

## Zur Theorie der Chiralitätsfunktionen

### V. Zum Konzept der qualitativen Vollständigkeit – eine Kritik

Gerhard Derflinger\* und Hildegard Keller\*\*

Institut für Statistik der Wirtschaftsuniversität Wien, Franz-Klein-Gasse 1, A-1190 Wien, Österreich

*Concerning the Theory of Chirality Functions*

*V. The Concept of Qualitative Completeness—a Critique*

By means of nonracemic mixtures of molecules belonging to a given skeletal class, which do not represent mixtures of isomers, it is demonstrated that the concept of qualitative completeness cannot claim general validity.

**Key words:** Theory of chirality functions – Qualitative completeness – Non-racemic mixtures

In einer vorangehenden Arbeit [1] haben wir bei der an der Theorie der Chiralitätsfunktionen geäußerten Kritik einen unserer Ansicht nach besonders bedeutsamen Punkt, der das Konzept der qualitativen Vollständigkeit betrifft, ausgeklammert. Die betreffende Thematik sei nun einer ausführlichen Diskussion unterworfen. Dieses Konzept, das eine Erfassung des Chiralitätsphänomens in seinem vollen Umfang anstrebt, geht bei der Definition des Begriffes der qualitativen Vollständigkeit von der physikalischen Annahme aus (vgl. [2], S.233): “Nur in extremen Ausnahmefällen wird eine Chiralitätsbeobachtung an chiralen Isomerengemischen mit einem bestimmten Mischungsverhältnis bestimmter Komponenten unabhängig von der Art der Liganden den Meßwert Null liefern; dies wäre ein außerordentlich unwahrscheinlicher Zufall. Wir sehen daher eine Chiralitätsfunktion dann als genügend anpassungsfähig an, wenn sie diesem Zufall allenfalls durch Spezialisierung in ihrer allgemeinen Form Rechnung trägt, wenn sie also solche Besonderheiten *a priori* nicht hat, . . .” Anschließend wird im Rahmen des Konzepts der qualitativen Vollständigkeit gefordert, daß eine Chiralitätsfunktion für bestimmte Gemische – nämlich für nicht razemische Isomerengemische – nicht unabhängig von der Natur der Liganden identisch

\* Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

\*\* derzeit Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim.

verschwinden darf.<sup>1</sup> Derartige Chiralitätsfunktionen heißen "qualitativ vollständig"; sie sind in der Mehrzahl der Fälle gegenüber den Chiralitätsfunktionen von Ref. [5] um sogenannte "höhere Terme" erweitert [2].

Wir wollen nun beliebige nicht razemische Gemische von Verbindungen einer Gerüstklasse betrachten, also die Beschränkung auf Isomergemische aufgeben. Da das Konzept der qualitativen Vollständigkeit nur in Hinblick auf Isomergemische erstellt wurde, überrascht es nicht, daß unter den Nicht-Isomergemischen auch solche zu finden sind, für die die qualitativ vollständigen Funktionen nach [2] unabhängig von der Natur der Liganden identisch verschwinden. Wir unterscheiden hierbei die beiden folgenden Fälle:

- 1) Alle Komponenten des Gemisches haben paarweise verschiedene Liganden, wobei die Anzahl der insgesamt verwendeten Ligandensorten die Zahl der Gerüstplätze übersteigt.
- 2) Es werden nicht razemische Gemische betrachtet, die Verbindungen mit teilweise gleichen Liganden enthalten.

#### Fall 1:

Beispiel 1: Für den Fall 1 sei dies an einem Gerüst mit  $C_{3v}$ -Symmetrie und drei Ligandenplätzen gezeigt. Die qualitativ vollständigen Funktionen nach beiden Näherungsverfahren (vgl. [2], S. 266) verschwinden identisch für ein nicht razemisches äquimolares Gemisch aus den in Abb. 1 angegebenen Komponenten, wobei insgesamt vier Ligandensorten verwendet werden. Dies läßt sich

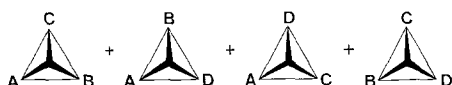


Abb. 1. Gerüstsymmetrie  $C_{3v}$ . Nicht razemisches Gemisch, für das die qualitativ vollständigen Chiralitätsfunktionen nach [2] identisch verschwinden

durch Einsetzen in die betreffende Funktion zeigen. Die qualitativ vollständige Näherungsfunktion nach dem ersten Verfahren für ein Molekül L mit der Gerüstnummerierung entsprechend Abb. 2



Abb. 2. Gerüstsymmetrie  $C_{3v}$ . Nummerierung der Gerüstplätze

ergibt sich zu

$$\chi(L) = (l_1 - l_2)(l_2 - l_3)(l_3 - l_1), \quad (1)$$

<sup>1</sup> Dasselbe gilt für die Arbeiten [3] und [4], die u.a. als Versuch einer Rechtfertigung des Konzepts der qualitativen Vollständigkeit im Sinn von [2] aufzufassen sind.

mit  $l_i$  als Parameter des Liganden am Gerüstplatz  $i$ . Bezeichnen wir die Parameter der Liganden A, B, C, D mit  $a, b, c, d$ , so folgt aus (1) für das Gemisch G von Abb. 1

$$\chi(G) = (a-b)(b-c)(c-a) + (a-d)(d-b)(b-a) + (a-c)(c-d)(d-a) + (b-d)(d-c)(c-b) \equiv 0.$$

Für die qualitativ vollständige Näherungsfunktion nach dem zweiten Verfahren

$$\tilde{\chi}(L) = \omega(l_1, l_2) + \omega(l_2, l_3) + \omega(l_3, l_1) \quad (2)$$

mit  $\omega(l_1, l_2) = -\omega(l_2, l_1)$  folgt analog

$$\tilde{\chi}(G) = \omega(a, b) + \omega(b, c) + \omega(c, a) + \omega(a, d) + \omega(d, b) + \omega(b, a) + \omega(a, c) + \omega(c, d) + \omega(d, a) + \omega(b, d) + \omega(d, c) + \omega(c, b) \equiv 0.$$

Beispiel 2: Der Einschränkung auf Isomere wird auch für die Allenderivate von Ref. [6] nicht Rechnung getragen, da die Zahl der verwendeten Ligandensorten mit fünf um eins größer ist als die Zahl der Gerüstplätze. Mit Hilfe der Darstellungstheorie der symmetrischen Gruppe kann man für jede Gerüstklasse leicht nicht-razemische Gemische von Komponenten mit paarweise verschiedenen Liganden angeben, für die die qualitativ vollständigen Chiralitätsfunktionen nach [2] unabhängig von der Natur der Liganden identisch verschwinden, wenn man auch nur eine Ligandensorte mehr zulässt als Gerüstplätze vorhanden sind [7]. In Abb. 3 ist ein derartiges Gemisch von Allenderivaten mit fünf Sorten angegeben.

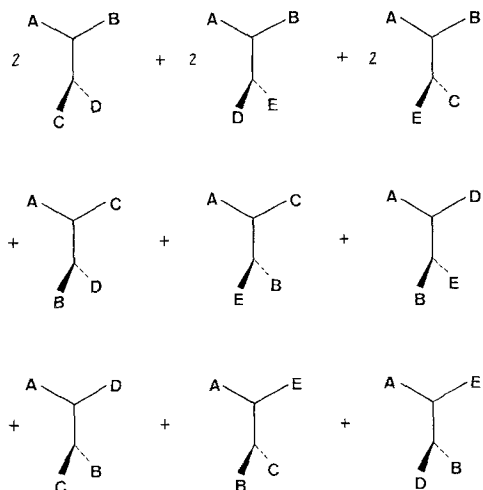


Abb. 3. Nicht-razemisches Gemisch von Allenderivaten, für das die qualitativ vollständigen Chiralitätsfunktionen nach [2] identisch verschwinden

Fall 2:

Anhand eines Gerüsts der Symmetrie  $C_{2v}$  mit vier Ligandenplätzen sei stellvertretend für Fall 2 ein nicht-razemisches Gemisch präsentiert, für das die

qualitativ vollständigen Chiralitätsfunktionen nach [2] identisch verschwinden (siehe Abb. 4). Jede einzelne Komponente dieses äquimolaren Gemisches weist teilweise gleiche Liganden auf.

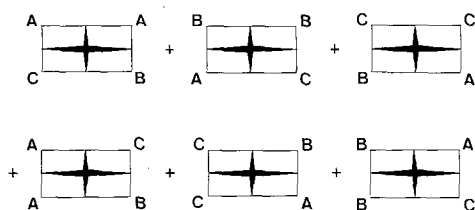


Abb. 4. Gerüstsymmetrie  $C_{2v}$ . Nicht-razemisches Gemisch, für das die qualitativ vollständigen Chiralitätsfunktionen nach [2] identisch verschwinden

Die Analyse der qualitativ vollständigen Chiralitätsfunktionen nach [2] führt also zu dem Ergebnis, daß bei Nicht-Isomeren-Gemischen – zum Unterschied von Isomeren-Gemischen – unabhängig von der Art der Liganden chirale Nullstellen auftreten. Damit erfahren Isomeren-Gemische innerhalb des Konzepts der qualitativen Vollständigkeit eine Auszeichnung, die nicht zu rechtfertigen ist. Es läßt sich kein physikalisches Argument dafür finden, daß unabhängig von der Natur der Liganden eine Chiralitätsfunktion für nicht-razemische Isomeren-Gemische nicht verschwinden darf, für andere nicht-razemische Gemische hingegen schon. Dieses Verhalten qualitativ vollständiger Chiralitätsfunktionen gibt ebenso wie die in [2] aufgezeigten Mängel der Funktionen nach [5] Anlaß zu einer grundsätzlichen Kritik, die mangels Allgemeinheit gegen das Prinzip der qualitativen Vollständigkeit erhoben werden muß. Zudem liegt bezüglich nicht-razemischer Gemische einer Gerüstklasse, seien es nun Isomeren-Gemische oder nicht, derart wenig Erfahrungsmaterial vor, daß es unzulässig erscheint, von extremen Ausnahmefällen zu sprechen, sofern eine Chiralitätsbeobachtung an einem derartigen Gemisch identisch verschwindet. Somit stützt sich das Prinzip der qualitativen Vollständigkeit auf eine Annahme physikalischer Natur, deren Relevanz keineswegs gesichert ist (vgl. dazu auch Ref. [8], S. 92).

Es ist selbstverständlich möglich, das Konzept der qualitativen Vollständigkeit auf Nicht-Isomeren-Gemische zu erweitern. Dies führt jedoch auf Chiralitätsfunktionen [7], die in ihrer Struktur noch komplizierter sind als die Funktionen von [2] und damit eine praktische Anwendung erschweren.

Im Lichte obiger Ausführungen erscheint auch der in [2] und [6] getätigte Versuch einer physikalischen Interpretation des als “ $\mu$ -Komponente” bezeichneten höheren Terms der qualitativ vollständigen Chiralitätsfunktion für das Allengerüst unangebracht. Denn die Herleitung und Bedeutung höherer Terme und damit auch der “Zerlegung des Chiralitätsphänomens in Komponenten” (vgl. [9]) beruht ausschließlich auf der Betrachtung von Isomeren-Gemischen. Im Vergleich zu physikalischen Ansätzen zur Erfassung des Phänomens der optischen Aktivität erscheint uns diese Vorgangsweise zudem ungewöhnlich: Statt Moleküleigenschaften zu behandeln und konsequenterweise Moleküle zu betrachten,

aus denen man dann auch Gemische konstruieren und auf die Eigenschaften dieser Gemische schließen kann, wird der umgekehrte Weg beschritten.<sup>2</sup>

Unabhängig von den voranstehenden Überlegungen haben experimentelle Untersuchungen bisher keine Verifikation des Konzepts der qualitativen Vollständigkeit erbracht: Eine Beschreibung von Chiralitätsphänomenen mit Hilfe qualitativ vollständiger Chiralitätsfunktionen, die aus mehr als einem Term bestehen, ist bisher nicht erfolgt.

Frau Dr. E. Langer und Herrn Dr. H. Lehner, Universität Wien, sprechen wir für zahlreiche interessante Diskussionen herzlichen Dank aus.

### References

1. Keller, H., Langer, E., Lehner, H., Derflinger, G.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **49**, 93 (1978)
2. Ruch, E., Schönhofer, A.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **19**, 225 (1970)
3. Hässelbarth, W.: *Chem. Scripta* **10**, 97 (1976)
4. Mead, C. A.: *Chem. Scripta* **10**, 101 (1976)
5. Ruch, E., Schönhofer, A.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **10**, 91 (1968)
6. Ruch, E., Runge, W., Kresze, G.: *Angew. Chem.* **85**, 10 (1973); *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* **12**, 20 (1973)
7. Derflinger, G.: unpublished results
8. Dugundji, J., Marquarding, D., Ugi, I.: *Chem. Scripta* **9**, 74 (1976)
9. Ruch, E.: *Acc. Chem. Res.* **5**, 49 (1972)

*Eingegangen 30. August, 1977/5. Dezember, 1977*

---

<sup>2</sup> Dies gilt insbesondere auch für Gerüstklassen, bei denen die Chiralitätsfunktionen nach [5] bereits für ein Molekül chirale Nullstellen unabhängig von der Natur der Liganden aufweisen. Chiralitätsfunktionen, die dem Verbot derartiger chiraler Nullstellen Rechnung tragen, sollten jedoch zwanglos aus der Behandlung des Moleküls folgen und nicht erst über die Betrachtung von Isomergemischen hergeleitet werden.