

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_0222

LOG Titel: B. Die Stereochemie des Stickstoffs, Schwefels usw.

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 *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 verwerfen¹³⁷⁾, denn solche Formeln lassen bei gewissen Substitutionsprodukten das Auftreten enantiomorpher, d. h. optisch aktiver Formen erwarten¹³⁸⁾, was mit den bisherigen Versuchsergebnissen in Widerspruch steht.

Dem gegenüber befürwortet *Graebe*¹³⁹⁾ 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: $=\text{C}=\text{N}-\text{R}$.

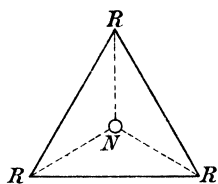


Fig. 15.

Im Falle 1) darf man annehmen, dass alle drei Valenzen in einer Ebene liegen¹⁴⁰⁾. 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 ist¹⁴¹⁾. 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.

demnach das dreiwertige Stickstoffatom im Mittelpunkte eines gleichseitigen Dreiecks vorstellen, an dessen Ecken die Substituenten stehen (Fig. 15). Bei Gleichheit der drei Substituenten wird die entstehende Konfiguration die Symmetrie eines gleichseitigen Dreiecks haben, bei Verschiedenheit diejenige eines ungleichseitigen Dreiecks. Hiernach sind räumlich Isomere nicht denkbar.

Fall 2) dagegen giebt Veranlassung zu Isomerie. Man erklärt diese Isomerie nach *Hantzsch* und *Werner*¹⁴²⁾ unter Zuhilfenahme räumlicher Vorstellungen folgendermassen: Denkt man sich das Stickstoffdreieck mit dem Kohlenstofftetraeder so kombiniert, dass beide Elemente mit einander in Doppelbindung stehen, so resultiert Fig. 16. Der am Stickstoff stehende Substituent *A* wird sich nun unter dem Einfluss der Anziehung, die *X* und *Y* auf ihn ausüben, nach *X* oder nach *Y* hinneigen, so dass zwei Isomere möglich sind. Von diesen beiden Stereoisomeren ist zufolge der verschieden grossen Anziehung, die *X* und *Y* auf *A* ausüben, das eine stabil, das andere labil.

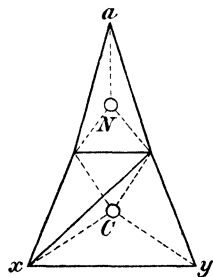
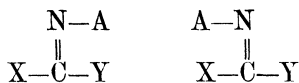
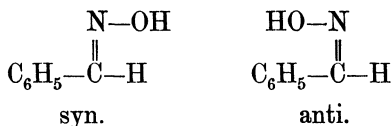


Fig. 16.

Nach *Hantzsch* und *Werner* wird die hier vorliegende Isomerie durch folgende Formelbilder veranschaulicht:



Man unterscheidet solche Isomeren als syn- und anti-Körper. Als Beispiel seien die beiden „Benzaloxime“ genannt:



42. Fünfwertiger Stickstoff. Beim fünfwertigen Stickstoffatom sind räumliche Vorstellungen von der Anordnung der Valenzen gerade in neuester Zeit zur Erklärung der Bildungs-, Stabilitäts- und Isomerieverhältnisse mit grossem Erfolge angewandt worden.

Von den für das fünfwertige Stickstoffatom vorgeschlagenen Raumformeln seien folgende genannt:

142) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23 (1890), p. 11.

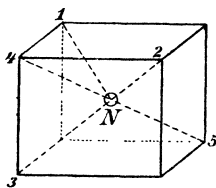


Fig. 17.

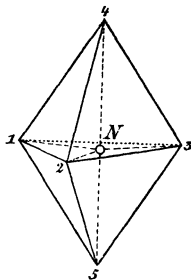


Fig. 18.

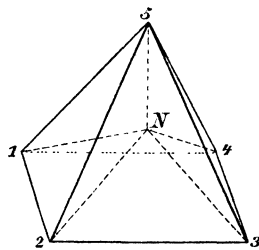


Fig. 19.

die von *van't Hoff*¹⁴³) (Fig. 17), von *Willgerodt*¹⁴⁴) (Fig. 18), und von *Bischoff*¹⁴⁵) (Fig. 19) herrühren. Auf Grund der *Bischoff*'schen Pyramide lassen sich nach *Wedekind*¹⁴⁶) Modelle konstruieren, die die Isomeren sowohl des dreiwertigen als auch des fünfwertigen Stickstoffs erklären. Nach *Wedekind*'s Annahme ist der Stickstoff in allen Verbindungen fünfwertig, nur vermag er nicht in allen Fällen seine fünf Valenzen zu äussern. So können von den fünf Valenzen der *Bischoff*'schen Pyramide zwei, z. B. N_4 und N_5 , latent werden, wobei die in den stereomeren Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs angenommene Valenz-Gruppierung resultiert.

43. Das asymmetrische Stickstoffatom. Unter einem asymmetrischen Stickstoffatom versteht man ein mit fünf verschiedenen Elementen oder Gruppen verbundenes. Derartige Stickstoffverbindungen können, wie *Wedekind*¹⁴⁷) gefunden hat, in stereomeren Formen erhalten werden, wenn man die mit dem Stickstoff zu verbindenden Gruppen in verschiedener Reihenfolge einführt.

Die so erhaltenen optisch inaktiven Verbindungen lassen sich nach den üblichen Methoden in optisch aktive Komponenten spalten, wie dies zuerst *Le Bel*¹⁴⁸) und neuerdings *Pope* und *Peachey*¹⁴⁹) und *Pope* und *Harvey*¹⁵⁰) gezeigt haben.

44. Das asymmetrische Schwefel-, Selen- und Zinnatom. Das Schwefelatom tritt in gewissen Verbindungen als vierwertiges Element auf, entsprechend dem Typus $SR_1R_2R_3R_4$.

143) Ansichten über die organische Chemie, Braunschweig 1881.

144) J. f. prakt. Chemie 37 (1888), p. 450.

145) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23 (1890), p. 1970.

146) Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs, Leipzig 1899, p. 124.

147) l. c. (Ann. 146), p. 32.

148) Paris C. R. 112 (1891), p. 725.

149) Paris C. R. 129 (1899), p. 767; J. chem. soc. 75 (1899), p. 1127.

150) Proc. chem. soc. 17 (1901), p. 120.

Es schien a priori möglich, dass hier die vier Gruppen in ähnlicher Weise räumlich angeordnet sind, wie beim Kohlenstoffatom. Danach hätte man sich also auch das vierwertige Schwefelatom als Mittelpunkt eines Tetraeders zu denken, an dessen Eckpunkten die vier Gruppen stehen. Bei Verschiedenheit aller vier Gruppen sollten dann solche Verbindungen, genau wie die des asymmetrischen Kohlenstoffatoms, in zwei enantiomorphen Formen auftreten, d. h. in optisch aktive Komponenten spaltbar sein.

Die Versuche von *Pope* und *Peachey*¹⁵¹⁾ und *Smiles*¹⁵²⁾ haben nun in der That die Spaltbarkeit solcher Verbindungen ergeben und damit die Berechtigung der Annahme einer räumlichen Atomgruppierung erwiesen.

Genau das Gleiche gilt, wie *Pope* und *Neville*¹⁵³⁾ gezeigt haben, für die Verbindungen des vierwertigen asymmetrischen Selenatoms.

Schliesslich sei bemerkt, dass *Pope* und *Peachey*¹⁵⁴⁾ auch bei einer Verbindung des vierwertigen asymmetrischen Zinnatoms durch Spaltung zu einem optisch aktiven Produkt gelangten. Die genannten Autoren knüpfen hieran die Vermutung, dass ebenso wie das Zinn, auch die übrigen der Kohlenstoffgruppe des periodischen Systems angehörenden Elemente zur Bildung optisch aktiver Verbindungen befähigt sind.

III. Anhang. Von E. Study.

45. Spekulationen über die Atomgewichte. Die auffallende Annäherung der kleineren auf $H = 1$ oder $O = 16$ bezogenen Atomgewichte an ganze Zahlen (vgl. Nr. 10) und deren Anordnung im periodischen System mussten den Gedanken nahe legen, die Atomgewichte durch ein mathematisches Gesetz darzustellen. Es ist das eine Frage von der grössten theoretischen Bedeutung, und von nicht geringerem praktischem Wert. Gelänge es, von den vorhandenen Daten aus ein solches Gesetz wahrscheinlich zu machen, so hätte man in der Ausgleichsrechnung ein Mittel, sämtliche Atomgewichte mit einem bisher nicht erhörten Grade von Genauigkeit zu bestimmen und jede neue stöchiometrische Messung würde diese Genauigkeit bei allen Elementen zugleich steigern. Man würde auch ein Mittel haben, konstante sog. Verunreinigungen zweifelhafter Elemente zu entdecken,

151) J. chem. soc. 77 (1900), p. 1072.

152) J. chem. soc. 77 (1900), p. 1174.

153) Proc. chem. soc. 18 (1902), p. 198; J. chem. soc. 81 (1902), p. 1552.

154) Proc. chem. soc. 16 (1900), p. 42.