

145. Einfache Molekularmodelle

von **Andre S. Dreiding**

Herrn Prof. Dr. PAUL KARRER zum 70. Geburtstag gewidmet

(27. IV. 59)

Das Verständnis der chemischen und physikalischen Eigenschaften organischer Verbindungen ist in letzter Zeit durch sorgfältige Analysen der stereochemischen Faktoren stark gefördert worden¹⁾. Auf Grund von konventionellen Formeln ist es oft nicht möglich, sich ein Bild der räumlichen Verhältnisse in der Molekel, insbesondere der internen Rotationen, zu machen. Der Chemiker greift dann zum Molekularmodell, welches somit ein wichtiges Werkzeug der organischen Chemie geworden ist.

Es soll hier ein neues Molekularmodell beschrieben werden, bei dessen Konstruktion die Erzielung folgender Eigenschaften wegleitend war:

1. Genauigkeit der Kernabstände und Valenzwinkel, womöglich innerhalb der Grenzen der experimentellen Unsicherheit.
2. Freie Drehbarkeit der Einfachbindungen ohne Abnützung oder Auseinanderfallen der Verbindungsstücke.
3. Leichte Übersicht über die geometrischen Verhältnisse in verschiedenen Konformationen.
4. Annähernd punktförmige Atomkerne, so dass Kernabstände nicht gebundener Atome leicht gemessen werden können.
5. Das Aufbauen und Auseinandernehmen soll mit wenigen und einfachen Handgriffen geschehen.
6. Stabilität der aufgebauten Strukturen.
7. Handliche Grösse.
8. Einfachheit der Konstruktion.

Konstruktionsweise. Als Baumaterial für die Modelle dienen ausschliesslich Röhren und darin hineinpassende Stäbchen aus rostfreiem Stahl. Von der Molekel werden nur die zentralen Achsen der σ -Bindungen gezeigt, und zwar übernehmen die Stäbchen bzw. Röhren diese Rolle. Die Atomkerne befinden sich immer am Ende oder am Treffpunkt von Stäbchen bzw. Röhren. Der Kern des einwertigen Atoms liegt am Ende, derjenige eines multivalenten Atoms am Treffpunkt einer der Valenz entsprechenden Anzahl von Stäbchen bzw. Röhren. Auf diese Weise sind die Kerne so klein, dass ihre Abstände gemessen werden können. Wie bei manchen anderen Modellen wird auf eine räumliche Darstellung der Elektronenwolken der Übersichtlichkeit wegen verzichtet. Dadurch wird zwar die Raum-erfüllende Natur der Atome nicht wiedergegeben; dies ist jedoch kein grosser Nachteil, weil erstens die Elektronenwolken weich und ihre Grenzen undefiniert sind, und zweitens sterische Kräfte auch anziehender Natur sein können.

Bei allen bisher beschriebenen Modellen werden die Atome durch individuelle Einheiten dargestellt²⁾ und mittels Bindeglieder zusammengesetzt. Eine besonders einfache Konstruktion des Kohlenstoffs wurde vor einiger Zeit von H. BRET-

¹⁾ Z. B. M. S. NEWMAN, *Steric Effects in Organic Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc., New York 1956.

²⁾ JOHNS GLASS Student Models, FISHER-HERSHFELDER Models, STUART-BRIEGLER Modelle, CATALIN Models, SASM-Modelle, BARTON Models etc.

SCHNEIDER (Innsbruck) angegeben und von weiland F. GALINOVSKY (Wien) erprobt und als zweckentsprechend zur Konformationsanalyse, z. B. der Lupincnalkaloide, befunden³⁾: Zwei abgebogene Stäbchen wurden an den Winkelspitzen so zusammengelötet, dass vier Stäbchen vom nahezu gleichen Zentralpunkt im Sinne der vier Valenzen des Kohlenstoffs ausstrahlen. Diese Kohlenstoffeinheiten wurden durch Spiralbindestücke zusammengehalten. Das Aufbauen von Molekeln mit allen diesen Modellen kann als «Totalsynthese» bezeichnet werden, da alle Atome separat eingebaut werden müssen.

Im Gegensatz dazu bestehen die hier beschriebenen Modelleinheiten aus den *Hydriden der Atome*, z. B. HF, H₂O, NH₃, CH₄ etc. Die Konstruktion dieser Einheiten lehnt sich an die der BRETSCHNEIDER-Kohlenstoff-Modelle an, mit der wichtigen Ausnahme, dass eine möglichst gleiche Anzahl von Stäbchen und Röhrrchen an dem den Atomkern darstellenden Punkt zusammengelötet sind. Die Anzahl, räumliche Anordnung und Länge dieser Stäbchen und Röhrrchen entsprechen den Bindungen der darzustellenden Atome (F, O, N, C etc.) zu Wasserstoff. Dies ist, wie gleich gezeigt wird, nur dann möglich, wenn sowohl Röhrrchen wie Stäbchen gebraucht werden.

Zusammensetzen der Einheiten: Die Hydrid-Einheiten werden zu komplizierteren Modellen zusammengesetzt, indem jeweils ein Stäbchen einer Einheit in ein Röhrrchen einer anderen geschoben wird. Ein Anschlag im Röhrrchen sorgt dafür, dass das Stäbchen nur so weit eingeführt werden kann, bis der Abstand der Zentralpunkte dieser zwei Einheiten dem Kernabstand der Atome entspricht. Dadurch entsteht aus zwei C-H-Bindungen eine C-C-Bindung, aus einer C-H- und einer O-H-Bindung eine C-O-Bindung und aus einer C-H- und einer N-H-Bindung eine C-N-Bindung usw. Diese Art des Molekelaufbaus würde einer «Dehydrosynthese» entsprechen.

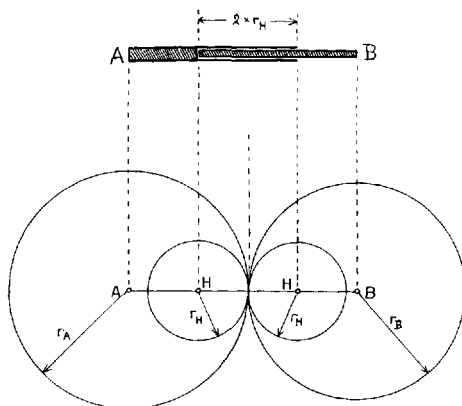


Fig. 1

Wenn der Hohlraum in den Röhrrchen in *allen* Modellen genau gleich tief gemacht wird, entsteht immer die gewünschte Proportionalität zum Kernabstand, und es kommt nicht darauf an, ob das Stäbchen einer Einheit in das Röhrrchen einer anderen eingeführt wird oder umgekehrt. Dies folgt aus der Additivität der Atombindungsradien⁴⁾ (Fig. 1). Der Abstand eines Wasserstoffes vom Atom A (d_{A-H}) ist die Summe der Bindungsradien des Atoms A (r_A) und des Wasserstoffes (r_H).

$$d_{A-H} = r_A + r_H.$$

³⁾ F. GALINOVSKY, J. DERKOSCH, H. NESVADBA, P. MEINDL & KH. ORGLER, Mh. Chem. **88**, 967 (1957); siehe S. 968, Anmerkung 3.

⁴⁾ L. PAULING, Nature of the Chemical Bond, 2nd ed., Cornell University Press, Ithaca 1945.

Das gleiche gilt für die Verhältnisse in einem anderen Atom B.

$$d_{B-H} = r_B + r_H.$$

Der Kernabstand der gebundenen Atome A und B ist aber

$$d_{A-B} = r_A + r_B,$$

und somit

$$d_{A-B} = d_{A-H} + d_{B-H} - 2 r_H.$$

Beim Hineinfügen eines Stäbchens in den Hohlraum eines Röhrchens wird also in allen Fällen zweimal der Radius des Wasserstoffatoms subtrahiert.

Nach dem Zusammenfügen werden die Einheiten durch eine druckknopfartige Arretierung zusammengehalten. Diese besteht aus einer etwa 2 mm vom Ende rund um das Stäbchen geschnittene schmalen Kerbe, in welche eine in der gleichen Distanz vom Anschlag angebrachte Einbuchtung im Röhrchen einschnappen kann. Diese Vorrichtung erlaubt freie Drehbarkeit (Fig. 2).

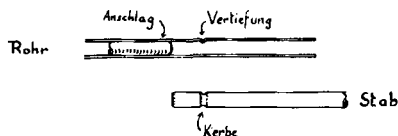


Fig. 2 Arretierung

Grösse der Modelle: Während Molekularmodelle zur Demonstration in Vorlesungen möglichst gross sein sollten, zieht andererseits der unmittelbare Betrachter für sein Studium stereochemischer Probleme die kleinste Form vor, die sich noch leicht handhaben lässt. Kleinere Modelle sind handlicher, übersichtlicher und leichter. Der Kleinheit ist im Falle der hier beschriebenen Modelle dadurch eine untere Grenze gesetzt, dass die Konstruktionsgenauigkeit ($\pm 0,02$ cm) nicht in einem grösseren Verhältnis zur Länge der Modelle stehen darf, wie die Unsicherheit in der experimentellen Bestimmung der Kernabstände ($\pm 0,01$ Å) zu den Kernabständen. Ein Maßstab von $1:0,4 \times 10^{-8}$ wird dieser Erwägung gerecht und ergibt zudem noch einen einfachen Faktor (0,4 Å/cm), mit dem Abmessungen am Modell in Molekelabstände in Å übersetzt werden können⁵⁾. Es wird also der Kernabstand einer C-C- oder C-H-Bindung (1,54 oder 1,09 Å) im Modell durch eine Distanz von 3,85 und 2,72 cm dargestellt. Da der Bindungsradius des Wasserstoffatoms 0,32 Å ist⁴⁾, muss der Hohlraum in allen Röhrchen dieser Modelle $2 \times 0,32:0,4 = 1,60$ cm tief sein.

Die Übersicht über die geometrischen Verhältnisse sowie die Genauigkeit der Messungen im Modell werden um so besser, je dünner die Stäbchen und Röhrchen sind, welche die σ -Bindungen darstellen. Aus Stabilitätsgründen darf der Durchmesser der Stäbchen den Wert von $1,5 \pm 0,025$ mm nicht unterschreiten. Da die Stäbchen satt, aber leicht drehbar in die Röhrchen passen müssen, ist der interne Durchmesser der Röhrchen auf $1,53 (-0, +0,05)$ mm festgesetzt. Genügende Stabilität der Röhrchen verlangt eine Wanddicke von mindestens 0,235 mm. Dadurch wird der externe Durchmesser der Röhrchen etwa 2,0 mm und unterscheidet sich somit nicht allzu sehr vom Durchmesser der Stäbchen, welche ja die gleichen σ -Bindungen darstellen sollen.

Ein in diesen Dimensionen gebautes Modell aus rostfreiem Stahl (18/8) erleidet beim Aufbau und bei sorgfältiger Behandlung nicht die geringsten Verbiegungen.

Das Methanmodell: Die wichtigste Einheit der Modelle ist der tetraedrale Kohlenstoff oder das Methanmodell. Aus ihm werden alle gesättigten Kohlenwasserstoffe sowie deren Substitutionsprodukte aufgebaut. Es besteht aus einem Röhrchen und einem Stäbchen, welche beide in einem Winkel von $109,5^\circ$ abgebogen und in zwei senkrecht zueinander liegenden Ebenen auf symmetrische Weise an der Winkelspitze zusammengelötet sind. Das Röhrchen enthält in der Mitte ein kurzes Stäbchen, so dass der Hohlraum auf beiden Seiten 1,60 cm ist. Weiterhin ist das Röhrchen am Abbiegungspunkt so weit abgekröpft, dass das abgebogene Stäbchen genau in der Einbuchtung Platz hat. Dadurch wird erreicht, dass nach dem Zusammenlöten alle Stäbchen

⁵⁾ Herrn Prof. LOUIS F. FIESER sei an dieser Stelle noch für seinen Vorschlag, diesen Aspekt bei der Wahl der Grösse zu berücksichtigen, herzlichst gedankt.

und Röhrrchen vom gleichen zentralen Punkt ausstrahlen (Fig. 3) und von dort aus 2,72 cm (1,09 Å) lang sind.

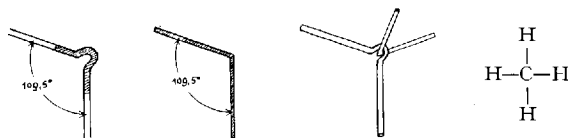


Fig. 3 Methanmodell

Das Wassermmodell: Auf analoge Weise wird das Wassermmodell oder der zweiwertige Sauerstoff hergestellt, welcher zum Aufbau von Alkoholen, Äthern, Carboxylsäuren und Estern gebraucht wird. Ein Stäbchen wird auf 110° abgebogen und in ein Röhrrchen gelötet, so wie es auf Fig. 4 angegeben ist. Der O-H-Abstand ist 2,40 cm (0,96 Å).



Fig. 4 Wassermmodell

Weitere Hydridmodelle: Die oben angegebene Konstruktionsmethode lässt sich auch auf andere Atome ausdehnen, wobei die Grundeinheit immer das entsprechende Hydrid darstellt. Es ist dabei nur nötig, die in der Literatur⁶⁾ angegebenen Valenzwinkel und Kernabstände (in der Proportion 0,4 Å/cm) sowie den Hohlraum von 1,60 cm im Röhrrchen einzuhalten. So können zum Beispiel Modelle für HCl, HBr, H₂S, NH₃, PH₃, AsH₃ usw. hergestellt werden, welche zum Aufbau von Chlor-, Brom-, Schwefel-, Stickstoff-, Phosphor- oder Arsen-haltigen Kohlenstoffverbindungen geeignet sind.

Doppelbindungen. Unter gewöhnlichen Bedingungen lassen sich zwei doppelt gebundene Kohlenstoffe nicht gegeneinander drehen. Im Modell werden die Doppelbindungen also als eine Einheit mit starr verbundenen Kohlenstoffen konstruiert. Von jedem Ende des C=C Verbindungsstückes strahlen zwei Wasserstoffe in Form von je einem Stäbchen und einem Röhrrchen koplanar in Winkeln von 120° aus. Bei der isolierten Doppelbindung ist das Verbindungsstück der Kohlenstoffe 3,32 cm (1,33 Å) lang, während die C-H Röhrrchen und Stäbchen 2,70 cm (1,08 Å) messen (Fig. 5).

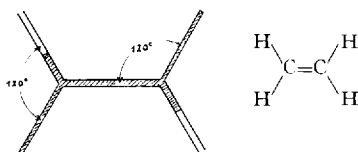


Fig. 5 Modell einer Doppelbindung

In der konjugierten Doppelbindung ist der C=C-Abstand wegen der Verteilung der π -Elektronen etwas länger (1,39 Å), dafür ist aber die C-H-Distanz ein wenig verkürzt (1,05 Å). Das entsprechende Modell besteht demnach aus einem zentralen Verbindungsstück von 3,48 cm und den koplanar ausstrahlenden Röhrrchen und Stäbchen von 2,63 cm Länge.

Carbocyclische aromatische Systeme. Benzol wird aus drei «aromatischen Doppelbindung»-Einheiten zusammengesetzt. Die Konstruktion dieser Einheit ist vollkommen analog den oben beschriebenen anderen Doppelbindungen, nur mit einem C=C-Abstand von 3,48 cm (1,39 Å) und C-H-Längen von 2,55 cm (1,02 Å) (Fig. 6). Durch weiteres Anfügen solcher Einheiten an den Benzolring kann man Naphtalin, Anthracen, Phenanthren und andere polycyclische Ringsysteme aufbauen. In den so erhaltenen polycyclischen Modellen sind alle C-C-Abstände in den Ringen fast gleich lang. Dies entspricht nicht immer ganz genau den Kerndistanzen in der Molekel (z. B.

⁶⁾ G. W. WHELAND, Resonance in Organic Chemistry, John Wiley & Sons Inc., New York 1955, p. 695-784. - Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Special Publication No. 11 of the Chemical Society, London 1958.

Naphtalin), ist aber für die meisten Zwecke genau genug. Für präzisere Untersuchungen können natürlich spezielle Einheiten konstruiert werden, bei denen die gemessenen Kernabstände genau eingehalten sind.

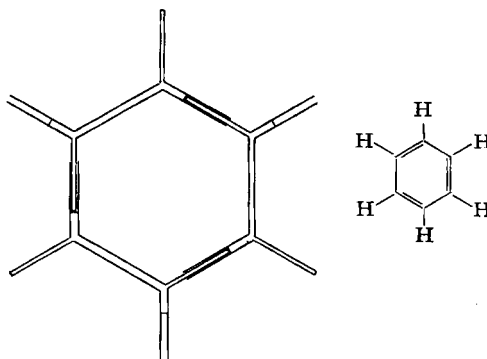


Fig. 6 Benzolringmodell

Der Formaldehyd. Das Formaldehydmodell oder «die Carbonylgruppe» wird zum Aufbau von Aldehyden, Ketonen, Carboxylsäuren und Estern gebraucht. Diese Einheit besteht aus dem 3,10 cm (1,24 Å) langen C=O-Verbindungsstück, von dessen einem Ende ein Röhrcchen und ein Stäbchen koplanar in Winkeln von 120° und Längen von 2,70 cm (1,08 Å) abzweigen (Fig. 7).



Fig. 7 Formaldehydmodell

Das Acetylenmodell. Das lineare Acetylenmodell, welches auch zum Zusammensetzen von Acetylenverbindungen gebraucht werden kann, besteht aus einem 6,44 cm langen Stäbchen, welches bis zur Tiefe von 3,92 cm in ein Röhrcchen von 5,52 cm Länge eingelötet ist. Die Kohlenstoffkerne liegen in einem Abstand von 2,52 cm (1,01 Å) von den Enden, sind also 3,00 cm (1,20 Å) voneinander entfernt (Fig. 8).



Fig. 8 Acetylenmodell

Andere Atomgruppen. Für verschiedene andere Zwecke ist es ebenfalls nützlich, zwei oder mehrere Atome als fest aneinander gefügte Einheit zu konstruieren. Ein Beispiel dafür ist das Formamidmodell, welches zum Aufbau von Amidien oder Peptiden gebraucht wird. In diesem Modell wird die Koplanarität der um die C-N-Bindung gruppierten Substituenten betont.

Strukturen mit anomalen Valenzwinkeln. Mit den hier beschriebenen Einheiten können nur solche Strukturen aufgebaut werden, deren Valenzwinkel nicht mehr als einige Grade von den Normalwerten abweichen. Die Elastizität des rostfreien Stahlmaterials erlaubt Verbiegungen von einigen Graden ohne permanente Deformation. Werden dennoch stärker gespannte Ringsysteme aufgebaut, so muss dies manchmal mit einer Verbiegung der Modelle erkaufte werden. Dies schadet nichts, wenn man das gespannte Ringsystem so zusammengesetzt blässt und als neue Einheit gebraucht. Mit dem hier beschriebenen System ist es aber auch leicht, spezielle Einheiten zu konstruieren, deren Winkel und Abstände genau die gewünschten Werte besitzen. Auf diese Weise wurden schon genaue Modelle von Cyclopenten, Cyclopropan, Bicyclo[2, 2, 1]heptan, Äthylenoxyd etc. gebaut.

Diskussion. Die Hauptvorteile der hier beschriebenen Molekularmodelle sind die Einfachheit der Konstruktion und des Zusammensetzens, welche unter Einhaltung einer grossen Genauigkeit und Stabilität erreicht werden konnten. Das Prinzip der «Dehydrosynthese aus Hydriden» erlaubt das Aufbauen von Strukturen, ohne dass die in den meisten Molekeln am häufigsten vorkommenden Wasserstoffatome eingesetzt werden müssen. Dies reduziert die notwendigen Handgriffe um etliches. Cyclohexan ist mit sechs Handgriffen aufgebaut, während es bei anderen Modellen nur durch Zusammensetzen von 18 Einheiten und 18 Verbindungsstücken erhalten werden kann.

Der Elastizitätsgrad des Konstruktionsmaterials bedingt, dass die BAEYER-Spannung von Ringsystemen mit den Fingern fühlbar ist. Bei der Umwandlung der Cyclohexan-Sesselform in die flexible Form oder umgekehrt muss zuerst eine gewisse Spannung überwunden werden, wonach dann die Atome von selbst in die andere Form «hinüberschnappen». Die PITZER-Spannung ist jedoch nicht direkt sichtbar; sie kann nur durch Messungen der Abstände nicht-gebundener Atome oder der Projektionswinkel benachbarter Bindungen abgeschätzt werden. Solche Messungen sind jedoch am Modell wegen der Übersichtlichkeit und der kleinen Atomkerne leicht auszuführen.

Die Sessel-Wanne-Umwandlung wurde an mehreren Cyclohexanmodellen mit einer Maschine über 150000mal ausgeführt, bis eine Einheit zerbrach. Die Winkel der nicht zerbrochenen Einheiten waren nicht deformiert.

Die mechanische Entwicklungsarbeit an den hier beschriebenen Modellen wurde zuerst von Herrn KOLLER in der mechanischen Werkstatt des chemischen Institutes der Universität Zürich und später von der Firma W. BÜCHI, Glasapparatefabrik in Flawil, SG, ausgeführt.

SUMMARY

A new type of molecular models is described, the principal advantage of which lies in the simplicity of construction and manipulation. At the same time, considerable accuracy, versatility and stability have been achieved.

The units are the hydrides of atoms, such as CH_4 , H_2O , NH_3 , HF , HCl , etc. They consist of little rods and tubes, which are soldered together at a point representing the atomic nucleus. The number, arrangement and length of these tubes and rods correspond to the σ -bonds to hydrogen atoms. The units are combined to larger structures by pushing the rod of one unit into the tube of another up to the point where the distance between the units corresponds to the internuclear length of the bond. At that point the two units are fixed by a pressbutton device that allows completely free rotation.

The model of a molecule obtained in this way accurately represents the geometrical relations and can imitate all the conformational changes.

Pairs or groups of atoms that are bound by non-rotatable bonds are represented together with the attached hydrogen atoms in a single unit. This manner of construction applies to C:C double bonds, carbonyl group, acetylenes, cyclopropane, etc.

Zürich, Chemisches Institut der Universität