

PROCHIRALITÄT UND ASYMMETRISCHE INDUKTION

Wolf Jürgen Richter

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr

(received: April 1980)

Wenn sich Körper oder Moleküle von ihren Spiegelbildern unterscheiden, so nennen wir diese chiral. Messungen, die diesen Unterschied anzeigen, sind Chiralitätsbeobachtungen ¹⁾.

In Abhängigkeit von der Symmetrie eines Molekülgerüsts lassen sich Molekülkategorien finden, für die eine willkürfreie Rechts-Links-Klassifizierung möglich ist (Kategorie a) ²⁾. Dazu gehört etwa die Klasse der Tetraeder-Derivate, die der Oktaeder-Derivate gehört dagegen zur Kategorie b, für die eine solche Klassifizierung nicht möglich ist.

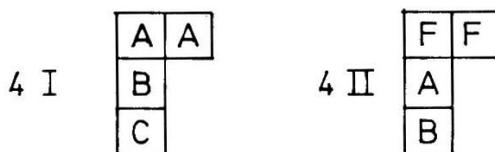
Ein achirales Symmetrieelement, das durch einen chemischen Reaktionsschritt (Addition, Substitution) in ein chirales Symmetrieelement überführt wird, nennen wir ein Prochiralitätselement ³⁾. Für prochirale Moleküle läßt sich keine allgemeine Klasseneinteilung und keine spezifische Messung finden.

Chemische Reaktionen, bei denen aus prochiralen Molekülen Moleküle mit neuen Chiralitätselementen in einem von 1 : 1 abweichenden Verhältnis gebildet werden, sind asymmetrische Reaktionen ⁴⁾.

Zur Klassifizierung von chiralen und achiralen Isomeren für ein gegebenes Gerüst haben sich Young-Diagramme als geeignetes Hilfsmittel

tel erwiesen ⁵⁾. Dabei entspricht die Zahl der Kästchen eines Diagramms der Zahl der Gerüstplätze; die Auffüllung dieser Kästchen durch bezifferte Liganden ergibt ein Molekül. Gleiche Liganden stehen in der gleichen Zeile, verschiedene in den Spalten eines Diagramms. Die Anordnung aller Diagramme für eine gegebene Zahl von Liganden nennt man Young-Tableau, sie entspricht der Klasse von Derivaten ⁶⁾. Die Zahl der Permutationsisomere für ein Diagramm ist nach der Polyaschen Abzählmethode zu bestimmbar ⁷⁾.

Das Tetraeder zeichnet sich von allen 3-dimensionalen Gerüsten dadurch aus, daß bei Verteilung von 4 verschiedenen Liganden auf die Gerüstplätze nur ein Enantiomerenpaar entsteht ⁸⁾; zwei paarige und drei untereinander verschiedene Liganden bilden nur ein prochirales Molekül, das somit gegen Ligandenpermutation invariant ist. Für einen prochiralen Tetraeder ergeben sich die nachstehenden Diagramme, wobei zweidimensional achirale Buchstaben achirale Liganden, zweidimensional chirale entsprechend chirale Liganden kennzeichnen. Die Numerierung der Diagramme entspricht ¹⁾.



In Diagramm 4/I sind die Liganden A, A enantiotop und führen bei Substitution zu Enantiomeren, in 4/II sind F, F diastereotop und führen entsprechend zu Diastereomeren ⁹⁾. Während es für tetraedrige Gerüste offensichtlich einen eindeutigen Weg von einem prochiralen zu einem chiralen Molekül gibt, ist dies für höher koordinierte Gerüste zu klären. Die Klärung dieser Frage ist besonders in Hinblick auf die asymmetrische Katalyse, die in der Regel an höher ko-

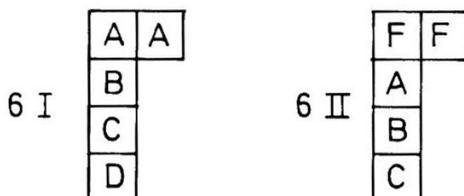
ordinierten Metallkomplexen abläuft, von Bedeutung.

Pentakoordinierte Gerüste

Für ein pentakoordiniertes Gerüst ergeben sich zwei geometrische Alternativen - C_{4v} bzw. D_{3h} - , wovon die letztere exemplarisch untersucht werden soll.

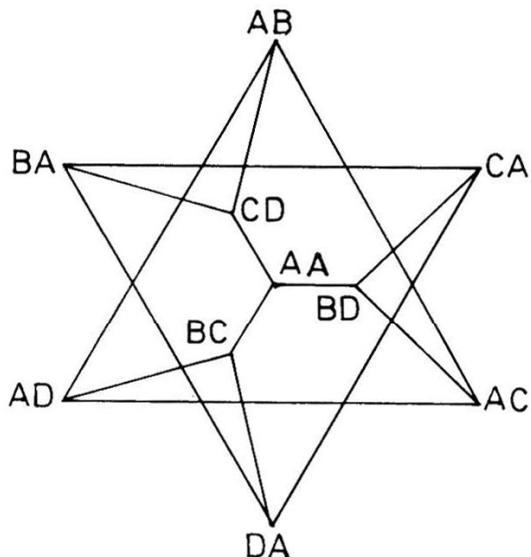
Unter Zugrundelegung der Gerüstsymmetrie D_{3h} führt eine Verteilung von 5 verschiedenen Resten auf die 5 Gerüstplätze zu 10 Enantiomerenpaaren. Diese können sich durch interne Isomerisierung ("Modes") * ineinander umwandeln, ohne daß es zum Bindungsbruch käme. Experimentell zeigt sich, daß von den 6 möglichen Modes ¹⁰⁾ die Berry-Pseudorotation (BPR) energetisch begünstigt ist. Jedes der 20 Isomeren wandelt sich durch fünf aufeinander folgende BPRs in sein Enantiomer um. Alle BPRs lassen sich durch einen Graph mit 20 Ecken (Isomeren) und 30 Kanten (BPRs) anschaulich darstellen, z. B. durch den Desargues-Levi Graph ¹¹⁾.

Verwendet man statt 5 verschiedener Liganden nur 4 verschiedene und einen paarigen, so erhält man anders als beim Tetraeder nicht eine prochirale Anordnung, sondern abhängig von der Verteilung auf diejenigen Gerüstplätze, die durch symmetrische Vertauschung ineinander überführbar sind, 6 chirale und 4 prochirale Permutationsisomere.



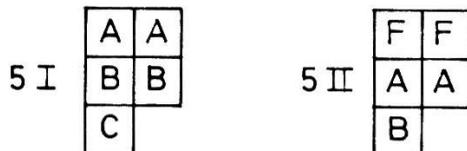
* Mode: Unterscheidbare Klasse von intramolekularen Umlagerungen

Die Liganden A, A in 6/I sind enantiotop, die Liganden F, F in 6/II entsprechend diastereotop. Die Isomerisierung durch BPRs läßt sich durch folgenden Graphen darstellen, wobei die Buchstaben an den Ecken jeweils die apicalen Liganden bezogen auf ein Standardgerüst kennzeichnen ¹²⁾:

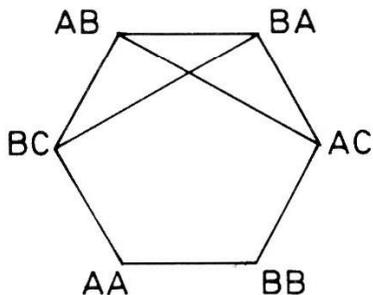


Dabei sind die Isomeren mit den Liganden A A, B C, B D und C D in apicalen Gerüstpositionen prochiral, die übrigen chiral. Anders als beim Tetraeder kann durch eine Isomerisierung aus einem prochiralen Molekül ein chirales werden - dies entspricht definitionsgemäß einer asymmetrischen Induktion.

Auch für das Diagramm 5 mit zwei paarweise gleichen und einem davon verschiedenen Liganden erhält man zwei achirale (A A und B B), zwei prochirale (B C und A C) sowie zwei chirale Permutationsisomere (A B und B A), die Enantiomere sind.



Die Isomerisierungen durch BPR lassen sich anschaulich durch folgenden Graphen darstellen; charakteristisch ist die Möglichkeit der Racemisierung von A,B in B,A durch eine BPR.



Wegen der Konformationslabilität pentakoordinierter Verbindungen ist es bisher experimentell nicht gelungen, diese in optisch aktiver Form in Lösung darzustellen oder diese Verbindungen zur asymmetrischen Synthese einzusetzen ¹³⁾.

Oktaedrisches Gerüst

Für ein hexakoordiniertes Gerüst finden wir hinsichtlich einer eindeutigen prochiralen Anordnung eine zunehmend komplexere Situation: Die Besetzung der 6 Gerüstplätze des Oktaeders mit 6 verschiedenen Liganden führt zu 15 Enantiomerenpaaren, die sich ebenfalls durch interne Isomerisierung ineinander umlagern können. Für ein Gerüst mit O_h -Symmetrie findet man 5 Modes ¹⁰⁾; welche davon die Isomerisierung in einer experimentellen Situation bestimmen, ist nicht gesichert. Eine Darstellung von Isomerisierungsgraphen findet man in ¹⁴⁾.

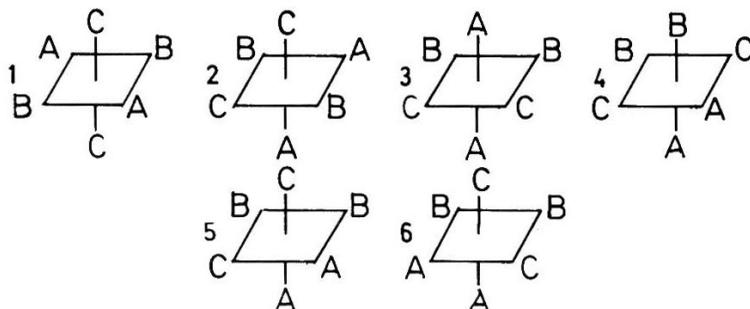
Verwendet man statt 6 verschiedener Liganden sukzessiv auch gleiche Liganden, so erhält man das Young-Tableau 1. Während die Diagramme 1 bis 4 achirale und prochirale Moleküle repräsentieren, ergeben sich von 7 und 8 an chirale und achirale Permutationsisomere. Exemplarisch soll dies für das Diagramm 8/I aufgeführt werden:

8 I

A	A
B	B
C	C

8 II

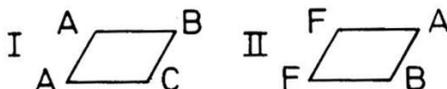
F	F
A	A
B	B



Von den 6 Permutationsisomeren sind 3 achiral und 2 chiral, Isomer 4 ist prochiral. Auch hier lassen sich wie bei pentakoordinierten Gerüsten aus prochiralen Ligandanordnungen chirale erzeugen, d. h. durch Isomerisierung asymmetrisch induzieren. Eine solche asymmetrische Synthese ließ sich jedoch bisher nicht experimentell realisieren. Durch Verwendung chelatisierender Liganden wird die konformative Beweglichkeit eingeschränkt; so sind zahlreiche Trischelatkomplexe in optisch aktiver Form bekannt¹⁵⁾. Für einige spezielle Fälle läßt sich auch hier eine Isomerisierung nachweisen¹⁶⁾.

Quadratisch planare Gerüste

Eine Alternative zu den konfigurativ labilen fünf- und sechsfach koordinierten Gerüsten bieten quadratisch planare Gerüste mit D_{4h} -Symmetrie, die sich bei zahlreichen Molekülen als konfigurativ stabil erweist. Die Verteilung von 4 Liganden auf die 4 Gerüstplätze führt zu 3, die Verteilung von 3 verschiedenen Liganden führt zu 2 Permutationsisomeren (cis/trans). Ist der paarige Ligand ein Chelat, so erhält man nur ein Isomer; dieses ist, wie alle übrigen, prochiral.



Entsprechend wie bei einem trigonalen Gerüst mit drei verschiedenen Liganden sind die durch die Molekülebene gebildeten Halbräume enantio- bzw. diastereofacial (I u. II). Addition eines Liganden D führt bei I zu Enantiomeren, bei II zu Diastereomeren. Aus dieser

quadratisch planaren Anordnung läßt sich die analoge oktaedrische Anordnung durch Besetzung apicaler Gerüstplätze mit zwei gleichen Liganden ableiten. Diese Liganden sind ebenfalls enantiotop bzw. diastereotop und führen bei Substitution zu Enantiomeren bzw. Diastereomeren (s. Abb. 10)

Neben den tetraedrischen Molekülen erfüllt diese Molekülklasse durch konfigurative Stabilität der prochiralen Vorläufer und Eindeutigkeit bei der Substitution bzw. Addition die Bedingungen, die an eine asymmetrische Reaktion zu stellen sind. Für eine effektive asymmetrische Katalyse ist darüberhinaus erforderlich, daß die Ablösung des gebildeten chiralen Substrats schnell ist gegenüber einer Isomerisierung des Komplexes.

Es gibt mittlerweile experimentelle Hinweise, daß sich mit Metallkomplexen, die diese topochemische Bedingungen erfüllen, tatsächlich eine z. T. sehr hohe asymmetrische Induktion erzielt werden kann ^{17,18}).

Literatur

- 1) E. Ruch und A. Schönhofer, *Theor. Chim. Acta* 10, 91 (1968)
- 2) E. Ruch, *Theor. Chim. Acta* 11, 183 (1968)
- 3) H. Hirschmann und K. R. Hanson, *J. Org. Chem.* 36, 3293 (1971)
- 4) J. D. Morrison und H. S. Mosher, *Asymmetric Organic Reactions* Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J. 1971
- 5) E. Ruch und A. Schönhofer, *Theor. Chim. Acta* 19, 225 (1970)
- 6) E. Ruch, *Angew. Chem.* 89, 67 (1977)
- 7) G. Polya, *Acta Math.* 73, 145 (1937); E. Ruch, W. Hässelbarth und B. Richter, *Theor. Chim. Acta* 19, 288 (1970)
- 8) V. Prelog und G. Helmchen, *Helv. Chim. Acta* 55, 2851 (1972)

- 9) K. Mislow und M. Raban, *Topics Stereochem.* 1, 1 (1967)
- 10) J. I. Musher, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 5662 (1972); W. Hässelbarth und E. Ruch, *Theor. Chim. Acta* 29, 259 (1973)
- 11) M. Randic, *Chem. Phys. Letters* 42, 283 (1976)
- 12) Alternative Darstellung: P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis und I. Ugi, *Angew. Chem.* 83, 691 (1971)
- 13) R. Luckenbach, *Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinate Phosphorus and Related Elements*, G. Thieme, Stuttgart, 1973
- 14) A. T. Balaban, *Rev. Roumaine Chim.* 18, 841 (1973)
- 15) Y. Saito, *Inorganic Molecular Dissymmetry*, Springer Verlag Heidelberg 1979
- 16) S. S. Eaton und G. R. Eaton, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 1825 (1973)
- 17) H. B. Kagan und J. C. Fiaud, *Topics Stereochem.* 10, 175 (1978)
- 18) T. Takeichi, M. Jshimori und T. Tsuruta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52, 2614 (1979)

YOUNG-TABLEAU 1

$z = 6$

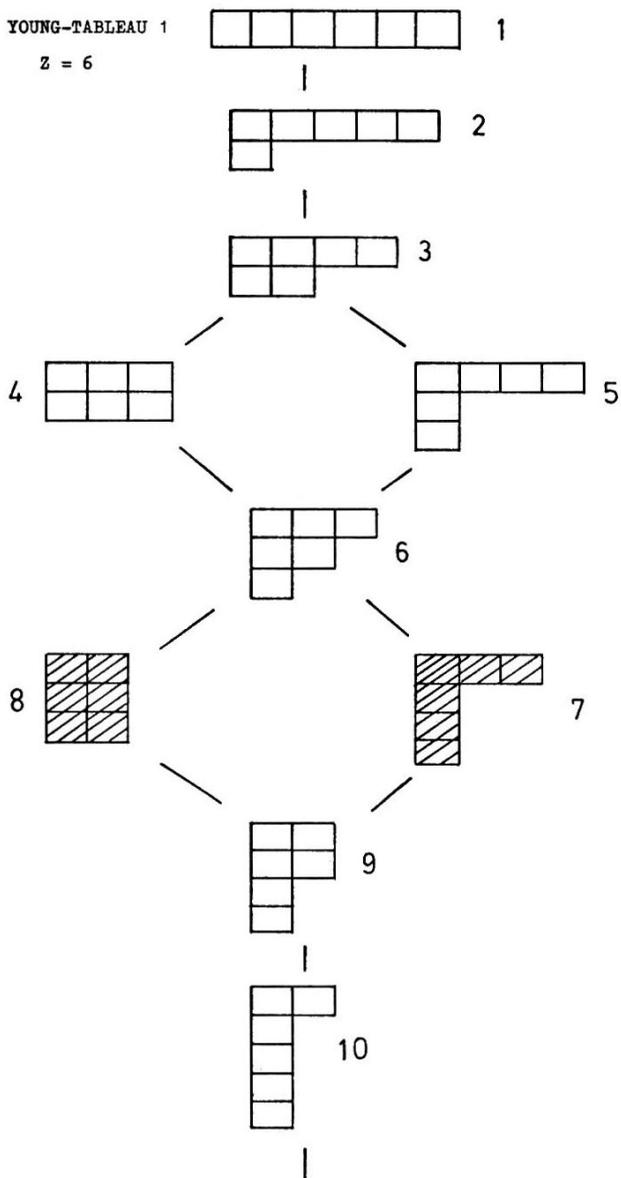


ABBILDUNG 10

