



Carsten Schmuck

Basisbuch Organische Chemie

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

Die Informationen in diesem Produkt werden ohne Rücksicht auf einen eventuellen Patentschutz veröffentlicht. Warennamen werden ohne Gewährleistung der freien Verwendbarkeit benutzt. Bei der Zusammenstellung von Texten und Abbildungen wurde mit größter Sorgfalt vorgegangen. Trotzdem können Fehler nicht vollständig ausgeschlossen werden. Verlag, Herausgeber und Autoren können für fehlerhafte Angaben und deren Folgen weder eine juristische Verantwortung noch irgendeine Haftung übernehmen. Für Verbesserungsvorschläge und Hinweise auf Fehler sind Verlag und Herausgeber dankbar.

Alle Rechte vorbehalten, auch die der fotomechanischen Wiedergabe und der Speicherung in elektronischen Medien. Die gewerbliche Nutzung der in diesem Produkt gezeigten Modelle und Arbeiten ist nicht zulässig. Fast alle Produktbezeichnungen und weitere Stichworte und sonstige Angaben, die in diesem Buch verwendet werden, sind als eingetragene Marken geschützt. Da es nicht möglich ist, in allen Fällen zeitnah zu ermitteln, ob ein Markenschutz besteht, wird das ©-Symbol i. d. R. nicht verwendet.

Es konnten nicht alle Rechteinhaber von Abbildungen ermittelt werden. Sollte dem Verlag gegenüber der Nachweis der Rechteinhaberschaft geführt werden, wird das branchenübliche Honorar nachträglich gezahlt.

10 9 8 7 6 5 4 3 2 1

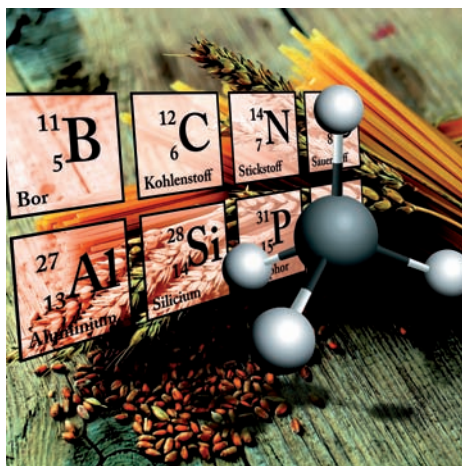
15 14 13

ISBN 978-3-86894-061-9 (Print); 978-386326-705-6 (PDF)

© 2013 by Pearson Deutschland GmbH
Martin Kollar Str. 10–12, D-81829 München
Alle Rechte vorbehalten
www.pearson.de
A part of Pearson plc worldwide

Lektorat:	Kathrin Mönch, kmoench@pearson.de
Korrektorat:	Manuela Kupfer, Marburg
Covergestaltung und Titelbild:	Thomas Arlt, tarlt@adesso21.net /Carsten Schmuck
Herstellung:	Martha Kürzl-Harrison, mkuerzl@pearson.de
Satz:	PTP-Berlin Protago-TEX-Production GmbH, Germany (www.ptp-berlin.de)
Druck und Weiterverarbeitung:	GraphyCems, Villatuerta

Printed in Spain



Carsten Schmuck

Basisbuch Organische Chemie

PEARSON

Higher Education

München • Harlow • Amsterdam • Madrid • Boston
San Francisco • Don Mills • Mexico City • Sydney
a part of Pearson plc worldwide

Stereochemie: Die dreidimensionale Struktur organischer Verbindungen

3.1	Die Konformationen acyclischer Alkane	60
3.2	Struktur von Alkenen: <i>E/Z</i> -Diastereomere	65
3.3	Spiegelbildisomerie bzw. Enantiomerie	67
3.4	Verbindungen mit zwei oder mehr Stereozentren	78
3.5	Cyclische Verbindungen	82
3.6	Konformativ fixierte Verbindungen ...	91
3.7	Zusammenfassung: Isomeriearten	93

3

ÜBERBLICK

Lernziele

Nachdem Sie dieses Kapitel zur Struktur organischer Verbindungen durchgearbeitet haben, sollten Sie verstanden haben,

- wie sich aus den Bindungsverhältnissen die dreidimensionale Struktur einer Verbindung ableiten lässt,
- warum organische Verbindungen in verschiedenen Konformationen vorliegen können und warum gestaffelte Konformationen energetisch günstiger sind als ekliptische,
- wie die unterschiedliche räumliche Anordnung von Substituenten in einem Molekül zum Auftreten von Stereoisomeren führen kann und wie man diese mithilfe der *E/Z*- oder *R/S*-Nomenklatur benennt,
- was der Unterschied zwischen Diastereomeren und Enantiomeren ist und wie man Enantiomere durch Messung der optischen Aktivität unterscheiden kann,
- was racemische Gemische und *meso*-Formen sind und wie man eine Racematspaltung durchführt,
- welche besonderen Eigenschaften cyclische Verbindungen aufweisen und warum Cyclohexan und seine Derivate in zwei verschiedenen Sesselkonformationen vorkommen.

Die Konformationen acyclischer Alkane

3.1

statische Stereochemie
= Betrachtung des
räumlichen
(dreidimensionalen)
Aufbaus der Moleküle

Für das Verständnis der Eigenschaften und vor allem auch der chemischen Reaktivität organischer Verbindungen ist es unerlässlich, sich nach der Bindung (► Kapitel 1) und dem systematischen Aufbau (► Kapitel 2) auch mit der dreidimensionalen Struktur organischer Moleküle zu beschäftigen. Dieses Teilgebiet der Chemie bezeichnet man als **statische Stereochemie**, im Gegensatz zur dynamischen Stereochemie, die sich mit dem dreidimensionalen Ablauf chemischer Reaktionen beschäftigt. Die Erkenntnis, dass Moleküle dreidimensionale Objekte sind und sich daraus bestimmte Konsequenzen z. B. für das Auftreten von Stereoisomeren ergeben, geht auf van't Hoff und Le Bel zurück, die unabhängig voneinander 1874 die **Tetraedergeometrie gesättigter C-Atome** postulierten. Van't Hoff war übrigens zu diesem Zeitpunkt erst 22 Jahre alt. Heutzutage ist uns diese Tatsache aus der modernen Bindungstheorie wohl bekannt (► Kapitel 1.5). Zur damaligen Zeit handelte es sich um eine sehr gewagte und revolutionäre These, die auf heftigen Widerstand stieß und sich erst langsam durchsetzte.

Die meisten Moleküle können in verschiedenen dreidimensionalen Strukturen vorliegen, allerdings ist nicht jede beliebige Anordnung der Atome möglich. Die bevorzugte Bindungsgeometrie an jedem Atom (auch lokale Bindungsgeometrie genannt) wird durch die Hybridisierung bestimmt, die sich wiederum nach dem Bindungstyp (Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindung) richtet. So liegt an einem sp^3 -hybridisierten C-Atom – wie von van't Hoff postuliert – immer eine Tetraedergeometrie vor, an einer Doppelbindung (sp^2 -Hybrid) eine trigonal-planare und an einer Dreifachbindung (sp -Hybrid) eine lineare Bindungsgeometrie (► Kapitel 1.5.5). Ohne dass chemische Bindungen gebrochen und neu geknüpft werden, können sich unterschiedliche dreidimensionale Molekülanordnungen, **Konformationen** genannt, nur aus Rotationen um die vorhandenen Einfachbindungen ergeben. Um Doppelbindungen kann bei Raumtemperatur nicht gedreht werden (► Kapitel 1.6). Die Rotationsbarrieren für Einfachbindungen sind dagegen relativ gering (ca. 10–50 kJ/mol), sodass sich die verschiedenen Konformationen eines Moleküls in der Regel schnell ineinander umwandeln und daher auch nicht einzeln isoliert werden können. Die meisten Moleküle sind also dynamische, flexible Gebilde.



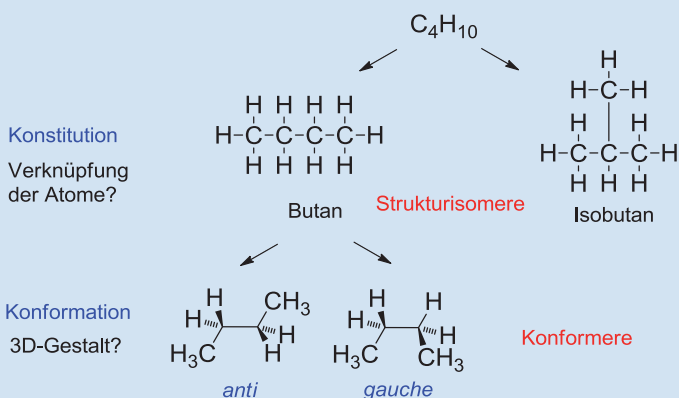
J. H. van't Hoff
(1852–1911)

Moleküle sind nicht
starr, sondern flexibel.

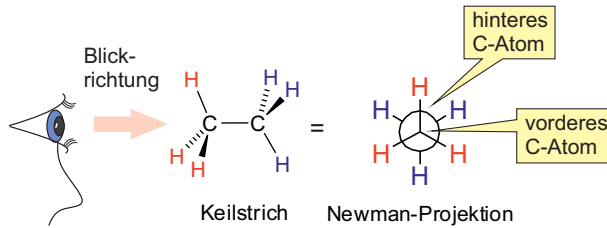
Definition: Konformation versus Konstitution

Die **Konstitution** gibt die Art und Reihenfolge der Verknüpfung der Atome in einem Molekül an (auch Konnektivität genannt) und wird durch eine zweidimensionale Lewis-Formel ausreichend beschrieben. Konstitutionsisomere wie Butan und Isobutan (► Kapitel 2.3) lassen sich nur durch das Brechen von kovalenten Bindungen ineinander überführen.

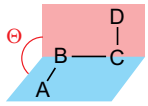
Die exakte dreidimensionale räumliche Struktur eines Moleküls bezeichnet man als **Konformation**. Stabile Molekülanordnungen werden **Konformere** (oder Rotamere) oder Konformationsisomere genannt. Um die Konformation eines Moleküls zu ändern, müssen keine chemischen Bindungen gebrochen werden, sondern nur Rotationen um Einfachbindungen erfolgen. Bei den meisten Molekülen wandeln sich daher die verschiedenen Konformeren bei Raumtemperatur sehr schnell ineinander um. Konformere sind also keine unterschiedlichen chemischen Verbindungen, sondern nur verschiedene, allerdings in der Regel nicht isolierbare dreidimensionale Formen ein und desselben Moleküls. Butan kann z. B. in einer linearen, gestreckten Zickzackform (*anti*-Konformation) sowie in einer gewinkelten *gauche*-Konformationen vorkommen, die im zeitlichen Mittel in einem Verhältnis von etwa 70:30 vorliegen.

**3.1.1 Ethan**

Dreht man um die C-C-Einfachbindung im **Ethan**, so ändert sich die relative Anordnung der sechs H-Atome zueinander. Bei der Rotation durchläuft man zwei Extrempositionen, bei denen die H-Atome an den beiden C-Atomen einmal auf Lücke stehen (**gestaffelt**, englisch **staggered**) und einmal paarweise auf Deckung (**ekliptisch**, englisch **eclipsed**). Dazwischen gibt es unendlich viele Zwischenstufen. Graphisch werden Konformationen häufig durch eine Keilstrichformel oder die **Newman-Projektion** dargestellt. Dabei betrachtet man ein Molekül entlang einer C-C-Bindung, sodass die beiden C-Atome direkt hintereinander liegen. Das in Blickrichtung vordere C-Atom wird durch den Schnittpunkt der drei Bindungslinien zu den übrigen drei Bindungspartnern dieses C-Atoms dargestellt. Das dahinter liegende C-Atom, das bei dieser Betrachtung eigentlich verdeckt wäre, wird durch einen Kreis dargestellt. Die drei aus dem Kreis hervortretenden Linien sind die drei Bindungen, die von dem hinteren C-Atom ausgehen.



Gestaffelte Konformationen sind stabiler als ekliptische.



Diederwinkel

Die gestaffelte Konformation ist energetisch um 12 kJ/mol günstiger als die ekliptische, sodass sich eine Energiebarriere für die Rotation in genau dieser Höhe ergibt, die aber für die meisten praktischen Belange ohne Bedeutung ist. Man kann daher in guter Näherung von einer freien Drehbarkeit um eine C–C-Einfachbindung ausgehen (► Kapitel 1.6). Die Änderung der Energie des Ethans bei einer Drehung um die C–C-Einfachbindung bezeichnet man als **Torsionspotenzial** (► Abbildung 3.1). Der Diederwinkel zwischen den beiden C–H-Bindungen an den beiden C-Atomen wird als **Torsionswinkel** Θ bezeichnet. Es werden nacheinander gestaffelte (Minima) und ekliptische Konformationen (Maxima) durchlaufen. Die gestaffelten Konformationen sind stabile Anordnungen des Ethanmoleküls, die man als **Konformer** (oder auch Rotamer) bezeichnet. Die ekliptischen Konformationen sind hingegen nur die Übergangszustände beim Übergang von einer gestaffelten Konformation in eine andere. Es sind keine stabilen Zustände, in denen sich ein Molekül tatsächlich aufhält, sondern sie werden nur auf der Zeitskala einer Molekülschwingung (etwa 10^{-11} s) durchlaufen. Allgemein gilt: **Nur Minima in einem Energiediagramm sind stabile Zustände eines Systems. Maxima hingegen sind Übergangszustände, also Zustände, die beim Übergang von einem Minimum zu einem anderen durchlaufen werden** (► Kapitel 4.3).

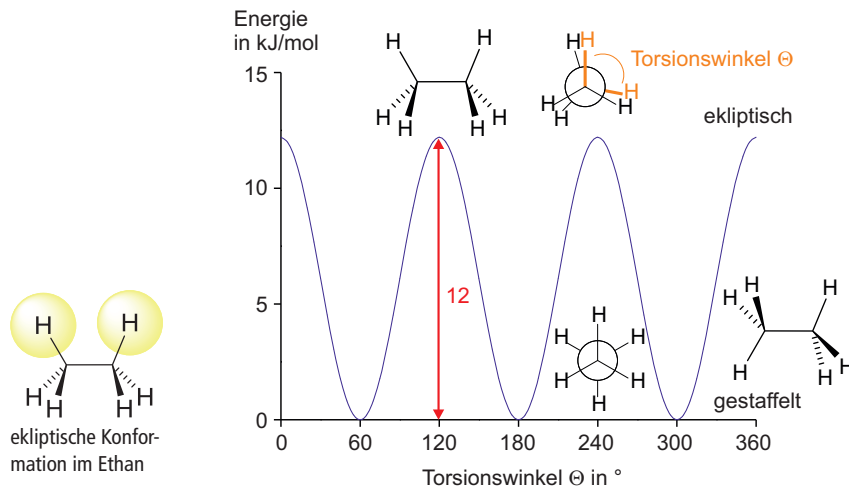


Abbildung 3.1: Torsionspotenzial des Ethans. Bei der Rotation um die C–C-Bindungsachse werden nacheinander gestaffelte und ekliptische Konformationen durchlaufen. Die gestaffelte Konformation ist energetisch um 12 kJ/mol günstiger als die ekliptische. Beide Konformationen sind jeweils einmal als Newman-Projektion und einmal als Keilstrichformel angegeben.

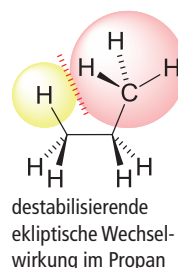
Als Grund für den Energieunterschied von 12 kJ/mol zwischen gestaffelter und ekliptischer Konformation (auch **Torsionsspannung** oder **Pitzer-Spannung** genannt) werden mehrere Ursachen diskutiert:

- eine Destabilisierung der ekliptischen Konformation durch eine abstoßende Wechselwirkung der Bindungselektronen der C-H-Bindungen: Elektronen mit gleichem Spin können sich aus fundamentalen quantenchemischen Gründen nicht im gleichen Raumbereich aufhalten (**Pauli-Abstoßung**).
- eine Stabilisierung der gestaffelten Konformation durch **Hyperkonjugation** (► Kapitel 4.8.3)
- eine abstoßende **sterische Wechselwirkung** der H-Atome in der ekliptischen Konformation

Entscheidend sind wohl die ersten beiden Punkte; in welchem Ausmaß, darüber wird noch diskutiert. Die rein sterische Wechselwirkung der sich in der ekliptischen Konformation im Ethan gegenüberstehenden Atome ist hingegen wohl sehr gering (< 10 % der Energiebarriere). Ihr Abstand ist zu groß, als dass es zu einer nennenswerten Abstoßung der beiden H-Atome käme.

3.1.2 Propan

Das Torsionspotenzial von **Propan** C_3H_8 ähnelt dem des Ethans mit einem Unterschied: Die Energiebarriere ist mit ca. 14 kJ/mol etwas größer, da die abstoßende Wechselwirkung der Methylgruppe CH_3 mit dem gegenüberliegenden H-Atom in der ekliptischen Konformation etwas ungünstiger ist (ca. 5–6 kJ/mol) als die zwischen zwei H-Atomen bzw. zwei C-H-Bindungen im Ethan (ca. 4 kJ/mol pro Wechselwirkung). Es kommt zu einer zusätzlichen **sterischen Wechselwirkung** zwischen der CH_3 -Gruppe und dem ekliptisch gegenüberstehenden H-Atom.

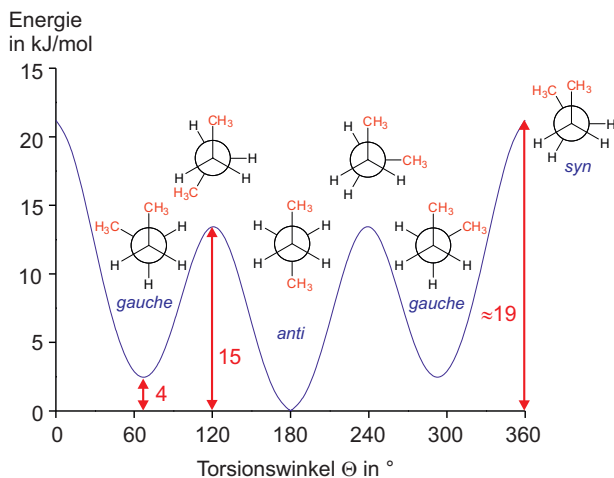
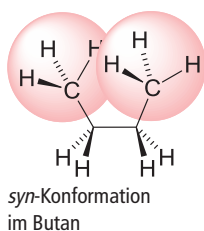
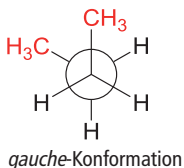
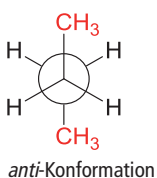


Definition: Sterische Wechselwirkungen

Als sterische Effekte bezeichnet man diejenigen Wechselwirkungen, die sich aus dem raumerfüllenden Anspruch eines Substituenten oder einer Atomgruppe in einem Molekül ergeben. Sie sind immer abstoßend und können sowohl die Struktur als auch die Reaktivität eines Moleküls beeinflussen. Jedes Atom beansprucht einen bestimmten Raumbereich für sich, hat also vereinfacht gesprochen eine bestimmte Größe. Der Raum, den ein Atom beansprucht, steht daher anderen Atomen nicht mehr zur Verfügung. Allerdings darf man sich ein Atom nicht als feste Kugel vorstellen, auch wenn dies z. B. in den CPK-Modellen (► Abbildung 2.2) so aussieht. Die Größe eines Atoms bzw. einer Atomgruppe ergibt sich vielmehr aus der Größe seiner Elektronenwolke, also aus der räumlichen Ausdehnung der besetzten Orbitale. Da Orbitale aber keine abrupte, definierte Begrenzung haben, ist die Vorstellung von Atomen als feste Kugeln irreführend. Kommen sich aber besetzte Orbitale an nicht direkt miteinander gebundenen Atomen in einem Molekül räumlich zu nahe, so resultiert eine Abstoßung. Hierbei handelt es sich nicht um eine elektrostatische Abstoßung, sondern um einen quantenchemischen Effekt. Entsprechend der MO-Theorie führt die Wechselwirkung von gefüllten Orbitalen immer zu einer Destabilisierung. Diese Destabilisierung ist umso größer, je mehr die Orbitale überlappen, also je näher sie sich räumlich kommen. Dies ist gemeint, wenn wir sagen, dass es bei einer zu dichten räumlichen Nähe von Atomen oder Atomgruppen in einem Molekül zu einer sterischen Abstoßung kommt.

3.1.3 Butan

Beim Ethan und beim Propan sind alle gestaffelten und alle ekliptischen Konformationen energiegleich (► Abbildung 3.1). Dies ist bei der Rotation um die zentrale C-C-Bindung im **Butan** C_4H_{10} nicht mehr der Fall. Das Torsionspotenzial (► Abbildung 3.2) weist energetisch unterschiedliche Minima und Maxima auf. Energetisch am stabilsten ist die gestaffelte **anti-Konformation** ($\Theta = 180^\circ$), bei der die beiden Methylgruppen am weitesten voneinander entfernt sind. In den beiden anderen gestaffelten Konformationen ($\Theta = 60^\circ$ bzw. 300°) kommt es zu abstoßenden sterischen Wechselwirkungen zwischen den benachbart stehenden Methylgruppen. Dadurch werden diese Konformationen um etwa 4 kJ/mol gegenüber der *anti*-Konformation destabilisiert. Diese sogenannten **gauche-Konformationen** verhalten sich wie Bild und Spiegelbild, sind aber nicht deckungsgleich. Es handelt sich somit um enantiomere Konformationen (► Kapitel 3.3). Energetisch am ungünstigsten ist die ekliptische **syn-Konformation**, bei der die beiden Methylgruppen genau auf Deckung stehen ($\Theta = 0^\circ$ bzw. 360°). In dieser Konformation kommt es zu deutlichen sterischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Methylgruppen, die eine Destabilisierung um 11 kJ/mol bewirken im Vergleich zu 4 kJ/mol bei H/H (wie im Ethan) oder 5–6 kJ/mol bei CH_3/H (wie im Propan). Obwohl die Rotationsbarriere mit $11 + 4 + 4 = 19$ kJ/mol deutlich größer ist als beim Ethan, ist Butan trotzdem ein flexibles Molekül, das viele Tausend Mal pro Sekunde von einer gestaffelten Konformation in eine andere übergeht. Im Mittel liegen dabei in der Gasphase etwa 70 % der Moleküle in der günstigsten *anti*-Konformation und 30 % in den beiden energiegleichen, enantiomeren *gauche*-Konformationen vor.

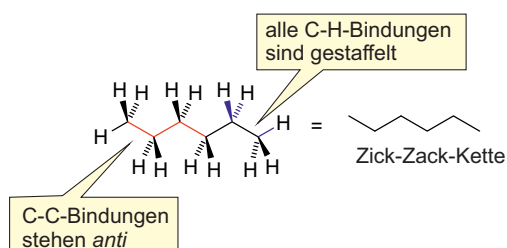


- Destabilisierung:
- pro *gauche*-Wechselwirkung 4 kJ/mol
 - pro ekliptischer Wechselwirkung H/H: 4 kJ/mol
 - CH_3/H : 5–6 kJ/mol
 - CH_3/CH_3 : 11 kJ/mol

Abbildung 3.2: Torsionspotenzial von Butan. Bei der Rotation um die zentrale C–C-Bindung im Butan werden unterschiedlich stabile gestaffelte und ekliptische Konformationen durchlaufen. Zusätzliche sterische Wechselwirkungen zwischen den beiden Methylgruppen destabilisieren sowohl die *gauche*-Konformationen als auch insbesondere die *syn*-Konformation.

3.1.4 Höhere Alkane

Analog zum Butan sind auch bei allen höheren Alkanen in der stabilsten Konformation alle Bindungen gestaffelt angeordnet und die großen Substituenten (die C-Atome) stehen *anti* zueinander. Dadurch ergibt sich eine zickzackförmige Anordnung des Moleküls, die auch der üblichen Strichformel der Alkane zugrunde liegt. Neben dieser stabilsten **all-*anti*-Konformation** liegen im thermischen Gleichgewicht aber auch genauso wie beim Butan zahlreiche *gauche*-Formen vor, auch wenn diese Konformationen energetisch etwas ungünstiger sind. Dafür sind sie entropisch etwas begünstigt. Vereinfacht gesprochen ist in einer Mischung aus all-*anti*- und *gauche*-Konformationen die Unordnung (Entropie) größer, als wenn nur die all-*anti*-Form vorliegen würde. Und die Lage eines Gleichgewichts (Gibbs-Energie ΔG) wird sowohl vom Energiegehalt der Moleküle (Enthalpie ΔH) als auch von der Entropie des Systems (ΔS) bestimmt.

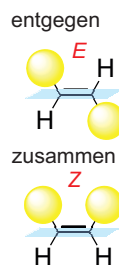


Struktur von Alkenen: *E/Z*-Diastereomere

3.2

Aufgrund der planaren Struktur einer Doppelbindung gibt es beim 2-Buten zwei verschiedene Möglichkeiten, wie die beiden Methylgruppen (oder die beiden H-Atome) an den sp^2 -hybridisierten C-Atomen der Doppelbindung *relativ zueinander* angeordnet sein können. Die beiden Methylgruppen können entweder auf der gleichen Seite der Ebene der π -Bindung (*Z* für „zusammen“ bzw. in einer älteren Nomenklatur *cis*) oder auf verschiedenen Seiten (*E* für „entgegengesetzt“ bzw. *trans*) stehen (► Abbildung 3.3). Es handelt sich um zwei verschiedene Verbindungen mit unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften, also um Isomere. So siedet z. B. *E*-2-Buten bei $+1^\circ\text{C}$, *Z*-2-Buten erst bei $+4^\circ\text{C}$. In der *cis*-Anordnung kommen sich zudem die beiden Methylgruppen räumlich sehr nahe, sodass diese Form aufgrund sterischer Wechselwirkungen um 4 kJ/mol instabiler ist als die *trans*-Form. Da bei Raumtemperatur um eine Doppelbindung nicht gedreht werden kann, wandeln sich die beiden *E/Z*-Isomere aber nicht ineinander um, anders als z. B. die *anti*- und *gauche*-Konformere des Butans (► Kapitel 3.1.3). Erst bei Temperaturen von 500°C und höher steht ausreichend thermische Energie für das Aufbrechen der π -Bindung zur Verfügung, sodass eine **Isomerisierung** stattfindet.

Die Konstitution, also die Verknüpfungsreihenfolge der Atome, ist beim *E*- und beim *Z*-2-Buten identisch. Beide Isomere unterscheiden sich nur in der *relativen Anordnung der Atome oder Atomgruppen im Raum*. Man spricht daher allgemein von **Stereoisomerie** (Isomerie, die sich aus dem dreidimensionalen Aufbau der Moleküle ergibt). Resultiert die Stereoisomerie wie beim 2-Buten aus der unterschiedlichen räumlichen Anordnung von Substituenten um eine Doppelbindung herum, handelt es sich um einen Fall von **Diastereomerie**. Die jeweiligen Isomere nennt man **Diastereomere**. Nach einer veralteten Bezeichnung spricht



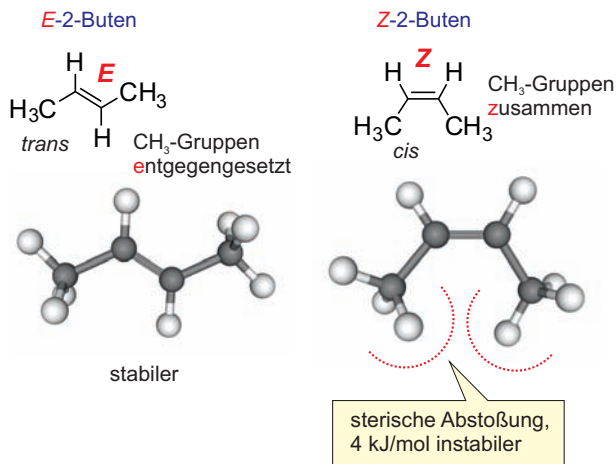
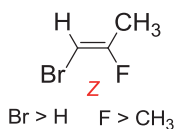


Abbildung 3.3: E/Z-Diastereomere bei Alkenen. Unterschiedliche Substituenten an den beiden C-Atomen der Doppelbindungen können entweder auf verschiedenen Seiten oder auf der gleichen Seite der Doppelbindungen angeordnet sein.

man von geometrischen Isomeren. Eine weitere Form der Stereoisomerie ist die Enantiomerie oder Spiegelbildisomerie, die wir bei chiralen Verbindungen kennenlernen werden (► Kapitel 3.3). Die genaue räumliche Anordnung der Substituenten bezeichnet man als **Konfiguration** der Doppelbindung. Eine Doppelbindung mit unterschiedlichen Substituenten kann also *E*- oder *Z*-konfiguriert sein, wobei das *E*-Diastereomer in der Regel thermodynamisch stabiler ist.

Definition: Konfiguration

Die **Konfiguration** bezeichnet die dreidimensionale räumliche Anordnung der Atome in einem Molekül ohne Berücksichtigung von Rotationen um Einfachbindungen (Konformere). Um die Konfiguration eines Moleküls zu ändern, müssen chemische Bindungen gebrochen werden.



Sind die Substituenten an den beiden C-Atomen nicht wie beim 2-Buten identisch, richtet sich die Bezeichnung als *E*- oder *Z*-Diastereomer nach der **Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur** (CIP-Regeln). Dabei ordnet man jedem Substituenten eine Priorität zu, die sich primär nach seiner Ordnungszahl richtet. Je höher die Ordnungszahl ist, desto höher ist die Priorität. Die genauen Regeln, wie man die Priorität von Substituenten bestimmt, werden wir bei der Enantiomerie besprechen (► Kapitel 3.3.5). Beim *E*-Diastereomer stehen die beiden Substituenten mit der jeweils höchsten Priorität auf entgegengesetzten Seiten der Doppelbindung, beim *Z*-Diastereomer auf der gleichen. Die ältere, aber immer noch sehr gebräuchliche *cis/trans*-Nomenklatur ist auf identische Substituenten beschränkt. Sie kann bei verschiedenen Substituenten an den beiden C-Atomen nicht angewandt werden.

Spiegelbildisomerie bzw. Enantiomerie

3.3

3.3.1 Chirale Moleküle

Auch von 2-Butanol, einem Verwandten des Ethanol, existieren zwei Stereoisomere, die allerdings etwas schwieriger zu erkennen sind als die *E/Z*-Diastereomere beim 2-Buten. Aufgrund der tetraedrischen Bindungsgeometrie sp^3 -hybridisierter C-Atome kann die OH-Gruppe an C2 einmal vor und einmal hinter der Papierebene angeordnet sein. Dass es sich bei diesen beiden Verbindungen tatsächlich um Stereoisomere, handelt, erkennt man am besten anhand selbst gebauter Molekülmodelle. Ohne eine Bindung zu brechen, kann man die Moleküle drehen und wenden wie man will. Man wird niemals jedes Atom des einen Moleküls auf das äquivalente Atom des anderen legen können. Die beiden Anordnungen sind also nicht deckungsgleich! Anders als beim *E*- und *Z*-2-Buten verhalten sich die beiden Stereoisomere aber diesmal wie Bild und Spiegelbild zueinander. Diese Art der Stereoisomerie nennt man daher Spiegelbildisomerie oder **Enantiomerie**. Die beiden Isomere bezeichnet man als **Enantiomere**. Es gibt demnach **zwei Arten von Stereoisomeren**:

- **Enantiomere** sind Stereoisomere, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten (aber nicht deckungsgleich sind).
- **Diastereomere** sind alle anderen Stereoisomere, die sich nicht wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten (Definition nach dem Ausschlussprinzip).

Auch unsere Hände sind zueinander enantiomer, denn die rechte und die linke Hand sind Spiegelbilder voneinander, aber sie sind nicht deckungsgleich! Deswegen nennt man Moleküle, die in enantiomeren Formen vorkommen, auch **chirale Moleküle** (abgeleitet vom griechischen Ausdruck für Hand, *cheiros*). Auch andere makroskopische Objekte wie Schneckenhäuser oder eine Schere sind chiral, da sie ebenfalls nicht mit ihrem Spiegelbild zur Deckung zu bringen sind.

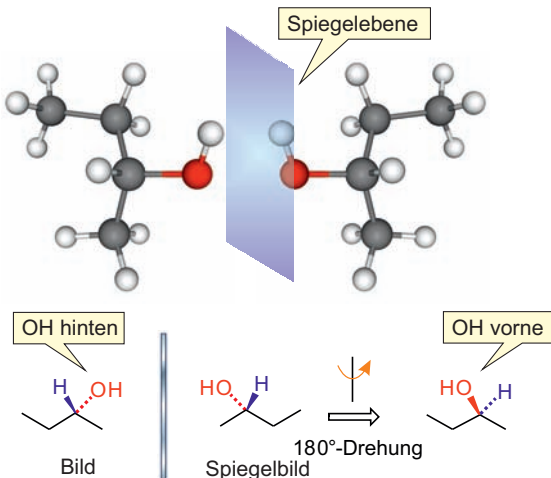
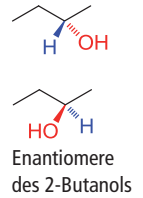
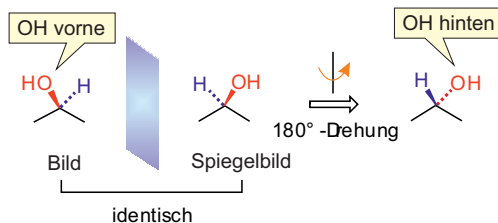
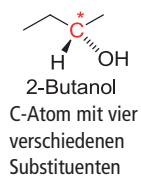


Abbildung 3.4: Enantiomere des 2-Butanols. Bild und Spiegelbild sind nicht deckungsgleich, sondern unterscheiden sich in der dreidimensionalen Anordnung der Atome (Konfiguration). Die beiden Formen können durch Drehung nicht zur Deckung gebracht werden, es handelt sich also um verschiedene Verbindungen.

Von 2-Propanol (Isopropanol) existieren hingegen keine Enantiomere, da Bild und Spiegelbild identisch sind.



Stereozentrum



Wieso ist 2-Butanol chiral, aber 2-Propanol nicht? Der entscheidende Unterschied ist, dass beim 2-Butanol ein sp^3 -C-Atom vorhanden ist, das *vier verschiedene Substituenten* trägt. An C2 sind eine Methylgruppe (CH_3), eine Ethylgruppe (C_2H_5), ein H-Atom sowie die OH-Gruppe gebunden. Ein solches C-Atom nennt man ein **Stereozentrum** oder **stereogenes Zentrum** (veralteter Begriff: Chiralitätszentrum), das in der Formel durch einen Stern (*) gekennzeichnet wird (► Abbildung 3.5). Sind hingegen wie beim 2-Propanol mindestens zwei Substituenten an jedem C-Atom identisch, so sind Bild und Spiegelbild des Moleküls identisch. Es existieren keine Enantiomere, die Verbindung ist nicht chiral (achiral).

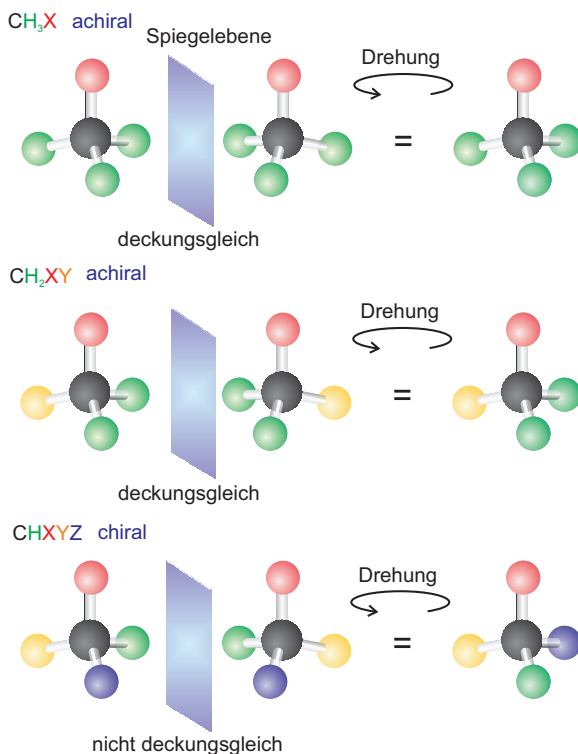
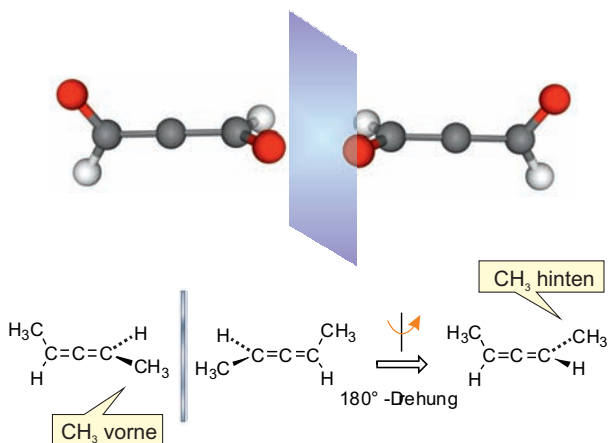


Abbildung 3.5: Zentrenchiralität. Bei vier verschiedenen Substituenten an einem C-Atom sind Bild und Spiegelbild nicht mehr deckungsgleich. Das Molekül ist chiral und kommt in Form von zwei Enantiomeren vor. Sind hingegen zwei oder gar drei Substituenten identisch, sind Bild und Spiegelbild deckungsgleich. Die Moleküle sind achiral, es gibt keine Enantiomere.

Den hier diskutierten Fall der Chiralität, die durch ein Stereozentrum hervorgerufen wird, nennt man **Zentrochiralität**. Es handelt sich um die mit Abstand häufigste Form von Chiralität bei Molekülen. Allerdings kann Chiralität auch durch die besondere räumliche Anordnung von Substituenten relativ zu einer Ebene oder einer Achse hervorgerufen werden. So sind Allene mit unterschiedlichen Substituenten an den beiden sp^2 -C-Atomen ebenfalls chiral, obwohl das Molekül kein Stereozentrum enthält. Verantwortlich für die Chiralität ist die Verdrehung der beiden endständigen sp^2 -C-Atome gegeneinander um 90° , die sich aus der besonderen Bindungssituation der Allene ergibt (► Kapitel 1.5.4). Dadurch wird die C=C=C-Bindungsachse zu einer chiralen Achse. Man spricht von **axialer Chiralität**.



Letztendlich hängt es nur von der Molekülsymmetrie ab, ob ein Molekül chiral ist oder nicht (► Exkurs 3.1). Sobald ein Objekt eine Spiegelsymmetrie hat, kann es nicht mehr chiral sein. Ein Ball oder eine Kaffeetasse enthalten z. B. ebenso wie 2-Propanol eine interne Spiegelebene, an der das Objekt bei Spiegelung in sich selbst überführt wird. Dann muss natürlich auch jede Spiegelung an einer externen Spiegelebene das Objekt in sich selbst überführen, also sind Bild und Spiegelbild identisch; das Objekt ist nicht chiral. Ist hingegen keine Spiegelsymmetrie vorhanden, so ist das Molekül chiral. Drehachsen sind als Symmetrieelemente bei chiralen Molekülen allerdings erlaubt. Beim chiralen 2,3-Pentadien ist z. B. die Bindungsachse gleichzeitig eine sogenannte C_2 -Drehachse, denn eine Drehung von 180° um die C=C=C-Bindungsachse bildet das Molekül auf sich selbst ab. In der Sprache der Gruppentheorie (mathematische Beschreibung der Symmetrieeigenschaften von Objekten) nennt man solche Moleküle **dissymmetrisch**. Chirale Moleküle, die außer der sogenannten Identitätsoperation („Molekül bleibt, wie es ist“) keine weiteren Symmetrieelemente – also auch keine Drehachsen – enthalten, bezeichnet man als **asymmetrisch**.

Exkurs 3.1: Molekülsymmetrie und Chiralität

Moleküle haben wie alle Objekte eine bestimmte Symmetrie, die durch die im Molekül vorhandenen **Symmetrieelemente** beschrieben werden kann. Dies kann z. B. eine Spiegelebene oder eine Drehachse sein. Die Summe aller vorhandenen Symmetrieelemente definiert die sogenannte **Punktgruppe** des Moleküls. Methan besitzt z. B. mehrere **Spiegelebenen** σ , und zwar jeweils die von zwei H-Atomen und dem C-Atom aufgespannten Ebenen. Spiegelt man das Molekül an einer dieser Ebenen wird es exakt auf sich selbst

abgebildet. Überall dort, wo sich vorher ein H-Atom im Raum befand, befindet sich nach der Spiegelung wieder eines (► Abbildung 3.6). Zwar tauschen bei der Spiegelung zwei H-Atome ihre Positionen aus, aber da wir die einzelnen H-Atome nicht voneinander unterscheiden können, wird *das Molekül insgesamt* auf sich selbst abgebildet. Genauso überführt jede Drehung um 120° um eine Achse, die durch eine der C–H-Bindung verläuft, das Molekül in sich selbst; eine Drehung um 180° hingegen nicht. Die Drehung um 120° ist also eine Symmetrieeoperation des Methanmoleküls, die Drehung um 180° nicht. Durch jede C–H-Bindung verläuft daher eine sogenannte C_3 -Drehachse. **Drehachsen** werden allgemein als C_n bezeichnet, wobei n den Drehwinkel um diese Achse als Bruchteil von 360° angibt. Bei einer C_3 -Drehachse bildet somit eine Drehung um $360^\circ/3 = 120^\circ$ das Molekül auf sich selbst ab, bei einer C_2 -Achse entsprechend eine Drehung um $360^\circ/2 = 180^\circ$. Moleküle können nur dann chiral sein, wenn sie keine Spiegelebenen oder sogenannte Drehspiegelachsen (eine weitere Form von Symmetrieelementen, auf die wir hier nicht näher eingehen wollen) enthalten (sogenannte Symmetrieelemente 2. Ordnung). Wenn ein Molekül eine Spiegelsymmetrie aufweist, also z. B. eine Spiegelebene enthält, dann wird es durch eine Spiegelung an dieser Ebene auf sich selbst abgebildet. Das heißt aber gleichzeitig auch, dass jede Spiegelung an einer externen Spiegelebene das Molekül immer auf sich selbst abbildet. Bild und Spiegelbild sind also immer identisch. Das Molekül ist daher nicht chiral, es existieren keine Enantiomere.

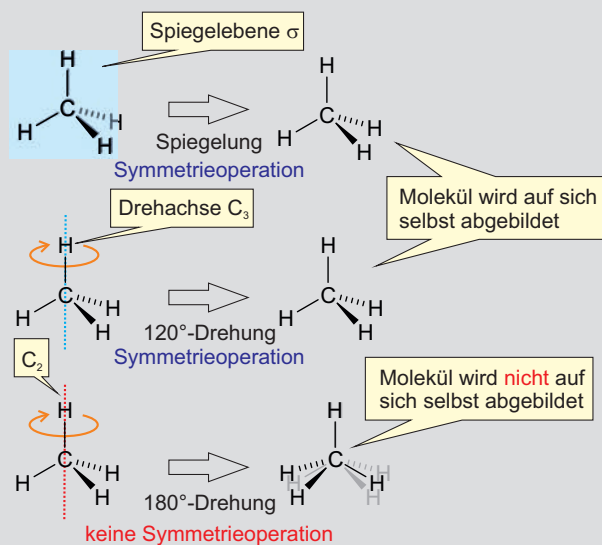


Abbildung 3.6: Symmetrieeoperationen beim Methan. Das Molekül enthält mehrere Spiegelebenen (aufgespannt durch jeweils zwei H-Atome und das C-Atom) und C_3 -Drehachsen (entlang der C–H-Bindungen), die das Molekül durch Drehung um $360^\circ/3 = 120^\circ$ jeweils auf sich selbst abbilden. Eine Drehung von 180° um eine der C–H-Bindungsachsen ist dagegen keine Symmetrieeoperation beim Methan.

3.3.2 Eigenschaften chiraler Verbindungen

Die meisten chemischen und physikalischen Eigenschaften von Enantiomeren sind identisch. Enantiomere unterscheiden sich in ihrem Verhalten grundsätzlich nicht, wenn sie mit achiralen Objekten oder achiralen Molekülen wechselwirken. Sie haben daher die gleichen Schmelz- und Siedetemperaturen und man kann sie nicht durch rein physikalische Methoden wie fraktionierende Destillation voneinander trennen. Auch ihr Energiegehalt ist identisch. **Enantiomere verhalten sich nur dann unterschiedlich, wenn sie mit einem anderen chiralen Objekt oder chiralen Molekül in Wechselwirkung treten.** Deswegen können wir sowohl mit der rechten als auch mit der linken Hand (= Enantiomere) problemlos einen Ball aufheben oder eine Kaffeetasse greifen (beides achirale Objekte). Aber beim Ergreifen einer anderen Hand (ebenfalls ein chirales Objekt) sind die Unterschiede zwischen rechter und linker Hand offensichtlich. Auch beim Schuhanziehen macht es einen großen Unterschied, ob wir mit unserem rechten oder linken Fuß den rechten Schuh anziehen wollen.

Da unser Körper überwiegend aus chiralen Molekülen besteht (alle Proteine sind z. B. chiral), haben Enantiomere in der Regel sehr unterschiedliche biologische Eigenschaften (► Abbildung 3.7). So können Enantiomere von bestimmten Aromastoffen z. B. verschiedene Gerüche haben.

Enantiomere unterscheiden sich in ihrem Verhalten nur gegenüber anderen chiralen Objekten. Gegenüber achiralen Verbindungen verhalten sie sich identisch.

rechts + rechts



rechts + links

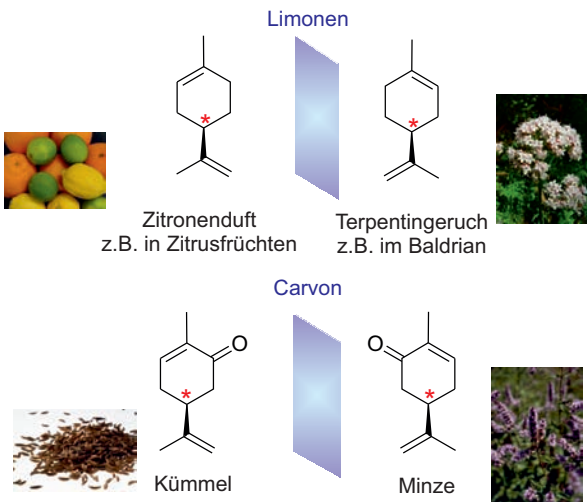


Abbildung 3.7: Unterschiedliche biologische Wirkung von Enantiomeren. Die beiden Enantiomere von Aromastoffen wie Limonen oder Carvon haben völlig unterschiedliche Gerüche.

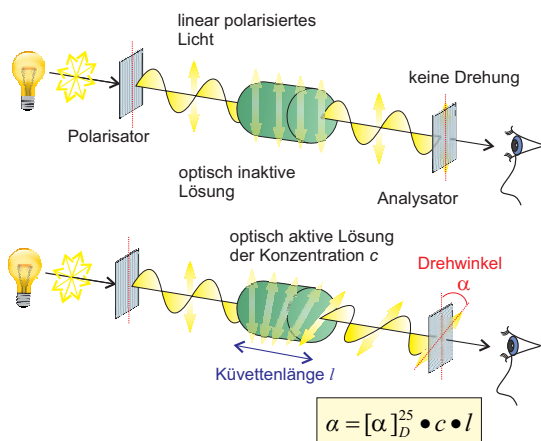
3.3.3 Optische Aktivität

Enantiomere unterscheiden sich in einer besonderen physikalischen Eigenschaft, die sich zu ihrer experimentellen Unterscheidung verwenden lässt. Chirale Moleküle sind optisch aktiv. **Als optische Aktivität bezeichnet man die Eigenschaft bestimmter Stoffe, die Schwingungsebene von linear polarisiertem Licht zu drehen.** Die beiden Enantiomere eines chiralen Moleküls drehen dabei die Schwingungsebene von linear polarisiertem Licht bei gleicher Konzentration zwar in gleichem Maß, aber in entgegengesetzte Richtungen. Bei **linear pola-**



gekreuzte Polarisationsfilter zweier 3-D-Brillen

risiertem Licht schwingt der elektrische Feldvektor nur in einer einzigen Schwingungsebene. Man erhält es aus normalem Licht, bei dem die Schwingungsebenen statistisch um die Ausbreitungsrichtung herum orientiert sind, indem man mit einem Filter (Polarisator) genau eine Schwingungsebene herausfiltert. Beim Durchgang durch eine Lösung einer chiralen Substanz wird diese Polarisationssebene des Lichts durch die optisch aktive Substanz gedreht. Da unser menschliches Auge linear polarisiertes Licht nicht von unpolarisiertem Licht unterscheiden kann, lässt sich diese Drehung der Schwingungsebene aber nicht direkt beobachten. Dazu braucht man einen zweiten Filter, den Analysator, der wie der Polarisator auch nur Licht mit einer ganz bestimmten Polarisationsrichtung durchlässt. Anfangs sind beide Filter parallel angeordnet, sodass das linear polarisierte Licht beide Filter ungehindert passieren kann. Befindet sich nun im Strahlengang eine optisch aktive Substanz, die die Polarisationssebene um einen bestimmten Winkel α dreht, so muss auch der Analysator um den gleichen Winkel gedreht werden, damit er wieder parallel zur Polarisationsrichtung des Lichts ausgerichtet ist und das Licht ihn passieren kann. An dem relativen Winkel der beiden Polarisationsfilter kann man also ablesen, wie stark und in welche Richtung die Polarisationssebene des Lichts durch die chirale Substanz gedreht wurde (► Abbildung 3.8). Die experimentelle Anordnung zur Messung der optischen Aktivität bezeichnet man als **Polarimeter**.

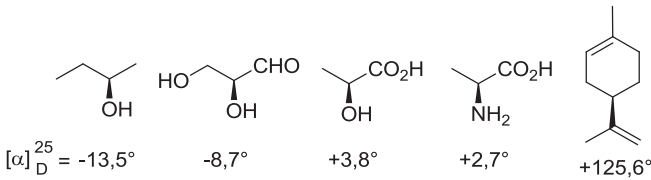


Polarimeter

Abbildung 3.8: Optische Aktivität. Die Schwingungsebene von linear polarisiertem Licht wird beim Durchgang durch eine Lösung einer optischen aktiven Substanz um einen bestimmten Winkel α gedreht.

$\alpha = [\alpha]_D^{25} \cdot c \cdot l$
 (+) = rechtsdrehend
 (-) = linksdrehend

Enantiomere weisen die gleiche absolute Drehung, aber mit unterschiedlichem Vorzeichen auf. Das heißt, das eine Enantiomer ist **rechtsdrehend** und das andere **linksdrehend**. Man gibt dies durch die Angabe (+) für rechtsdrehend und (-) für linksdrehend an. Früher hat man auch die Präfixe *dextro-* für rechtsdrehend und *levo-* für linksdrehend verwendet. Der **Drehwinkel** α ist charakteristisch für die chirale Substanz, hängt aber auch von deren Konzentration c (in g/mL) und dem verwendeten Lösemittel, der Länge l der Messzelle (in dm) sowie der Wellenlänge des Lichts und der Temperatur ab. Den Proportionalitätsfaktor $[\alpha]$ bezeichnet man als spezifischen Drehwert oder **spezifische Drehung**. Verwendet man Licht mit der Wellenlänge der Natrium-D-Linie (589 nm) und misst bei 25 °C, so bezeichnet man die spezifische Drehung als $\alpha = [\alpha]_D^{25}$. Der spezifische Drehwert von chiralen Verbindungen kann sehr unterschiedlich sein.



Wieso drehen Enantiomere die Schwingungsebene von linear polarisiertem Licht überhaupt in verschiedene Richtungen? Weiter oben hatten wir gesagt, dass sich Enantiomere nur bei der Wechselwirkung mit anderen chiralen Objekten in ihren Eigenschaften unterscheiden. Ist eine elektromagnetische Welle ein chirales Objekt? Nein, ist sie nicht. Aber man kann sich linear polarisiertes Licht als eine Überlagerung von zwei circular polarisierten Lichtstrahlen vorstellen, bei denen der elektrische Feldvektor eine helixförmige Bewegung entlang der Ausbreitungsrichtung beschreibt. Da eine Helix chiral ist, ist linear polarisiertes Licht sozusagen eine racemische Mischung von zwei enantiomeren circular polarisierten Lichtstrahlen. Deren Wechselwirkungen mit dem chiralen Molekül unterscheiden sich aber, was letztendlich dann zur Drehung der Schwingungsebene führt (für weitere Details sei auf Physik-Lehrbücher verwiesen).

3.3.4 Mischungen von Enantiomeren, Racemate

Eine Mischung von zwei Enantiomeren im Verhältnis 1:1 ist optisch inaktiv, da sich die unterschiedlichen Drehrichtungen der beiden Enantiomere gerade kompensieren. Eine solche Mischung nennt man ein **Racemat**. Liegt eines der beiden Enantiomere im Überschuss vor, so ist auch die Mischung optisch aktiv. Das Ausmaß der Drehung ist aber geringer als beim reinen Enantiomer. Aus dem gemessenen Drehwinkel α der Mischung lässt sich bei Kenntnis der spezifischen Drehung des reinen Enantiomers also leicht die sogenannte **optische Reinheit berechnen**.

$$\text{optische Reinheit (\%)} = \frac{\alpha_{\text{Mischung}}}{[\alpha]_{\text{reines Enantiomer}}} \cdot 100$$

Die optische Reinheit ist vom Zahlenwert her identisch mit dem sogenannten **Enantiomenüberschuss ee** (englisch: *enantiomeric excess*), der die molare Zusammensetzung der Mischung angibt.

$$ee = \frac{(+)-(-)}{(+)+(-)} \cdot 100$$

Für ein reines Enantiomer ist $ee = 100$, für ein Racemat ist $ee = 0$. Für eine Mischung, die aus 80 % des einen Enantiomers und 20 % des anderen besteht, ist $ee = (80 - 20)/100 = 0,6$ also 60 %. Die Unterschiede im physikalischen und chemischen Verhalten von Enantiomeren und racemischen Gemischen sind in ► Tabelle 3.1 noch einmal gegenübergestellt.

Eigenschaft	Enantiomer A	Enantiomer B	racemische Mischung A + B
Schmelzpunkt	identisch zu B	identisch zu A	kann anders sein als A und B
Siedepunkt	identisch zu B	identisch zu A	kann anders sein als A und B
Löslichkeit	identisch zu B	identisch zu A	kann anders sein als A und B
optische Aktivität	gleich groß, aber entgegengesetztes Vorzeichen zu B	gleich groß, aber entgegengesetztes Vorzeichen zu A	0
Verhalten gegenüber achiralen Molekülen	identisch zu B	identisch zu A	identisch zu A und B
Verhalten gegenüber chiralen Molekülen	anders als B	anders als A	jedes Enantiomer reagiert individuell

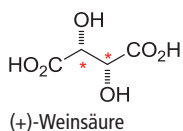
Tabelle 3.1: Physikalische und chemische Eigenschaften von Enantiomeren und racemischen Gemischen.

3.3.5 Nomenklatur chiraler Verbindungen: Die absolute Konfiguration

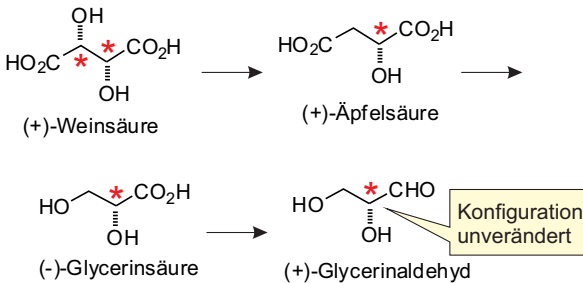
Aus der absoluten Konfiguration lässt sich **nicht(!)** auf das Vorzeichen der optischen Aktivität schließen (und umgekehrt).

Durch die Messung der optischen Aktivität und die Angabe der Drehrichtung (+) oder (-) kann man die beiden Enantiomere einer chiralen Verbindung experimentell eindeutig voneinander unterscheiden. Allerdings lässt sich aus der Drehrichtung nicht angeben, wie die tatsächliche räumliche Anordnung der Substituenten um das Stereozentrum herum ist (**absolute Konfiguration**). Das Vorzeichen der optischen Aktivität einer chiralen Substanz, angegeben als (+) oder (-), lässt also keine Aussage zu, ob es sich sozusagen um das Bild oder Spiegelbild der Substanz handelt. Es besteht kein unmittelbarer direkter Zusammenhang zwischen der optischen Aktivität und der absoluten Konfiguration einer Verbindung. So kann sich das Vorzeichen der optischen Aktivität bereits bei unterschiedlichen Temperaturen oder bei verschiedenen Wellenlängen des zur Messung verwendeten Lichts umdrehen. Deswegen ist es immer zwingend nötig, bei der Angabe von optischen Drehwinkeln auch die Messbedingungen (Temperatur, Wellenlänge, Lösemittel, Konzentration) anzugeben.

Die absolute Konfiguration (Bild oder Spiegelbild?) kann in einigen Fällen ebenfalls experimentell bestimmt werden, z.B. mit der anormalen Röntgendiffraktion, einer speziellen Methode zur Bestimmung von Festkörperstrukturen. Die erste Verbindung, deren absolute Konfiguration 1951 durch Bijvoet mit dieser Methode bestimmt wurde, war das Natrium-Rubidium-Salz der (+)-Weinsäure (einer Verbindung mit zwei Stereozentren, ► Kapitel 3.4). Leider eignet sich dieses Verfahren nur für einige wenige Moleküle (z.B. nur solche, die Schweratome wie Iod, Brom oder wie in diesem Fall Rubidium enthalten). Erfreulicherweise kann man oft die **relative Konfiguration** eines Moleküls durch chemische Reaktionen mit der Konfiguration eines anderen Moleküls korrelieren. Es reicht daher aus, wenn man von einigen wenigen Molekülen die absolute Konfiguration experimentell bestimmt hat und aus diesen dann die absoluten Konfigurationen anderer Verbindungen ableitet.



So lässt sich z. B. chemisch die (+)-Weinsäure, deren absolute Konfiguration Bijvoet experimentell ermittelte, über mehrere andere Verbindungen durch chemische Synthese letztendlich in den (+)-Glycerinaldehyd überführen. Da bei diesen Reaktionen keine Bindungen zum Stereozentrum des Glycerinaldehyds gebrochen werden, muss der (+)-Glycerinaldehyd die gleiche absolute Konfiguration an diesem C-Atom haben wie die (+)-Weinsäure.

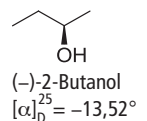


Bei der Glycerinsäure ist übrigens das Enantiomer mit der gleichen absoluten Konfiguration wie der rechtsdrehende Glycerinaldehyd linksdrehend. Dies zeigt noch einmal; es besteht kein Zusammenhang zwischen der absoluten Konfiguration eines Stereozentrums und dem Vorzeichen der optischen Aktivität einer Verbindung.

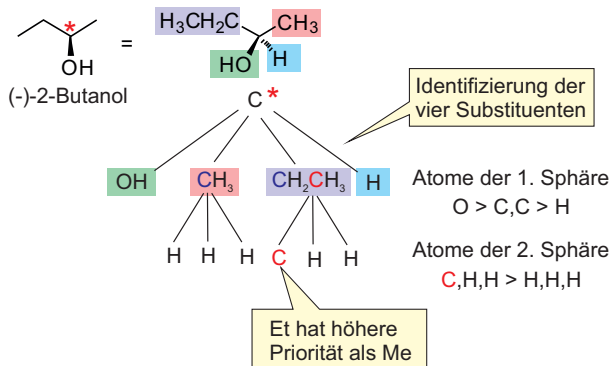
Um die absolute Konfiguration an einem Stereozentrum anzugeben, verwendet man die **R/S-Nomenklatur**, auch **CIP-Nomenklatur** genannt (nach den drei Chemikern Cahn, Ingold und Prelog, die diese Regeln aufgestellt haben). Dabei geht man wie folgt vor:

- Man gibt den vier verschiedenen Substituenten am Stereozentrum eine Priorität, $1 > 2 > 3 > 4$, die man folgendermaßen ermittelt:
 - Bei den direkt gebundenen Atomen (1. Sphäre) steigt die Priorität mit der Ordnungszahl. Ist eines der gebundenen Atome ein H-Atom hat dieses automatisch die niedrigste Priorität 4.
 - Bei gleichen Bindungspartnern am Stereozentrum entscheidet die Ordnungszahl der jeweils an diese Bindungspartner gebundenen Atome der 2. Sphäre. Sollte wiederum keine Entscheidung möglich sein, entfernt man sich Schritt für Schritt weiter vom Stereozentrum, bis man schließlich einen Unterschied findet.
 - Doppelt gebundene Atome zählen dabei wie zwei einfach gebundene Atome der gleichen Art und haben damit eine höhere Priorität als ein analoges einfach gebundenes Atom.
- Dann dreht man das Molekül so, dass ausgehend vom Betrachter die Bindung zum Substituenten mit der niedrigsten Priorität (4) nach hinten zeigt. Häufig ist dies ein H-Atom.
- Die anderen drei Substituenten werden nun in Richtung fallender Priorität betrachtet: $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$. Dabei ergibt sich eine Kreisbewegung im Uhrzeigersinn (*R*) oder gegen den Uhrzeigersinn (*S*). Die Bezeichnungen kommen aus dem Lateinischen: *R* von *rectus* = rechts, *S* von *sinister* = links.

Als Beispiel sei die absolute Konfiguration des (-)-2-Butanols betrachtet. Der erste Schritt ist die Identifizierung der vier an das Stereozentrum gebundenen Substituenten, in diesem Fall OH, C₂H₅, CH₃ und H. Anschließend werden die Prioritäten entsprechend der Ordnungszahl der unmittelbar an das Stereozentrum gebundenen Atome (O, C, C, H) ermittelt (1. Bindungssphäre). Man kann eindeutig der OH-Gruppe die höchste Priorität 1 und dem H-Atom die niedrigste Priorität 4 zuordnen. Zwischen der Ethyl- und der Methylgruppe kann man an dieser Stelle allerdings keine Unterscheidung treffen. In beiden Fällen ist ein C-Atom an das

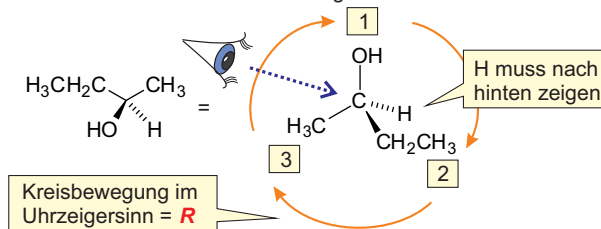


Stereozentrum gebunden. Um die Prioritäten dieser beiden Gruppen festzulegen, betrachtet man als nächstes die Atome, die jeweils an diese beiden C-Atome gebunden sind (2. Bindungssphäre). Nun erkennt man, dass eine Ethylgruppe (C,H,H) eine höhere Priorität hat als eine Methylgruppe (H,H,H). Die gesamte Prioritätenreihenfolge ist also $\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{H}$.

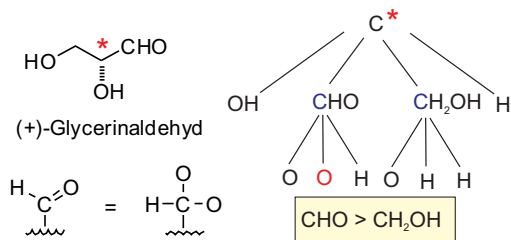


Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration betrachtet man das Molekül so, dass man auf die Bindung zum Substituenten mit der niedrigsten Priorität schaut, also in diesem Fall auf die C-H-Bindung. Aus dieser Richtung ergibt sich für die anderen drei Substituenten mit fallender Priorität eine Kreisbewegung im Uhrzeigersinn. Das Stereozentrum ist also *R*-konfiguriert. Die korrekte Bezeichnung dieses Enantiomers ist (*R*)-(-)-2-Butanol. Das entsprechende Enantiomer ist dann (*S*)-(+)-2-Butanol.

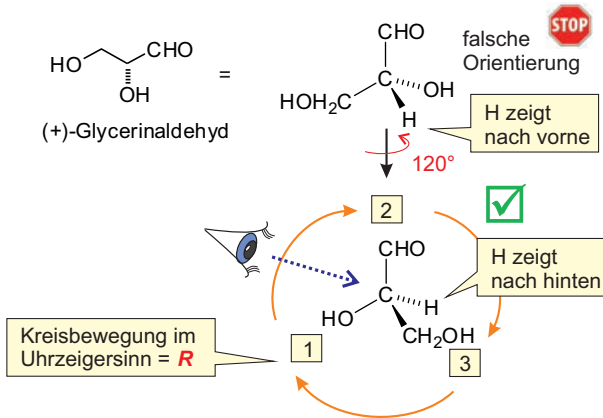
Blick von vorn auf die C-H-Bindung



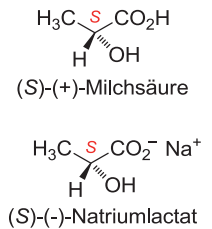
Bei doppelt oder dreifach gebundenen Atomen werden diese für die Bestimmung der Priorität formal durch die analoge Anzahl an einfach gebundenen Atomen des gleichen Typs ersetzt. Eine Aldehydgruppe $-\text{CH}(\text{=O})$ hat demnach eine höhere Priorität als eine primäre Alkoholgruppe $-\text{CH}_2\text{OH}$. Der doppelt gebundene Carbonylsauerstoff der Aldehydgruppe wird formal durch zwei einfach gebundene O-Atome ersetzt. An das C-Atom einer Aldehydgruppe sind somit *formal* zwei O-Atome und ein H-Atom gebunden (O,O,H), an das C-Atom der primären Alkoholgruppe sind hingegen nur ein O-Atom und zwei H-Atome (O,H,H) gebunden. Am Beispiel des (+)-Glycerinaldehyds sei diese Festlegung der Prioritätenreihenfolge erläutert.



(+)-Glycerinaldehyd ist demnach *R*-konfiguriert. Entscheidend für die Bestimmung von (*R*) oder (*S*) ist, dass man das Molekül aus der richtigen räumlichen Richtung betrachtet. Hierzu sind etwas Übung und ein gutes räumliches Vorstellungsvermögen hilfreich, denn gegebenenfalls muss man das Molekül auf dem Papier (oder gedanklich) erst einmal in die richtige Orientierung drehen, sodass tatsächlich die Bindung zum Substituenten mit der niedrigsten Priorität nach hinten schaut, bevor man die Kreisbewegung zur Ermittlung von (*R*) oder (*S*) ermitteln kann.



Achtung: Die Kreisbewegung im oder gegen den Uhrzeigersinn zur Bestimmung von (*R*) und (*S*) hat nichts mit der optischen Aktivität und der dabei experimentell ermittelten Drehrichtung der Schwingungsebene von linear polarisiertem Licht, (+) oder (–), zu tun (► Tabelle 3.2). So ist die rechtsdrehende (+)-Milchsäure (optische Aktivität) *S*-konfiguriert (absolute Konfiguration), also (*S*)-(+)-Milchsäure. Hingegen ist das entsprechende Natrium-salz, das immer noch die gleiche absolute Konfiguration (*S*) aufweist, bei der optischen Aktivität linksdrehend, also (*S*)-(–)-Natriumlactat.



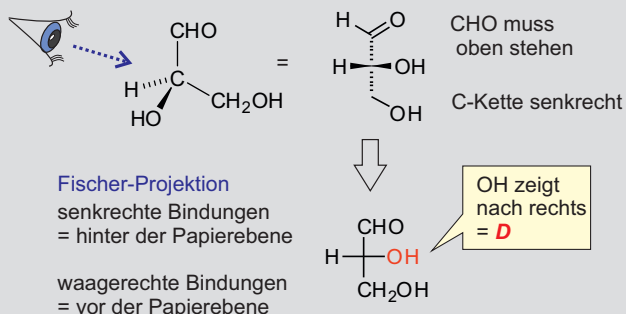
Bezeichnung	Bedeutung	wie bestimmt?
(<i>R</i>) und (<i>S</i>)	absolute Konfiguration, kann für jedes Stereozentrum einer Verbindung bestimmt werden	CIP-Regeln
<i>D</i> und <i>L</i>	absolute Konfiguration eines ganz bestimmten Stereozentrums in einer Aminosäure oder in einem Zucker	Fischer-Projektion (► Exkurs 3.2)
(+) und (–)	Vorzeichen der optischen Aktivität des gesamten Moleküls	experimentelle Messung

Tabelle 3.2: Verschiedene Bezeichnungen chiraler Verbindungen.

Exkurs 3.2: Die Fischer-Projektion und die *D/L*-Nomenklatur

Häufig wird zur Bezeichnung von Enantiomeren auch die *D/L*-Nomenklatur verwendet, die von Emil Fischer Ende des 19. Jahrhunderts zur Bezeichnung von Kohlenhydraten entwickelt wurde. Eindeutig definiert ist sie zwar nur für Verbindungen wie Kohlenhydrate und Aminosäuren, aber sie wird häufig – fälschlicherweise – auch ganz allgemein zur Bezeichnung von Enantiomeren verwendet. Für die Fischer-Nomenklatur muss man das Molekül in einer ganz genau definierten Weise zeichnen (**Fischer-Projektion**) und schaut sich dann die absolute Konfiguration *eines bestimmten Stereozentrums* an. Nachfolgend ist diese Nomenklatur am Beispiel des (+)-Glycerinaldehyds erläutert.

- Die längste Kohlenstoffkette des Moleküls wird senkrecht gezeichnet.
- Das am höchsten oxidierte C-Atom der Kette steht oben. Bei den Kohlenhydraten ist dies wie beim Glycerinaldehyd eine Aldehydgruppe (CHO) und bei den Aminosäuren eine Carbonsäure (CO₂H).
- Die senkrechten Bindungen liegen definitionsgemäß hinter der Papierebene, die waagerechten Bindungen liegen vor der Papierebene.
- Dann betrachtet man das Stereozentrum (oder wenn mehrere Stereozentren vorhanden sind, dasjenige, das am weitesten vom am höchsten oxidierten C-Atom entfernt ist): Zeigt die funktionelle Gruppe an diesem Stereozentrum nach rechts, handelt es sich um die *D*-Form, zeigt die Gruppe hingegen nach links, um die *L*-Form.

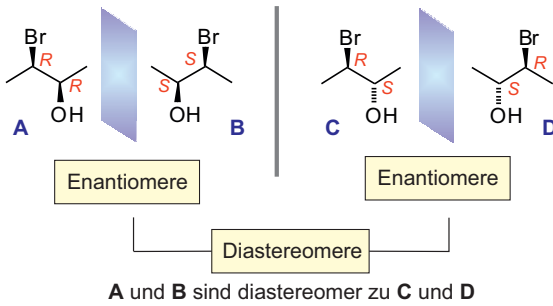


Verbindungen mit zwei oder mehr Stereozentren **3.4**

3.4.1 Diastereomere

Diastereomere = Stereoisomere, die keine Enantiomere sind

Natürlich können auch mehr als ein Stereozentrum in einem Molekül vorhanden sein. 2-Brom-3-butanol hat zwei Stereozentren (C2 und C3), die jeweils *R*- oder *S*-konfiguriert sein können, sodass insgesamt $2 \cdot 2 = 4$ Stereoisomere existieren. Das (*R,R*)- und das (*S,S*)-Isomer sind ebenso wie das (*R,S*)- und das (*S,R*)-Isomer Bild und Spiegelbild zueinander, also Enantiomere. Das (*R,R*)- und das (*R,S*)-Isomer z.B. sind keine Spiegelbilder zueinander. Es handelt sich um **Diastereomere**. Vom 2-Brom-3-butanol gibt es insgesamt vier Stereoisomere: zwei Paare von Enantiomeren (**A** und **B** sowie **C** und **D**), die jeweils zueinander diastereomer sind. Alle vier Stereoisomere sind chirale Verbindungen und somit optisch aktiv.

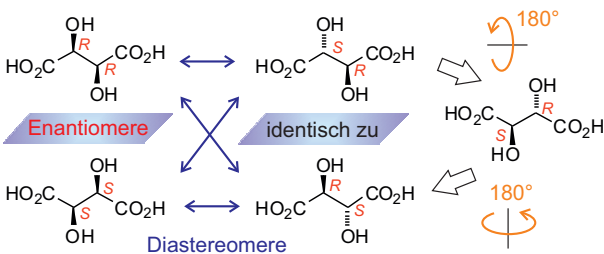


Diastereomere unterscheiden sich, wie wir bei den *E/Z*-Isomeren des 2-Butens gesehen haben (► Kapitel 3.2), im Gegensatz zu Enantiomeren auch in ihren physikalischen Eigenschaften und haben z.B. unterschiedliche Schmelz- und Siedetemperaturen. Sie lassen sich daher von anderen Diastereomeren durch einfache physikalische Trennverfahren wie die fraktionierende Destillation oder die Kristallisation abtrennen. Auch das chemische Reaktionsverhalten von Diastereomeren ist unterschiedlich. Die maximale Anzahl an Stereoisomeren bei n Stereozentren in einem Molekül ist 2^n . Von diesen 2^n Stereoisomeren sind immer nur jeweils zwei Verbindungen paarweise zueinander enantiomer, nämlich die, die an allen(!) Stereozentren spiegelbildliche Konfigurationen aufweisen, egal wie viele Stereozentren das Molekül enthält! Alle anderen Verbindungen sind diastereomer zueinander.

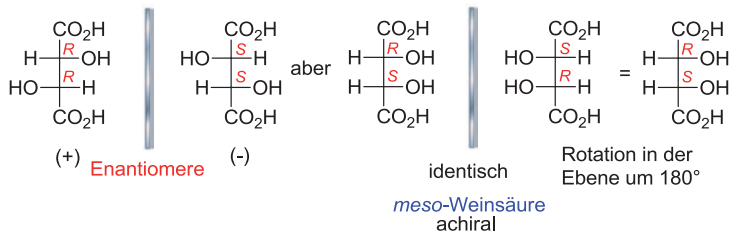
Die maximale Anzahl von Stereoisomeren bei n Stereozentren in einem Molekül ist 2^n .

3.4.2 Meso-Formen

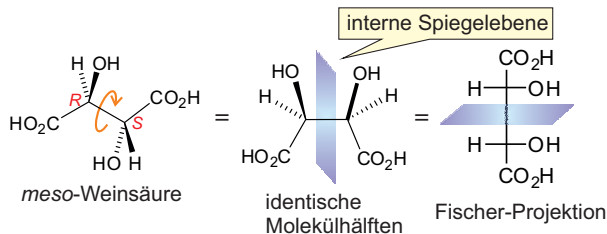
Von der oben erwähnten Weinsäure (2,3-Dihydroxybutandisäure), die ebenfalls zwei Stereozentren aufweist, gibt es weniger als die erwarteten vier Stereoisomere. Bei der Weinsäure sind das (*R,S*)- und das (*S,R*)-Isomer identisch, wie man durch Drehung der Moleküle leicht sehen kann. Es gibt also zwei optisch aktive Enantiomere, das (*R,R*)-(+)- und das (*S,S*)-(-)-Isomer, und eine dazu diastereomere, aber achirale Verbindung, die sogenannte *meso*-Weinsäure. **Meso-Formen** gibt es immer dann, wenn zwei oder mehr Stereozentren die gleichen vier unterschiedlichen Substituenten aufweisen, da dann die (*R,S*)- und (*S,R*)-Konfiguration identisch sind.



Das Auftreten einer achiralen *meso*-Form bei der Weinsäure kann man auch anhand der **Fischer-Projektion** gut erkennen. Die Fischer-Projektion des (*S,R*)-Isomers lässt sich durch Drehung um 180° in der Papierebene in die Fischer-Projektion des (*R,S*)-Isomers überführen (und umgekehrt). Da sich bei einer Drehung um 180° in der Papierebene die Anordnung der Bindungen (vor oder hinter der Papierebene) in der Fischer-Projektion nicht ändert, liegt das gleiche Molekül vor. Die (*R,S*)- und (*S,R*)-Form stellen also das gleiche Molekül dar.



Anhand der Fischer-Projektion sieht man auch sofort, dass das (*R,S*)-Isomer eine interne Spiegelebene enthält. Die obere Hälfte des Moleküls lässt sich an dieser Spiegelebene auf die untere Hälfte abbilden. Die *meso*-Weinsäure weist also eine Spiegelsymmetrie auf, muss damit achiral sein und somit können keine Enantiomere existieren (► Kapitel 3.3.1).



Von den drei Stereoisomeren der Weinsäure kommt in der Natur fast ausschließlich das (*R,R*)-(+)-Stereoisomer vor, sowohl als freie Säure (unter anderem in Weintrauben) als auch in Form von Salzen (Tartrate genannt). So scheidet sich z. B. Kaliumhydrogentartrat als Weinstein in Weinflaschen beim Lagern ab. Das (*S,S*)-(-)-Stereoisomer findet sich nur in den Blättern eines bestimmten westafrikanischen Baumes. Die *meso*-Weinsäure kommt in der Natur gar nicht vor. *Meso*-Weinsäure ist also nicht zu verwechseln mit der racemischen Weinsäure (auch Traubensäure genannt), auch wenn beide optisch inaktive Formen sind. Bei einer *meso*-Form ist das Molekül an sich achiral. Die Traubensäure besteht hingegen aus einer 1:1-Mischung der (+)- und der (-)-Weinsäure, also aus chiralen Molekülen (► Tabelle 3.3).

Eigenschaft	(+)-Weinsäure	(-)-Weinsäure	<i>meso</i> -Weinsäure	Traubensäure (Racemat)
Formel				1:1-Gemisch der beiden Enantiomere
Schmelzpunkt (°C)	171	171	146	206
Löslichkeit (g/100 mL H ₂ O)	139	139	125	20,6
$[\alpha]_D^{25}$	+13°	-13°	0°	0°
absolute Konfiguration	<i>R,R</i>	<i>S,S</i>	<i>S,R</i> bzw. <i>R,S</i>	<i>R,R</i> und <i>S,S</i> im Verhältnis 1:1

Tabelle 3.3: Eigenschaften der Stereoisomere der Weinsäure.

Copyright

Daten, Texte, Design und Grafiken dieses eBooks, sowie die eventuell angebotenen eBook-Zusatzdaten sind urheberrechtlich geschützt. Dieses eBook stellen wir lediglich als **persönliche Einzelplatz-Lizenz** zur Verfügung!

Jede andere Verwendung dieses eBooks oder zugehöriger Materialien und Informationen, einschließlich

- der Reproduktion,
- der Weitergabe,
- des Weitervertriebs,
- der Platzierung im Internet, in Intranets, in Extranets,
- der Veränderung,
- des Weiterverkaufs und
- der Veröffentlichung

bedarf der **schriftlichen Genehmigung** des Verlags. Insbesondere ist die Entfernung oder Änderung des vom Verlag vergebenen Passwortschutzes ausdrücklich untersagt!

Bei Fragen zu diesem Thema wenden Sie sich bitte an: info@pearson.de

Zusatzdaten

Möglicherweise liegt dem gedruckten Buch eine CD-ROM mit Zusatzdaten bei. Die Zurverfügungstellung dieser Daten auf unseren Websites ist eine freiwillige Leistung des Verlags. **Der Rechtsweg ist ausgeschlossen.**

Hinweis

Dieses und viele weitere eBooks können Sie rund um die Uhr und legal auf unserer Website herunterladen:

<http://ebooks.pearson.de>