

Die Vandermondesche Determinante als Näherungsansatz für eine Chiralitätsbeobachtung, ihre Verwendung in der Stereochemie und zur Berechnung der optischen Aktivität

ERNST RUCH, ALFRED SCHÖNHOFER, IVAR UGI

Institut für Quantenchemie der Freien Universität Berlin und Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen

Eingegangen am 2. März 1967

Eine reelle Funktion von n Parametern, die bezüglich der Permutationsgruppe dieser Parameter antimetrisches Transformationsverhalten besitzt, kann als Chiralitätsbeobachtung an einem regulären Simplex mit bewerteten Ecken im R_{n-1} angesehen werden. Hinreichend glatte Funktionen dieser Art können, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, durch die Vandermondesche Determinante solcher Parameter unter gewissen Voraussetzungen gut approximiert werden. Damit wird der Erfolg der Näherung im Rahmen des stereochemischen Strukturmodells verständlich und außerdem werden physikalische Anwendungen, insbesondere bezüglich der optischen Aktivität von Chiralitätszentren in der organischen Chemie besprochen. Ein Rechenverfahren zur Ermittlung dieser Parameter wird vorgeschlagen. Der Unterschied zu Ansätzen ähnlicher Art für die optische Aktivität liegt in der Verwendung von a priori nicht mit physikalischen Modellvorstellungen vorbelasteten Parametern. Der praktische Nutzen eines solchen Vorgehens wird dargetan und es wird auf eine in Vorbereitung befindliche Arbeit hingewiesen, in der Parameterwerte von organischen Resten berechnet werden.

A real function of n parameters being antimetric with reference to the group of permutations of these parameters may be considered to be an observation of a chiral quality on a regular simplex with valued corners in R_{n-1} space. As shown in the present paper, sufficiently smooth functions of this kind can be properly approximated by the Vandermonde determinant of these parameters in most cases. Thus, the success of this approximation within the stereochemisches Strukturmodell becomes clear. Also, applications to physical problems, especially referring to the optical rotatory power of chirality centers in organic chemistry, are discussed. A method for calculating parameters is being suggested. Contrary to similar attempts for calculating optical rotatory power, our procedure is characterized by the use of parameters not being burdened a priori with the concepts of a physical model. The practical use of such a proceeding is pointed out. A further paper containing calculated parameter values of organic substituents is announced.

Une fonction réelle de n paramètres qui se transforme antisymétriquement par rapport au groupe de permutations de ces paramètres peut être considérée comme une observation de chiralité sur un simplex régulier dans l'espace R_{n-1} dont les angles sont cotés. Il est possible, sur les fonctions citées qui sont suffisamment planes, de faire dans la plupart des cas une approximation par le déterminant de Vandermonde de ces paramètres. On comprend alors le succès de cette approximation dans le cadre du stereochemisches Strukturmodell, et on peut discuter des applications physiques, particulièrement des phénomènes s'occupants de pouvoir rotatoire optique des centres de chiralité dans la chimie organique. On présente une méthode de calcul pour les paramètres. A l'encontre d'essais analogues de calcul de pouvoir rotatoire

optique, notre procédé est caractérisé par l'emploi de paramètres qui ne découlent pas a priori d'un modèle physique. L'application pratique est démontrée, et on signale un travail en préparation dans lequel on calcule la valeur des paramètres des substituants organiques.

Problemstellung und Näherungsanalyse

Das stereochemische Strukturmodell, ein kürzlich in dieser Zeitschrift vorgeführter theoretischer Ansatz zur mathematischen Behandlung stereochemischer Probleme, ermöglicht unter anderem die Ableitung von im Rahmen dieses Modells näherungsweise gültigen Formeln für die Berechnung von Mengenverhältnissen stereoselektiver Reaktionsprodukte [5]. Die bisher diskutierten experimentellen Befunde bestätigen diese Formeln innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen [6, 7]. Ein solches Maß an Übereinstimmung war angesichts der Vereinfachungen in den verwendeten Formeln erstaunlich und gab daher den Anstoß zu einer kritischen Analyse der vorgenommenen Näherung. Das Resultat der Analyse scheint uns ein mathematischer Sachverhalt, der nicht nur für die Belange der Stereochemie von Interesse ist, sondern gelegentlich von praktischer Bedeutung werden kann, wenn es um die formelmäßige Erfassung gewisser physikalischer Messungen an chiralen Systemen geht. Es ist daher angebracht, die oben erwähnte Näherung ohne Bezugnahme auf das Strukturmodell in mathematisch allgemeiner Form zur Diskussion zu stellen, zu analysieren und im Anschluß daran nach Anwendungen im Bereich der Physik zu suchen.

Eine reelle Funktion $F(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ repräsentiere die Meßwerte einer Beobachtung \mathcal{F} an einem System von n Teilsystemen, die ihrerseits durch die Werte λ_i eines reellen Parameters λ charakterisiert seien. Per definitionem seien gerade Permutationen der Teilsysteme ohne Einfluß auf das Beobachtungsergebnis, während jede Vertauschung von zwei Teilsystemen und damit jede ungerade Permutation der Teilsysteme Vorzeichenumkehr im Meßresultat zur Folge haben soll. $F(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ sei also antimetrisch bezüglich der Permutationen der λ_i , d. h. F kann verstanden werden als Darstellungsmodul zur alternierenden Darstellung der Permutationsgruppe \mathfrak{S}_n .

Es scheint mit Rücksicht auf das folgende nicht überflüssig festzustellen, daß innerhalb der Menge der im Sinne der Mathematik definierten reellen Funktionen aus dem genannten Symmetrieverhalten keinerlei Schlüsse auf zusätzliche Besonderheiten dieser Funktionen zu ziehen sind. Allen Punkten im λ -Raum, die nicht durch Permutationen ihrer Koordinaten λ_i auseinander hervorgehen, können beliebige Funktionswerte zugeordnet werden; die Vorzeichen dieser Funktionswerte wechseln in der oben festgelegten Weise bei Permutationen der λ_i . Die beabsichtigten Aussagen über eine näherungsweise gültige Gestalt von F werden erst möglich, wenn eine Einschränkung auf „physikalisch sinnvolle“, d. h. „genügend glatte“ Funktionen vorgenommen wird*. Die Behauptung, eine physikalische Beobach-

* Unter einer genügend glatten Funktion der λ_i verstehen wir eine Funktion, für die die lineare Interpolation des Funktionswertes in jedem Punkt des λ -Raums durch die Funktionswerte in zwei beliebigen Punkten auf einer beliebigen Geraden durch diesen Punkt eine für die physikalische Beschreibung ausreichende Näherung darstellt, wenn nur der Abstand der Punkte, zwischen denen interpoliert wird, unter einem fest vorgegebenen Zahlenwert $\eta > 0$ liegt. Die Größe von η und der maximal zulässige Interpolationsfehler ε sind dabei durch die Physik bestimmt. Mit dieser Definition darf für den Zweck der physikalischen Beschreibung eine genügend glatte Funktion immer durch eine im mathematischen Sinn glatte, d. h. stetige und stetig differenzierbare Funktion ersetzt werden.

tung der obigen Art sei durch eine einparametrische Eigenschaft der Teilsysteme beschreibbar, beinhaltet eine Hypothese über die Glattheit einer die Beobachtung repräsentierenden Funktion F , deren Argumente den einzelnen Teilsystemen zugeordnete Parameter sind; die Parameter andererseits sind nach dieser Hypothese eine genügend glatte Funktion gewisser physikalischer Eigenschaften, welche gemäß ihrer durch λ gemessenen Quantität die Unterscheidung der Teilsysteme für den Zweck der Beobachtung ermöglichen. Ohne diese Hypothese wäre die Beschreibbarkeit der physikalischen Beobachtung durch einen Parameter der Teilsysteme eine leere Aussage.

Der für die Ableitung der Formeln aus dem stereochemischen Strukturmodell eingenommene Näherungsstandpunkt ist, auf das hier dargelegte Problem verallgemeinert, der folgende:

Die Funktion wird — und das kann ohne Einschränkung der Allgemeinheit geschehen — in ein Produkt gemäß

$$F(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) = \chi(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) t(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) \quad (1)$$

mit der Definition

$$\chi(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) \equiv \prod_{i>k}^{1,n} (\lambda_i - \lambda_k) \quad (2)$$

zerlegt.

Wir bezeichnen aus später zu erörternden Gründen χ als Chiralitätsprodukt und können aus der Tatsache, daß es antimetrisch bezüglich \mathfrak{S}_n ist, also das für F geforderte Transformationsverhalten besitzt, die Invarianz von $t(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ gegenüber allen Permutationen aus \mathfrak{S}_n folgern.

Unter der Annahme, daß

a) F an der Stelle $\lambda_1 = \lambda_2 = \dots = \lambda_n = \lambda_0$ in eine Reihe nach Potenzen von $\lambda_i - \lambda_0$ entwickelt werden kann und

b) die totalsymmetrische Funktion t an der Stelle $\lambda_1 = \lambda_2 = \dots = \lambda_n = \lambda_0$ nicht verschwindet,

führt das Abbrechen einer Reihenentwicklung von $F(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ nach Potenzen von $\lambda_i - \lambda_0$ mit den Gliedern vom Grade $\frac{n(n-1)}{2}$ zum Näherungsansatz

$$F(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) \approx \text{Konst} \cdot \chi(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n). \quad (3)$$

Die Funktion F war in den behandelten Beispielen des stereochemischen Strukturmodells der Logarithmus des Konzentrationsverhältnisses stereoselektiver Reaktionsprodukte. Den Variablen λ_i wurden für die Liganden i eines Chiralitätszentrums spezifische Werte eines Ligandenparameters λ zugeordnet. Das Transformationsverhalten von $F(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ bei den Permutationen der λ_i war eine Konsequenz des Modells. Die Zahl n der permutierbaren Liganden war 2, 3 und 4. Der Fall mit drei Liganden ist bis jetzt experimentell geprüft. Überraschend beim Vergleich von Theorie und Experiment ist die Verschiedenartigkeit der Liganden in den chemischen Beispielen, für die (3) noch eine kompetente Näherungsgleichung von großer Genauigkeit darstellt.

Die Annahmen a) und b) sind im Sinne mathematischer Einfachheit plausibel, physikalisch aber nicht allgemein begründbar. Der Variablenbereich, für den (3)

als gute Näherung gelten kann, ist vom Standpunkt der obigen Betrachtung nicht zu beurteilen.

Wir stellen daher die Approximation einer Funktion F mit den zu Beginn dieser Arbeit definierten Eigenschaften nochmals zur Diskussion.

Wegen der Antimetrieforderung verschwindet die Funktion F an den Stellen $\lambda_i = \lambda_k$ für beliebige Indexpaare i, k identisch in allen übrigen λ_l . Im Sinne der physikalischen Interpretation bedeutet das, daß die Beobachtung den Meßwert Null liefert, wenn zwei Teilsysteme gleichartig sind, d. h. wenn sie sich in Bezug auf die durch den Parameter λ beschriebenen physikalischen Eigenschaften nicht unterscheiden. An Stellen verschiedener λ_i -Werte wäre das Verschwinden nicht symmetriebedingt, also zufällig, und es ist zweckmäßig, den Kreis der betrachteten Beobachtungen auf solche einzuschränken, die — in einem gewissen λ -Bereich — derartige zufälligen Besonderheiten nicht aufweisen. Wir behandeln gewissermaßen den physikalischen Normalfall, wenn wir annehmen, daß zumindest bei einer Beobachtung an ähnlichen Teilsystemen der Meßwert Null den zwingenden Schluß auf mindestens zwei gleichartige Teilsysteme erlaube. Unsere Forderung an F lautet demnach:

A) $F(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ sei in dem Bereich $\mathfrak{G}_\lambda: \lambda_0 - A \leq \lambda_i \leq \lambda_0 + A$ dann und nur dann Null, wenn für mindestens ein Indexpaar i, k die Parameterwerte übereinstimmen, wenn also $\lambda_i = \lambda_k$ gilt. $2A$ sei dabei jenes λ -Intervall, in dem die λ_i -Werte liegen, wenn wir die Teilsysteme i bezüglich der durch λ charakterisierten physikalischen Eigenschaften als ähnlich bezeichnen wollen.

Im folgenden wird eine formal mit (3) völlig übereinstimmende Näherungsgleichung abgeleitet, die sich aber im Gegensatz zu (3) auf Grund des andersartigen Approximationsstandpunkts ohne die fraglichen Hypothesen a) und b) allein mit der Voraussetzung A) über einem geeignet gewählten Bereich \mathfrak{G}_λ als sinnvolle Näherung anbietet.

Im Variablenbereich \mathfrak{G}_λ sei, was immer möglich ist, ein vollständiges System von orthonormierten Polynomen $P_1(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n), P_2(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n), \dots, P_\nu(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n), \dots$ gegeben, deren Grade m_ν mit wachsendem ν nicht abnehmen. Jede Lebesgue-quadratintegrale Funktion der λ_i kann über dem Bereich \mathfrak{G}_λ im Sinne des mittleren Fehlerquadrats beliebig gut durch eine endliche Summe $\sum_{\nu=1}^N c_\nu P_\nu(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ über diese Polynome approximiert werden. Die Funktionen einer engeren und für unsere Zwecke ausreichenden Klasse lassen sich sogar darstellen in der Form

$$F(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) = \sum_{\nu=1}^{\infty} c_\nu P_\nu(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n). \quad (4)$$

Polynome $P_\nu(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ eines für antimetrische Funktionen $F(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ vollständigen Systems können in folgender Weise gefunden werden.

Wählt man im Bereich $\lambda_0 - A \leq \lambda \leq \lambda_0 + A$ ein vollständiges System orthonormierter Polynome $p_0(\lambda), p_1(\lambda), \dots, p_\alpha(\lambda), \dots$ einer Variablen λ , wobei der Index α gleichzeitig den Grad des Polynoms p_α bezeichne, dann ist bezüglich der in den λ_i antimetrischen Funktionen ein vollständiges System von orthonormierten Polynomen durch die „Slaterdeterminanten“

$$\frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} p_{\alpha_1}(\lambda_1) & p_{\alpha_1}(\lambda_2) & \dots & p_{\alpha_1}(\lambda_n) \\ p_{\alpha_2}(\lambda_1) & p_{\alpha_2}(\lambda_2) & \dots & p_{\alpha_2}(\lambda_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ p_{\alpha_n}(\lambda_1) & p_{\alpha_n}(\lambda_2) & \dots & p_{\alpha_n}(\lambda_n) \end{vmatrix}$$

gegeben. Dabei sind unter der Nebenbedingung $0 \leq \alpha_1 < \alpha_2 < \dots < \alpha_n$ alle möglichen Kombinationen ganzer Zahlen α_i zu verwenden. Es gibt also ebenso viele orthogonale Polynome vom Grad m als Partitionen von $m = \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n$ mit dieser Nebenbedingung existieren.

Vom niedrigsten Grad $m = 0 + 1 + 2 + \dots + n - 1 = \frac{n(n-1)}{2}$ existiert daher nur ein einziges Polynom, dessen Determinantendarstellung durch Addition einer jeweils geeigneten Linearkombination der μ ersten Zeilen zur $(\mu + 1)$ -ten auf die Form der Vandermondeschen Determinante gebracht werden kann:

$$P_1(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) = k \begin{vmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ \lambda_1 & \lambda_2 & \dots & \lambda_n \\ \lambda_1^2 & \lambda_2^2 & \dots & \lambda_n^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \lambda_1^{n-1} & \lambda_2^{n-1} & \dots & \lambda_n^{n-1} \end{vmatrix}.$$

Da die Vandermondesche Determinante gleich dem Chiralitätprodukt $\prod_{i>k}^{1,n} (\lambda_i - \lambda_k)$ ist, gilt also

$$P_1(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) = k\chi(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n). \tag{5}$$

Sei Orthogonalität und Normierung der Polynome einer Veränderlichen mit der Gewichtsfunktion $g(\lambda) > 0$ definiert, also

$$\int_{\lambda_0-A}^{\lambda_0+A} p_\alpha(\lambda) p_\beta(\lambda) g(\lambda) d\lambda = \delta_{\alpha\beta}, \tag{6}$$

dann gilt

$$\int_{\mathfrak{G}_\lambda} P_\mu(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) P_\nu(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) g(\lambda_1) g(\lambda_2) \dots g(\lambda_n) d\lambda_1 d\lambda_2 \dots d\lambda_n = \delta_{\mu\nu}, \tag{7}$$

und die Diskussion der Entwicklungskoeffizienten c_ν in der Reihenentwicklung (4) gemäß ihrer Bestimmungsgleichung

$$c_\nu = \int_{\mathfrak{G}_\lambda} F(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) P_\nu(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) g(\lambda_1) g(\lambda_2) \dots g(\lambda_n) d\lambda_1 d\lambda_2 \dots d\lambda_n \tag{8}$$

zeigt uns folgendes:

Für den Index $\nu = 1$ hat der Integrand von (8) wegen der Annahme A) über dem ganzen Integrationsgebiet \mathfrak{G}_λ nur Werte eines Vorzeichens. Dies gilt nicht für $\nu \neq 1$, denn wegen der Orthogonalitätsrelationen (7) muß der entsprechende Integrand $P_1(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) P_\nu(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) g(\lambda_1) g(\lambda_2) \dots g(\lambda_n)$ in (7) und damit auch der Integrand $F(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) P_\nu(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) g(\lambda_1) g(\lambda_2) \dots g(\lambda_n)$ in (8) das Vorzeichen innerhalb \mathfrak{G}_λ wechseln. Es steht daher fest, daß in der Reihenentwicklung (4) die erste Komponente nicht verschwindet, während die übrigen Glieder, insoweit sie von Null verschieden sind, spezielle durch das Symmetrieverhalten

nicht bedingte Besonderheiten einer Funktion F mit der Eigenschaft A) beschreiben.

Der Versuch, $F(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ durch die einzige Entwicklungskomponente zu approximieren, die mit Sicherheit nicht verschwindet, gemäß der Beziehung

$$F(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) \approx c_1 P_1(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) = K\chi(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) \text{ mit } K = kc_1, \quad (9)$$

kann aus einer formal mit (1) übereinstimmenden Gleichung erfolgen, in der von der Teilbarkeit der Polynome $P_\nu(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ durch $\chi(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ Gebrauch gemacht ist, so daß unter Benutzung von in den λ_i totalsymmetrischen Polynomen $B_\nu(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) = \frac{P_\nu(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)}{\chi(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)}$ die Gl. (4) in der Form (10) erscheint:

$$F(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) = \chi(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) \left\{ K + \sum_{\nu=2}^{\infty} c_\nu B_\nu(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) \right\}. \quad (10)$$

Im Gegensatz zu (1), wo der Übergang zu (3) eine Annahme über das Nullstellenverhalten der Funktion F an der Stelle $\lambda_i = \lambda_0$ impliziert, ist hier das Nichtverschwinden von K wegen der Voraussetzung A) gesichert, und ebenfalls wegen A) hat der totalsymmetrische Ausdruck in der geschweiften Klammer über dem endlichen Bereich \mathfrak{G}_λ überall das Vorzeichen von K . Die Beziehung (9) darf also in vielen Fällen zumindest über einem Teilbereich von \mathfrak{G}_λ als vernünftiger Näherungsansatz gelten.

Der Ansatz (9) gewinnt zusätzliches Vertrauen, wenn man die Freiheit in der Wahl geeigneter Parameter λ_i analysiert.

Die Variablen von $F(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ sind durch die Zuordnung zu den Teilsystemen i unterschiedene Parameter λ_i , die als eine reelle und hinreichend glatte Funktion gewisser physikalischer Eigenschaften eine skalare Qualität dieser Eigenschaften an den Teilsystemen i messen. Die quantitative Charakterisierung dieser Qualität durch λ ist ebenso durch eine andere Parameterfunktion μ gegeben, wenn μ eigentlich monotone Funktion von λ ist. Setzen wir von $\mu(\lambda)$ im Bereich \mathfrak{G}_λ stetige Differenzierbarkeit und das Bestehen der Ungleichung $\frac{d\mu}{d\lambda} \neq 0$ voraus, so existiert die glatte Umkehrfunktion $\lambda(\mu)$, und die Parameter $\mu_i = \mu(\lambda_i)$ eignen sich zur Beschreibung der Beobachtung \mathcal{F} gemäß der Beziehung

$$F(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) = F[\lambda(\mu_1), \lambda(\mu_2), \dots, \lambda(\mu_n)] = \Phi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n). \quad (11)$$

$F(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ und $\Phi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n)$ sind also völlig gleichwertig, wenn beide Funktionen auch hinreichend glatt sind. λ_i und μ_i charakterisieren dieselben physikalischen Eigenschaften an den Teilsystemen i , und ebenso wie für $F(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ im Bereich \mathfrak{G}_λ gilt auch für $\Phi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n)$ im Bereich $\mathfrak{G}_\mu: \mu(\lambda_0 - A) \leq \mu(\lambda_i) \leq \mu(\lambda_0 + A)$ die Voraussetzung A).

Die Unbestimmtheit der Parameter gibt uns demnach die Möglichkeit, durch geeignete Auswahl unter den für die Beschreibung von \mathcal{F} äquivalenten Parameterfunktionen $\mu(\lambda)$ eine optimale Näherung der Form

$$F[\lambda(\mu_1), \lambda(\mu_2), \dots, \lambda(\mu_n)] \approx \chi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n) \quad (12)$$

zu erreichen, wobei unter optimal verstanden wird:

$$\int_{\mathfrak{G}_\lambda} \{F(\lambda_1, \dots, \lambda_n) - \chi[\mu(\lambda_1), \dots, \mu(\lambda_n)]\}^2 g(\lambda_1) \dots g(\lambda_n) d\lambda_1 \dots d\lambda_n = \text{Minimum}^{*,**}. \quad (13)$$

Um die Variation von $\mu(\lambda)$ gemäß (13) für eine Näherung gemäß (12) als Fortschritt gegenüber dem Näherungsstandpunkt zur Ableitung von (9) deutlich zu machen, ist es zweckmäßig, das Variationsproblem (13) umzuformen. Außerdem bereitet die Bedingung der Monotonie und der hinreichenden Glattheit von $\mu(\lambda)$ für eine Diskussion des Variationsproblems in der Form (13) Schwierigkeiten. Dagegen kann jede zur Konkurrenz zugelassene Funktion $\mu(\lambda)$ in der Gestalt $l \cdot \nu(\lambda)$ geschrieben werden, wobei l nicht von λ abhängt, während $\nu(\lambda)$ die Nebenbedingung

$$\int_{\mathfrak{G}_\lambda} \chi^2[\nu(\lambda_1), \dots, \nu(\lambda_n)] g(\lambda_1) \dots g(\lambda_n) d\lambda_1 \dots d\lambda_n = 1 \quad (15)$$

erfüllt. Damit ergibt sich für l

$$\int_{\mathfrak{G}_\lambda} \chi^2[\mu(\lambda_1), \dots, \mu(\lambda_n)] g(\lambda_1) \dots g(\lambda_n) d\lambda_1 \dots d\lambda_n = l^{n(n-1)}. \quad (16)$$

Setzen wir $l^{\frac{n(n-1)}{2}} = c$, dann erhalten wir das Variationsproblem (13) in der Form

$$\int_{\mathfrak{G}_\lambda} \{F(\lambda_1, \dots, \lambda_n) - c\chi[\nu(\lambda_1), \dots, \nu(\lambda_n)]\}^2 g(\lambda_1) \dots g(\lambda_n) d\lambda_1 \dots d\lambda_n = \text{Minimum} \quad (13a)$$

unter der Nebenbedingung (15).

Die Variation $\delta\mu(\lambda) = l\delta\nu(\lambda) + \nu(\lambda)\delta l$, unter der Nebenbedingung (15) nach der Lagrangeschen Methode vorgenommen, entspricht formal einer unabhängigen Variation von $\nu(\lambda)$ und l bzw. c .

Die Variation nach c liefert

$$c = \int_{\mathfrak{G}_\lambda} F(\lambda_1, \dots, \lambda_n) \chi[\nu(\lambda_1), \dots, \nu(\lambda_n)] g(\lambda_1) \dots g(\lambda_n) d\lambda_1 \dots d\lambda_n. \quad (17)$$

Das Variationsproblem bezüglich $\nu(\lambda)$ besagt, daß das Integral (17) zu einem Maximum zu machen ist.

Schreibt man schließlich (13a) und (17) auf die Variablen ν_i um, so folgt:

Gemäß dem Variationsproblem

$$\int_{\mathfrak{G}_\nu} \{F[\lambda(\nu_1), \dots, \lambda(\nu_n)] - c\chi(\nu_1, \dots, \nu_n)\}^2 q(\nu_1) \dots q(\nu_n) d\nu_1 \dots d\nu_n = \text{Minimum} \quad (13b)$$

* Obwohl dieses Variationsproblem nur ohne Berücksichtigung der Monotonie und der hinreichenden Glattheit von $\mu(\lambda)$ nach dem Formalismus der Variationsrechnung behandelt werden kann, sei der Vollständigkeit halber die notwendige Bedingungsgleichung angegeben. Sie wird gefunden unter Benutzung der Symmetrieeigenschaften von F und χ und lautet:

$$\int_{\lambda_1=\lambda_0-1}^{\lambda_1=\lambda_0+1} \dots \int_{\lambda_n=\lambda_0-1}^{\lambda_n=\lambda_0+1} \{F(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) - \chi[\mu(\lambda_1), \mu(\lambda_2), \dots, \mu(\lambda_n)]\} \frac{\partial}{\partial \mu(\lambda)} \chi[\mu(\lambda_1), \mu(\lambda_2), \dots, \mu(\lambda_n)] \times \\ \times g(\lambda_1) g(\lambda_2) \dots g(\lambda_n) d\lambda_2 \dots d\lambda_n = 0. \quad (14)$$

** Die spezielle Form der Gewichtsfunktion $g(\lambda_1) \dots g(\lambda_n)$ an Stelle einer allgemeineren $g(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$ läßt sich mit der Forderung begründen, daß alle möglichen Systeme von je n Teilsystemen mit dem gleichen Gewicht für die Approximation berücksichtigt werden sollen. Ist nämlich $g(\lambda)$ die Dichteverteilung der vorkommenden Teilsysteme auf der λ -Skala, so ist die Dichteverteilung aller möglichen Systeme im λ -Raum $g(\lambda_1, \dots, \lambda_n) = g(\lambda_1) \dots g(\lambda_n)$.

unter der Nebenbedingung

$$\int_{\mathbb{G}_v} \chi^2(v_1, \dots, v_n) q(v_1) \dots q(v_n) dv_1 \dots dv_n = 1$$

wird

$$c = \int_{\mathbb{G}_v} F[\lambda(v_1), \dots, \lambda(v_n)] \chi(v_1, \dots, v_n) q(v_1) \dots q(v_n) dv_1 \dots dv_n = \text{Maximum} \quad (18)$$

bei geeigneter Wahl von $\lambda(v)$, und es gilt die Beziehung

$$F[\lambda(v_1), \lambda(v_2), \dots, \lambda(v_n)] \approx c\chi(v_1, v_2, \dots, v_n); \quad (12b)$$

dabei ist $q(v) = g[\lambda(v)] \frac{d\lambda(v)}{dv}$ ebenso wie $g(\lambda)$ definit.

Aus (18) geht hervor, daß der erste Entwicklungskoeffizient einer Reihenentwicklung von F nach Slaterdeterminanten von Polynomen in v durch geeignete Wahl von v zu einem Maximum zu machen ist.

Die Variationsprobleme (13) und (13a) bzw. (13b) sind äquivalent, ebenso die Näherungsgleichungen (12) und (12b).

Wir haben also das Resultat: Die Funktionswerte von F und χ haben in einem Bereich ähnlicher Teilsysteme das gleiche Vorzeichen; sie stimmen auf den Hyper-ebenen des λ -Raums $\lambda_i = \lambda_k$ exakt überein, und außerdem ist χ als erste Entwicklungskomponente in einem vollständigen System von orthogonalen Polynomen anzusehen, das so gewählt ist, daß diese Komponente den größtmöglichen Beitrag zur Beschreibung der Funktion F liefert.

Praktische Bedeutung des Chiralitätsprodukts und Anweisung zur Berechnung der Parameter

Wir entnehmen den bisherigen Betrachtungen, daß ein Ansatz der Form (12) bzw. (12b) die wohlbegründete Chance hat, eine Beobachtung \mathcal{F} gut zu approximieren, indem geeignete Parameter μ_i bzw. v_i im Sinne der Forderungen (13) bzw. (13b) zur Charakterisierung der Teilsysteme i verwendet werden. Auch wenn die Parameterfunktion μ bzw. v a priori unbekannt ist und ihre konkrete Beziehung zur Physik offen bleibt, bietet die Approximation praktischen Nutzen und zwar aus folgendem Grund.

Sind nämlich die Parameterwerte von $N > n$ Teilsystemen bekannt, dann läßt sich aus dem Chiralitätsprodukt an $\binom{N}{n}$ Systemen der Wert von \mathcal{F} näherungsweise berechnen. Diese Zahl wächst wesentlich stärker als N . Zur näherungsweisen Ermittlung der Parameterwerte von N Teilsystemen dagegen sind experimentelle Daten von \mathcal{F} an einer repräsentativen Auswahl von Systemen ausreichend, deren Anzahl Z von der Größenordnung N ist; denn eine wesentliche Bedingung für die Bestimmtheit der Lösungen eines Minimumproblems von der Art (13) in Bezug auf endlich viele Punkte im λ -Raum ist erfüllt, wenn jedes der N Teilsysteme in mehreren der Z Systeme vorkommt. Dies ist aber bei geeigneter Auswahl der Systeme bereits für $Z = N$ möglich. Daraus geht hervor, daß mit wachsendem N der einmal zu leistende Rechenaufwand zur Ermittlung der Parameterwerte aus experimentellen Daten in zunehmendem Maße die Möglichkeit bietet, für nicht gemessene Systeme das Resultat einer Beobachtung \mathcal{F} zu berechnen. Vom Standpunkt der Praxis ist dabei eine Einsicht in die physikalische Natur der Parameter unnötig.

Der dargelegte Sachverhalt wird an einem konkreten Beispiel deutlich. Es sei $n = 4$, und die Zahl N der interessierenden Teilsysteme sei 75. Zur Berechnung ihrer Parameterwerte sind etwa 150 Messungen von \mathcal{F} an geeigneten Teilsystemkombinationen sicher ausreichend. Die Zahl der darüber hinaus möglichen Systeme, für die also \mathcal{F} in einfacher Weise aus dem Chiralitätsprodukt berechnet werden kann, ist dann $\binom{75}{4} - 150 = 1215300$. Abgesehen vom praktischen Nutzen einer solchen Bestimmungsmöglichkeit bietet die Sequenz der Parameterwerte eventuell wertvolle Hinweise auf eine physikalische Interpretation der Parameterfunktion.

Die Parameterbestimmung aus Meßwerten der Beobachtung \mathcal{F} geschieht entsprechend dem Variationsproblem (13) für diskrete Funktionswerte in folgender Weise:

Seien $\mu^{(s)}$ die zu ermittelnden Parameterwerte von $N > n$ Teilsystemen s . Die von 1 bis Z laufende Zahl k repräsentiere jeweils eine Auswahl von n Teilsystemen, so daß durch $k = k_{s_1 \dots s_n}$ jeweils ein System und durch $F_k = F[\lambda(\mu_1^{(k)}), \dots, \lambda(\mu_n^{(k)})]$ das Meßresultat von \mathcal{F} an diesem System gegeben sei. Dabei gilt $\mu_i^{(k)} = \mu_j^{(l)} = \mu^{(s)}$, wenn das Teilsystem s im System k als i -tes und im System l als j -tes Teilsystem auftritt. Die Zählung der Teilsysteme innerhalb der Systeme sei für alle Systeme in der gleichen Weise, z. B. durch Numerierung von Plätzen, festgelegt. In sinnvoller Übertragung von (13) auf eine endliche Summe lösen wir das Minimumproblem

$$\sum_{k=1}^Z \{F_k - \chi(\mu_1^{(k)}, \dots, \mu_n^{(k)})\}^2 = \text{Minimum} . \quad (19)$$

Dabei sei die Zahl der Meßwerte $Z > N$, und die Auswahl der Teilsysteme sei derart, daß jedes Teilsystem in möglichst vielen Systemen, mindestens aber in zweien auftritt. Das Minimumproblem (19) kann mit Hilfe einer Rechenmaschine gelöst werden. Dabei bietet der Vergleich der Parameterwerte mit naheliegenden physikalischen Eigenschaften der Teilsysteme eine Kontrollmöglichkeit, die eventuell dazu benutzt werden muß, physikalisch nicht interessierende Nebenminima auszuschalten. Bei geeigneter Auswahl der Systeme k und gegebenenfalls unter Einführung von Gewichtsfaktoren g_k in der Summe (19) hat man sich noch davon zu überzeugen, daß mit den bestimmten Parameterwerten die Meßwerte F_k durch das Chiralitätsprodukt ausreichend approximiert werden, um die Berechtigung unseres Ansatzes und also auch die Approximierbarkeit von F an nicht gemessenen Systemen beurteilen zu können. Die erwartete Monotonie zwischen Parameterwerten und Teilsystemeigenschaften kann ebenfalls als qualitatives Kriterium für den physikalischen Sinn des Rechenverfahrens benutzt werden.

Der Begriff Chiralitätsprodukt

Mit der Bezeichnung der Vandermondeschen Determinante $\chi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n)$ als Chiralitätsprodukt wollen wir eine geometrisch-physikalische Interpretation im Sinne der Problemstellung dieser Abhandlung zum Ausdruck bringen. Der reguläre Simplex im $(n - 1)$ -dimensionalen Raum hat als einziger regulärer Körper im R_{n-1} die Eigenschaft, daß alle seine geometrischen Deckoperationen gerade den sämtlichen Permutationen seiner Ecken entsprechen. Bezeichnen wir die Ecken mit den Zahlen 1 bis n , so rufen alle Elemente der alternierenden Untergruppe \mathcal{A}_n , die geraden Permutationen, Drehungen hervor, während die Elemente der Neben-

klasse, die ungeraden Permutationen, Spiegelungen oder Drehspiegelungen entsprechen. Die Symmetrie des Simplex im R_{n-1} ist also durch die Gruppe \mathfrak{S}_n gegeben, die Zahl der Deckoperationen ist $n!$.

Sind die Ecken des Simplex mit Objekten besetzt, die sich hinsichtlich einer reellen Größe λ unterscheiden lassen, und hat eine Beobachtung an diesem System die Eigenschaften von \mathcal{F} einschließlich der Voraussetzung A), dann ist durch das Vorzeichen von F eine Unterscheidung zwischen Rechts- und Linkssystemen gegeben. Es liegt daher nahe, der einfachsten Funktion dieser Art $\chi[\mu(\lambda_1), \dots, \mu(\lambda_n)]$, deren Besonderheiten wir kennengelernt haben, per definitionem die Bedeutung eines Chiralitätsmaßes zuzuordnen. Alle linearen Begrenzungsmannigfaltigkeiten des regulären Simplex im R_{n-1} sind wieder reguläre Simplexes in Unterräumen R_ν , und die zugehörigen $\chi[\mu(\lambda_{i_1}), \dots, \mu(\lambda_{i_\nu})]$ sind Faktoren in $\chi[\mu(\lambda_1), \dots, \mu(\lambda_n)]$. Im speziellen sind die Mannigfaltigkeiten von der Dimension 1, die Kanten, gewissermaßen die konstituierenden Chiralitäten, und χ ist das Produkt aller dieser Kantenchiralitäten. Wir fassen diesen Sachverhalt in dem Ausdruck „Chiralitätsprodukt“ zusammen. Spezialfälle von unmittelbar physikalischem Interesse sind $n = 4$, $n = 3$ und $n = 2$, und die entsprechenden Körper sind das reguläre Tetraeder im R_3 , das gleichseitige Dreieck im R_2 , und die Strecke im R_1 .

Anwendungen in Chemie und Physik

Ausgangspunkt unserer Betrachtung war der Erfolg in der Berechnung von Mengenverhältnissen der Reaktionsprodukte bei stereoselektiven Reaktionen aus dem Chiralitätsprodukt. Ein solcher Ansatz steht immer dann zur Diskussion, wenn das Reaktionsgeschehen die Voraussetzungen des stereochemischen Strukturmodells erfüllt und die Konsequenzen des Modells bezüglich zweier Reaktionsprodukte in einem \mathcal{F} entsprechenden Transformationsverhalten des Logarithmus vom Mengenverhältnis dieser Produkte liegen. Wir haben in der unter [5] zitierten Abhandlung gezeigt, daß für die typischen Fälle der Stereochemie formal diese Konsequenzen gelten. Dabei ist am einzelnen Reaktionstyp zu entscheiden, ob und inwieweit das Strukturmodell zutrifft und ob die Approximation durch das Chiralitätsprodukt gut ist, indem entweder die Vorstellungen über den Reaktionsablauf analysiert oder die numerischen Resultate mit dem Experiment verglichen werden.

Darüber hinaus stellt sich speziell innerhalb der Stereochemie die Frage, inwieweit dieselben Liganden in verschiedenen Reaktionstypen mit denselben Parameterwerten berücksichtigt werden dürfen. Mit anderen Worten, wenn sich gewisse Parameterwerte für einen Reaktionstyp bewährt haben, ist für einen anderen Reaktionstyp die Frage nach der Verwendung derselben Parameterwerte unter Umständen interessanter als die Frage nach den besten Parameterwerten für diesen Reaktionstyp. Es ist daher konsequent, zu untersuchen, ob nicht im zweiten Fall die Messung durch $\varphi[\chi(\mu_1, \dots, \mu_n)]$ beschrieben werden kann, wobei μ die unveränderten Parameter des ersten Reaktionstyps sind und φ eine einfache ungerade monotone Funktion (z. B. eine ungerade Potenz) sei. Im Rahmen dieser Arbeit wollen wir uns damit begnügen, festzustellen, daß im Variationsproblem (13) statt χ auch $\varphi[\chi(\mu_1, \dots, \mu_n)]$ gesetzt werden kann ohne die Voraussetzung A) zu verletzen.

Das geradezu klassische Beispiel für eine Chiralitätsbeobachtung in der Physik ist die Messung des Winkels, um den die Ebene des polarisierten Lichts beim Durchtritt durch ein chirales Medium gedreht wird. Beruht die optische Aktivität auf der Wechselwirkung des Lichts mit den Molekülen einer in einem nichtchiralen Lösungsmittel gelösten Verbindung und sind diese Moleküle asymmetrisch substituierte Kohlenstoffzentren mit tetraedrischer Valenzstruktur, dann liegt es nahe, die Liganden des Kohlenstoffzentrums durch Parameter $\delta_1, \delta_2, \delta_3, \delta_4$ zu repräsentieren und die Chiralitätsbeobachtung mit diesen Parametern zu beschreiben. Da den geraden Permutationen dieser Liganden Drehungen der Moleküle entsprechen, die Moleküle in der Flüssigkeit aber in allen Lagen vorkommen, sind diese Operationen ohne Einfluß auf den Drehwinkel der Polarisationsebene. Die ungeraden Permutationen dagegen führen zu den Antipoden und kehren das Vorzeichen des optischen Drehwinkels um. Der Versuch einer Approximation mit dem Chiralitätsprodukt gemäß der Formel

$$[\alpha] = \chi(\delta_1, \delta_2, \delta_3, \delta_4) \quad (20)$$

liegt auf der Hand. Dabei ist $[\alpha]$ der molare Drehwinkel. Die δ_i beziehen sich auf nichtchirale Reste, und ihre Bestimmung gemäß (19) hat unter einheitlichen Bedingungen zu erfolgen (Frequenz des eingestrahnten Lichts, Lösungsmittel und eventuell Temperatur). Darüber hinaus scheint es angebracht, die Frequenz nicht in der Nähe einer Absorptionsbande der Moleküle zu wählen.

Im Falle einer erfolgreichen Berechnung der optischen Aktivitäten durch das Chiralitätsprodukt würde das im vorigen Abschnitt gegebene Zahlenbeispiel die praktische Bedeutung eines solchen Vorgehens ausreichend klarstellen. Abweichungen von der Regel, d. h. Einzelfälle, die sich nicht in dieser Weise beschreiben lassen, müßten dann erklärt werden, was besagt, daß man in der Messung der optischen Aktivität Kriterien für das Auftreten von Wasserstoffbrückenbindungen und ähnlichen Effekten hätte. Gleichzeitig böte ein quantenmechanischer Ansatz, der sich darauf beschränkt, gewisse Integralausdrücke, die nur von jeweils einem der vier Liganden abhängen, mit den δ_i zu identifizieren, die Chance, ein experimentell gesichertes Ergebnis auf wohldefinierte molekulare Eigenschaften der Liganden zurückzuführen.

Wir haben noch den Fall zu besprechen, daß die Liganden selbst chiral sind, um zur Berechnung der Ligandenparameter auch Moleküle dieses allgemeineren Typs verwenden zu können. Dabei wollen wir uns auf Fälle beschränken, in denen nur einer der jeweils vier Liganden chiral ist und dieser chirale Rest wieder als Chiralitätszentrum angesehen werden kann. Man spricht in der Chemie von zweikernigen Chiroiden.

Seien $R_1R_2, R_1S_2, S_1S_2, S_1R_2$ zweikernige Chiroide, in denen der Übergang $R \leftrightarrow S$ eine ungerade Permutation der Reste am jeweiligen Zentrum bedeutet, so daß also R_1R_2 und S_1S_2 sowohl wie R_1S_2 und S_1R_2 wegen der gegenseitigen freien Drehbarkeit der Zentren um ihre Verbindungsachse jeweils Antipoden sind, und seien demgemäß die molaren optischen Drehwerte $[\alpha], [\beta], -[\alpha], -[\beta]$, dann werden an zu gleichen Teilen bestehenden Gemischen $\frac{1}{2}(R_1R_2 + R_1S_2)$ bzw. $\frac{1}{2}(R_2R_2 + S_1R_2)$ die optischen Drehwerte $[\gamma] = \frac{1}{2}([\alpha] + [\beta])$ bzw. $[\delta] = \frac{1}{2}([\alpha] - [\beta])$ gemessen.

Bezeichnen wir mit d_1, d_2, d_3 die nichtchiralen und mit \bar{d}_4 den chiralen Rest am

Chiralitätszentrum 1 und ebenso mit d_5, d_6, d_7 die nichtchiralen und mit \bar{d}_8 den chiralen Rest am Chiralitätszentrum 2, dann sollte in den aufgeführten Zweikomponentensystemen der Einfluß des teils als Rechts-, teils als Linkssystem vorliegenden Liganden \bar{d}_4 bzw. \bar{d}_8 jeweils pauschal durch einen Parameter $\bar{\delta}_4$ bzw. $\bar{\delta}_8$ zu beschreiben sein, denn die Spiegelung des chiralen Restes desjenigen Zentrums, das in beiden Komponenten in der gleichen Form vorliegt, vertauscht die beiden Komponenten des Systems, ist also ohne Einfluß auf den optischen Drehwinkel. Die Permutationen der Reste dieses Zentrums entsprechen somit bis auf eine nicht beobachtbare Vertauschung der Komponenten innerhalb des Systems den Drehungen bzw. Spiegelungen. Es ist demnach konsequent, zu setzen

$$\frac{1}{2}([\alpha] + [\beta]) = \chi(\delta_1, \delta_2, \delta_3, \bar{\delta}_4)$$

und

$$\frac{1}{2}([\alpha] - [\beta]) = \chi(\delta_5, \delta_6, \delta_7, \bar{\delta}_8).$$

Daraus ergibt sich $[\alpha]$ zu

$$[\alpha] = \chi(\delta_1, \delta_2, \delta_3, \bar{\delta}_4) + \chi(\delta_5, \delta_6, \delta_7, \bar{\delta}_8),$$

während die entsprechende Formel für $[\beta]$

(21)

$$[\beta] = \chi(\delta_1, \delta_2, \delta_3, \bar{\delta}_4) - \chi(\delta_5, \delta_6, \delta_7, \bar{\delta}_8)$$

wegen des Transformationsverhaltens des zweiten Chiralitätsprodukts gegenüber einer ungeraden Permutation der Reste am zweiten Zentrum aus der Beziehung für $[\alpha]$ folgt.

Wenn das Zentrum 1 bzw. 2 nichtchiraler Ligand des Zentrums 2 bzw. 1 ist, weil zwei der $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ bzw. $\delta_5, \delta_6, \delta_7$ gleich sind, entsteht (20) aus (21), denn dann wird der erste bzw. zweite Summand in (21) Null, und $\bar{\delta}_8$ bzw. $\bar{\delta}_4$ beschreibt einen nichtchiralen Rest. Die Formeln (21) entsprechen formal der unter der Bezeichnung „Van't Hoff'sches Superpositionsprinzip“ bekannten empirischen Regel, wenn die beiden Chiralitätsprodukte in den Gl. (21) im Gegensatz zu unserer Ableitung als optische Drehwinkel der beiden Chiralitätszentren interpretiert werden.

Die Berechnung der optischen Drehwerte mit einem Chiralitätsprodukt a priori nicht mit Modellvorstellungen belasteten Ligandenparametern soll in einer folgenden Arbeit getestet und es sollen gegebenenfalls die Parameter für die in der Chemie interessierenden Liganden berechnet werden.

Schon 1890 schlugen CRUM BROWN [2] und GUYE [3] die Vandermondesche Determinante von ligandenspezifischen Variablen zur Berechnung der optischen Aktivität von Chiralitätszentren vor. Im Gegensatz zu unserem Vorgehen wurden aber als Parameter die Massen der Liganden verwendet. Es ist charakteristisch sowohl für den Crum Brown/Guyeschen Ansatz wie für alle späteren theoretischen Versuche, insoweit sie von der Vandermondeschen Determinante ausgehen oder dazu führen, daß mit physikalischen Modellvorstellungen präjudizierte Variable benutzt werden. So erscheinen beispielsweise in einer Arbeit von BOYS [1] die Radien von sich berührenden Kugeln an den Ecken eines Tetraeders als die Variablen einer solchen Determinante, und diese Radien werden als repräsentative Größen für das Ligandenvolumen interpretiert. Wir glauben, daß in der Übervereinfachung dieser Modelle, nicht aber in der Verwendung der Vandermondeschen

Determinante der Mißerfolg bei der Berechnung der optischen Aktivität für eine größere Zahl von Fällen liegt. Die Möglichkeit der Parameterbestimmung nach (13) ist eine Testmöglichkeit für die Approximation durch das Chiralitätsprodukt unabhängig von der physikalischen Bedeutung der Parameter. Im Fall des erfolgreichen Tests würde deren nachträgliche quantenmechanische Interpretation zu dem adäquaten Modell führen.

Abschließend sei bemerkt, daß die Eignung des Chiralitätsprodukts zur Beschreibung einer Chiralitätsbeobachtung einen sinngemäßen Ansatz zur Berechnung des Zirkulardichroismus erlaubt.

PS. Nach Abschluß dieser Arbeit wurden wir in einer Unterhaltung mit Herrn H. LABHART, Zürich, freundlicherweise auf eine Publikation [4] aufmerksam gemacht, in der innerhalb einer völlig anderen Problemstellung ein Weg eingeschlagen wird, der dem unseren in seiner mathematischen Grundkonzeption verwandt ist.

Literatur

1. BOYS, S. F.: Proc. Roy. Soc. (London) **A 144**, 655 (1934).
2. CRUM BROWN: Proc. Roy. Soc. (Edinburgh) **17**, 181 (1890).
3. GUYE: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **110**, 714 (1890).
4. LABHART, H.: Helvet. chim. Acta **40**, 1410 (1957).
5. RUCH, E., u. I. UGI: Theoret. chim. Acta **4**, 287 (1966).
6. UGI, I.: Z. Naturforsch. **20b**, 405 (1965).
7. WEYGAND, F., W. STEGLICH, and X. BAROCIO DE LA LAMA: Tetrahedron Suppl. **8**, Part I, p. 9 (1966).

Prof. Dr. E. RUCH
Institut für Quantenchemie
der Freien Universität
1 Berlin 33, Fabeckstr. 34—36