

42. A. Wohl und K. Freudenberg: Die Bezeichnung sterischer Reihen.

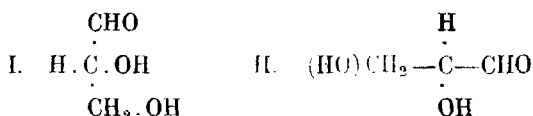
[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Danzig
u. d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1922.)

Vor kurzem haben wir in zwei gleichzeitig erschienenen Arbeiten¹⁾ Beiträge zum Konfigurationsproblem der Oxy-säuren geliefert. Die Ergebnisse unserer Arbeiten stimmen sachlich überein, aber in der Wahl der Bezeichnung (Verwendung der Buchstaben *d* und *l*, sowie der Zeichen + und —) treten in unseren Arbeiten Unterschiede auf. Zwecks einheitlicher Schreibweise empfehlen wir nunmehr, unter Abänderung früherer Vorschläge, folgende Bezeichnungsregel.

1. Soll ausgedrückt werden, daß eine Verbindung nach rechts oder links dreht, so wird vor ihren Namen das Zeichen (+) oder (—) gesetzt. Diese Unterscheidung nach der beobachteten Drehung ist in vielen Fällen kennzeichnend wie bei (+)-Glucose (Rechtsglucose) oder (+)-Weinsäure (Rechtsw einsäure) und vielfach die einzig mögliche wie bei Gerbstoffen und Alkaloiden, die sich nicht auf den stereochemischen Bau der Zuckerarten beziehen lassen. In anderen Fällen aber ist diese Benennung nicht eindeutig oder wenig bezeichnend, so bei der Äpfelsäure, wo die Drehung mit der Änderung der Konzentration ihr Zeichen wechselt, oder bei der Glycerinsäure, wo ein Zeichenwechsel beim Übergang von der Säure zu ihren Salzen eintritt. Im Gebiet der Zuckerarten und Oxy-säuren ist für die eindeutige Unterscheidung der Antipoden die genetische Beziehung zu den beiden Formen des Glycerinaldehyds zweckmäßig, als den gemeinsamen Ausgangspunkten eines hier eindeutig durchführbaren stereochemischen Systems.

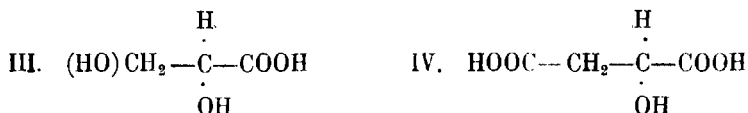
2. Wird in Übereinstimmung mit der ursprünglich von E. Fischer bei den Zuckern getroffenen Wahl dem rechtsdrehen-



den (+)-Glycerinaldehyd die Formel I oder wagerecht geschrieben II und die Bezeichnung *d*-Glycerinaldehyd zuerteilt, so ist damit festgelegt, daß bei der üblichen Schreibweise mit der Carbonyl-

¹⁾ K. Freudenberg und F. Brauns, B. 55, 1339 [1922]; A. Wohl und R. Schellenberg, B. 55, 1404 [1922].

gruppe oben bzw. rechts durch den Buchstaben *d* die Lage der Hydroxylgruppe rechts bzw. unten bezeichnet wird. Dann ergibt sich aus unseren experimentellen Feststellungen, daß die (—)-Glycerinsäure die Formel III hat, also *d*-Glycerinsäure ist, und die (+)-Äpfelsäure (IV) *d*-Äpfelsäure u. s. f. Alle Verbindungen mit einem asymmetrischen C-Atom, die sich genetisch



vom *d*-Glycerinaldehyd ableiten lassen, in denen also am α -C-Atom (OH) rechts bzw. unten steht, gehören der *d*-Reihe an.

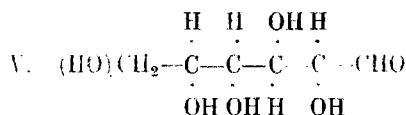
Voraussetzung für die widerspruchsfreie Verwendung der vorstehenden Schreibweise ist immer nur, daß die Formeln so geschrieben werden, daß das Carbonyl, also die Aldehyd- oder Keton- oder Carboxylgruppe, oben bzw. bei wagerechter Schreibweise rechts steht. Daß man Verbindungen ebenso schreiben wird, die sich durch Ersatz des Carbonyl-Sauerstoffs mittels anderen gleichartigen Atomen und Atomgruppen ableiten, ist selbstverständlich. Unter gleichartigen Atomen und Atomgruppen werden hier solche verstanden, bei denen ebenfalls negative Atome an den Kohlenstoff treten, also Cl, OH, OCH₃, NH₂ usw., nicht aber H oder CH₃ d. h. solche, bei deren Eintritt die Oxydationsstufe des C-Atoms sich ändert.

3. Für die Bezeichnung der Verbindungen mit mehreren asymmetrischen C-Atomen, insbesondere der Zuckerarten und ihrer Derivate, ist der Gedanke grundlegend, hier jedes einzelne asymmetrische C-Atom für sich in derselben Art zu kennzeichnen; das ist vollkommen eindeutig möglich bei den Zuckerarten selbst und allen ihren unsymmetrischen Derivaten. Sobald hier die Regel festgehalten wird, daß sich das Carbonyl oben bzw. rechts befindet, ist die Stellung des sterischen Modells vollkommen bestimmt, damit auch die Konfigurationsformel, die daraus durch Projektion abgeleitet ist, und die Bezeichnung der einzelnen asymmetrischen C-Atome, die ja nur die verkürzte Ablesung der Konfigurationsformel darstellt.

Für die Reihenfolge, in der die einzelnen asymmetrischen C-Atome angeführt werden, schlagen wir vor, die von Wohl und Mømber¹⁾ gewählte Ablesung von unten nach oben bzw. von links nach rechts beizubehalten, weil diese Reihenfolge der Ableitung der Zuckerarten vom *d*- bzw. *l*-Glycerinaldehyd entspricht

¹⁾ B. 50, 460 [1917]

und deshalb für die genetische Beziehung der Zuckerarten untereinander die übersichtlichste Darstellung ermöglicht. Dementsprechend wurde die natürliche (+)-Glucose (V) mit *d, d, l, d* bezeichnet. Der erste Buchstabe bezieht sich dann auf die Konfiguration des vom Carbonyl entferntesten asymmetrischen C-Atoms,



das beim Abbau zum Glycerinaldehyd verbleiben würde. Die Konfiguration dieses C-Atoms, d. h. das erste *d* bzw. *l*, bestimmt somit die Zugehörigkeit zum *d*- bzw. *l*-Glycerinaldehyd und damit zur *d*- oder *l*-Reihe. In diesem Sinne müssen aber nun die von E. Fischer gewählten Bezeichnungen *d* und *l* als Klassennamen bei der Gulose, Idose, Xylose und Threose umgekehrt werden, wie es zuerst Rosanoff¹⁾ vorgeschlagen hat.

Die von Wohl und Mumber aufgestellte Übersicht der Monosen erhält dann in Abänderung der früheren wie der von Freudenberg und Brauns gegebenen Fassung die in der Tabelle S. 312/313 wiedergegebene Form.

Die wichtigsten Zuckerarten sind durch den Druck gekennzeichnet. Es sind hier gegeben: die Nummer in der gewählten symmetrischen Anordnung, die verkürzten stereochemischen Formeln, die zugehörigen Gebrauchsnamen²⁾ mit Bezeichnung der Reihenzugehörigkeit und Drehungsrichtung, und die genetische Kennzeichnung mittels *d* und *l*. Die Bezeichnung mit (+) und (—) fällt fort für Zucker, für die die Drehungsrichtung bisher nicht festgestellt ist, oder bei Konzentrationsänderung in Lösung wechselt. Die Numerierung erfolgt von rechts und von links, so daß die Antipoden die gleichen Nummern ohne bzw. mit Strich erhalten. Paarweise nebeneinander stehende Zucker (Epimere) sind bekanntlich durch den Aufbau und Abbau mit dem gleichen niederen Zucker verknüpft wie durch Umlagerung der Monocarbonsäure ineinander überführbar und liefern identische Osazone.

Bei minder einfachen Derivaten bedarf es natürlich einer übersichtlichen Festsetzung, wie die stereochemischen Formeln dieser Derivate geschrieben werden sollen. Für die Glucuronsäure z. B. sind von vornherein zwei Möglichkeiten gegeben; aber mit Rücksicht darauf, daß der Ausgangspunkt aller genetischen Beziehungen der Glycerinaldehyd ist, wird man auch hier die Aldehydgruppe als die bestimmende ansehen und (-)-Glucuronsäure aus Zuckersäure ist demnach *d, d, l, d*-Aldohexonsäure.

¹⁾ Am. Soc. 28, 114 [1906]; vergl. B. 55, 1339 [1922].

²⁾ statt »Trivialname«.

16 Hexosen	1	2	3	4	5	6	7	8
	OH	H	OH	H	OH	H	OH	H
	OH	OH	H	H	OH	OH	H	H
	OH	OH	OH	OH	H	H	H	H
	OH	OH	OH	OH	OH	OH	OH	OH
	$d, d, d, d-$	$d, d, d, l-$	$d, d, l, d-$	$d, d, l, l-$	$d, l, d, d-$	$d, l, d, l-$	$d, l, l, d-$	$d, l, l, l-$
	1. <i>d</i> -Allose		3. <i>d</i> (+)-Glucose		5. <i>d</i> (+)-Gulose		7. <i>d</i> (+)-Galaktose	
	2. <i>d</i> -Altrose		4. <i>d</i> (+)-Mannose		6. <i>d</i> (+)-Idose		8. <i>d</i> (+)-Talose	
8 Pentosen	1		2		3		4	
	OH		H		OH		H	
	OH		OH		H		H	
	OH		OH		OH		OH	
$d, d, d-$		$d, d, l-$		$d, l, d-$		$d, l, l-$		
<i>d</i> (-)-Ribose		<i>d</i> (-)-Arabinose		<i>d</i> (+)-Xylose		<i>d</i> (-)-Lyxose		
4 Tetrosen	1			2				
	OH			H				
	OH			OH				
$d, d-$			$d, l-$					
<i>d</i> (-)-Erythrose			<i>d</i> -Threose					
2 Triosen	1							
	OH							
d								
<i>d</i> (+)-Glycerinaldehyd								
<i>d</i> -Reihe								

Die Festsetzung bzgl. der Schreibweise der Formeln wäre also zunächst dahin zu treffen, daß für die Stellung nach oben bzw. rechts bestimmend ist in erster Reihe ein Endkohlenstoff, der nur ein unmittelbar gebundenes Wasserstoffatom trägt, wie bei den Aldosen in zweiter Reihe ein mittelständiges C-Atom, das keinen unmittelbar gebundenen Wasserstoff trägt, wie bei den Ketosen, in dritter Reihe ein Endkohlenstoffatom, das keinen unmittelbar gebundenen Wasserstoff trägt, wie bei den Säuren.

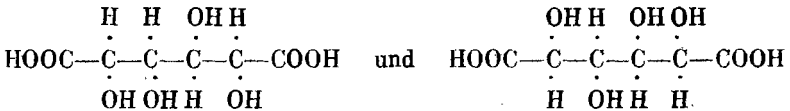
Sollten weitere Festsetzungen in diesem Sinne erforderlich werden, so wird man das wohl den Autoren überlassen, deren Arbeiten zunächst dazu Anlaß geben.

4. Im Gegensatz zu den asymmetrischen lassen sich die symmetrischen Zuckerderivate, die Dicarbonsäuren, Tetrite; Pentite, Hexite usw., nicht ohne weiteres eindeutig bezeichnen, weil im Modell sowohl die eine wie die andere der beiden gleichen Endgruppen nach oben gestellt werden kann. Dementsprechend sind im allgemeinen zwei verschiedene Projektionsformeln nebeneinander gleichberechtigt, z. B. für die Zuckersäure. Daraus

8'	7'	6'	5'	4'	3'	2'	1'
OH	H	OH	H	OH	H	OH	H
OH	OH	H	H	OH	OH	H	H
OH	OH	OH	OH	H	H	H	H
H	H	H	H	H	H	H	H
$\frac{l, d, d, d-}{l, d, d, l-}$		$\frac{l, d, l, d-}{l, d, l, l-}$		$\frac{l, l, d, d-}{l, l, d, l-}$		$\frac{l, l, l, d-}{l, l, l, l-}$	
8'. <i>l</i> (–)-Talose		6'. <i>l</i> (–)-Idose		4'. <i>d</i> (–)-Mannose		2'. <i>l</i> -Altrose	
7'. <i>d</i> (–)-Galaktose		5'. <i>l</i> (–)-Gulose		3'. <i>l</i> (–)-Glucose		1'. <i>l</i> -Allose	
4'		3'		2'		1'	
OH		H		OH		H	
OH		OH		H		H	
H		H		H		H	
$\frac{l, d, d-}{l(+)-Lyxose}$		$\frac{l, d, l-}{l(-)-Xylose}$		$\frac{l, l, d-}{l(+)-Arabinose}$		$\frac{l, l, l-}{l(+)-Ribose}$	
	2'					1'	
	OH					H	
	H					H	
	$\frac{l, d-}{l-Threose}$					$\frac{l, l-}{l(+)-Erythrose}$	
				1'			
				H			
				$\frac{l-}{l(-)-Glycerinaldehyd}$			

l-Reihe

ergeben sich dann auch zwei verschiedene Benennungen als *d, d, l, d*-Hexose-dicarbonsäure, von der Glucose abgeleitet, und als *l, d, l, l*-



Hexose-dicarbonsäure, von der Gulose abgeleitet. Man wird in solchen Fällen die Beziehung auf die wichtigere Zuckerart bevorzugen, also hier die Zeichen *d, d, l, d* wählen, wobei ja die zweite Art der Bezeichnung auf dem Wege über die vollständige Projektionsformel immer leicht ableitbar ist. Da aber hier eine willkürliche Wahl vorliegt, die in jedem einzelnen Falle erfolgen muß, so wird man zweckmäßig von einer Zuordnung zur *d*- bzw. *l*-Reihe bei den symmetrischen Formen der Zuckerrreihe ganz absehen und für eine kurze Bezeichnung, wenn es angeht, die Drehungsrichtung wählen, oder sonst die Bezeichnung aller asymmetrischen C-Atome, also für (–)-Zuckersäure: *d, d, l, d*-Hexose-dicarbonsäure.