

Die absolute Konfiguration und ihre Zuordnung

Bestimmung der Konfiguration nach der R,S-Nomenklatur von Cahn-Ingold-Prelog (CIP-Nomenklatur) - einer Nomenklatur-Konvention, deren Resultat keine absolute physikalische Bedeutung hat

- Prinzip:**
- 1) Ordnen der Substituenten am Chiralitätszentrum nach fallenden Prioritäten = **Sequenzregeln**
 - 2) Bestimmung des Chiralitätssinnes gemäss folgender Vorschrift

vgl. auch
Kaufmann, Hädener,
10. Aufl., S. 250



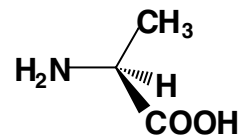
- Sequenzregeln:**
- 1) Priorität nach fallender Ordnungszahl
 - 2) Priorität nach fallender Massenzahl
 - 3) Doppelbindungen zählen wie 2 Einfachbindungen, Dreifachbindungen wie 3 Einfachbindungen
 - 4) Priorität Z > E
 - 5) Priorität R-Chiralität > S-Chiralität

Beachte:

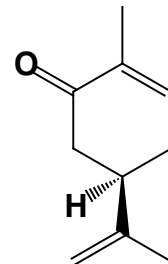
- wenn Sequenz in 1. **Ligandensphäre** nicht unterscheidbar ist, dann entscheidet die 2. **Ligandensphäre**
- wenn Sequenz in 2. Ligandensphäre nicht unterscheidbar ist, dann entscheidet die 3. **Ligandensphäre**

etc.

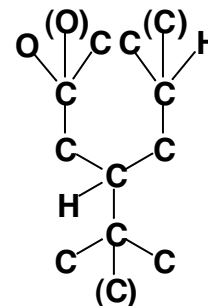
Beispiele:



S-Alanin
(L-Alanin)

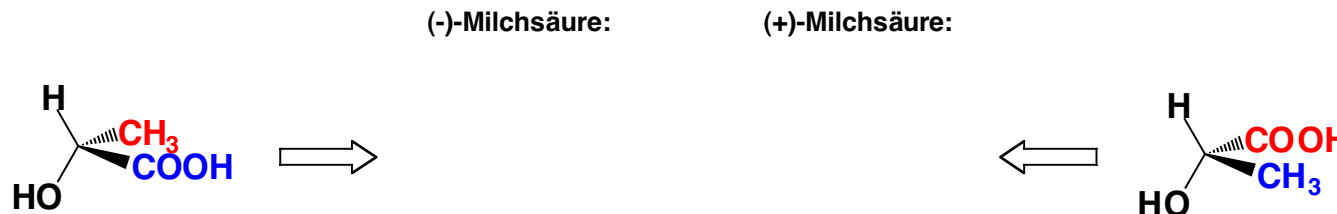
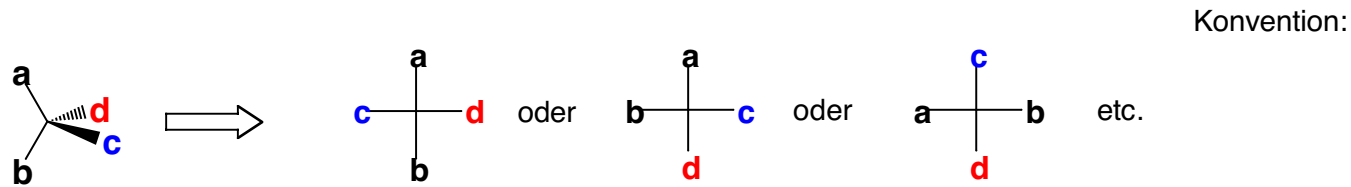


R-Carvon
(im Pfefferminzöl)



Fischer-Projektion: Konvention zur Wiedergabe der Chiralität in **zweidimensionalen Projektionsformeln**

vgl. auch
Kaufmann, Hädener,
10. Aufl., S. 248



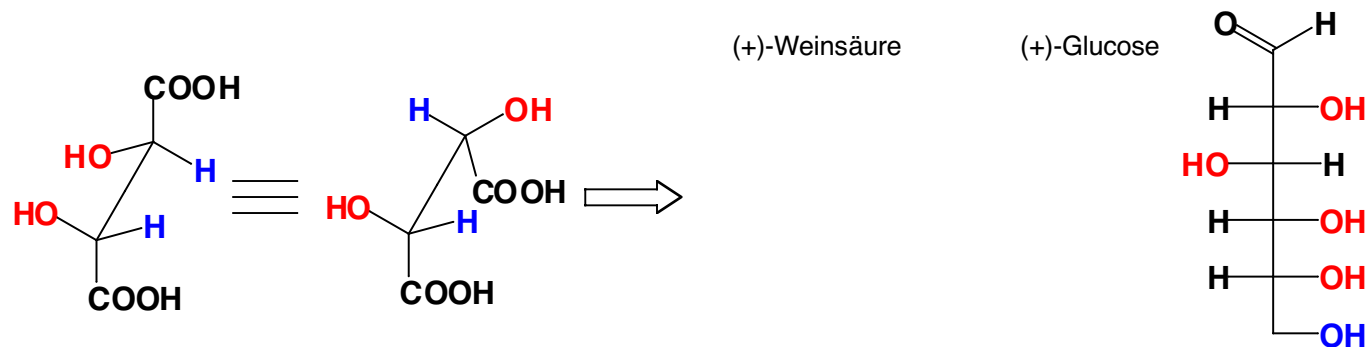
,D⁻ (-OH rechts)

,L⁻ (-OH links)

,D⁻ und ,L⁻ stehen in keinem Zusammenhang mit der Richtung der optischen Drehung, sondern beziehen sich lediglich auf die Fischer-Projektionsformeln

Vorliegen eines **asymmetrischen** Kohlenstoffzentrums, Chiralitätszentrums (ist gegeben, wenn C-Atom von **vier (konstitutionell) verschiedenen** Resten umgeben ist; dies wird häufig durch einen * hervorgehoben)

die zwei **stereoisomeren** Formen von Milchsäure, nämlich (-)-Milchsäure und (+)-Milchsäure, unterscheiden sich durch ihre **,absolute Konfiguration'** (am C-2)



Moleküle mit mehreren asymmetrischen C-Atomen: **'2ⁿ - Regel'**

allgemein:

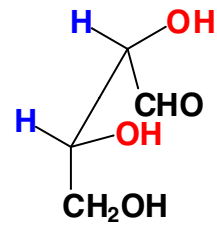
1 asymmetrisches C-Atom = 2 Stereoisomere
2 asymmetrische (konstitutionell ungleiche) C-Atome = 4 Stereoisomere
n asymmetrische (konstitutionell ungleiche) C-Atome = 2ⁿ Stereoisomere

Diastereomerie:

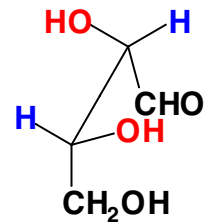
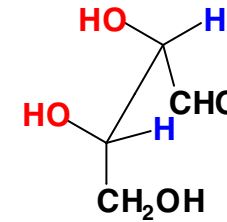
Beispiel für eine Verbindung
mit zwei **konstitutionell ungleichen**
Chiralitätszentren:



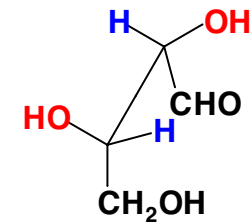
(2R,3R) D-Erythrose



L-Erythrose (2S,3S)



(2S,3R) D-Threose



L-Threose (2R,3S)



Diastereomerie:

Beispiel für eine Verbindung mit zwei **konstitutionell GLEICHEN**
Chiralitätszentren:

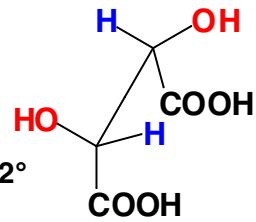


(+)-2R,3R Weinsäure

(-)-2S,3S Weinsäure

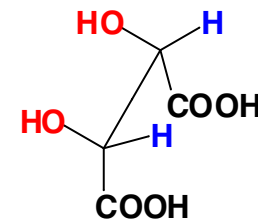
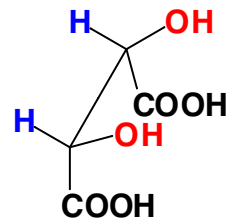
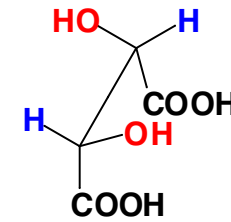
Smp. 170 °C

$$[\alpha]_D^{20}(\text{H}_2\text{O}, 0.2 \text{ g/ml}) = +12^\circ$$



Smp. 170 °C

$$[\alpha]_D^{20}(\text{H}_2\text{O}, 0.2 \text{ g/ml}) = -12^\circ$$



Mesoweinsäure Smp. 140 °C
R,S-Weinsäure **optisch inaktiv**

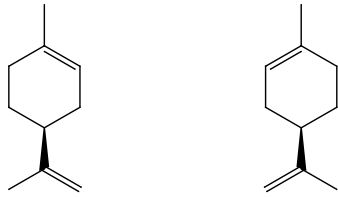
Beachte: (1:1)-Gemisch aus (+)-Weinsäure und (-) Weinsäure: (±)-Weinsäure,

= Traubensäure, racemische Weinsäure

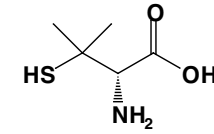
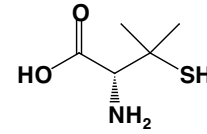
Smp. 206 °C

$$[\alpha]_D^{20}(\text{H}_2\text{O}, 0.2 \text{ g/ml}) = 0^\circ$$

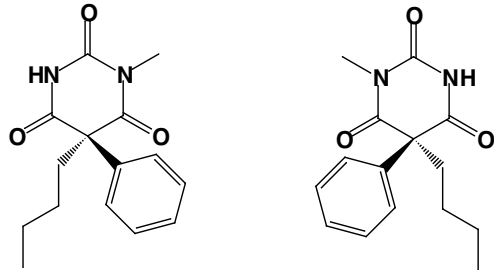
Beispiele zur biologischen, pharmakologischen Bedeutung von Enantiomeren:



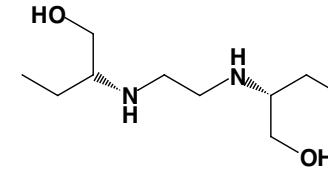
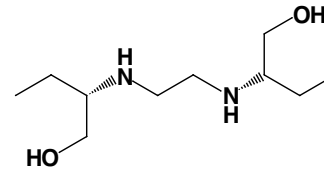
Limonen



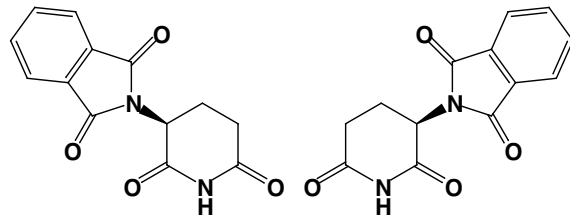
Penicillamin



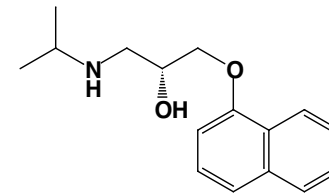
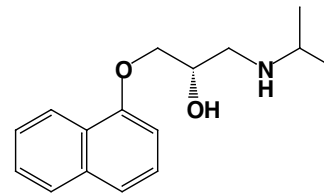
Barbiturat



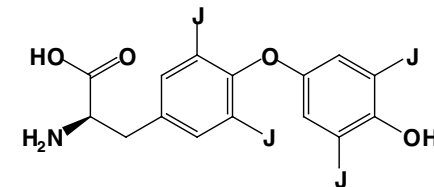
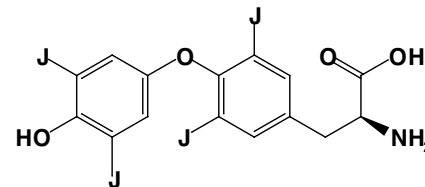
Ethambutol



Thalidomid,
Contergan



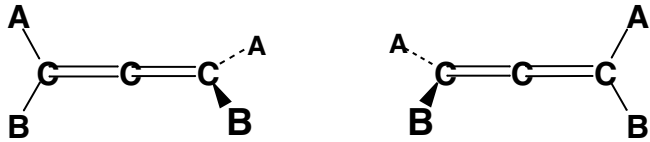
Propranolol



Thyroxin

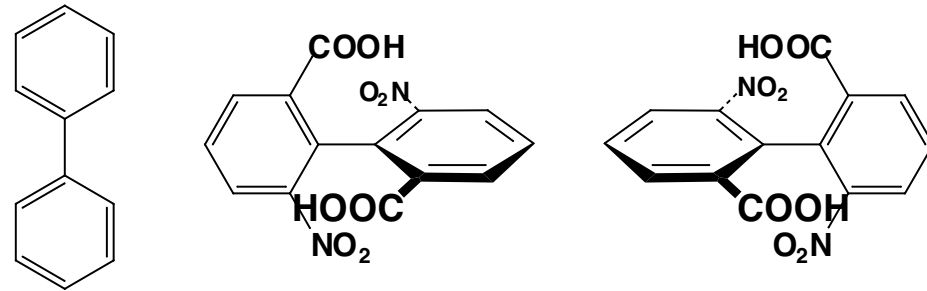
Spiegelbildsymmetrie ohne asymmetrisches C:

z.B.:



Allene mit obigen Substitutionsmuster sind optisch aktiv

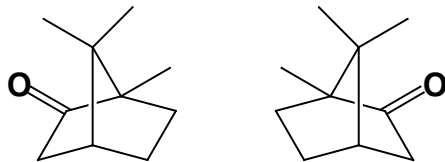
Atropisomerie:



Biphenylsysteme mit grossen Resten weisen keine freie Drehbarkeit auf; die beiden möglichen **Konformere** sind **nicht identisch**, sondern verhalten sich wie Bild und Spiegelbild (chromatographisch trennbar)

Ausnahme von 2^n -Regel bei cyclischen Systemen:

z.B.



D-(+)-Campher
(aus dem Holz des Japanbaumes)

L-(-)-Campher
(im Mutterkrautöl)

möglich, da die beiden **C*** **konstitutionell voneinander** abhängig sind! durch die Verbundenheit im Molekül ist die relative Konfiguration der beiden **C*** fixiert; d.h. bei gegebener absoluter Konfiguration eines der beiden **C*** ist die absolute Konfiguration des anderen ebenfalls festgelegt.

Konfiguration = räumliche Anordnung der Atome in einem Molekül bzw. Molekülteil

relative Konfiguration = räumliche Relativanordnung der Atome im Molekül; Konfiguration ohne Spezifikation des Chiralitätssinnes
absolute Konfiguration = räumliche Anordnung der Atome im Molekül; Konfiguration mit Spezifikation des Chiralitätssinnes

Übersicht:

