennung der Knoten ist wegen ihrer Komplexität und Formenvielfalt überaus schwierig. Die älteste und unmittelbarste Methode, einen Knoten anzugeben, ist natürlich die zeichnerische Wiedergabe, wie beispielsweise in der Tabelle von Reidemeister.²² In dieser Tabelle wird allerdings nicht berücksichtigt, dass eine Projektion wegen der Chiralitätseigenschaften dieser Gebilde oft mehr als einen Knoten darstellt.

Da sich Zeichnungen im allgemeinen nur schlecht eignen, um vorhandene Knoten zu vergleichen oder neue Knoten aufzufinden, wurden Versuche unternommen, Knoten mathematisch darzustellen. Die erste Arbeit in dieser Richtung wurde wohl von Listing im vorigen Jahrhundert ausgeführt.²⁹ Einige Jahre später gelang es Tai²⁸ und Little^{30,31} mit Hilfe eines Systems von Kirkman, alle Primknoten bis zu 10 Überkreuzungen aufzufinden. Ihre Arbeitsmethoden waren jedoch sehr langwierig, was sich in einem enormen Zeitaufwand niederschlug, und nicht ohne Fehler.⁹

Im Grunde birgt die Systematik der Knoten zwei Probleme in sich. Das eine besteht in der Auffindung der möglichen Knotenstrukturen, das andere in deren Benennung. Wird das Problem der Knotendifferenzierung aus der Sicht der chemischen Strukturbenennung betrachtet, so wäre eine Nomenklatur wünschenswert, die:

- ^A Knoten, die nicht isotop sind, differenziert,
- ^B isotope Knoten, unabhängig von einer speziellen Projektion, als solche erkennen lässt,
- ^C bei allen Knoten anwendbar ist,
- ^D es erlaubt, den Knoten aufgrund seiner Bezeichnung eindeutig aufzubauen,
- ^E Bestandteil eines Verfahrens ist, mit dem alle Knoten auffindbar sind.

Bei dieser Aufgliederung ist zu bemerken, dass es sich um Maximalforderungen handelt, die teilweise eher in Hinsicht auf eine chemische Nomenklatur als vom mathematischen Standpunkt von Bedeutung sind. Für die Knoten im allgemeinen gibt es bis jetzt keine Nomenklatur, die allen fünf Forderungen gerecht wird. Wie schwierig es ist, Knoten eindeutig zu kennzeichnen, geht schon daraus hervor, dass es noch nicht einmal gelungen ist, eine Nomenklatur zu finden, welche die Punkte a, b und c gleichzeitig erfüllt.

Untersucht man die Methoden zur Kennzeichnung von Knoten im einzelnen, so findet man, dass Matrizen eine wichtige Rolle spielen.^{22,24} Es ist nämlich möglich, eine gegebene Knotenprojektion mit einer Matrix zu beschreiben, und umgekehrt, von dieser ausgehend, die ursprüngliche Projektion wieder aufzubauen. Trotzdem eignen sich Matrizen nur

schlecht zur Knotenbenennung. So ist es möglich, in Abhängigkeit von der Projektion und einer Vorschrift zur Bildung der Matrix einen Knoten durch mehrere Matrizen zu bezeichnen. Wie man sieht, ist hierdurch Punkt b der obigen Forderungen nicht erfüllt. Die Knoteninvarianten, die von Matrizen abgeleitet werden, wie z.B. die Torsionszahlen²⁴ oder die Alexander Polynome,⁴³ eignen sich ebenfalls nicht für eine Nomenklatur, da sich mit ihnen nur wenige Knoten eindeutig benennen lassen.²²

Werden die oben genannten Forderungen an eine Nomenklatur von Knoten insoweit eingeschränkt, dass sie sich nur auf solche Knoten beziehen sollen, die gewissen Knotenklassen angehören, dann sind sie für die unter Abschnitt 5 behandelten speziellen Knoten für die Punkte a, c, d und e erfüllt.* Dies folgt aus der Tatsache, dass aus der Definition der Knotenklasse und der Angabe der Invarianten nicht nur hervorgeht, wie jeder Knoten darin aufgebaut ist, sondern dass es auch möglich ist, alle Knoten in dieser Klasse aufzufinden. Obwohl diese Methode der Knotenbezeichnung nur relativ wenige Knoten erfasst (vgl. Tabelle 3) und Punkt b nicht erfüllt, könnte sie für eine chemische Nomenklatur dieser Gebilde wegen ihrer Einfachheit nützlich sein. Letztere Eigenschaft ist von einem System, mit dem alle Knoten benannt werden können, wohl kaum zu erwarten.

In jüngster Zeit wurde von Conway⁹ ein leistungsfähiges Verfahren zur Beschreibung von Knotenstrukturen angegeben. Mit ihm konnten alle Knoten bis zu 11 Überkreuzungen aufgezählt werden. Es ist mit Hilfe von Computern wahrscheinlich auch auf höhere Knoten ausdehnbar.⁹

Wenn man das Verfahren von Conway vom Standpunkt der oben gestellten Forderungen untersucht, so zeigt sich, dass es in seinem Bereich die Punkte d und e erfüllt. Was Punkt a anbetrifft, so ist es möglich, durch Einführung der sogenannten fundamentalen Polyeder und durch die Herstellung einer Beziehung zwischen Verschlingungen und den rationalen Zahlen alle (auch die orientierten) Knoten, die nicht isotop sind, zu unterscheiden. Diese Aussage ist mathematisch jedoch nicht bewiesen. Die Forderung b wird von dem Verfahren nur teilweise erfüllt, denn isotope Knoten, welche die minimale Anzahl von Überkreuzungen in ihrer Projektion aufweisen, sind meistens aber nicht immer als solche zu erkennen. Bei isotypen Knoten, deren Projektion nicht die minimale Anzahl von Überkreuzungen aufweist, ist die Isotopie noch schwieriger zu erkennen, obwohl das Verfahren auch hier oft gute Dienste leistet.

Für die Nomenklatur von Knotenstrukturen in der Chemie könnte das Verfahren von Conway durchaus von Nutzen sein, zumal es alle Amphichiralitätseigenschaften der Knoten berücksichtigt. Obwohl es nicht alle an eine Knotennomenklatur zu stellenden Forderungen erfüllt, stellt es wahrscheinlich doch das bis jetzt beste Verfahren dar.⁴⁴

*Brezelknoten müssen hierfür allerdings invertierbar oder nicht orientiert sein.

7. CHIRALITÄT UND ABSOLUTE KONFIGURATION VON MOLEKÜLEN MIT KNOTENGESTALT

Die Amphichiralität von Knoten steht in enger Beziehung zu den Chiralitätseigenschaften der betreffenden molekularen Strukturen. So sind (\pm) amphichirale und nur (+) amphichirale Knoten achiral, nur (-) amphichirale Knoten chiral. Um leicht auftretenden Missverständnissen vorzubeugen, sei bemerkt, dass die meisten Primknoten nicht amphichiral und die betreffenden molekularen Strukturen chiral sind. Von den Primknoten mit bis zu 10 Überkreuzungen sind lediglich 13 (\pm) amphichiral und Moleküle mit dieser Struktur demzufolge achiral (siehe Tabelle 2).

Die Invertierbarkeit von Knoten steht in enger Beziehung zur Cycloenantomerie molekularer Strukturen. So treten nicht invertierbare Knoten als molekulare Strukturen immer als Cycloenantomere auf.

Mit dem Auftreten von chiralen Knotenstrukturen stellt sich das Problem der Festlegung der absoluten Konfiguration. Durch Erweiterung der Cahn-Ingold-Prelog-Regeln hat Tauber versucht, unter Verwendung der Charakteristik ϵ diese festzulegen.*

Eine andere Möglichkeit zur Festlegung der absoluten Konfiguration von Knotenstrukturen dürfte in der von Conway⁹ eingeführten Nomenklatur liegen.†

8. UNTERSUCHUNGEN ZUR SYNTHESE VON MOLEKÜLEN MIT KNOTENGESTALT

8.1 Allgemeine Betrachtungen

Moleküle mit Knotengestalt sind sowohl untereinander als auch mit unverknoteten Makrocyclen topologisch isomer, falls sie identisch sind hinsichtlich der Art, Anzahl und Reihenfolge ihrer Atome. Die Anzahl der topologisch isomeren Knoten für eine bestimmte Anzahl von Überkreuzungen ist gleich der Summe aus Primknoten und Produktknoten.

Die Synthese von Molekülen mit Knotengestalt erscheint im Hinblick auf die in den vorangehenden Abschnitten erläuterten Struktur- und Symmetrieeigenschaften nicht uninteressant. Darüber hinaus dürfte diesen Molekülen erhebliche Bedeutung für Konformationsstudien zukommen, da sich topologisch isomere Knoten nur durch die Anordnung ihrer einzelnen Atome im Raume unterscheiden.

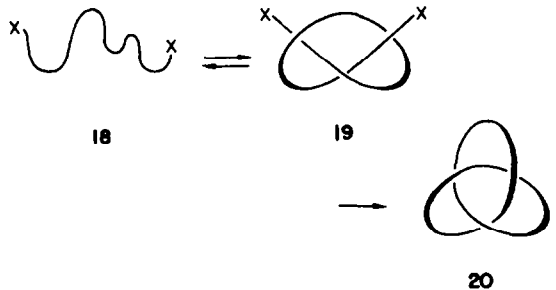
Die für die Synthese von Knoten erforderlichen Molekülgrößen bzw. Kettenlängen lassen sich an Kalottenmodellen abschätzen. Mit Stuart-Briegleb-Kalotten sind für den Aufbau der Knoten 3₁, 4₁, 5₁, 5₂,

6₁, 6₂, 6₃ der Tabelle von Reidemeister²² mit 3, 4, 5 und 6 Überkreuzungen mindestens etwa 45, 57, 67 sowie 80 Methylengruppen erforderlich. Entsprechend lassen sich die einfachen Produktknoten mit 6 Überkreuzungen mit etwa 80 Methylengruppen aufbauen. Es ist bemerkenswert, dass bei allen Prim- und Produktknoten mit 6 Überkreuzungen ungefähr die gleiche Anzahl von Methylengruppen benötigt werden.

Die Dreiblattschlinge stellt den einfachsten Vertreter aller verknoteten Strukturen dar. Darüber hinaus ist sie das einfachste Molekül mit molekularer Dissymmetrie (Punktgruppe D₃), das aus einem Gerüst identisch substituierter Atome bestehen kann. In den folgenden Abschnitten werden die bisher gemachten Vorschläge zur Synthese einer Dreiblattschlinge zusammengefasst und kurze Überblicke über die bisherigen Untersuchungen hierzu gegeben.

8.2 Synthesevorschläge für eine Dreiblattschlinge

8.2.1 *Cyclisierung einer bifunktionellen Kette.* Die Cyclisierung einer α,ω -bifunktionellen Kette 18 genügender Länge, die sich im konformativen Gleichgewicht mit einem offenen Knoten 19 befindet, sollte unter Verdünnungsbedingungen einen einfachen Makrocyclus, eine Dreiblattschlinge 20 und auch Knoten mit einer grösseren Anzahl von Überkreuzungen ergeben. Über das Auffinden eines Knotens nach dieser Synthesemethode ist bisher nicht berichtet worden.

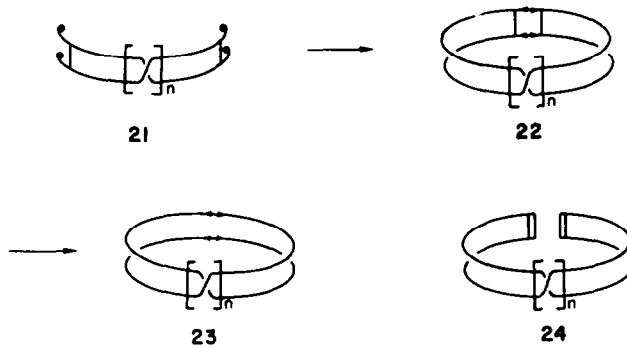


8.2.2 *Synthesen nach dem Prinzip des Möbius-Bandes.* Wird ein offenes Band 21 mit n -Halbdrehungen (n ungerade und > 1) geschlossen (22), so entstehen nach Längsteilung desselben Torusknoten 23 mit n Überkreuzungen. Wenn man dieses Prinzip auf den molekularen Bereich überträgt, derart, dass Molekülketten die Begrenzungslinien des Bandes darstellen, so lassen sich Knoten synthetisieren.^{15,20,21} Das entscheidende Strukturelement solcher Systeme stellt die Überkreuzung zweier langkettiger Verbindungen dar, entsprechend einer Halbdrehung des Möbius-Bandes 22.

Durch intramolekulare Metathese von Cyclopolyolefinen entsprechender Molekülgrösse könnten aus überkreuzten Konformationen (24) To-

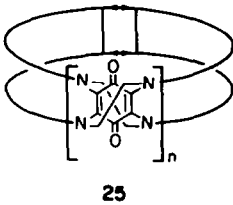
*Über Einwände zur Anwendung der Cahn-Ingold-Prelog-Regeln³³⁻³⁵ auf Strukturen dieser Art siehe Ref. 36.

†Zur Erläuterung dieser Möglichkeit würde es einer näheren Erklärung der Knotennomenklatur nach Conway bedürfen. Sie kann hier aus Platzgründen nicht gegeben werden.



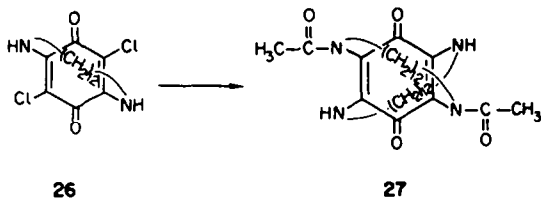
rusknoten mit n Überkreuzungen entstehen. Während sich Catenane nach diesem Syntheseprinzip massenspektrometrisch identifizieren liessen, wurden Knotenstrukturen bisher nicht nachgewiesen.¹⁶⁻¹⁸

Während bei Metathese-Reaktionen die zwei Ketten nur im konformativen Gleichgewicht überkreuzt vorliegen, sollten überkreuzte Konformationen langkettiger Moleküle durch Einbau eines Gerüsts vorübergehend fixiert werden können. Als Gerüst wurde ein zweifach kreuzweise überbrücktes Tetraamino-*p*-benzochinon **25** vorgeschlagen.⁴⁵ Es erfüllt die notwendigen chemischen Forderungen, da sich in Amino-*p*-benzochinonen die Bindungen zwischen den Stickstoffatomen und dem chinoiden Kern hydrolytisch spalten lassen.⁴⁶ Über eine schematisch durch **25** wiedergegebene Zwischenstufe sollte es nach dem erläuterten Prinzip möglich sein, Torusknoten mit n -Überkreuzungen herzustellen.

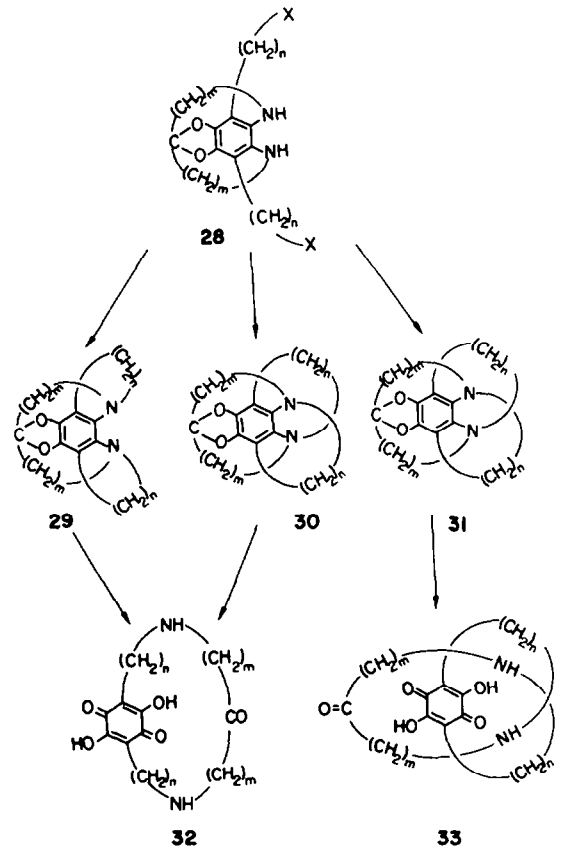


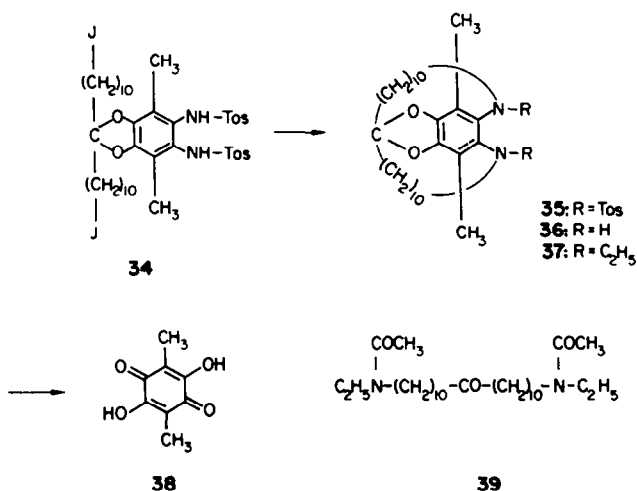
Die bisher durchgeführten experimentellen Arbeiten haben ausgehend von Chloranil und 1,12-Diaminododecan in einer mehrstufigen Reaktionsfolge über das einfach überbrückte 2,5-Diamino-3,6-dichlor-*p*-benzochinon **26** zu dem zweifach kreuzweise überbrückten Tetraamino-*p*-benzochinon **27** geführt.⁴⁵

8.2.3 Synthesen mit 5,6-Diamino-benzodioxol-Derivaten als Zwischenstufen. Nach einem von uns



entworfenen Synthesekonzept^{21,48} sollte ein zweifach überbrücktes 5,6-Diamino-benzodioxol der Struktur **28** ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Synthese einer Dreiblattschlinge **33** sein. Die Cyclisierung von **28** unter Verdünnungsbedingungen sollte bei genügender Anzahl von Methylengruppen in den 4,7-ständigen Alkylresten mit den funktionellen Endgruppen X zu den Monomeren **29**, **30** und **31** führen. Sie entstehen bei statistischer Bildungsweise in relativen Mengen von 50, 25 und 25%. Durch Spaltung der Aryl-Stickstoff-Bindungen und der Acetalbindungen entsteht aus **29** und **30** der Makrocyclus **32**. In entsprechender Weise wird aus





dem Praeknoten 31 die Dreiblattschlinge 33 erhalten.

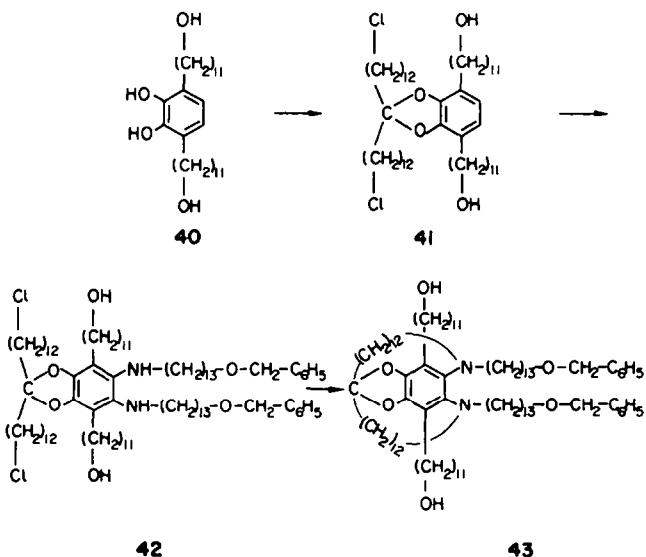
Die beabsichtigte Reaktionsfolge, deren entscheidende Schritte die Cyclisierungen und die nachfolgenden Spaltungen darstellen, haben wir zunächst an einem Modell geprüft.⁴⁷ Hierzu wurde das Acetal 34 in Dimethylsulfoxid mit Kaliumcarbonat als Base unter Verdünnungsbedingungen cyclisiert. Das in 31-proz. Ausbeute erhaltene zweifach überbrückte Diamino-benzodioxol 35 wurde über 36 zum Diäthylderivat 37 umgesetzt. Nach Acetalspaltung, Dehydrierung zum Diamino-*o*-benzochinon und dessen erneuter Hydrolyse wurden das 2,5-Dimethyl-3,6-dihydroxy-*p*-benzochinon 38 und nach Acetylierung des anderen Spaltproduktes das Diamid 39 erhalten.

Zur Durchführung der eigentlichen Synthese¹

wurde das 3,6-Dialkyl-brenzcatechin 40 mit 1,25-Dichlor-pentacosanon-(13) zum Acetal 41 umgesetzt. Über mehrere Zwischenstufen wurde hieraus das Diamin 42 erhalten. Die Cyclisierung dieser Verbindung unter Verdünnungsbedingungen lieferte das zweifach überbrückte 5,6-Diamino-benzodioxol 43. Es stellt eine geeignete Vorstufe zur Synthese eines Praeknotens des Typs 31 dar.

Die bisher erzielten Ergebnisse lassen uns hoffen, dass es auf dem eingeschlagenen Weg möglich ist, den einfachsten Vertreter eines Moleküls mit Knotenstruktur 2 zu synthetisieren.

Danksagung—Herrn G. Doerjter danken wir für zahlreiche kritische Hinweise und die Durchsicht des Manuskriptes. Die erwähnten Untersuchungen wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



LITERATUR

- ¹Eine ausführliche Darstellung des hier behandelten Themas ist Gegenstand der geplanten Dissertation von Juan Boeckmann, Universität Freiburg
- ²M. Smith, *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, (Edited by S. Coffey), Second Edition, Vol. IIA, Chapter 1, Elsevier Publishing Company, London (1967)
- ³C. Schorlemmer und R. S. Dale, *Ber. Deutsch. chem. Ges.* **7**, 806 (1874)
- ⁴H. T. Pledge, *Science Since 1500*, Chapter 10, Her Majesty's Stationary Office, London (1966)
- ⁵E. Farber, *The Evolution of Chemistry*, Chapter 16, The Ronald Press, New York (1952)
- ⁶S. Günther, *Das Neunzehnte Jahrhundert in Deutschlands Entwicklung*, Herausgeber P. Schlenker, Bd. V, Kap. 15 (Geschichte der Anorganischen Naturwissenschaften im Neunzehnten Jahrhundert), Verlag Georg Bondi, Berlin (1901)
- ⁷A. J. Ihde, *The Development of Modern Chemistry*, Chapter 18, Harper and Row, New York (1964)
- ⁸M. Dehn und P. Heegaard in *Encyklopädie der Mathematischen Wissenschaften*, Bd. III, Kap. AB3, S. 207, Verlag B.G. Teubner, Leipzig (1907)
- ⁹J. H. Conway, *Computational Problems in Abstract Algebra*, (Edited by J. Leech), p. 329, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris (1970)
- ¹⁰K. H. Meyer, *Angew. Chemie* **41**, 935 (1928)
- ¹¹M. Stoll und G. Stoll-Comte, *Helv. Chim. Acta* **13**, 1185 (1930)
- ¹²H. A. Stuart, *Z. Phys. Chem.*, B, **27**, 350 (1934)
- ¹³M. Magat, *Ibid.*, **16**, 1 (1932)
- ¹⁴K. Ziegler in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Auflage, E. Müller Herausgeber, Bd. 4/2, S. 729, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1955)
- ¹⁵H. L. Frisch und E. Wasserman, *J. Am. chem. Soc.* **83**, 3789 (1961)
- ¹⁶E. Wasserman, D. A. Ben-Efraim und R. Wolovsky, *Ibid.* **90**, 3286 (1968)
- ¹⁷R. Wolovsky, *Ibid.* **92**, 2132 (1970)
- ¹⁸D. A. Ben-Efraim, C. Batich und E. Wasserman, *Ibid.* **92**, 2133 (1970)
- ¹⁹B. Hudson und J. Vinograd, *Nature* **216**, 647 (1967)
- ²⁰E. Wasserman, *Sci. Amer.* **207**, (5), 94 (1962)
- ²¹G. Schill "Catenanes, Rotaxanes and Knots" Academic Press, New York-London (1971)
- ²²K. Reidemeister, *Ergebnisse der Mathematik* **1**, 1 (1932)
- ²³R. H. Crowell und R. H. Fox, *Introduction to Knot Theory*, Ginn and Company, Boston, New York, Chicago (1963)
- ²⁴J. W. Alexander und G. B. Briggs, *Ann. of Math.*, Ser. II, **28**, 562 (1926-27)
- ²⁵H. Schubert, *Sitzungsber. Heidelberger Akad. Wiss. Math. Natur. Kl.*, **1949**, Nr. 3, S. 57; (*Zentralbl. Math.* **31**, 286 (1949))
- ²⁶H. Schubert, *Acta Math.* **90**, 131 (1953)
- ²⁷R. H. Fox, *Topology of 3-Manifolds and Related Topics* (Edited by M. K. Fort), p. 120, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1962)
- ²⁸H. Schubert, *Jahresber. Deutsch. Math. Verein.* **69**, 184 (1968)
- ²⁹P. G. Tait, *Scientific Papers* Vol. I, p. 273, Cambridge University Press, London (1898)
- ³⁰C. N. Little, *Trans. Roy. Soc. Edin.* **36**, 253 (1890)
- ³¹C. N. Little, *Ibid.* **39**, 771 (1900)
- ³²G. Doerjer, Teil der geplanten Dissertation, Universität Freiburg
- ³³R. S. Cahn und C. K. Ingold, *J. chem. Soc.* 612 (1951)
- ³⁴R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, *Experientia* **12**, 81 (1956)
- ³⁵R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966); *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* **5**, 385 (1966)
- ³⁶I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel und P. Gillespie, *Angew. Chem.* **82**, 741 (1970); *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* **9**, 703 (1970)
- ³⁷M. Dehn, *Math. Ann.* **75**, 402 (1914)
- ³⁸O. Schreier, *Abh. Math. Sem. Hamburg* **3**, 167 (1924)
- ³⁹R. H. Fox in *Topology of 3-Manifolds and Related Topics* (Edited by M. K. Fort), p. 168, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1962)
- ⁴⁰H. F. Trotter, *Topology* **2**, 275 (1963)
- ⁴¹H. Seifert, *Math. Z.* **52**, 62 (1950)
- ⁴²N. van Gulick unpubliziert
- ⁴³J. W. Alexander, *Trans. Am. Math. Soc.* **30**, 275 (1928)
- ⁴⁴H. F. Trotter in *Computational Problems in Abstract Algebra*, (Edited by J. Leech), S. 359, Pergamon Press, Oxford, London, New York (1970)
- ⁴⁵G. Schill und L. Tafelmair, *Synthesis* 546 (1971)
- ⁴⁶F. Kehrman, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **23**, 897 (1890)
- ⁴⁷G. Schill, R. Henschel und J. Boeckmann, *Liebigs Ann. Chemie*, im Druck
- ⁴⁸G. Schill, in *Conformational Analysis*, (Edited by G. Chiurdoglu), p. 229, Academic Press (1971)