

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_0190

LOG Titel: A. Die Stereochemie des Kohlenstoffs.

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

hergehenden Kapitels). Der orientierende und heuristische Wert der Raumvorstellungen für die chemische Forschung ist längst über jeden Zweifel erhoben worden.

A. Die Stereochemie des Kohlenstoffs.

a. Das asymmetrische Kohlenstoffatom.

16. Das Kohlenstofftetraeder. Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms C sind nach den Ecken eines Tetraeders gerichtet, dessen Schwerpunkt das Kohlenstoffatom selbst einnimmt. Die vier mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen ($R_1R_2R_3R_4$) befinden sich an den Ecken des Tetraeders (Fig. 1).

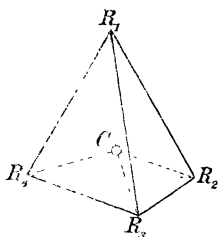


Fig. 1.

17. Symmetrieebenen im Kohlenstofftetraeder. Ein mit vier gleichen Gruppen behaftetes Kohlenstoffatom, $C(R)_4$, besitzt ebenso viele Symmetrieebenen wie das reguläre Tetraeder selbst. Deren Anzahl verringert sich jedoch, wenn die Gruppen R von einander verschieden werden. Bei einer Verbindung vom Typus $CR_1R_2(R_3)_2$ (Fig. 2) ist noch eine einzige Symmetrieebene möglich, und zwar halbiert dieselbe die Kante R_3R_3 , um auf ihr senkrecht stehend durch das Kohlenstoffatom C hindurchzugehen. Sind aber alle vier mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen verschieden, wie bei dem Typus $CR_1R_2R_3R_4$, so ist keine Symmetrieebene mehr vorhanden.

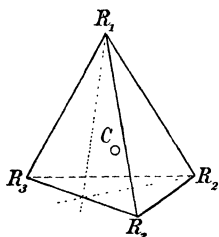


Fig. 2.

18. Enantiomorphe Formen. Man überzeugt sich leicht an der Hand eines Modells, dass bei Gleichheit zweier von den vier mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen, $CR_1R_2(R_3)_2$ isomere Formen nicht auftreten können, d. h. dass eine Verbindung solcher Zusammensetzung nur in *einer* Form existiert. Zwei Tetraeder, deren vier Ecken in beliebiger Reihenfolge mit diesen Gruppen verbunden sind, lassen sich

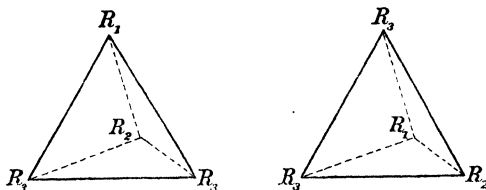


Fig. 3.

zueinander so ineinander ge-
brachten werden, dass die beiden
Tetraeder so ineinander ge-
brachten werden, dass die beiden
Tetraeder so ineinander ge-

setzt denkt, dass R_1R_2 auf R_1R_2 fällt. In solchen Fällen ist also nach der Tetraedertheorie in Übereinstimmung mit allen bisherigen Erfahrungen keine Isomerie zu erwarten, während die Strukturlehre hier isomere Formen möglich erscheinen liess.

Anders dagegen, wenn das Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Gruppen verbunden ist ($CR_1R_2R_3R_4$).

Stellt man eine solche Verbindung an der Hand eines Tetraedermodells dar, und vertauscht die Plätze zweier beliebiger Substituenten miteinander, so kann das hierdurch entstehende Tetraeder mit dem ursprünglichen nicht mehr zur Deckung gebracht werden, sie verhalten sich vielmehr wie Gegenstand zu Spiegelbild (Fig. 4).

Um z. B. von R_4 über R_3 , R_2 nach R_1 zu gelangen, muss man sich in dem einen Fall im Sinne einer Rechtsschraube, im andern im

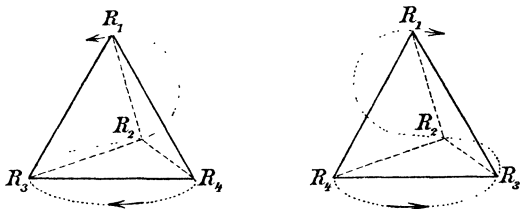


Fig. 4.

Sinne einer Linksschraube bewegen. Im übrigen sind an beiden Tetraedern sämtliche Atome in Bezug auf ihre wechselseitige Lage völlig gleich angeordnet, so dass irgend welche chemische Verschiedenheit der beiden Verbindungen undenkbar ist. Dagegen steht die verschiedene schraubenförmige Anordnung im Einklang mit einer Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes; denn eine solche tritt nur in asymmetrischen Medien auf.

Man bezeichnet ein mit vier verschiedenen Gruppen verbundenes Kohlenstoffatom nach *van't Hoff* als „asymmetrisches“ Kohlenstoffatom.

Wo also ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorliegt, wird man je zwei räumlich isomere (*stereomere*) Modifikationen zu erwarten haben, die sich zu einander wie Gegenstand zu Spiegelbild verhalten. Zufolge ihrer molekularen Asymmetrie lenken sie die Ebene des polarisierten Lichtes ab, und zwar in entgegengesetzter Richtung. In diesem Sinne betrachtet man die obigen Symbole als die „Konfiguration“ der rechts- und linksdrehenden Form. Die beiden aktiven Formen bezeichnet man als *enantiomorph*.

Die Erfahrung hat nun gelehrt, dass, wo immer ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden ist, auch eine *Rechts-* und *Linksform* (*d-* und *l-Form*) existiert, und dass mit dem Verschwinden der Asymmetrie, d. h. bei Gleichheit von mindestens zwei Substituenten des Kohlenstoffatoms, auch die optische Aktivität und Isomerie verschwindet.

Andererseits ist zum Zustandekommen enantiomorpher Formen nicht immer die Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms erforderlich. In einzelnen Fällen wird ohne Mitwirkung eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms durch eine ganz besondere Gruppierung im Molekül das Auftreten enantiomorpher, d. h. optisch aktiver Formen ermöglicht. Doch handelt es sich hierbei nur um Ausnahmefälle; praktisch kommen für molekulare Asymmetrie fast ausschliesslich die Verbindungen des asymmetrischen Kohlenstoffs in Betracht.

Von den überaus zahlreichen, asymmetrischen Kohlenstoff enthaltenden, optisch aktiven Verbindungen seien hier nur einige Beispiele genannt: Weinsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Mandelsäure, Traubenzucker, Amylalkohol, Coniin, Chinin.

19. Die racemische (r) Verbindung. Neben den beiden optisch aktiven Formen ist nun in den meisten Fällen eine dritte Modifikation desselben Körpers bekannt, der die beiden charakteristischen Eigenschaften der aktiven Formen fehlen: weder dreht sie in Lösung die Ebene des polarisierten Lichtes, noch besitzt sie im krystallisierten Zustande hemiedrische Flächen. Eine solche Verbindung kann durch Zusammenbringen gleicher Teile der d- und l-Modifikation erhalten werden, und ist umgekehrt nach später zu beschreibenden Methoden in die beiden optisch aktiven Formen spaltbar. Dementsprechend rührt ihre optische Inaktivität davon her, dass die beiden gleich grossen, aber entgegengesetzt gerichteten Drehungen der aktiven Formen sich paralysieren. Aus dem analogen Grunde heben sich die hemiedrischen Krystallflächen der aktiven Formen auf, um einer höheren Symmetriiform Platz zu machen. Das klassische Beispiel hierfür bietet die Traubensäure, entstanden aus gleichen Teilen d- und l-Weinsäure, von der auch die Bezeichnung Racemverbindung entlehnt ist (acide racémique = Traubensäure).

b. Die Gewinnung optisch aktiver Verbindungen.

Wie man durch Vereinigung der beiden optischen Antipoden die inaktive (racemische) Verbindung gewinnt, so kann man umgekehrt aus einer racemischen Verbindung durch Spaltung die aktiven Formen des betreffenden Körpers erhalten. Eine solche Spaltung aber erfordert wegen der Übereinstimmung der beiden Komponenten in den chemischen und physikalischen Eigenschaften ganz besondere Mittel.

Von den hierzu dienenden Methoden seien hier die wichtigsten genannt:

- | | |
|---|---------------------------------------|
| 1) Spaltung durch Anwendung aktiver Verbindungen, | } Methoden
von
<i>Pasteur</i> . |
| 2) " " " von Organismen, | |
| 3) Spontane Spaltung (Umwandlungstemperatur), | |
| 4) Spaltung durch fraktionierte Veresterung und Verseifung. | |

20. Spaltung durch Anwendung aktiver Verbindungen. Das Prinzip dieser Methode ist das folgende: Kombiniert man eine inaktive (Racem-)Verbindung, bestehend aus den beiden optischen Antipoden dA und lA mit ein und derselben optisch aktiven Substanz z. B. dB, so erhält man offenbar ein Gemisch der beiden optisch aktiven Verbindungen dAdB und lAdB. Die Raumformeln dieser beiden Körper verhalten sich ihrerseits natürlich nicht mehr wie Gegenstand zu Spiegelbild. In Übereinstimmung hiermit zeigen auch diese beiden Verbindungen in ihrem gesamten Verhalten wesentliche Differenzen. So besitzen solche Verbindungen z. B. sehr oft eine derartig verschiedene Löslichkeit, dass man sie durch fraktionierte Krystallisation von einander trennen kann. Hat man nun dAdB von lAdB auf diese Weise gesondert, so kann man durch einfache Spaltungsreaktionen dA und lA, jedes für sich, isolieren.

Diese von *Pasteur*⁹⁷⁾ entdeckte und zuerst zur Zerlegung von Traubensäure in d- und l-Weinsäure benutzte Methode findet sehr häufig Anwendung. Ursprünglich auf die Spaltung inaktiver Säuren oder Basen beschränkt, ist sie neuerdings durch *Erlenmeyer*⁹⁸⁾ und *Neuberg*⁹⁹⁾ auch auf andere Körperklassen ausgedehnt worden.

21. Spaltung durch Anwendung von Organismen¹⁰⁰⁾. Lässt man in der Lösung einer optisch inaktiven (Racem-)Verbindung gewisse Organismen, Hefearten, Spaltpilze vegetieren, so findet in vielen Fällen eine Aktivierung der Lösung statt, die dadurch verursacht wird, dass der betreffende Organismus resp. die in ihm wirksame Substanz, sein „Enzym“, die eine aktive Modifikation zerstört, während die enantiomorphe Form nahezu intakt bleibt.

Die Verschiedenheit im Verhalten solcher Organismen gegen die stereomeren (d- und l-)Formen eines Körpers ist darauf zurückzuführen, dass die Eiweisssubstanz der Organismen selbst asymmetrische, optisch aktive Moleküle besitzt. Einer optisch aktiven Substanz gegenüber sind aber die beiden enantiomorphen Formen nicht mehr gleichwertig.

97) Ann. chim. phys. (3) 38 (1853), p. 437.

98) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), p. 976.

99) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), p. 1192.

100) *Pasteur*, Paris C. R. 46 (1858), p. 615; 51 (1860), p. 298.

22. Spontane Spaltung (Umwandlungstemperatur). In einigen Fällen gelingt die Spaltung eines Racemkörpers in die optischen Antipoden ohne Zuhilfenahme einer aktiven Verbindung, lediglich durch Krystallisation. Aus einer Lösung von traubensaurem Natrium-Ammonium scheiden sich beim Verdunsten neben einander die enantiomorphen Krystalle des d-weinsauren und des l-weinsauren Salzes ab, sodass sie mechanisch durch Auslesen von einander getrennt werden können (*Pasteur*)¹⁰¹). Bemerkenswert ist hierbei, dass die Abscheidung der beiden aktiven weinsauren Salze neben einander nur bei Temperaturen unter 27° erfolgt (*Umwandlungstemperatur*), während oberhalb 27° das inaktive Salz, das Racemat, auskrystallisiert. Von den Fällen, in denen diese Methode angewandt worden ist, sei die Spaltung des Methylmannosids¹⁰²) und des Isohydrobenzoin¹⁰³) genannt.

23. Spaltung durch fraktionierte Veresterung und Verseifung¹⁰⁴). Die Basis für diese von *Marckwald* und *McKenzie*¹⁰⁵) entdeckte Spaltungsmethode bildet die Thatsache, dass zwei optische Antipoden einer und derselben optisch aktiven Substanz gegenüber mit verschieden grosser Geschwindigkeit reagieren, vorausgesetzt, dass „der Verlauf der betreffenden Reaktion ihrer chemischen Natur nach von der räumlichen Lagerung der Atome im Molekül abhängig ist“. Dies ist erfahrungsgemäss bei der Esterbildung in hohem Masse der Fall. Indem man nun die betreffende Reaktion nach einiger Zeit unterbricht, kann man den einen, schneller in Reaktion getretenen Antipoden von dem anderen, der an der Reaktion gar nicht oder erst in geringerem Masse Teil genommen hat, bis zu einem gewissen Grade trennen.

24. Zusammenhang zwischen der Konfiguration und der Enzymwirkung. Im Anschluss an die Methode der Spaltung von Racemkörpern durch Organismen sei hier einiges über den Zusammenhang zwischen räumlicher Anordnung im Molekül (*Konfiguration*) und der Enzymwirkung mitgeteilt, worüber besonders die Untersuchungen *E. Fischer's* die interessantesten Aufschlüsse gegeben haben.

So zeigte sich bei den Verbindungen der Zuckergruppe, die infolge der Anwesenheit mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome im Molekül

101) *Ann. chim. phys.* (3) 24 (1848), p. 442; 28 (1850), p. 56; 38 (1853), p. 437.

102) *E. Fischer* und *Beensch*, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 29 (1896), p. 2927.

103) *Erlenmeyer*, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 30 (1897), p. 1531.

104) Unter „Veresterung“ versteht man die Kombinierung eines Alkohols mit einer Säure, unter „Verseifung“ die Spaltung eines „Esters“ in Alkohol und Säure.

105) *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 32 (1899), p. 2130; 34 (1901), p. 469.

sehr komplizierte Gebilde im Sinne der Stereochemie darstellen, ein bemerkenswerter Parallelismus zwischen sterischer Ähnlichkeit und Enzymwirkung: sterisch einander sehr nahestehende Körper reagieren gewissen Enzymen, z. B. Hefe gegenüber mit gleicher Geschwindigkeit, während sterisch von einander sehr verschiedene Körper auch wesentlich von einander abweichende Reaktionsgeschwindigkeiten aufweisen¹⁰⁶), sodass andererseits das Verhalten gegen Enzyme zur Erkennung stereochemischer Differenzen dienen kann.

Eine Erklärung für das verschiedene Verhalten eines Enzyms gegen sterisch verschiedene Körper, worunter keineswegs nur Spiegelbildisomere zu verstehen sind, liegt nach *E. Fischer* in dem asymmetrischen Bau des Enzymmoleküls: wenn ein Angriff eines Enzyms auf ein Molekül erfolgen soll, muss eine Ähnlichkeit der molekularen Konfiguration des Enzyms und des Angriffsobjektes bestehen wie zwischen „Schloss und Schlüssel“¹⁰⁷).

25. Die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden. Allen optisch aktiven Verbindungen ist die Fähigkeit gemeinsam, unter gewissen Bedingungen ihre Aktivität einzubüssen und in das Racemat überzugehen.

Eine solche Inaktivierung (*Racemisierung*) wird in erster Linie durch die Wärme, ferner durch gewisse katalytisch wirkende Agentien, wie Säuren oder Basen bewirkt. Zum Verständnis dieser Thatsache hat man sich zu vergegenwärtigen, dass die Stabilität der beiden aktiven Modifikationen nur eine geringe ist. „Kinetisch ist vorauszusehen, dass, wenn die Stabilität eine geringe ist und zu Umwandlung führt, Gleichgewicht bei der inaktiven Mischung liegen muss. Da in Anbetracht der vollständigen mechanischen Symmetrie das Streben nach Umwandlung bei beiden Isomeren gleich ist, wird stets von dem im Überschuss vorhandenen Isomeren mehr zur Umwandlung gelangen, bis also gleiche Quantitäten beider Modifikationen vorhanden sind“¹⁰⁸).

Hierin liegt zugleich die Erklärung für die experimentell bewiesene Thatsache, dass aus einer Racemverbindung durch Erhitzen oder andere katalytische Einflüsse niemals ein optisch aktiver Körper entstehen kann. Die direkte Umwandlung einer optisch aktiven Verbindung in ihren Antipoden unter Vermeidung des Racemats gelang

106) *E. Fischer* u. *Thierfelder*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27 (1894), p. 2036; *E. Fischer*, Ztschr. physiol. Chem. 26 (1898), p. 60.

107) Ztschr. physiol. Chem. 26 (1898), p. 82; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27 (1894), p. 2992.

108) *van't Hoff*, Die Lagerung der Atome im Raume, 1894, p. 32; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10 (1877), p. 1620.

*Walden*¹⁰⁹) in einer Reihe von Fällen dadurch, dass er in der betreffenden optisch aktiven Verbindung $CR_1R_2R_3R_4$ einen der am asymmetrischen Kohlenstoffatom stehenden Substituenten durch einen andern (R_5) ersetzte, wodurch, unter bestimmten Bedingungen, eine neue optisch aktive Substanz entstand; wurde sodann diese Substitution durch gewisse Agentien wieder rückgängig gemacht, so resultierte die Verbindung $CR_1R_2R_3R_4$ in Form des optischen Antipoden des Ausgangsmaterials.

26. Die Bildung von Körpern mit asymmetrischem Kohlenstoff.

Beim Aufbau einer Verbindung des asymmetrischen Kohlenstoffatoms aus symmetrischem Material wird niemals direkt ein optisch aktives Produkt erhalten. Eine so gewonnene Verbindung ($CR_1R_2R_3R_4$) stellt stets ein optisch inaktives, äquimolekulares Gemenge der beiden enantiomorphen Formen dar.

Die Erklärung hierfür bietet nach *Le Bel* das „Gesetz der grossen Zahlen“: „Kann ein Ereignis sich auf zweierlei Weise vollziehen und liegt keinerlei Grund vor, dass die erste Art vor der zweiten den Vorzug verdient, so wird, wenn das Ereignis m -mal nach der ersten und m' -mal nach der zweiten Art stattgefunden hat, das Verhältnis m/m' sich der Einheit nähern, wenn $m + m'$ über alle Grenzen wächst. Wenn nun aus einem symmetrischen Körper ein asymmetrischer durch Substitution entstanden ist, so ist die Asymmetrie durch die stattgehabte Substitution eingeführt. Das Radikal oder das Atom, dessen Substitution die Dissymmetrie bewirkt hat, besass früher eine Homologe, welche mit ihm symmetrisch war in Bezug auf einen Punkt oder eine Ebene der Symmetrie. Da diese Radikale sich in ganz ähnlichen dynamischen und geometrischen Bedingungen vorfinden, so muss, falls m und m' angeben, wie oft jedes von ihnen substituiert worden ist, m/m' sich der Einheit nähern, wenn die Zahl dieser Substitutionen über jede messbare Grenze hinauswächst. Wenn daher die Substitution eines dieser homologen Radikale den rechtsdrehenden Körper erzeugt, so wird das andere den linksdrehenden bilden, und beide werden demnach in gleichen Mengen anwesend sein“¹¹⁰).

Der künstliche Aufbau optisch aktiver Verbindungen gelingt daher nur auf dem Umwege über die Racemkörper, aus denen dann die aktiven Formen durch Spaltung erhalten werden.

Im Gegensatze hierzu ist der lebende Organismus zur direkten

109) *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 28 (1895), p. 2766; 29 (1896), p. 133; 30 (1897), p. 3146; 32 (1899), p. 1833 u. s. w.

110) *Bull. soc. chim.* (2) 22 (1874), p. 346.

Bildung aktiver Substanzen aus inaktivem Material in hohem Grade befähigt. So bildet die Pflanze aus Kohlensäure und Wasser die grosse Zahl der optisch aktiven Kohlenhydrate.

Die Erklärung hierfür liegt nach *E. Fischer's* Theorie darin, dass die Kohlensäure von den komplizierten optisch aktiven Substanzen des Chlorophyllkornes resp. der assimilierenden Pflanzenzelle gebunden wird, und dass dann unter dem Einfluss der einmal bestehenden Asymmetrie auch die synthetische Umwandlung in Zucker sich asymmetrisch vollzieht¹¹¹⁾.

Mit dieser Erklärung war zugleich für die direkte künstliche Synthese eines aktiven Körpers der Weg vorgezeichnet: Wenn man von einer Verbindung *AB*, bestehend aus dem optisch aktiven Teil *A* und dem inaktiven *B* ausgeht, in *B* ein asymmetrisches Kohlenstoffatom einführt, und den ursprünglichen aktiven Teil *A* nunmehr abspaltet, so sollte die aus *B* synthetisch erhaltene Verbindung *B'* eventuell optisch aktiv sein.

Nachdem eine Reihe von Forschern vergebliche Versuche nach dieser und ähnlicher Richtung hin angestellt hatten, gelang es kürzlich *Marckwald*, dies interessante Problem zu lösen. Das Wesentliche seiner Methode ist die direkte Bildung einer optisch aktiven Substanz aus inaktivem Material unter Mitwirkung einer anderen optisch aktiven Verbindung. Für die, hierdurch noch nicht aufgeklärte *Primärentstehung* optisch aktiver Substanz in der Natur sucht neuerdings *Byk* eine experimentell begründete Erklärung zu geben¹¹²⁾.

c. Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

27. Verbindungen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Betrachten wir im folgenden solche Verbindungen, in denen zwei oder mehr asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind. Einen Körper, der zwei asymmetrische Kohlenstoffatome in direkter Bindung enthält, können wir, wie die Figur 5 zeigt, durch zwei in einer Ecke zusammenstossende Tetraeder darstellen. Genau so gut wie die in der Figur dargestellte Konfiguration entspricht nun aber den Voraussetzungen der Theorie jede andere, durch Drehung der beiden Tetraeder um ihre Verbindungsaxe erhaltene Stellung. Hieraus würde sich eine zahllose Menge von Isomeren ergeben. Dem aber wider-

111) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27 (1894), p. 3230; s. auch *van't Hoff*, Die Lagerung der Atome im Raume 1894, p. 29.

112) *Marckwald*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37 (1904), p. 349; *Byk*, Ztschr. physik. Chem. 49 (1904), p. 641.

sprechen die experimentellen Erfahrungen. Man muss vielmehr annehmen, dass von allen möglichen Konfigurationen eine die stabilste ist. „Bei der durch die Grundauffassung zugelassenen ‘freien Drehung’

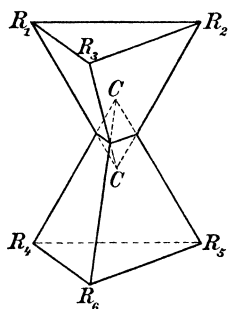
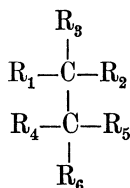


Fig. 5.

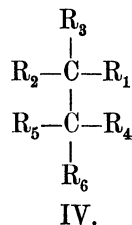
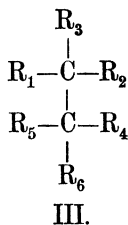
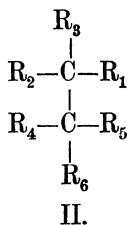
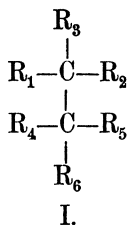
wird die gegenseitige Wirkung der Gruppen $R_1R_2R_3$ einer- und $R_4R_5R_6$ andererseits zu einer einzigen ‘bevorzugten Konfiguration’ führen. Deren Wahl ist vorläufig einerlei und wir nehmen als solche die von der Figur vorgestellte Lage, wo R_1 über R_4 , R_2 über R_5 , R_3 über R_6 befindlich ist“¹¹³⁾.

Ermitteln wir nunmehr, wieviel Stereomere bei Wahrung der „bevorzugten Konfiguration“ möglich sind. Zu diesem Zwecke stellen wir uns die Kombination der beiden Tetraeder durch eine Art Projektion in der Ebene nach E. Fischer folgendermassen dar:



aus der man die entsprechenden räumlichen Tetraedersymbole leicht rekonstruieren kann.

Vertauscht man nun R_1 mit R_2 oder R_4 mit R_5 , so erhält man neben der obigen Form I. die folgenden drei Stereomeren¹¹⁴⁾:



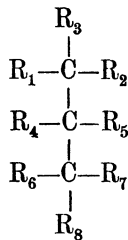
Dagegen führt z. B. die Vertauschung von R_1 und R_3 in I. zu keinem neuen Isomeren. Denn im Sinne der Voraussetzung einer „bevorzugten Konfiguration“ würde sich das obere Tetraeder so drehen, dass II. resultiert.

113) *van't Hoff*, Die Lagerung der Atome im Raume, 1894, p. 36; cf. 1877, p. 6.

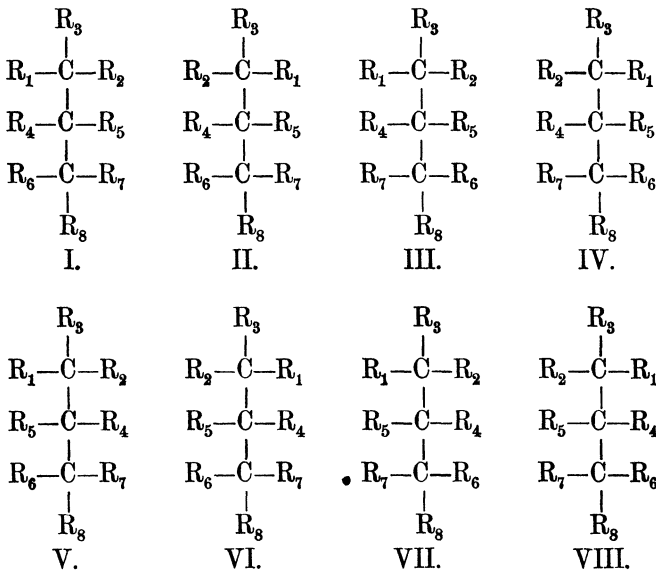
114) Durch Vertauschung zweier an *verschiedene* Kohlenstoffatome gebundenen Gruppen, z. B. R_1 und R_4 würden keine Stereomere, sondern Strukturisomere resultieren.

Von diesen vier Symbolen verhalten sich je zwei wie Gegenstand zu Spiegelbild, und zwar I und IV, II und III. Sie stellen je zwei zueinander gehörige optische Antipoden dar.

28. Verbindungen mit drei und vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Bei Körpern, die drei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, wächst die Zahl der Stereoisomeren auf acht. Eine Verbindung des Typus:



wird durch Vertauschung von R_1 mit R_2 , R_6 mit R_7 zunächst vier Stereoisomere geben, deren Zahl sich verdoppelt, wenn man in ihnen R_4 mit R_5 vertauscht:



Hier stellen I. und VIII., II. und VII., III. und VI., IV. und V. optische Antipoden dar.

Die entsprechende Aufzählung zeigt unmittelbar, dass bei Anwesenheit von vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen die Anzahl der aktiven Formen 16 beträgt, von denen wieder je zwei optische Antipoden darstellen.

29. Allgemeine Regeln über die Anzahl der Stereoisomeren.
Allgemein beträgt daher bei Verbindungen mit n asymmetrischen Kohlenstoffatomen die Anzahl der stereoisomeren Formen

$$2^n.$$

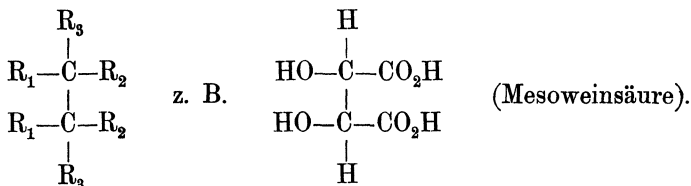
Für die Richtigkeit dieser Formel sind zahlreiche experimentelle Belege vorhanden. In vielen Fällen sind die hiernach zu erwartenden Stereoisomeren bereits vollzählig, oder zum grossen Teil bekannt.

Der für die Anzahl der Stereoisomeren gegebene Ausdruck 2^n bedarf nun aber gewisser Einschränkungen, weil nämlich bei Kongruenz mehrerer im Molekül vorhandener asymmetrischer Kohlenstoffatome

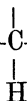
1) die Asymmetrie sich innerhalb des Moleküls selbst aufheben kann, und

2) mehrere der sonst denkbaren aktiven Formen einander gleich werden.

1. Es giebt Körper, bei denen trotz des Vorhandenseins asymmetrischer Kohlenstoffatome eine Spaltung in aktive Formen unmöglich ist. Solche Verbindungen treten da auf, *wo zwei oder eine andere gerade Anzahl von asymmetrischen Kohlenstoffatomen vorhanden, im übrigen aber das Molekül derart symmetrisch gebaut ist, dass die unter einander verschiedenen Gruppen, die an dem einen asymmetrischen Kohlenstoffatom haften, dieselben sind wie an einem korrespondierenden andern:*

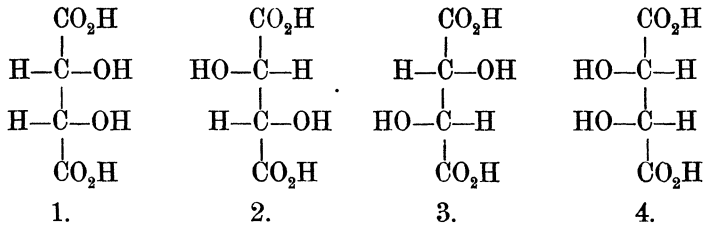


Beide Kohlenstoffatome, das obere wie das untere, sind bei der Meso-weinsäure asymmetrisch, denn sie sind mit vier verschiedenen Substituenten (H, OH, CO₂H und OH-C-CO₂H) verbunden.



Die Gruppierung dieser Substituenten ist aber eine solche, dass oberhalb und unterhalb einer zwischen den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen gedachten Ebene Symmetrie herrscht.

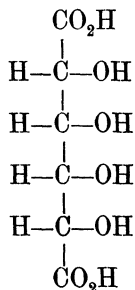
Im allgemeinen Schema der vier, bei Anwesenheit von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen möglichen Stereoisomeren, stellen sich die isomeren Weinsäuren folgendermassen dar.



Symb. 1 ist offenbar mit der obigen Formel identisch. Symb. 2 und 3 besitzen keine Symmetrieebenen, sie sind durch Drehung in der Papierebene nicht zur Deckung zu bringen, verhalten sich vielmehr wie Spiegelbilder zu einander. Sie repräsentieren die beiden aktiven Formen, die l- und d-Weinsäure. 1. und 4. dagegen sind mit einander identisch, denn sie können durch Drehung um 180° in der Papierebene zur Deckung gebracht werden. Sie stellen den inaktiven, nicht spaltbaren Typus der Weinsäure, die Mesoweinsäure dar. Die Inaktivität wird hervorgerufen durch intramolekulare Kompensation zweier asymmetrischer Komplexe, resp. die Symmetrie der Formel.

Die Zahl der Stereoisomeren beträgt demnach hier nur drei.

2. Der unter 2) genannte Fall, in dem die Zahl der aktiven Formen 2^n sich verringert, liegt z. B. bei den Zuckersäuren vor. Schreiben wir dieselbe:



so sollten nach der allgemeinen Regel zufolge der Anwesenheit von vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen zunächst 16 Isomere resultieren. Bezeichnen wir die Gruppierung $\text{H}-\text{C}-\text{OH}$ mit +, die daraus durch Umtausch gewonnene $\text{HO}-\text{C}-\text{H}$ mit -, so lassen sich die 16 Isomeren durch folgende acht Typen darstellen¹¹⁵⁾:

1	2	3	4	5	6	7	8
+ -	+ -	+ -	+ -	- +	+ -	+ -	+ -
+ -	+ -	+ -	- +	+ -	+ -	- +	- +
+ -	+ -	- +	+ -	+ -	- +	+ -	- +
+ -	- +	+ -	+ -	+ -	- +	- +	+ -

115) van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume, 1894, p. 56.

Nun können die beiden Formen 1 durch Drehung um 180° in der Papierebene zur Deckung gebracht werden, da hierbei $+$ in $-$ und $-$ in $+$ übergeht. Sie sind also identisch. Ferner sind sie infolge ihres symmetrischen Baues durch intramolekulare Kompensation inaktiv und unspaltbar. Dasselbe gilt von den beiden identischen Formen 8. Identisch sind ferner die (aktiven) Formen 2 mit 5, und endlich 3 mit 4, denn auch diese können durch Drehung um 180° in der Papierebene zur Deckung gebracht werden. Es bleiben demnach in diesem Fall acht aktive und zwei inaktive unspaltbare Formen.

Diese sämtlichen zehn Stereoisomeren sind bei den Zuckersäuren experimentell gefunden worden.

Wenn demnach, wie in 1) und 2), eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen vorliegt, von denen jedes asymmetrisch, aber mit einem andern kongruent ist, so erleidet die Formel 2^n folgende Einschränkung:

$$N = 2^{n-1} + 2^{\frac{n}{2}-1}$$

$$Na = 2^{n-1} \qquad Ni = 2^{\frac{n}{2}-1},$$

wo n die Anzahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome,

N die Gesamtzahl der möglichen Stereoisomeren,

Na die Anzahl der optisch aktiven, Ni die der inaktiven, nicht spaltbaren Formen darstellt¹¹⁶⁾.

Die Anzahl der Racemformen ergibt sich aus folgender einfacher Überlegung: Da einer jeden optisch aktiven Verbindung eine solche von gleich grossem, aber entgegengesetzt gerichtetem Drehungsvermögen entspricht, und da beide zu einer Racemform zusammentreten, so ist, wenn Na die Zahl der aktiven Formen bedeutet, die Zahl der Racemverbindungen

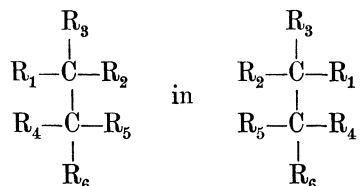
$$r = \frac{1}{2} Na.$$

30. Umlagerungen aktiver Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Eine optisch aktive Verbindung mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom liefert als einziges Umlagerungsprodukt (z. B. beim Erhitzen) ihren optischen Antipoden, der mit dem ursprünglich vorhandenen Körper ein inaktives Gemenge bildet (s. Nr. 25). Bei Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen sind die Verhältnisse komplizierter.

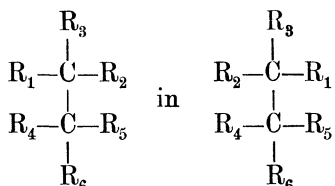
In einem Molekül, das zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, kann eine Konfigurationsänderung sowohl an dem einen, wie an

116) Bezüglich einer weiteren Einschränkung der Formel 2^n bei „Pseudoasymmetrie“ vgl. *E. Fischer*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24 (1891), p. 1839 u. 4214.

dem anderen asymmetrischen Kohlenstoffatom vor sich gehen. In diesem Falle wird offenbar der Körper:



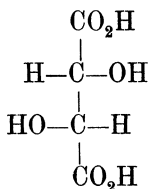
übergehen und somit das Spiegelbild des ursprünglichen Körpers, sein optischer Antipode, resultieren. Die Umwandlungsgeschwindigkeit braucht aber nicht für beide asymmetrische Kohlenstoffatome die gleiche zu sein. Vielmehr kann sich eine der beiden asymmetrischen Gruppierungen umlagern, während die andere noch unverändert bleibt. Hierbei geht z. B.



über. Wie man sieht, verhalten sich diese beiden Symbole nicht wie Gegenstand zu Spiegelbild. Sie stellen demnach keine optischen Antipoden, sondern optisch aktive Stereomere im allgemeinen Sinne dar.

31. Konfigurationsbestimmung bei Stereomeren. Eine Entscheidung, welches von zwei Spiegelbildsymbolen der d-, und welches der l-Form einer aktiven Verbindung entspricht, lässt sich nicht erbringen. Die Wahl zwischen den beiden Spiegelbildern für eine bestimmte aktive Form, z. B. die d-Zuckersäure, muss willkürlich getroffen werden. „Nachdem das geschehen“, sagt *E. Fischer*¹¹⁷), „hört aber jede weitere Willkür auf; vielmehr sind nun die Formeln für alle optisch aktiven Verbindungen, welche jemals mit der Zuckersäure experimentell verknüpft worden, festgelegt.“

Hieran anknüpfend hat *Fischer* für die d-Weinsäure die Konfiguration



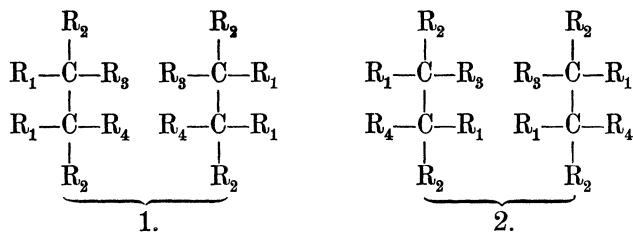
ermittelt¹¹⁸).

117) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27 (1894), p. 3217.

118) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29 (1896), p. 1377.

Von einer solchen Willkür unabhängig aber ist die Wahl des „Typus“, zu dem die aktiven Formen einer, mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthaltenden Verbindung gehören, wobei unter „Typus“ der für eine Racemform in Betracht kommende Komplex zweier Spiegelsymbole zu verstehen ist.

Finden wir z. B., dass eine optisch aktive Verbindung $CR_1R_2R_3 - CR_1R_2R_4$ beim Ersatz von R_4 durch R_3 einen inaktiven, unspaltbaren Körper $CR_1R_2R_3 - CR_1R_2R_3$ liefert, so muss diese Verbindung dem Typus 1. angehören;



Denn aus dem Typus 1. entsteht offenbar beim Ersatz von R_4 durch R_3 eine symmetrische Formel von der Art der durch intramolekulare Kompensation inaktiven Mesoweinsäure, während Typus 2. hierbei eine aktive Verbindung von der Art der d- oder l-Weinsäure ergeben müsste.

d. Numerischer Wert des Drehungsvermögens.

32. Allgemeines. Der numerische Wert des optischen Drehungsvermögens einer Substanz wird ausgedrückt durch die Molekularrotation $[M]$, d. h. das Produkt aus dem Molekulargewicht und der spezifischen Rotation $[\alpha]$, dividiert durch 100.

Die spezifische Drehung ist für flüssige, im reinen Zustand untersuchte Körper

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d},$$

wo α den bei der Versuchstemperatur beobachteten Drehungswinkel, l die Länge der drehenden Schicht in Dezimetern, und d die Dichte bezeichnet.

Für Körper, die in einem indifferenten Lösungsmittel untersucht werden, ist

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p \cdot d},$$

wo p die Anzahl Gramme aktiver Substanz in 100 g Lösung, d die Dichte der Lösung bezeichnet.

Die spezifische Drehung eines aktiven Körpers wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst.

Bei flüssigen, in reinem Zustande untersuchten Körpern hängt sie von der Temperatur und der angewandten Lichtart ab. Man fügt daher dem Zeichen $[\alpha]$ eine diesbezügliche Angabe zu, z. B. $[\alpha]_D^{20}$ für 20° und die D -Linie im Natriumspektrum.

Bei gelösten Körpern kommen hierzu noch als sehr wesentliche Momente das Lösungsmittel und die Konzentration.

Da die Art dieser Einflüsse mit der geometrischen Konfiguration in keinem innigen Zusammenhange steht, so dürfen wir hier von ihrer Behandlung absehen und auf die Darstellung von *Landolt*¹¹⁹⁾ verweisen.

Dagegen mögen hier einige Gesetzmässigkeiten besprochen werden, die die Grösse des Drehungsvermögens mit der Massenverteilung im Molekül und mit dem Drehungsvermögen der einzelnen Bestandteile des Moleküls verbinden.

33. Die Hypothese von Guye und Crum Brown. Ersetzt man an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom einen der Substituenten durch irgend ein anderes Element oder Radikal, so findet ganz allgemein eine mehr oder weniger grosse Änderung der Drehung, eventuell auch eine Umkehrung der Drehungsrichtung statt.

Die Gesetze, nach denen sich diese Änderungen vollziehen, sucht die Hypothese von *Guye*¹²⁰⁾ und *Crum Brown*¹²¹⁾ zu fixieren. Die Auffassung *Guye's* ist im wesentlichen die folgende: Im Tetraeder $C(R)_4$ befindet sich das Kohlenstoffatom im Schnittpunkte der sechs einander schneidenden Symmetrieebenen, d. h. im Schwerpunkte. Betrachten wir irgend eine dieser Ebenen und dasjenige Eckenpaar, dessen Verbindungslinie diese Ebene senkrecht schneidet, so wird man annehmen dürfen, dass bei Verschiedenheit der Gewichte g_1 und g_2 zweier Gruppen, die an dem Eckenpaar haften, das Kohlenstoffatom vermöge der verschieden grossen Anziehung von g_1 und g_2 aus der Symmetrieebene heraustreten wird.

Die Differenz der Gruppengewichte $g_1 - g_2$ giebt somit ein gewisses Mass für den Abstand des Kohlenstoffatoms von der ursprünglichen Symmetrieebene.

Bildet man nun für ein asymmetrisches Kohlenstoffatom das Produkt der sechs Differenzen

119) *Landolt*, Das optische Drehungsvermögen, 1898.

120) Paris C. R. 110 (1890), p. 714; 111 (1891), 745; 114 (1892), p. 473; 116 (1893), p. 1133, 1378, 1451, 1454, etc.

121) Edinb. Proc. Roy. Soc. 17 (1890), p. 181.

$$P = (g_1 - g_2)(g_1 - g_3)(g_1 - g_4)(g_2 - g_3)(g_2 - g_4)(g_3 - g_4),$$

so schien es denkbar, dass dieses „Asymmetrieprodukt“ P ein vergleichbares Mass für die Grösse der Drehung liefert.

Zunächst entspricht es den beiden Hauptbedingungen, dass nämlich

1) bei Gleichheit zweier Gruppen $P = 0$, d. h. das Molekül symmetrisch, resp. optisch inaktiv wird;

2) bei Vertauschung zweier Gruppen mit einander das Vorzeichen von P sich umkehrt, d. h. der optische Antipode entsteht.

Mit den Änderungen des „Asymmetrieproduktes“ sollten nun die Änderungen des Drehungsvermögens Hand in Hand gehen; es sollte z. B.

1) dem Maximum der Asymmetrie ein Maximum der optischen Drehung entsprechen;

2) bei gleicher Grösse der Gewichte zweier am asymmetrischen Kohlenstoff stehender Gruppen Inaktivität herrschen, u. s. w.

Die Versuche haben aber diese Hypothese nur in relativ beschränktem Masse bestätigt, vielmehr zeigten sie, dass es keineswegs nur auf die Masse der am asymmetrischen Kohlenstoffatom haftenden Gruppen ankommt, sondern auch auf ihre chemische Natur, ihre gegenseitige Lage, ihre Konfiguration u. s. w.¹²²). Von den innerhalb dieser Grenzen gefundenen Gesetzmässigkeiten sei nur das von *Tschugaeff*¹²³) aus zahlreichen Beobachtungen abgeleitete „Stellungsgesetz“ genannt, welches besagt, dass der optische Einfluss einer Gruppe um so grösser ist, je näher sie dem asymmetrischen Kohlenstoffatom steht, dass derselbe dagegen sinkt, wenn die betreffende Gruppe durch Zwischenglieder von dem asymmetrischen Kohlenstoffatom getrennt wird.

34. Die optische Superposition. Die Drehungsgrösse einer Verbindung, die mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, steht zu den Drehungswerten (optischen Effekten) der einzelnen, das Molekül bildenden asymmetrischen Gruppen in einem einfachen mathematischen Verhältnis. Wie nämlich *van't Hoff*¹²⁴) schon im Jahre 1875 angenommen, und *Guye*¹²⁵) und *Walden*¹²⁶) in neuerer Zeit experimentell bewiesen haben, ist die Drehungsgrösse einer solchen Verbindung gleich der Summe resp. Differenz der optischen Effekte der einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffatome (*Gesetz der optischen Superposition*).

122) *Guye* u. *Chavanne*, Bull. soc. chim. (3) 15 (1895), p. 195.

123) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31 (1898), p. 1775.

124) Bull. soc. chim. (2) 23 (1875), p. 298.

125) *Guye* u. *Gautier*, Paris C. R. 119 (1894), p. 740, 953; *Guye* u. *Jordan*, Paris C. R. 120 (1895), p. 632; *Guye*, Paris C. R. 121 (1895), p. 827; *Guye* u. *Goudet*, Paris C. R. 122 (1896), p. 932.

126) Ztschr. physik. Chem. 15 (1894), p. 638; 17 (1895), p. 721.

Die experimentellen Ergebnisse haben dies Gesetz in allen untersuchten Fällen bestätigt.

35. Das Gesetz von Oudemans-Landolt. Eine besondere Betrachtung erfordert das Verhalten von Salzen aktiver Säuren oder Basen. Nach den Beobachtungen von *Oudemans* und *Landolt* ist die molekulare Drehung verschiedener Salze derselben aktiven Säure oder Base in verdünnter wässriger Lösung die gleiche¹²⁷⁾.

Die Erklärung hierfür liegt in der Theorie der elektrolytischen Dissoziation, nach welcher Salze in verdünnter wässriger Lösung in Säure- und Base-Ion gespalten sind.

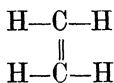
Die beobachtete Drehung ist also in derartigen Fällen nur von dem aktiven Säure- oder Base-Ion abhängig, und demgemäss für verschiedene Salze derselben aktiven Säure oder Base die gleiche.

Nach den Untersuchungen von *H. Hädrich*¹²⁸⁾ kann das *Oudemans-Landolt'sche* Gesetz dahin ausgedehnt werden, dass es lautet:

„Das Drehungsvermögen nicht allein von Salzen, sondern überhaupt von Elektrolyten, ist in annähernd vollständig dissoziierten Lösungen unabhängig von dem inaktiven Ion.“

e. Ungesättigte Kohlenstoffverbindungen¹²⁹⁾.

36. Geometrische Isomerie. Eine neue Art von Raumisomerie lernen wir bei den Kohlenstoffverbindungen mit doppelter Bindung, den Derivaten des Äthylens



kennen. Zur räumlichen Darstellung solcher Verbindungen denken wir uns zwei Tetraeder so miteinander verknüpft, dass sie sich mit je zwei Ecken resp. einer ganzen Kante durchdringen oder berühren (Fig. 6). Dadurch fallen an jedem Tetraeder zwei Ecken fort und es bleiben im ganzen vier übrig, entsprechend den vier an den beiden Kohlenstoffatomen haftenden Gruppen.

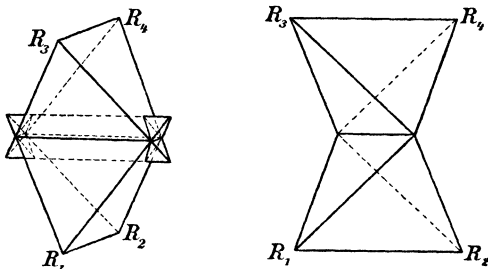


Fig. 6.

127) *Landolt*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6 (1873), p. 1077; *Oudemans*, *Liebig's Ann. d. Chem.* 197 (1879), p. 48, 66.

128) *Ztschr. physik. Chem.* 12 (1893), p. 489.

129) Unter „ungesättigten“ Kohlenstoffverbindungen versteht man solche, in denen zwei Kohlenstoffatome durch je zwei resp. drei Valenzen an einander gebunden sind.

Nach dieser Darstellung liegen also die vier Substituenten in einer Ebene mit den Äthylkohlenstoffatomen.

Verbindungen des Typus $CR_1R_2=CR_3R_4$ können nun wie Fig. 7 zeigt, in zwei stereomeren Formen auftreten, die sich dadurch von

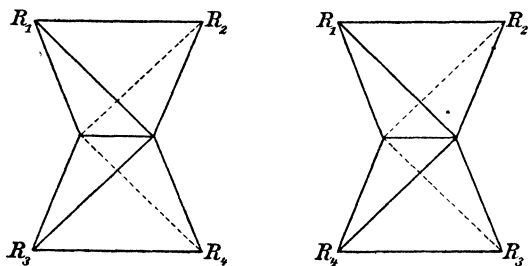


Fig. 7.

einander unterscheiden, dass in dem einen Falle R_1 und R_3 , im anderen R_1 und R_4 sich gegenüberstehen.

Zum Zustandekommen einer solchen Stereomerie ist aber nicht einmal eine Verschiedenheit sämtlicher

vier Gruppen erforderlich. Auch Verbindungen des Typus $CR_1R_2=CR_1R_2$ sind dieser Isomerie fähig, je nachdem R_1 und R_1 , oder R_1 und R_2 einander gegenüberstehen. (Geometrische Isomerie.)

Es handelt sich demnach hier nicht um Spiegelbildisomerie, wie bei den Verbindungen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms. *Da sämtliche Atome einer solchen Verbindung in einer Ebene liegen, fehlt hier die Grundbedingung für die Enantiomorphie, nämlich die Asymmetrie. Demgemäss besitzen solche Verbindungen auch keine optische Aktivität.*

Einen neuerdings beobachteten Fall von optischer Aktivität bei Äthylenderivaten erklärt *Erlenmeyer*¹³⁰⁾ durch die Annahme von Zwischenstellungen, die beim gegenseitigen Übergang zweier geometrisch isomerer resultieren. Die Umwandlung der einen Form in die andere wird nämlich (vgl. Fig. 7) durch eine Drehung, z. B. des

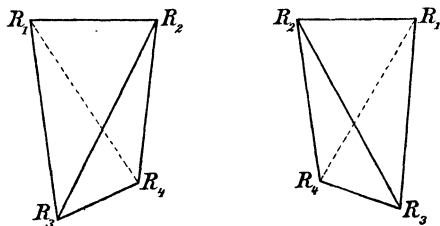


Fig. 8.

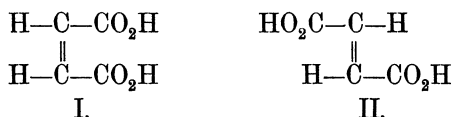
oberen Tetraeders um die Vertikale durch einen Winkel von 180° bewirkt, so dass nach der Drehung die ursprünglich gemeinsamen Kanten beider Tetraeder wieder zusammenfallen. Zwischen Anfangs- und Endlage giebt es eine Zwischenstellung, in der diese Kanten unter 90° gekreuzt sind, und welche eine labile Gleichgewichtsform der beiden Tetraeder darstellt. In diesem Falle liegen die einzelnen Atome und Gruppen des Moleküls nicht mehr in einer Ebene; viel-

130) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), p. 2340.

mehr befinden sich $R_1 R_2 R_3 R_4$ auf den Ecken eines langgezogenen Tetraeders. Je nachdem man nun die Drehung im einen oder anderen Sinne ausgeführt denkt, erhält man in den entgegengesetzten Zwischenstellungen enantiomorphe Formen, und somit die Möglichkeit der Aktivität¹³¹⁾ (Fig. 8).

Die Unterschiede zwischen geometrisch Isomeren sind wesentlich andere und wesentlich grössere als die zwischen Spiegelbildisomeren. Während optische Antipoden zufolge der Gleichheit aller molekularer Dimensionen in allen chemischen und physikalischen Eigenschaften, von der Krystallform und der optischen Drehungsrichtung abgesehen, übereinstimmen, zeigen geometrisch Isomere wegen der verschiedenen gegenseitigen Lage der Atome zu einander in chemischer wie physikalischer Hinsicht ein völlig verschiedenes Verhalten.

Das klassische Beispiel für die geometrische Isomerie bildet die Äthylendicarbonsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{H} = \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ in ihren beiden Formen: der Maleinsäure (I) und der Fumarsäure (II).



Die Maleinsäure wird als „plansymmetrische“, die Fumarsäure als „centrisch symmetrische“ Form bezeichnet. Die relative Stellung der unter einander gleichen Substituenten (z. B. der CO_2H -Gruppen) kommt zum Ausdruck in der Benennung der Maleinsäure als cis-, der Fumarsäure als trans-Modifikation.

Charakteristisch für geometrisch Isomere ist ihre verschiedene Stabilität; diese ist abhängig von der mehr oder weniger grossen Anziehung, die die in Nachbarstellung befindlichen Gruppen (in diesem Falle CO_2H und CO_2H resp. CO_2H und H) auf einander ausüben. Im engsten Zusammenhange hiermit steht die Überführbarkeit der einen Modifikation in die andere, der labilen in die stabile. Im vorliegenden Falle stellt die cis-Form, die Maleinsäure, die labile, die trans-Form, die Fumarsäure, die stabile Modifikation dar.

37. Konfigurationsbestimmung geometrisch Isomerer¹³²⁾. Für die Konfigurationsbestimmung geometrisch Isomerer sind im wesentlichen zwei Prinzipien massgebend, der Additionsmechanismus und

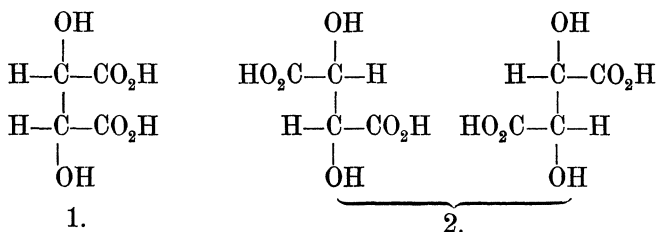
131) Das von *Erlenmeyer* l. c. untersuchte Äthylenderivat entspricht dem Typus $\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CR}_1\text{R}_3$.

132) Vgl. *Wislicenus*, Abhandl. d. Königl. Sächs. Ges. 1887; *van't Hoff*, Die Lagerung der Atome im Raume, 1894, p. 77.

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 CO_2H -Gruppen. Da nun erfahrungsgemäss zwei benachbarte CO_2H -Gruppen sich in ihrer Wirkung verstärken, so dürfen wir schliessen, dass in der stärkeren Säure, der Maleinsäure, die beiden CO_2H -Gruppen in Nachbarstellung vorhanden sind, während sich in der schwächeren Fumarsäure die CO_2H -Gruppen in Gegenstellung befinden. Massgebend für diese Auffassung der Konfiguration beider Körper ist ferner der Umstand, dass in der Maleinsäure die beiden CO_2H -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-

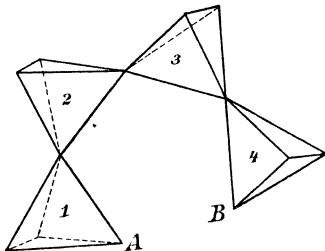


Fig. 9.

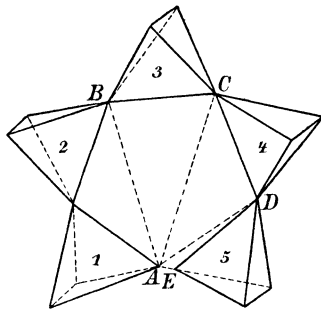


Fig. 10.

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

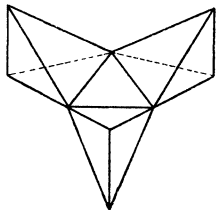


Fig. 11.

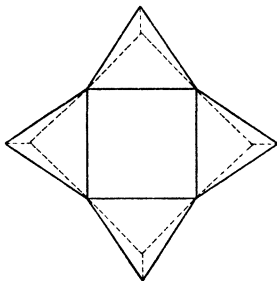


Fig. 12.

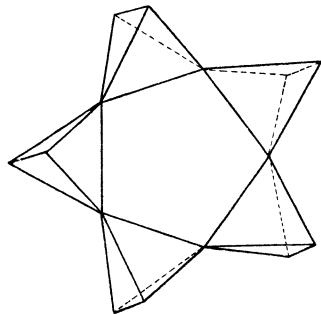


Fig. 13.

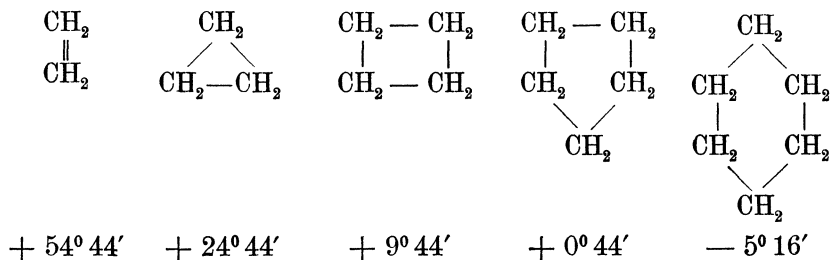
den Fünfring zeigt. Dann erkennen wir, dass es zur Bildung eines Fünfrings einer wesentlich geringeren Ablenkung bedarf, als zur

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“¹³⁴⁾ 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*¹³⁵) die folgenden sind (Fig. 14):

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

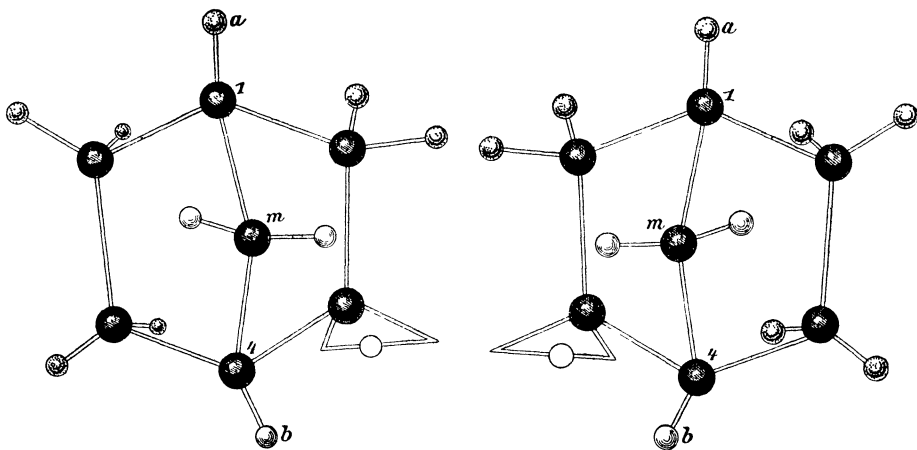
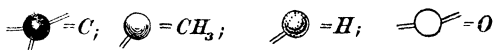


Fig. 14.

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 können¹³⁶).

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 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: $=\text{C}=\text{N}-\text{R}$.

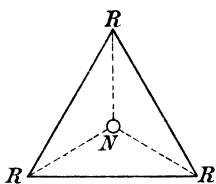


Fig. 15.

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.