

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Strukturisomere

**Isomere** Als Isomere werden in der Chemie allgemein Stoffe bezeichnet, welche die gleiche Summenformel haben, aber unterschiedliche chemische und / oder physikalische Eigenschaften. Man kann verschiedene Formen der Isomerie voneinander unterscheiden.

**Konstitutionsisomere** Zunächst muss man zwischen Isomeren unterscheiden, bei denen die gleichen Atome miteinander verknüpft sind und denen, die ein anderes Bindungsmuster haben. Bei letzteren spricht man von Konstitutions- oder Stellungsisomerie. Beispiele sind Ethanol und Dimethylether oder ortho- und para-Xylol. Bei diesen Stoffen gehen die Atome unterschiedliche Bindungen ein. Eine Untergruppe der Konstitutionsisomere stellen die Valenzisomere und Tautomere dar. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich spontan ineinander umwandeln können. Es stellt sich ein festes Gleichgewicht ein.

Zur Gruppe der Valenzisomere gehört das Cyclooctatetraen und sein Isomer, das Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien [1] (Abb.1.1). Diese Strukturen können sich unter Wanderung von Bindungselektronen ineinander umwandeln.

Tautomere lassen sich unter Verschiebung eines Protons ineinander überführen. Ein wichtiges Beispiel ist die Keto-Enol Tautomerie. Sie wird bei Verbindungen beobachtet, die eine Carbonylgruppe mit  $\alpha$ -ständiger Methylengruppe enthal-

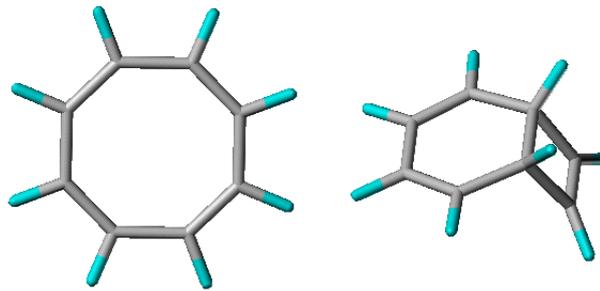


Abbildung 1.1: Valenzisomere: Cyclooctatetraen und Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien

ten. Beim Übergang zur Enol Form wird ein Wasserstoffatom auf den Sauerstoff übertragen, der dadurch zum Alkohol (ol) wird. Gleichzeitig entsteht eine Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffen (en). Das Gleichgewicht liegt meist stark auf der Seite des Ketons. Wenn mesomere Effekte das Enol, wie beim Acetessigsäureethylester (Abb.1.2), stabilisieren, können aber auch nennenswerte Konzentration des Alkohols erhalten und die Tautomere isoliert werden.

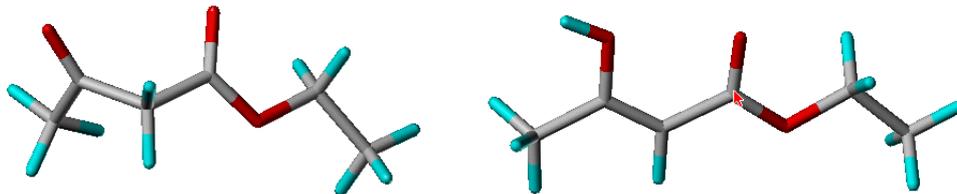


Abbildung 1.2: Tautomerie des Acetessigsäureethylesters, links: Keto-, rechts: Enolform

**Stereoisomere** Besitzen zwei isomere Stoffe die gleiche elementare Zusammensetzung und sind gleichzeitig die Bindungen zwischen denselben Atomen vorhanden, so können sie sich noch in der räumlichen Anordnung unterscheiden. Isomere Moleküle, die diese Eigenschaft haben bezeichnet man allgemein als Stereoisomere.

**Konformationsisomere** Eine Gruppe innerhalb der Stereoisomere bilden die Konformationsisomere. Diese Moleküle zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich durch Drehung um eine Bindungsachse ineinander überführen lassen. Bei der

Rotation des Butans um die zentrale Bindungsachse unterscheidet man z.B. *voll ekliptisch* (die Methylgruppen stehen voreinander), *gauche* (die Methylgruppen sind  $60^\circ$  gegeneinander verdreht) und *gestaffelte* Konformationen (die Methylgruppen stehen im maximalen Abstand zueinander).

**Atropisomere** Es gibt Strukturen, bei denen ist die Drehung um eine Einfachbindung bedingt durch sterisch aufwendige Gruppen nicht möglich. Solche Moleküle bilden die so genannten Atropisomere, die auch optisch aktiv sein können. Diese Form von Isomerie tritt häufig bei der direkten Verknüpfung von planaren Ringsystemen auf, die an allen ortho-ständigen Positionen substituiert sind (Abb.1.3 [2]). Die Nomenklatur wird dabei nach folgendem Schema festgelegt: Die chirale Achse wird zuerst senkrecht zur Papierebene ausgerichtet. Nun legt man fest, welcher Substituent der vorne- bzw. hinten-liegenden Teilstruktur die höchste Priorität hat. Liegen diese Substituenten im Uhrzeigersinn, so wird die Achse mit P (plus), andernfalls mit M (minus) bezeichnet.

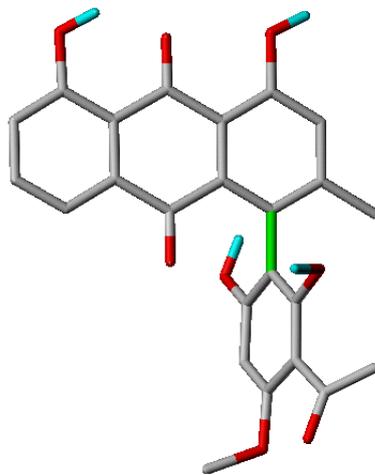


Abbildung 1.3: Atropisomerie am Beispiel des M-konfigurierten Knipholons (Chiralitätsachse in grün)

**E/Z und cis/trans Isomere** Im Falle eines Moleküls, das Doppelbindungen mit unterschiedlichen Substituenten besitzt, muss man zwischen E- und Z-Isomeren unterscheiden. Das Stereoisomer, bei dem die Substituenten mit der

höchsten Priorität auf der gleichen Seite der Doppelbindung liegen, wird Z (für zusammen) genannt. Sind die beiden Substituenten auf gegenüberliegenden Seiten angeordnet, heißt das Isomer E (für entgegen). Die Priorität ist dabei durch Regeln eindeutig festgelegt.

Cis-trans Isomerie tritt bei zyklischen Verbindungen auf. Abbildung 1.4 zeigt das Cyclohexandiol<sup>1</sup>. Links ist die cis-Form zu sehen; hier steht immer einer der Substituenten axial, während der andere äquatorial angeordnet ist. Bei der trans-Form hingegen stehen entweder beide Substituenten äquatorial oder beide axial.

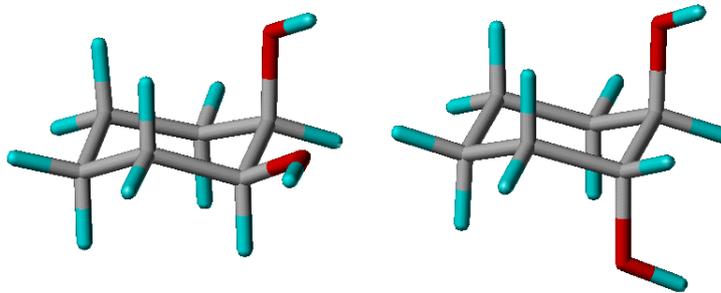


Abbildung 1.4: Cyclohexandiol, links: cis-, rechts: trans-Form

**Enantiomere und Chiralität** Stereoisomere, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten heißen Enantiomere. In der Chemie gibt es verschiedene Möglichkeiten, wie solche - auch chiral genannte - Strukturen zustande kommen. In den meisten Fällen entsteht Chiralität durch vier unterschiedliche Substituenten an einem zentralen Atom. Diese chiralen Zentren werden nach einem Nomenklatorsystem von Cahn, Ingold und Prelog [4] als *R* oder *S* klassifiziert. Bei diesem System werden den Substituenten unterschiedliche Prioritäten zugeordnet. Das Molekül wird so betrachtet, dass der Substituent mit der geringsten Priorität im Raum nach hinten weist. Wenn die anderen Substituenten dann ihrer Priorität nach im Uhrzeigersinn angeordnet sind, so ist das Zentrum *R* konfiguriert. Bei einer Reihenfolge entgegen dem Uhrzeigersinn, wird die Konfiguration mit dem Buchstaben *S* gekennzeichnet. Andere prominente Beispiele für chirale Strukturen sind

---

<sup>1</sup>Beispiel aus [3]

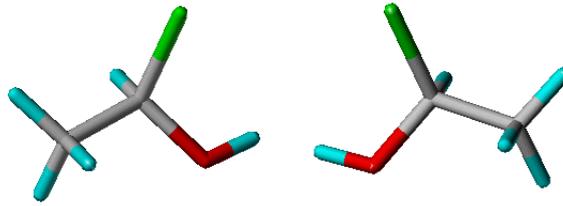


Abbildung 1.5: Chiralität durch ein Asymmetrie Zentrum am Kohlenstoff links: *R*-1-Hydroxyethanol, rechts: *S*-1-Hydroxyethanol

die Helices von DNA- und Proteinsträngen. Diese Superstrukturen können entweder links- oder rechts- gedreht vorliegen. Die häufigsten Formen der DNA, die A- und die B-DNA liegen, rechts-gedreht vor. Es gibt jedoch auch eine links-gedrehte Variante, die Z-DNA [5]. Bei den bereits erwähnten Atropisomeren findet man ebenfalls axiale Chiralität. Sind von einem Stoff die beiden Enantiomere genau im gleichen Verhältnis vorhanden, so heißt diese 1:1 Mischung Racemat.

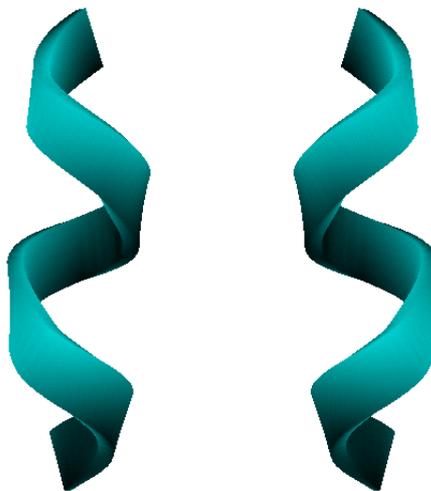


Abbildung 1.6: links: links-gewundene, rechts: rechts-gewundene Helix

**Diastereomere** Stereoisomere, die sich nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten, nennt man diastereomer. In den meisten Fällen besitzen Diastereomere mehrere chirale Zentren. Am Beispiel von 2-Brom-3-chlorbutan (Abb.1.7) sollen die unterschiedlichen Möglichkeiten von Stereoisomerie diskutiert werden, die bei Stoffen mit zwei chiralen Zentren auftreten. Es gibt es vier mögliche Konfigura-