

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_0207

LOG Titel: 29. Allgemeine Regeln über die Anzahl der Stereomeren

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

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

$$2^n.$$

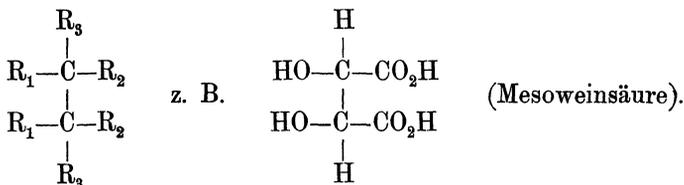
Für die Richtigkeit dieser Formel sind zahlreiche experimentelle Belege vorhanden. In vielen Fällen sind die hiernach zu erwartenden Stereoisomeren bereits vollzählig, oder zum grossen Teil bekannt.

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:*

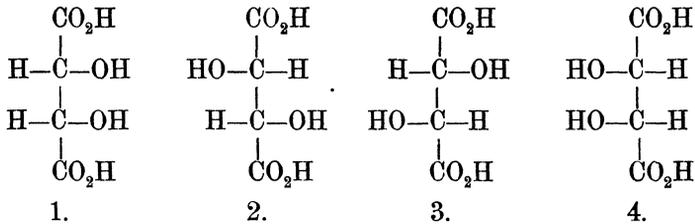


Beide Kohlenstoffatome, das obere wie das untere, sind bei der Meso-weinsäure asymmetrisch, denn sie sind mit vier verschiedenen Substituenten (H, OH, CO₂H und OH-C-CO₂H) verbunden.



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

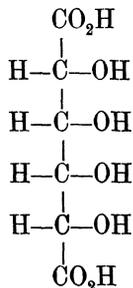
Im allgemeinen Schema der vier, bei Anwesenheit von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen möglichen Stereoisomeren, stellen sich die isomeren Weinsäuren folgendermassen dar.



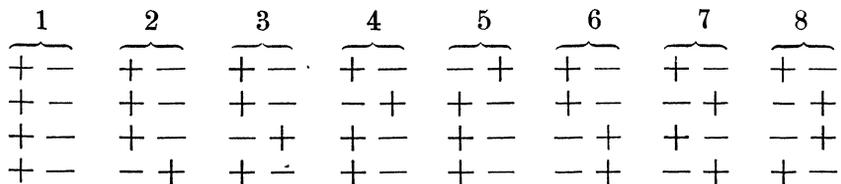
Symb. 1 ist offenbar mit der obigen Formel identisch. Symb. 2 und 3 besitzen keine Symmetrieebenen, sie sind durch Drehung in der Papierebene nicht zur Deckung zu bringen, verhalten sich vielmehr wie Spiegelbilder zu einander. Sie repräsentieren die beiden aktiven Formen, die l- und d-Weinsäure. 1. und 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.