85. H. R. Kruyt: Die Arten der Isomerie.

(Eingegangen am 27. Januar 1910.)

Die vor kurzem in diesen Berichten erschienene Abhandlung von A. Fock¹⁾ veranlaßt mich zu den nachstehenden Zeilen über den im Titel genannten Gegenstand, der speziell auch im Zusammenhang mit den jüngsten Untersuchungen über die Zimtsäure²⁾ ein neues Interesse gewonnen hat.

Es scheint mir erwünscht darauf hinzuweisen, wie scharf sich sämtliche Isomeriefälle in einigen Haupttypen klassifizieren lassen, wenn man sie vom Standpunkt der Phasenlehre betrachtet.

Der Begriff Isomerie wird hier nicht im Gegensatz zur Polymorphie aufgefaßt, sondern in seiner allgemeinsten Bedeutung, und zwar in seiner Anwendung auf die Erscheinung, daß zwei Stoffe unter den nämlichen Bedingungen, was Temperatur, Druck, Belichtung, Verteilung usw. betrifft, kurzum, unter Verhältnissen, bei denen sämtliche »unabhängig Veränderliche« dieselben sind, Unterschiede in ihren Eigenschaften aufweisen, obwohl sie dieselbe empirische Zusammensetzung besitzen.

Man verteilt nun gewöhnlich die verschiedenen Isomeriefälle auf zwei Haupttypen: 1. Polymorphie oder physikalische Isomerie und 2. chemische Isomerie. Es hat sich indes herausgestellt, daß es sehr schwer ist, diese Begriffe scharf von einander zu unterscheiden. Die Ursache dafür liegt meines Erachtens erstens in der Tatsache, daß man bei diesem Klassifizierungsprinzip ein »tertium non datur« voraussetzte, während vom Standpunkte der Phasenlehre eine Einteilung in drei Klassen möglich und erwünscht erscheint.

Es können sich nämlich die beiden Isomeren einander gegenüber verhalten wie:

- a) Zwei Phasen eines selben Komponenten,
- b) Zwei Komponenten,
- c) Zwei Pseudokomponenten.

Am einfachsten wäre es wohl, diese drei Klassen mit den folgenden Namen zu belegen:

- a) Phasenisomerie,
- b) Komponentisomerie,
- c) Dynamische Isomerie³⁾.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 4527 [1909].

²⁾ Vergl. die Mitteilungen von Biilmann, Liebermann, Erlenmeyer jun. und Fock, diese Berichte **42**, 182, 502 ff., 1027, 1443, 2649 ff., 4527, 4659 [1909].

³⁾ In Anlehnung an den Namen, der bereits im Gebrauch ist.

Wir wollen nun in aller Kürze untersuchen, welche Vorteile sich aus dieser Klassifikation ergeben.

Die drei Klassen stimmen im großen und ganzen überein mit denen, welchen man gewöhnlich die Namen: a) Physikalische Isomerie, b) Chemische Isomerie, c) Tautomerie beilegt. Diese Begriffe lassen sich indes günstigsten Falles definieren mittels der Vorstellungen, die man sich über den molekularen Bau macht. Man sagt dann, daß im Falle chemischer Isomerie die Atome in der Molekel in verschiedener Weise geordnet sind; bei der physikalischen Isomerie wäre diese Anordnung die nämliche, während die Molekeln die verschiedene Konfiguration hätten. Tautomer nennt man dann zwei Atomkonfigurationen, in denen ein Stoff abwechselnd auftreten kann. Es ist nun aber sehr frappant, daß man das Ergebnis der Klassifizierung umgekehrt wiederum als Beweis für die Richtigkeit bestimmter Strukturformeln anführt.

Man denke z. B. an die Körnersche Theorie der Ortsbestimmung im Benzolkern. Wenn ein dimorphes Trisubstitutionsprodukt auftritt, so ist es doch nicht zulässig, sich auf die gleiche Atomkonfiguration dieser beiden Formen zu berufen, da diese gerade bewiesen werden soll. Ein anderes Beispiel: Das Vorkommen von nur drei Disubstitutionsprodukten des Benzols ist ein in jedem Lehrbuch aufgeführtes Argument für die Benzolformel. Weshalb bilden die beiden Formen des *o*-Kresols kein Hindernis für diesen Gedankengang? Es ist doch nicht möglich, die Beweiskraft zu gründen auf eine *a priori* angenommene Vorstellung über die molekularen Verhältnisse bei diesen Isomeren.

Will man nicht in einen *circulus vitiosus* mit den gegebenen Vorstellungen über den Molekularbau geraten, so ist es unbedingt nötig, die Begriffe zu definieren mittels direkt beobachtbarer Zustände. Ich glaube somit, einen logisch erwünschten Weg einzuschlagen, indem ich das Einteilungsprinzip auf diesem Gebiete der Phasenlehre entnehme; die Kriterien zur Klassifizierung werden dann dementsprechend von den phasentheoretischen Methoden geliefert. Auch von anderer Seite ist ein solcher Versuch bereits gemacht worden¹⁾.

Sind nun zwei Stoffe Phasen eines selben Komponenten, so müssen sie nach der Phasenregel bei bestimmtem Drucke höchstens bei einer Temperatur stabil neben einander existieren können; ich sage höchstens, denn es könnte der Fall vorliegen, daß einer der beiden stets labil dem anderen gegenüber wäre. Er wäre dann niemals stabil neben dem anderen vorhanden, sondern hätte stets das Bestreben, sich in denselben umzuwandeln.

¹⁾ Vergl. die Fußnote 1 auf S. 543.

Die stabile Form ließe sich mittels »Impfen« aus der anderen erhalten. Außerdem aber ließe sie sich aus der labilen darstellen mit Hilfe einer dritten Phase. Häufig ließe sich aber auch die labile Form auf demselben Wege aus der stabilen darstellen. D. h. aus der Schmelze z. B. könnten beide krystallisieren. Gleichzeitig könnten sie es aber nicht, denn bei beliebigem Drucke (also bei einem anderen Drucke als dem Tripelpunkt-druck) sind drei Phasen eines selben Komponenten nicht koexistenzfähig. Die Flüssigkeiten, die sie beim Schmelzen liefern, haben vollständig dieselben Eigenschaften, sind somit identisch. Was nun das Verhalten von Phasenisomeren einem fremden Stoffe gegenüber betrifft, so sei bemerkt, daß sich z. B. aus einer übersättigten Lösung beide Stoffe ausscheiden können. Gleichzeitig können sie es aber nur bei einer einzigen Temperatur.

Ganz anders verhalten sich zwei Komponenten. Bei sehr verschiedenen Temperaturen können sie stabil neben einander existieren; mittels »Impfen« lassen sie sich nicht aus einander darstellen; ebenso wenig, indem man sie intermediär in eine andere Phase umwandelt, d. h. man kann z. B. nicht durch Impfen der Schmelze von einem der Isomeren den anderen auskrystallisieren lassen. Die beiden Isomeren schmelzen also nicht zu identischen Flüssigkeiten. Ihre festen Phasen sind bei einer bestimmten Temperatur mit einem homogenen Gemisch ihrer Schmelzen koexistenzfähig; dieselben krystallisieren bei einer Reihe von Temperaturen aus einem gemeinsamen Lösungsmittel. Ihre gemischten Schmelzen können auch zu homogenen Mischkrystallen erstarren [z. B. 1.2.4.6- und 1.2.3.5- $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}_3$ ¹⁾] oder zwischen bestimmten Konzentrationsgrenzen zu einer Verbindung [z. B. 1.3.4- und 1.2.4-Dinitro-diäthylanilin ²⁾].

Wenn die betreffenden Stoffe sich einander gegenüber als Pseudokomponenten verhalten, treten ganz andere Erscheinungen auf, je nachdem Gleichgewichtszustände realisiert werden oder nicht. Tritt das Gleichgewicht nicht ein, so verhalten sich die Stoffe gänzlich wie Komponentisomere; stellt das Gleichgewicht sich aber ein, so werden sämtliche Isomerieerscheinungen verschwunden sein: man steht dann einem Einkomponentensystem gegenüber. Auch einem fremden Stoffe gegenüber verhält sich das im Gleichgewicht befindliche Gemisch wie ein einziger Komponent. Dann tritt indes die bekannte eigentümliche Erscheinung hinzu, daß in die Verbindung mit fremden Stoffen einmal der eine, ein anderes Mal aber der andere Pseudokomponent eintritt.

¹⁾ Jaeger, Ztschr. f. Krystallographie **38**, 555 [1904].

²⁾ Privatmitteilung von Hrn. Prof. P. van Romburgh.

Die oben genannten Eigenschaften der verschiedenen Isomeren wurden hier nur zur Verdeutlichung des Einteilungsprinzips aufgeführt, keineswegs wäre hiermit aber die Zahl der zugänglichen Kriterien erschöpft. Im Gegenteil scheint es mir, daß andere¹⁾, die objektive Merkmale zu einer Klassifikation auf diesem Gebiete suchten, zu sehr bemüht gewesen sind, bestimmte Eigenschaften zur Charakteristik anzuweisen; infolgedessen haben sie nicht das volle Licht fallen lassen auf den prinzipiellen Unterschied zwischen den Begriffen Phase, Komponent und Pseudokomponent.

Handelt es sich darum, zu untersuchen, welchem dieser drei man in einem bestimmten Falle gegenübersteht, so liegen nicht zwei, drei oder vier in sich abgeschlossene Kriterien vor, die stets zum Ziele führen. Es gibt zahllose Methoden, um diese Frage zu beantworten, und der einzuschlagende Weg ändert sich mit der Art der betreffenden Isomeren. Betrachtet man irgendwelche Methoden als Kriterien *καὶ ἐξοχήν*, so hält es gewöhnlich nicht schwer, ein Beispiel zu finden, auf das gerade diese Methoden sich nicht anwenden lassen.

Überlegt man indes, daß es sich hier um die Wahl zwischen den scharf definierten Begriffen Phase, Komponent und Pseudokomponent handelt, so wird man alsbald ein Verfahren auffinden, das für den betreffenden Fall Aufschluß gibt. Es sei hier nur daran erinnert, daß in den phasentheoretischen Untersuchungen der letzten zwanzig Jahre fast alle Methoden der physikalischen Chemie als Hilfsmittel herangezogen worden sind.

Gerade diese große Freiheit in der Wahl der Untersuchungsmethode erscheint mir ein glücklicher Umstand beim Durchführen der hier gegebenen Begriffsbestimmung. Dennoch wäre es möglich, daß man in einem bestimmten Falle nicht zu einem Ergebnis käme. Ich habe dies selbst erfahren, als ich vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit weiland H. Dutilh eine derartige Untersuchung anstellte über das rote und weiße Silbersalz des Tribrom-phenols²⁾. Tritt nämlich vor dem Schmelzen Zersetzung ein, haben die betreffenden Substanzen keinen deutlichen Dampfdruck; ist kein geeignetes Lösungsmittel für dieselben bekannt, so wird es schwierig, diesen Stoffen den ihnen zukommenden

¹⁾ Wegscheider, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Wien, Math.-nat. Klasse 110, Abt. IIa, Juli 1901 (Zitat nach Separatabdruck); Bruni, Gazz. chim. Ital. 33, I, 101 [1903].

²⁾ Im Anschluß an eine Untersuchung von Torrey und Hunter, diese Berichte 40, 4332 [1907]. Als unsere Untersuchung im Gange war, erschien eine Arbeit von Hantzsch (diese Berichte 40, 4875 [1907]), dessen (für unsere Zwecke unbefriedigende) Resultate sich mit unseren Ergebnissen vollkommen deckten.

Platz anzuweisen. Es wird somit nicht immer möglich sein, bestimmte Isomere zu klassifizieren; dies ist aber kein Hindernis dafür, daß man eine Klassifizierung, die auf gut begründeten Prinzipien fußt, jeder anderen vorzieht. Und dies um so mehr, da z. B. die Tatsache, daß wir in diesem Moment ein geeignetes Lösungsmittel für irgend eine Substanz nicht kennen, in keiner Weise mit dem Wesen der Sache zusammenhängt, sondern nur eine Lücke in unseren Kenntnissen bildet, die morgen ausgefüllt sein kann. Vorläufig ist darum in einem solchen Falle von einer Klassifizierung abzusehen.

Die oben entwickelten Anschauungen bezwecken keineswegs, darzutun, daß molekulartheoretische Betrachtungen über Isomerisierungen per se zu umgehen wären. Im Gegenteil, die phasentheoretische Behandlungsart ist selbst völlig ungeeignet, die molekulartheoretische zu ersetzen, da letztere eine so außerordentlich große Tragweite besitzt.

Nur darauf wurde die Aufmerksamkeit gelenkt, daß die grundlegende Einteilung nicht auf abstrakten Betrachtungen, sondern auf direkt beobachtbaren Erscheinungen aufgebaut werden sollte. Die Aufgabe der Strukturochemie wird dann eingeschränkt und somit vereinfacht; im oben erörterten Gedankengang hat es ja keinen Sinn mehr, den Phasisomeren verschieden konstituierte Molekeln zuzuschreiben.

Übrigens könnte die Diskontinuität des Übergangs von Phasisomeren in einander sehr leicht dazu verleiten. Wenn man indes die nicht kontinuierliche Veränderung einer Flüssigkeitsphase in eine Dampfphase im Lichte der Kontinuitätstheorie von van der Waals betrachtet, so bleibt ja kein Grund bestehen, diesen Phasen verschieden konstituierte Molekeln zuzuschreiben¹⁾. Auf die Frage, inwiefern diese Analogie sich in Bezug auf feste Phasen durchführen läßt, soll hier nicht weiter eingegangen werden; jedenfalls läßt sich aber daraus schließen, daß es ohne weiteres keinen Sinn hat, für Phasen eines selben Komponenten, und somit auch für Phasisomere, verschiedene Konstitutionsformeln aufzustellen. Man könnte auch sagen: es liegt nicht ein intra-, sondern ein intermolekularer Unterschied vor.

Auf einen Unterschied in den Molekeln²⁾ müssen wir dagegen schließen, wenn die Isomeren als Komponenten auftreten können, d. h. also im Falle von Komponentisomerie bzw. dynamischer Isomerie.

¹⁾ Diesen Gedankengang findet man auch bei Wegscheider, l. c.

²⁾ Polymerie ist selbstverständlich eine Art Unterschied im Molekularbau. Ich glaube denn auch, daß Phasisomere, die ungleiche Molekulargröße aufweisen, nur scheinbar Phasisomere sind, wesentlich aber als Fälle nicht deutlich ausgesprochener dynamischer Isomerie aufzufassen sind. Es scheint mir indes weniger geeignet, an dieser Stelle darauf näher einzugehen.

Die Strukturchemie hat also nur diesen Fällen Rechnung zu tragen. Die molekulartheoretischen Betrachtungen lassen sich dann zur fernerer Unterteilung dieser beiden Klassen verwenden. Die in dieser Weise aufzustellenden Strukturformeln werden uns dann zu den Begriffen der geometrischen, optischen, desmotropen bzw. Stereo-Isomeren usw. führen. Wie man sieht, finden wir hier als wahrscheinlichen Schluß dasjenige, was in dem oben verurteilten Gedankengange den hypothetischen Ausgangspunkt bildete: den Zusammenhang zwischen Isomerie und der molekularen Konfiguration. Die Tatsache, daß es wünschenswert ist, einen sicheren Ausgangspunkt zu besitzen, brachte mich denn auch dazu, das oben Mitgeteilte niederzuschreiben.

Es braucht wohl nicht näher darauf hingewiesen zu werden, daß die obigen Betrachtungen denjenigen Focks¹⁾ in seiner zitierten Abhandlung über die phasenisomeren Zimtsäuren gegenüberstehen. Dies gilt nicht nur in Bezug auf den dritten Absatz auf S. 4527, sondern gleichfalls für den ganzen Gedankengang der beiden folgenden Seiten. Auf Grund des soeben Erörterten kann ich ebenso wenig der Erklärung Liebermanns²⁾ beipflichten, in welcher er zur Erläuterung des Verhaltens der Calciumsalze der Zimtsäure die Annahme macht, daß in einer homogenen Lösung noch ein Unterschied zwischen Phasenisomeren vorliege.

van 't Hoff-Laboratorium, Utrecht, Dezember 1909.

86. J. v. Braun und A. Trümpler: Über das Tetrahydrothiophen und das *cyclo*-Penthamethylensulfid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 15. Februar 1910.)

Während die Leichtigkeit, mit welcher rein kohlenstoffhaltige oder kohlenstoff- und stickstoffhaltige Ringkörper sich bilden, bekanntlich dort eine große ist, wo geschlossene Komplexe von fünf oder sechs Gliedern entstehen können und im allgemeinen dann abnimmt, wenn diese Zahl sinkt oder steigt, haben sich im Laufe der Zeit für solche cyclische Körper, an deren Ringkomplex neben dem Kohlenstoff auch noch Schwefel beteiligt ist, recht eigenartige Verhältnisse herausgestellt. Während in Anbetracht der leicht, zum Teil sogar quantitativ erfolgen-

¹⁾ Diese Berichte **42**, 4527 [1909]. ²⁾ Diese Berichte **42**, 4669 [1909].