Strukturaufklärung in der organischen Chemie

Ermittlung der Strukturformeln von Maleinsäure und Fumarsäure

Von Michael Tausch

1. Einleitung

Die Strukturformel, das wichtigste Zeichen der chemischen Sprache, hat den Charakter eines Modells. In ihr sind nur teilweise Elemente und Strukturen des Originals, eben das Molekül einer Verbindung, abgebildet. Gleichzeitig enthält sie, wie jedes andere Modell [1], einen Abundanzbereich, der nicht direkt Teile des Originals abbildet (s. Abb. 1). Hier kommen vielmehr auch die Gedanken dessen zum Ausdruck, der das Modell entworfen hat. Bei der Retro-Abbildung des Abundanzbereichs auf das Original gelangt man in den Praeteritionsbereich, also in jenen Teil des Originals, der noch weniger bekannt ist und bei der Modellbildung nicht abgebildet wurde. Die Güte eines Modells ist daran zu messen, inwiefern die Modellaussagen über das Original (als Ganzes gesehen) von der Praxis verifiziert werden. Die Strukturformel ist damit mehr als nur ein Kommunikationsmittel unter Fachleuten, ihre Funktion ist auch die, neue Eigenschaften der Verbindung auf die sie sich bezieht, vorauszusagen. Aus diesem Grund ist die Strukturaufklärung neuer (und ,,alter") Verbindungen ein Bereich der Chemie, dessen Bedeutung in Zukunft eher zu- als abnehmen wird.

Strukturaufklärung kann auf allen Ebenen chemischer Tätigkeit betrieben werden, vom Schullabor bis zum Forschungsinstitut. Im Bereich der chemischen Forschung auf höherer Ebene haben in den letzten Jahrzehnten die spektroskopischen Methoden die traditionellen "chemischen" Strukturaufklärungsverfahren weitgehend verdrängt. Der Schule kommt daher die schwierige Aufgabe zu, sowohl die wichtigsten chemischen Methoden zu vermitteln, als auch in die modernen Methoden einzuführen.

Es ist motivationsfördernd und somit lernpsychologisch wichtig, die Schüler möglichst oft selbst zu den "Autoren" der Strukturformeln von Verbindungen mit denen sie arbeiten, werden zu lassen. Ein Beispiel, das in dieser Hinsicht dem Niveau in einem Oberstufen-Leistungskurs entspricht, stellt das Problem der cis-trans-Isomerie dar. Bei vielen cis-trans-Isomeren (z. B. bei Olefinen) sind die Eigenschaftsunterschiede zu gering, als daß sie mit den apparativen Mitteln der Schule festgestellt werden könnten. Anders verhalten sich die mit funktionellen Gruppen 1, 2-disubstituierten Ethylene: hier führt die unterschiedliche geometrische Konfiguration der Isomeren zu beträchtlichen Differenzen in ihren Eigenschaften. Die Maleinsäure und die Fumarsäure bilden hierfür ein klassisches Beispiel. Die Strukturaufklärung dieser beiden Verbindungen im Unterricht verlangt von den Schülern nicht nur Anwendung von gelerntem Wissen und geübten Arbeitsmethoden, sondern auch problemlösendes Denken. Bei der nachfolgend beschriebenen Lerneinheit machen die Schüler außerdem die Erfahrung, daß zur Lösung eines komplexen Problems Teamarbeit sinnvoll ist, der Gesamterfolg aber durch das Ausbleiben auch nur eines Teilerfolgs gefährdet wird.

2. Methodische Hinweise

X (Maleinsäure) und Y (Fumarsäure) werden den Schülern als zwei verschiedene Verbindungen vorgestellt, deren Strukturformeln es zu finden gilt. Der Kurs wird in mehrere Gruppen aufgeteilt (hier werden 4 Gruppen vorausgesetzt). In der ersten Arbeitsphase löst jede Gruppe das ihr gestellte Teilproblem. Der Lehrer steht - sofern nötig - mit Rat zur Verfügung. Falls einige Versuchsergebnisse so stark von den theoretischen abweichen, daß sie zu falschen Schlüssen zu führen drohen, bekommt die entsprechende Gruppe die theoretischen Werte, wobei jedoch die Gründe der Abweichungen diskutiert werden. Jede Gruppe berichtet vor dem ganzen Kurs über die von ihr angewandte Arbeitsmethode, die erhaltenen Ergebnisse und die daraus abgeleiteten Vermutungen betreffend die Strukturen von X und Y. In gemeinsamer Unterrichtsdiskussion werden die Strukturformeln hergeleitet. Abschließend werden weitere Eigenschaften von Maleinsäure und Fumarsäure "vorausgesagt" und Möglichkeiten zur Überprüfung ge-

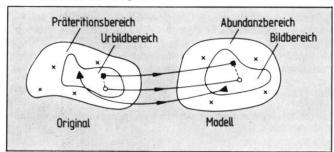
3. Experimenteller Teil

3.1. Schmelztemperatur und molare Masse

Vor der Bestimmung der Schmelztemperatur werden die Schüler aufgefordert, das Verhalten von X und Y beim Erhitzen in einem offenen Reagenzglas zu überprüfen. Hierzu können etwa je 0,5 g jeder der beiden Verbindungen benützt werden. Wegen der sichtbaren Veränderung von X (Wasserabspaltung) werden die Schüler im Gespräch darauf hingeführt, die Schmelztemperaturen von X (und der Vergleichbarkeit halber auch von Y) in zugeschmolzenen Röhrchen zu bestimmen. Man erhält in Schulversuchen für die Maleinsäure und Fumarsäure gewöhnlich etwas niedrigere Schmelztemperaturen als die Literaturwerte angeben (siehe Tab. 1). Es ergibt sich aber mit Sicherheit eine sehr große Differenz zwischen den beiden erhaltenen Werten.

Zur Bestimmung der molaren Masse von X und Y bietet sich die Methode der Gefrierpunktserniedrigung nach Rast [2] an. Falls die Methode noch nicht bekannt ist, erhalten die Schüler hierfür Literaturhinweise und den Auftrag, mit Substanzgemischen aus etwa je 0,15 g X bzw. Y und 2,5 g Campher zu arbei-

Abb. 1. Modell und Original



44 PdN-Ch. 2/83

ten. Die erhaltenen Temperaturdifferenzen führen mit großer Wahrscheinlichkeit nicht zu den theoretischen moleren Massen (116 g/mol). Die Fehlerquellen werden diskutiert und wenn nötig, werden die Δt -Werte, die bei den benutzten Substanzmengen hätten erhalten werden müssen, den Schülern geliefert. Der Bericht dieser Gruppe soll zunächst eine Zusammenstellung der Ergebnisse erhalten (siehe Tab. 1):

Tab. 1. Schmelztemperatur und molare Masse

	Verbindung X	Verbindung Y
Erhalten beim Erhitzen	Zersetzung (Wasserabspaltung)	keine sichtbare Veränderung
Fp (in °C)	erhalten: Lit. [3]: 143,5; Lit. [4]: 130	erhalten: Lit. 3 : 296-98; Lit. 4 : 300-02
molare Masse:	erhalten: theor.: 116	erhalten: theor.: 116

Außerdem soll von der Gruppe aus den Ergebnissen auf die Möglichkeit geschlossen werden, daß es sich bei X und Y um Isomere handeln kann (nicht muß!). Das unterschiedliche Verhalten beim Erhitzen könnte von den Schülern als die Folge unterschiedlicher räumlicher Verhältnisse in X und Y gedeutet werden, aber durchaus auch als Folge der Existenz verschiedener funktioneller Gruppen. Ähnliches gilt auch für die stark auseinanderliegenden Schmelztemperaturen.

3.2. Löslichkeit und Elementaranalyse

Die Wasserlöslichkeiten von X und Y werden an je 1 g der beiden Verbindungen untersucht, indem jeweils die Wassermenge bestimmt wird, die nötig ist, um bei Zimmertemperatur die gesamte Stoffmenge in Lösung zu bringen. Es reicht, wenn die Schüler feststellen, daß die Löslichkeit von X in Wasser um mindestens eine Zehnerpotenz größer ist als die von Y. Mit je 0,2 g X und Y wird auch die Löslichkeit in Methanol untersucht (Abzug) und festgestellt, daß sich Y in Methanol zwar besser als in Wasser löst, jedoch immer noch weniger als X. Falls die Schüler auf die Idee kommen, auch ein anderes Lösungsmittel zu nehmen (z. B. ein unpolares), gibt man ihnen hierzu die Möglichkeit.

Abb. 2. Titrationskurven von X und Y mit Natronlauge

DH 10 Farbumschlag ml NaOH, c=0,1mol/L 20 10

Zur Durchführung der Elementaranalyse erhalten die Schüler einen Literaturhinweis, z. B. [5] und die nötigen Geräte und Chemikalien. Hier ist es besonders wichtig, daß der Lehrer sich im voraus davon überzeugt, daß die Schüler die Methode verstanden haben und die Fehlerquellen richtig einschätzen, um die Fehler möglichst klein zu halten. Es wird den Schülern geraten, mit etwa 0,1 g Substanzprobe (die Masse wird mit 10-4 g Genauigkeit an der Analysenwaage bestimmt; das gleiche gilt für das Calciumchlorid und das Kaliumhydroxid-Rohr vor und nach der Verbrennung der Probe) die Analyse vorzunehmen. Falls die Ergebnisse stark von den theoretischen abweichen, ist der Hinweis aus Abschnitt 2 zu beachten. Die Ergebnisse werden tabelliert (Tab. 2).

Im Bericht der Gruppe wäre es gut, wenn diese auch das Prinzip der Elementaranalyse und den Rechenweg zur Findung der Verhältnisformel erläutert. Aus dem Löslichkeitsverhalten soll auf Unterschiede in der Polarität und/oder der Fähigkeit zu Wasserstoffbrücken geschlossen werden.

	Verbindung X	Verbindung Y
Wasserlös- lichkeit (in g/ 100 g Wasser)	gefunden: Lit. [4], [6]: 78,8	gefunden: Lit. 4 , 6 : 0,7
Löslichkeit in Methanol	gefunden:	gefunden:
Elementar- analyse	% C gef.: theor.: 41,39 % H gef.: theor.: 3,47 % O gef.: theor.: 55,13	% C gef.: theor.: 41,39 % H gef.: theor.: 3,47 % O gef.: theor.: 55,13

3.3. pH-metrische Titration von X und Y mit Natriumhydoxid-Lösung

In einer Versuchsanordnung bestehend aus einer Bürette, einem Becherglas mit magnetischer Rührung, einer Einstab-Meßelektrode und einem pH-Meßgerät werden nacheinander je 20 ml Lösungen von X und Y, c = 0.05 mol/l, zunächst mit 100 ml destilliertem Wasser verdünnt und dann mit Natronlauge, c =

0.1 mol/l, gegen Phenolphthalein als Indikator titriert. Die Schüler tabellieren die Ergebnisse und stellen sie anschließend graphisch dar (siehe Abb. 2). Falls die Methode den Schülern noch nicht bekannt ist, sollte zuerst eine Monocarbonsäure titriert und die pH-Kurve interpretiert werden. Den Titrationskurven von X und Y (die in Abb. 2 wurden im Unterricht aufgenommen) ist zu entnehmen, daß jedesmal 0,001 mol der zu untersuchenden Verbindung (in 20 ml Lösung, c = 0.05 mol/l, enthalten) mit 0.002 mol Natronlauge (das entspricht den 20 ml verbrauchter Natronlauge, c = 0.1 mol/l), reagiert haben. Aus den beiden Molverhältnissen X:NaOH = 1:2 und Y:NaOH = 1:2 schließen die Schüler, daß es sich bei X und Y mit großer Wahrscheinlichkeit um Disäuren handelt. Der erste pH-Sprung, bei X ganz deutlich und bei Y kaum merkbar, sollte von den Schülern mit dem Abschluß der Neutralisation der ersten Säuregruppe in Zusammenhang gebracht werden. Hier sollte auch die qualitative Aussage herausgearbeitet werden, daß in X die zweite Dissoziationsstufe viel schwerer stattfindet als die erste, während bei Y die erste und zweite Dissoziationsstufe fast gleich leicht erfolgen. Die Schüler dieser Gruppe sollen auch die Aciditätskonstanten (K_a) und die p K_a -Werte der ersten Dissoziationsstufe bei X und Y bestimmen. Hierfür stehen die in Abb. 2 ablesbaren Anfangs-pH-Werte zur Verfügung: 2,3 für X und 2,55 für Y. Die Rechnung lautet: Das zu untersuchende Gleichgewicht ist:

undiss. Säure
$$\Rightarrow$$
 Monoanion + H⁺

pH = $-\lg(c_{H^+})$ also $-\lg(c_{H^+}) = 2,3$
 $c_{H^+} 10^{-2,3} \text{ mol/l}$
 $c_{\text{Monoanion}} = 10^{-2,3} \text{ mol/l}$

$$K_{\rm a} = \frac{c_{H^+} \cdot c_{Monoanion}}{c_{\rm undiss. \ Säure}}$$
 $c_{\rm undiss. \ Säure} = 0,0083 \ {\rm mol/l}$ (weil 20 ml Lösung, $c = 0,05 \ {\rm mol/l}$, mit 100 ml Wasser verdünnt wurden)

für K_a ergibt sich dann:

$$K_{a} = \frac{10^{-2.3} \cdot 10^{-2.3}}{0.83 \cdot 10^{-2}} = \frac{1}{0.83} \cdot 10^{-2.6}$$

$$\approx 1.2 \cdot 10^{0.4} \cdot 10^{-3} = 3.01 \cdot 10^{-3}$$

 pK_a ist wie folgt definiert: $pK_a = -\lg (K_a)$

Es ergibt sich:

$$pK_a = -lg (3,01 \cdot 10^{-3}) = -lg (3,01) + 3 = 2,52$$

Für Y erhält man: $K_a = 9,53 \cdot 10^{-4}$ und $pK_a = 3,02$
(Bemerkung: Für die Fumarsäure stimmen diese Werte sehr gut mit den Literaturwerten überein [4], [6]. Bei der Maleinsäure weichen sie zwar etwas ab, beeinträchtigen jedoch die hier zu gewinnenden Aussagen nicht.)

Die Erklärung dieser Säurestärkeunterschiede ist durch die Schüler an dieser Stelle noch nicht möglich. Dies geschieht in Abschnitt 4.

3.4. Bromierung von X und Y und iodometrische Bestimmung des Bromverbrauchs

In diesen Untersuchungen werden Proben von X und Y mit einer bekannten Menge Bromwasser (Bromkonzentration ebenfalls bekannt) versetzt und das überschüssige Brom iodometrisch titriert. Durch Differenz erhält man den Bromverbrauch. Zunächst werden 20 ml Bromwasser ($c \approx 0.05 \text{ mol/l}$) mit 30 ml einer kon-

zentrierten Kaliumiodid-Lösung versetzt und 3 Minuten lang geschüttelt. Das freigesetzte Iod wird mit einer Natriumthiosulfat-Lösung, $c=0,2\,\text{mol/l}$, gegen Stärke als Indikator (Stärke nur gegen Ende der Titration hinzugeben) titriert. Aus dieser Blindprobe läßt sich die Brom-Konzentration im Bromwasser bestimmen. Rechenbeispiel:

Es wurden 9,2 ml $Na_2S_2O_3$, c = 0,2 mol/l, verbraucht.

Die zugrunde liegenden Reaktionen sind:

$$2I^{-} + Br_{2} \rightarrow 2Br^{-} + I_{2}$$

 $I_{2} + 2 S_{2}O_{3}^{2-} \rightarrow 2I^{-} + S_{4}O_{6}^{2-}$

In den 9,2 ml $Na_2S_2O_3$ -Lösung sind 0,00184 mol $Na_2S_2O_3$. Dies setzt voraus, daß anfangs 0,00092 mol Br_2 vorhanden waren. Da 20 ml Bromwasser genommen wurden, folgt,daß die Molarität des Bromwassers 0,046 ist (0,046 mol $Br_2/1000$ ml Bromwasser). Diese Blindprobe sollte erst kurz vor den beiden Proben mit X und Y durchgeführt werden, weil sich die Konzentration des Bromwassers relativ schnell verändert. Zu je 5 ml Lösungen von X und Y, c = 0,05 mol/l, werden je 20 ml Bromwasser (für das wir jetzt die Molarität 0,046 annehmen) gegeben und 3—4 Minuten leicht geschüttelt. Danach werden zu jeder Probe etwa 30 ml konzentrierte Kaliumiodid-Lösung gegeben und abermals 3 Minuten lang geschüttelt. Die freigesetzte Iodmenge wird durch Titration mit $Na_2S_2O_3$ -Lösung,

6,7 ml $Na_2S_2O_3$ -Lösung (c=0,2 mol/l) enthalten 0,00134 mol $Na_2S_2O_3$. Dies setzt voraus, daß 0,00067 mol Br_2 zur Oxidation des I^- vorhanden waren.

c = 0.2 mol/l, bestimmt. Es werden dabei jedesmal

6,7 ml Na₂S₂O₃-Lösung verbraucht (theoretischer

Wert). Rechnung:

Das bedeutet, daß von den 0,00092 mol hinzugegebenem Br_2 (in den 20 ml Bromwasser) 0,00025 mol mit X bzw. Y reagiert haben. In den 5 ml X- bzw. Y-Lösung (c=0,05 mol/l) waren 0,00025 mol X bzw. Y enthalten.

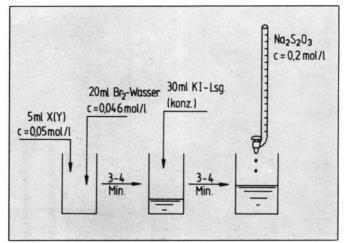
Daraus folgt: 1 mol Br₂ hat mit 1 mol X bzw. Y reagiert.

Den Schülern ist aus dem Unterricht bekannt, daß Brom aus dem Bromwasser in diesen Bedingungen nur Additionsreaktionen an C = C-Doppelbindungen gibt. Aus ihrer Untersuchung und der Auswertung ihrer Versuche geht also hervor, daß X und Y jeweils eine Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoff-Atomen haben müssen.

4. Strukturvorschläge für X und Y

Aus den Berichten der einzelnen Gruppen werden die

Abb. 3. Arbeitsanweisung für die Bestimmung des Bromverbrauchs



wichtigsten Daten an der Tafel zusammenfassend festgehalten. Die Hypothesen, die jede Gruppe, die Struktur von X und Y betreffend, aufgestellt hat, werden anhand der Ergebnisse der anderen Gruppen bestätigt oder widerlegt. Dabei soll herausgearbeitet werden, wie eine Hypothese, die durchaus logisch erscheint, dennoch unzutreffend sein kann. Die Schüler sollen hier erkennen, daß das einzige Kriterium für die Wahrheit einer Aussage die Praxis ist. Für die konkrete Strukturzuordnung für X und Y kann sich folgender Weg ergeben:

Die Zusammenfassung aller Ergebnisse läßt auf ein Isomerenpaar mit der Summenformel C₄H₄O₄ schließen, wobei es sich um zwei Dicarbonsäuren handeln muß, die irgendwo im C-Gerüst eine Doppelbindung haben. Die in Frage kommenden Strukturformeln werden von den Schülern vorgeschlagen:

Um unter diesen drei möglichen Strukturen zwei auszuwählen und den Verbindungen X und Y richtig zuzuordnen, müssen die experimentellen Ergebnisse noch einmal vertiefend untersucht werden. Das erarbeitete Datenmaterial enthält noch eine Reihe von Informationen, die jetzt ausgewertet werden können:

- Wenn unter den Strukturen (1)—(3) ausgewählt werden muß, so kann die große Differenz zwischen den Schmelztemperaturen von X und Y nur in der unterschiedlichen Neigung zu *intermolekularen* Wasserstoffbrücken zu suchen sein. (2) und (3) können wegen der räumlichen Nähe der Carboxylgruppen auch *intramolekular* Wasserstoffbrücken bilden, (1) nicht. Die Verbindung mit der niedrigeren Schmelztemperatur (X) könnte also (2) oder (3) sein, die mit der hohen (Y) entspräche der Strukturformel (1).
- Für eine solche Zuordnung sprechen auch die Anfangs-pH-Werte und die Aciditätskonstanten, die unter 3.3 beschrieben wurden. Die *erste* Dissoziationsstufe müßte in (2) und (3) tatsächlich leichter stattfinden als in (1); denn die entstehenden Monoanionen (4) und (5) wären weiterhin durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke stabilisiert, während dies bei (6) nicht der Fall sein kann:

— Der Verlauf der pH-Kurven bei der Neutralisation der beiden Säuren (siehe Abb. 2) ist eine zusätzliche Stütze für die Zuordnung: X = (2) oder (3), Y = (1). Während der pH-Sprung zwischen dem Ionisationsgleichgewicht

 $X = Monoanion^- + H^+$

und der zweiten Dissoziationsstufe

 $Monoanion^- = Dianion^{2-} + H^+$

groß ist, weil das Wasserstoff-Atom aus der zweiten Carboxylgruppe in (4) bzw. (5) in der "Elektronen-klammer" der beiden O-Atome sitzt, gibt es bei Y [vergleiche (6)] kaum einen pH-Sprung zwischen den beiden Stufen.

— Durch die oben angeführten Argumente kann die Zuordnung Y = (1) als gesichert betrachtet werden. Um für X die Auswahl zwischen (2) und (3) zu treffen, wird noch einmal auf das unter 3.1 beschriebene thermische Verhalten von X eingegangen. Die Schüler haben festgestellt, daß X Wasser abspaltet. Die beiden inneren Anhydride, die sich aus (2) bzw. (3) bilden müßten, sind:

(Es ist anzunehmen, daß den Schülern die Neigung von 1,3-Dicarbonsäuren zur Decarboxylierung nicht bekannt ist.)

Aufgrund der im Unterricht in anderem Zusammenhang kennengelernten Ringspannungsverhältnisse sollten die Schüler auf eine größere Stabilität des Fünferrings in (7) als des Viererrings in (8) schließen. Um überprüfen zu können, ob diese Vermutung stimmt, wird den Schülern die Malonsäure (9) zur Verfügung gestellt (die Strukturformel wird mitgeliefert). Das Erhitzen von (9) ($\vartheta m = 135 \, ^{\circ}\text{C} \, [5]$) liefert tatsächlich **kein** Wasser sondern Kohlenstoffdioxid und Ethansäure (beides kann eventuell nachgewiesen werden). Die Analogie (ein in der Chemie sehr häufig angewandtes Denkverfahren) läßt damit für X nur Struktur (2) zu.

Im folgenden werden einige weitere (in der Schule wahrscheinlich nicht alle experimentell durchführbare) Nachweismöglichkeiten für die Richtigkeit der getroffenen Strukturzuordnung genannt. Diese Möglichkeiten können teilweise oder alle im Unterrichtsgespräch erarbeitet werden.

— Die bei der Bromierung von X und Y erhaltenen Dibrombernsteinsäuren enthalten jeweils 2 asymmetrische C-Atome. Da die Br₂-Addition stereospezifisch trans abläuft [8], bildet sich aus X (Maleinsäure) ein Racemat (s. Abb. 4, S. 48), während aus Y (Fumarsäure) die meso-Form entsteht (s. Abb. 5, S. 48)

(Hier besteht die Möglichkeit, den Mechanismus der elektrophilen Addition vertiefend zu wiederholen.) Während also das Additionsprodukt von X in optisch aktive Komponenten aufgespalten werden kann, ist dies bei dem Produkt der Bromanlagerung an Y nicht möglich.

Hinzuzufügen ist noch, daß die Br2-Addition an (3)

Abb. 4

Abb. 5

keine Verbindung mit achiralen Zentren (asymmetrischen C-Atomen) gäbe.

— Das energetisch begünstigte Isomere Y entsteht bei der thermischen Dehydratation der Äpfelsäure (12) [4]. Wenn (12) sehr schnell erhitzt wird, entsteht allerdings auch das Anhydrid (7) der cis-Form X [6].

— Die Überführung des energiereicheren cis-Isomeren X (Verbrennungswärme $\Delta H = -1356,4$ kJ/mol |4| in das energieärmere trans-isomere Y ($\Delta H = -1333,4$ kJ/mol) gelingt sowohl katalytisch mit HCl, HBr, HI, N₂O₃ oder sogar mit Br₂ bei Licht, als auch thermisch durch langes Erhitzen auf etwa 135 bis 150 °C bei einem Druck von etwa 3—5 bar in einem Autoklaven |6|. Die umgekehrte endotherme Isomerisierung von Y nach X findet photochemisch bei Bestrahlung von Y mit UV-Licht statt |6|.

— Durch katalytische Hydrierung der Doppelbindung gehen beide Isomere X und Y in die gleiche Verbindung Bernsteinsäure (13) über. Am Beispiel der Verbindungen (1), (2) und (13) kann im Unterricht die Problematik Konfiguration-Konformation auch modelltheoretisch (mit dem Orbitalmodell) vertieft werden.

— Da photometrische Messungen heute schon an vielen Schulen üblich sind, kann auch auf das zu erwartende Absorptionsverhalten von X und Y eingegangen werden. Dabei wird herausgearbeitet, daß die beiden Isomere aufgrund gleicher Konjugationsbedingungen im gleichen Wellenlängenbereich absorbieren sollten, und zwar im UV-Bereich, weil die Konjugation sich über relativ wenig Atome erstreckt. Literaturdaten [9] bestätigen dies: $\lambda_{\text{max}}(1) = 207 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}(2) = 203 \text{ nm}$. Die leichte hypsochrome Verschiebung von trans-zum cis-Isomeren hängt vermutlich mit der Abweichung des durchkonjugierten Molekülteils in der Maleinsäure von der Koplanarität zusammen.

— Für Leistungskurse, in denen auch die IR- und die NMR-Spektroskopie behandelt wurde, bieten sich noch weitere Möglichkeiten: Die H¹-NMR-Signale der vinylischen Protonen in (1) und (2) sind Singuletts bei $\delta = 6,62$ bzw. $\delta = 6,27$ ppm, während in zu (3) analogen Verbindungen die vinylischen Protonen bei höheren Feldstärken absorbieren [10].

Die IR-Spektren ermöglichen eine Unterscheidung zwischen cis- und trans-Isomeren, weil die "out-ofplane"-Schwingungen der -CH = Ch- Einheiten charakteristische Banden für cis und trans geben. Im Spektrum von (1) tritt eine dieser Banden bei 930 cm⁻¹ und im Spektrum von (2) bei 790 cm⁻¹ auf [9]. Im langwelligen IR-Bereich (CsBr-Region; 700—300 cm⁻¹) geben (1) und (2) ebenfalls charakteristische Banden (580 und 620 cm⁻¹ bei (1) bzw. 408 cm⁻¹ bei (2)), die in guter Übereinstimmung zu anderen cistrans-Isomeren stehen [11].

Literatur

[1] A. Dreiding, Vortrag Univ. Zürich am 22. Sept. 1975

[2] U. Hübschmann, E. Links, Einführung in das chemische Rechnen, Handwerk und Technik, Hamburg 1978, S. 275

| 3| Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie. Band 2/3. Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1976, S. 2199—2204

[4] C. D. Nenitzescu, Chimie Organica, Vol. 1, Ed. did. si ped. Bukarest 1966, S. 767

[5] D. Lissautzki, K.-D. Ohlmer, R. Stück, D. Zerger, Organische Chemie. Theorie-Experiment. Diesterweg-Salle, Frankfurt/Main, Berlin, München 1978, S. 29, 158

[6] H. Daecke, Isomerie. Laborbücher Chemie. Diesterweg-Salle-Sauerländer, Frankfurt/Main, Berlin, München, Aarau 1976, S. 91—100

[7] H. Kiechle, Analysemethoden. Laborbücher Chemie. Diesterweg-Salle-Sauerländer, Frankfurt/Main, Berlin, München, Aarau 1976, S. 24

[8] J. B. Hendrickson, D. J. Cram, G. S. Hammond, Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York 1970, Capter 15

[9] J. G. Groselli, W. M. Ritchey, Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Org. Compds. Vol. III. CRC Press, Ohio 1975 [10] F. A. Bovey, NMR Data Tables for Organic Compounds. Intersc. Publ., J. Wiley & Sons, New York, London, Sydney 1967, S.

[11] F. F. Bentley, L. D. Smithson, A. L. Rosek, Infrared Spectra and Char. Frequ. (700—300 cm⁻¹). Intersc. Publ. J. Wiley & Sons, New York, London, Sydney 1968

Anschrift des Verfassers:

StR. Dipl.-Ing. Dr. Michael Tausch, Breslauer Str. 11, 2808 Syke 2