

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_0202

LOG Titel: 25. Die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden

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 there 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

sehr komplizierte Gebilde im Sinne der Stereochemie darstellen, ein bemerkenswerter Parallelismus zwischen sterischer Ähnlichkeit und Enzymwirkung: sterisch einander sehr nahestehende Körper reagieren gewissen Enzymen, z. B. Hefe gegenüber mit gleicher Geschwindigkeit, während sterisch von einander sehr verschiedene Körper auch wesentlich von einander abweichende Reaktionsgeschwindigkeiten aufweisen¹⁰⁶), sodass andererseits das Verhalten gegen Enzyme zur Erkennung stereochemischer Differenzen dienen kann.

Eine Erklärung für das verschiedene Verhalten eines Enzyms gegen sterisch verschiedene Körper, worunter keineswegs nur Spiegelbildisomere zu verstehen sind, liegt nach *E. Fischer* in dem asymmetrischen Bau des Enzymmoleküls: wenn ein Angriff eines Enzyms auf ein Molekül erfolgen soll, muss eine Ähnlichkeit der molekularen Konfiguration des Enzyms und des Angriffsobjektes bestehen wie zwischen „Schloss und Schlüssel“¹⁰⁷).

25. Die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden. Allen optisch aktiven Verbindungen ist die Fähigkeit gemeinsam, unter gewissen Bedingungen ihre Aktivität einzubüßen und in das Racemat überzugehen.

Eine solche Inaktivierung (*Racemisierung*) wird in erster Linie durch die Wärme, ferner durch gewisse katalytisch wirkende Agentien, wie Säuren oder Basen bewirkt. Zum Verständnis dieser Thatsache hat man sich zu vergegenwärtigen, dass die Stabilität der beiden aktiven Modifikationen nur eine geringe ist. „Kinetisch ist vorauszusehen, dass, wenn die Stabilität eine geringe ist und zu Umwandlung führt, Gleichgewicht bei der inaktiven Mischung liegen muss. Da in Anbetracht der vollständigen mechanischen Symmetrie das Streben nach Umwandlung bei beiden Isomeren gleich ist, wird stets von dem im Überschuss vorhandenen Isomeren mehr zur Umwandlung gelangen, bis also gleiche Quantitäten beider Modifikationen vorhanden sind“¹⁰⁸).

Hierin liegt zugleich die Erklärung für die experimentell bewiesene Thatsache, dass aus einer Racemverbindung durch Erhitzen oder andere katalytische Einflüsse niemals ein optisch aktiver Körper entstehen kann. Die direkte Umwandlung einer optisch aktiven Verbindung in ihren Antipoden unter Vermeidung des Racemats gelang

106) *E. Fischer* u. *Thierfelder*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27 (1894), p. 2036; *E. Fischer*, Ztschr. physiol. Chem. 26 (1898), p. 60.

107) Ztschr. physiol. Chem. 26 (1898), p. 82; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27 (1894), p. 2992.

108) *van't Hoff*, Die Lagerung der Atome im Raume, 1894, p. 32; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10 (1877), p. 1620.

*Walden*¹⁰⁹⁾ in einer Reihe von Fällen dadurch, dass er in der betreffenden optisch aktiven Verbindung $CR_1R_2R_3R_4$ einen der am asymmetrischen Kohlenstoffatom stehenden Substituenten durch einen andern (R_5) ersetzte, wodurch, unter bestimmten Bedingungen, eine neue optisch aktive Substanz entstand; wurde sodann diese Substitution durch gewisse Agentien wieder rückgängig gemacht, so resultierte die Verbindung $CR_1R_2R_3R_4$ in Form des optischen Antipoden des Ausgangsmaterials.

26. Die Bildung von Körpern mit asymmetrischem Kohlenstoff.

Beim Aufbau einer Verbindung des asymmetrischen Kohlenstoffatoms aus symmetrischem Material wird niemals direkt ein optisch aktives Produkt erhalten. Eine so gewonnene Verbindung ($CR_1R_2R_3R_4$) stellt stets ein optisch inaktives, äquimolekulares Gemenge der beiden enantiomorphen Formen dar.

Die Erklärung hierfür bietet nach *Le Bel* das „Gesetz der grossen Zahlen“: „Kann ein Ereignis sich auf zweierlei Weise vollziehen und liegt keinerlei Grund vor, dass die erste Art vor der zweiten den Vorzug verdient, so wird, wenn das Ereignis m -mal nach der ersten und m' -mal nach der zweiten Art stattgefunden hat, das Verhältnis m/m' sich der Einheit nähern, wenn $m + m'$ über alle Grenzen wächst. Wenn nun aus einem symmetrischen Körper ein asymmetrischer durch Substitution entstanden ist, so ist die Asymmetrie durch die stattgehabte Substitution eingeführt. Das Radikal oder das Atom, dessen Substitution die Dissymmetrie bewirkt hat, besass früher eine Homologe, welche mit ihm symmetrisch war in Bezug auf einen Punkt oder eine Ebene der Symmetrie. Da diese Radikale sich in ganz ähnlichen dynamischen und geometrischen Bedingungen vorfinden, so muss, falls m und m' angeben, wie oft jedes von ihnen substituiert worden ist, m/m' sich der Einheit nähern, wenn die Zahl dieser Substitutionen über jede messbare Grenze hinauswächst. Wenn daher die Substitution eines dieser homologen Radikale den rechtsdrehenden Körper erzeugt, so wird das andere den linksdrehenden bilden, und beide werden demnach in gleichen Mengen anwesend sein“¹¹⁰⁾.

Der künstliche Aufbau optisch aktiver Verbindungen gelingt daher nur auf dem Umwege über die Racemkörper, aus denen dann die aktiven Formen durch Spaltung erhalten werden.

Im Gegensatze hierzu ist der lebende Organismus zur direkten

109) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28 (1895), p. 2766; 29 (1896), p. 133; 30 (1897), p. 3146; 32 (1899), p. 1833 u. s. w.

110) Bull. soc. chim. (2) 22 (1874), p. 346.