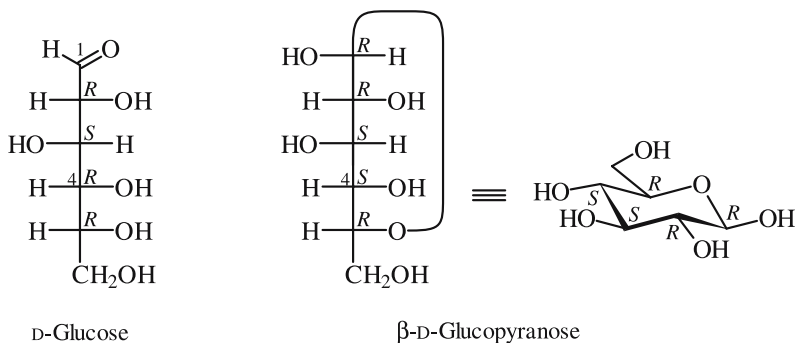


## Absolute Konfiguration

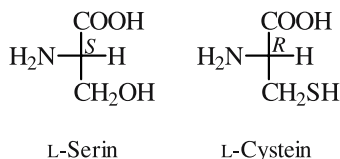
Die absolute Konfiguration ist die tatsächliche räumliche Anordnung der Atome einer chiralen Verbindung (oder Gruppe) um die jeweilige stereogene Einheit. Sie kann mit Hilfe verschiedener Arten von Stereodeskriptoren beschrieben werden. Da zur Beschreibung der absoluten Konfiguration meist die Stereodeskriptoren *R* und *S* nach dem CIP-System verwendet werden, versteht man unter absoluter Konfiguration häufig diese Stereodeskriptoren selbst. Obwohl ein solcher Deskriptor die absolute Konfiguration einer stereogenen Einheit einer Verbindung eindeutig beschreibt, ist es dennoch falsch, den Deskriptor selbst als absolute Konfiguration zu bezeichnen. Diesen nicht nur sprachlich feinen Unterschied zu betonen, mag spitzfindig erscheinen. Die Bedeutung dieser Unterscheidung wird jedoch an folgendem Beispiel offensichtlich. Trotz Erhalts der Konfiguration ändert sich beim Ringschluß zur Pyranoseform der Deskriptor für die absolute Konfiguration an C-4 der Glucose. Die Ursache hierfür liegt im sehr starren Formalismus des CIP-Systems, der auch zu ähnlichen Situationen bei der Methylierung oder Acetylierung einzelner Hydroxygruppen von Kohlenhydraten führt.



Ebenso haben die natürlichen L-Aminosäuren alle die gleiche Konfiguration. Trotzdem erhält L-Cystein im CIP-System im Gegensatz zu den anderen L-Aminosäuren den Deskriptor *R*.

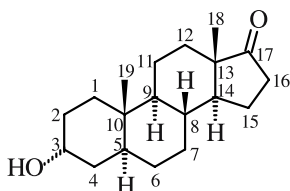
Für Aminosäuren und Kohlenhydrate werden daher zur besseren Vergleichbarkeit der Konfiguration von Derivaten gewöhnlich die als Kapitälchen (also kleiner) gesetzten Stereodeskriptoren *D* und *L*

zur Beschreibung ihrer absoluten Konfiguration bevorzugt (siehe D/L-System).

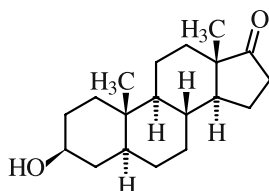


Für Steroide – und inzwischen für eine Reihe weiterer Naturstoffe – wurden zur Vereinfachung der Beschreibung der absoluten Konfiguration die nicht kursiv gesetzten Stereodeskriptoren  $\alpha$  und  $\beta$  eingeführt. Ihre Anwendung zu diesem Zweck setzt voraus, daß es wie bei den Steroiden eine definierte Ebene und eine allgemein anerkannte Orientierung gibt, in der die Formel dargestellt wird. Sind diese Voraussetzungen gegeben, wird Substituenten, die oberhalb der Ebene liegen, der Deskriptor  $\beta$  zugewiesen, solchen, die unterhalb der Ebene liegen, der Deskriptor  $\alpha$ . Eine Gruppe, deren Orientierung nicht bekannt ist, erhält den Deskriptor  $\xi$  (xi).

Im Namen einer Verbindung werden diese Stereodeskriptoren nur für die Gruppen angegeben, deren Orientierung gegenüber der im Stammnamen definierten geändert oder durch den Stammnamen nicht definiert ist. Für Substituenten stehen sie direkt nach deren Lokanten, für Gruppen, die bereits im Stammnamen eingeschlossen sind, werden sie mit vorangestelltem Lokanten direkt vor dem Namen der Grundstammverbindung eingefügt.



Androsteron

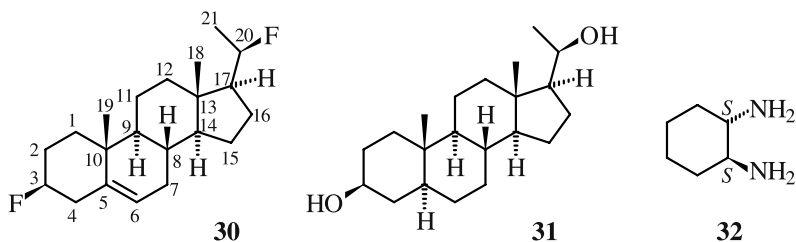


Epiandrosteron

3 $\alpha$ -Hydroxy-5 $\alpha$ -androstan-17-on    3 $\beta$ -Hydroxy-5 $\alpha$ -androstan-17-on

Falls für einzelne Chiralitätszentren die Stereodeskriptoren  $\alpha$  und  $\beta$  nicht mehr eindeutig sind, weil jene sich in einer Seitenkette oder in

einer nicht zum Grundgerüst der Grundstammverbindung gehörigen Teilstruktur befinden, werden die Stereodeskriptoren *R* und *S* gemäß dem CIP-System verwendet und wie üblich am Beginn des Namens angegeben, z. B. (20*R*)-3 $\beta$ ,20-Difluorpregn-5-en (30) und (20*R*)-5 $\alpha$ -Pregnan-3 $\beta$ ,20-diol (31). Man beachte, daß die Verwendung der Deskriptoren  $\alpha$  und  $\beta$  in der Kohlenhydratnomenklatur einer anderen Definition folgt (siehe Anomer) und bei den *Chemical Abstracts* in bestimmten Fällen auch der Angabe der relativen Konfiguration dient.



Wenn von einer Verbindung die absolute Konfiguration bekannt ist, sollte sie eindeutig und vollständig angegeben werden. Zum Beispiel sollte Verbindung 32 (1*S*,2*S*)-Cyclohexan-1,2-diamin und nicht (+)-*trans*-Cyclohexan-1,2-diamin genannt werden.

Ist von einer Verbindung die relative Konfiguration aller Gruppierungen bekannt, kann ihre absolute Konfiguration vollständig angegeben werden, sobald von einer ihrer stereogenen Einheiten die absolute Konfiguration bekannt ist. Gelegentlich wird dies zur Bestimmung der absoluten Konfiguration einer Verbindung ausgenutzt, indem man sie mit einer enantiomerenreinen Verbindung bekannter Konfiguration derivatisiert, z. B. verestert.

## Anomer

Anomere sind eine besondere Art von Epimeren, die bei Kohlenhydraten und analogen Verbindungen auftreten und sich nur in der Konfiguration am sogenannten anomeren Zentrum (oder Anomeriezentrum) unterscheiden. Das anomere Zentrum ist ein Chiralitätszentrum, das bei der Bildung des cyclischen Halbacetals (bei Ketosen des Halbketals)



<http://www.springer.com/978-3-540-71707-2>

Stereochemie

Grundbegriffe

Hellwich, K.-H.

2007, XII, 120 S., Softcover

ISBN: 978-3-540-71707-2