

## Werk

**Titel:** Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

**Jahr:** 1903

**Kollektion:** Mathematica

**Digitalisiert:** Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

**Werk Id:** PPN360709532

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

**LOG Id:** LOG\_0191

**LOG Titel:** a) Das asymmetrische Kohlenstoffatom.

**LOG Typ:** chapter

## Übergeordnetes Werk

**Werk Id:** PPN360504019

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

## Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain these Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

## Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen  
Georg-August-Universität Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen  
Germany  
Email: [gdz@sub.uni-goettingen.de](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

hergehenden Kapitels). Der orientierende und heuristische Wert der Raumvorstellungen für die chemische Forschung ist längst über jeden Zweifel erhoben worden.

## A. Die Stereochemie des Kohlenstoffs.

### a. Das asymmetrische Kohlenstoffatom.

**16. Das Kohlenstofftetraeder.** Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms  $C$  sind nach den Ecken eines Tetraeders gerichtet, dessen Schwerpunkt das Kohlenstoffatom selbst einnimmt. Die vier mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen ( $R_1R_2R_3R_4$ ) befinden sich an den Ecken des Tetraeders (Fig. 1).

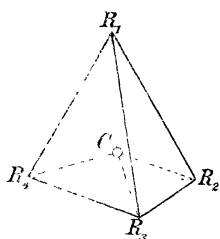


Fig. 1.

**17. Symmetrieebenen im Kohlenstofftetraeder.** Ein mit vier gleichen Gruppen behaftetes Kohlenstoffatom,  $C(R)_4$ , besitzt ebenso viele Symmetrieebenen wie das reguläre Tetraeder selbst. Deren Anzahl verringert sich jedoch, wenn die Gruppen  $R$  von einander verschieden werden. Bei einer Verbindung vom Typus  $CR_1R_2(R_3)_2$  (Fig. 2) ist noch eine einzige Symmetrieebene möglich, und zwar halbiert dieselbe die Kante  $R_3R_3$ , um auf ihr senkrecht stehend durch das Kohlenstoffatom  $C$  hindurchzugehen. Sind aber alle vier mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen verschieden, wie bei dem Typus  $CR_1R_2R_3R_4$ , so ist keine Symmetrieebene mehr vorhanden.

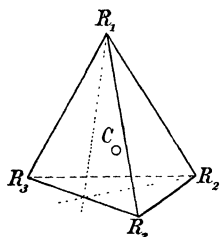


Fig. 2.

**18. Enantiomorphe Formen.** Man überzeugt sich leicht an der Hand eines Modells, dass bei Gleichheit zweier von den vier mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen,  $CR_1R_2(R_3)_2$  isomere Formen nicht auftreten können, d. h. dass eine Verbindung solcher Zusammensetzung nur in *einer* Form existiert. Zwei Tetraeder, deren vier Ecken in beliebiger Reihenfolge mit diesen Gruppen verbunden sind, lassen sich

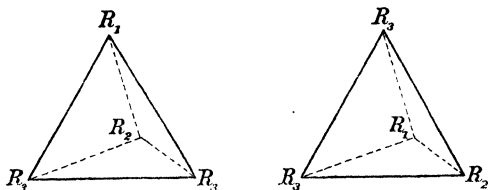


Fig. 3.

zufolge der hier noch bestehenden Symmetrie stets zur Deckung bringen, wie man aus der Figur 3 leicht ersieht, wenn man die beiden Tetraeder so ineinander ge-

setzt denkt, dass  $R_1R_2$  auf  $R_1R_2$  fällt. In solchen Fällen ist also nach der Tetraedertheorie in Übereinstimmung mit allen bisherigen Erfahrungen keine Isomerie zu erwarten, während die Strukturlehre hier isomere Formen möglich erscheinen liess.

Anders dagegen, wenn das Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Gruppen verbunden ist ( $CR_1R_2R_3R_4$ ).

Stellt man eine solche Verbindung an der Hand eines Tetraedermodells dar, und vertauscht die Plätze zweier beliebiger Substituenten miteinander, so kann das hierdurch entstehende Tetraeder mit dem ursprünglichen nicht mehr zur Deckung gebracht werden, sie verhalten sich vielmehr wie

Gegenstand zu Spiegelbild

(Fig. 4). Um z. B. von

$R_4$  über  $R_3$ ,  $R_2$  nach  $R_1$

zu gelangen, muss man

sich in dem einen Fall

im Sinne einer Rechts-

schraube, im andern im

Sinne einer Linksschraube

bewegen. Im übrigen sind an beiden

Tetraedern sämtliche Atome in Bezug

auf ihre wechselseitige Lage

völlig gleich angeordnet, so dass

irgend welche chemische Verschieden-

heit der beiden Verbindungen undenkbar

ist. Dagegen steht die ver-

schiedene schraubenförmige Anordnung

im Einklang mit einer Drehung

der Ebene des polarisierten Lichtes;

denn eine solche tritt nur in asym-

metrischen Medien auf.

Man bezeichnet ein mit vier verschiedenen Gruppen

verbundenes Kohlenstoffatom nach van't Hoff als „asymmetrisches“ Kohlenstoffatom.

Wo also ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorliegt, wird

man je zwei räumlich isomere (*stereomere*) Modifikationen zu

erwarten haben, die sich zu einander wie Gegenstand zu Spiegelbild

verhalten. Zufolge ihrer molekularen Asymmetrie lenken sie die Ebene

des polarisierten Lichtes ab, und zwar in entgegengesetzter Richtung.

In diesem Sinne betrachtet man die obigen Symbole als die „Konfiguration“

der rechts- und linksdrehenden Form. Die beiden aktiven

Formen bezeichnet man als *enantiomorph*.

Die Erfahrung hat nun gelehrt, dass, wo immer ein asymme-

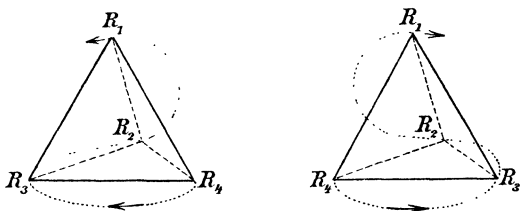


Fig. 4.

Sinne einer Linksschraube bewegen. Im übrigen sind an beiden Tetraedern sämtliche Atome in Bezug auf ihre wechselseitige Lage völlig gleich angeordnet, so dass irgend welche chemische Verschiedenheit der beiden Verbindungen undenkbar ist. Dagegen steht die verschiedene schraubenförmige Anordnung im Einklang mit einer Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes; denn eine solche tritt nur in asymmetrischen Medien auf.

Man bezeichnet ein mit vier verschiedenen Gruppen verbundenes Kohlenstoffatom nach van't Hoff als „asymmetrisches“ Kohlenstoffatom.

Wo also ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorliegt, wird man je zwei räumlich isomere (*stereomere*) Modifikationen zu erwarten haben, die sich zu einander wie Gegenstand zu Spiegelbild verhalten. Zufolge ihrer molekularen Asymmetrie lenken sie die Ebene des polarisierten Lichtes ab, und zwar in entgegengesetzter Richtung. In diesem Sinne betrachtet man die obigen Symbole als die „Konfiguration“ der rechts- und linksdrehenden Form. Die beiden aktiven Formen bezeichnet man als *enantiomorph*.

Die Erfahrung hat nun gelehrt, dass, wo immer ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden ist, auch eine *Rechts-* und *Linksform* (*d-* und *l-Form*) existiert, und dass mit dem Verschwinden der Asymmetrie, d. h. bei Gleichheit von mindestens zwei Substituenten des Kohlenstoffatoms, auch die optische Aktivität und Isomerie verschwindet.

Andererseits ist zum Zustandekommen enantiomorpher Formen nicht immer die Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms erforderlich. In einzelnen Fällen wird ohne Mitwirkung eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms durch eine ganz besondere Gruppierung im Molekül das Auftreten enantiomorpher, d. h. optisch aktiver Formen ermöglicht. Doch handelt es sich hierbei nur um Ausnahmefälle; praktisch kommen für molekulare Asymmetrie fast ausschliesslich die Verbindungen des asymmetrischen Kohlenstoffs in Betracht.

Von den überaus zahlreichen, asymmetrischen Kohlenstoff enthaltenden, optisch aktiven Verbindungen seien hier nur einige Beispiele genannt: Weinsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Mandelsäure, Traubenzucker, Amylalkohol, Coniin, Chinin.

**19. Die racemische (r) Verbindung.** Neben den beiden optisch aktiven Formen ist nun in den meisten Fällen eine dritte Modifikation desselben Körpers bekannt, der die beiden charakteristischen Eigenschaften der aktiven Formen fehlen: weder dreht sie in Lösung die Ebene des polarisierten Lichtes, noch besitzt sie im krystallisierten Zustande hemiedrische Flächen. Eine solche Verbindung kann durch Zusammenbringen gleicher Teile der d- und l-Modifikation erhalten werden, und ist umgekehrt nach später zu beschreibenden Methoden in die beiden optisch aktiven Formen spaltbar. Dementsprechend rührt ihre optische Inaktivität davon her, dass die beiden gleich grossen, aber entgegengesetzt gerichteten Drehungen der aktiven Formen sich paralysieren. Aus dem analogen Grunde heben sich die hemiedrischen Krystallflächen der aktiven Formen auf, um einer höheren Symmetriiform Platz zu machen. Das klassische Beispiel hierfür bietet die Traubensäure, entstanden aus gleichen Teilen d- und l-Weinsäure, von der auch die Bezeichnung Racemverbindung entlehnt ist (*acide racémique* = Traubensäure).

#### b. Die Gewinnung optisch aktiver Verbindungen.

Wie man durch Vereinigung der beiden optischen Antipoden die inaktive (racemische) Verbindung gewinnt, so kann man umgekehrt aus einer racemischen Verbindung durch Spaltung die aktiven Formen des betreffenden Körpers erhalten. Eine solche Spaltung aber erfordert wegen der Übereinstimmung der beiden Komponenten in den chemischen und physikalischen Eigenschaften ganz besondere Mittel.

Von den hierzu dienenden Methoden seien hier die wichtigsten genannt:

- |   |                                       |
|---|---------------------------------------|
| 1) Spaltung durch Anwendung aktiver Verbindungen,           | } Methoden<br>von<br><i>Pasteur</i> . |
| 2) " " " von Organismen,                                    |                                       |
| 3) Spontane Spaltung (Umwandlungstemperatur),               |                                       |
| 4) Spaltung durch fraktionierte Veresterung und Verseifung. |                                       |

**20. Spaltung durch Anwendung aktiver Verbindungen.** Das Prinzip dieser Methode ist das folgende: Kombiniert man eine inaktive (Racem-)Verbindung, bestehend aus den beiden optischen Antipoden dA und lA mit ein und derselben optisch aktiven Substanz z. B. dB, so erhält man offenbar ein Gemisch der beiden optisch aktiven Verbindungen dAdB und lAdB. Die Raumformeln dieser beiden Körper verhalten sich ihrerseits natürlich nicht mehr wie Gegenstand zu Spiegelbild. In Übereinstimmung hiermit zeigen auch diese beiden Verbindungen in ihrem gesamten Verhalten wesentliche Differenzen. So besitzen solche Verbindungen z. B. sehr oft eine derartig verschiedene Löslichkeit, dass man sie durch fraktionierte Krystallisation von einander trennen kann. Hat man nun dAdB von lAdB auf diese Weise gesondert, so kann man durch einfache Spaltungsreaktionen dA und lA, jedes für sich, isolieren.

Diese von *Pasteur*<sup>97)</sup> entdeckte und zuerst zur Zerlegung von Traubensäure in d- und l-Weinsäure benutzte Methode findet sehr häufig Anwendung. Ursprünglich auf die Spaltung inaktiver Säuren oder Basen beschränkt, ist sie neuerdings durch *Erlenmeyer*<sup>98)</sup> und *Neuberg*<sup>99)</sup> auch auf andere Körperklassen ausgedehnt worden.

**21. Spaltung durch Anwendung von Organismen**<sup>100)</sup>. Lässt man in der Lösung einer optisch inaktiven (Racem-)Verbindung gewisse Organismen, Hefearten, Spaltpilze vegetieren, so findet in vielen Fällen eine Aktivierung der Lösung statt, die dadurch verursacht wird, dass der betreffende Organismus resp. die in ihm wirksame Substanz, sein „Enzym“, die eine aktive Modifikation zerstört, während die enantiomorphe Form nahezu intakt bleibt.

Die Verschiedenheit im Verhalten solcher Organismen gegen die stereomeren (d- und l-)Formen eines Körpers ist darauf zurückzuführen, dass die Eiweisssubstanz der Organismen selbst asymmetrische, optisch aktive Moleküle besitzt. Einer optisch aktiven Substanz gegenüber sind aber die beiden enantiomorphen Formen nicht mehr gleichwertig.

97) Ann. chim. phys. (3) 38 (1853), p. 437.

98) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), p. 976.

99) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), p. 1192.

100) *Pasteur*, Paris C. R. 46 (1858), p. 615; 51 (1860), p. 298.