

Zur Theorie der Doppelbindung

von

Zd. H. Skraup.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. April 1891.)

Das Studium verschiedener Reactionen, bei welchen Maleinsäure in Fumarsäure übergeführt wird, hat mich zu dem Schluss geführt, dass dieser Übergang unmittelbar, also ohne irgend ein Zwischenglied stattfindet und durch nebenher laufende chemische Prozesse katalytisch bewirkt wird.

Da aller Wahrscheinlichkeit nach die beiden Säuren structuridentisch sind, ihre Isomerie also nach der *le Bel van t' Hoff*'schen Theorie stereochemisch aufzufassen ist, fragt es sich, in welcher Weise eine unmittelbare Umlagerung auf Grund der räumlichen Vorstellungen erklärbar ist.

Derartige Betrachtungen haben viel Missliches, und ich würde sie ganz unterdrücken, wenn nicht bei denselben das Wesentliche der doppelten Bindung mit in Frage käme, für welche, wie mir vorkommt, eine entsprechende Erklärung nicht besteht.

Es ist wohl nicht nöthig auseinanderzusetzen, dass und warum die Atome irgend eines Moleküls nicht in starrer Verbindung stehen, sondern dass Wärmestöße und chemische Einflüsse sie in Schwingungen versetzen werden.

In einem Molekül, das, wie wir sagen, gesättigt ist, z. B. im Äthan, werden demnach die Kohlenstoffatome sich nähern und entfernen, ebenso werden die Wasserstoffatome ihre Entfernungen von den Kohlenstoffatomen ändern, man kann aber in den meisten Fällen von einer solchen Bewegung absehen, da sie die Con-

figuration wesentlich nicht beeinflusst.¹ Auch in den sogenannten ungesättigten Verbindungen wird eine analoge Art von Schwingungen anzunehmen sein, bei welcher, z. B. im Äthylen, die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome untereinander entfernt und genähert werden und welche auch wieder von keinem wesentlichen Einfluss auf die räumliche Anordnung sein wird.

Wenn nun, wie ich annehme, der Übergang der Maleinsäure in Fumarsäure ohne ein chemisches Zwischenglied, also in einem substituirten Äthylen ein directes Umschlagen der sterischen maleinoiden Form in die fumaroide möglich sein soll, so muss doch im ursprünglichen Molekül schon irgend ein Zustand vorhanden sein, der diese Veränderung ermöglicht. Man wird deshalb in dem Molekül ein Oscilliren um die Verbindungsaxe beider Kohlenstoffatome annehmen dürfen.

Um ohne Zeichnungen verständlich zu werden, füge ich Folgendes ein:

Man nehme zwei Kugeln, die an den Eckpunkten des eingeschriebenen Tetraeders Bohrungen haben, ich will sie Valenzpunkte nennen. Setzt man in jeder Kugel zwei Drähte ein, deren anderes Ende mit kleineren Kugeln von zwei Farben derart verbunden sind, dass jede Kohlenstoffkugel zwei verschiedenfärbige Kugeln besitzt und legt gleiche Farben auf dieselbe Seite, so hat man, wenn die Kohlenstoffkugeln so aneinander gerückt werden, dass die Valenzpunkte ohne Drähte sich symmetrisch gegenüberstehen, das übliche räumliche Modell der Maleinsäureformel.

Mit Hilfe des Modells sieht man leicht, dass bei der supponirten Schwingung um die Verbindungslinie der Kohlenstoffatome die Valenzpunkte der beiden Kohlenstoffe, die früher direct gegenüberstanden, sich auswechseln müssen, wenn einmal die Schwingung über 90° hinausgegangen ist, da dann die Valenzpunkte des einen Kohlenstoffes in eine andere Anziehungsphäre gelangt sind. Diese Schwingungen werden die Folge von Anziehungs- und Abstossungskräften zwischen den Carboxylen und Wasserstoffatomen, beziehlich zwischen den Valenzen der doppelten

¹ Man könnte sich vielleicht vorstellen, dass bei Einwirkung von Halogenen gerade in besonders grossem Abstand vom Kohlenstoff befindliche Wasserstoffatome gegen Chlor ausgetauscht werden.

Bindung sein, in der Regel werden sie geringe Elongation haben, ein Umschlagen, der Übergang der maleinoiden in die fumaroide Form wird also im Allgemeinen nicht leicht vor sich gehen können, er wird aber eintreten, wenn in Folge einer Art Resonanzwirkung Schwingungen, die durch nebenher laufende chemische Prozesse entstehen, die im Molekül stattfindenden, verstärken.

Da Maleinsäureester und Maleinate durch Temperaturerhöhung nicht oder doch schwierig in die Verbindungen der Fumarsäure übergeführt werden, kann man schliessen, dass Wärmestösse auf die besprochene Schwingungsart von geringem Einfluss sind.

Neben dieser einen intramolecularen Bewegung kann man in ungesättigten Verbindungen aber noch eine zweite Bewegungsart annehmen, die für die wichtigsten Merkmale der sogenannten doppelten Bindung die wesentlichere wäre.

Die Structurechemie gibt über das Wesen der doppelten Bindung, über den Unterschied zwischen dieser und der einfachen streng genommen keinen Aufschluss, auch nicht darüber, ob wirklich Doppelbindung oder einfache mit freien Affinitäten wahrscheinlicher sind. Gegen letztere sprechen die Thatsachen, dass Maleinsäure und Fumarsäure bei additionellen Vorgängen, also dort, wo freie Affinitäten abgesättigt würden, häufig gleichzeitig in zwei verschiedene Verbindungen übergeht, so bei dem Übergang in Traubensäure und inactive Äpfelsäure.

Die Doppelbindung in der üblichen Vorstellung macht wieder andere Schwierigkeiten. Die zwei Bindungen können selbstverständlich nur gleich oder ungleich stark sein. Ist letzteres der Fall, dann ist die Entstehung von Traubensäure wieder unerklärlich, trifft das erstere zu, dann ist wieder schwer einzusehen, warum bei additionellen Processen in der Regel bloss eine Valenz gelöst wird, nicht aber gleichzeitig auch die andere.

Die angeführten, für die Doppelbindung am meisten eigenthümlichen Thatsachen sind also dann nur erklärlich, nimmt man zu dem anscheinend wunderlichen Ausweg Zuflucht, die beiden Valenzen der Doppelbindung sind gleich und doch wieder ungleich. Eine solche Annahme wird weniger unverständlich, wenn man eine zweite Art der Bewegung der Äthylenkohlenstoffe annimmt.

Haben chemische Einflüsse auf die Bewegung der Atome Einfluss und gibt man zu, dass im Äthan die Kohlenstoffatome in der Richtung, in der die eine Valenz sie verbindet, ihre Entfernungen ändern können, dann wird man eine principiell ganz analoge Bewegung auch der doppelten Bindung zugestehen müssen.

Diese besteht im Wesentlichen, wie wiederum das Modell leicht veranschaulicht, in einem Art Wälzen der Atome, in der Ebene, in welcher alle Valenzpunkte liegen, die der doppelten Bindung angehören. Bei diesem werden immer zwei Valenzpunkte abwechselnd genähert und entfernt, und bei extremer Bewegung hat man dann, räumlich genommen, abwechselnd auf der einen oder anderen Seite einfache Bindung, respective freie Valenzen.

Mit Ausnahme des jedenfalls seltensten Falles, in welchen beide Valenzen gleichwerthig wirken können und welcher durch die Ruhelage des Modells zum Ausdruck kommt, wird immer die eine Valenz fester binden wie die andere, desshalb wird bei additionellen Processen auch nur eine leicht zu lösen sein. In einer grossen Zahl von Molekülen, etwa der Maleinsäure, wird jeder Phase links eine nach rechts entsprechen, und darum ist es erklärlich, dass bei Addition von zwei ungleichen Elementen oder Gruppen untereinander ungleiche Moleküle in gleicher Anzahl, dass also inactive Äpfelsäure etc. entstehen können. Am Modell ist leicht zu verfolgen, dass die beiden Arten von Bewegung sich bis zu einem gewissen Grade unterstützen, derart, dass die Valenzpunkte abwechselnd näher und weiter kommen.

Nachdem die Bewegungen nicht nur von äusseren Einflüssen, wie Wärmestössen, sondern auch von intramolekularen, chemischen, welche die Atome und Atomgruppen im Molekül aufeinander üben, abhängen werden, lässt sich auch dafür eine Erklärung finden, warum manche ungesättigte Verbindungen leicht, andere wieder sehr schwer addiren.

Das Auseinandergesetzte ist, wie mir vorkommt, eine Art Erweiterung und Umschreibung der Theorie der Spannungen, die v. Baeyer ausgesprochen hat, und vielleicht mechanisch leichter anschaulich.

Es lässt sich ohne weiteres auf ringförmige Gebilde mit einfacher Bindung übertragen: fügt man zwei oder mehr Vollreträeder, die auf den Mittelpunkten der Flächen die „Valenzpunkte“ tragen, mit je einer Kante aneinander, so erhält man die Modelle für das Äthylen, Trimethylen etc. und kann sich leicht vorstellen, dass im Äthylen die Elongation der zweiten Art von Schwingung naturgemäss weiter sein und darum leichter Gelegenheit vorliegen wird, Brom etc. anzulagern, als im Trimethylen und in anderen ringförmigen Gebilden.

Spruchreif ist das Vorgebrachte gewiss noch nicht, und darum unterlasse ich auch ein weiteres Eingehen, das in mehr als einer Richtung nahe läge, so über die Art der dreifachen Bindung der Kohlenstoffatome und die mehrfache Bindung polyvalenter Elemente überhaupt.

Vielleicht liegt aber ein kleiner Fortschritt darin, den Wechsel in der Valenz in einer Änderung der Bewegung der Atome zu suchen.
