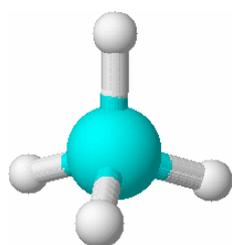
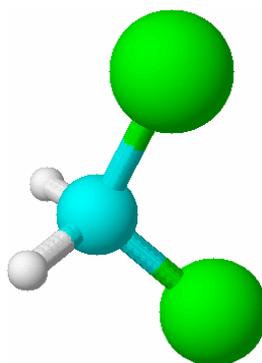


Stereochemie organischer Moleküle

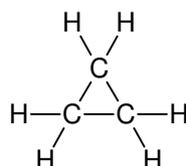
Zur Darstellung der Struktur organischer Moleküle werden oft Formeln verwendet, welche den räumlichen Bau nicht zum Ausdruck bringen. Um das Verhalten organischer Substanzen zu verstehen ist eine stereochemische Betrachtung unerlässlich.

Bindungswinkel und Ringspannung

Im Methan ist das Kohlenstoffatom von den vier Wasserstoffatomen exakt tetraedisch umgeben. Die Bindungslänge (Abstand zwischen C- und H-Atomkern) beträgt $1,07 \cdot 10^{-10}$ m; der Bindungswinkel ist der Tetraederwinkel ($109^\circ 28'$). Messungen an zahlreichen organischen Molekülen haben gezeigt, dass die Längen der Bindungen zwischen den verschiedenen Atomen nahezu konstant sind.

Methan (CH_4)Dichlormethan (CH_2Cl_2)

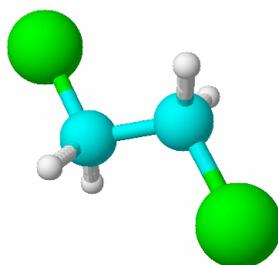
Die **Bindungswinkel** können hingegen etwas variieren. Das Molekül des Dichlormethans (CH_2Cl_2) beispielsweise bildet wegen der gegenseitigen Abstoßung der Chloratome kein regelmäßiges Tetraeder, und die Bindungswinkel weichen deshalb etwas von $109^\circ 28'$ ab. Größere Abweichungen von den gewöhnlichen Bindungswinkeln bedeuten einen erhöhten Energieinhalt und damit geringere Stabilität. Dies kann sich beispielsweise in größerer Reaktionsfähigkeit äußern. Ein Beispiel dafür ist das Cyclopropan:



Der Bindungswinkel von 60° hat eine starke Ringspannung zur Folge. Dies bedingt eine im Vergleich mit kettenförmigen Kohlenwasserstoffen und anderen Cycloalkanen erhöhte Reaktionsfähigkeit. So addiert z.B. Cyclopropan Brom nahezu so leicht wie Ethen.

Konformation eines Moleküls

Aus der Tatsache, dass es niemals gelang, von Verbindungen des Typs 1,2-Dichlorethan



1,2-Dichlorethan

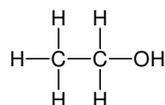
zwei verschiedene Isomere zu isolieren, schloss man schon früh, dass um eine C-C-Bindung **vollständig freie Rotation** der Substituenten möglich sei. Bei einer solchen Drehung durchlaufen aber die

Atome verschiedene Stellungen zueinander. Man bezeichnet die einzelnen räumlichen Anordnungen, die also durch Drehung um die C-C-Einfachbindung ineinander übergeführt werden können, als **Konformation** des betreffenden Moleküls.

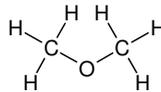
Die Konformation ist von der Konstitution und Konfiguration zu unterscheiden:

Die **Konstitution** eines Moleküls ist durch die Verknüpfung der Atome im Molekül festgelegt. Sie beschreibt, welche Atome mit welchen Bindungen aneinander gebunden sind. Verbindungen mit gleicher Summenformel, aber verschiedener Konstitution und damit verschiedenen chemischen und physikalischen Eigenschaften werden als **Konstitutions- oder Strukturisomere** bezeichnet.

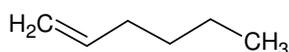
Beispiele für diese Isomerien bilden Ethanol und Dimethylether, die „verschieden“ verzweigten Kohlenwasserstoffe oder Alkene mit unterschiedlicher Lage der Doppelbindung.



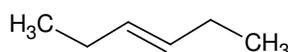
Ethanol



Dimethylether



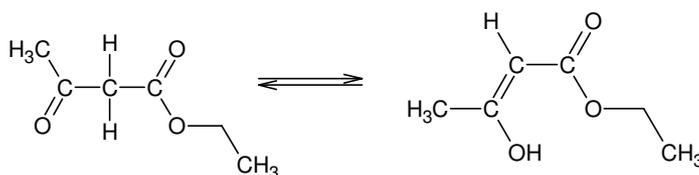
Hex-1-en



Hex-3-en

Stehen mehrere Konstitutionsisomere miteinander in einem **chemischen Gleichgewicht**, wie z.B. die Keto- und die Enolform von Carbonylverbindungen, so spricht man von **Tautomerie**.

Acetessigsäureethylester

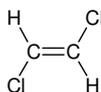


Ketoform

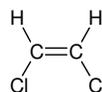
Enolform

Besitzen dagegen Isomere die gleiche Konstitution, unterscheiden sich aber in der räumlichen Anordnung, so handelt es sich um **stereoisomere Verbindungen**. Die räumliche Anordnung der Moleküle ohne Berücksichtigung der verschiedenen Atomanordnungen, die sich voneinander nur durch die Rotation um Einfachbindungen unterscheiden - nennt man seine **Konfiguration**.

Ein Beispiel bietet die cis-trans-Isomerie.



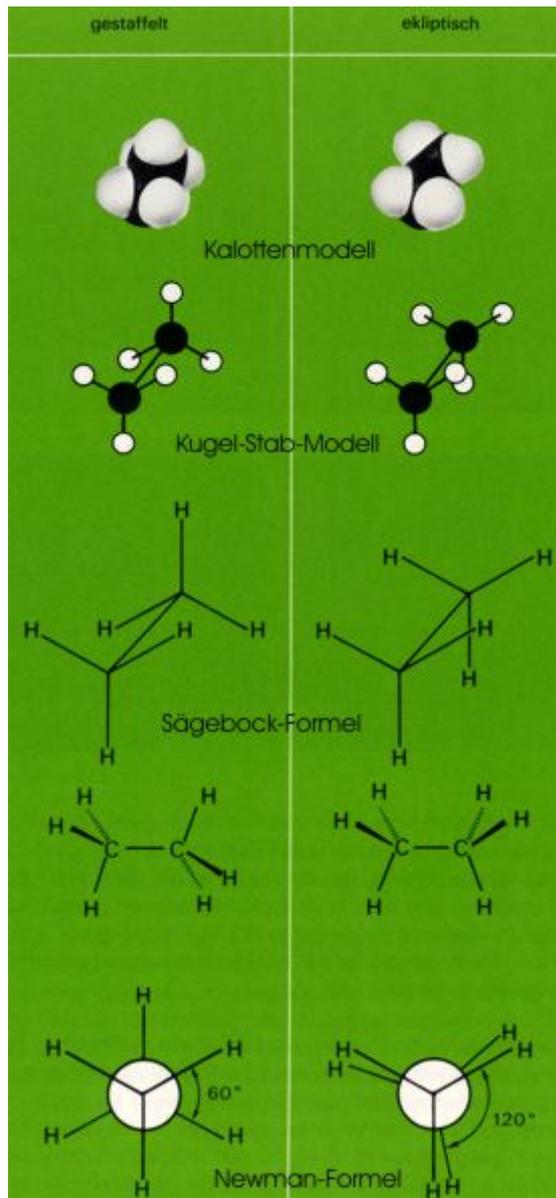
trans-1,2-Dichlorethen



cis-1,2-Dichlorethen

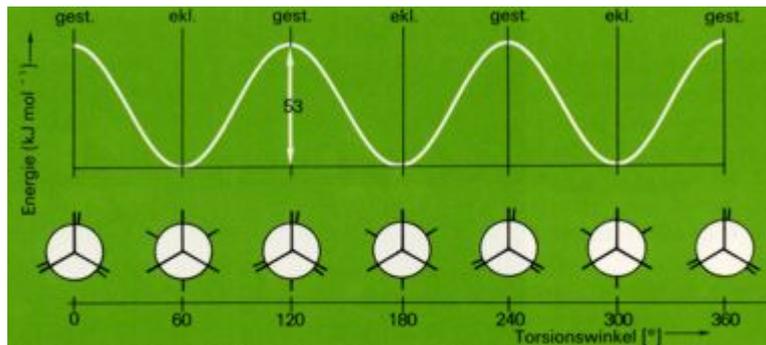
Die **Konformation** gibt die genaue räumliche Anordnung der Atome im Molekül wieder. Ein Molekül von bestimmter Konfiguration kann in unendlich vielen Konformationen existieren, von denen einzelne einem Energieminimum entsprechen und dann als Konforme bezeichnet werden. Im Ethanmolekül sind zwei Extremkonformationen von besonderem Interesse: die gestaffelte und die ekliptische Konformation.

Die Darstellung der Konformation ist mit Hilfe der üblichen Strukturformeln nicht möglich. Man verwendet perspektivische Formeln ("Sägebockformeln") oder die Newmansche Projektionsformeln, die aus den entsprechenden perspektivischen Formeln leicht abgeleitet werden können.



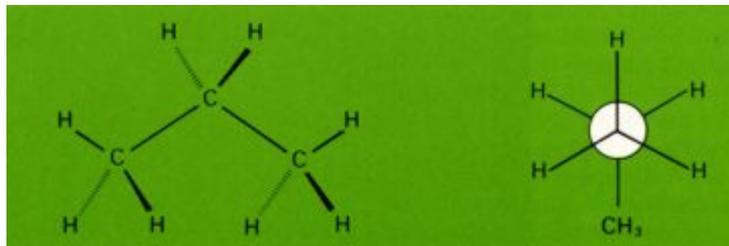
Bei der **gestaffelten Konformation** stehen - wie die Newman-Formel zeigt - die Wasserstoffatome der beiden Methylgruppen „auf Lücke“, bei der **ekliptischen Konformation** stehen sie „hintereinander“.

Daher ist die gestaffelte Konformation stets energieärmer als die ekliptische. Die Energiedifferenzen sind zwar meist gering (wenige kJ/mol) und können deshalb durch die Energie der Wärmebewegung überwunden werden; bei Verbindungen mit verhältnismäßig großen, raumerfüllenden oder mit stark elektronegativen Substituenten (die sich abstoßen), können die Energiedifferenzen bis 40 kJ/mol betragen. Auch im Gaszustand treten deshalb die Moleküle vorwiegend in der energieärmsten - der gestaffelten - Konformation auf. Die ekliptischen Konformationen wirken bei der freien Rotation um die C-C-Bindung gewissermaßen als "Energiebarriere", setzen also der Drehung eine gewissen Widerstand entgegen und werden dabei nur rasch durchlaufen; sie sind also keine stabilen Zustände.

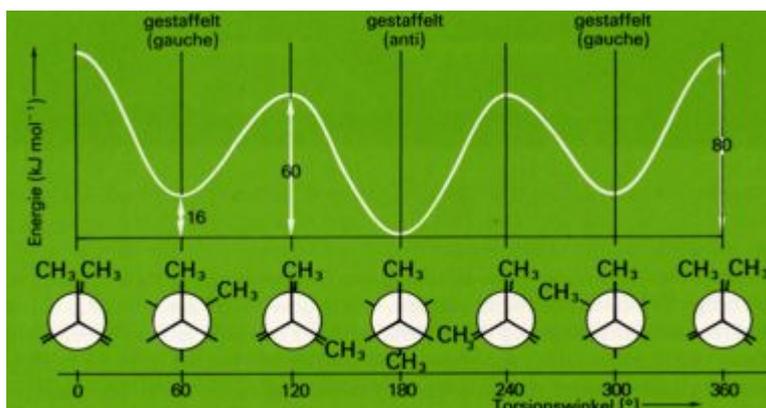


Eine Änderung der potentiellen Energie ist bei der Drehung der beiden Methylgruppen des Ethanmoleküls um die C-C-Achse zu beobachten.

Im Propan ist die Energiedifferenz zwischen gestaffelter und ekliptischer Konformation trotz der zusätzlich vorhandenen Methylgruppe nur wenig größer als beim Ethan. Die stabilste Konformation des Propan weist gestaffelte Bindungen auf.

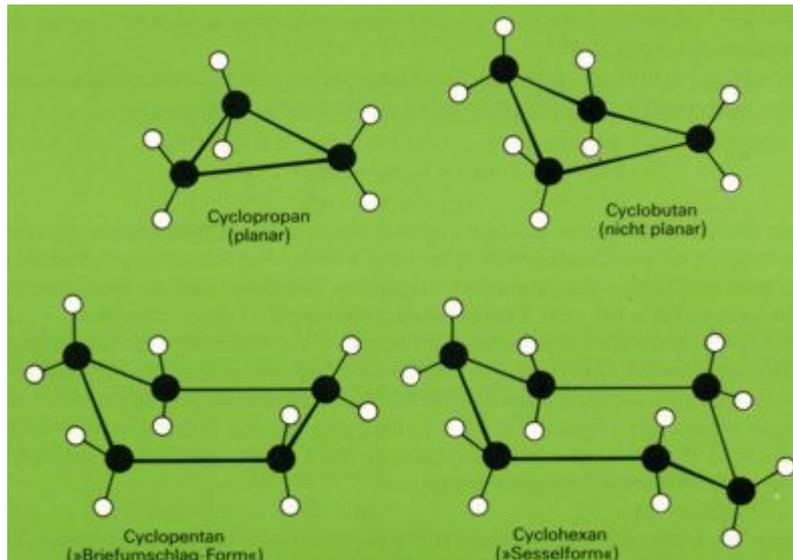


Beim n-Butan sind die Energiebarrieren zwischen den verschiedenen Konformationen dagegen wegen der stärkeren Wechselwirkung zwischen den beiden Methylgruppen erheblich vergrößert. Bei der Drehung um die C2-C3-Achse sind zwei energetisch verschiedene gestaffelte und zwei energetisch verschiedene ekliptische Anordnungen möglich. Am energieärmsten ist die Konformation mit einer ekliptischen Stellung der beiden Methylgruppen, am energieärmsten die gestaffelte Anordnung der beiden Methylgruppen.



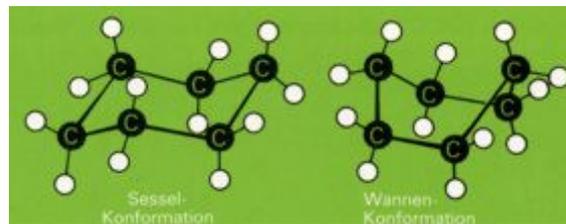
Räumlicher Bau zyklischer Verbindungen

Die Moleküle von Verbindungen mit aromatischen Ringsystemen (Benzol, Naphtalin, Pyridin, Thiophen usw.) sind sämtlich vollkommen eben gebaut. Der ebene Bau ist dabei eine unabdingbare Voraussetzung für das Zustandekommen eines geschlossenen pi-Elektronensystems, denn eine Überlagerung von 6 Elektronenwolken zu einem geschlossenen Ring ist nur möglich, wenn die Atome in einer Ebene liegen.



Im Gegensatz zu den aromatischen Molekülen sind die Moleküle alizyklischer Moleküle meist nicht eben gebaut, eine Folge der tetraedrischen Richtung der Bindungen im gesättigten Kohlenstoffatom. Der Cyclopropan-Ring ist eben gebaut; dagegen besitzt das Cyclobutan keine ebene Struktur: Drei Kohlenstoffatome liegen in einer Ebene, das Kohlenstoffatom der vierten Ecke ist aus der Ebene herausgehoben.

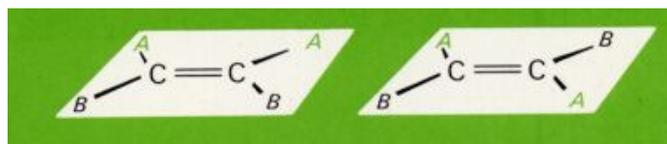
Das Cyclopentan würde als ebenes Fünfeck einen CCC-Winkel von 108° erreichen, so dass keine Ringspannung zu erwarten wäre. Doch wären dann alle Wasserstoffatome zueinander in ekliptischer Stellung. Energetisch günstiger ist die "Briefumschlag"-Gestalt: Ein Fünfring mit vier Ecken in einer Ebene und einer "hochgeschlagenen" fünften Ecke.



Der in vielen Naturstoffen auftretende Cyclohexanring kann in mehreren Konformationen vorkommen. Die stabilste Form ist die "Sessel-Konformation", bei der jeder CCC-Winkel gleich dem Tetraederwinkel ist und alle Wasserstoffatome gestaffelt angeordnet sind. Dies ist in der "Wannenform" des Cyclohexans nicht der Fall. Daher tritt das Cyclohexan normalerweise ausschließlich in der Sesselkonformation auf.

cis/trans-Isomerie

Freie Drehbarkeit wie bei einer C-C-Einfachbindung, ist bei einer Doppelbindung nicht mehr gegeben. In allen Fällen, in denen die beiden Kohlenstoffatome der Doppelbindung mit zwei verschiedenen Atomen bzw. Atomgruppen verbunden sind, sind zwei räumliche Anordnungen möglich, welche man als cis- und trans-Form unterscheidet.



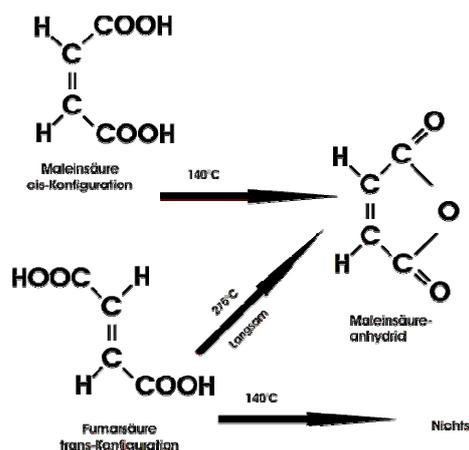
Die Energiebarriere zwischen den beiden Formen ist so hoch, dass die Substituenten in einer starren Anordnung verharren und die beiden räumlichen Anordnungen als stabile Isomere isoliert und untersucht werden können. Die Umwandlung der beiden Formen ineinander (unter Trennung einer Bindung der Doppelbindung) kann meist erst bei ziemlich hoher Temperatur (oder enzymatisch) erreicht werden. Nur in gewissen Fällen, wo aus räumlichen Gründen (Raumbeanspruchung der Substituenten) das

eine Isomer (gewöhnlich die trans-Form) viel stabiler ist als das andere, tritt die Isomerisierung (d.h. die Umlagerung des weniger stabilen in das stabilere Isomer) bereits bei relativ tiefer Temperatur ein.

Das klassische Beispiel eines cis/trans-Isomerenpaares bilden Malein- und Fumarsäure. Beide Säuren entsprechen den Formeln HOOC-CH=CH-COOH , unterscheiden sich jedoch stark in ihren Eigenschaften.

| | Maleinsäure | Fumarsäure |
|---|-------------|------------|
| Schmelzpunkt (°C) | 130 | 287 |
| Löslichkeit in Wasser (g/cm ³ bei 25 °C) | 78,9 | 0,7 |
| Dichte (g/cm ³) | 1,590 | 1,635 |
| Verbrennungswärme (MJ/mol) | 1,37 | 1,34 |
| pK _{s1} | 1,9 | 3,0 |
| pK _{s2} | 6,5 | 4,5 |

Erhitzt man Maleinsäure, so bildet sich bei 160°C unter Wasserabspaltung das zyklische Anhydrid; beim Erhitzen der Säure in einem zugeschmolzenen Rohr (wobei kein Wasser entweichen kann) isomerisiert sie bei 200°C in die beständige Form der Fumarsäure. Diese bleibt bis weit über 200°C unverändert und bildet erst oberhalb 275°C das Anhydrid, wobei sie offenbar zuerst in Maleinsäure umgelagert wird.

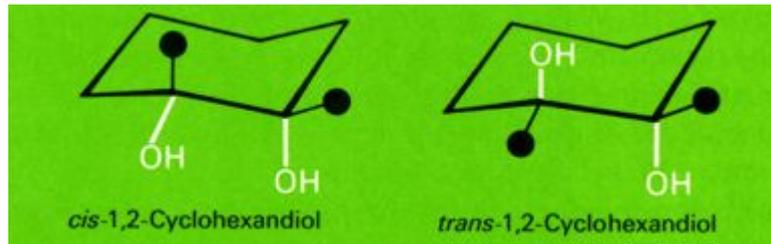


Auch der Unterschied in den Verbrennungswärmen der beiden Substanzen zeigt, dass die Fumarsäure um knapp 30 kJ/mol stabiler ist als Maleinsäure. Sie entspricht der trans-Form; Maleinsäure, die weniger stabile, aber stärkere Säure, ist die cis-Form.

Hier wie übrigens in zahlreichen Fällen von cis/trans-Isomerie bildet die trans-Form auch das stabilere Gitter (höhere Gitterenergie), was sich im höheren Schmelzpunkt und in der geringeren Löslichkeit deutlich zeigt. Von Interesse ist, dass sich das energiereichere cis-Isomer unter der Wirkung von Katalysatoren wie Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff bereits bei Zimmertemperatur in die trans-Säure umlagert. Offenbar findet dabei eine vorübergehende Addition der Halogenwasserstoffmoleküle an die Doppelbindung statt; die Elimination führt dann hauptsächlich zum stabileren Isomer.

Cyclohexanderivate

Cis/trans-Isomerie ist nicht auf Verbindungen mit einer Doppelbindung beschränkt. So existieren etwa beim 1,2-Cyclohexandiol, also einem Cyclohexan, an dem zwei Wasserstoffatome an benachbarten Kohlenstoffatomen durch jeweils eine Hydroxylgruppe ersetzt sind, zwei Isomere mit unterschiedlichen Eigenschaften.

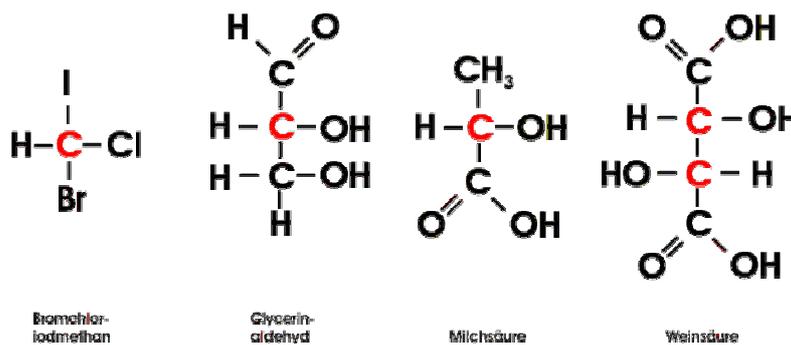


Die Hydroxylgruppen liegen in einem Fall benachbart (*cis*-Form), im anderen Fall relativ weit voneinander entfernt (*trans*-Form). Beide Verbindungen können nicht durch Drehung um eine Bindungsachse, sondern nur durch Sprengung von Bindungen ineinander umgewandelt werden. Es handelt sich also nicht um Konformationen einer Verbindung, sondern um Konfigurationsisomere.

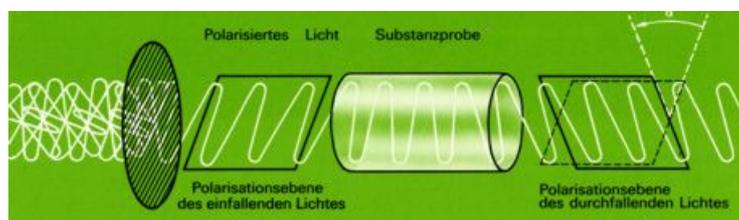
Molekülchiralität

Optische Aktivität

Schon sehr früh wurde beobachtet, dass gewisse Substanzen in zwei verschiedenen Formen existieren, welche in den meisten physikalischen und chemischen Eigenschaften übereinstimmen, sich aber durch ihr Verhalten gegenüber linear polarisiertem Licht unterscheiden. Beispiele solcher Stoffe sind Bromchloriodmethan, 2-Butanol, Glycerinaldehyd, Milchsäure und Weinsäure:



Dabei dreht die eine Form die Schwingungsebene des linear polarisierten Lichtes nach rechts, die andere um genau den gleichen Betrag nach links. Das Ausmaß der Drehung hängt dabei von der Konzentration der betreffenden Substanz, ihrer Schichtdicke und von der Wellenlänge des benutzten Lichtes ab;



das Drehvermögen (die "optische Aktivität") ist also auch in verdünnter Lösung zu beobachten und muss eine charakteristische Eigenschaft der betreffenden Moleküle sein.

Zur Untersuchung optisch aktiver Substanzen benutzt man ein Polarimeter. Dieses besteht aus einer monochromatischen Lichtquelle, einem ersten Polarisationsfilter („Polarisator“, da er nur Licht mit einer ganz bestimmten Schwingungsebene durchlässt), der Küvette mit der zu untersuchenden Lösung und einem zweiten Polarisationsfilter („Analysator“).



Zunächst wird die Küvette mit einer optisch inaktiven Flüssigkeit (z.B. Wasser) gefüllt und dann der Analysator so lange gedreht, bis hinter ihm eine maximale Lichtauslöschung (dunkel) zu beobachten ist: Stellung des Analysators senkrecht zur Stellung des Polarisators. Wird das Wasser z.B. durch Glyceraldehyd ersetzt, so muss der Analysator - um erneut maximale Auslöschung zu erhalten - um einen bestimmten Winkel gedreht werden.

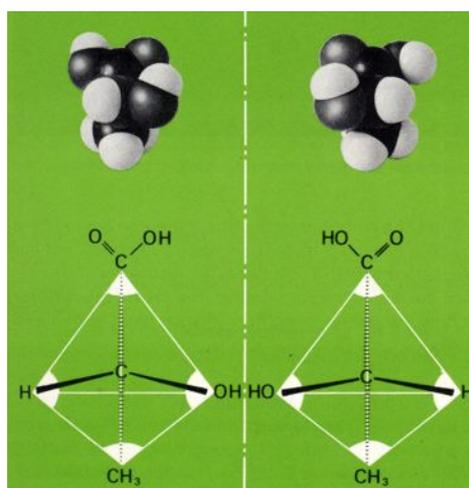
Um einen Vergleich verschiedener Substanzen und verschieden konzentrierter Lösungen zu ermöglichen, wird der "spezifische Drehwinkel" (α) auf die Konzentration 1 g/cm³ der Lösung, auf die Küvettenlänge 10 cm und das gelbe Licht einer Natriumlampe bezogen.

Auch Temperatur und Art des Lösungsmittels haben einen Einfluss auf den Drehwinkel.

Spiegelbildisomerie

Untersucht man den räumlichen Bau optisch aktiver Substanzen, so zeigt sich, dass ihre Moleküle immer in zwei räumlich verschiedenen, zueinander spiegelbildlichen Formen existieren können, die sich miteinander nicht zur Deckung bringen lassen. Die optische Aktivität beruht also auf einer besonderen Art räumlicher Isomerie ("Stereoisomerie"), der Spiegelbildisomerie. Spiegelbildisomerie kann aber nur dann auftreten, wenn die Moleküle asymmetrisch (chiral) sind, d.h. weder Spiegelebene noch Symmetriezentrum besitzen. Ein solches chirales Molekül kann in zwei Formen vorkommen, die sich zueinander wie rechte und linke Hand (cheir [gr.] = Hand) verhalten, miteinander also nicht zur Deckung gebracht werden können. Von ihnen dreht die eine Form die Polarisations ebene nach rechts, die andere nach links. Solche zueinander spiegelbildliche Formen werden Enantiomere genannt (enantios [gr.] = entgegengesetzt).

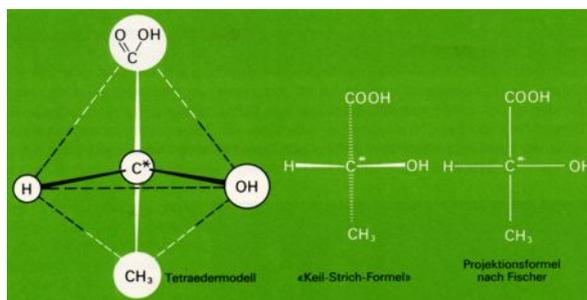
Der häufigste Fall von Molekülasymmetrie kommt dadurch zustande, dass die betreffenden Moleküle ein Kohlenstoffatom enthalten, das mit vier verschiedenen Substituenten verbunden ist ("asymmetrisches Kohlenstoffatom", in Formeln meistens als C* bezeichnet oder rot gekennzeichnet) und das Chiralitätszentrum darstellt. Als Folge der tetraedischen Richtung der vier Bindungen sind dann zwei verschiedene, zueinander spiegelbildliche Anordnungen der Substituenten möglich.



Um die Konfiguration eines Moleküls mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen wiedergeben zu können, benutzt man vielfach die von **Fischer** vorgeschlagenen **Projektionsformeln**.

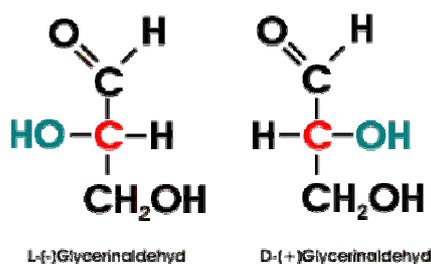
Man ordnet dabei die C-C-Ketten vertikal und hält den "Tetraeder" so, dass das Kohlenstoffatom mit der **höchsten Oxidationszahl** (bei der Milchsäure das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe, beim

Glycerinaldehyd das Kohlenstoffatom der Aldehydgruppe) nach oben gerichtet ist. Nun denkt man sich das asymmetrische C*-Atom in der Bildelebene; die beiden Bindungen welche nach vorne (aus dem Bildschirm raus) gerichtet sind, werden durch horizontale Striche, die beiden nach hinten gerichteten Bindungen durch vertikale Striche veranschaulicht.



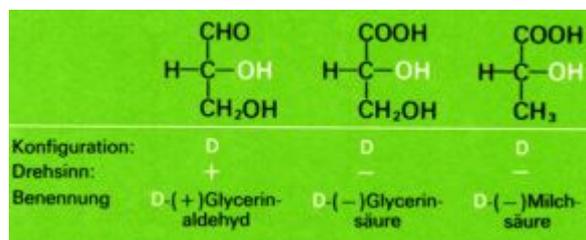
Nomenklatur

Bezeichnungsweise: Um die räumliche Anordnung der Substituenten am asymmetrischen Kohlenstoffatom einer optisch aktiven Substanz angeben zu können, hat man den Glycerinaldehyd als Bezugssubstanz gewählt und dabei die rechtsdrehende Form - welcher man zunächst willkürlich die räumliche Anordnung zuschrieb - als D-Form bezeichnet (dexter [lat.] = rechts). Entsprechend heißt die andere Form L-Form (laevis [lat.] = links).



Es gelang erst 1951, die wirkliche Anordnung der Substituenten am asymmetrischen Kohlenstoffatom des D-Glycerinaldehyds zu bestimmen, indem ein Salz der Weinsäure röntgenographisch untersucht und dann dessen Konfiguration mit der Konfiguration des D-Glycerinaldehyds in Beziehung gesetzt werden konnte. Dabei ergab sich, dass - zufälligerweise! - die vorher angenommene Konfiguration der tatsächlich vorhandenen Anordnung entspricht.

Alle Moleküle, die sich vom D-Glycerinaldehyd ableiten oder mit diesem in Beziehung gebracht werden können, werden ebenfalls als D-Verbindungen bezeichnet. Die Bezeichnung sagt indessen nichts über den wirklichen Drehsinn eines bestimmten Enantiomers aus (D-Milchsäure z.B. dreht polarisiertes Licht nach links), sondern will nur die räumliche Anordnung der Substituenten, die Konfiguration, zum Ausdruck bringen. Die Drehung einer bestimmten Substanz wird dann zusätzlich mit (+) - rechtsdrehend - oder (-) - linksdrehend - angegeben.



Die sich auf den D-Glycerinaldehyd gründende Nomenklatur bewährte sich insbesondere bei den als Naturstoffen sehr wichtigen Kohlenhydraten und Aminosäuren; sie konnte jedoch für die sehr zahlreichen Verbindungen, welche in keinerlei Beziehung zum Glycerinaldehyd gesetzt werden konnten, nicht verwendet werden.

Um die Konfiguration jedes beliebigen asymmetrischen Kohlenstoffatoms eindeutig wiederzugeben, wurde 1956 eine neue Bezeichnungsweise vorgeschlagen, bei welcher man das asymmetrische Koh-

lenstoffatom in einer ganz bestimmten Weise betrachtet und dazu den verschiedenen Substituenten verschiedenes "Gewicht" beilegt (Cahn – Ingold – Prelog).

Diastereomerie

Glycerinaldehyd kommt - wie abgeleitet - in zwei zueinander spiegelbildlichen stereoisomeren Formen vor. Daneben gibt es aber auch Stereoisomere, deren Moleküle sich nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten. Man spricht dann von diastereomeren Molekülen.

Ein Beispiel für die Diastereomerie ist die bereits behandelte cis/trans-Isomerie. Man findet sie aber auch bei Molekülen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Ein Beispiel bietet die Weinsäure: D- und L-Weinsäure sind spiegelbildlich zueinander und als Enantiomere in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften weitgehend gleich. Daneben existiert eine Mesoweinsäure, die symmetrisch (= achiral) gebaut und daher optisch inaktiv ist. Die Mesoweinsäure verhält sich zur D-Weinsäure (und ebenso zur L-Weinsäure) nicht wie Bild und Spiegelbild. Beide sind zueinander nicht Enantiomere, sondern Diastereomer.

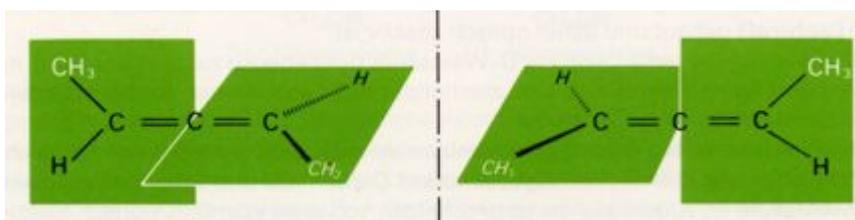
| | L-Weinsäure | D-Weinsäure | Mesoweinsäure | Racemat (Traubensäure) |
|---|--|--|--|---|
| | | | | |
| | | | | |
| | $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}-\text{C}^*-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}^*-\text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}^*-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}^*-\text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}-\text{C}^*-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}^*-\text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ | Gemisch aus D-Weinsäure und L-Weinsäure |
| Smp. (°C) | 170 | 170 | 140 | 205 |
| $[\alpha]$ | +12° | -12° | 0 | 0 |
| pK _{s1} | 2,93 | 2,93 | 3,11 | 2,96 |
| Löslichkeit in Wasser (g cm ⁻³ bei 20°C) | 139 | 139 | 125 | 21 |
| Dichte (g cm ⁻³ bei 20°C) | 1,76 | 1,76 | 1,67 | 1,68 |

Wie die Werte der Abbildung zeigen, unterscheiden sich Diastereomere deutlich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Die achirale und daher optisch inaktive Mesoweinsäure ist zudem klar zu unterscheiden von dem ebenfalls optisch inaktiven Gemisch aus gleichen Mengen der beiden enantiomeren Weinsäuren (D- und L-Weinsäure), das als Traubensäure bekannt ist.

Nach ihr werden allgemein äquimolare Gemische von zwei Enantiomeren als Racemate (racemus [lat.] = Traube) bezeichnet.

Das Beispiel der Mesoweinsäure zeigt, dass Moleküle mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen keineswegs immer chiral gebaut (und damit optisch aktiv) sein müssen. Andererseits ist die Molekülchiralität auch ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom möglich.

Dafür finden wir Beispiele bei unsymmetrisch substituierten Allenen:



Racemate und Racemattrennung

Wie bereits erwähnt wurde, verhalten sich Enantiomere in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften weitgehend gleich; sie können nur durch ihr Verhalten gegen asymmetrische Effekte (wie es polarisiertes Licht ist) oder aber gegen Reagenzien unterschieden werden, die selbst chiral sind. Synthesen chiraler Verbindungen aus nichtchiralen Substanzen ergeben deshalb in der Regel Gemische beider Enantiomere. Diese Racemate kristallisieren fast immer als einheitliche Substanzen. Es handelt sich bei ihnen um feste Lösungen (Mischkristalle) oder um eigentliche racemische Verbindungen. In beiden Fällen enthält das Kristallgitter die beiden Enantiomere im Molekülverhältnis 1:1; bei racemischen Verbindungen tritt aber eine andere Gitterstruktur auf als bei den reinen Enantiomeren, und sie schmelzen daher höher oder tiefer als diese.

Racemate drehen die Polarisationssebene natürlich nicht; sie sind optisch inaktiv. Beim Schmelzen ergeben sie flüssige racemische Gemische, beim Lösen optisch inaktive Lösungen.

Die Trennung (Spaltung) von Racematen geschieht meist dadurch, dass man sie mit einer optisch aktiven Verbindung reagieren lässt. Die beiden Produkte einer solchen Reaktion sind zwar stereoisomer, aber nicht spiegelbildlich zueinander. Sie sind Diastereomere und unterscheiden sich daher in ihren physikalischen Eigenschaften, wie Löslichkeit, Schmelz- u. Siedepunkt usw. Nach ihrer Trennung werden die Produkte zerlegt und die optisch aktiven Komponenten des ursprünglichen Racemats in reiner Form erhalten. Die wichtigsten und am häufigsten angewandten Methoden bestehen in der Bildung von Salzen mit optisch aktiven Säuren bzw. Basen (welche als reine Enantiomere in der Natur vorkommen; z.B. pflanzliche Aminosäuren).



Entdeckung der optischen Aktivität

Die optische Aktivität, wurde bereits von Malus (1808) und Biot (1812), später auch von Liebig (um 1840) und anderen Forschern an gewissen Kristallen (z.B. Quarz) und auch an organischen Substanzen beobachtet. Man vermutete schon früh, dass diese Erscheinungen mit irgendeiner Asymmetrie im Aufbau der betreffenden Substanzen zusammenhängt; da beim Quarz (und auch bei einigen anderen Stoffen) die optische Aktivität nur im kristallisierten Zustand auftritt, muss sie dort eine Folge des Gitteraufbaus sein. Die organischen, optisch aktiven Verbindungen zeigen die für sie charakteristischen Erscheinungen jedoch auch in Lösung, weshalb Pasteur bereits 1848 vermutete, dass die optischen Aktivitäten in einem asymmetrischen Aufbau der betreffenden Moleküle selbst begründet sein müsse. Pasteur gelang es auch zum ersten Mal, die beiden Enantiomere der Weinsäure durch Spaltung des Racemates zu erhalten. Die endgültige Erklärung gelang schließlich - unabhängig voneinander! - den beiden Physikochemikern Van't Hoff und Le Bel (1873) durch die Annahme, dass die vier Bindungen des Kohlenstoffatoms tetraedisch gerichtet seien. Erst 1920 gelang es die tetraedische Anordnung der Bindungen um das Kohlenstoffatom auf röntgenographischem Wege zu beweisen.

<http://www.guidobauersachs.de/oc/stereo.html>