

# Näherungsformeln für spiegelungsantimetrische Moleküleigenschaften

ERNST RUCH und ALFRED SCHÖNHOFER

Institut für Quantenchemie der Freien Universität Berlin

Eingegangen am 1. Dezember 1967

A classification of molecules with respect to a certain non-chiral molecular structure allows the approximate description of molecular properties which are antimetric with regard to spatial deflection. Here, methods are provided to derive formulae for such properties taking two different theoretical points of view. Some general aspects of these approximations are investigated. Further, sixteen representative classes of molecules are discussed and a list of formulae is given. Typical features of both methods are demonstrated using these examples. For molecules with chiral ligands, a theorem results which may be interpreted as a generalization of Van't Hoff's principle of superposition.

Eine Einteilung von Molekülen in Klassen mit dem Merkmal eines nichtchiralen Molekülgerüsts bestimmter Bauart gestattet, spiegelungsantimetrische Moleküleigenschaften nach zwei verschiedenen theoretischen Gesichtspunkten näherungsweise zu beschreiben. Im folgenden werden die Methoden zur Ableitung von Formeln nach diesen beiden Approximationsstandpunkten und allgemeine Eigenschaften der so gewonnenen Näherungsansätze aufgezeigt. Dann werden für sechzehn repräsentative Molekülklassen in einer Tabelle Formeln nach beiden Verfahren zusammengestellt und typische Züge an diesen Beispielen studiert. Ein Theorem, das als Verallgemeinerung des Van't Hoff'schen Superpositionsprinzips angesehen werden kann, ergibt sich bei der Anwendung beider Verfahren auf Moleküle mit chiralen Liganden.

Une classification des molécules par rapport à une structure moléculaire non chirale permet la description approchée de propriétés moléculaires antimétriques par rapport à la déflexion spatiale. On fournit des méthodes pour établir les formules relatives à ces propriétés, selon différents points de vue théoriques. Certains aspects de ces approximations sont étudiés. De plus, seize classes représentatives de molécules sont l'objet de la discussion et une liste de formule est donnée. Les particularités typiques des deux méthodes sont révélées en utilisant ces exemples. Pour des molécules avec des ligands chiraux, on obtient un théorème qui peut être interprété comme une généralisation du principe de superposition de Van't Hoff.

## Allgemeine Bemerkungen

Innerhalb einer Klasse von Molekülen, die als gemeinsames Klassenmerkmal ein Molekülgerüst bestimmter Bauart besitzen und sich nur durch Art und Verteilung von Liganden auf vorgegebene Plätze in diesem Gerüst unterscheiden, ist durch Angabe eines zugeordneten Ligandensystems das Molekül und damit jede Eigenschaft des Moleküls festgelegt. Repräsentieren wir daher in willkürlicher Weise die in der Klasse vorkommenden Ligandensorten durch reelle Zahlen  $\lambda$ , so sind Moleküleigenschaften  $\mathcal{F}$ , die sich auf einer reellen Zahlenskala messen lassen, reelle Funktionen dieser ligandenspezifischen Zahlen. Es gilt also eine Beziehung

$$\mathcal{F} \cong F(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n). \quad (1)$$

Dabei kennzeichnet der Zahlenwert von  $\lambda_i$  die Spezies des an der Gerüststelle  $i$  plazierten Liganden, und  $n$  ist die Anzahl der Liganden im Molekül.

Ohne daß wir uns auf eine bestimmte Abbildung der Ligandensorten auf eine  $\lambda$ -Skala a priori festlegen, liefert eine Kenntnis der Funktion  $F$  oder ein Näherungsansatz für  $F$  unter der Hypothese dafür geeignet wählbarer ligandenspezifischer  $\lambda$ -Zahlen praktisch interessierende Konsequenzen, sofern die Zahl der verschiedenen Moleküle einer Klasse größer ist als die Zahl der Ligandensorten. Dies trifft beispielsweise zu, falls die Zahl der Ligandensorten größer ist als die Zahl der Gerüststellen ( $n > 1$ ) und jedes Ligandensortiment als Ligandensystem von Molekülen der Klasse tatsächlich auftritt. Die Beziehung (1) wird also ohne Einsicht in die Natur der  $\lambda$  unter gewissen Annahmen über  $F$  zu einer echten Aussage und kann am Experiment getestet werden.

Wird beispielsweise angenommen,  $F$  sei eine hinreichend glatte Funktion geeigneter ligandenspezifischer  $\lambda$ -Zahlen, dann besteht Veranlassung, in diesem Sinn wählbare  $\lambda$ -Zahlen als Maß einer physikalischen Qualität der Liganden anzusehen. Wir formulieren diesen Sachverhalt in der Aussage, die Beobachtung  $\mathcal{F}$  sei durch eine einparametrische Qualität der Liganden beschreibbar. Die Beziehung (1) in diesem engeren Sinne beinhaltet eine nichttriviale Hypothese, aus der nichttriviale Konsequenzen gezogen werden können.<sup>1, 2</sup>

Das bisher Gesagte betrifft unverändert spezielle Molekülklassen und Beobachtungen spezieller Moleküleigenschaften der folgenden Art:

1. Das Molekülgerüst der Klasse besitze eine Symmetrie zweiter Art (die Symmetriegruppe sei  $\mathcal{G}$ ); mit anderen Worten, das Gerüst sei nicht chiral.

2. Die Liganden seien ebenfalls nicht chiral, so daß alle Drehungen und Drehspiegelungen eines Moleküls, die das Gerüst mit sich zur Deckung bringen, eindeutig bestimmten Permutationen der Liganden am festgehaltenen Gerüst zugeordnet werden können. Der Einfluß solcher Drehungen und Drehspiegelungen auf die Beobachtungsdaten von Moleküleigenschaften sei durch Angabe der jeweiligen Permutation völlig bestimmt.

Voraussetzung 2 beinhaltet, daß Mehrdeutigkeiten in der Umbesetzungsvorschrift, die Art der Ligandenfixierung betreffend, sich nur auf Konformationen der Moleküle beziehen, über die bei den zur Diskussion stehenden Beobachtungen per definitionem gemittelt ist. Außerdem ist zu schließen, daß für derartige Beobachtungen Moleküle mit Liganden einer einzigen Sorte die Symmetrie des Molekülgerüsts besitzen.

Im allgemeinen bewirken Operationen erster Art aus  $\mathcal{G}$  an orientierten Molekülen Drehungen in unterscheidbare Lagen. Drehungen sind aber ohne Einfluß auf das Ergebnis einer Beobachtung an einem Ensemble von Molekülen

<sup>1</sup> Es sei angemerkt, daß aus der Beschreibbarkeit von  $\mathcal{F}$  durch mehrere Ligandenparameter zwar (1), aber i. a. nicht die Interpretation von (1) als eine Beschreibung von  $\mathcal{F}$  durch eine einparametrische Qualität der Liganden folgt, denn mehrere Parameter lassen sich zwar umkehrbar eindeutig auf *einen* Parameter abbilden, aber die Stetigkeit der Abbildung ist dabei nicht gegeben, und damit verliert  $F$  die angenommenen Glattheitseigenschaften.

<sup>2</sup> Verschiedenartige Beobachtungen an derselben Molekülklasse werden natürlich i. a. nicht durch dieselben Parameter zu beschreiben sein.

mit statistischer Orientierung. Die Operationen zweiter Art dagegen führen chirale Moleküle in ihre Antipoden über und verändern i. a. auch das Meßresultat von solchen Beobachtungen. Man überzeugt sich an Hand von Beispielen leicht, daß Moleküle der Klassen nach Definition 1 und 2 sehr wohl chiral sein können.

Wir spezialisieren:

3. Die Beobachtung der Eigenschaft  $\mathcal{F}$  sei eine Beobachtung an einem Ensemble nicht orientierter Moleküle, und sie führe bei Antipoden zu Meßresultaten gleichen Betrags, aber entgegengesetzten Vorzeichens. Eine Beobachtung dieser Art wollen wir Chiralitätsbeobachtung nennen.

Die Forderungen 1 bis 3 beinhalten folgende Konsequenzen:

Alle Ligandenpermutationen, die sich auch als Drehungen oder Drehspiegelungen des Moleküls auffassen lassen und insofern den Deckoperationen der Symmetriegruppe  $\mathfrak{G}$  des Molekülgerüsts entsprechen, sind Elemente einer Untergruppe  $\mathfrak{S}$  der aus allen Ligandenpermutationen bestehenden Gruppe  $\mathfrak{S}_n$ , und  $\mathfrak{S}$  ist homomorphes Bild von  $\mathfrak{G}$ . Zufolge dieser Homomorphie wird die Untergruppe  $\mathfrak{D}$  aller reinen Drehungen aus  $\mathfrak{G}$  entweder auf eine Untergruppe  $\mathfrak{R}$  vom Index zwei in  $\mathfrak{S}$  oder auf  $\mathfrak{S}$  selbst abgebildet. Entsprechend gibt es keine Symmetrieoperation zweiter Art, die auf die Einheitspermutation abgebildet wird, oder es existiert eine. Im zweiten Fall gibt es demnach keine chiralen Moleküle – dieser Umstand liegt im Bau des Molekülgerüsts begründet –; im ersten Fall dagegen sind chirale Moleküle die Regel, und das Verschwinden der Chiralität spezieller Moleküle ist auf Besonderheiten im Ligandenarrangement zurückzuführen.

Wir unterscheiden also chirale und nichtchirale Molekülklassen, je nachdem, ob alle Gerüststellen Fixpunkte einer Symmetrieoperation zweiter Art sind oder nicht.

Eine Chiralitätsbeobachtung an den Molekülen einer nichtchiralen Klasse liefert daher identisch das Meßresultat Null. Für eine chirale Klasse dagegen ist  $F(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$  gegenüber den Permutationen der  $\lambda_i$  aus der Gruppe  $\mathfrak{R}$  invariant und wechselt das Vorzeichen bei Permutationen aus der Nebenklasse von  $\mathfrak{R}$  in  $\mathfrak{S}$ . Bezeichnen wir die durch  $F(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$  induzierte Darstellung von  $\mathfrak{S}$  mit  $\Gamma_A$ , mit  $\chi_A$  ihren Charakter, mit  $g$  die Ordnung von  $\mathfrak{S}$  und mit

$$\mathcal{P} = \frac{1}{g} \sum_{\mathfrak{R} \in \mathfrak{S}} \chi_A(\mathfrak{R}) \mathfrak{R} \quad (2)$$

den Projektionsoperator zur Darstellung  $\Gamma_A$ , dann erscheint die Forderung 3 für eine chirale Klasse in der Form

$$\mathcal{P}F(\lambda_1, \dots, \lambda_n) = F(\lambda_1, \dots, \lambda_n). \quad (3)$$

Das Transformationsverhalten von  $F(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$  gemäß (3) bezieht sich auf Permutationen der Liganden – gleich welcher Sorte – bezüglich fester Gerüstplätze, also auf Permutationen der Variablen bezüglich der im Funktionssymbol  $F(\cdot, \dots, \cdot)$  die Gerüstplätze repräsentierenden Funktionsstellen. Durch Anwendung von Variablenpermutationen aus  $\mathfrak{S}_n$ , die nicht zu  $\mathfrak{S}$  gehören, entstehen auf diese Weise aus  $F$  bezüglich der Variablen neue Funktionen, und zwar i. a.

$l$  verschiedene, wenn  $l$  den Index von  $\mathfrak{S}$  in  $\mathfrak{S}_n$  bezeichnet.  $l$  entspricht gleichzeitig der Zahl der verschiedenen Antipodenpaare zum gleichen Ligandensortiment, wenn alle Liganden des Sortiments untereinander verschieden sind. Der von diesen Funktionen aufgespannte lineare Raum ist Darstellungsmodul der Gruppe  $\mathfrak{S}_n$ . Im allgemeinen, d. h. für hinreichend allgemeine Funktionen  $F$ , ist diese Induktion einer Darstellung von  $\mathfrak{S}_n$  mit der Darstellung  $\Gamma_A$  von  $\mathfrak{S}$  regulär<sup>3</sup>.

Die beabsichtigten Näherungsansätze für  $\mathcal{F}$  bestehen in plausiblen, mathematisch einfachen Annahmen über die Form der Funktion  $F$  mit dem gleichzeitigen Verzicht auf a priori festgelegte Argumente. Dabei ist es sehr wohl möglich, daß die erwähnte Induktion der Darstellung von  $\mathfrak{S}_n$  in gewissen Fällen nicht mehr regulär ist, also lineare Beziehungen zwischen den durch verschiedene Linksnebenklassenoperationen der Gruppe  $\mathfrak{S}$  entstehenden Funktionen auftreten. Solche lineare Beziehungen – wir wollen sie Additionstheoreme nennen – bestehen also dann im Rahmen der zugrunde gelegten Näherung zwischen den Chiralitätsbeobachtungen an Molekülen, die sich in gewisser Weise durch Permutationen ihrer Liganden unterscheiden. Additionstheoreme dieser Art lassen sich leicht am Experiment testen und geben Aufschlüsse über die Güte der Näherung. Wir werden bei Besprechung von Beispielen für unsere beiden Näherungsverfahren darauf näher eingehen.

Moleküle mit Liganden einer Sorte, bei denen also für die  $\lambda$ -Zahlenwerte  $\lambda_1 = \lambda_2 = \dots = \lambda_n = \lambda_c$  gilt, besitzen die Symmetrie des Molekülgerüsts und sind daher nicht chiral.

Ein physikalisch relevanter und mit Rücksicht auf die Approximation von  $F$  zweckmäßiger Begriff ist die „Chiralitätsordnung einer Molekülklasse“ gemäß folgender Definition:

4. Die Chiralitätsordnung  $o$  einer Molekülklasse sei definiert als die Maximalzahl gleichartiger Liganden, die im Ligandensortiment chiraler Moleküle dieser Klasse vorkommen kann.

Nach Definition 4 sind die Derivate des Methans mit nichtchiralen Liganden eine Molekülklasse der Chiralitätsordnung eins. Die Klasse entsprechender Derivate des Propadiens hat die Chiralitätsordnung zwei. In sinnvoller Extrapolation sind nichtchirale Klassen als Klassen der Chiralitätsordnung Null definierbar<sup>4</sup>. Dazu gehören beispielsweise die Derivate des Benzols. (Die Spiegelung an der Benzolebene entspricht der identischen Ligandenpermutation.)

Als Beispiel für Chiralitätsbeobachtungen im Sinne von (3) seien die Messung des optischen Drehwinkels und gemäß dem stereochemischen Strukturmodell [5] der Logarithmus des Mengenverhältnisses gewisser stereoselektiver Reaktionsprodukte angeführt. In einer früheren Arbeit [4] wurde ein Näherungsstandpunkt für die Funktion  $F$  begründet, der sich wesentlich auf die Klasse der tetraedrischen Derivate und in gewissem Sinne analoge Klassen bezieht. Im folgenden stellen wir ohne detaillierte physikalische Begründung zwei Näherungsansätze zur Diskussion, die für beliebige Gerüstsymmetrien möglich sind. Wir untersuchen

<sup>3</sup> Vgl. [3].

<sup>4</sup> Auch die Extrapolation des Begriffs Chiralitätsordnung auf  $o = n$  (Klassen mit chiralem Gerüst) ist zulässig.

allgemeine Eigenschaften und Konsequenzen dieser Ansätze und stellen in einer Tabelle für eine größere Zahl repräsentativer Beispiele Formeln nach den beiden Ansätzen einander gegenüber.

### Erstes Näherungsverfahren

Die Funktion  $F(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$  wird ersetzt durch das allgemeine Polynom niedrigsten Grades  $\chi(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$  in den  $\lambda_i$ , welches sich unter den Permutationen aus  $\mathfrak{S}$  wie  $F(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$  transformiert, also die Darstellung  $\Gamma_A$  von  $\mathfrak{S}$  induziert.

a) *Näherungsstandpunkt.* Ein solches Vorgehen wird als Approximation beispielsweise nahegelegt, wenn die Beziehung (1) im engeren Sinne verstanden werden darf, wenn also die Chiralitätsbeobachtung durch eine einparametrische Qualität der Liganden beschreibbar ist. In diesem Fall kann man die Möglichkeit einer Taylorreihenentwicklung der Funktion  $F$  nach Potenzen von  $(\lambda_i - \lambda_0)$  akzeptieren und hoffen, daß das Glied niedrigsten Grades, welches nicht aus Symmetriegründen verschwindet, in einer Umgebung von  $\lambda_0$  den Verlauf der Funktion befriedigend wiedergibt. Das Glied niedrigsten Grades ist das zur Diskussion gestellte Polynom mit speziellen, symmetriemäßig nicht festgelegten Koeffizienten. Eine Umgebung von  $\lambda_0$  bedeutet physikalisch, die Näherung wird diskutiert für Liganden, die einander in bezug auf die durch  $\lambda$  gemessene Qualität hinreichend ähnlich sind. Die Entwicklungsstelle  $\lambda_0$  repräsentiert also etwa eine mittlere Bezugsgröße des Ligandensortiments.

Unter Verzicht auf die Taylorreihe mag es aber auch vernünftig sein, die Approximation durch ein solches Polynom im quadratischen Mittel zu verstehen (vgl. [4]). Jeder dieser Näherungsstandpunkte gewinnt zusätzliches Vertrauen, wenn man bedenkt, daß man wegen des Verzichts auf a priori festgelegte  $\lambda$ -Zahlen diese als im Hinblick auf die beabsichtigte Näherung günstig gewählt annehmen darf.

b) *Methode.* Da jedes Monom  $\lambda_1^{r_1} \lambda_2^{r_2} \dots \lambda_n^{r_n}$  vom Grad  $r = r_1 + r_2 + \dots + r_n$  bei Permutationen der  $\lambda_i$  wieder in Monome vom gleichen Grad übergeht, ist das gefragte Polynom niedrigsten Grades homogen. Da andererseits jedes homogene Polynom vom Grad  $r$  als Vektor eines von allen Monomen dieses Grades aufgespannten Vektorraumes aufzufassen ist, der eine Darstellung  $\Gamma^{(r)}$  der Gruppe  $\mathfrak{S}_n$  induziert, stimmt die Zahl der linear unabhängigen homogenen Polynome vom Grad  $r$  zu  $\Gamma_A$  von  $\mathfrak{S}$  mit der Vielfachheit überein, mit der die Darstellung  $\Gamma_A$  der Untergruppe  $\mathfrak{S}$  in der Darstellung  $\Gamma^{(r)}$  von  $\mathfrak{S}_n$  enthalten ist. Die Darstellung  $\Gamma^{(r)}$  ist der symmetrische Anteil der  $r$ -fachen direkten Produktdarstellung von  $\Gamma^{(1)}$ ; ihr Charakter ist also leicht anzugeben<sup>5</sup>. Mit Hilfe der Charakterenrelationen sind auf diese Weise mit  $r = 1$  beginnend ohne Mühe der niedrigste Grad  $r = s$  und die Zahl  $n_s$  der linear unabhängigen Polynome dieses Grades zur Darstellung  $\Gamma_A$  von  $\mathfrak{S}$  festzustellen.

Die Ermittlung der  $n_s$  Polynome selbst erfolgt dann durch Anwendung des Projektionsoperators  $\mathcal{P}$  nach Definition (2) auf geeignete Monome der  $\lambda_i$  vom Grad  $s$ . Das gesuchte allgemeine Polynom schließlich ist eine Linearkombination der so gefundenen Polynome mit unbestimmten Koeffizienten.

<sup>5</sup> Vgl. z. B. [2].

c) *Besonderheiten der Polynome.* Wir führen in dem Polynom  $\chi(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$  niedrigsten Grades zur Darstellung  $\Gamma_A$  von  $\mathfrak{S}$  gemäß den Umkehrformeln

$$\lambda_i = \delta_i - \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \delta_k \quad \text{für } i = 1, 2, \dots, n-1,$$

$$\lambda_n = -\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \delta_k$$

die Relativ- und Schwerpunktparameter

$$\delta_i = \lambda_i - \lambda_n \quad \text{für } i = 1, 2, \dots, n-1,$$

$$\delta_n = -\sum_{k=1}^n \lambda_k$$

ein. Mit dieser Variablentransformation wird aus  $\chi(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$  ein homogenes Polynom desselben Grades  $s$  in den  $\delta_i, i = 1, 2, \dots, n$ . Eine Zerlegung nach Potenzen von  $\delta_n$  ergibt

$$\chi(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) = \sum_{v=0}^s a_v (\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_{n-1}) \delta_n^v.$$

Dabei sind die  $a_v$  homogene Polynome vom Grad  $s - v$  in den  $\delta_1, \dots, \delta_{n-1}$ . Wegen der Invarianz von  $\delta_n$  gegenüber den Permutationen der  $\lambda_i$  transformieren sich die  $a_v$ , welche gemäß den oben angegebenen Formeln wieder als homogene Polynome der  $\lambda_i$  vom Grad  $s - v$  zu schreiben sind, nach der Darstellung  $\Gamma_A$  von  $\mathfrak{S}$ . Laut Voraussetzung ist aber  $s$  der niedrigste Grad für ein homogenes Polynom dieser Eigenschaft, und daraus folgt, daß mit Ausnahme von  $v = 0$  alle  $a_v$  identisch Null sind. Wir haben damit folgendes Resultat:

Das allgemeine Polynom  $\chi(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$  niedrigsten Grades zur Darstellung  $\Gamma_A$  von  $\mathfrak{S}$  hängt nur von Differenzen  $\lambda_i - \lambda_k$  ab.

Somit bleibt in dieser Näherung für  $F$  der Nullpunkt der  $\lambda$ -Skala willkürlich. Das gleiche gilt für einen konstanten Maßstabsfaktor, der wegen der Homogenität als gemeinsamer Faktor der symmetriemäßig nicht festgelegten Koeffizienten betrachtet werden kann.

d) *Moleküle mit zwei Ligandensorten.* Enthält ein Molekül nur Liganden von zwei verschiedenen Sorten und verzichten wir in unserer Beschreibung auf eine Unterscheidung gleichartiger Liganden an den verschiedenen Plätzen durch den Index von  $\lambda$ , kennzeichnen wir also beispielsweise Liganden der Sorten A und B mit  $\lambda_A$  und  $\lambda_B$ , dann wird aus dem ursprünglichen Polynom in den  $\lambda_i$  wegen der Homogenität und c) ein Polynom der Form  $K \cdot (\lambda_A - \lambda_B)^s$ , wobei  $K$  von der zugrunde gelegten Verteilung der Liganden auf die Gerüstplätze abhängt. Für dieses Polynom in  $\lambda_A$  und  $\lambda_B$  ist natürlich das Transformationsverhalten gegenüber der Gruppe  $\mathfrak{S}$  nicht mehr diskutierbar, aber wir erkennen folgende Eigenschaft unseres Näherungsansatzes:

In der Polynomnäherung ändert sich der Wert einer Chiralitätsbeobachtung an einem Molekül mit zwei Ligandensorten dem Betrag nach nicht, wenn alle Liganden der einen Sorte jeweils durch solche der anderen Sorte ersetzt werden.

### Zweites Näherungsverfahren

Die Chiralitätsbeobachtung an einer Molekülklasse wird approximiert durch eine lineare Überlagerung von Chiralitätsbeobachtungen an Molekülen mit einer Maximalzahl von Liganden derselben Sorte. Die Näherungsfunktion werde mit  $\tilde{\chi}(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$  bezeichnet.

a) *Näherungsstandpunkt.* In einer Molekülklasse mit von Null verschiedener Chiralitätsordnung  $o$  und einem  $n$ -Ligandengerüst gibt es chirale Moleküle mit  $o$  gleichartigen und  $n - o$  davon, aber nicht notwendig untereinander verschiedenen Liganden. Die Messung von  $\mathcal{F}$  an den Molekülen mit  $o$  Liganden einer bestimmten Sorte beinhaltet einen kleineren experimentellen Aufwand als die Messung an allen Molekülen der Klasse. Es ist daher sinnvoll, unter Bezugnahme auf eine experimentelle Information über die Teilgesamtheit solcher speziellen Moleküle eine plausible Näherung für die Chiralitätsbeobachtung an Molekülen mit einem beliebigen Ligandensortiment zu suchen.

Für eine Approximation der Chiralitätsbeobachtung bietet sich der mathematisch einfachste Ansatz an, der die Eigenschaft hat, für Moleküle mit  $o$  untereinander gleichen Liganden einer festgelegten Sorte mit dem Experiment übereinzustimmen. Im Gegensatz zum ersten Näherungsverfahren impliziert der hier eingenommene Standpunkt a priori keine Hypothese über die Art des Ligandeneinflusses im Sinne einer durch  $\lambda$  beschreibbaren einparametrischen Qualität.

b) *Methode.*  $\varphi(\lambda_{i_1}, \dots, \lambda_{i_k})$  sei eine Funktion der Liganden an den Gerüststellen mit den Platzziffern  $i_1, \dots, i_k$ , die mit den experimentellen Befunden einer Chiralitätsbeobachtung  $F_{\text{exp}}(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$  übereinstimmt, wenn alle übrigen Liganden von der Sorte  $\lambda_c$  sind. Da die Chiralität für alle Moleküle der Klasse mit mehr als  $o$  gleichartigen Liganden verschwinden muß, kann  $\varphi$  nur von Null verschieden sein, wenn  $k$  nicht kleiner als  $n - o$  ist. Die Funktion  $\varphi(\lambda_{i_1}, \dots, \lambda_{i_k})$  transformiert sich unter den Gruppenoperationen aus  $\mathfrak{S}$ , insoweit sie zulässig sind, d. h. Permutationen der  $\lambda_{i_1}, \dots, \lambda_{i_k}$  unter sich hervorrufen, ebenso wie  $F_{\text{exp}}(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$ .

Sei  $\mathfrak{T}$  die Untergruppe aller Permutationen aus  $\mathfrak{S}$ , durch die Liganden an den Gerüststellen  $i_1, \dots, i_k$  unter sich permutiert werden, und sei

$$\mathcal{P}_{\mathfrak{T}} = \frac{u}{g} \sum_{\mathcal{R} \in \mathfrak{T}} \chi_A(\mathcal{R}) \mathcal{R} \quad (4)$$

der Projektionsoperator zur Darstellung  $\Gamma_A$  bezüglich der Untergruppe  $\mathfrak{T}$ , wobei  $u$  den Index von  $\mathfrak{T}$  in  $\mathfrak{S}$  bezeichne. Dann formuliert sich der eben besprochene Sachverhalt in der Beziehung

$$\mathcal{P}_{\mathfrak{T}} \varphi(\lambda_{i_1}, \dots, \lambda_{i_k}) = \varphi(\lambda_{i_1}, \dots, \lambda_{i_k}). \quad (5)$$

$\mathcal{P}_{\mathfrak{T}}$  ist Faktor im Projektionsoperator  $\mathcal{P}$  zur Darstellung  $\Gamma_A$  von  $\mathfrak{S}$  gemäß der Identität

$$u\mathcal{P} = \frac{u}{g} \sum_{\mathcal{R} \in \mathfrak{S}} \chi_A(\mathcal{R}) \mathcal{R} = \left\{ \sum_{l=1}^u \chi_A(\mathcal{R}_l) \mathcal{R}_l \right\} \mathcal{P}_{\mathfrak{T}}, \quad (6)$$

wobei  $\mathcal{R}_1 = \mathcal{E}$ ,  $\mathcal{R}_2, \dots, \mathcal{R}_u$  ein Repräsentantensystem für die Linksnebenklassen von  $\mathfrak{T}$  in  $\mathfrak{S}$  bezeichnet.

Wir konstruieren eine Funktion

$$\Phi(\lambda_{i_1}, \dots, \lambda_{i_k}, \dots, \lambda_{i_s}) = u\mathcal{P}\varphi(\lambda_{i_1}, \dots, \lambda_{i_k}) = \varphi(\lambda_{i_1}, \dots, \lambda_{i_k}) + \varphi(\lambda_{j_1}, \dots, \lambda_{j_k}) \\ + \dots + \varphi(\lambda_{s_1}, \dots, \lambda_{s_k}), \quad (7)$$

die wegen (6) als Summe von Funktionen  $\varphi$  erscheint, deren Argumente sich auf voneinander verschiedene symmetrieäquivalente  $k$ -Tupel von Gerüststellen  $i, j, \dots, s$  beziehen. Die Funktion  $\Phi$  hängt von den Liganden an all den  $r$  Gerüststellen ab, die zu mindestens einem der Plätze  $i_1, \dots, i_k$  symmetrieäquivalent sind. Da wegen  $\mathcal{P}^2 = \mathcal{P}$  und (7)  $\mathcal{P}\Phi = \Phi$  gilt, hat die Funktion  $\Phi$  alle Eigenschaften einer Chiralitätsbeobachtung an Molekülen, in denen die nicht in  $\Phi$  vorkommenden Gerüststellen mit Liganden der gleichen Sorte besetzt sind.

Mit Rücksicht auf unsere Näherungsabsicht wählen wir das kleinste  $k$ , für welches  $k$ -Tupel von Gerüststellen zu finden sind, so daß von Null verschiedene Funktionen  $\varphi$  mit der Eigenschaft (5) möglich sind. Voraussetzungsgemäß ist dies für  $k = n - o$  der Fall. Zu diesem  $k$  bestimmen wir einen „vollständigen Satz“ nicht symmetrieäquivalenter  $k$ -Tupel von Gerüststellen und jeweils von deren Liganden abhängige Funktionen  $\varphi$ , die mit  $F_{\text{exp}}$  übereinstimmen, wenn jeweils alle übrigen Liganden von der Sorte  $\lambda_c$  sind. Falls die Gruppe  $\mathfrak{S}$  nicht  $k$ -fach transitiv über den  $n$  Gerüststellen ist, gibt es i. a. mehrere durch einen Index  $\nu$  unterscheidbare Funktionen  $\varphi_\nu$ , die von Null verschieden sind und von nicht-äquivalenten  $k$ -Tupeln abhängen. Mit entsprechenden Operatoren

$$\mathcal{P}_\nu = u_\nu \mathcal{P} \quad (8)$$

konstruieren wir Funktionen

$$\Phi_\nu = \mathcal{P}_\nu \varphi_\nu. \quad (9)$$

Die Summe dieser  $\Phi_\nu$

$$\tilde{\chi}(\lambda_1, \dots, \lambda_n) = \sum_\nu \Phi_\nu = \sum_\nu \mathcal{P}_\nu \varphi_\nu \quad (10)$$

hat wegen  $\mathcal{P}\tilde{\chi} = \tilde{\chi}$  ebenso wie die einzelnen  $\Phi_\nu$  die Eigenschaften einer Chiralitätsbeobachtung.

$\tilde{\chi}$  kann möglicherweise von weniger als  $n$  Variablen abhängen, und dies sei auch mit der Schreibweise  $\tilde{\chi}(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$  nicht ausgeschlossen<sup>6</sup>. Für die praktisch vorkommenden Molekülklassen der Chemie jedoch ist die Zahl der Variablen, von denen  $\tilde{\chi}$  auf Grund der angegebenen Konstruktion abhängt, tatsächlich  $n$ , beispielsweise immer dann, wenn die Gruppe  $\mathfrak{S}$  einfach transitiv über den  $n$  Gerüststellen ist, d. h. wenn alle Gerüststellen symmetrieäquivalent sind. Unabhängig von dieser Frage ist, wie im einzelnen noch begründet werden muß,

$$\tilde{\chi}(\lambda_1, \dots, \lambda_n) \approx F_{\text{exp}}(\lambda_1, \dots, \lambda_n) \quad (11)$$

der gesuchte Näherungsansatz.

c) *Eigenschaften des Näherungsansatzes.* Die Anwendung des Operators  $\mathcal{P}$  auf eine Funktion  $f(\lambda_{i_1}, \dots, \lambda_{i_s})$  von  $s \leq n$  Variablen, die einer beliebig herausgegriffenen Teilmenge von Gerüststellen  $i_1, \dots, i_s$  umkehrbar eindeutig zugeordnet sind, führt zu einer Funktion  $\mathcal{P}f(\lambda_{i_1}, \dots, \lambda_{i_s}) = f_\mathcal{P}(\lambda_{i_1}, \dots, \lambda_{i_s}, \dots, \lambda_{i_r})$  von  $r \geq s$  Variablen, die wegen  $\mathcal{P}f_\mathcal{P} = f_\mathcal{P}$  die Transformationseigenschaften einer Chiralitätsbeobachtung

<sup>6</sup> Diese Bemerkung gilt auch für die Funktion  $\chi(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$  des ersten Verfahrens.



tätsbeobachtung hat. Die Wahl der Gerüststellen kann allerdings zur Folge haben, daß  $f_{\mathcal{P}}$  für jede Funktion  $f$  identisch in den  $\lambda_i$  verschwindet.

Unter Verwendung einer Zerlegung (6) bezüglich der zu  $i_1, \dots, i_s$  gehörigen Untergruppe  $\mathfrak{T}$  läßt sich schließen, daß  $\mathcal{P}$  dann und nur dann Nulloperator bezüglich der Klasse aller Funktionen der Variablen  $\lambda_{i_1}, \dots, \lambda_{i_s}$  ist, wenn dies auch für den Operator  $\mathcal{P}_{\mathfrak{T}}$  gilt.

$\mathcal{P}_{\mathfrak{T}}f(\lambda_{i_1}, \dots, \lambda_{i_s})$  verschwindet aber dann und nur dann für alle  $f$  identisch in den  $\lambda_i$ , wenn es Operationen aus der Gruppe  $\mathfrak{S}$  mit verschiedenem Charakter  $\chi_A$  gibt, die unter den Variablen  $\lambda_{i_1}, \dots, \lambda_{i_s}$  die gleiche Permutation hervorrufen, oder – eine äquivalente Bedingung – wenn es eine Gerüstoperation zweiter Art, also aus der Nebenklasse von  $\mathfrak{N}$  eine Permutation gibt, die zu  $\mathfrak{T}$  gehört und bezüglich der Gerüststellen  $i_1, \dots, i_s$  Einheitsoperation ist. Mit anderen Worten, die Identität  $\mathcal{P}_{\mathfrak{T}}f(\lambda_{i_1}, \dots, \lambda_{i_s}) \equiv 0$  gilt dann und nur dann für beliebige  $f$ , wenn die Gerüstplätze  $i_1, \dots, i_s$  alle Fixpunkte einer Symmetrieoperation zweiter Art sind. Letzteres ist aber genau dann der Fall, wenn die Moleküle der betrachteten Klasse nach Gleichsetzen der Liganden  $i_{s+1}, \dots, i_n$  nichtchiral werden. Für  $s < n - o$  ist demnach  $\mathcal{P}_{\mathfrak{T}}f \equiv 0$  für beliebige  $f(\lambda_{i_1}, \dots, \lambda_{i_s})$ . Für  $s \geq n - o$  dagegen existieren Funktionen  $\mathcal{P}_{\mathfrak{T}}f \not\equiv 0$  und damit nach dem obigen Satz auch Funktionen  $\mathcal{P}f \not\equiv 0$ .  $s = n - o$  ist somit die Minimalzahl von Variablen, von denen eine Funktion  $f$  abhängen muß, damit  $\mathcal{P}f$  nicht für jede mögliche Zuordnung der Variablen zu Gerüststellen und für jede Funktion  $f$  dieser Variablen identisch verschwindet.

Zusammenfassend haben wir also das Resultat:

Die Zahl  $k$  der Variablen in den Funktionen  $\varphi_v$  unseres Ansatzes  $\tilde{\chi}(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$  entspricht der Mindestzahl von Gerüststellen, auf die sich eine Funktion  $f$  beziehen muß, damit die Funktion  $\mathcal{P}f$  nicht in jedem Falle verschwindet. Dieses  $k$  deckt sich mit der Minimalzahl  $z$  von Gerüststellen, die der Bedingung genügen, bezüglich der Gerüstsymmetrie nicht alle

entweder im Inversionszentrum  
oder im Fixpunkt einer Drehspiegelachse  
oder auf einer Spiegelebene

zu liegen.

$z - 1$  Gerüstplätze sind also, wie sie auch immer gewählt werden, Fixpunkte einer Symmetrieoperation zweiter Art, und es gilt

$$k = z = n - o. \quad (12)$$

Setzen wir mit  $k = z$  in (7) bis auf  $\lambda_{i_1}, \dots, \lambda_{i_z}$  oder bis auf ein symmetrieäquivalentes  $z$ -Tupel alle  $\lambda_i$  gleich einer Konstanten  $\lambda$ , so enthalten alle  $\varphi$  auf der rechten Seite der Gleichung mit einer einzigen Ausnahme weniger als  $z$  Variable. Die Anwendung des Operators  $u\mathcal{P}$  auf beide Seiten der Gleichung liefert daher

$$u\mathcal{P}\Phi(\lambda_{i_1}, \dots, \lambda_{i_z}; \lambda) = u\mathcal{P}\varphi(\lambda_{i_1}, \dots, \lambda_{i_z}) + 0 + \dots + 0 = \Phi(\lambda_{i_1}, \dots, \lambda_{i_z}, \dots, \lambda_{i_r})$$

und mit der Zerlegung (6)

$$\begin{aligned} \Phi(\lambda_{i_1}, \dots, \lambda_{i_z}, \dots, \lambda_{i_r}) &= \Phi(\lambda_{i_1}, \dots, \lambda_{i_z}; \lambda) + \Phi(\lambda_{j_1}, \dots, \lambda_{j_z}; \lambda) \\ &+ \dots + \Phi(\lambda_{s_1}, \dots, \lambda_{s_z}; \lambda). \end{aligned} \quad (13)$$

Gleichung (13) ist eine Komponentenzerlegung von  $\Phi$  im Sinne von (7) bezüglich einer beliebigen Ligandensorte  $\lambda$ . Setzen wir in (13) neuerdings bis auf ein beliebig gewähltes  $z$ -Tupel  $\lambda_{t_1}, \dots, \lambda_{t_z}$  alle  $\lambda_i$  gleich  $\lambda$ , dann verschwinden alle Summanden der rechten Seite bis auf einen, oder alle, je nachdem das  $z$ -Tupel  $t_1, \dots, t_z$  zu  $i_1, \dots, i_z$  symmetrieäquivalent ist oder nicht. Setzen wir speziell  $\lambda = \lambda_c$ , so folgt aus (7) im Falle der Symmetrieäquivalenz

$$\Phi(\lambda_{t_1}, \dots, \lambda_{t_z}; \lambda_c) = \varphi(\lambda_{t_1}, \dots, \lambda_{t_z}), \quad (14)$$

denn  $\varphi$  ist laut Voraussetzung mit  $F_{\text{exp}}$  identisch, wenn alle nicht in  $\varphi$  vorkommenden Gerüststellen mit Liganden der Sorte  $\lambda_c$  besetzt sind;  $\varphi$  wird also Null, wenn eine ihrer Variablen den Wert  $\lambda_c$  annimmt. Damit bestätigt sich unser Näherungsvorhaben in folgender Weise:

Zu einer Molekülklasse der Chiralitätsordnung  $o$  ist  $\tilde{\chi}(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$  ein Näherungsansatz für eine Chiralitätsbeobachtung, der für Moleküle mit  $o$  bzw. mehr Liganden einer Sorte in eine seiner Komponenten  $\Phi_v$  übergeht bzw. Null wird. Für Moleküle mit  $o$  oder mehr Liganden der Sorte  $\lambda_c$  stimmt  $\tilde{\chi}$  gemäß Konstruktion mit  $F_{\text{exp}}$  überein.

### Diskussion von Beispielen

Für sechzehn verschiedene Molekülklassen sind in der Tabelle nach beiden Methoden Näherungsfunktionen zu Chiralitätsbeobachtungen angegeben. In den beiden ersten Spalten ist das Klassenmerkmal, das jeweilige Molekülgerüst und seine Symmetrie aufgeführt. In der dritten und vierten Spalte finden sich die dafür gültigen Ansätze nach Methode eins und zwei, wobei in den Funktionen des zweiten Ansatzes die Indizes der Variablen an Stelle der Variablen gesetzt sind. Ferner ist in der vierten Spalte das Transformationsverhalten der Funktionen  $\varphi_v$  gegenüber den Permutationen aus  $\mathfrak{T}$  angegeben, sofern  $\mathfrak{T}$  nicht nur aus der Einheitspermutation besteht. Dem Zweck eines Vergleichs beider Methoden dient die fünfte Spalte; sie zeigt die Approximation des zweiten Ansatzes durch Polynome niedrigsten Grades in den  $\lambda_i$ .

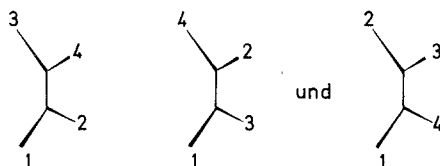
Aus der Tabelle wird die Verschiedenartigkeit der Näherungsstandpunkte eins und zwei in der unterschiedlichen Relation zwischen den Formeln für die verschiedenen Molekülklassen deutlich. Während in den Beispielen 1 bis 13 und 16 die Ansätze nach Methode eins formal aus einer Entwicklung der Formeln nach Methode zwei zu gewinnen sind, enthalten in den Beispielen 14 und 15 die Polynome der ersten Methode Beiträge, die im Ansatz zwei nicht vorkommen; sie würden erst durch Funktionen von  $n - o + 1 = 4$  Variablen zu beschreiben sein.

Wie man sich leicht überzeugt, nehmen die Polynome der ersten fünf Molekülklassen dann und nur dann den Wert Null an, wenn die Moleküle dieser Klassen auf Grund der Gleichheit gewisser Liganden eine Symmetrie zweiter Art aufweisen, d. h. wenn die Chiralität der Moleküle verschwindet. In allen übrigen Klassen verschwinden die Polynome auch an Stellen des  $\lambda$ -Raums, die chirale Moleküle repräsentieren; es treten also Nullstellen auf, die symmetriemäßig nicht festliegen. Gemäß dem ersten Näherungsansatz ist es daher in den Beispielen 1 bis 5 möglich, entsprechend dem Vorzeichen der Polynome Rechts- und Linksmoleküle zu unterscheiden. In den übrigen Molekülklassen ist das Vorzeichen der Polynome

nicht als Klassifizierungsmerkmal der Moleküle im Sinne eines Rechts und Links verwendbar, und es scheint, daß die Moleküle in diesen Fällen eine solche Klassifizierung unabhängig von der Beschreibung einer Chiralitätsbeobachtung durch Polynome nicht zulassen<sup>7</sup>. Die Existenz symmetriemäßig nicht festgelegter Nullstellen in unseren Polynomen scheint auf topologischen Konsequenzen des Molekülgerüsts zu beruhen, und wir haben Veranlassung, das Verschwinden der Polynome unserer Näherung an Stellen nicht verschwindender Chiralität als echte Aussage zu werten.

Entsprechend den Bemerkungen über Additionstheoreme im allgemeinen Teil unserer Abhandlung stellen wir für die Molekülklasse 3 (Propadienderivate) fest:

Die Summe der Chiralitätsbeobachtungen an den Molekülen



ist nach beiden Näherungsansätzen Null. Man bestätigt diese Behauptung leicht aus den entsprechenden Formeln.

Für die Klasse 6 oder 7 dagegen gilt nach dem ersten Ansatz:

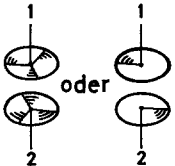
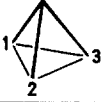
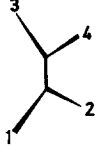
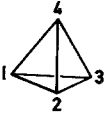
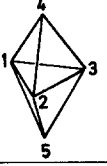
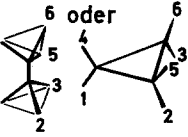
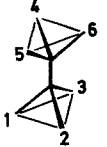
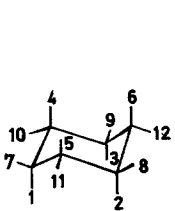
Die Summe der Chiralitätsbeobachtungen an jeweils drei Molekülen, die sich durch zyklische Vertauschung der Liganden 4, 5 und 6 unterscheiden, ist Null. Diese Aussage gilt (wegen des Auftretens der Funktion  $\Phi_2$ ) nicht nach dem zweiten Ansatz.

Weitere Additionstheoreme sind vor allem für Moleküle mit mehreren Liganden gleicher Sorte zu erwarten. Wir wollen uns auf die hier besprochenen Beispiele beschränken.

Mit großer experimenteller Sachkenntnis sind in einer Arbeit von Kauzmann, Clough und Tobias [1] Meßdaten über die optische Aktivität von Molekülen zusammengestellt. Die Verfasser versuchen, diese Daten unter einem "principle of pairwise interactions" zu verstehen, wobei sie von der Annahme ausgehen, daß der gesamte Drehwinkel eines Moleküls näherungsweise aus den Drehwinkeln chiraler Molekülteile zusammengesetzt werden könne. In diesem Bemühen erhalten sie in einigen Fällen Ausdrücke, die den Formeln unseres zweiten Verfahrens äquivalent sind. In anderen Fällen jedoch ergibt sich eine Übereinstimmung erst nach Spezialisierung unserer Formeln. So erhält man z. B. beim Cyclohexan in der Sesselform (Molekülklasse 8) die Resultate von [1], wenn man  $\varphi_1 \equiv 0$  und  $\varphi_2 + \varphi_5 \equiv 0$  setzt. Das abweichende Vorgehen der Autoren ist allenfalls empirisch zu rechtfertigen und scheint aus der Sicht unseres Ansatzes mit einer gewissen Willkür behaftet, da die konsequente Berücksichtigung aller Einflüsse, die auf Paarwechselwirkungen zurückzuführen sind, notwendig auf unseren Ansatz führt.

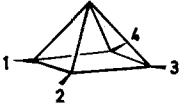
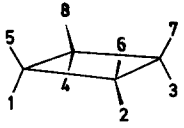
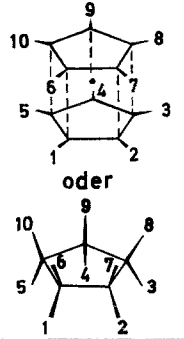
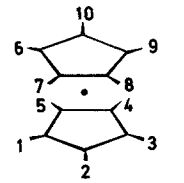
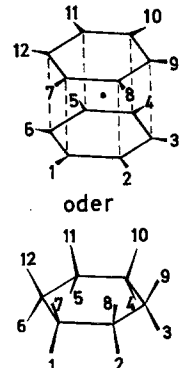
<sup>7</sup> Auf dieses „Rechts-Links-Problem“ soll in einer kurzen Mitteilung gesondert eingegangen werden.

Tabelle

Lfd. Nr.	Molekülgerüst	Symmetriegruppe	Approximation von $F(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$ gemäß Ansatz 1
1		$S_6, S_2$ ( $S_n$ )	$a(\lambda_1 - \lambda_2)$
2		$C_{3v}$	$a(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_3 - \lambda_1)$
3		$D_{2d}$	$a(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_4)$
4		$T_d$	$a(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_3)$
5		$D_{3h}$	$a(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_5)$
6		$D_{3h}$	$a\{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_6) - (\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_5)\}$
7		$D_{3d}$	$a\{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_5 - \lambda_6) - (\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_6)\}$
8		$D_{3d}$	$a\{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_5 - \lambda_6) - (\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_6)\}$ $+ b\{(\lambda_7 - \lambda_8)(\lambda_{11} - \lambda_{12}) - (\lambda_7 - \lambda_9)(\lambda_{10} - \lambda_{12})\}$ $+ c\{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_{11} - \lambda_{12}) - (\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_{10} - \lambda_{12})$ $+ (\lambda_5 - \lambda_6)(\lambda_7 - \lambda_8) - (\lambda_4 - \lambda_6)(\lambda_7 - \lambda_9)\}$ $+ d\{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_7 - \lambda_9) - (\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_7 - \lambda_8)$ $+ (\lambda_5 - \lambda_6)(\lambda_{10} - \lambda_{12}) - (\lambda_4 - \lambda_6)(\lambda_{11} - \lambda_{12})\}$

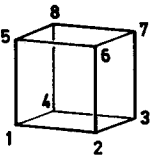
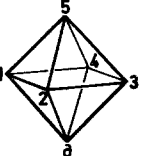
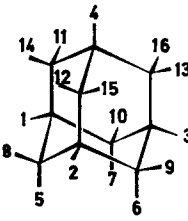
Tabelle

Approximation von $F(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$ gemäß Ansatz 2 Transformationsverhalten der $\varphi_v$	Approximation der $\Phi_v$ in Ansatz 2 durch Polynome niedrigsten Grades in den $\lambda_i$
$\varphi(1) - \varphi(2)$	$\searrow$ Ansatz 1
$\varphi(1, 2) + \varphi(2, 3) + \varphi(3, 1)$ <hr/> $\varphi(1, 2) = -\varphi(2, 1)$	$\searrow$ Ansatz 1
$\varphi(1, 3) + \varphi(2, 4) - \varphi(1, 4) - \varphi(2, 3)$ <hr/> $\varphi(1, 3) = \varphi(3, 1)$	$\searrow$ Ansatz 1
$\varphi(1, 2, 3) + \varphi(1, 3, 4) - \varphi(1, 2, 4) - \varphi(2, 3, 4)$ <hr/> $\varphi(1, 2, 3) = \varphi(2, 3, 1) = \varphi(3, 1, 2)$ $= -\varphi(1, 3, 2) = -\varphi(3, 2, 1) = -\varphi(2, 1, 3)$	$\searrow$ Ansatz 1
$\varphi(1, 2, 4) + \varphi(2, 3, 4) + \varphi(3, 1, 4)$ <hr/> $-\varphi(1, 2, 5) - \varphi(2, 3, 5) - \varphi(3, 1, 5)$ <hr/> $\varphi(1, 2, 4) = -\varphi(2, 1, 4)$	$\searrow$ Ansatz 1
$\varphi_1(1, 5) + \varphi_1(2, 6) + \varphi_1(3, 4) - \varphi_1(1, 6) - \varphi_1(2, 4) - \varphi_1(3, 5)$ <hr/> $+ \varphi_2(1, 2) + \varphi_2(2, 3) + \varphi_2(3, 1) - \varphi_2(4, 5) - \varphi_2(5, 6) - \varphi_2(6, 4)$ <hr/> $\varphi_1(1, 5) = \varphi_1(5, 1); \quad \varphi_2(1, 2) = -\varphi_2(2, 1)$	$\Phi_1 \searrow$ Ansatz 1 $\Phi_2 \searrow$ Polynom vom Grad $k = 3$
$\varphi_1(1, 5) + \varphi_1(2, 6) + \varphi_1(3, 4) - \varphi_1(1, 4) - \varphi_1(2, 5) - \varphi_1(3, 6)$ <hr/> $+ \varphi_2(1, 2) + \varphi_2(2, 3) + \varphi_2(3, 1) - \varphi_2(4, 5) - \varphi_2(5, 6) - \varphi_2(6, 4)$ <hr/> $\varphi_1(1, 5) = \varphi_1(5, 1); \quad \varphi_2(1, 2) = -\varphi_2(2, 1)$	$\Phi_1 \searrow$ Ansatz 1 $\Phi_2 \searrow$ Polynom vom Grad $k = 3$
$\varphi_1(1, 5) + \varphi_1(2, 6) + \varphi_1(3, 4) - \varphi_1(1, 4) - \varphi_1(2, 5) - \varphi_1(3, 6)$ $+ \varphi_2(7, 11) + \varphi_2(8, 12) + \varphi_2(9, 10) - \varphi_2(7, 10) - \varphi_2(8, 11) - \varphi_2(9, 12)$ $+ \varphi_3(1, 2) + \varphi_3(2, 3) + \varphi_3(3, 1) - \varphi_3(5, 6) - \varphi_3(6, 4) - \varphi_3(4, 5)$ $+ \varphi_4(7, 8) + \varphi_4(8, 9) + \varphi_4(9, 7) - \varphi_4(11, 12) - \varphi_4(12, 10) - \varphi_4(10, 11)$ $+ \varphi_5(1, 11) + \varphi_5(2, 12) + \varphi_5(3, 10) + \varphi_5(5, 7) + \varphi_5(6, 8) + \varphi_5(4, 9)$ $- \varphi_5(1, 10) - \varphi_5(2, 11) - \varphi_5(3, 12) - \varphi_5(5, 8) - \varphi_5(6, 9) - \varphi_5(4, 7)$ $+ \varphi_6(1, 8) + \varphi_6(2, 9) + \varphi_6(3, 7) + \varphi_6(5, 10) + \varphi_6(6, 11) + \varphi_6(4, 12)$ $- \varphi_6(1, 9) - \varphi_6(2, 7) - \varphi_6(3, 8) - \varphi_6(5, 12) - \varphi_6(6, 10) - \varphi_6(4, 11)$ <hr/> $\varphi_1(1, 5) = \varphi_1(5, 1); \quad \varphi_2(7, 11) = \varphi_2(11, 7)$ $\varphi_3(1, 2) = -\varphi_3(2, 1); \quad \varphi_4(7, 8) = -\varphi_4(8, 7)$	$\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_5 + \Phi_6 \searrow$ Ansatz 1 $\Phi_3 \searrow$ Polynom vom Grad $k = 3$ $\Phi_4 \searrow$ Polynom vom Grad $k = 3$

Lfd. Nr.	Molekülgerüst	Symmetriegruppe	Approximation von $F(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$ gemäß Ansatz 1
9		$C_{4v}$	$a\{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_4)[(\lambda_1 - \lambda_2) + (\lambda_3 - \lambda_4)]\}$
10		$D_{4h}$	$a\{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_6 - \lambda_8) - (\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_5 - \lambda_7)\}$
11		$D_{5h}$	$a\{(\lambda_1 - \lambda_5)(\lambda_7 - \lambda_{10}) + (\lambda_2 - \lambda_5)(\lambda_8 - \lambda_6) + (\lambda_3 - \lambda_5)(\lambda_9 - \lambda_7) + (\lambda_4 - \lambda_5)(\lambda_{10} - \lambda_8)\}$ $b\{(\lambda_1 - \lambda_5)(\lambda_8 - \lambda_9) + (\lambda_2 - \lambda_5)(\lambda_9 - \lambda_{10}) + (\lambda_3 - \lambda_5)(\lambda_{10} - \lambda_6) + (\lambda_4 - \lambda_5)(\lambda_6 - \lambda_7)\}$
12		$D_{5d}$	$a\{(\lambda_1 - \lambda_5)(\lambda_6 - \lambda_7) + (\lambda_2 - \lambda_5)(\lambda_7 - \lambda_8) + (\lambda_3 - \lambda_5)(\lambda_8 - \lambda_9) + (\lambda_4 - \lambda_5)(\lambda_9 - \lambda_{10})\}$ $+ b\{(\lambda_1 - \lambda_5)(\lambda_8 - \lambda_{10}) + (\lambda_2 - \lambda_5)(\lambda_9 - \lambda_6) + (\lambda_3 - \lambda_5)(\lambda_{10} - \lambda_7) + (\lambda_4 - \lambda_5)(\lambda_6 - \lambda_8)\}$
13		$D_{6h}$	$a\{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_8 - \lambda_{12}) + (\lambda_3 - \lambda_5)(\lambda_{10} - \lambda_{12}) + (\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_9 - \lambda_7) + (\lambda_4 - \lambda_6)(\lambda_{11} - \lambda_7)\}$ $+ b\{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_9 - \lambda_{11}) + (\lambda_3 - \lambda_5)(\lambda_9 - \lambda_7) + (\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_{10} - \lambda_{12}) + (\lambda_4 - \lambda_6)(\lambda_{10} - \lambda_8)\}$

(Fortsetzung)

Approximation von $F(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$ gemäß Ansatz 2 Transformationsverhalten der $\varphi$ ,	Approximation der $\Phi_v$ in Ansatz 2 durch Polynome niedrigsten Grades in den $\lambda_i$
$\varphi(1, 2) + \varphi(2, 3) + \varphi(3, 4) + \varphi(4, 1)$ <hr/> $\varphi(1, 2) = -\varphi(2, 1)$	$\rightarrow \text{Ansatz 1}$
$\begin{aligned} &\varphi_1(1, 6) + \varphi_1(2, 7) + \varphi_1(3, 8) + \varphi_1(4, 5) \\ &- \varphi_1(1, 8) - \varphi_1(2, 5) - \varphi_1(3, 6) - \varphi_1(4, 7) \\ &+ \varphi_2(1, 2) + \varphi_2(2, 3) + \varphi_2(3, 4) + \varphi_2(4, 1) \\ &- \varphi_2(5, 6) - \varphi_2(6, 7) - \varphi_2(7, 8) - \varphi_2(8, 5) \end{aligned}$ <hr/> $\varphi_1(1, 6) = \varphi_1(6, 1); \quad \varphi_2(1, 2) = -\varphi_2(2, 1)$	$\begin{aligned} &\Phi_1 \rightarrow \text{Ansatz 1} \\ &\Phi_2 \rightarrow \text{Polynom vom Grad } k = 3 \end{aligned}$
$\begin{aligned} &\varphi_1(1, 7) + \varphi_1(2, 8) + \varphi_1(3, 9) + \varphi_1(4, 10) + \varphi_1(5, 6) \\ &- \varphi_1(1, 10) - \varphi_1(2, 6) - \varphi_1(3, 7) - \varphi_1(4, 8) - \varphi_1(5, 9) \\ &+ \varphi_2(1, 8) + \varphi_2(2, 9) + \varphi_2(3, 10) + \varphi_2(4, 6) + \varphi_2(5, 7) \\ &- \varphi_2(1, 9) - \varphi_2(2, 10) - \varphi_2(3, 6) - \varphi_2(4, 7) - \varphi_2(5, 8) \\ &+ \varphi_3(1, 2) + \varphi_3(2, 3) + \varphi_3(3, 4) + \varphi_3(4, 5) + \varphi_3(5, 1) \\ &- \varphi_3(6, 7) - \varphi_3(7, 8) - \varphi_3(8, 9) - \varphi_3(9, 10) - \varphi_3(10, 6) \\ &+ \varphi_4(1, 3) + \varphi_4(3, 5) + \varphi_4(5, 2) + \varphi_4(2, 4) + \varphi_4(4, 1) \\ &- \varphi_4(6, 8) - \varphi_4(8, 10) - \varphi_4(10, 7) - \varphi_4(7, 9) - \varphi_4(9, 6) \end{aligned}$ <hr/> $\begin{aligned} &\varphi_1(1, 7) = \varphi_1(7, 1); \quad \varphi_2(1, 8) = \varphi_2(8, 1) \\ &\varphi_3(1, 2) = -\varphi_3(2, 1); \quad \varphi_4(1, 3) = -\varphi_4(3, 1) \end{aligned}$	$\begin{aligned} &\Phi_1 + \Phi_2 \rightarrow \text{Ansatz 1} \\ &\Phi_3 \rightarrow \text{Polynom vom Grad } k = 3 \\ &\Phi_4 \rightarrow \text{Polynom vom Grad } k = 3 \end{aligned}$
$\begin{aligned} &\varphi_1(1, 7) + \varphi_1(2, 8) + \varphi_1(3, 9) + \varphi_1(4, 10) + \varphi_1(5, 6) \\ &- \varphi_1(1, 6) - \varphi_1(2, 7) - \varphi_1(3, 8) - \varphi_1(4, 9) - \varphi_1(5, 10) \\ &+ \varphi_2(1, 8) + \varphi_2(2, 9) + \varphi_2(3, 10) + \varphi_2(4, 6) + \varphi_2(5, 7) \\ &- \varphi_2(1, 10) - \varphi_2(2, 6) - \varphi_2(3, 7) - \varphi_2(4, 8) - \varphi_2(5, 9) \\ &+ \varphi_3(1, 2) + \varphi_3(2, 3) + \varphi_3(3, 4) + \varphi_3(4, 5) + \varphi_3(5, 1) \\ &- \varphi_3(6, 7) - \varphi_3(7, 8) - \varphi_3(8, 9) - \varphi_3(9, 10) - \varphi_3(10, 6) \\ &+ \varphi_4(1, 3) + \varphi_4(2, 4) + \varphi_4(3, 5) + \varphi_4(4, 1) + \varphi_4(5, 2) \\ &- \varphi_4(6, 8) - \varphi_4(7, 9) - \varphi_4(8, 10) - \varphi_4(9, 6) - \varphi_4(10, 7) \end{aligned}$ <hr/> $\begin{aligned} &\varphi_1(1, 7) = \varphi_1(7, 1); \quad \varphi_2(1, 8) = \varphi_2(8, 1) \\ &\varphi_3(1, 2) = -\varphi_3(2, 1); \quad \varphi_4(1, 3) = -\varphi_4(3, 1) \end{aligned}$	$\begin{aligned} &\Phi_1 + \Phi_2 \rightarrow \text{Ansatz 1} \\ &\Phi_3 \rightarrow \text{Polynom vom Grad } k = 3 \\ &\Phi_4 \rightarrow \text{Polynom vom Grad } k = 3 \end{aligned}$
$\begin{aligned} &\varphi_1(1, 8) + \varphi_1(2, 9) + \varphi_1(3, 10) + \varphi_1(4, 11) + \varphi_1(5, 12) + \varphi_1(6, 7) \\ &- \varphi_1(1, 12) - \varphi_1(2, 7) - \varphi_1(3, 8) - \varphi_1(4, 9) - \varphi_1(5, 10) - \varphi_1(6, 11) \\ &+ \varphi_2(1, 9) + \varphi_2(2, 10) + \varphi_2(3, 11) + \varphi_2(4, 12) + \varphi_2(5, 7) + \varphi_2(6, 8) \\ &- \varphi_2(1, 11) - \varphi_2(2, 12) - \varphi_2(3, 7) - \varphi_2(4, 8) - \varphi_2(5, 9) - \varphi_2(6, 10) \\ &+ \varphi_3(1, 2) + \varphi_3(2, 3) + \varphi_3(3, 4) + \varphi_3(4, 5) + \varphi_3(5, 6) + \varphi_3(6, 1) \\ &- \varphi_3(7, 8) - \varphi_3(8, 9) - \varphi_3(9, 10) - \varphi_3(10, 11) - \varphi_3(11, 12) - \varphi_3(12, 7) \\ &+ \varphi_4(1, 3) + \varphi_4(3, 5) + \varphi_4(5, 1) + \varphi_4(2, 4) + \varphi_4(4, 6) + \varphi_4(6, 2) \\ &- \varphi_4(7, 9) - \varphi_4(9, 11) - \varphi_4(11, 7) - \varphi_4(8, 10) - \varphi_4(10, 12) - \varphi_4(12, 8) \end{aligned}$ <hr/> $\begin{aligned} &\varphi_1(1, 8) = \varphi_1(8, 1); \quad \varphi_2(1, 9) = \varphi_2(9, 1) \\ &\varphi_3(1, 2) = -\varphi_3(2, 1); \quad \varphi_4(1, 3) = -\varphi_4(3, 1) \end{aligned}$	$\begin{aligned} &\Phi_1 + \Phi_2 \rightarrow \text{Ansatz 1} \\ &\Phi_3 \rightarrow \text{Polynom vom Grad } k = 3 \\ &\Phi_4 \rightarrow \text{Polynom vom Grad } k = 3 \end{aligned}$

Lfd. Nr.	Molekülgerüst	Symmetriegruppe	Approximation von $F(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$ gemäß Ansatz 1
14		$O_h$	$  \begin{aligned}  & a\{(\lambda_1 - \lambda_7)^2 [(\lambda_2 - \lambda_5)(\lambda_3 - \lambda_6) - (\lambda_4 - \lambda_5)(\lambda_3 - \lambda_8)] \\  & - (\lambda_2 - \lambda_8)^2 [(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_5) - (\lambda_3 - \lambda_6)(\lambda_5 - \lambda_7)] \\  & - (\lambda_3 - \lambda_5)^2 [(\lambda_1 - \lambda_6)(\lambda_2 - \lambda_4) - (\lambda_6 - \lambda_8)(\lambda_4 - \lambda_7)] \\  & + (\lambda_4 - \lambda_6)^2 [(\lambda_1 - \lambda_8)(\lambda_2 - \lambda_5) - (\lambda_3 - \lambda_8)(\lambda_2 - \lambda_7)]\} \\  & + b\{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_7)(\lambda_4 - \lambda_5)(\lambda_6 - \lambda_8) \\  & - (\lambda_1 - \lambda_8)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_6)(\lambda_5 - \lambda_7)\}  \end{aligned}  $
15		$O_h$	$  \begin{aligned}  & \{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_5 - \lambda_6)\} \\  & \cdot \{a[(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_6)(\lambda_2 - \lambda_6) + (\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_1 - \lambda_5)(\lambda_4 - \lambda_5) \\  & + (\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_5)(\lambda_5 - \lambda_3) + (\lambda_3 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_6)(\lambda_4 - \lambda_6)] \\  & + b[(\lambda_1 - \lambda_2) + (\lambda_3 - \lambda_4)] [(\lambda_1 - \lambda_5) + (\lambda_3 - \lambda_6)] [(\lambda_2 - \lambda_5) + (\lambda_4 - \lambda_6)]\}  \end{aligned}  $
16		$T_d$	$  \begin{aligned}  & a\{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_5 - \lambda_8) + (\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_6 - \lambda_9) + (\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_7 - \lambda_{10}) \\  & - (\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_{11} - \lambda_{14}) - (\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_{12} - \lambda_{15}) - (\lambda_3 - \lambda_4)(\lambda_{13} - \lambda_{16})\} \\  & + b\{(\lambda_5 - \lambda_6)(\lambda_7 - \lambda_{10}) + (\lambda_6 - \lambda_7)(\lambda_5 - \lambda_8) + (\lambda_7 - \lambda_5)(\lambda_6 - \lambda_9) \\  & + (\lambda_5 - \lambda_{15})(\lambda_{11} - \lambda_{14}) + (\lambda_{15} - \lambda_{11})(\lambda_5 - \lambda_8) + (\lambda_{11} - \lambda_5)(\lambda_{15} - \lambda_{12}) \\  & + (\lambda_6 - \lambda_{16})(\lambda_{12} - \lambda_{15}) + (\lambda_{16} - \lambda_{12})(\lambda_6 - \lambda_9) + (\lambda_{12} - \lambda_6)(\lambda_{16} - \lambda_{13}) \\  & + (\lambda_{10} - \lambda_{16})(\lambda_{11} - \lambda_{14}) + (\lambda_{16} - \lambda_{11})(\lambda_{10} - \lambda_7) + (\lambda_{11} - \lambda_{10})(\lambda_{16} - \lambda_{13})\} \\  & + c\{(\lambda_5 - \lambda_8)(\lambda_{13} - \lambda_{16}) + (\lambda_6 - \lambda_9)(\lambda_{11} - \lambda_{14}) + (\lambda_7 - \lambda_{10})(\lambda_{12} - \lambda_{15})\}  \end{aligned}  $

### Einige spezielle Bemerkungen

Ein hypothetischer ebener Cyclohexanring gemäß Beispiel 13 führt zu Widersprüchen mit dem Experiment, wie sich unter Benützung der Meßdaten aus [1] nachweisen läßt.

Die Molekülklassen 5, 8 und 16 sind Beispiele für Klassen mit zwei Transitivitätsbereichen. In den übrigen Fällen sind sämtliche Gerüststellen symmetrieäquivalent.

Für das Auftreten „zufälliger“ Nullstellen seien zwei Beispiele angeführt. Für Moleküle der Klasse 6 oder 7 verschwindet  $\chi$  identisch, wenn die Liganden an den Stellen 4, 5 und 6 von der gleichen Sorte sind, obwohl es chirale Moleküle dieser



(Fortsetzung)

Approximation von $F(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$ gemäß Ansatz 2 Transformationsverhalten der $\varphi$ ,	Approximation der $\Phi_v$ in Ansatz 2 durch Polynome niedrigsten Grades in den $\lambda_i$
$\begin{aligned} & \varphi_1(1, 2, 3) + \varphi_1(2, 3, 4) + \varphi_1(3, 4, 1) + \varphi_1(4, 1, 2) \\ & + \varphi_1(1, 5, 6) + \varphi_1(5, 6, 2) + \varphi_1(6, 2, 1) + \varphi_1(2, 1, 5) \\ & + \varphi_1(1, 4, 8) + \varphi_1(4, 8, 5) + \varphi_1(8, 5, 1) + \varphi_1(5, 1, 4) \\ & + \varphi_1(7, 3, 2) + \varphi_1(3, 2, 6) + \varphi_1(2, 6, 7) + \varphi_1(6, 7, 3) \\ & + \varphi_1(7, 8, 4) + \varphi_1(8, 4, 3) + \varphi_1(4, 3, 7) + \varphi_1(3, 7, 8) \\ & + \varphi_1(7, 6, 5) + \varphi_1(6, 5, 8) + \varphi_1(5, 8, 7) + \varphi_1(8, 7, 6) \\ & + \varphi_2(1, 3, 6) + \varphi_2(2, 4, 7) + \varphi_2(3, 8, 6) + \varphi_2(4, 2, 5) \\ & + \varphi_2(5, 7, 4) + \varphi_2(6, 8, 1) + \varphi_2(7, 5, 2) + \varphi_2(8, 3, 1) \end{aligned}$ $\begin{aligned} \varphi_1(1, 2, 3) &= -\varphi_1(3, 2, 1); \\ \varphi_2(1, 3, 6) &= \varphi_2(3, 6, 1) = \varphi_2(6, 1, 3) \\ &= -\varphi_2(3, 1, 6) = -\varphi_2(1, 6, 3) = -\varphi_2(6, 3, 1) \end{aligned}$	$\begin{aligned} & \Phi_1 \rightarrow \text{Ansatz 1 mit } b = 2a \\ & \Phi_2 \rightarrow \text{Polynom vom Grad } k > 4 \end{aligned}$
$\begin{aligned} & \varphi(1, 2, 5) + \varphi(2, 3, 5) + \varphi(3, 4, 5) + \varphi(4, 1, 5) \\ & - \varphi(1, 2, 6) - \varphi(2, 3, 6) - \varphi(3, 4, 6) - \varphi(4, 1, 6) \end{aligned}$ $\begin{aligned} \varphi(1, 2, 5) &= \varphi(2, 5, 1) = \varphi(5, 1, 2) \\ &= -\varphi(2, 1, 5) = -\varphi(1, 5, 2) = -\varphi(5, 2, 1) \end{aligned}$	$\rightarrow \text{Ansatz 1 mit } b = 0$
$\begin{aligned} & \varphi_1(1, 5) + \varphi_1(1, 10) + \varphi_1(1, 14) + \varphi_1(2, 6) + \varphi_1(2, 8) + \varphi_1(2, 15) \\ & + \varphi_1(3, 7) + \varphi_1(3, 9) + \varphi_1(3, 16) + \varphi_1(4, 11) + \varphi_1(4, 12) + \varphi_1(4, 13) \\ & - \varphi_1(1, 7) - \varphi_1(1, 8) - \varphi_1(1, 11) - \varphi_1(2, 5) - \varphi_1(2, 9) - \varphi_1(2, 12) \\ & - \varphi_1(3, 6) - \varphi_1(3, 10) - \varphi_1(3, 13) - \varphi_1(4, 14) - \varphi_1(4, 15) - \varphi_1(4, 16) \\ & + \varphi_2(5, 6) + \varphi_2(6, 7) + \varphi_2(7, 5) + \varphi_2(8, 14) + \varphi_2(14, 12) + \varphi_2(12, 8) \\ & + \varphi_2(9, 15) + \varphi_2(15, 13) + \varphi_2(13, 9) + \varphi_2(10, 16) + \varphi_2(16, 11) + \varphi_2(11, 10) \\ & + \varphi_3(8, 9) + \varphi_3(9, 10) + \varphi_3(10, 8) + \varphi_3(5, 11) + \varphi_3(11, 15) + \varphi_3(15, 5) \\ & + \varphi_3(6, 12) + \varphi_3(12, 16) + \varphi_3(16, 6) + \varphi_3(7, 13) + \varphi_3(13, 14) + \varphi_3(14, 7) \\ & + \varphi_4(5, 9) + \varphi_4(6, 10) + \varphi_4(7, 8) + \varphi_4(8, 11) + \varphi_4(14, 15) + \varphi_4(12, 5) \\ & + \varphi_4(9, 12) + \varphi_4(15, 16) + \varphi_4(13, 6) + \varphi_4(10, 13) + \varphi_4(16, 14) + \varphi_4(11, 7) \\ & - \varphi_4(5, 10) - \varphi_4(6, 8) - \varphi_4(7, 9) - \varphi_4(8, 15) - \varphi_4(14, 5) - \varphi_4(12, 11) \\ & - \varphi_4(9, 16) - \varphi_4(15, 6) - \varphi_4(13, 12) - \varphi_4(10, 14) - \varphi_4(16, 7) - \varphi_4(11, 13) \\ & + \varphi_5(5, 13) + \varphi_5(8, 16) + \varphi_5(6, 11) + \varphi_5(9, 14) + \varphi_5(7, 12) + \varphi_5(10, 15) \\ & - \varphi_5(5, 16) - \varphi_5(8, 13) - \varphi_5(6, 14) - \varphi_5(9, 11) - \varphi_5(7, 15) - \varphi_5(10, 12) \end{aligned}$ $\begin{aligned} \varphi_2(5, 6) &= -\varphi_2(6, 5) \\ \varphi_3(8, 9) &= -\varphi_3(9, 8) \\ \varphi_5(5, 13) &= \varphi_5(13, 5) \end{aligned}$	$\begin{aligned} & \Phi_1 + \Phi_4 + \Phi_5 \rightarrow \text{Ansatz 1} \\ & \Phi_2 \rightarrow \text{Polynom vom Grad } k = 3 \\ & \Phi_3 \rightarrow \text{Polynom vom Grad } k = 3 \end{aligned}$

Art gibt.  $\tilde{\chi}$  dagegen verschwindet in diesem Fall nicht identisch. In der Klasse 14 sind Moleküle mit gleichen Liganden an den Stellen 1, 2, 3, 7 einerseits und 4, 5, 6, 8 andererseits chiral. Für diese Moleküle wird  $\tilde{\chi}$  identisch Null,  $\chi$  dagegen nicht. Da wir in allen Klassen außer 1 bis 5 die Existenz zufälliger Nullstellen für eine Erscheinung halten, die nicht durch die Approximation bedingt ist (vgl. S. 100f.), bedeutet obiger Befund nur verschiedene Nullstellenlagen in beiden Näherungen.

Die Molekülklasse 1 bietet sich wegen der Einfachheit der Formeln nach beiden Näherungsverfahren für den experimentellen Test an, aber die Zahl der praktischen Beispiele ist gering, da die Symmetrie  $S_n$  meist nur als Untersymmetrie von Molekülgerüsten auftritt. Setzen wir in der Klasse 16, den Derivaten des

Adamantans,  $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda_4 = \lambda_N$ , so erhalten wir Formeln, die gleichzeitig für die Derivate des Hexamethylentetramins gelten. Setzen wir außerdem  $\lambda_6 = \lambda_{10} = \lambda_{14} = \lambda_{15} = \lambda_A$  und  $\lambda_7 = \lambda_9 = \lambda_{11} = \lambda_{12} = \lambda_B$  und betrachten alle diese Substituenten als zum Gerüst gehörig, dann entsteht eine Klasse von Molekülen, deren Gerüst die Symmetrie  $S_4$  besitzt. Die Drehspiegelachse geht durch die Verzweigungsstellen zu den Ligandenplätzen 5, 8 und 13, 16. Setzen wir nun  $\lambda_5 = \lambda_8$  und  $\lambda_{13} = \lambda_{16}$ , so lauten die Näherungsformeln 16

$$\begin{aligned}\chi &= 4b(\lambda_B - \lambda_A)(\lambda_5 - \lambda_{13}) = b'(\lambda_5 - \lambda_{13}), \\ \tilde{\chi} &= 2\{\varphi_2(\lambda_5, \lambda_A) - \varphi_2(\lambda_5, \lambda_B) - \varphi_3(\lambda_5, \lambda_A) + \varphi_3(\lambda_5, \lambda_B) \\ &\quad - \varphi_4(\lambda_5, \lambda_A) - \varphi_4(\lambda_A, \lambda_5) + \varphi_4(\lambda_5, \lambda_B) + \varphi_4(\lambda_B, \lambda_5)\} \\ &\quad - 2\{\varphi_2(\lambda_{13}, \lambda_A) - \varphi_2(\lambda_{13}, \lambda_B) - \varphi_3(\lambda_{13}, \lambda_A) + \varphi_3(\lambda_{13}, \lambda_B) \\ &\quad - \varphi_4(\lambda_{13}, \lambda_A) - \varphi_4(\lambda_A, \lambda_{13}) + \varphi_4(\lambda_{13}, \lambda_B) + \varphi_4(\lambda_B, \lambda_{13})\} \\ &= \varphi(\lambda_5) - \varphi(\lambda_{13}).\end{aligned}$$

Diese Molekülklasse ist der Klasse 1 analog; die Formeln stimmen überein.

### Ein Superpositionsprinzip

Eine Einteilung in Molekülklassen analog zu Definition 1 ohne die Zusatzbedingung nichtchiraler Liganden gibt uns unter gewissen Einschränkungen die Möglichkeit, ein Superpositionsprinzip abzuleiten. Es handelt sich dabei um eine Verallgemeinerung des für tetraedrische Chiralitätszentren gewonnenen Resultats in [4] auf nichtchirale Molekülgerüste beliebiger Symmetrie. Die Methode der Ableitung ist dieselbe wie dort. Zur Vereinfachung beschränken wir uns auf den Fall zweier nichtchiraler Molekülgerüste, deren Chiralitätsordnungen von Null verschieden sind und die über jeweils eine Gerüststelle mit ihrem Gerüstpartner verbunden sind. Die Moleküle unserer Klasse entstehen durch Besetzung aller übrigen Gerüststellen mit nichtchiralen Liganden. Wesentlich ist, daß jeder der beiden Molekülteile in bezug auf den anderen als Ligand in unserem Sinn angesehen werden kann, bei dem es nur darauf ankommt, an welchem Platz des Partners er gebunden ist, nicht aber auf seine Stellung relativ zum Partner. Aus einem Molekül dieser Art entstehen durch Übergang zum Antipoden bei einem oder beiden Bindungspartnern insgesamt vier Moleküle, die sich durch die Symbole  $R_1R_2$ ,  $R_1S_2$ ,  $S_1S_2$ ,  $S_1R_2$  kennzeichnen lassen. Die den Deckoperationen der beiden Teilgerüste zugeordneten Permutationsgruppen seien  $\mathfrak{S}_1$ ,  $\mathfrak{S}_2$ . Die Beobachtung  $\mathcal{F}$  am Molekül  $R_1R_2$  werde durch die Funktion

$$F(\lambda_1, \dots, \lambda_m; \lambda_{m+1}, \dots, \lambda_{m+n})$$

beschrieben. Dabei seien  $\lambda_1, \dots, \lambda_m$  die Parameter der Liganden am Teilgerüst 1,  $\lambda_{m+1}, \dots, \lambda_{m+n}$  jene der Liganden am Teilgerüst 2;  $\lambda_m, \lambda_{m+1}$  charakterisiere jeweils den einen Molekülteil als Liganden des anderen.

Die Eigenschaft  $\mathcal{F}$  eines Gemischs von gleichen Anteilen der Moleküle  $R_1R_2$  und  $R_1S_2$  bzw.  $R_1R_2$  und  $S_1R_2$  wird dann beschrieben durch die Funktionen

$$\begin{aligned}F_1(\lambda_1, \dots, \lambda_m; \lambda_{m+1}, \dots, \lambda_{m+n}) \\ = \frac{1}{2}[F(\lambda_1, \dots, \lambda_m; \lambda_{m+1}, \dots, \lambda_{m+n}) \pm \mathcal{S}_2 F(\lambda_1, \dots, \lambda_m; \lambda_{m+1}, \dots, \lambda_{m+n})].\end{aligned}\quad (15)$$

$\mathcal{S}_2$  ist irgendein Element aus  $\mathfrak{S}_2$ , das einer Operation zweiter Art der betreffenden Gerüstsymmetriegruppe entspricht; mit einem analogen  $\mathcal{S}_1$  aus  $\mathfrak{S}_1$  gilt  $\mathcal{S}_1 F = -\mathcal{S}_2 F$ . Die in (15) zum Ausdruck kommende Additivitätseigenschaft kann als zur Definition einer Chiralitätsbeobachtung gehörig angesehen werden. Aus (15) folgt

$$\begin{aligned} F(\lambda_1, \dots, \lambda_m; \lambda_{m+1}, \dots, \lambda_{m+n}) \\ = F_1(\lambda_1, \dots, \lambda_m; \lambda_{m+1}, \dots, \lambda_{m+n}) + F_2(\lambda_1, \dots, \lambda_m; \lambda_{m+1}, \dots, \lambda_{m+n}). \end{aligned} \quad (16)$$

$F_1$  gehört zur Darstellung  $\Gamma_A$  von  $\mathfrak{S}_1$  und ist invariant unter  $\mathfrak{S}_2$ , denn eine Operation aus  $\mathfrak{S}_2$  vertauscht höchstens die beiden Komponenten des Gemischs, äußert sich also nicht in der Beobachtung  $\mathcal{F}$ . Ebenso gehört  $F_2$  zu  $\Gamma_A$  von  $\mathfrak{S}_2$  und ist invariant unter  $\mathfrak{S}_1$ . Im Rahmen unserer beiden Näherungsverfahren ergibt sich nun eine erhebliche Vereinfachung für diese Funktionen:

a) Wir approximieren  $F_1, F_2$  durch Polynome  $\chi_1, \chi_2$  vom niedrigsten möglichen Grad  $s_1, s_2$  in  $\lambda_1, \dots, \lambda_{m+n}$  gemäß Ansatz eins; im Fall  $s_1 \neq s_2$  ersetzen wir das Polynom höheren Grades durch Null. Dann erhalten wir nach (16) auch für  $F$  das Polynom  $\chi$  niedrigsten möglichen Grades; andernfalls würde (15) umgekehrt für  $F_1$  oder  $F_2$  ein Polynom niedrigeren Grades als  $s_1$  bzw.  $s_2$  liefern.

$\chi_1$  bzw.  $\chi_2$  kann nicht von  $\lambda_{m+1}, \dots, \lambda_{m+n}$  bzw.  $\lambda_1, \dots, \lambda_m$  abhängen; andernfalls würde durch Konstantsetzen dieser Variablen ein Näherungspolynom von niedrigerem Grad als  $s_1$  bzw.  $s_2$  resultieren. Diese Vereinfachung ist eine spezielle Folge unserer Näherung. Damit ist aber das Problem auf das schon behandelte Problem für die beiden Teilerüste reduziert; es gilt für  $s_1 = s_2$

$$\left. \begin{aligned} \chi(\lambda_1, \dots, \lambda_m; \lambda_{m+1}, \dots, \lambda_{m+n}) &= \chi_1(\lambda_1, \dots, \lambda_m) + \chi_2(\lambda_{m+1}, \dots, \lambda_{m+n}) \\ \text{und für } s_1 < s_2 & \\ \chi(\lambda_1, \dots, \lambda_m; \lambda_{m+1}, \dots, \lambda_{m+n}) &= \chi_1(\lambda_1, \dots, \lambda_m), \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

wobei  $\chi_1, \chi_2$  die Näherungspolynome niedrigsten Grades für die Teilerüste sind. Sind letztere trotz  $s_1 = s_2$  voneinander verschieden, so ist in der Linearkombination (17) das Verhältnis der multiplikativen Konstanten von  $\chi_1$  und  $\chi_2$  symmetriemäßig nicht bestimmt. Bei gleichen Teilerüsten und geeigneter Numerierung der Ligandenplätze ist es gleich Eins; es gilt

$$\chi(\lambda_1, \dots, \lambda_m; \lambda_{m+1}, \dots, \lambda_{2m}) = \chi_1(\lambda_1, \dots, \lambda_m) + \chi_1(\lambda_{m+1}, \dots, \lambda_{2m}), \quad (17a)$$

denn  $\chi$  muß gegenüber einer Vertauschung der beiden Variablensätze  $\lambda_1, \dots, \lambda_m$  und  $\lambda_{m+1}, \dots, \lambda_{2m}$  invariant sein.

b) Wir approximieren  $F_1, F_2$  durch Funktionen  $\tilde{\chi}_1, \tilde{\chi}_2$  der kleinstmöglichen Variablenzahl  $z_1, z_2$  gemäß Ansatz zwei. Die Argumentation von a) läßt sich unmittelbar übernehmen, wenn wir an Stelle des Grades die Variablenzahl setzen. Daher gelten die Resultate (17), (17a) auch in diesem Fall: Das Problem reduziert sich auf die Behandlung der beiden Teilerüste; die Näherungsfunktion  $\tilde{\chi}$  von  $F$  aus Gliedern kleinster Variablenzahl ergibt sich als Linearkombination der Funktionen  $\tilde{\chi}_1$  und  $\tilde{\chi}_2$ .

Mit diesen Überlegungen erfährt auch ein Spezialfall des hier ausgesprochenen Theorems, das Van't Hoff'sche Superpositionsprinzip [6], seine formale Begründung.

### Literatur

1. Kauzmann, W., F. B. Clough u. I. Tobias: *Tetrahedron* **13**, 57 (1961).
2. Lomont, J. S.: *Applications of Finite Groups*. New York-London: Academic Press 1959.
3. Ruch, E., u. A. Schönhofer: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **3**, 291 (1965).
4. — — u. I. Ugi: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **7**, 420 (1967).
5. —, u. I. Ugi: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **4**, 287 (1966).
6. Van't Hoff, J. H.: *Die Lagerung der Atome im Raume*. Braunschweig: Vieweg 1894.

Prof. Dr. Ernst Ruch  
Institut für Quantenchemie der Freien Universität  
1000 Berlin 45, Holbeinstr. 48