

## Commentationes

# Homochiralität als Klassifizierungsprinzip von Molekülen spezieller Molekülklassen

ERNST RUCH

Institut für Quantenchemie der Freien Universität Berlin

Eingegangen am 29. April 1968

### *Homochirality, a Principle for the Classification of Molecules Belonging to Special Classes*

In a chiral class of molecules with the class-defining property of an achiral molecular framework common to all molecules special properties of the class are required to provide a subclassification of the molecules according to a "left" and "right" one, because of the fact that the principle of distinguishing antipodes alone does not ensure a welldefined subclassification without arbitrariness. A sufficient principle of classification along this line is given by the concept "homochirality". Accordingly, classes can be distinguished, which do or do not admit a subclassification according to homochirality (classes of a category a and b). Characteristic features of both categories also become evident on the polynomials of the first approximation procedure (5). Thus, for classes of the category a these polynomials have the form of a chirality product and the sign of the product is characteristic for the symptom "right" respectively "left". Comparison with the  $R-S$  nomenclature of Cahn, Ingold and Prelog on one side shows the analogy of both classification principles for classes of the category a and on the other side leads to a critical assessment of the physical relevance of a classification into antipodes within classes of the category b.

In einer chiralen Molekülklasse mit dem Klassenmerkmal eines allen Molekülen gemeinsamen achiralen Molekülgerüsts setzt die Möglichkeit einer Unterscheidung von Rechts- und Linksmolekülen spezielle Eigenschaften der Klasse voraus, da das Prinzip der Unterscheidung von Antipoden allein nicht zur willkürfreien Klassifizierung ausreicht. Ein ausreichendes Klassifizierungsprinzip in diesem Sinne wird durch den Begriff „Homochiralität“ erklärt. Auf diese Weise lassen sich Klassen mit und ohne Klassifizierbarkeit nach homochiralen Teilklassen (Klassen der Kategorie a und b) unterscheiden. Charakteristische Eigenheiten der beiden Klassenkategorien zeigen sich unter anderem in den Polynomen des ersten Näherungsverfahrens (5). So haben für Klassen der Kategorie a, und nur für diese, die Polynome gemäß (5) die Form eines Chiralitätsprodukts und ihr Vorzeichen kennzeichnet das Homochiralitätsmerkmal „rechts“ bzw. „links“. Ein Vergleich mit der  $R-S$  Nomenklatur von Cahn, Ingold und Prelog zeigt einerseits die Analogie der beiden Klassifizierungsprinzipien für Klassen der Kategorie a, und er führt andererseits zu einer Kritik an der physikalischen Relevanz einer Klassifizierung innerhalb von Klassen der Kategorie b.

Dans une classe de molécules chirales – le caractère pour définir cette classe est le réseau moléculaire achiral de tous les molécules – se donne la possibilité d'une distinction des molécules droites et gauches par les qualités spéciales de sa classe, parce que le principe de distinction des antipodes ne suffit pas à une classification bien définie. Un principe suffisant de classification dans ce sens est donné par le concept d'homochiralité. De cette manière on peut distinguer les classes avec et sans possibilité de classification selon les subclasses homochirales (classes de catégorie a et b). Les qualités caractéristiques des deux catégories se montrent parmi autres dans les polynômes de la première méthode d'approximation (5). Ainsi pour la classe de la catégorie a ces polynômes sont de la forme d'un produit de chiralité et leur signe indique le caractère d'homochiralité «droite» ou «gauche». Une comparaison avec la classification  $R-S$  de Cahn, Ingold et Prelog montre d'une part l'analogie de deux principes de classification pour les classes de catégorie a et mène d'autre part à une critique de la validité physique de la classification parmi les classes de la catégorie b.

Eine nicht-chirale räumliche Anordnung von endlich vielen Punkten besitzt notwendig eine räumliche Symmetrie zweiter Art und die Punkte werden unter dem Einfluß der Symmetrioperationen untereinander permutiert. Wenn nicht alle Punkte Fixpunkte einer Symmetrioperation zweiter Art sind, wird die Punktmenge infolge einer unterschiedlichen Bewertung der Punkte im allgemeinen chiral. Für die Belange der Chemie können unter den Punkten Ligandenplätze eines nicht-chiralen Molekülgerüsts und unter einer Bewertung der Punkte die Repräsentierung nicht-chiraler Liganden (Reste) an diesen Plätzen durch ligandenspezifische Zahlenwerte  $\lambda_i$  eines Ligandenparameters  $\lambda$  verstanden werden<sup>1</sup>. Wir nennen daher im folgenden die unbewertete Punktanordnung, das Molekülgerüst und eine spezielle Bewertung ein Molekül. Moleküle, die sich in diesem Sinne nur durch die Bewertung unterscheiden, sind Vertreter einer Molekülklasse, wobei das Klassenmerkmal durch die Punktanordnung, also durch das Molekülgerüst, gegeben ist. Wir sprechen von einer chiralen Klasse, wenn sie nicht nur achirale Moleküle enthält. Die Bewertung kann auch auf einer Teilmenge der Punkte erfolgen. In diesem Falle bleiben die unbewerteten Punkte unveränderlicher Bestandteil des Molekülgerüsts.

Die Messung einer Moleküleigenschaft auf einer reellen Zahlenskala heißt Chiralitätsbeobachtung, wenn die Lage der Moleküle ohne Einfluß auf das Beobachtungsergebnis ist, Spiegelungen und Drehspiegelungen dagegen das Vorzeichen des Meßresultats umkehren. Chiralitätsbeobachtungen an den Molekülen einer chiralen Klasse obiger Definition werden durch eine Funktion  $F(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$  beschrieben, welche der Beziehung

$$\mathcal{P}_A F(\lambda_1, \dots, \lambda_n) = F(\lambda_1, \dots, \lambda_n) \quad (1)$$

genügt.  $\mathcal{P}_A$  ist dabei der Projektionsoperator zur antimetrischen Darstellung einer Permutationsgruppe  $\mathfrak{S}$  der Variablen  $\lambda_i$ . Zufolge der Deckoperationen aus der Symmetriegruppe  $\mathfrak{G}$  des Molekülgerüsts werden die Liganden bezüglich der festgehaltenen Gerüststellen permutiert, und diese Permutationen sind die Elemente von  $\mathfrak{S}$ .  $\mathfrak{S}$  ist demnach homomorphes Bild von  $\mathfrak{G}$  und im Projektionsoperator  $\mathcal{P}_A$  besetzen Drehungen entsprechende Permutationen den Charakter  $+1$ , Spiegelungen und Drehspiegelungen entsprechende Permutationen den Charakter  $-1$ . Eine stetige Funktion  $F(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$  mit der Eigenschaft (1) sei Chiralitätsfunktion genannt.

Das erste Näherungsverfahren [5] zur Berechnung einer Chiralitätsfunktion besteht in der Approximation durch Polynome niedrigsten Grades in den  $\lambda_i$ . Diese Polynome nehmen für gewisse Molekülklassen nur dann den Wert Null an, wenn die Chiralität des Moleküls verschwindet (vgl. [5], Tabelle, Klassen 1–5). In anderen Klassen dagegen (vgl. [5], Tabelle, Klassen 6–16) treten zusätzliche symmetriemäßig nicht festgelegte Nullstellen auf. In diesen Fällen hat die Chiralitätsfunktion in der Polynomnäherung also den Wert Null für Parameterwerte, die chiralen Molekülen entsprechen. Dieser Sachverhalt gibt Anlaß zu folgender Vermutung.

Falls das Polynom des ersten Näherungsverfahrens nicht ausschließlich für achirale Moleküle einer chiralen Klasse den Wert Null annimmt, hat – un-

<sup>1</sup> Über die damit implizierte Einschränkung der Allgemeinheit aus chemischer Sicht ist an früherer Stelle ([5], S. 92) gesprochen worden.

abhängig von der Polynomnäherung – jede Chiralitätsfunktion einer solchen Klasse  $F(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$  „chirale Nullstellen“.

Gemäß dieser Behauptung nehmen Klassen, in denen eine Chiralitätsfunktion nicht notwendig chirale Nullstellen besitzt, eine Sonderstellung ein, und wir vermuten in diesem Befund ein physikalisch relevantes Klassenphänomen. Wir werden demgemäß Klassen einer Kategorie a von solchen einer Kategorie b unterscheiden und ihren Unterschied genauer analysieren. Tatsächlich wird sich zeigen, daß nur in Klassen der Kategorie a eine physikalisch sinnvolle Einteilung in Rechts- und Linksmoleküle möglich ist.

Zunächst wollen wir die oben ausgesprochene Vermutung beweisen. Es ist klar, daß mit dem Beweis neben der Einsicht in eine Systematik des Chiralitätsphänomens auch das erste Näherungsverfahren eine zusätzliche Stützung erfährt; denn symmetriemäßig nicht festgelegte Nullstellen der Polynomnäherung bleiben damit zwar ihrer Lage nach eine Näherung, erweisen sich aber in ihrer Existenz als ein klassenspezifisches Phänomen, das notwendig jeder Chiralitätsfunktion einer solchen Klasse eigen ist.

Wir machen mit Vorteil von der Möglichkeit Gebrauch, Moleküle einer chiralen Klasse zu einem Gerüst mit  $n$  Ligandenstellen durch Punkte im  $n$ -dimensionalen  $\lambda$ -Raum mit den Koordinaten  $\lambda_1, \dots, \lambda_n$  zu repräsentieren. Außerdem bezeichnen wir den Normalteiler der den Drehungen aus  $\mathfrak{G}$  entsprechenden Permutationen von  $\mathfrak{S}$  mit  $\mathfrak{N}$ . Die Nebenklassenpermutationen von  $\mathfrak{N}$  korrespondieren also den Spiegelungsoperationen aus  $\mathfrak{G}$ .

Alle Punkte im  $\lambda$ -Raum repräsentieren Moleküle aus der Klasse und Punkte, die sich durch eine Permutation ihrer Koordinaten  $\lambda_i$  aus der Untergruppe  $\mathfrak{N}$  unterscheiden, bezeichnen dasselbe Molekül in gedrehten Lagen. Achirale Moleküle aus einer chiralen Klasse zeichnen sich durch eine Belegung (Ligandenarrangement) aus, so daß mindestens eine Spiegelung oder Drehspiegelung aus der Gerüstsymmetriegruppe Deckoperation ist. Ein  $\lambda$ -Punkt ist also dann und nur dann achiraler Punkt, wenn es mindestens eine Nebenklassenoperation von  $\mathfrak{N}$  gibt, die unter seinen Koordinaten nur solche mit gleichen Zahlenwerten permutiert. Da der Meßwert einer Chiralitätsbeobachtung, der ja dabei das Vorzeichen ändern muß, wegen der Invarianz des Punktes unverändert bleibt, ist jeder achirale Punkt Nullstelle für eine beliebige Chiralitätsfunktion  $F(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$ . Man findet die Bedingungen für achirale Punkte leicht, wenn man die Permutationen  $s$  aus der Nebenklasse von  $\mathfrak{N}$  als Produkte ziffernfremder Zyklen schreibt, und zwar

$$s = (i_1 \dots i_\mu)(i_{\mu+1} \dots i_\nu) \dots (i_{\sigma+1} \dots i_\tau) \quad (2)$$

$$\{s\} \div \lambda_{i_1} = \dots = \lambda_{i_\mu}; \lambda_{i_{\mu+1}} = \dots = \lambda_{i_\nu}; \dots; \lambda_{i_{\sigma+1}} = \dots = \lambda_{i_\tau}.$$

Die Gesamtheit der achiralen Punkte ist die Vereinigungsmenge aller Mengen  $\{s\}$  zu Permutationen  $s$  aus der Nebenklasse von  $\mathfrak{N}$ .

Von besonderem Interesse für unsere Zwecke sind Nebenklassenoperationen von  $\mathfrak{N}$ , die sich als Zweierzyklus schreiben lassen, für die also (2) in der speziellen Form (2a) erscheint.

$$s = (i, k) \quad (2a)$$

$$\{s\} \div \lambda_i = \lambda_k.$$

Für Permutationen der Form (2a) sind die Nullstellenmannigfaltigkeiten Hyperbenen von der Dimension  $n - 1$  im  $n$ -dimensionalen  $\lambda$ -Raum. Andernfalls sind die Mengen  $\{s\}$  jeweils Linearmannigfaltigkeiten von geringerer Dimension.

Wir bezeichnen im folgenden mit  $\mathfrak{R}$  die Gesamtheit aller Permutationen aus der Nebenklasse von  $\mathfrak{N}$  in  $\mathfrak{S}$ , die sich als Zweierzyklus schreiben lassen und die von den Zweierzyklen aus  $\mathfrak{R}$  erzeugte Untergruppe mit  $\mathfrak{U}$ .

Eine von Zweierzyklen erzeugte Permutationsgruppe ist direktes Produkt von symmetrischen Permutationsgruppen  $\mathfrak{S}_{v_i}$ , und daher gilt:

$$\mathfrak{U} = \mathfrak{S}_{v_1} \times \mathfrak{S}_{v_2} \times \dots \times \mathfrak{S}_{v_r}. \tag{3}$$

Die Ziffernmengenge  $\{1, \dots, n\}$  zerfällt also gegenüber der Gruppe  $\mathfrak{U}$  in ziffernfremde Transitivitätsbereiche, und dementsprechend zerfällt die Menge aller Zweierzyklen aus  $\mathfrak{U}$  in Teilmengen  $\mathfrak{R}_{v_i}$  ziffernfremder Zweierzyklen:

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_{v_1} + \mathfrak{R}_{v_2} + \dots + \mathfrak{R}_{v_r}. \tag{3a}$$

Da  $\mathfrak{R}$  alle Zweierzyklen aus der Nebenklasse des Normalteilers  $\mathfrak{N}$  enthält, die Konjugation dieser Zweierzyklen mit irgendeiner Permutation aus  $\mathfrak{S}$  also wieder zu Zweierzyklen aus  $\mathfrak{R}$  führt, ist  $\mathfrak{U}$  Normalteiler.

Wir unterscheiden nun zwei Fälle, die sich als charakteristisch für Klassen der Kategorie a und b erweisen werden.

- a) Alle Permutationen aus der Nebenklasse von  $\mathfrak{N}$  enthalten in ihrer Darstellung als Produkt ziffernfremder Zyklen in mindestens einem Zyklus ein Ziffern paar, das auch in einem Zweierzyklus aus  $\mathfrak{R}$  vorkommt.
- b) Voraussetzung a trifft nicht zu.

Im Falle a) und nur im Falle a) ist die Vereinigungsmenge aller Mengen  $\{s\}$  zu den Permutationen aus  $\mathfrak{R}$  identisch mit der Vereinigungsmenge aller Mengen  $\{s\}$  zu den Permutationen aus der Nebenklasse von  $\mathfrak{N}$ ; denn Mengen  $\{s\}$ , die nicht in der Form (2a) erscheinen, sind wegen a) Untermengen von solchen der Form (2a) – sie sind Schnittgebilde von Hyperebenen, und mindestens eine dieser Hyperebenen repräsentiert bereits eine Menge achiraler Nullstellen zu einem Zweierzyklus aus  $\mathfrak{R}$  –.

Die Gesamtheit der achiralen Nullstellen ist im Falle a) daher identisch mit der Nullstellenmannigfaltigkeit des Polynoms

$$\chi = \varrho \prod_{\substack{i > k \\ (ik) \in \mathfrak{R}}} (\lambda_i - \lambda_k), \tag{4}$$

wobei  $i, k$  alle Ziffernpaare der Zweierzyklen aus  $\mathfrak{R}$  durchläuft.

Das Polynom  $\chi$  kann wegen (3a) als Produkt Vandermondischer Determinanten geschrieben werden:

$$\chi = \varrho \cdot \begin{vmatrix} 1 & \dots & 1 \\ \lambda_{i_1} & \dots & \lambda_{i_{v_1}} \\ \vdots & & \vdots \\ \lambda_{i_1}^{v_1-1} & \dots & \lambda_{i_{v_1}}^{v_1-1} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 1 & \dots & 1 \\ \lambda_{k_1} & \dots & \lambda_{k_{v_2}} \\ \vdots & & \vdots \\ \lambda_{k_1}^{v_2-1} & \dots & \lambda_{k_{v_2}}^{v_2-1} \end{vmatrix} \cdot \dots \cdot \begin{vmatrix} 1 & \dots & 1 \\ \lambda_{s_1} & \dots & \lambda_{s_{v_r}} \\ \vdots & & \vdots \\ \lambda_{s_1}^{v_r-1} & \dots & \lambda_{s_{v_r}}^{v_r-1} \end{vmatrix}. \tag{4a}$$

Jede Permutation aus  $\mathfrak{S}$ , die in einem oder mehreren ihrer ziffernfremden Zyklen Ziffernpaare der Zweierzyklen aus  $\mathfrak{R}$  enthält, läßt sich als Produkt einer Permutation aus  $\mathfrak{U}$  und einer „ $\mathfrak{R}$ -fremden“ Permutation schreiben. Wir verstehen dabei unter „ $\mathfrak{R}$ -fremd“ die Tatsache, daß eine Permutation in keinem ihrer ziffernfremden Zyklen ein Ziffern paar aus  $\mathfrak{R}$  enthält. Man überzeugt sich von dieser Tatsache

durch schrittweise Abspaltung von Faktoren aus  $\mathfrak{R}$ . Damit ergibt sich eine Zerlegung von  $\mathfrak{S}$  nach Nebenklassen von  $\mathfrak{U}$  durch Multiplikation der Permutationen von  $\mathfrak{U}$  mit  $\mathfrak{R}$ -fremden Permutationen. (Im Spezialfall  $\mathfrak{U} = \mathfrak{S}$  ist die einzige  $\mathfrak{R}$ -fremde Permutation die Gruppeneins.)<sup>2</sup>

Da eine Permutation aus  $\mathfrak{R}$  auf die  $\lambda_i$  von  $\chi$  angewandt jeweils eine Vertauschung zweier Spalten in einer der Determinanten hervorruft, hat  $\chi$  bezüglich  $\mathfrak{U}$  das Transformationsverhalten einer Chiralitätsfunktion.

Alle übrigen Operationen aus  $\mathfrak{S}$  bewirken, da sie mit dem Normalteiler  $\mathfrak{U}$  vertauschbar und auf die Funktion  $\chi$  anwendbar sind, neben Permutationen von Spalten innerhalb der Determinanten Permutationen der Determinanten. Die  $\mathfrak{R}$ -fremden Permutationen ändern dabei das Vorzeichen von  $\chi$  nicht; denn durch Konjugation einer  $\mathfrak{R}$ -fremden Permutation mit einer geeigneten Permutation aus  $\mathfrak{U}$  entsteht eine  $\mathfrak{R}$ -fremde Permutation, die zwar Determinanten permutiert, aber dabei die Reihenfolge der Spalten unverändert läßt. In der von  $\chi$  induzierten Darstellung von  $\mathfrak{S}$  haben also  $\mathfrak{R}$ -fremde Permutationen den Charakter  $+1$ .

Die Bedingung a beinhaltet nun folgende Besonderheit in der homomorphen Abbildung von  $\mathfrak{G}$  auf  $\mathfrak{S}$ :  $\mathfrak{R}$  ist nicht leer, und alle  $\mathfrak{R}$ -fremden Permutationen gehören zum Normalteiler  $\mathfrak{R}$ , repräsentieren also Drehungen.

Damit ist nachgewiesen, daß unter der Voraussetzung a und nur unter der Voraussetzung a ein Polynom  $\chi$  der Form 3 eine Chiralitätsfunktion ist und mit dem Polynom des ersten Näherungsverfahrens übereinstimmt.

In sinngemäßer Erweiterung einer an früherer Stelle gegebenen Definition ([6], S. 428) und mit der analogen Begründung nennen wir das Polynom  $\chi(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$  „Chiralitätsprodukt“.

Das Chiralitätsprodukt ist eine stetige Chiralitätsfunktion der  $\lambda_i$ , die nur achirale Punkte als Nullstellen enthält. Nach einem Satz der Mathematik nimmt jede stetige Funktion der  $\lambda_i$  auf einem beliebigen Verbindungsweg im  $\lambda$ -Raum zwischen zwei Punkten, an denen die Funktionswerte verschiedene Vorzeichen haben, mindestens einmal den Wert Null an. Demnach enthält jeder Weg im  $\lambda$ -Raum einer Molekülklasse vom Typ a zwischen zwei Antipodenpunkten notwendig einen achiralen Punkt.

Trifft die Voraussetzung a nicht zu, liegt also Fall b vor, dann gibt es, wie schon erwähnt, jedenfalls Linearmanifoldigkeiten achiraler Nullstellen von einer Dimension  $v < n - 1$ , die nicht in den Nullstellen-Hyperebenen zu den Zweierzyklen aus  $\mathfrak{R}$  enthalten sind. Betrachten wir eine dieser achiralen Nullstellen außerhalb einer solchen Hyperebene und eine volle (kugelförmige) Umgebung dieser Stelle. Die Umgebung kann so gewählt werden, daß sie von keiner  $n - 1$ -dimensionalen Nullstellenebene achiraler Punkte geschnitten wird. Wir finden innerhalb einer solchen Umgebung immer Antipodenpunkte. Die Nullstellenmannigfaltigkeit von der Dimension  $v < n - 1$  trennt diese Umgebung nicht in zwei Unterräume und demnach ist es möglich, innerhalb dieser Umgebung einen Weg von einem chiralen Punkt zu seinem Antipodenpunkt zu durchlaufen, ohne über eine achirale Nullstelle zu kommen. Eine Chiralitätsfunktion ändert aber auf jedem Weg von einem Punkt zu seinem Antipodenpunkt notwendig das Vorzeichen und daher hat für Klassen der Kategorie b jede Chiralitätsfunktion ebenso wie das ent-

<sup>2</sup> Es läßt sich zeigen, daß  $\mathfrak{S}$  ein semidirektes Produkt von  $\mathfrak{U}$  und einer Gruppe  $\mathfrak{R}$ -fremder Permutationen ist.

sprechende Polynom des ersten Näherungsverfahrens chirale Nullstellen.

Bevor wir weitere Konsequenzen aus der Fallunterscheidung a und b diskutieren, wollen wir ihren geometrischen Inhalt formulieren. Unter der Voraussetzung a und nur unter dieser Voraussetzung besitzt jeder achirale Punkt zwei in ihrem Zahlenwert übereinstimmende Koordinaten, die auf Grund einer Permutation aus  $\mathfrak{R}$  vertauscht werden. Demnach unterscheiden wir entsprechend der Voraussetzung a und b:

#### Klassen der Kategorie

- a: Jedes achirale Molekül besitzt unter seinen Deckoperationen zweiter Art mindestens eine Operation, die genau zwei gleiche Liganden vertauscht und demgemäß  $n-2$  Gerüststellen für Liganden zu Fixpunkten hat.
- b: Es gibt achirale Moleküle, deren Deckoperationen zweiter Art ausnahmslos mehr als zwei Liganden untereinander permutieren, die also ausnahmslos weniger als  $n-2$  Gerüststellen für Liganden zu Fixpunkten haben. (Fall b ist garantiert, wenn feststeht, daß das Molekülgerüst Spiegelebenen besitzt, die weniger als  $n-2$  Ligandenplätze enthalten. Diese Bedingung ist hinreichend für b, aber nicht notwendig.)

Schon 1873 hat Lord Kelvin vor der Edinburgh Royal Society in einem Vortrag mit dem Titel "homochiral and heterochiral similarity" Gedanken über Chiralitätsverwandtschaft geäußert. Wir glauben in Übereinstimmung mit der Absicht Lord Kelvins und in Übereinstimmung mit den modernen Bedürfnissen nach einer systematischen Nomenklatur des Chiralitätsphänomens die Begriffe Homochiralität und Heterochiralität auf der Basis der gewonnenen Einsichten im Sinne des folgenden Abschnitts präzisieren zu dürfen.

Es ist auf mannigfache Weise möglich, in einer chiralen Molekülklasse mit achiralem Gerüst und achiralen Liganden eine weitere Klassifizierung vorzunehmen, so daß neben einer achiralen Teilklasse, bestehend aus allen achiralen Molekülen, zwei antipodische Klassen unterschieden werden, die von den chiralen Molekülen nur jeweils einen Vertreter aus jedem Antipodenpaar enthalten. Während die Zugehörigkeit von Molekülen zur achiralen Teilklasse eindeutig feststeht, bleibt die Zuordnung zu den antipodischen Klassen unter dem ausschließlichen Gesichtspunkt der Trennung von Antipoden willkürlich. Nur dann, wenn ein Ähnlichkeitskriterium für die Chiralität verschiedener Moleküle gegeben ist und dieses Kriterium als zusätzliches Zuordnungsprinzip ausreicht, um die Zugehörigkeit zu den Klassen eindeutig festzulegen, ist es möglich, in der Zugehörigkeit von Molekülen zur gleichen Teilklasse eine chiralitätsbedingte Verwandtschaft zu sehen. Wir nennen die Moleküle einer solchen Teilklasse „homochiral“ und zwei Moleküle aus den Antipodenklassen „heterochiral“. Es erhebt sich die Frage, für welche Molekülklassen eine zusätzliche Klassifizierung nach dem Merkmal der Homochiralität möglich ist.

Die Resultate aller möglichen Chiralitätsbeobachtungen an den Molekülen gemäß unserer Definition sind durch eine einparametrische Qualität der Liganden festgelegt. Eine stetige Veränderung der Parameterwerte an den verschiedenen Ligandenplätzen beinhaltet also eine stetige Veränderung der Chiralität, womit wir eine stetige Veränderung aller möglichen Chiralitätsbeobachtungen ver-

stehen. Der stetige Zusammenhang zwischen chiralen Punkten im  $\lambda$ -Raum als Ausdruck ihrer Chiralitätsverwandtschaft wird nur an achiralen Punkten unterbrochen. Die achiralen Punkte sind andererseits die einzigen, für die der Meßwert Null gemeinsamer Befund aller Chiralitätsbeobachtungen ist. Es ist demnach zu einer willkürfreien Unterscheidung zwischen antipodischen Klassen homochiraler Moleküle erforderlich, daß die Menge der achiralen Punkte im  $\lambda$ -Raum zwei Teilräume voneinander abtrennt, welche jeweils keine Antipodenpunkte enthalten. Ist dies der Fall, dann führt jeder Weg zwischen zwei Antipodenpunkten über mindestens eine achirale Stelle und, wie wir gesehen haben, erfüllen nur Klassen der Kategorie a diese Bedingung.

Wir wissen weiter, daß für Klassen der Kategorie a und nur für diese ein Chiralitätsprodukt existiert, eine Chiralitätsfunktion also, die an allen chiralen Punkten von Null verschieden ist und deren Vorzeichen nur an achiralen Stellen wechselt. Die gesuchte Klassifizierung in Teilklassen homochiraler Moleküle ist also durch das Verschwinden bzw. durch das Vorzeichen des Chiralitätsproduktes gegeben. Wir können entsprechend die Begriffe „Rechts“ und „Links“ als chiralitätsbedingte Klassenmerkmale verwenden und von Rechts-, Links- und achiralen Molekülen sprechen. Gemäß den Voraussetzungen a und b unterscheiden wir Molekülklassen mit und ohne Rechts-Links-Merkmalen.

Es erscheint wichtig, darauf hinzuweisen, daß der spezielle Modus einer Rechts-Links-Unterscheidung natürlich davon abhängt, welche Ligandenqualität (Polarisierbarkeit, Masse, Raumerfüllung, Linearausdehnung usw.), als für die Chiralität bestimmend angesehen wird. Insofern ist die Wahl des Ligandenparameters, bedingt durch die physikalische Natur der Chiralitätsbeobachtungen (optische Aktivität [6], Logarithmus des Konzentrationsverhältnisses stereoselektiver Reaktionsprodukte [7] usw.) von Einfluß auf die Klassifizierung nach einem Rechts und Links. Es zeigt sich aber, daß dieser Klassifizierungsmodus nur in gewissem Umfang von der Parameterwahl abhängt.

Die Untersuchungen in [6] über die Vandermondesche Determinante als Näherungsansatz für eine Chiralitätsbeobachtung am regulären Simplex lassen sich mit praktisch unverändertem Ergebnis auf Molekülklassen der Kategorie a erweitern. Dabei interessiert uns an dieser Stelle insbesondere das Verhalten des Chiralitätsproduktes gegenüber einer Variablentransformation  $\lambda \rightarrow \mu(\lambda)$ . Ist  $\mu(\lambda)$  eigentlich monoton wachsende Funktion  $d\mu/d\lambda > 0$  in einem Bereich  $\lambda_0 - A \leq \lambda \leq \lambda_0 + A$ , dann haben die Chiralitätsprodukte  $\chi(\mu(\lambda))$  und  $\chi(\lambda)$  über dem ganzen Definitionsbereich übereinstimmendes Vorzeichen. Daraus folgt:

Die Klassifizierung nach Homochiralitätsklassen wird nur von der Sequenz der Ligandenparameterwerte bestimmt, d. h. sie hängt nicht von der Skala ab, auf der die Ligandenqualität gemessen wird.

Damit bietet sich ein Vergleich mit der *R, S* Nomenklatur von Cahn, Ingold und Prelog [1, 2, 3, 4] an. Während der *R, S* Nomenklatur die Absicht einer eindeutigen Unterscheidung von Antipoden ohne jeden Anspruch auf physikalische Relevanz zugrunde liegt, beinhaltet die Einteilung nach Homochiralitätsklassen, gegeben durch das Vorzeichen des Chiralitätsproduktes, zusätzlich eine physikalische Aussage bezüglich solcher Chiralitätsbeobachtungen, die erstens von der die Sequenz bestimmenden Ligandenqualität abhängen und zweitens nur für achirale Moleküle den Meßwert Null liefern.

Die Meßwerte jeder Chiralitätsbeobachtung mit dieser Eigenschaft haben für Rechts- bzw. für Linksmoleküle gleiches Vorzeichen. Wählen wir unsere Parameter aber ohne Rücksicht auf physikalische Relevanz so, daß sie der Cahn-Ingold-Prelog-Sequenz entsprechen, dann decken sich die beiden Nomenklaturen für Klassen der Kategorie a. In Klassen der Kategorie b dagegen (z. B. für die Klasse der Oktaederderivate) ist die Cahn-Ingold-Prelog-Zuordnung der Symbole  $R$  bzw.  $S$  nicht mehr ohne chiralitätsfremde Zusatzbedingungen möglich. Die Symbole bezeichnen daher nicht mehr ein Homochiralitätsmerkmal und eine  $R, S$  Nomenklatur wäre auch dann physikalisch bedeutungslos, wenn die Sequenz der  $\lambda$ -Parameterwerte einer physikalisch relevanten Ligandenqualität entspräche. Zusammenfassend haben wir das folgende Resultat:

Wir unterscheiden:

Klassen der Kategorie a, gekennzeichnet durch die Bedingung a. Es sind Klassen mit Rechts-Links-Merkmalen (Beispiele 1–5 aus [5]). Das erste Näherungsverfahren zur Approximation einer Chiralitätsfunktion führt zum Chiralitätsprodukt. Sein Vorzeichen gibt eine Klassifizierung der Moleküle nach dem Merkmal der Homochiralität. Jede Chiralitätsfunktion ist ein Produkt aus dem Chiralitätsprodukt und einer stetigen in den  $\lambda_i$  bezüglich  $\mathfrak{S}$  totalsymmetrischen Funktion. Alle in [6] für den Fall eines regulären Simplex abgeleiteten Näherungsaspekte gelten entsprechend für Klassen der Kategorie a. Die Einteilung in Homochiralitätsklassen ist nur von der Sequenz der  $\lambda$ -Parameterwerte abhängig.

Klassen der Kategorie b, gekennzeichnet durch Nichtzutreffen der Bedingung a, sind Klassen ohne Rechts-Links-Merkmale (Beispiele 6–16 aus [5]). Zu jeder Chiralitätsbeobachtung an den Molekülen der Klasse gibt es chirale Moleküle, die das Meßresultat Null liefern.

Abschließend seien zwei Beispiele mit isomorphen Symmetriegruppen und dazu isomorphen Permutationsgruppen angeführt, die zu verschiedenen Kategorien gehören und an denen die Wiederholung der allgemeinen Beweisführung und die Verifizierung der spezifischen Unterschiede zum besseren Verständnis empfohlen sei.

In unserem Beispiel für eine Klasse der Kategorie b führt folgende stetige Veränderung in der Ligandenqualität von einem Molekül zu seinem Antipoden, ohne daß die Chiralität intermediär verschwindet.

Ein Molekül mit vier voneinander verschiedenen Liganden, deren Parameterwerte den Bedingungen

$$\lambda_1, \lambda_2 < \lambda_3, \lambda_4$$

genügen, wird durch die aufeinander folgenden Veränderungen der Parameterwerte

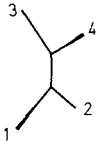
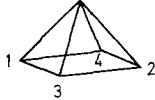
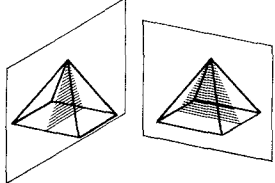
$$\lambda_1 \rightarrow \lambda'_1 = \lambda_2; \quad \lambda_2 \rightarrow \lambda'_2 = \lambda_1; \quad \lambda_3 \rightarrow \lambda'_3 = \lambda_4; \quad \lambda_4 \rightarrow \lambda'_4 = \lambda_3$$

zum Antipoden. Dabei entsteht intermediär kein achirales Molekül, wenn die Größerbeziehung zur Nebenbedingung für die Variationswege erklärt wird.



Beziffern wir vier quadratisch angeordnete Ecken des Oktaeders mit 1, 2, 3 und 4, die beiden restlichen Ecken mit 5 und 6, dann gibt uns der oben bezeichnete Variationsweg eine entsprechende Überführung von zwei Antipoden in der Klasse der Oktaederderivate. (Die Oktaederderivate sind eine Klasse der Kategorie b; vgl. [5].)

Tabelle

	Klasse der Kategorie A	Klasse der Kategorie B <sup>a</sup>
Molekülgerüst		
Symmetrie	$D_{2d}$	$C_{4v}$
Permutations- gruppe $\mathfrak{S}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Normalteiler } \mathfrak{N} \\ \text{Nebenklasse} \end{array} \right.$ (1), (12) (34), (13) (24), (14) (23) (12), (34), (1324), (1423)	(1), (12) (34), (1324), (1423) (13) (24), (14) (23), (12), (34)
Untergruppe $\mathfrak{U}$	(1), (12), (34), (12) (34)	(1), (12), (34), (12) (34)
Spiegelebenen, die weniger als $n - 2$ Ligandenstellen als Fixpunkte enthalten		
achirale Nullstellenmännigfaltigkeiten der Dimension $\nu < n - 1$		$\{s_1\} \div \lambda_1 = \lambda_3; \lambda_2 = \lambda_4$ $\{s_2\} \div \lambda_1 = \lambda_4; \lambda_2 = \lambda_3$
$\lambda$ -Polynom	$a(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_4)$	$a(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_4) \{(\lambda_1 - \lambda_4) + (\lambda_2 - \lambda_3)\}$
Beispiele für chirale Nullstellen des $\lambda$ -Polynoms		$\lambda_1 = \alpha + \beta; \lambda_2 = 2\alpha + \beta; \lambda_3 = 3\alpha + \beta;$ $\lambda_4 = \beta; \alpha \neq 0$

<sup>a</sup> Die Numerierung der Ligandenplätze ist wegen eines besseren Vergleichs mit dem Beispiel für Kategorie A verschieden von der in [5] gewählt.

Ich möchte mich an dieser Stelle bei den Herren V. Prelog und A. Dreiding besonders bedanken. Viele anregende Diskussionen mit den beiden Kollegen während einer vierwöchigen Gastprofessur an der ETH Zürich haben die endgültige Formulierung der hier vorgetragenen Gedanken wesentlich beeinflusst und entscheidend verbessert.

**Literatur**

1. Cahn, R. S.: J. chem. Education **1964**, 116.
2. —, u. C. K. Ingold: J. chem. Soc. (London) **1951**, 612.
3. — —, u. V. Prelog: *Experientia* **12**, 81 (1956).
4. — — — *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966).
5. Ruch, E., u. A. Schönhofer: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **10**, 91 (1968).
6. — — u. I. Ugi: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **7**, 420 (1967).
7. —, u. I. Ugi: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **4**, 287 (1966).

Professor Dr. E. Ruch  
Institut für Quantenchemie  
Freie Universität  
1000 Berlin 45, Holbeinstraße 48