SUB | NIEDERSÄCHSISCHE STAATS- UND UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK GÖTTINGEN

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen
Jahr: 1903
Kollektion: Mathematica
Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Werk Id: PPN360709532
PURL: http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532
OPAC: http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532

LOG Id: LOG_0215
LOG Titel: e) Ungesättigte Kohlenstoffverbindungen.
LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019
PURL: http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019
OPAC: http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.
Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.
Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

Die experimentellen Ergebnisse haben dies Gesetz in allen untersuchten Fällen bestätigt.

35. Das Gesetz von Oudemans-Landolt. Eine besondere Betrachtung erfordert das Verhalten von Salzen aktiver Säuren oder Basen. Nach den Beobachtungen von *Oudemans* und *Landolt* ist die molekulare Drehung verschiedener Salze derselben aktiven Säure oder Base in verdünnter wässriger Lösung die gleiche[127]).

Die Erklärung hierfür liegt in der Theorie der elektrolytischen Dissoziation, nach welcher Salze in verdünnter wässriger Lösung in Säure- und Base-Ion gespalten sind.

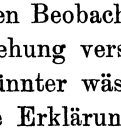
Die beobachtete Drehung ist also in derartigen Fällen nur von dem aktiven Säure- oder Base-Ion abhängig, und demgemäss für verschiedene Salze derselben aktiven Säure oder Base die gleiche.

Nach den Untersuchungen von *H. Hädrich*[128]) kann das *Oudemans-Landolt'*sche Gesetz dahin ausgedehnt werden, dass es lautet:

„Das Drehungsvermögen nicht allein von Salzen, sondern überhaupt von Elektrolyten, ist in annähernd vollständig dissoziierten Lösungen unabhängig von dem inaktiven Ion."

e. Ungesättigte Kohlenstoffverbindungen[129]).

36. Geometrische Isomerie. Eine neue Art von Raumisomerie lernen wir bei den Kohlenstoffverbindungen mit doppelter Bindung, den Derivaten des Äthylens



kennen. Zur räumlichen Darstellung solcher Verbindungen denken wir uns zwei Tetraeder so miteinander verknüpft, dass sie sich mit je zwei Ecken resp. einer ganzen Kante durchdringen oder berühren (Fig. 6). Dadurch fallen an jedem Tetraeder zwei Ecken fort und es bleiben im ganzen vier übrig, entsprechend den vier an den beiden Kohlenstoffatomen haftenden Gruppen.

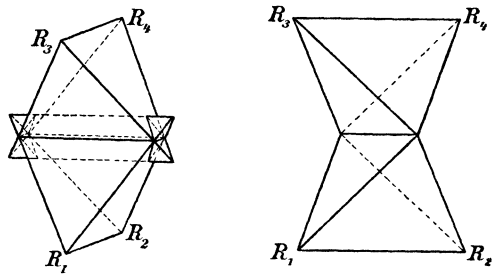


Fig. 6.

127) *Landolt,* Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6 (1873), p. 1077; *Oudemans,* Liebig's Ann. d. Chem. 197 (1879), p. 48, 66.

128) Ztschr. physik. Chem. 12 (1893), p. 489.

129) Unter „ungesättigten" Kohlenstoffverbindungen versteht man solche, in denen zwei Kohlenstoffatome durch je zwei resp. drei Valenzen an einander gebunden sind.

Nach dieser Darstellung liegen also die vier Substituenten in einer Ebene mit den Äthylenkohlenstoffatomen.

Verbindungen des Typus $CR_1R_2{=}CR_3R_4$ können nun wie Fig. 7 zeigt, in zwei stereomeren Formen auftreten, die sich dadurch von einander unterscheiden, dass in dem einen Falle R_1 und R_3, im anderen R_1 und R_4 sich gegenüberstehen.

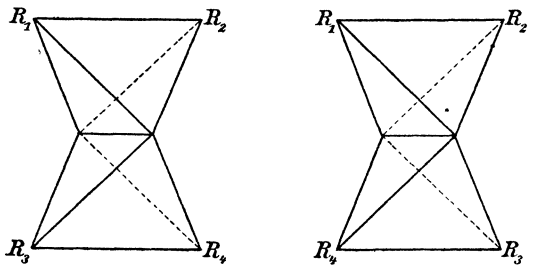


Fig. 7.

Zum Zustandekommen einer solchen Stereomerie ist aber nicht einmal eine Verschiedenheit sämtlicher vier Gruppen erforderlich. Auch Verbindungen des Typus $CR_1R_2{=}CR_1R_2$ sind dieser Isomerie fähig, je nachdem R_1 und R_1, oder R_1 und R_2 einander gegenüberstehen. (Geometrische Isomerie.)

Es handelt sich demnach hier nicht um Spiegelbildisomerie, wie bei den Verbindungen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms. *Da sämtliche Atome einer solchen Verbindung in einer Ebene liegen, fehlt hier die Grundbedingung für die Enantiomorphie, nämlich die Asymmetrie. Demgemäss besitzen solche Verbindungen auch keine optische Aktivität.*

Einen neuerdings beobachteten Fall von optischer Aktivität bei Äthylenderivaten erklärt *Erlenmeyer*[130]) durch die Annahme von Zwischenstellungen, die beim gegenseitigen Übergang zweier geometrisch Isomerer resultieren. Die Umwandlung der einen Form in die andere wird nämlich (vgl. Fig. 7) durch eine Drehung, z. B. des oberen Tetraeders um die Vertikale durch einen Winkel von 180° bewirkt, so dass nach der Drehung die ursprünglich gemeinsamen Kanten beider Tetraeder wieder zusammenfallen. Zwischen Anfangs- und Endlage giebt es eine Zwischenstellung, in der diese Kanten unter 90° gekreuzt sind, und welche eine labile Gleichgewichtsform der beiden Tetraeder darstellt. In diesem Falle liegen die einzelnen Atome und Gruppen des Moleküls nicht mehr in einer Ebene; viel-

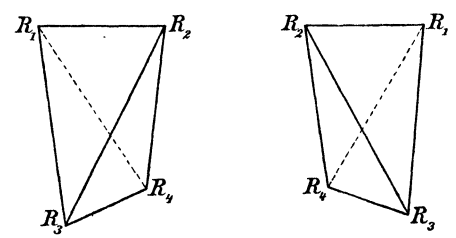


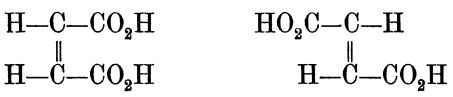
Fig. 8.

130) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), p. 2340.

mehr befinden sich $R_1 R_2 R_3 R_4$ auf den Ecken eines langgezogenen Tetraeders. Je nachdem man nun die Drehung im einen oder anderen Sinne ausgeführt denkt, erhält man in den entgegengesetzten Zwischenstellungen enantiomorphe Formen, und somit die Möglichkeit der Aktivität[131]) (Fig. 8).

Die Unterschiede zwischen geometrisch Isomeren sind wesentlich andere und wesentlich grössere als die zwischen Spiegelbildisomeren. *Während optische Antipoden zufolge der Gleichheit aller molekularer Dimensionen in allen chemischen und physikalischen Eigenschaften, von der Krystallform und der optischen Drehungsrichtung abgesehen, übereinstimmen, zeigen geometrisch Isomere wegen der verschiedenen gegenseitigen Lage der Atome zu einander in chemischer wie physikalischer Hinsicht ein völlig verschiedenes Verhalten.*

Das klassische Beispiel für die geometrische Isomerie bildet die Äthylendicarbonsäure $CO_2H.C.H = H.C.CO_2H$ in ihren beiden Formen: der Maleïnsäure (I) und der Fumarsäure (II).



I. II.

Die Maleïnsäure wird als „plansymmetrische", die Fumarsäure als „centrisch symmetrische" Form bezeichnet. Die relative Stellung der unter einander gleichen Substituenten (z. B. der CO_2H-Gruppen) kommt zum Ausdruck in der Benennung der Maleïnsäure als cis-, der Fumarsäure als trans-Modifikation.

Charakteristisch für geometrisch Isomere ist ihre verschiedene Stabilität; diese ist abhängig von der mehr oder weniger grossen Anziehung, die die in Nachbarstellung befindlichen Gruppen (in diesem Falle CO_2H und CO_2H resp. CO_2H und H) auf einander ausüben. Im engsten Zusammenhange hiermit steht die Überführbarkeit der einen Modifikation in die andere, der labilen in die stabile. Im vorliegenden Falle stellt die cis-Form, die Maleïnsäure, die labile, die trans-Form, die Fumarsäure, die stabile Modifikation dar.

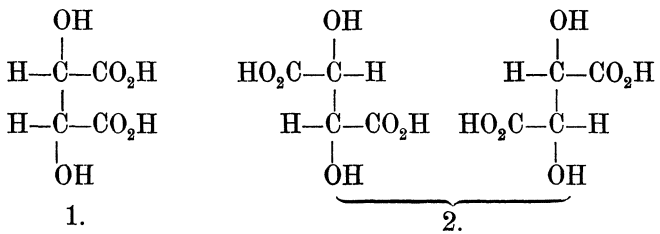
37. Konfigurationsbestimmung geometrisch Isomerer[132]). Für die Konfigurationsbestimmung geometrisch Isomerer sind im wesentlichen zwei Prinzipien massgebend, der Additionsmechanismus und

---

131) Das von *Erlenmeyer* l. c. untersuchte Äthylenderivat entspricht dem Typus $CR_1R_2{=}CR_1R_2$.

132) Vgl. *Wislicenus,* Abhandl. d. Königl. Sächs. Ges. 1887; *van't Hoff,* Die Lagerung der Atome im Raume, 1894, p. 77.

die gegenseitige Beeinflussung der Gruppen innerhalb des Moleküls. Die auf dem Additionsmechanismus basierende Methode macht die Voraussetzung, „dass bei einem chemischen Vorgange, in diesem Falle einer Addition, die atomistische Struktur soweit als möglich unverändert bleibt". Wenn nun bei der Anlagerung von zwei OH-Gruppen an Maleïn- und Fumarsäure (unter gleichzeitiger Umwandlung der Kohlenstoffdoppelbindung $\begin{matrix}C\\\|\\C\end{matrix}$ in eine einfache $\begin{matrix}-C\\|\\-C\end{matrix}$) im ersteren Falle Mesoweinsäure (1.) im zweiten Traubensäure (2.) entsteht, so folgt hieraus für Maleïnsäure die obige Formel I, für Fumarsäure Formel II.



In welcher Weise die wechselseitige Beeinflussung zweier Gruppen im Molekül eine Konfigurationsbestimmung ermöglicht, zeigt gleichfalls das Beispiel der Maleïn- und Fumarsäure. Beide Verbindungen verdanken ihren Säurecharakter den CO_2H-Gruppen. Da nun erfahrungsgemäss zwei benachbarte CO_2H-Gruppen sich in ihrer Wirkung verstärken, so dürfen wir schliessen, dass in der stärkeren Säure, der Maleïnsäure, die beiden CO_2H-Gruppen in Nachbarstellung vorhanden sind, während sich in der schwächeren Fumarsäure die CO_2H-Gruppen in Gegenstellung befinden. Massgebend für diese Auffassung der Konfiguration beider Körper ist ferner der Umstand, dass in der Maleïnsäure die beiden CO_2H-Gruppen leicht mit einander in Reaktion treten, nicht dagegen in der Fumarsäure.

f. Ringförmige Kohlenstoffverbindungen.

38. Bildung und Stabilität ringförmiger Verbindungen. Mit Hülfe der Tetraedertheorie gelingt es leicht, die merkwürdigen Verhältnisse der Bildung und Stabilität ringförmiger Kohlenstoffverbindungen zu erklären.

Bei Verbindungen von mehreren Kohlenstoffatomen, sogenannten Kohlenstoffketten, ist sehr häufig die Beobachtung gemacht worden, dass gerade solche Gruppen, die an scheinbar entfernten Kohlenstoffatomen (z. B. dem ersten und vierten) haften, mit besonderer Leichtigkeit in chemische Wechselwirkung mit einander treten.