

## 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\_0218

**LOG Titel:** f) Ringförmige 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 these 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.

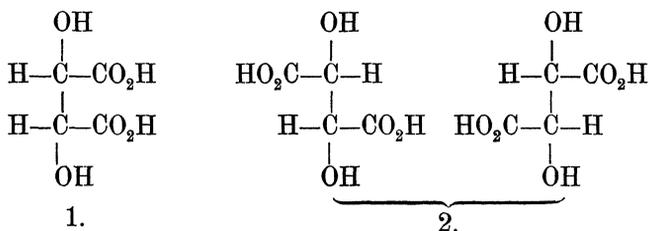
## Contact

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

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 Malein- und Fumarsäure (unter gleichzeitiger Umwandlung der

Kohlenstoffdoppelbindung  $\parallel$  in eine einfache  $|$ ) im ersteren Falle

Mesowensäure (1.) im zweiten Traubensäure (2.) entsteht, so folgt hieraus für Maleinsäure 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 Malein- und Fumarsäure. Beide Verbindungen verdanken ihren Säurecharakter den  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppen. Da nun erfahrungsgemäss zwei benachbarte  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppen sich in ihrer Wirkung verstärken, so dürfen wir schliessen, dass in der stärkeren Säure, der Maleinsäure, die beiden  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppen in Nachbarstellung vorhanden sind, während sich in der schwächeren Fumarsäure die  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppen in Gegenstellung befinden. Massgebend für diese Auffassung der Konfiguration beider Körper ist ferner der Umstand, dass in der Maleinsäure die beiden  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppen leicht mit einander in Reaktion treten, nicht dagegen in der Fumarsäure.

#### f. Ringförmige Kohlenstoffverbindungen.

**38. Bildung und Stabilität ringförmiger Verbindungen.** Mit Hilfe 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.

Stellen wir uns nun auf Grund der Tetraedertheorie eine Verbindung von vier Kohlenstoffatomen dar, so erkennen wir, dass unter Wahrung des Prinzips der freien Drehbarkeit der Kohlenstoffatome um ihre Verbindungsaxe eine Stellung möglich ist, bei der die Gruppen *A* und *B* an den Kohlenstoffatomen 1. und 4. sich sehr nahe stehen (Fig. 9). Noch geringer ist die Entfernung zweier end-

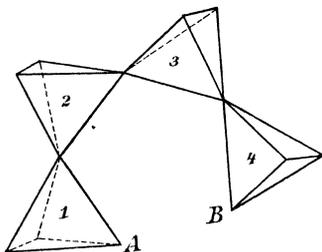


Fig. 9.

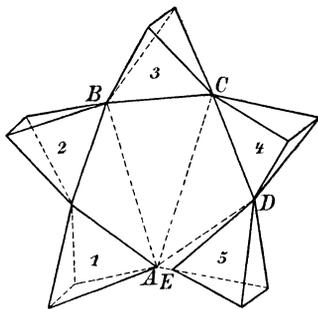


Fig. 10.

ständiger Gruppen bei fünf, grösser dagegen bei drei Kohlenstoffatomen. Zahlenmässig verhalten sich in den aus 2, 3, 4 und 5 Kohlenstoffatomen bestehenden Systemen die Entfernungen der korrespondierenden Bindestellen  $AB : AC : AD : AE$  wie:

$$1,000 : 1,022 : 0,667 : 0,068.^{133)} \text{ (Fig. 10.)}$$

Denken wir uns nun die Kohlenstoffringe cyclisch geschlossen, wie es Fig. 11 für den Dreiring, Fig. 12 für den Vierring, Fig. 13 für

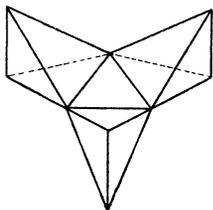


Fig. 11.

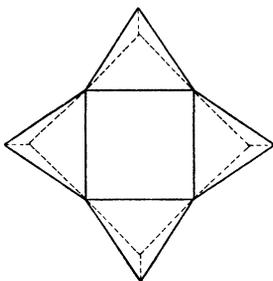


Fig. 12.

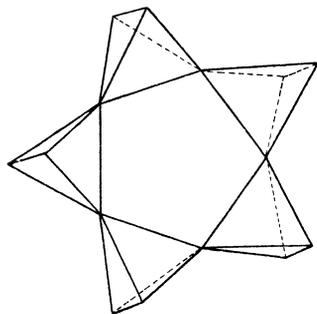


Fig. 13.

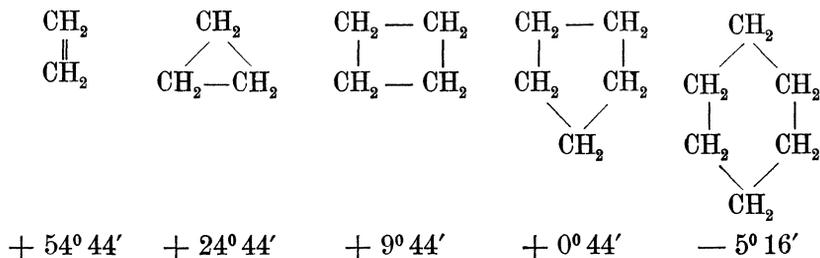
den Fünfring zeigt. Dann erkennen wir, dass es zur Bildung eines Fünfrings einer wesentlich geringeren Ablenkung bedarf, als zur

133) Wislicenus, Über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen etc., Leipzig 1887, p. 72.

Bildung eines Vierrings, und zu der des Vierrings wieder einer geringeren Ablenkung, als zu der des Dreirings. In Übereinstimmung mit einer solchen Darstellung steht z. B. die Thatsache, dass die Bildung eines Vierrings erheblich leichter erfolgt als die eines Dreirings.

Zum Zustandekommen eines solchen Ringes ist, wie ersichtlich, eine jeweils verschiedene Ablenkung der Kohlenstoffvalenzen aus ihrer natürlichen Richtung erforderlich. Die Kohlenstoffvalenzen bilden nach der Tetraedertheorie mit einander Winkel von je  $109^{\circ} 28'$ . Unter der Voraussetzung, dass die Valenzen zweier Atome geradlinig und nicht im Winkel auf einander wirken, ergeben sich für die verschiedenen Kohlenstoffringe folgende Werte der „Ablenkung“ der einzelnen Valenzen aus ihrer natürlichen Richtung:

Dimethylen Trimethylen Tetramethylen Pentamethylen Hexamethylen



Die durch die Ablenkung der Valenzen bewirkte Spannung bietet nach von Baeyer's „Spannungstheorie“<sup>134)</sup> ein Mass für die Stabilität des Ringes; je grösser die in einem Ringe vorhandene Spannung, um so leichter findet Aufspaltung statt. Zahlreiche experimentell gefundene Thatsachen stehen mit dieser Theorie durchaus im Einklang.

Die ringförmigen Verbindungen beanspruchen insofern ein besonderes Interesse, als bei ihnen geometrische und optische Isomerie gleichzeitig auftreten kann und in einer Reihe von Fällen auch aufgefunden worden ist. Durch die Teilnahme je zweier von den Kohlenstoffvalenzen an der Ringbildung ist die Lage der beiden anderen derart fixiert, dass cis- und trans-Isomerieen auftreten können, ähnlich wie bei den Äthylenderivaten. Andererseits gestattet die Lagerung der Atome in verschiedenen Ebenen das Auftreten enantiomorpher Formen, d. h. optischer Antipoden.

Unter den hierher gehörigen Untersuchungen sind in allererster Linie die von von Baeyer über den Sechsring zu nennen.

134) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18 (1885), p. 2278.

**39. Die Stereochemie des Kamphers.** Spezielle Erwähnung möge von den cyclischen Verbindungen seiner eigenartigen stereochemischen Verhältnisse wegen der Kampher finden. Der Kampher ist in zwei optisch aktiven, enantiomorphen Formen bekannt, als d-Kampher (Japankampher) und als l-Kampher (Matricariakampher), deren Formeln nach *Bredt*<sup>135</sup>) die folgenden sind (Fig. 14):

Hiernach enthält der Kampher zwei asymmetrische Kohlenstoffatome mit ungleichen Substituenten (1 u. 4). Nach der Regel von *van't*

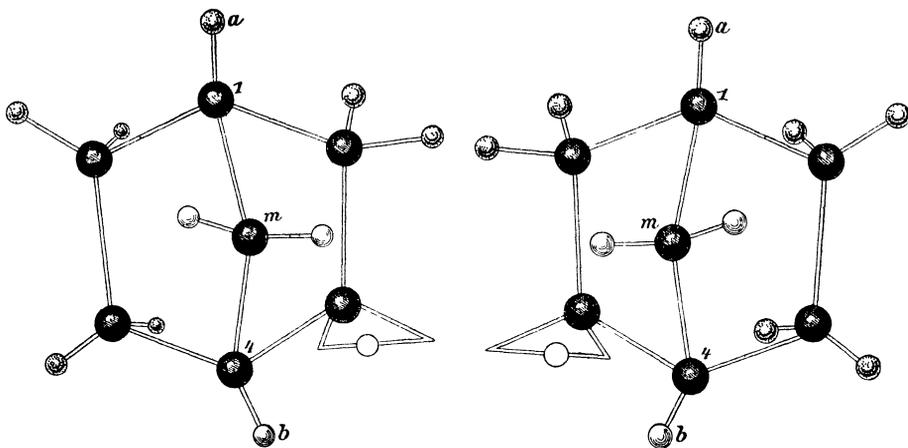
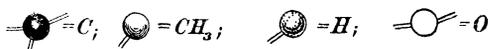


Fig. 14.

*Hoff* sollte man also vier optische Isomere erwarten, nämlich zwei Racemverbindungen, die mit einander geometrisch isomer sind. Die Betrachtung der Bindungsverhältnisse in obigen Formeln führt indessen, in Übereinstimmung mit den Thatsachen, nur zu zwei optisch Isomeren. Sie zeigt nämlich, dass durch das Vorhandensein eines Brückenkohlenstoffatoms *m* im Sechsring die Lage der für das Zustandekommen von geometrischer Isomerie massgebenden Atome resp. Gruppen *a* und *b* in einer Weise festgelegt ist, dass neben den beiden optisch Isomeren keine geometrisch Isomeren auftreten können<sup>136</sup>).

**40. Die Stereochemie des Benzols.** Entsprechend seiner Bedeutung für die organische Chemie sei ferner unter den cyclischen Verbindungen das Benzol erwähnt.

135) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26 (1893), p. 3047.

136) Vgl. hierzu *Jacobson*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35 (1902), p. 3984.

Die *Kekulé'sche* Benzolformel wurde p. 341 mitgeteilt. Unter den später vorgeschlagenen Formeln befinden sich zahlreiche, in denen eine räumliche Verteilung der Atome angenommen wird. Allein alle Versuche, „die Atome des Benzolmoleküls anders als in einer Ebene gelagert darzustellen“, sind zu verwerfen<sup>137)</sup>, denn solche Formeln lassen bei gewissen Substitutionsprodukten das Auftreten enantiomorpher, d. h. optisch aktiver Formen erwarten<sup>138)</sup>, was mit den bisherigen Versuchsergebnissen in Widerspruch steht.

Dem gegenüber befürwortet *Graebe*<sup>139)</sup> eine auf der Tetraedertheorie basierende Formel, in der sämtliche Atome wie in der alten *Kekulé'schen* Formel in einer Ebene liegen und somit das Fehlen enantiomorpher Formen bei Substitutionsprodukten seine Erklärung findet.

### B. Die Stereochemie des Stickstoffs, Schwefels, etc.

Bei den Verbindungen des Stickstoffs sind in stereochemischer Hinsicht zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem der Stickstoff als dreiwertiges oder als fünfwertiges Element auftritt, d. h. mit drei oder fünf Valenzen behaftet ist.

**41. Dreiwertiger Stickstoff.** Bezüglich der Anordnung der Valenzen des dreiwertigen Stickstoffs sind wiederum im wesentlichen zwei Fälle zu unterscheiden:

1) der Stickstoff ist mit drei einwertigen Elementen oder Gruppen verbunden, wie in dem Typus:  $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ ;

2) der Stickstoff ist einerseits an ein Element (z. B. Kohlenstoff) doppelt gebunden, während die dritte Valenz durch ein einwertiges Radikal oder Element gesättigt ist:  $=\text{C}=\text{N}-\text{R}$ .

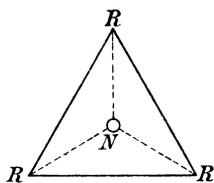


Fig. 15.

Im Falle 1) darf man annehmen, dass alle drei Valenzen in einer Ebene liegen<sup>140)</sup>. Die Annahme einer Lagerung in zwei Ebenen würde nämlich bei Verbindungen dieses Typus Spiegelbildisomerie resp. optische Aktivität erwarten lassen, eine Vorhersagung, die durch das Experiment bisher nicht bestätigt worden ist<sup>141)</sup>. Man kann sich

137) *van't Hoff*, Dix années dans l'histoire d'une théorie 1887; vgl. auch *Marckwald*, Die Benzoltheorie, Stuttgart 1897, p. 14.

138) Vgl. dagegen *Vaubel*, Stereochemische Forschungen, München 1898, p. 66.

139) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35 (1902), p. 526.

140) *van't Hoff*, Die Lagerung der Atome im Raume, 1894, p. 128.

141) *Hantzsch* u. *Kraft*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23 (1890), p. 2780; *Behrend*, Liebig's Ann. d. Chem. 257 (1890), p. 203.