

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_0204

LOG Titel: c) Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

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

Bildung aktiver Substanzen aus inaktivem Material in hohem Grade befähigt. So bildet die Pflanze aus Kohlensäure und Wasser die grosse Zahl der optisch aktiven Kohlenhydrate.

Die Erklärung hierfür liegt nach *E. Fischer's* Theorie darin, dass die Kohlensäure von den komplizierten optisch aktiven Substanzen des Chlorophyllkornes resp. der assimilierenden Pflanzenzelle gebunden wird, und dass dann unter dem Einfluss der einmal bestehenden Asymmetrie auch die synthetische Umwandlung in Zucker sich asymmetrisch vollzieht¹¹¹⁾.

Mit dieser Erklärung war zugleich für die direkte künstliche Synthese eines aktiven Körpers der Weg vorgezeichnet: Wenn man von einer Verbindung *AB*, bestehend aus dem optisch aktiven Teil *A* und dem inaktiven *B* ausgeht, in *B* ein asymmetrisches Kohlenstoffatom einführt, und den ursprünglichen aktiven Teil *A* nunmehr abspaltet, so sollte die aus *B* synthetisch erhaltene Verbindung *B'* eventuell optisch aktiv sein.

Nachdem eine Reihe von Forschern vergebliche Versuche nach dieser und ähnlicher Richtung hin angestellt hatten, gelang es kürzlich *Marckwald*, dies interessante Problem zu lösen. Das Wesentliche seiner Methode ist die direkte Bildung einer optisch aktiven Substanz aus inaktivem Material unter Mitwirkung einer anderen optisch aktiven Verbindung. Für die, hierdurch noch nicht aufgeklärte *Primärentstehung* optisch aktiver Substanz in der Natur sucht neuerdings *Byk* eine experimentell begründete Erklärung zu geben¹¹²⁾.

c. Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

27. Verbindungen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Betrachten wir im folgenden solche Verbindungen, in denen zwei oder mehr asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind. Einen Körper, der zwei asymmetrische Kohlenstoffatome in direkter Bindung enthält, können wir, wie die Figur 5 zeigt, durch zwei in einer Ecke zusammenstossende Tetraeder darstellen. Genau so gut wie die in der Figur dargestellte Konfiguration entspricht nun aber den Voraussetzungen der Theorie jede andere, durch Drehung der beiden Tetraeder um ihre Verbindungsaxe erhaltene Stellung. Hieraus würde sich eine zahllose Menge von Isomeren ergeben. Dem aber wider-

111) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27 (1894), p. 3230; s. auch *van't Hoff*, Die Lagerung der Atome im Raume 1894, p. 29.

112) *Marckwald*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37 (1904), p. 349; *Byk*, Ztschr. physik. Chem. 49 (1904), p. 641.

sprechen die experimentellen Erfahrungen. Man muss vielmehr annehmen, dass von allen möglichen Konfigurationen eine die stabilste ist. „Bei der durch die Grundauffassung zugelassenen ‘freien Drehung’

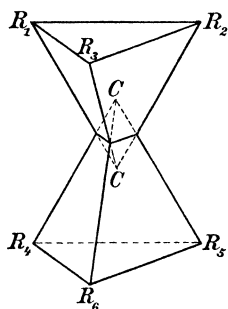
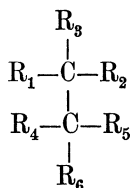


Fig. 5.

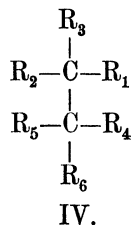
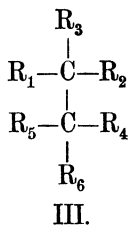
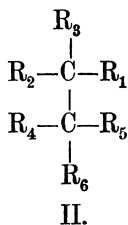
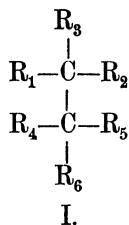
wird die gegenseitige Wirkung der Gruppen $R_1R_2R_3$ einer- und $R_4R_5R_6$ andererseits zu einer einzigen ‘bevorzugten Konfiguration’ führen. Deren Wahl ist vorläufig einerlei und wir nehmen als solche die von der Figur vorgestellte Lage, wo R_1 über R_4 , R_2 über R_5 , R_3 über R_6 befindlich ist“¹¹³⁾.

Ermitteln wir nunmehr, wieviel Stereomere bei Wahrung der „bevorzugten Konfiguration“ möglich sind. Zu diesem Zwecke stellen wir uns die Kombination der beiden Tetraeder durch eine Art Projektion in der Ebene nach E. Fischer folgendermassen dar:



aus der man die entsprechenden räumlichen Tetraedersymbole leicht rekonstruieren kann.

Vertauscht man nun R_1 mit R_2 oder R_4 mit R_5 , so erhält man neben der obigen Form I. die folgenden drei Stereomeren¹¹⁴⁾:



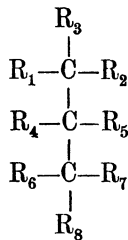
Dagegen führt z. B. die Vertauschung von R_1 und R_3 in I. zu keinem neuen Isomeren. Denn im Sinne der Voraussetzung einer „bevorzugten Konfiguration“ würde sich das obere Tetraeder so drehen, dass II. resultiert.

113) *van't Hoff*, Die Lagerung der Atome im Raume, 1894, p. 36; cf. 1877, p. 6.

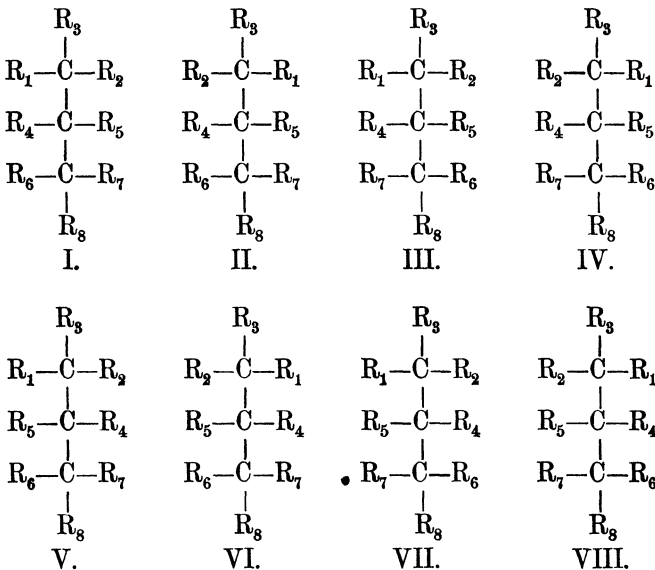
114) Durch Vertauschung zweier an *verschiedene* Kohlenstoffatome gebundenen Gruppen, z. B. R_1 und R_4 würden keine Stereomere, sondern Strukturisomere resultieren.

Von diesen vier Symbolen verhalten sich je zwei wie Gegenstand zu Spiegelbild, und zwar I und IV, II und III. Sie stellen je zwei zueinander gehörige optische Antipoden dar.

28. Verbindungen mit drei und vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Bei Körpern, die drei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, wächst die Zahl der Stereoisomeren auf acht. Eine Verbindung des Typus:



wird durch Vertauschung von R_1 mit R_2 , R_6 mit R_7 zunächst vier Stereoisomere geben, deren Zahl sich verdoppelt, wenn man in ihnen R_4 mit R_5 vertauscht:



Hier stellen I. und VIII., II. und VII., III. und VI., IV. und V. optische Antipoden dar.

Die entsprechende Aufzählung zeigt unmittelbar, dass bei Anwesenheit von vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen die Anzahl der aktiven Formen 16 beträgt, von denen wieder je zwei optische Antipoden darstellen.

29. Allgemeine Regeln über die Anzahl der Stereoisomeren.
Allgemein beträgt daher bei Verbindungen mit n asymmetrischen Kohlenstoffatomen die Anzahl der stereoisomeren Formen

$$2^n.$$

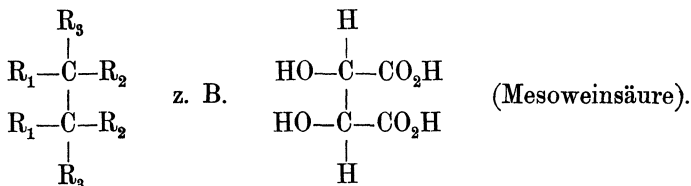
Für die Richtigkeit dieser Formel sind zahlreiche experimentelle Belege vorhanden. In vielen Fällen sind die hiernach zu erwartenden Stereoisomeren bereits vollzählig, oder zum grossen Teil bekannt.

Der für die Anzahl der Stereoisomeren gegebene Ausdruck 2^n bedarf nun aber gewisser Einschränkungen, weil nämlich bei Kongruenz mehrerer im Molekül vorhandener asymmetrischer Kohlenstoffatome

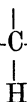
1) die Asymmetrie sich innerhalb des Moleküls selbst aufheben kann, und

2) mehrere der sonst denkbaren aktiven Formen einander gleich werden.

1. Es giebt Körper, bei denen trotz des Vorhandenseins asymmetrischer Kohlenstoffatome eine Spaltung in aktive Formen unmöglich ist. Solche Verbindungen treten da auf, *wo zwei oder eine andere gerade Anzahl von asymmetrischen Kohlenstoffatomen vorhanden, im übrigen aber das Molekül derart symmetrisch gebaut ist, dass die unter einander verschiedenen Gruppen, die an dem einen asymmetrischen Kohlenstoffatom haften, dieselben sind wie an einem korrespondierenden andern:*

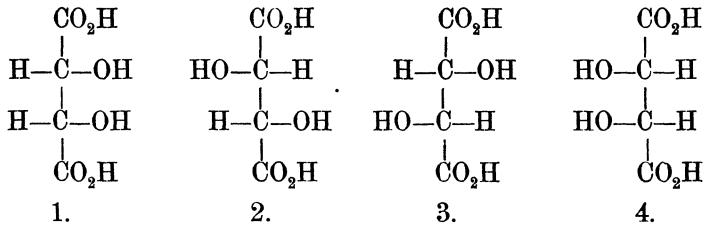


Beide Kohlenstoffatome, das obere wie das untere, sind bei der Meso-weinsäure asymmetrisch, denn sie sind mit vier verschiedenen Substituenten (H, OH, CO₂H und OH-C-CO₂H) verbunden.



Die Gruppierung dieser Substituenten ist aber eine solche, dass oberhalb und unterhalb einer zwischen den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen gedachten Ebene Symmetrie herrscht.

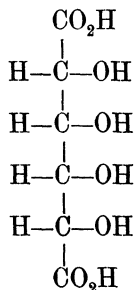
Im allgemeinen Schema der vier, bei Anwesenheit von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen möglichen Stereoisomeren, stellen sich die isomeren Weinsäuren folgendermassen dar.



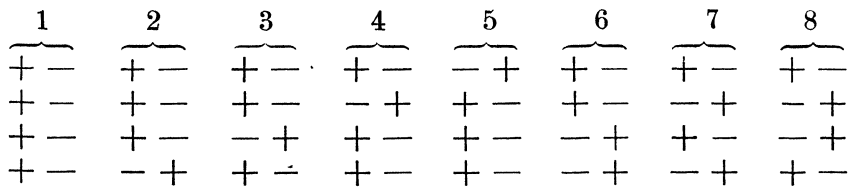
Symb. 1 ist offenbar mit der obigen Formel identisch. Symb. 2 und 3 besitzen keine Symmetrieebenen, sie sind durch Drehung in der Papierebene nicht zur Deckung zu bringen, verhalten sich vielmehr wie Spiegelbilder zu einander. Sie repräsentieren die beiden aktiven Formen, die l- und d-Weinsäure. 1. und 4. dagegen sind mit einander identisch, denn sie können durch Drehung um 180° in der Papierebene zur Deckung gebracht werden. Sie stellen den inaktiven, nicht spaltbaren Typus der Weinsäure, die Mesoweinsäure dar. Die Inaktivität wird hervorgerufen durch intramolekulare Kompensation zweier asymmetrischer Komplexe, resp. die Symmetrie der Formel.

Die Zahl der Stereoisomeren beträgt demnach hier nur drei.

2. Der unter 2) genannte Fall, in dem die Zahl der aktiven Formen 2^n sich verringert, liegt z. B. bei den Zuckersäuren vor. Schreiben wir dieselbe:



so sollten nach der allgemeinen Regel zufolge der Anwesenheit von vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen zunächst 16 Isomere resultieren. Bezeichnen wir die Gruppierung $\text{H}-\text{C}-\text{OH}$ mit +, die daraus durch Umtausch gewonnene $\text{HO}-\text{C}-\text{H}$ mit -, so lassen sich die 16 Isomeren durch folgende acht Typen darstellen¹¹⁵⁾:



115) *van't Hoff*, Die Lagerung der Atome im Raume, 1894, p. 56.

Nun können die beiden Formen 1 durch Drehung um 180° in der Papierebene zur Deckung gebracht werden, da hierbei $+$ in $-$ und $-$ in $+$ übergeht. Sie sind also identisch. Ferner sind sie infolge ihres symmetrischen Baues durch intramolekulare Kompensation inaktiv und unspaltbar. Dasselbe gilt von den beiden identischen Formen 8. Identisch sind ferner die (aktiven) Formen 2 mit 5, und endlich 3 mit 4, denn auch diese können durch Drehung um 180° in der Papierebene zur Deckung gebracht werden. Es bleiben demnach in diesem Fall acht aktive und zwei inaktive unspaltbare Formen.

Diese sämtlichen zehn Stereoisomeren sind bei den Zuckersäuren experimentell gefunden worden.

Wenn demnach, wie in 1) und 2), eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen vorliegt, von denen jedes asymmetrisch, aber mit einem andern kongruent ist, so erleidet die Formel 2^n folgende Einschränkung:

$$N = 2^{n-1} + 2^{\frac{n}{2}-1}$$

$$Na = 2^{n-1} \qquad Ni = 2^{\frac{n}{2}-1},$$

wo n die Anzahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome,

N die Gesamtzahl der möglichen Stereoisomeren,

Na die Anzahl der optisch aktiven, Ni die der inaktiven, nicht spaltbaren Formen darstellt¹¹⁶⁾.

Die Anzahl der Racemformen ergibt sich aus folgender einfacher Überlegung: Da einer jeden optisch aktiven Verbindung eine solche von gleich grossem, aber entgegengesetzt gerichtetem Drehungsvermögen entspricht, und da beide zu einer Racemform zusammentreten, so ist, wenn Na die Zahl der aktiven Formen bedeutet, die Zahl der Racemverbindungen

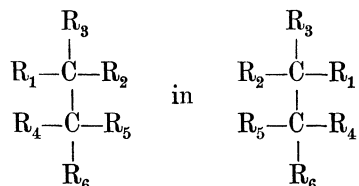
$$r = \frac{1}{2} Na.$$

30. Umlagerungen aktiver Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Eine optisch aktive Verbindung mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom liefert als einziges Umlagerungsprodukt (z. B. beim Erhitzen) ihren optischen Antipoden, der mit dem ursprünglich vorhandenen Körper ein inaktives Gemenge bildet (s. Nr. 25). Bei Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen sind die Verhältnisse komplizierter.

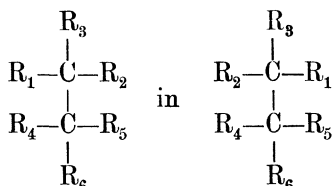
In einem Molekül, das zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, kann eine Konfigurationsänderung sowohl an dem einen, wie an

116) Bezüglich einer weiteren Einschränkung der Formel 2^n bei „Pseudoasymmetrie“ vgl. *E. Fischer*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24 (1891), p. 1839 u. 4214.

dem anderen asymmetrischen Kohlenstoffatom vor sich gehen. In diesem Falle wird offenbar der Körper:



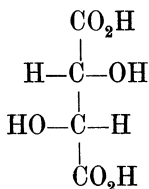
übergehen und somit das Spiegelbild des ursprünglichen Körpers, sein optischer Antipode, resultieren. Die Umwandlungsgeschwindigkeit braucht aber nicht für beide asymmetrische Kohlenstoffatome die gleiche zu sein. Vielmehr kann sich eine der beiden asymmetrischen Gruppierungen umlagern, während die andere noch unverändert bleibt. Hierbei geht z. B.



über. Wie man sieht, verhalten sich diese beiden Symbole nicht wie Gegenstand zu Spiegelbild. Sie stellen demnach keine optischen Antipoden, sondern optisch aktive Stereomere im allgemeinen Sinne dar.

31. Konfigurationsbestimmung bei Stereomeren. Eine Entscheidung, welches von zwei Spiegelbildsymbolen der d-, und welches der l-Form einer aktiven Verbindung entspricht, lässt sich nicht erbringen. Die Wahl zwischen den beiden Spiegelbildern für eine bestimmte aktive Form, z. B. die d-Zuckersäure, muss willkürlich getroffen werden. „Nachdem das geschehen“, sagt *E. Fischer*¹¹⁷), „hört aber jede weitere Willkür auf; vielmehr sind nun die Formeln für alle optisch aktiven Verbindungen, welche jemals mit der Zuckersäure experimentell verknüpft worden, festgelegt.“

Hieran anknüpfend hat *Fischer* für die d-Weinsäure die Konfiguration



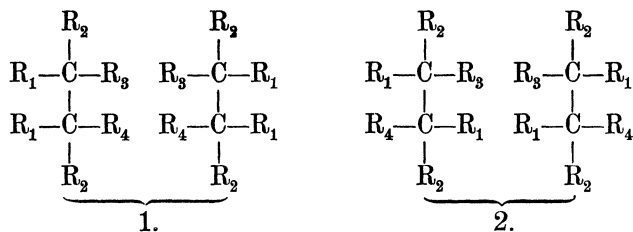
ermittelt¹¹⁸).

117) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27 (1894), p. 3217.

118) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29 (1896), p. 1377.

Von einer solchen Willkür unabhängig aber ist die Wahl des „Typus“, zu dem die aktiven Formen einer, mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthaltenden Verbindung gehören, wobei unter „Typus“ der für eine Racemform in Betracht kommende Komplex zweier Spiegelsymbole zu verstehen ist.

Finden wir z. B., dass eine optisch aktive Verbindung $CR_1R_2R_3 - CR_1R_2R_4$ beim Ersatz von R_4 durch R_3 einen inaktiven, unspaltbaren Körper $CR_1R_2R_3 - CR_1R_2R_3$ liefert, so muss diese Verbindung dem Typus 1. angehören;



Denn aus dem Typus 1. entsteht offenbar beim Ersatz von R_4 durch R_3 eine symmetrische Formel von der Art der durch intramolekulare Kompensation inaktiven Mesoweinsäure, während Typus 2. hierbei eine aktive Verbindung von der Art der d- oder l-Weinsäure ergeben müsste.

d. Numerischer Wert des Drehungsvermögens.

32. Allgemeines. Der numerische Wert des optischen Drehungsvermögens einer Substanz wird ausgedrückt durch die Molekularrotation $[M]$, d. h. das Produkt aus dem Molekulargewicht und der spezifischen Rotation $[\alpha]$, dividiert durch 100.

Die spezifische Drehung ist für flüssige, im reinen Zustand untersuchte Körper

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d},$$

wo α den bei der Versuchstemperatur beobachteten Drehungswinkel, l die Länge der drehenden Schicht in Dezimetern, und d die Dichte bezeichnet.

Für Körper, die in einem indifferenten Lösungsmittel untersucht werden, ist

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p \cdot d},$$

wo p die Anzahl Gramme aktiver Substanz in 100 g Lösung, d die Dichte der Lösung bezeichnet.