

Mittheilungen.

85. Victor Meyer: Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung ¹⁾.

(Vortrag, gehalten in der Sitzung vom 28. Januar 1890.)

Meine Herren!

Indem ich es unternehme, vor einem grösseren Kreise von Fachgenossen das Bild eines Einzelgebietes unserer Wissenschaft zu entrollen, bin ich mir wohl bewusst, einen Versuch zu wagen, dessen Schwierigkeit keineswegs durch eine jahrelange Beschäftigung mit dem Gegenstande der Darstellung beseitigt wird. Das tagtägliche Operiren mit den Einzelheiten einer Disciplin schliesst die Gefahr nicht aus, dass Glänzendes mit Echtem verwechselt werde, oder dass Dinge, welche unzweifelhaft von einer gewissen Wichtigkeit sind und sich daher längere Zeit im Vordergrunde der Tagesdebatte halten, eben deswegen für epochemachend angesehen werden, während die spätere Generation sie nur mit Mühe in der grossen Zahl gleich wichtiger Gegenstände aufzufinden vermag.

Wenn dieser Satz gewiss Giltigkeit hat für jedes Gebiet einer in lebhafter Weiterentwicklung begriffenen Wissenschaft²⁾, so wird er in ganz besonderem Maasse heute Anwendung finden, wo ich ver-

¹⁾ Infolge Ueberhäufung mit Geschäften, welche durch meinen Amtsantritt in Heidelberg und dringende Vorarbeiten für den zum Frühjahr geplanten Laboratoriums-Bau veranlasst sind, war es mir schlechterdings unmöglich, für diesen Vortrag ein Manuscript auszuarbeiten; ich musste mich vielmehr auf kurze, rein sachliche, für die Drucklegung nicht brauchbare Notizen beschränken. Für die vorliegende Veröffentlichung benutze ich ein während des Vortrags aufgenommenes, von mir revidirtes Stenogramm, welches in gebührender Weise umzuarbeiten und abzurunden mir aus Zeitmangel unmöglich war. Der Leser wolle deshalb die zahlreichen Unebenheiten und Mängel der Arbeit nachsichtig beurtheilen. — Dass bei derselben historische Vollständigkeit in keiner Weise erstrebt worden ist, bedarf wohl kaum besonderer Erwähnung.

V. Meyer.

²⁾ Vergl. V. Meyer, »Deutsche Rundschau«, December 1883, p. 419.

suchen will, Ihnen ein Bild zu geben von der allerjüngsten Entwicklungsphase der theoretischen Chemie — bzw. eines Theils unserer Wissenschaft, welcher — noch in täglicher Wandlung begriffen — sich in den letzten Jahren in sehr rascher Weise ausgebreitet hat. Ich habe für denselben vor 2 Jahren den Namen der »Stereochemie« eingeführt, während man sich früher wohl des Namens »la chimie dans l'espace«, oder der »Chemie im Sinne der räumlichen Betrachtungsweise«, oder endlich der »Lehre von der geometrischen Isomerie« bedient hat.

Jedermann weiss, dass diese neue Epoche der theoretischen Chemie an die Namen Le Bel und van 't Hoff, vorzugsweise aber an denjenigen des Letzteren, anknüpft. Es gewährt mir Freude und bestärkt mich in der Annahme, nichts Ihnen Unsympathisches vorzutragen, wenn ich daran denke, dass dieser erleuchtete Forscher vor wenigen Wochen zum Ehrenmitgliede unserer Gesellschaft erwählt worden ist. Wie ich hoffe, werden Sie nicht ungern sich eine Stunde von seinen wissenschaftlichen Thaten unterhalten lassen.

Es sind aber nicht Le Bel und van 't Hoff allein, von denen ich zu sprechen habe, sondern ich muss, wenn ich historisch zu Werke gehen will, noch einige andere Forscher nennen, welche Betrachtungen, wie sie zumal van 't Hoff so bewunderungswürdig durchgeführt hat, schon früher theils andeutungsweise, theils mehr oder weniger eingehend angestellt haben. Vor allem habe ich hier Wislicenus zu nennen. Ich war zugegen — und gewiss noch mancher unter Ihnen —, als im Jahre 1869 Wislicenus auf der Innsbrucker Naturforscherversammlung einen Vortrag hielt über die Milchsäuren und gewisse Isomerien, die sich zu jener Zeit nicht erklären liessen; damals schrieb er an die Tafel des Innsbrucker Universitätslaboratoriums eine Formel, welche mit unseren heutigen stereochemischen Formeln noch nicht viel Aehnlichkeit besass, aber doch den Gedanken bestimmt zum Ausdrucke brachte, dass unsere bisherigen Symbole, welche lediglich den Ideen der Structurtheorie Ausdruck verliehen, nicht ausreichen, um alle chemischen Isomerien zu erklären; dass es vielmehr nöthig sei, die räumliche Lagerung der Atome mit in den Bereich der Untersuchung zu ziehen. Denselben Gedanken drückte Wislicenus bald darauf in einer in Liebigs Annalen veröffentlichten Abhandlung aus. Als nachher zum ersten Male durch van 't Hoff und Le Bel derartige Betrachtungen eingehend durchgeführt und publicirt wurden, da hat van 't Hoff als Motto seiner Publication — der berühmten Schrift: »la chimie dans l'espace« — jene Wislicenus'schen Worte gesetzt. Er hat also Wislicenus als den Forscher bezeichnet, welcher zuerst die Nothwendigkeit der stereochemischen Betrachtung erkannt hat, wenn er dem Gedanken damals auch noch keine bestimmte Form zu geben vermochte.

Andere — ich muss vor allem Graebe nennen — haben noch früher Betrachtungen angestellt, welche man heute wohl mit Recht als stereochemische bezeichnen kann. Hat doch Graebe zu einer Zeit, da man von der Isomerie der zweifach substituirten Benzole noch ausserordentlich wenig wusste, die Vermuthung ausgesprochen, dass die Phtalsäure wahrscheinlich die beiden Carboxylgruppen an benachbarten Kohlenstoff-Atomen enthalte, weil sie mit grosser Leichtigkeit Anhydrid bilde [während ihre Isomeren dies bekanntlich nicht vermögen]; die Anhydridbildung ist aber nichts anderes als die Verkuppelung zweier Kohlenstoffatome durch ein Sauerstoffatom. — Aehnliche Speculationen stellte Graebe über das Chinon an, welches er damals noch für eine Orthoverbindung hielt. Hier war also ein bestimmter Gedanke über die räumliche Vertheilung der Gruppen, zum mindesten in den Benzolderivaten, ausgesprochen.

Hier darf auch nicht unerwähnt bleiben jene wunderbare chemische Prognose, welche Kekulé schon vor einem Vierteljahrhundert gestellt hat, indem er — geleitet von einem eigenartigen chemischen Instinct — die Unmöglichkeit der Existenz eines Phenylenoxyds behauptete. Heute werden wir geneigt sein, hierin die Vorausahnung stereochemischer Verhältnisse des Benzolmoleküls zu erblicken, welche sich nur einem besonders beanlagten Geiste so frühzeitig erschliessen konnte. Ich komme darauf in einem späteren Theile meines Vortrags zurück.

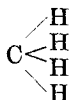
Dergleichen Ideen, früher nur gelegentlich entwickelt, sind nun in voller Klarheit in der epochemachenden Arbeit von van 't Hoff behandelt. Seine berühmte Broschüre, im Jahre 1874 abgefasst, kam zuerst in französischer Sprache heraus, etwa 11 Jahre später erschien sie zum zweiten Male mit veränderter Bezeichnung und gänzlich umgearbeitet unter dem Namen: »dix années dans l'histoire d'une théorie.« Sie ist in Deutschland besonders bekannt geworden, seitdem Wislicenus sich ihrer angenommen und veranlasst hat, dass Herrmann sie in's Deutsche übersetzte. Dieser hat uns eine Arbeit geliefert, welche die höchste Anerkennung verdient. Denn die deutsche Ausgabe ist nicht nur eine Uebersetzung, sondern in Wahrheit eine Neubearbeitung des Gegenstandes, in welcher eine ganze Anzahl von Gedanken, wenn nicht neu ausgesprochen, so doch mit einer Klarheit niedergelegt sind, wie sie in der ursprünglichen Arbeit in dem Maasse nicht vorhanden war.

Gleichzeitig mit van 't Hoff und unabhängig von ihm hat, wie ich schon erwähnte, Le Bel im Jahre 1874 die gleichen Grundgedanken erfasst und in einer Abhandlung niedergelegt. Wir sprechen daher heut mit Recht von einer »Le Bel - van 't Hoff'schen Theorie«, wenn wir die Stereochemie nach ihren Urhebern zu benennen beabsichtigen.

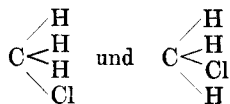
Nun, meine Herren, es hiesse Eulen nach Athen tragen, wollte ich die Grundgedanken dieser Theorie ausführlich vor Ihnen entwickeln. Die Herrmann'sche Broschüre, sowie die zweite Auflage der van 't Hoff'schen Schrift, ist allgemein zugänglich und bekannt, und Le Bel's Abhandlung ist in der neuen van 't Hoff'schen Broschüre, welche der Verfasser Herrn Le Bel gewidmet hat, wörtlich wiedergegeben — ein Zeichen, wie wenig eifersüchtig die beiden Forscher gegen einander sind, welche, ohne von einander zu wissen, gleichzeitig einen so wichtigen Gedanken gefasst, durchdacht und ausgearbeitet haben.

Es ist bekannt, dass man sich nach den beiden Forschern das Kohlenstoffatom als ein Tetraëder vorzustellen hat, nicht in dem Sinne, dass es wirklich die Gestalt des Tetraëders haben müsse, sondern so, dass die vier Valenzen des Kohlenstoffs nach vier symmetrischen Richtungen in den Raum sich erstrecken. Dieser Gedanke ist vollkommen nothwendig und auch sicher schon von Andern gefasst, bevor van 't Hoff und Le Bel ihn ausgesprochen haben. Ich habe ihn früher nirgends gelesen, aber ich kann versichern, dass wenigstens ich ihn, seit 1871, so lange als ich Vorlesungen über organische Chemie halte, oftmals entwickelt habe. Dies erachte ich aber keineswegs als ein Verdienst, es liegt mir fern, damit auch nur den allergeringsten Antheil für mich in Anspruch zu nehmen. Es war das vielmehr ein Gedanke, der sich Jedem aufdrängen musste, welcher erstlich mit dem Problem der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffes sich beschäftigte.

Wenn nämlich das Grubengas die Formel



besässe, dann müsste man annehmen, dass es 2 Chlormethyle gebe:

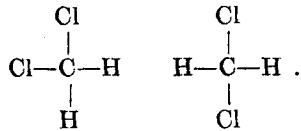


Da aber nur ein Chlor-, Brom-, Jod- etc. Methyl existirt, so ist eine solche Formel ausgeschlossen. Drückt man nun die nahe liegende Annahme einer symmetrischen Erstreckung der Valenzen in folgender Weise aus:



so erkennt man, dass auch diese Formel nicht richtig sein kann; denn dann gäbe es zwar nur ein Chlormethyl, aber es müssten 2 Chlor-

methylene existiren, eins, in welchem die beiden Chloratome benachbart sind, und ein zweites, in welchem sie es nicht sind:



Aber auch eine solche Isomerie existirt in Wirklichkeit nicht. Diese äusserst einfache Betrachtung, der aber weiter keine Folge gegeben wurde, hat gewiss viele Chemiker schon vor langer Zeit dazu geführt, anzunehmen, dass die 4 Wasserstoffatome des Grubengases so um das Kohlenstoffatom geordnet sein müssen, dass räumliche Symmetrie vorhanden ist; eine andere derartige Anordnung, als die tetraëdrische giebt es aber nicht.

Die tetraëdrische Anordnung lag sonach schon in der Valenzhypothese und der Theorie der isomeren Methanderivate begründet, ohne dass man darauf Gewicht gelegt hat. Es ist aber nicht ein Verdienst, etwas zu sehen, sondern die Bedeutung des Gesehenen zu erkennen, und denjenigen kommt die Ehre der Entdeckung zu, an deren Namen sich die Erkenntniss der Tragweite eines Fundes knüpft. Für mich ist das eine Betrachtung gewesen, die ich nicht weiter ausgesponnen, und der ich keine Bedeutung beigelegt habe.

van 't Hoff und Le Bel haben darauf aufmerksam gemacht, dass es eine Anzahl von Isomerien giebt, darunter die der von Wislicenus untersuchten Milchsäuren, welche sich auf diese Weise verständlich machen lassen. Wenn vier verschiedene Atome sich mit einem Kohlenstoffatom verbinden, so kommen Isomerien feinerer Art zu Stande als die der Verbindungen verschiedener Structur; die so entstehenden Isomeren verhalten sich räumlich zu einander, wie ein Gegenstand zu seinem Spiegelbilde.

Denken Sie sich — wie es dieses Modell anschaulich machen soll — ein Kohlenstoffatom in der Mitte eines regulären Tetraëders und an den Ecken des Tetraëders die mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Atome Wasserstoff, Chlor, Brom und Jod angebracht, so leuchtet ein, dass es zwei verschiedene körperliche Modelle giebt, die einer solchen Anordnung entsprechen. Sie brauchen nur zwei der Atome ihre Plätze wechseln zu lassen, z. B. Brom und Jod, so ist das neue Tetraëder das Spiegelbild des ersteren.

Die eben benutzten, allgemein bekannten, aus Holzkugeln und Messingdrähten gefertigten Modelle, welche von Kekulé herrühren, sind sehr geeignet, das Gesagte vor einem grösseren Auditorium, also in Vorlesungen u. s. w., zu demonstrieren. Für den Gebrauch des Forschers am Schreibtische sind dieselben zu umfangreich und zu kostspielig. Bei weitem besser geeignet, um sich stereochemische

Fragen zu überlegen und klar zu machen, bei welchen eine grosse Anzahl von Atomen in Betracht kommt [z. B. die Bilder des Benzols, Naphtalins u. s. w. darzustellen], sind kleine Modelle aus Gummischlauch, wie sie von Herrn Professor Paul Friedländer in Karlsruhe construirt worden sind, und wie ich sie Ihnen hier in grösserer Anzahl vorlege ¹⁾).

Ich bediene mich derselben regelmässig, weniger in den Vorlesungen als vielmehr im Arbeitszimmer, wo mir dieselben ganz unentbehrlich geworden sind. Sie bieten den grossen Vortheil der Compendiosität und der Billigkeit; für wenige Mark können Sie sich ein paar Dutzend Kohlenstoff-Modelle verschaffen. Diese bestehen aus je vier kurzen Gummischläuchen, deren lichte Weite etwa der Dicke eines Zündholzes gleich ist, und die in der Mitte zusammengelöthet sind; sie erstrecken sich in derselben Weise, wie die Drähte an dem älteren Modell, in den Raum. Einwerthige Atome werden angedeutet durch kleine Hölzchen mit verschiedenfarbigen Spitzen, welche die Form von Zündhölzern haben.

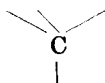
Sollen Derivate der C_2 -Reihe dargestellt werden, so steckt man ein Hölzchen in den Schlauch hinein, lässt es zur Hälfte herausragen und befestigt daran ein zweites Atommodell, daran kann man wieder ein drittes, viertes u. s. w. anbringen. Es leuchtet ein, dass man auf diese Weise auch Verbindungen mit grossen Ketten sehr bequem darstellen kann.

Unter den zahlreichen Fragen, die man sich so mit einem Blicke beantworten kann, möchte ich Ihnen hier diejenige nach der Gestalt einer Reihe $C-C-C$ illustriren, wie sie im Propan vorkommt. Sie sehen ohne Weiteres, dass die drei Kohlenstoffatome unmöglich in einer geraden Linie liegen können, sie müssen vielmehr in den Ecken eines Dreiecks gelegen sein, dessen Winkel gegeben sind durch denjenigen, unter welchem die Valenzrichtungen des Kohlenstoffs einander schneiden.

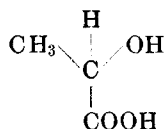
Diese »räumlichen Symbole« lassen an Klarheit wenig zu wünschen übrig. Bei weitem schwieriger ist es, das Gleiche auf dem Papier auszudrücken. Die von van 't Hoff, Wislicenus und Andern gewählte Methode, das Kohlenstoffatom durch die perspectivische Zeichnung eines Tetraëders auszudrücken, scheint mir den Mangel zu haben, dass dabei die Valenzrichtungen, auf die es ja grade ankommt,

¹⁾ Die vorgelegten Modelle habe ich von der Firma Schneck, Königsberger & Mandl in Breitensee bei Wien zum Preise von 30 Pf. pro Stück bezogen.

nicht zum Ausdrucke gelangen. Ich ziehe es vor, das Kohlenstoffatom durch das [tetraëdrisch gedachte] Symbol



auszudrücken. Die Milchsäure zum Beispiel, welche der stereochemischen Isomerie fähig erscheint, weil sie ein sogenanntes »asymmetrisches Kohlenstoffatom« enthält, das heisst eines, welches mit vier verschiedenen Gruppen in Verbindung steht, wird durch folgende Formel ausgedrückt:

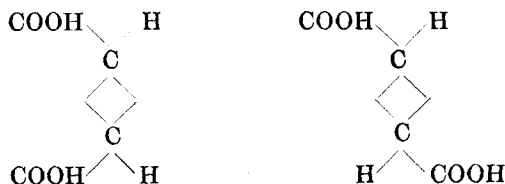


Hier ist die Sachlage die gleiche wie beim Chlor-, Brom-, Jodmethan; es giebt zwei Modificationen, deren Modelle sich so verhalten, wie ein Gegenstand zu seinem Spiegelbild.

Den ersten grossen Erfolg erzielten van't Hoff und Le Bel durch die Erkenntniss, dass Verbindungen, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, einerseits der räumlichen Isomerie, andererseits der optischen Activität fähig sind.

Sie wiesen alsbald auf eine Anzahl von Körpern hin, welche die Polarisationsenebene des Lichts drehen und ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Solche Verbindungen sind der Activität fähig, aber, um ein derbes Bild zu gebrauchen, sie sind doch nicht dazu verpflichtet. Sie können unter Umständen auch optisch inactiv sein, aus Gründen, auf die ich noch zu sprechen komme.

Die beiden Aethyliden-Milchsäuren, der optisch active Amylalkohol, die Hydrobenzoïne sind bekannte Beispiele von Isomerien, die sich durch die Structurlehre nicht erklären liessen, aber jetzt verständlich werden. van't Hoff erkannte schon bei seiner ersten Publication, dass die lange unaufgeklärt gebliebene Isomerie der Fumar- und Maleïnsäure sich mit Hülfe dieser Theorie in befriedigender Weise beleuchten lässt. Dies lässt sich sowohl an dem Modell, welches ich Ihnen vorweise, wie in der Ebene der Tafel durch die Formeln:



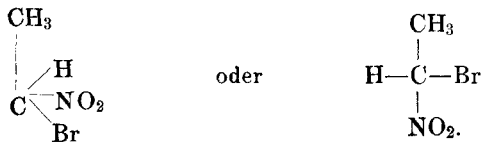
zum Ausdruck bringen.

Diese Speculationen fanden Anfangs keineswegs allgemeinen Beifall. Allein es erging ihnen ähnlich, wie Mendelejeff's natürlichem System der Elemente: anfänglich mit Lächeln betrachtet, wurde es bald ein Gegenstand staunender Bewunderung, als die kühnen Progressen des russischen Forschers durch die Thatsachen überraschende Bestätigung fanden. So vermochten auch Le Bel und van 't Hoff bald zu zeigen, dass der Satz von der Asymmetrie und optischen Activität jedenfalls nach einer Seite hin richtig sei; die folgenden Betrachtungen mögen dies näher erläutern.

Wie schon erwähnt, hatten Le Bel und van 't Hoff die Ansicht ausgesprochen, nur solche Körper können optisch activ sein, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Sie müssen es nicht sein; sie können auch inactiv auftreten und werden es immer dann sein, wenn sie eine Mischung von gleichen Mengen rechts und links drehender Substanzen darstellen. Wir werden uns also niemals wundern dürfen, wenn wir bei einer Substanz, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, keine Drehung vorfinden; wobl aber würden wir die Theorie anzuklagen haben, wenn der Fall umgekehrt wäre.

In der Literatur waren nun mehrere Substanzen beschrieben, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten — es waren Bernsteinsäure und Styrol — und welche dennoch optisch activ sein sollten. van 't Hoff war kühn genug, zu behaupten, dass dies nicht richtig sein könne. Er wiederholte die Versuche und fand, dass in der That falsche Angaben vorlagen. Die Bernsteinsäure und das Styrol erwiesen sich in reinem Zustande unter allen Umständen optisch inactiv, und so war in dieser Beziehung ein grosser Erfolg errungen.

Es fällt Ihnen vielleicht auf, dass grade bei den einfachsten Körpern die auf unsymmetrischem Bau begründete Isomerie sich nicht beobachten lässt. Das Chlor-Brom-Jod-Methan, CHClBrJ , von dem ich vorher gesprochen habe, ist nicht bekannt; aber wir kennen analoge Körper, Nitro-Verbindungen, welche ebenso viel verschiedene Gruppen enthalten. Das Brom-Nitro-Aethan z. B. hat die Form:

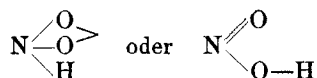


Ein Kohlenstoffatom ist verbunden mit vier differenten Gruppen. Bei diesem Körper könnte man allenfalls optische Activität erwarten, doch weder bei ihm noch bei ähnlichen Substanzen hat man dieselbe gefunden.

Wir werden uns aber nicht allzusehr darüber wundern, dass bei den einfachsten Substanzen diese Isomerie fehlt, wenn wir an

andere Fälle denken, in denen es sich um weniger subtile Isomerien handelt.

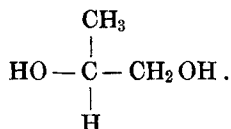
Die Blausäure $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ (Mancher schreibt dieselbe auch wohl $\text{C}=\text{N}-\text{H}$) kennen wir nur in einer Form. Aber es gibt zwei blausaure Methyle, das Acetonitril und das Methylcarbylamin, welche ganz und gar verschieden sind. Dasselbe gilt von der salpêtrigen Säure; wir haben sie nur in einer Form, und wir werden schwerlich jemals endgültig entscheiden können, ob sie die Formel



hat. Diese Formeln sind vielleicht beide richtig oder auch beide falsch; denn es ist möglich, dass beide nur zeitlich verschiedene Phasen darstellen, wie es die Hypothese von der Tautomerie und Desmotropie annimmt. Führen Sie aber Methyl in das Molekül der Blausäure oder der salpêtrigen Säure ein, so treten alsbald wirkliche Isomerien ein. Zahlreiche andere Fälle zeigen uns, dass in der That Isomerien bei den einfachsten Körpern nur selten beobachtet werden, wie ein Blick auf die ganze anorganische Chemie lehrt. Fast möchte man geneigt sein, den Hauptunterschied zwischen der organischen und anorganischen Chemie so zu formuliren: die eine ist die Lehre von der Isomerie, und die andere ist es nicht. Bei den einfachen Substanzen — wahrscheinlich infolge der grösseren Beweglichkeit der Atome — fehlt die Isomerie und tritt an ihre Stelle die Tautomerie, d. i. die Erscheinung, dass ein Körper, der nur in einer Form bekannt ist, ein Verhalten zeigt, welches verschiedenen Structurformeln entspricht. Die Isomerie aber beginnt erst bei den complicirten Substanzen. Es lässt sich verstehen, dass da, wo grössere, weniger leicht bewegliche Gruppen in das Molekül eingetreten sind, die Beweglichkeit der Atome und Gruppen, welche die Erscheinung der Tautomerie hervorruft, aufgehoben ist, daher wird hier die Isomerie bemerkbar werden, die bei den einfachen Körpern fehlt. —

Unter den grossen Erfolgen, welche die stereochemische Methode aufzuweisen hat, sind vor allem die Spaltungsversuche zu nennen. Es mag im Anfang Mancher gelächelt haben, als van't Hoff und Le Bel behaupteten, dass bei Körpern, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten und die doch inactiv sind, der Grund der Inactivität darin zu suchen sei, dass eine Mischung von zwei Isomeren vorliege, von denen das eine nach rechts, das andere ebenso weit nach links dreht. Aber dieses Lächeln hat der Bewunderung Platz gemacht, namentlich als man die Spaltung relativ einfacher Substanzen, wie z. B. des Propylenglykols, durchführte, bezw. als es gelang,

diese inactiven Substanzen activ zu machen. Das Propylenglykol hat die Formel

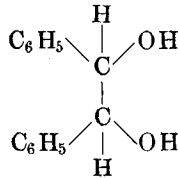


Sie sehen das mittlere Kohlenstoffatom mit 4 verschiedenen Gruppen in Verbindung; diese Substanz dreht die Polarisation des Lichtes durchaus nicht. Aber Le Bel, getragen von der Ueberzeugung, dass der Körper unter Umständen müsse activ auftreten können, versuchte es, ihn gewissermaassen hierzu zu zwingen, indem er nach dem Vorgange von Pasteur Spaltungsversuche mit Hülfe von Pilzwucherungen vornahm; er sagte sich: wenn die Spaltung auf chemischem Wege nicht gelingt, so wird dieselbe vielleicht auf physiologischem Wege zu erreichen sein. Lassen wir Mikroorganismen sich in einer Lösung des Glykols entwickeln, welche sich auf Kosten desselben ernähren, so erscheint es nicht unmöglich, dass dieselben — wenn dieser Ausdruck einmal gestattet ist — einen grösseren Appetit haben auf das Rechtspropylenglykol als auf das Linkspropylenglykol, sodass das eine in grösserem Maasse verzehrt werde. Dieser Gedanke, der a priori kühn erscheint, hat sich bestätigt; als man Schimmelpkulturen auf einem Präparat von Propylenglykol entwickelte, wurde es in der That optisch activ. Diese Methode ist nachher öfter angewendet. Sie wissen, dass die Mandelsäure gespalten wurde durch Lewkowitsch. Das künstliche Coniin vermochte Ladenburg auf diesem Wege nicht activ zu machen. Doch gelang ihm auch dies mit Hilfe einer anderen Methode, nämlich durch Verbindung desselben mit einer optisch activen Säure. Wir können nun freilich nicht mit Bestimmtheit sagen, dass der Gedanke des stärkeren Verbrauches der nach der einen Seite drehenden Substanzen durch die Mikroben richtig ist. Man könnte ja auch annehmen, dass die Activität in Wahrheit erst durch den Vegetationsprocess der Organismen erzeugt wird, obwohl das wenig wahrscheinlich ist. Allein hierauf kommt es für uns weniger an. Der Erfolg bleibt, dass die Substanzen, welche nach der Theorie spaltbar sein sollten, wirklich activ gemacht werden konnten, und dass man bei nicht asymmetrischen Gebilden dies vergeblich versuchte; weder durch Schimmelpkulturen, noch auf andere Weise konnten sie optisch activ gemacht werden.

Ich möchte nicht unterlassen, hier ein Bedenken gegen die vorgetragene Anschauung geltend zu machen, da ich weit davon entfernt bin, indem ich versuche, das Interesse für die Stereochemie in weiteren Kreisen wach zu rufen, dieselbe von irgend einem Ge-

sichtspunkte aus für fertig zu halten; sie ist durchaus noch der Entwicklung bedürftig, und es ist eine grosse Anzahl von Punkten vorhanden, die wir noch als schwache bezeichnen müssen. Einer dieser Punkte, der, wenn er auch nicht sehr schwer ins Gewicht fällt, doch erwähnt werden muss, ist die Annahme, dass viele krystallisirende, inactive Stoffe Gemenge einer rechts- und einer linksdrehenden Modification seien.

Meine Herren, Sie kennen alle das Hydrobenzoïn, diesen zweiatomigen Alkohol:



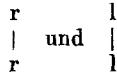
Es enthält 2 asymmetrische Kohlenstoffatome. Nun kennt man davon in der That 2 Isomere. Das ist vollkommen im Einklang mit der Theorie. Allein die Eigenschaften dieser Isomeren sind mit der Theorie nicht ganz ungezwungen in Einklang zu bringen.

Nach der Theorie kann von vorn herein nur ein optisch inactives Hydrobenzoïn angenommen werden, welches entsteht, wenn von den beiden, das Molekül desselben zusammensetzenden Tetraëdern, das eine (z. B. das oben gezeichnete) die rechtsdrehende Form besitzt, während das andere an und für sich nach links drehen würde. Durch die Combination dieser beiden Tetraëder muss natürlich ein inactives Molekül entstehen, welches durch die oben gezeichnete Formel ausgedrückt werden mag.

Nach der Theorie sind nun noch 2 weitere Isomere denkbar, welchen, wenn wir das erste durch das Zeichen:



ausdrücken (in welchem die Buchstaben r und l »rechts«- und »links«-drehend bedeuten) die Formeln:



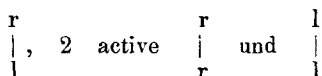
zu ertheilen sind. Demnach sollte es drei Hydrobenzoïne geben, eins inactiv, wie die Mesoweinsäure, zwei andere, rechts- und linksdrehend, aber im Uebrigen einander ähnlich, wie die beiden inactiven Weinsäuren. Es wird nun jetzt meist angenommen, dass das eine der beiden Hydrobenzoïne eine Mischung (oder, wie Manche glauben, eine lockere Verbindung) der r und der l Modification sei, also gewissermaassen



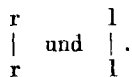
der Traubensäure entspreche. Diese Annahme ist es, welche mir bei vielen krystallisirten Körpern bedenklich erscheint. Bei Flüssigkeiten, die unter solchen Umständen denselben Siedepunkt haben könnten, erscheint die Annahme ohne Weiteres zulässig. Dass aber zwei feste Körper, mit wohlcharakterisirter Krystallform und alle Mittel zu einer Trennung bietend, in einem Gemische durch absolut gar keine Anzeichen sich andeuten sollten, will mir nicht in den Sinn. Noch bedenklicher ist es, ohne Weiteres Polymerie des einen der beiden Hydrobenzoïne anzunehmen, dasselbe also der Traubensäure an die Seite zu stellen. Diese Annahme führt, wenn willkürlich und ohne Begründung gemacht, leicht auf einen abschüssigen Weg. Nach meiner Meinung darf Polymerie nur da angenommen werden, wo sie sich durch irgend welche Methode beweisen lässt; wie z. B. bei der Traubensäure, die sich in zwei Bestandtheile zerlegen und aus diesen wieder aufbauen lässt. Wollte man sie überall annehmen, wo es aus theoretischen Gründen bequem erscheint, so würde jede Möglichkeit einer objectiven Structurspeculation aufhören. Ein Gegner der Kekulé'schen Benzoltheorie z. B. hätte sich der Nothwendigkeit, die Isomeren durch Structurformeln zu erklären, mit demselben Rechte durch die Annahme entziehen können, dass z. B. die isomeren Brombenzoësäuren oder Nitrotoluole Polymere seien.

Es giebt in der organischen Chemie thatsächlich nur einen einzigen Fall, in welchem in Wahrheit bei derartigen Isomeren das Beobachtete vollständig im Einklange steht mit dem, was die Theorie voraussetzt, das ist der Fall der Weinsäuren, zugleich das älteste in Betracht gezogene Beispiel. Da haben wir nicht weniger als 4 Isomere, und damit wirklich das, was man erwarten kann und muss.

Es giebt eine inactive Weinsäure:



und endlich die Traubensäure, nachweislich eine lockere Vereinigung von



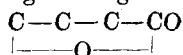
Ehe Aehnliches nicht auch bei anderen Isomeren mit 2 asymmetrischen Kohlenstoffatomen constatirt ist, bleibt eine Lücke, welche wir nicht verhüllen wollen. Vielmehr wollen wir sie recht deutlich aussprechen, hoffend, dass dieselbe bald durch Experimentalarbeiten ausgefüllt werde. Treffliche Versuche in dieser Hinsicht sind von C. A. Bischoff unternommen worden. Mögen dieselben von reichem Erfolge gekrönt werden. —

Ich habe hier einige Betrachtungen angestellt, deren Grundlage schon von Anfang an in der van t' Hoff'schen Abhandlung enthalten

gewesen sind; ich möchte nun eine sehr wichtige Erweiterung besprechen, welche von Baeyer herrührt, und durch welche dieser Forscher die organische Chemie in grundlegender Weise gefördert hat. Baeyer hat eine Idee von unermesslicher Tragweite zum ersten Mal ausgesprochen, welche scheinbar so einfach und naheliegend war, dass wohl die meisten seiner Leser sich verwundert die Frage vorgelegt haben, wie es möglich war, dass dieser Gedanke nicht schon längst erfasst sei, da doch die van't Hoff'sche Theorie bereits ein Jahrzehnt lang der Wissenschaft angehörte. Ich meine die Zurückführung der Ringschliessung auf ihre stereochemischen Ursachen.

Durch die von Baeyer vorgetragene Theorie ist zum ersten Male die Möglichkeit gegeben worden, über die wirkliche körperliche Gestalt des Benzol-Moleküls, der Lactone und zahlreicher anderer geschlossener Moleküle ernsthaft zu speculiren. Früher lag es nahe, das Benzol-Molekül wegen seiner Beständigkeit als die einfachste, symmetrische körperliche Figur, die durch 6 Punkte bestimmt ist, also als ein reguläres Octaëder, anzusehen. Baeyer's Speculationen liessen zum ersten Male erkennen, dass man es wahrscheinlich nicht mit einem solchen, sondern mit einem System von 6 Atomen in einer Ebene zu thun habe.

Lactonbildung tritt bekanntlich mit grösster Leichtigkeit da ein, wo 4 Kohlenstoffatome und 2 Sauerstoffatome so gestellt sind, dass sie eine Anhydridbildung in folgendem Sinne eingehen können:



Hier entsteht also ein Ring von 5 Atomen. Ein solcher liegt im Bernsteinsäure-Anhydrid, Phtalsäure-Anhydrid und den Anhydriden aller derjenigen Säuren vor, welche durch die Leichtigkeit der Wasserabspaltung ausgezeichnet sind.

Ebenso zeigt die grosse Beständigkeit und besondere Leichtigkeit der Entstehung von sauerstofffreien Ringen C_5 und C_6 , dass in der Natur ein Bestreben besteht, gerade bei Anwesenheit dieser Zahl von Atomen den Schluss einer Kette zu bewirken.

Die Ursache dieser eigenthümlichen Erscheinung erkannte Baeyer in dem Umstande, dass der Winkel des regulären Fünfecks sehr nahe zusammenfällt mit dem, welchen die Valenzrichtungen des Kohlenstoffatoms mit einander bilden. Wenn ich Ihnen hier 5 Kohlenstoffmodelle zusammenfüge, so erkennen Sie, dass sich die geschlossene Kette von selbst bildet; indem ich die Richtung der Valenzen als Richtschnur nehme, schliesst sich in der That der Ring ohne eine erhebliche Ablenkung der Valenzen.

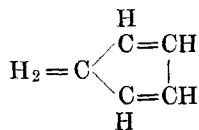
Dies führt ohne weiteres zu dem Gedanken, dass in den ringförmigen Molekülen möglicherweise nicht körperliche, sondern plane

Ringbildungen vorliegen, dass also z. B. bei dem Pentamethylen die 5 Atome vielleicht wirklich in einer Ebene liegen.

Dieser Gedanke erwies sich als ausserordentlich fruchtbar und entwicklungsfähig. Er wirkte und wirkt noch heute als mächtiger Impuls zu einer grossen Anzahl weiterer Untersuchungen.

Ich möchte hier eine sich aufdrängende Frage kurz discutiren. Wie kommt es, dass das Benzol, jene so ungemein beständige und so enorm verbreitete Substanz, grade aus 6, nicht aber aus 5 Kohlenstoffatomen besteht, während man doch in Rücksicht auf die Winkelverhältnisse, gerade bei einem fünfgliedrigen Ringe besondere Beständigkeit erwarten sollte?

Das Benzol ist ein Körper, der, wenn ich mich so ausdrücken darf, durch eine unüberwindliche Neigung, sich zu erhalten, ausgezeichnet ist. In den Pflanzen, Thieren, in den Steinkohlen u. s. w. sehen wir bei allen Temperaturen Benzolderivate entstehen; es besteht also in der Natur eine besondere Neigung, grade das Benzol mit 6 Kohlenstoffatomen zu bilden und zu erhalten. Man könnte aber versucht sein, anzunehmen, dass ein Körper von 5 Kohlenstoffatomen diese hervorstechende Eigenschaft haben müsste. Allein bei näherer Erwägung erscheint dies wenig wahrscheinlich. Zunächst ist auch bei Ringschliessung von 6 Kohlenstoffatomen die Ablenkung von der normalen Richtung der Valenzen noch eine sehr geringe, wenn auch ein wenig grösser als beim Fünfeck. Hierzu kommt noch das Folgende: Es leuchtet ein, dass nur besonders symmetrisch constituirte Substanzen durch einen besonderen Grad von Beständigkeit ausgezeichnet sein werden. Es ist wie beim Kampf um's Dasein in der organischen Welt: diejenigen Moleküle werden sich am besten erhalten und uns daher als die beständigsten erscheinen, welche am wenigsten Angriffspunkte für die Zerstörung bieten; denn die Tendenz »zu stande zu kommen« kann nirgends angenommen werden, in Wahrheit kann es sich nur um eine Tendenz, »sich zu erhalten«, handeln. Das Benzolmolekül ist nun vollständig symmetrisch gebaut; Sie würden aber vergeblich versuchen, ein Kohlenwasserstoffmolekül zu construiren, welches dem Benzol ähnlich zusammengesetzt wäre, nur aus 5 Atomen bestände und dabei symmetrisch wäre. Dasselbe würde vielmehr die Formel haben:



Dieses Molekül ist aber nicht symmetrisch, sondern besteht aus 4 CH-Gruppen und einer CH₂-Gruppe; ferner ist die Vertheilung der Kohlenstoffvalenzen eine ganz unregelmässige. Sie sehen also:

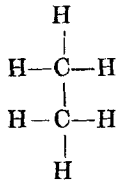
ein solcher Kohlenwasserstoff mit 5 Kohlenstoffatomen wäre eben in keiner Weise das, was man »ein Benzol« nennen könnte. — —

Bei Anlass der erwähnten grundlegenden Publication hat Baeyer noch einen anderen Gedanken ausgesprochen, dessen Grundlage mir nicht in gleichem Maasse überzeugend erscheint: dass nämlich bei mehrfacher Bindung zwischen 2 Kohlenstoffatomen Spannungen¹⁾ entstehen, veranlasst durch die Ablenkung der Valenzen aus ihrer natürlichen Richtung.

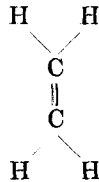
Wenn ich Baeyer's bezügliche Darstellung recht verstanden habe, so nimmt er an, dass bei einfacher Bindung ein Grund zu einer Spannung nicht vorhanden sei, wohl aber bei doppelter und dreifacher, da dann eine oder zwei Valenzen der betheiligten Kohlenstoffatome aus der normalen Richtung, die durch das (tetraëdrisch gedachte) Symbol



bezeichnet werden möge, abgelenkt und in die gleiche Richtung gezwängt werden würden, wie es die Formeln ausdrücken:



(Aethan;
keine Spannung.)



(Aethylen;
Spannung.)



(Acetylen;
starke Spannung.)

Diesen Gedanken möchte ich nicht ohne Weiteres adoptiren. Die tetraëdrische Darstellung des Kohlenstoffatoms gestattet ja grade die doppelte und dreifache Bindung in ungezwungenster Weise ohne die Annahme einer Ablenkung auszudrücken, wie Sie dies an den Modellen des Aethylens und Acetylens, welche ich Ihnen vorlege, erkennen. Stellt man sich das Kohlenstoffatom als eine Kugel vor, umgeben von einer Aetherhülle, in welcher die vier Valenzen, gleich wie vier kleine Magnetstäbchen, symmetrisch, also in den Ecken eines regulären Tetraëders, vertheilt sind, so können, da die Aetherhüllen durchdringlich sind, zwei Atome mit je zwei oder je drei Valenzen sich an einanderlagern (wie es im Aethylen und Acetylen der Fall ist), ohne dass irgend welche Ablenkung aus der normalen Lage entsteht. Für eine Spannung wäre dann ein Grund nicht ohne Weiteres einzusehen. Und in der That lässt sich gegen die Annahme

¹⁾ Eine Theorie der Spannungen ist in dem eben erschienenen Heft 4 dieser Berichte XXIII, p. 477, auch von Naumann discutirt worden.

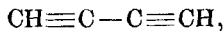
einer solchen auch vom Standpunkte der Erfahrung Manches einwenden: grade das Acetylen ist derjenige Kohlenwasserstoff, welcher im elektrischen Lichtbogen aus weissglühender Kohle in einer Wasserstoffatmosphäre sich bildet. Das deutet, wie mir scheint, auf eine besonders grosse Beständigkeit, welche beim Vorhandensein starker Spannungen nicht von vornherein wahrscheinlich wäre. Mir scheint, dass gerade der wichtige Gedanke van 't Hoff's — die Aufhebung der freien Rotation durch doppelte Bindung — von welchem ich später sprechen werde, mit der Baeyer'schen Hypothese nicht ohne eine gewisse Schwierigkeit in Einklang gebracht werden kann.

Baeyer ist zu der erwähnten Spannungstheorie geführt worden durch seine Untersuchung über die Polyacetylenverbindungen. Mit jener experimentellen Meisterschaft, die wir seit Jahrzehnten an ihm bewundern, hat er Substanzen unserm Auge enthüllt, deren Existenzfähigkeit Erstaunen erregen muss und welche so unbeständig sind, dass nur das äusserste Maass an Sorgfalt und Beobachtungsgabe dieselben überhaupt auffinden konnte.

Ich erinnere Sie an die Polyacetylen-carbonsäuren, die fast nur aus Kohlenstoff und Kohlensäure bestehen; vor Allem an die Säure:



Diese Substanzen sind im höchsten Grade explosiv, und sie verkohlen schon, wenn ein Lichtstrahl sie trifft. Ich erinnere ferner an das von Baeyer dargestellte Diacetylen von der Formel:



welches nach einiger Zeit von selbst zerfällt; seine Metallverbindungen sind so zersetzlich, dass, wenn man sie feucht zwischen den Fingern zerreibt, sie mit Knall explodiren. Das sind Dinge, wohl geeignet, Demjenigen, welcher sie zuerst beobachtete, die Ansicht nahe zu legen, dass in den Molekülen so constituirter Verbindungen starke Spannungen herrschen. Es leuchtet aber nicht ohne Weiteres ein, dass die Spannung grade durch die dreifache Bindung hervorgerufen sein müsse. Denn jene Substanzen sind von einer so absonderlichen Zusammensetzung, unterscheiden sich auch im übrigen in ihrer Constitution so sehr von allen sonst bekannten Körpern, dass man wohl noch nach andern Ursachen für ihr eigenartiges Verhalten zu suchen berechtigt ist. Und dies um so mehr, als ein Blick auf das Modell uns lehrt, dass auch in diesen Säuren die Kohlenstoffatome ohne jede Ablenkung der Valenzen aus ihrer normalen Lage verbunden sein können, ja, nach allen Analogien, höchst wahrscheinlich verbunden sind. Allein hier können gewisse andere Ursachen der Explosivität wirken. Das oxalsaure Silber ist ein heftig explodirender Körper; das malonsaure Silber, obwohl ebenfalls unter Umständen verpuffend, ist doch weniger explosiv als das Oxalat; das bernsteinsaure Silber

endlich zeigt keine Neigung zur Verpuffung mehr. Und doch ist im oxalsauren Silber keine von den Bedingungen erfüllt, welche nach Baeyer's Hypothese die Explosivität der Acetylderivate veranlasst. Ich glaube, dass diese ihre Ursache auch darin haben kann, dass Substanzen vorliegen, welche durch ihre Zusammensetzung befähigt sind, mit besonderer Leichtigkeit in stabilere Moleküle zu zerfallen. Das oxalsaure Silber ist nach seiner empirischen Zusammensetzung = Kohlensäure plus Silber, und wir können uns daher nicht wundern, dass es sehr leicht in diese Bestandtheile zerfällt. Denn die Kohlensäure ist eine der beständigsten Substanzen, welche selbst bei 1700° nur spurenweise zersetzt wird, sie übertrifft in dieser Hinsicht alle andern Gase mit Ausnahme des Chlorwasserstoffs und des Schwefligsäureanhydrids. So können wir auch annehmen, dass die Explosivität der sehr kohlenstoffreichen Substanzen Baeyer's, welche ihrer Zusammensetzung nach nahezu als Kohlenstoff plus Kohlensäure angesehen werden können, auf ähnlichen Ursachen beruht wie die des oxalsauren Silbers. — —

Ich komme nunmehr zu der bedeutungsvollen Erweiterung, welche der van 't Hoff'schen Theorie im Jahre 1886 durch Wislicenus gegeben wurde.

In Ihrer aller Erinnerungen sind die Darlegungen dieses Forschers, welche durch die Klarheit und Eindringlichkeit, mit der die van't Hoff'sche Idee erläutert wurde, sowie durch wichtige Ausdehnungen derselben eine neue Phase der stereochemischen Forschung eröffnet haben.

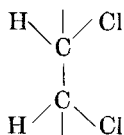
Vor allem hat Wislicenus sich das Verdienst erworben, zwei Sätze van't Hoff's, welche fast unbeachtet geblieben und nahezu vergessen waren, in ihrer wahren Bedeutung erkannt zu haben: erstens, dass zwei einfach gebundene Kohlenstoffatome frei um eine Axe rotiren, welche in der Richtung der verbindenden Valenz liegt; zweitens, dass diese Rotation durch doppelte und dreifache Bindung aufgehoben werden muss. Das Letztere ist eine unmittelbare Folge der räumlichen Vorstellungsweise und wird ohne weiteres klar, wenn Sie einen Blick auf das Modell werfen, welches ich Ihnen vorlege.

Diesen Hypothesen van't Hoff's fügte Wislicenus noch 2 wichtige Sätze hinzu: zunächst sprach er aus, dass die specifischen Affinitäten der mit den Kohlenstoffatomen verbundenen Elementaratome auf diese letzteren orientirend wirken und daher benutzt werden können, um die räumliche Stellung der Substituenten mit Wahrscheinlichkeit voraus zu sagen.

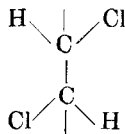
Denken wir uns zwei Kohlenstoffatome durch eine Valenz aneinander gebunden, so ist die Entfernung der mit dem Kohlenstoffver-

bundenen Atome abhängig von der in dem gegebenen Augenblicke herrschenden stereochemischen Configuration.

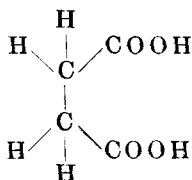
Ich bringe in dem Modell an dem oberen Kohlenstoffatom ein Wasserstoff- (weiss) und ein Chloratom (grün) an, ebenso an dem unteren; auf die mit den anderen Valenzen verbundenen Atome kommt es für diese Betrachtung nicht an. Es wird nun gewiss eine Neigung vorhanden sein, von den verschiedenen möglichen Stellungen eine aufzusuchen. In dem Modell, welches ich hier zusammengestellt habe, und welches durch die Formel:



ausgedrückt werden kann, steht Wasserstoff über Wasserstoff und Chlor über Chlor; man kann annehmen, dass diese Configuration eine unbeständige ist, denn der Wasserstoff übt eine Anziehung auf das Chlor aus, und das ganze Molekül wird stabiler sein, wenn sich Wasserstoff in der Nähe von Chlor befindet:

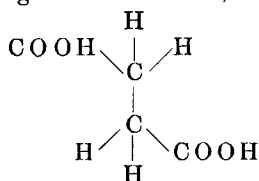


Dieser Gedanke führt unmittelbar dazu, in den Molekülen »begünstigte« und »weniger begünstigte« Configurationen anzunehmen; die letzteren werden entweder überhaupt nicht beständig sein, oder Neigung zeigen, in die begünstigtere Form überzugehen. Nehmen wir als Beispiel die Bernsteinsäure; sie ist nur in einer Form bekannt und gewiss auch nur in einer solchen möglich. Wenn nun, nach der Rotationstheorie, die beiden, die Carboxylgruppen tragenden Kohlenstoffatome in dauernder Drehung begriffen sind, so wird man von verschiedenen Phasen der Configuration des Moleküls sprechen dürfen. Von diesen ist nun offenbar diejenige, welche durch die Formel:

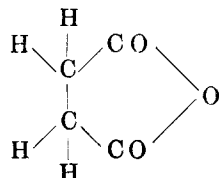


ausgedrückt wird, die am wenigsten begünstigte, denn hier sind beide, einander nicht anziehende Carboxylgruppen in grösster Nähe. Durch

die Anziehung, welche Wasserstoff auf Carboxyl ausübt, wird sich vorwiegend die begünstigtere Form bilden, welche dem Schema:



entspricht. Wenn die Atome, unter dem Einflusse der Wärmebewegung, ihre Rotation um die gemeinsame Valenz als Axe ausführen, so werden sie doch am häufigsten in der Lage der zweiten Configuration sich finden. Aber auch in der ersten, weniger begünstigten Lage können sie dauernd fest gehalten werden, wenn die Drehung durch Ringschliessung aufgehoben ist. Dies ist der Fall, wenn die Bernsteinsäure in ihr Anhydrid übergeht. Bei diesem müssen die Reste der Carboxylgruppen in der ungünstigsten Configuration verharren, weil sie durch das vorhandene Sauerstoffatom in derselben festgehalten werden; das Bernsteinsäureanhydrid hat daher die Form:



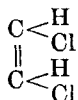
Von Wichtigkeit ist noch ein weiterer Gedanke, welchen Wislicenus zuerst ausgesprochen hat. Er wies darauf hin, dass man, wenn dreifache Bindung in zweifache übergeht, die Configuration der entstehenden Additionsproducte a priori angeben kann.

Ein Beispiel dieser Art ist die Verbindung des Acetylen mit dem Jod oder dem Chlor.

Lassen wir auf das Acetylen

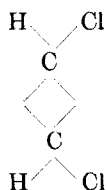


Chlor einwirken, so wird ein Theil der überschüssigen Bindung aufgelöst, und wir bekommen:



Hier lässt sich voraussagen, an welcher Stelle die beiden Chloratome sich anlagern werden. Sie müssen sich in der sogenannten

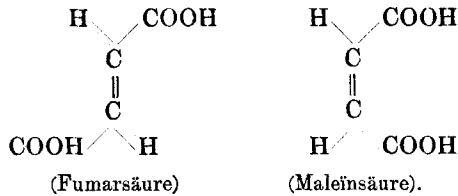
unbegünstigten Configuration befinden. Auch dies lässt sich durch einen Blick auf das Modell des Acetylens erkennen. Sollen hier 2 Chloratome angelagert werden, so muss eine Oeffnung des Moleküls stattfinden. Da nun ohne Frage die hinzutretenden Chloratome an die bei der Oeffnung freiwerdenden Valenzen sich lagern, so folgt, dass das entstehende Chlorid die Configuration besitzt, welche Sie im Modell sehen, entsprechend der Formel:



Hier ist, wie im Bernsteinsäureanhydrid, die unbegünstigte Stellung diejenige, welche wenigstens auf directem Wege allein gebildet werden kann.

Das Aethylendichlorid leitet uns hinüber zu einer eingehenderen Betrachtung derjenigen Moleküle, welche doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthalten. Ein mit Vorliebe behandeltes, schon von van't Hoff in seiner ersten Publication in überraschender Klarheit beleuchtetes Beispiel bietet die merkwürdige, so vielfach untersuchte Isomerie der Fumar- und Maleinsäure. Gerade in dem Capitel von der Isomerie, welche durch doppelte Bindung veranlasst wird, ist die Theorie von van't Hoff und Wislicenus heftig bekämpft worden. Die stereochemische Theorie hat einen leidenschaftlichen Gegner in Professor A. Michael, welcher das grosse Verdienst hat, als einer der Ersten die isomeren Derivate der Zimmtsäure, die man früher unrichtig gedeutet hatte, als nicht structurisomer erkannt zu haben. Aber jeden Versuch einer stereochemischen Erklärungsweise der beobachteten Erscheinungen lehnt Michael ab, ohne dass er bisher für diese Isomerien (er bezeichnet sie als »Alloisomerien«) eine andere Erklärungsweise gegeben hat. Im Gegensatz zu Michael bekennt sich Anschütz, welcher ebenfalls sehr eifrig die stereochemische Auffassung jener Isomerien bekämpft, neuerdings als Anhänger der van't Hoff'schen Lehre, welche jedoch nach seiner Ansicht auf das Fumar-Maleinsäureproblem keine Anwendung finden soll. Michael wie Anschütz haben gegen Wislicenus Einwendungen erhoben, unter welchen eine in der That mit Grund als Bedenken gegen die Hypothese aufgeführt werden kann; zwar erschüttert sie dieselbe nicht, wohl aber regt sie zu neuen Versuchen an, um die Bedenken zu beseitigen.

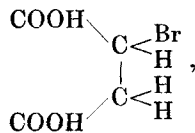
Die Fumar- und Maleinsäure drücken wir nach van 't Hoff aus durch die Formeln:



Die zweite Formel schreiben wir der Maleinsäure zu, erstens weil sie die weniger beständige ist, zweitens, weil sie allein ein Anhydrid bildet, dessen Configuration, wie bei der Bernsteinsäure erläutert wurde, die unbegünstigtere sein muss.

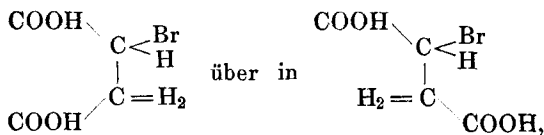
Diese Ansicht hat zunächst wenig Widerspruch gefunden, allein derselbe wurde erhoben, als Wislicenus versuchte, die Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure durch seine Hypothese zu erklären.

Uebergießt man Maleinsäure bei 0° mit rauchender Bromwasserstoffsäure, so krystallisiert nach einiger Zeit Fumarsäure aus. Dies erklärt Wislicenus auf folgende Weise: Zunächst wird eine Doppelbindung der Maleinsäure aufgelöst, und es lagert sich Wasserstoff und Brom an; wir bekommen Brombernsteinsäure,



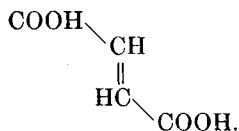
Sobald aber diese entstanden ist, haben wir zwischen den beiden Kohlenstoffatomen einfache Bindung, welche Rotation gestattet. Sofort macht sich die spezifische Affinität der Atome bemerkbar. In der hier gezeichneten unbegünstigten Lage, in welcher beide Carboxyle auf derselben Seite zu verharren gezwungen waren, hält sich das Molekül der Brombernsteinsäure nicht, sondern es findet Drehung um die Axe statt, in Folge deren Carboxyl und Wasserstoff sich einander möglichst nähern.

Es geht also durch Drehung:



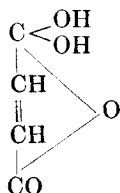
wenigstens wird diese Phase der Configuration die am häufigsten vorkommende sein. Sogleich, nachdem diese Drehung stattgefunden, ver-

liert die Monobrombernsteinsäure Wasserstoff und Brom, und es resultirt in normaler Weise Fumarsäure,



Diese Erklärung hat viel Verlockendes, aber einen Einwand, welcher von Michael und Anschütz besonders betont worden ist, wird man doch nicht unterdrücken können: dass nämlich die Monohalogenbernsteinsäuren in Wahrheit höchst beständig sind, und dass sie thatsächlich unter den Bedingungen des beschriebenen Versuchs keinen Halogenwasserstoff verlieren. Man kann sie mit rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte oder in der Hitze behandeln, sie bleibt unverändert und verwandelt sich keineswegs in Fumarsäure.

Meines Wissens hat auch Wislicenus diesen Einwand nicht in völlig befriedigender Weise beseitigen können, und es bedarf noch weiterer Untersuchungen, um hier Klarheit zu gewinnen. Alle anderen Versuche, die Isomerie der Maleinsäure und Fumarsäure zu erklären, sind nämlich so wenig wahrscheinlich, dass sie nur das Vertrauen zu der van't Hoff-Wislicenus'schen Erklärungsweise zu befestigen geeignet sind. Anschütz nimmt an, dass nur die Fumarsäure eine Dicarbonsäure sei, während er der Maleinsäure die Formel:



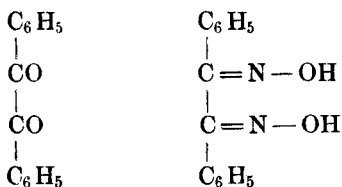
zuschreibt. Aber abgesehen von Allem, was sonst gegen diese Auffassung vorzubringen wäre, giebt sie uns keinerlei Erklärung dafür, wieso gerade nur bei den Säuren mit doppelter Bindung diese Art der Isomerie auftritt, und wieso die beiden Isomeren mit Wasserstoff dieselbe Bernsteinsäure liefern, was gerade durch van't Hoff's Theorie in so überraschender Weise erklärt wird. Wer die Anschütz'sche Formel annimmt, wird keinen Grund haben, nicht auch 2 isomere Bernsteinsäuren von analoger Structur anzunehmen, während es thatsächlich nur eine Bernsteinsäure giebt. — Eine andere Hypothese, vor vielen Jahren zuerst von Kekulé ausgesprochen, schreibt der Fumarsäure die Formel $\text{COOH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$ zu, nimmt aber in der Maleinsäure 2 ungesättigte Kohlenstoffvalenzen an, wie es die Formel $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \overset{\parallel}{\text{C}} - \text{COOH}$ ausdrückt. Diese Hypothese ist

später besonders eifrig von Fittig vertheidigt worden. Einen experimentellen Beweis dafür schien eine Arbeit von Beilstein erbracht zu haben, nach welcher man in der That annehmen konnte, dass in dem Dibromadditionsproducte der Maleinsäure die beiden Bromatome mit demselben Kohlenstoffatome verbunden seien, dass also das Maleinsäuredibromid die Formel habe: $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{CBr}_2 - \text{COOH}$. Allein eine eingehende Untersuchung führte Dr. Demuth und mich zu dem Ergebnisse, dass die Beilstein'sche Angabe auf einem Irrthum beruhe. Wir fanden nur neue starke Gründe dafür, dass in den beiden Dibromiden der Fumar- und der Maleinsäure dieselbe Vertheilung der Bromatome anzunehmen sei.

Zur Zeit, als Wislicenus sich mit der Ausarbeitung seiner ersten grossen stereochemischen Abhandlung beschäftigte, war auch ich dazu geführt worden, mich mit ähnlichen Fragen experimentell zu befassen. Ich hatte mir zunächst die Aufgabe gestellt, die Frage nach der Structur der Fumar- und Maleinsäure neu zu behandeln, und Demuth und ich hatten deswegen die soeben erwähnten Untersuchungen begonnen. Wie schon gesagt, konnte ich den einzigen, in entschiedener Weise für die »Lückenformel« der Maleinsäure sprechenden Grund experimentell beseitigen, da die Angabe, das Bromadditionsproduct der Maleinsäure gebe mit Silberoxyd Brenztraubensäure, sich als völlig irrthümlich erwies. Aber nicht minder wichtig für mich erschienen Versuche über die Einwirkung von Hydroxylamin auf die beiden Bromadditionsproducte. Nach meinen, beim Dibromnitroäthan, dem Dichloraceton u. s. w. gewonnenen Erfahrungen musste ich von 2 Säuren der Formel: $\text{COOH} - \text{CHBr} - \text{CHBr} - \text{COOH}$ und $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{CBr}_2 - \text{COOH}$ ein verschiedenes Verhalten gegen Hydroxylamin erwarten. Die erstere sollte gar nicht damit reagiren, die zweite dagegen unter passenden Bedingungen in Oximidobernsteinsäure übergeführt werden. Thatsächlich verhalten sich beide ganz indifferent. Irgend ein Unterschied in der Festigkeit der Bindung der Bromatome konnte auch auf andere Weise durchaus nicht erkannt werden. Ich habe damals diese Versuche nicht weiter geführt, weil ich von Hrn. Wislicenus erfuhr, dass er zu jener Zeit mit seiner, bald so berühmt gewordenen Arbeit beschäftigt sei, und ich habe mich anderen stereochemischen Fragen zugewandt, die mir schon vor Jahren viel Kopfzerbrechen verursacht hatten.

Im Laufe von Untersuchungen über die Benziloxime, welche M. Wittenberg, Heinrich Goldschmidt und ich vor Jahren gemeinsam in Zürich ausführten, und welche Goldschmidt dann allein weiter fortsetzte, machte derselbe die Beobachtung, dass das Benzil, wenn man es mit Hydroxylamin behandelt, nicht ein einziges Dioxim erzeugt, sondern zwei isomere.

Benzil und sein Dioxim haben die Formeln:



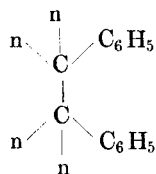
Da in dem Benzildioxim weder ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, noch eine Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen enthalten ist, so war durch die herrschenden Theorien eine Erklärung für diese Isomerie nicht gegeben. Versuche, dieselben aufzuklären, habe ich erst mehrere Jahre später unternommen. Denn in jene Zeit fiel zunächst die Auffindung des Thiophens, welches meine ganze Arbeitskraft einige Jahre in Anspruch nahm, ferner meine Uebersiedelung von Zürich nach Göttingen und zahlreiche damit zusammenhängende Arbeiten.

Als ich später mich wieder mit stereochemischen Fragen beschäftigte, wandte ich mich wieder den Benziloximen zu und stellte mir zunächst die Aufgabe, beide Körper auf ihre Structur zu prüfen.

Allerdings lag es nach ihrer Entstehungsweise nahe, beiden die gleiche Structur zuzuschreiben. Allein dies musste erst in entscheidender Art bewiesen werden, und diesen Beweis zu erbringen war keine leichte Aufgabe, wenn man bedenkt, dass es für eine Combination der Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ mit den Atomen $\text{N}_2\text{H}_2\text{O}_2$ (ganz abgesehen von fünfwerthigem Stickstoff) nicht weniger als 66 Combinationen giebt.

Ich habe diese Versuche in Gemeinschaft mit meinem jungen Collegen und Mitarbeiter Dr. Auwers unternommen, ohne dessen grosse Geschicklichkeit, Umsicht und unermüdliche Ausdauer es mir nicht möglich gewesen wäre, dieselben durchzuführen. Es gewährt mir Freude, ihm hier meinen lebhaften Dank aussprechen zu können. —

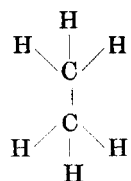
Im Folgenden möge der bequemerer Darstellung halber an Stelle der zweiwerthigen Gruppe $=\text{NOH}$ das Zeichen n gesetzt werden. Alsdann wird das Benzildioxim durch das Schema:



ausgedrückt. Das ist ein rotationsfähiges System, und man muss nach der van't Hoff'schen Theorie annehmen, dass es nur in einer Form — vorwiegend in der begünstigten Configuration — besteht.

Lassen Sie mich hier zurückgreifen auf die Grundlagen der van 't Hoff'schen Theorie und zunächst die Gründe entwickeln, welche die mehrfach erwähnte Hypothese der Rotation so sehr wahrscheinlich gemacht haben.

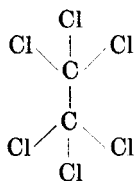
Nehmen wir den einfachsten Fall, in welchem zwei Kohlenstoffatome einfach mit einander verbunden sind, z. B. den des Aethans:



und fragen wir uns: in wieviel isomeren Formen kann dieser Körper möglicherweise auftreten? — Besser ist es, eine solche Betrachtung an dem Chloräthan, $\text{C Cl}_3 - \text{C Cl}_3$, anzustellen, weil — wenn es auch viele isomere Aethane von gleicher Structur, aber verschiedener Configuration gäbe — wir dies voraussichtlich niemals bemerken würden. Wir vermöchten dieselben nicht zu unterscheiden, weil es Gase sind, weil sie dieselbe Dampfdichte und gewiss auch denselben Siedepunkt hätten. Aber beim Chloräthan — einem krystallisirten Körper — würden wir die Isomerien vielleicht durch Verschiedenheit der Eigenschaften constatiren können.

Werfen wir nun die Frage auf: »Wie viele Perchloräthane kann es geben?« so ist zunächst zu erwägen, dass hier zwei Annahmen möglich sind: entweder, dass die Atome in bestimmten Stellungen festgehalten werden, oder aber, dass sie frei beweglich sind.

Ich befestige an zwei Kohlenstoffmodellen 6 grüne Kugeln, welche Chloratome vorstellen sollen. So erhält man ein Modell:



An der Hand eines solchen könnte man sich vorstellen, dass es unendlich viele Chloräthane gebe. Entweder könnten die am oberen und unteren Kohlenstoffatom befindlichen Chloratome übereinander, an correspondirenden Stellen stehen, so dass, wenn man von oben hineinblickt, sie einander decken — oder aber sie könnten an jeder anderen beliebigen Stelle stehen. Im letzteren Falle resultiren unendlich viele Chloräthane, im ersteren nur eins. Allein es ist kein Grund vorhanden, weshalb sie grade nur über einander stehen sollten.

Zwar wäre diese Stellung eine besonders ausgezeichnete, welche von tausend anderen sich durch Symmetrie unterscheiden würde. Aber es giebt noch eine andere, welche, wenn wir Gleichgewicht und Symmetrie des Systems in Betracht ziehen, in demselben Maasse ausgezeichnet ist: nämlich die, in welcher die oberen Chloratome sich genau in der Mitte zwischen den unteren befinden, wie es Ihnen dieses Modell anschaulich macht. Beide Arten der Bindung können in bequemer Weise durch folgendes Schema ausgedrückt werden, bei welchem Sie sich vorstellen müssen, von oben in das Modell hineinzublicken:



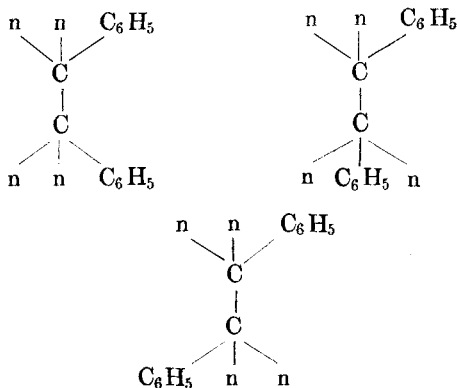
In dieser Skizze sind die Valenzen des einen Kohlenstoffatoms durch ausgezogene, die des anderen durch punktirte Linien angedeutet. Zum mindesten sollte es hiernach, wenn auch nicht unendlich viele, so doch zwei in jeder Hinsicht von einander verschiedene Chloräthane geben. Den Umstand, dass in Wahrheit eine solche Isomerie niemals, weder beim Chloräthan, noch der Bernsteinsäure, noch den zahlreichen analogen Körpern beobachtet wird, erachte ich als wichtigsten Grund für die Ansicht, dass die einfach verbundenen Kohlenstoffatome um die Axe der verbindenden Valenz sich drehen können, dass sie dies in der grossen Mehrzahl der Fälle auch wirklich thun, und dass nur, wenn ganz bestimmte Ursachen sich entgegenstellen, die Rotation aufgehoben ist.

In den Benzildioximen liegt nun ein Fall vor, in welchem schwerwiegende Gründe für die Annahme sprechen, dass hier die freie Drehbarkeit der beiden Kohlenstoffatome eine Beschränkung erfahren habe.

Es giebt nicht nur zwei, sondern, wie Auwers und ich später fanden, sogar drei isomere Benzildioxime, und diese gehen nicht von selbst in einander über, sondern man muss sie dazu veranlassen durch gewisse Eingriffe. Von den drei Dioximen ist eins das beständigste, das β -Dioxim, in welches die anderen beim Erhitzen oder durch umlagernde Agentien übergeführt werden, um in dieser Ruhelage dauernd zu verharren; es ist unmöglich, sie aus dieser wieder in die weniger stabilen Formen zurückzuführen. Das zuerst entdeckte geht in die beständige Modification über durch Erhitzung mit Alkohol oder Benzol auf 170°C . Viel leichter verwandelt sich das dritte, unbeständigste, in die stabile Form. Dies geschieht schon durch kurzes Erwärmen im Trockenschranke auf offenem Uhrglase. Das Verhältniss liegt also nicht so, wie bei den verschiedenen Phasen in der Configuration der

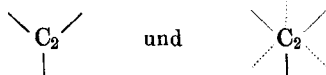
Bernsteinsäure u. s. w., welche fortdauernd von selbst in einander übergehen, sondern alle drei Formen haben eine gewisse, beschränkte Stabilität, welche veranlasst, dass sie nicht von selbst, sondern erst nach gewissen Eingriffen in die beständigste Modification übergehen.

Zur Erklärung dieser Erscheinung habe ich vor 2 Jahren eine Hypothese aufgestellt, die ich aber schon seit längerer Zeit in einem Punkte etwas modificirt habe. Da ich meine jetzige Auffassung bisher nur im mündlichen Verkehr geltend gemacht habe, so möchte ich die Gelegenheit benutzen, dies nun auch öffentlich zu thun. Die Formeln, welche ich früher für die drei Dioxime aufstellte, entsprechen den Figuren:



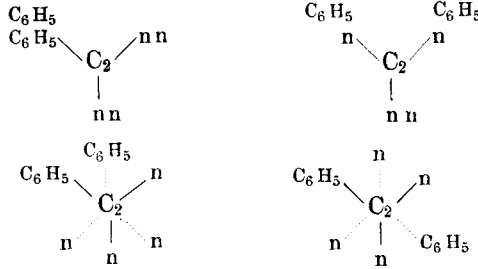
Betrachtet man diese Formeln näher, so erkennt man, dass die erste Verbindung von den beiden anderen in jeder Hinsicht verschieden sein muss; die zweite und dritte aber sollten unter einander geringere Verschiedenheiten zeigen, etwa denen vergleichbar, welche wir an der Rechts- und Linksweinsäure bemerken.

In der ersteren Formel steht Phenyl über Phenyl und Hydroxyl über Hydroxyl. Diese entspricht offenbar der am wenigsten begünstigten Form, welche der Maleinsäure analog ist. Dieselbe kommt demjenigen Dioxim zu [γ], welches mit viel grösserer Leichtigkeit als die beiden anderen in das Anhydrid übergeht. Die beiden anderen sollten unter einander grössere Aehnlichkeit zeigen. Ich halte es daher für möglich, dass in den beiden Benzildioximen Formen der beiden »ausgezeichneten« Stellungen vorliegen, welche ich vorher durch die Zeichen:



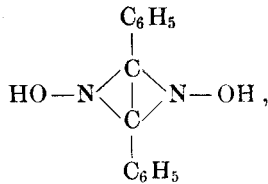
ausdrückte und dass nicht drei, sondern vier Dioxime existenzfähig sind, von denen allerdings eines bisher noch nicht aufgefunden ist. Mehr als vier sind auch bei dieser Auffassung nicht möglich, da man

leicht erkennt, dass von den sechs construirbaren Configurationen je zwei mit einander zusammenfallen. Nach dieser Auffassung würden die vier möglichen Benzildioxime die Formeln erhalten:

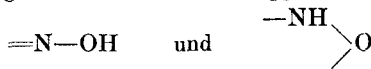


Ich möchte dieser neuen Auffassung nicht in bestimmter Weise den Vorzug vor meiner älteren geben, sondern erachte beide als brauchbare Erklärungen der beobachteten Thatsachen. Die neuere Hypothese bietet den Vorzug, dass sie die hier vorliegenden Isomeren nicht mit der Rechts- und Linkswinsäure in Parallele setzt, sondern eher mit der Stellungsisomerie der Benzolderivate; die erstere wieder hat den Vortheil, dass die drei Benzildioxime, welche sie voraussieht, auch thatsächlich bekannt sind. —

Nach dem Erscheinen der ersten Publication von Auwers und mir sind nicht wenig Angriffe gegen unsere Auffassung der Structurgleichheit der untersuchten Körper erfolgt. Michael legte grossen Werth auf die Formel:



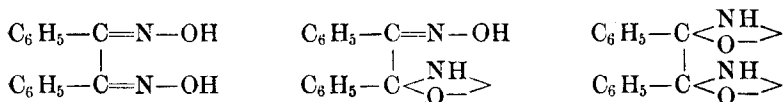
welche schon von uns mit schwerwiegenden Gründen bekämpft und bald darauf durch die Auffindung des zweiten Benzilmonoxims und dessen Ueberführung in ein Dioxim endgültig beseitigt ward. Anschütz wies darauf hin, dass Polymerie vorliegen könne, hat indessen Gründe, welche für eine solche sprechen würden, nicht geltend gemacht, und seine Darlegungen sind bald durch Ostwald¹⁾ in treffender Weise kritisirt worden. Von anderer Seite wurde die Möglichkeit in Erwägung gezogen, dass etwa die Gruppen



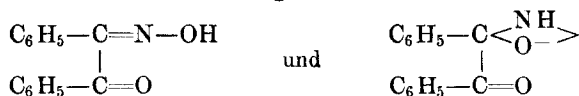
vorhanden seien. Diese Annahme hätte nicht nur Asymmetrie des

¹⁾ Zeitschr. für physik. Chem. 3, 616.

mit der Oximgruppe verbundenen Kohlenstoffs, folglich auch zahlreichere Isomeren zur Folge, sondern sie legt auch eine anscheinend befriedigende Erklärung nahe für den Umstand, dass wir wohl drei Dioxime, bisher aber nur zwei Monoxime des Benzils aufgefunden haben. Man könnte dem Ausdruck geben durch die folgenden Formeln der drei Dioxime:



während so nur 2 Monoxime möglich wären:



Die Formulirung der Oximgruppe als $\begin{array}{l} -\text{NH} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$, welche, wenigstens für die Oxime im Allgemeinen, schon vor Jahren von Janny und mir experimentell widerlegt worden war, gelangte plötzlich in den Vordergrund des Interesses, als Beckmann seine Untersuchungen über das Isobenzaldoxim veröffentlichte und den Nachweis führte, dass neben dem bekannten Benzaldoxim (I) noch ein zweites bestehe, welchem er die Formel II ertheilte:



Diese Untersuchungen — die ersten auf experimenteller Grundlage erhobenen Einwände gegen unsere Annahme gleicher Structur in den Oximen — veranlassten neue Versuche, welche in meinem Laboratorium von Auwers und Dittrich unternommen wurden. Dieselben zeigten mit aller Bestimmtheit und mit denselben Mitteln, durch welche Beckmann die Structurverschiedenheit der Benzaldoxime erwiesen hatte, dass die Oxime des Benzils die Gruppe $\begin{array}{l} -\text{NH} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ enthalten.

Seither ist der zähe Widerstand gegen unsere Annahme von der Structurgleichheit der Benziloxime endlich verschwunden. Auch wird ein Jeder, der die Thatsachen objectiv betrachtet, zugeben, dass wohl kaum für irgend eine andere Reihe von Substanzen die Structur durch so zahlreiche Einzelversuche ermittelt worden ist, wie für die Benziloxime. Selbst Goldschmidt — welcher jüngst bei Anlass seiner interessanten Versuche über gewisse Additionsproducte

der Oxime sich als Gegner meiner stereochemischen Hypothese bekannte — so wie Hantzsch und Werner, die soeben in einer ebenso reichhaltigen als objectiv gehaltenen Abhandlung meinen Anschauungen eine neue Theorie entgegen setzen — auch sie erkennen die durch unsere Versuche erwiesene Structurgleichheit der Benziloxime als wohlbegründete Thatsache an, welche sie zum Fundamente ihrer Speculationen nehmen. Die Feststellung der Existenz structuridentischer Benziloxime erachte ich denn auch als das wesentlichste Ergebniss meiner Bemühungen auf diesem Gebiete. Ob die von mir aufgestellte Hypothese oder die Theorien Andrer den neuen Erscheinungen auf die Dauer besser gerecht zu werden versprechen, das erscheint von geringem Belang gegenüber dem Nachweis der Existenz einer neuen Klasse von Isomerieerscheinungen, welche durch keine der bis dahin bekannten Theorien voraus gesehen werden konnten.

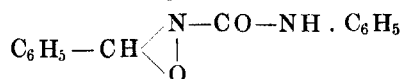
Und damit, meine Herren, komme ich zu der neuesten Phase, welche durch die erst am heutigen Tage erschienene Abhandlung von Hantzsch und Werner inaugurirt wird. Wenn ich in der Lage bin, über diese Arbeit Ihnen mein Urtheil schon heute darzulegen, so verdanke ich dieses der ausserordentlichen Freundlichkeit des Hrn. Prof. Hantzsch, welcher mir das Manuscript jener Abhandlung schon vor Wochen übersandte, damit ich rechtzeitig und vor dem Drucke davon Kenntniss nehmen könnte; es sei mir gestattet, Demselben auch hier für sein Entgegenkommen den herzlichsten Dank zu sagen.

Ich muss, um auf den neuen Gegenstand einzugehen, zurückgreifen auf die Arbeiten Beckmann's über das Benzaldoxim, welche meine volle Bewunderung erregt haben. Jenes zweite Benzaldoxim überhaupt aufzufinden, erforderte ein Maass von Sorgfalt und Beobachtungsgabe, das nur der zu schätzen vermag, welcher mit diesen Körpern selbst gearbeitet hat. Es giebt wohl kaum andere Substanzen, die mit so erstaunlicher Leichtigkeit sich in einander umwandeln, wie die Benzaldoxime. Zuweilen geschah es in meinem Laboratorium, dass ein Präparat von Isobenzaldoxim sich beim Aufbewahren schon nach wenigen Stunden von selbst in das Isomere umwandelte. In der Untersuchung Beckmann's sind alle diese Schwierigkeiten erkannt und überwunden. Der Schluss der Structurverschiedenheit beider Benzaldoxime, welchen er gezogen hat, muss nach meiner Ueberzeugung auch jetzt vollständig aufrecht gehalten werden, und das möchte ich näher begründen, da die gegen-theilige Annahme das hauptsächlichste und schwerstwiegende Argument ist, durch welches Hantzsch und Werner ihre Deduction stützen. Beckmann's Structurformeln der beiden Benzaldoxime wurden von Goldschmidt bestritten, welcher die Körper für structurgleich erklärte.

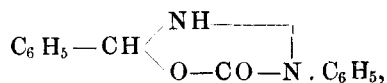
Er ertheilt auch dem β -Benzaldoxim die Formel: $C_6H_5-CH=N-OH$ und begründet das durch sein Verhalten gegen Phenylcyanat. Er findet, dass beide Oxime sich mit diesem Agens verbinden zu isomeren Additionsproducten, und dass diese Additionsproducte sich mit derselben Leichtigkeit, wie die freien Aldoxime, in einander umwandeln. Er folgert hieraus, dass die Additionsproducte, folglich auch die Aldoxime selbst, gleiche Structur haben.

Dieser Argumentation vermag ich in keiner Weise beizupflichten.

Das β -Benzaldoxim ist der erste Körper, in welchem die Gruppe $C \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ angenommen worden ist. Ob derartig constituirte Körper sich mit Phenylcyanat verbinden oder nicht, kann daher von vornherein weder als wahrscheinlich, noch als unwahrscheinlich angenommen werden. Jedenfalls liegt nicht der geringste Grund vor, deren Verbindbarkeit mit diesem Agens zu bezweifeln. Wenn nun die freien Benzaldoxime sich leicht in einander umwandeln, warum sollen es da ihre Additionsproducte nicht thun? Es wäre ja denkbar, dass sie dazu nicht fähig wären, allein die a priori wahrscheinlichere Annahme ist ohne Zweifel das Gegentheil. Die weitere Betrachtung Goldschmidt's, dass das eine der Additionsproducte, da es ein Harnstoff sei, beständiger sein müsse, als das andere, ist mir ebenso wenig verständlich geworden. Erstlich ist ein Harnstoff, der dem Körper:



analog wäre, noch nicht bekannt, und es kann daher darüber, ob derselbe beständig oder nicht beständig sein müsse, a priori nichts ausgesagt oder auch nur vermuthet werden. Zweitens hat Goldschmidt die Structurformeln seiner Additionsproducte in keiner Weise geprüft. Mit genau derselben Berechtigung, wie die Harnstoffformel könnte man auch die folgende dem Körper zuschreiben:



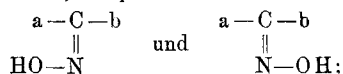
und über die grössere oder geringere Beständigkeit einer solchen Verbindung kann ebenso wenig Sicheres vorausgesagt werden. Ich lege diesen Formeln natürlich gar kein Gewicht bei; ich führe sie nur an, um zu zeigen, dass die Goldschmidt'sche Argumentation — so interessant seine Versuche an sich erscheinen — der thätlichen Unterlage entbehrt, und dass man aus seinen Beobachtungen mit eben so viel oder so wenig Recht die entgegengesetzten Schlüsse ziehen könnte. Ich füge noch hinzu, dass mir heute Nachmittag, unmittelbar vor meinem Vortrage, durch die Güte unseres Herrn Präsidenten ein Brief des Herrn Beckmann zugestellt worden ist, nach welchem auch in experimenteller Hinsicht

die Dinge complicirter liegen, als Goldschmidt annimmt, da das Phenylcyanat seine umlagernde Wirkung schon auf die Benzaldoxime selbst ausübt, indem es sich mit denselben verbindet. Ich gehe indessen hierauf nicht näher ein, da Beckmann diese kurze Anzeige jedenfalls bald durch Mittheilung seiner Versuche ergänzen wird. Dagegen muss ich auf Grund von neuen Beobachtungen, welche in meinem Laboratorium gemacht worden sind, mich auch von andern Gesichtspunkten dafür erklären, dass im Isobenzaldoxim — mag dasselbe nun der Beckmann'schen Formel oder einer ähnlichen entsprechen¹⁾ — jedenfalls die Gruppe N—H enthalten ist, während sein Isomeres den Complex =N—OH enthält. Ich bedurfte vor kurzem für gewisse Ver-

suche etwas β -Methylhydroxylamin, $\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \text{— H} \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array}$, eine Base, welche bisher noch nicht dargestellt worden war. (Man kannte bis jetzt nur die isomere α -Verbindung $\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{OCH}_3 \\ \text{— H} \\ \searrow \text{H} \end{array}$). Ausgehend von der Ansicht, dass

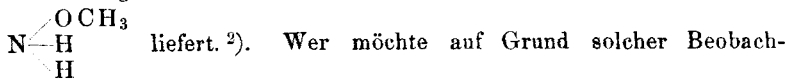
Beckmann's Isobenzaldoxim die Imid-Gruppe NH enthalte, veranlasste ich Herrn M. Dittrich den ebenfalls noch unbekanntem Methyläther dieses Körpers zu bereiten und denselben mit Salzsäure zu spalten.

¹⁾ Beckmann's Untersuchungen über die Structur des Isobenzaldoxims sind noch nicht abgeschlossen, und ich glaube in Uebereinstimmung mit ihm zu sein, wenn ich die Frage noch nicht als in allen Einzelheiten erledigt ansehe. Festgestellt erscheint mir die Anwesenheit der NH-Gruppe im Isobenzaldoxim und damit die Structurverschiedenheit der beiden Isomeren. Wie nachher besprochen werden wird, bedingt die Hantzsch-Werner'sche Hypothese die Möglichkeit von isomeren Configurationen bei den Oximen aller unsymmetrischer Monoketone, entsprechend den Formeln:



Isomeren, welche thatsächlich nie beobachtet worden sind. Da nun unsymmetrische Oxime dieser Zusammensetzung Isomerie nur dann zeigen, wenn a (oder b) ein Wasserstoffatom bedeutet, d. h. wenn es sich nicht um Acetoxime, sondern um Aldoxime handelt, so liegt der Gedanke sehr nahe, dass das bewegliche Wasserstoffatom der Aldehyde, welches ja grade in den Ketonen fehlt, die Ursache für die Isomerie der Benzaldoxime ist. Diesem Gedanken verleiht die folgende, schon von Beckmann einmal beiläufig erwähnte Formel des Isobenzaldoxims Ausdruck: $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}\equiv\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \nearrow \\ \text{O—H} \end{array}$, welche ich hier vermuthungswiss anführen möchte, und welche, wie mir scheint, den That-sachen, zumal dem äusserst leichten Uebergang in Benzozitril, sehr gut Rechnung tragen würde. Ich gehe indessen auf dieselbe nicht näher ein, da die definitive Ermittlung der Structur des Isobenzaldoxims füglich seinem Entdecker vorbehalten bleibt.

In der That konnte Hr. Dittrich auf diese Weise ohne Schwierigkeiten das gewünschte Präparat in reinem Zustande erhalten und analysiren¹⁾, während bekanntlich der Aether des α -Benzaldoxims bei der gleichen Behandlung das isomere α -Methylhydroxylamin:

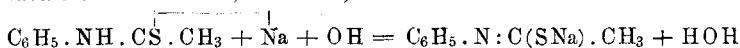


Wer möchte auf Grund solcher Beobachtungen daran zweifeln, dass die beiden Benzaldoxime Körper von durchaus verschiedener Structur³⁾ sind? Und wie völlig verschieden ist dieses Verhalten von demjenigen der Benziloxime, welche bei allen der-

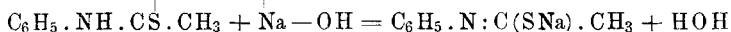
¹⁾ Salzsaures β -Methylhydroxylamin krystallisirt in langen Spiessen, ist gegen Säuren viel beständiger als die seit lange bekannte α -Verbindung Lossen's und schmilzt bei 85—90° C., während der Schmelzpunkt der α -Verbindung bei 148° C. liegt. Chlor: gefunden 42.33 statt 42.51 pCt.

²⁾ Zuweilen liefert auch der rohe α -Methyläther kleine Mengen von β -Methylhydroxylamin, dessen Quantität aber gegen die aus dem β -Aether erhaltene gänzlich zurücktritt. Dies liegt offenbar an der ausserordentlich leichten Umwandlung des α -Aldoxims in die isomere β -Form, welche bewirkt, dass zuweilen den Derivaten des einen kleine Mengen derer des anderen beigemischt sind.

³⁾ In einer seither veröffentlichten Abhandlung (diese Berichte XXIII, 253) spricht sich Goldschmidt dahin aus, dass für das Studium derartiger feinerer Isomeriefragen die vielfach benutzte Methode der Darstellung und Spaltung von Alkyläthern unbrauchbar, dagegen die Untersuchung der Addition von Phenylcyanat entscheidend sei. Als Goldschmidt diese These niederschrieb, hat er wohl nicht daran gedacht, dass gerade er vor Kurzem (diese Berichte XXII, 3113) die eminent umlagernde Wirkung, welche schon eine Spur Phenylcyanat bei Abwesenheit von Wasser ausübt, zu beobachten Gelegenheit hatte, und dass er selbst damit nachgewiesen hat, dass das Phenylcyanat keineswegs ein zuverlässigeres Reactiv ist, als die bisher angewandten Hilfsmittel. Die Sachlage ist hier keine andere, wie z. B. in der Benzilsäure-Stilbenreihe und allen den Gruppen, in welchen sehr leicht Umlagerungen eintreten: eine Reaction darf weder als allein entscheidend noch als belanglos angesehen werden. Nur durch sehr viele, möglichst verschiedenartig gestaltete Versuche und durch eine objectiv-kritische Sichtung der Resultate können endlich sichere Schlüsse erlangt werden. — In dem Versuche Goldschmidt's, die Theorie der elektrolytischen Dissociation in diese Debatte hineinzuziehen, vermag ich einen sachlichen Kern nicht zu entdecken. Ich bemerke, dass alles, was Goldschmidt durch Formeln wie:



ausdrückt, sich ganz ebenso verständlich durch die gebräuchliche Schreibweise:



wiedergeben lässt. Ich erinnere ferner daran, dass Alkylierungen mittelst Natrons oft ebenso gut ohne Lösungsmittel bewirkt werden können, wie bei

artigen Reactionen identische, nicht isomere Spaltungsproducte liefern, und welche sich grade dadurch als structuridentisch erwiesen haben.

Endlich sei noch angeführt, dass auch das am meisten charakteristische chemische Verhalten der Benzaldoxime einerseits und der Benziloxime andererseits — das Verhalten bei der Umlagerung — in einem vollkommenen Gegensatz steht; die Benzaldoxime lassen sich in Wahrheit »in einander« umwandeln, d. h. die α -Verbindung geht in die β -Form ebenso leicht über als diese sich in jene zurückverwandeln lässt. Etwas Derartiges tritt bei den Benziloximen niemals ein. Dieselben streben einer beständigen Form zu, in welche die weniger stabilen Modificationen übergehen, und aus welcher sie unter keinen Umständen wieder in ihre früheren Lagen zurückgeführt werden können.

Nach alledem halte ich es für unzulässig, die Isomerie der Benzaldoxime und diejenige der Benziloxime auf dieselbe Ursache zurückzuführen. Das chemische Verhalten beider Körperklassen bietet keinerlei wirkliche Analogieen, und alle Versuche, welche bei den Benziloximen die Annahme der Structurgleichheit erwiesen haben, führen in gleichem Masse bei den Benzaldoximen zu der gegentheiligen Auffassung.

Ich gelange nun an die Besprechung der Theorie von Hantzsch und Werner. Obwohl die Erfahrungen, welche ich in der Reihe der Oxime gesammelt habe, es mir unmöglich machen, mich dieser Theorie anzuschliessen, so muss ich doch meiner Freude Ausdruck darüber geben, dass die beiden Forscher das Problem der Stereochemie des Stickstoffs¹⁾ in ganz allgemeiner Form in Angriff genommen haben. Die Beleuchtung des Gegenstandes von Gesichtspunkten aus, welche von den meinigen verschieden sind, kann der Wissenschaft nur nützlich sein, gleichviel, wer von uns im Kampfe der Meinungen Sieger bleibt.

Voraus schicken muss ich wenige Worte zur Beseitigung eines Misverständnisses, welches sich in der Arbeit von Hantzsch und

Anwesenheit eines solchen, indem man z. B. Jodmethyl und gepulvertes Aetznatron anwendet. Hierbei aber kommt das Natron im gelösten, also dissociirten Zustande überhaupt nicht zur Wirkung. Ob bei dieser Art des Operirens Umlagerungen weniger leicht eintreten als in Lösung, ist bisher nicht untersucht. — Nach alledem liegt z. Z. keinerlei Grund vor, Reactionen, welche bei Anwesenheit von Wasser verlaufen, für weniger zuverlässig zu halten, als solche, die unter Ausschluss von Wasser stattfinden. Diese sowohl wie jene können zu Irrthümern führen, wenn nämlich Umlagerungen bei den Reactionen eintreten. Auf solche zu prüfen und sie eventuell zu constatiren, ist in jedem Einzelfalle die — zuweilen freilich sehr schwierige — Aufgabe.

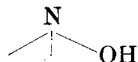
¹⁾ Willgerodt sowie Burch und Marsch haben vor einiger Zeit ebenfalls stereochemische Betrachtungen über den Stickstoff veröffentlicht.

Werner ausspricht. Die beiden Forscher legen dar, dass ich, um die von mir angenommene beschränkte Drehbarkeit der Kohlenstoffatome zu erklären, genöthigt sei, die von Riecke und mir publicirte Hypothese über die Natur der Valenz zu Hilfe zu nehmen. Das ist nicht der Fall und von mir nirgends ausgesprochen. In den Abhandlungen von Auwers und mir über die Oxime wird diese Hypothese niemals herangezogen, und alles, was in diesen gesagt ist, würde völlig unverändert bleiben, auch wenn die Theorie von Riecke und mir niemals aufgestellt wäre. Die letztere entsprang lediglich dem Bedürfnisse, welches Riecke und ich gleichzeitig empfanden, an Stelle des bisher gänzlich unbestimmten Begriffes der Valenz eine greifbare Vorstellung zu setzen. Dass unsere Hypothese mit gewissen pyroelektrischen Erscheinungen sowie mit den Beobachtungen über die Benziloxime harmonirt, kann derselben in gewissem Sinne als Stütze dienen; allein unrichtig ist die Umkehrung, dass für meine Erklärung der Isomerie der Benziloxime jene Hypothese über die Valenz nothwendig sei. Ich habe das früher für selbstverständlich gehalten und nicht besonders dargelegt. In bestimmter Weise hat es aber Ostwald¹⁾ ausgesprochen, welcher in dem Referat über unsere Arbeit ausdrücklich darlegte, dass meine Theorie der Benziloxime auch ohne Zuhilfenahme der Valenzhypothese von Riecke und mir verständlich bleibt. Gegen den Ausspruch von Hantzsch und Werner, dass unsere Auffassung der isomeren Benziloxime »ein neues Princip über das Wesen der Valenz erfordere«, muss ich sonach Verwahrung einlegen. —

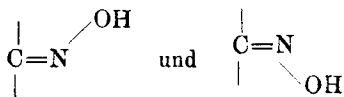
Wie Ihnen bekannt, gehen Hantzsch und Werner von der Ansicht aus, dass — wenigstens in den Oximen und einigen andern Verbindungen — die 3 Valenzen des Stickstoffs nicht in einer Ebene wirken, sondern so gelegen sind, dass sie eine räumliche Figur bezeichnen. Während im Ammoniak die ebene Zeichnung



gelte, sei in den Oximen die [tetraëdrisch gedachte] Figur

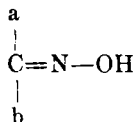


maassgebend. Während nach den bisherigen Vorstellungen es nur eine Gruppe C=N—OH giebt, hat man nach Hantzsch und Werner mit zwei Möglichkeiten:

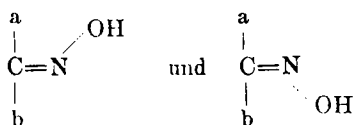


¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 2, 438.

zu rechnen. Diese führen nach ihnen zu identischen Producten, wenn mit dem Kohlenstoffatome zwei gleiche Gruppen verbunden sind; allein sie lassen Isomerie zu, wenn diese Gruppen verschieden sind. Es müssen also nach Hantzsch und Werner alle unsymmetrischen Oxime der Formel:

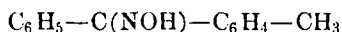


in zwei isomeren Formen:



möglich sein.

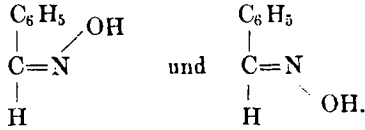
Dieser Satz widerspricht nun durchaus der Erfahrung. Seit Jahren sind von den verschiedenartigsten Ketonen — anfangs durch mich und meine Schüler, später von zahlreichen anderen Forschern — die Oxime dargestellt worden. Ohne Vorsatz in dieser Hinsicht sind symmetrische wie unsymmetrische Ketone untersucht worden, die letzteren naturgemäss viel häufiger — aber für eine solche Isomerie hat sich nirgends der geringste Anhalt gefunden. Eine eingehende Untersuchung über das Oxim



hat Dr. Auwers sofort nach Erscheinen der Hantzsch-Werner'schen Arbeit vorgenommen; wie vorauszusehen, ist auch hier von einer Isomerie thatsächlich nichts zu bemerken; und doch hätte hier die Möglichkeit einer solchen noch am meisten Wahrscheinlichkeit gehabt, da das zu Grunde liegende Keton dem Benzil noch näher steht, als das (früher von uns darauf hin untersuchte) Benzophenon; denn es stimmt mit dem Benzil auch in der Zahl der Kohlenstoffatome überein.

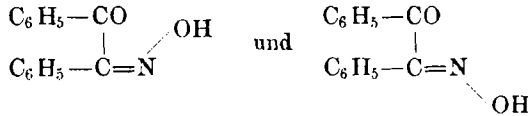
Wenn man nun bedenkt, wie ausserordentlich leicht die Isomerie bei den Benzildioximen zu entdecken war, deren Verschiedenheiten ja gar nicht übersehen werden konnten, so muss man sich fragen, warum denn bei den Oximen der Monoketone die von der Hantzsch-Werner'schen Theorie geforderte Isomerie in Wahrheit ausbleibt. Eine Stütze in diesem Punkte glauben nun freilich Hantzsch und Werner in den Benzaldoximen gefunden zu haben, seit Goldschmidt den Beckmann'schen Nachweis ihrer Strukturverschiedenheit bestritten hat. Wären die Benzaldoxime von gleicher Structur

und stereochemisch isomer, so würden sie das einzige Beispiel einer derartigen Isomerie bei unsymmetrischen Oximen bilden:



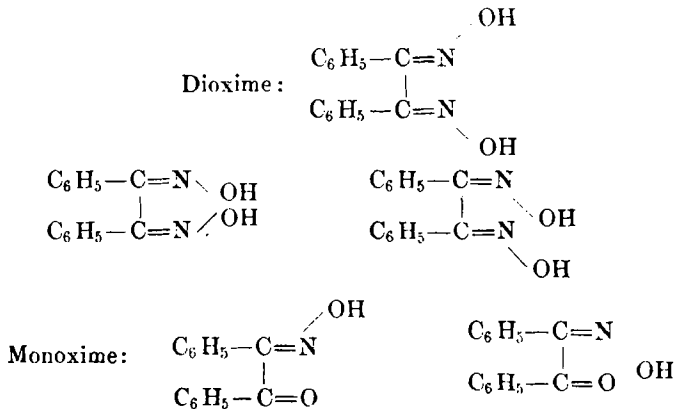
Da aber, wie ich vorher ausführlich begründet habe, die beiden Benzaldoxime verschiedene Structur besitzen, so kommt dieser wesentlichste, weil positive Stützpunkt der Hantzsch-Werner'schen Theorie in Wegfall.

Wie sogleich näher erörtert werden wird, drücken Hantzsch und Werner die beiden Benzilmonoxime durch die Formeln aus:



Die Isomerie derselben wäre danach lediglich hervorgerufen durch ihre Unsymmetrie; dass wir es hier auch mit Benzilderivaten zu thun haben, kommt bei ihrer Auffassung nicht in Betracht. Dass aber trotzdem bei anderen unsymmetrischen Oximen die Isomerie fehlt, wie ich es vorher darlegte, lässt die Theorie von Hantzsch und Werner völlig unerklärt.

In hohem Grade verlockend kann beim ersten Anblicke die Erklärung erscheinen, welche Hantzsch und Werner für die Isomerie der Benziloxime geben. Wir haben bisher 3 Dioxime und 2 Monoxime aufgefunden, und in der That lässt auch die Hantzsch-Werner'sche Theorie nur diese Zahl von Isomeren zu, wie es die Formeln ausdrücken:



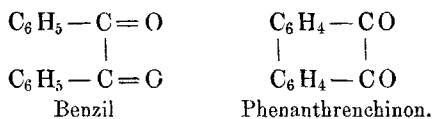
Allein diesen Formeln stellen sich schwerstwiegende Bedenken entgegen.

Wer den Grund für das Auftreten einer Erscheinung ermitteln will, der wird sich die Frage vorlegen: wodurch kann die Erscheinung hervorgerufen, und wodurch kann sie aufgehoben werden. Dies hat schon vor einem Jahre Auwers und mich zu unseren Untersuchungen über die Oxime solcher Ketone veranlasst, welche dem Benzil ähnlich, aber durch das Fehlen gewisser Merkmale von ihm unterschieden sind, nämlich des Benzophenons, des Diacetyls und des Phenanthrenchinons. Diese Versuche haben nun bestätigt, dass durch das Wegnehmen gerade derjenigen Bedingungen, auf welchen nach meiner Hypothese die Isomerie der Oxime beruht, dieselbe auch thatsächlich aufgehoben wird, während man bei Annahme der Hantzsch-Werner'schen Theorie vergeblich nach einem Grunde hierfür suchen würde.

Nach meiner Hypothese, welche sich auf die Thatsache stützt, dass jene Isomerien eben gerade bei Benzilderivaten, also bei Oximen

eines Orthodiketons mit der Gruppe $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{array}$ auftreten, beruht die Isomerie

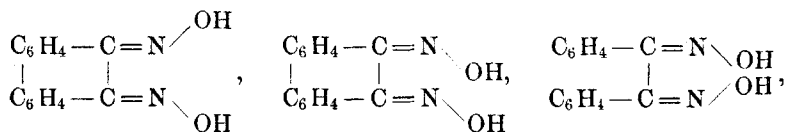
auf der, in diesem Falle beschränkten Drehbarkeit der beiden Kohlenstoffatome. Hebt man diese Drehbarkeit auf, so muss auch die Isomerie verschwinden. Das ist nun ein Punkt, an welchen das Experiment ansetzen kann, und in der That haben ja Auwers und ich aus diesem Grunde unsere ausführlichen Untersuchungen über die Oxime des Phenanthrenchinons ausgeführt. Benzil und Phenanthrenchinon haben die Structurformeln:



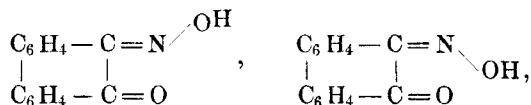
Beide Substanzen, in ihrer Zusammensetzung nur durch eine Differenz von 2 Wasserstoffatomen unterschieden, zeigen in jeder Hinsicht die grösste Aehnlichkeit. Allein in einem Punkte sind sie durchaus verschieden: im Phenanthrenchinon ist durch die Verkettung der beiden Benzolreste die freie Drehbarkeit der beiden Carbonylkohlenstoffatome beschränkt, beziehungsweise aufgehoben. Demgemäss vermochte ich s. Z. auf Grund meiner Theorie vorauszusagen, dass die Oxime des Phenanthrenchinons die in der Benzilreihe beobachteten Erscheinungen nicht zeigen würden, wie dies eine eingehende Untersuchung in der That völlig bestätigt hat. Nach der Hantzsch-Werner'schen Theorie liegt hierfür nicht der geringste Grund vor. Bei der völligen Analogie, welche Benzil und Phen-

antbrenchinon in allen Reactionen — selbst bei jener wunderbaren Umlagerung, welche als sogen. »Benzilsäurereaction« bekannt ist — zeigen, müsste man vielmehr die gleichen Isomerieerscheinungen hier mit Sicherheit erwarten, da meine Schüler gezeigt haben, dass die Analoga des Benzils (Anisil, *p*-Tolil, Nitrobenzil) sich dem Benzil in Bezug auf die Bildung isomerer Oxime ganz gleich verhalten. Es wären also nach Hantzsch und Werner 5 Phenanthrenchinonoxime zu erwarten, von den Formeln:

Dioxime:



Monoxime:



während in Wahrheit irgend welche Isomerien trotz eingehendster Prüfung niemals beobachtet worden sind.

Nicht minder schwerwiegend ist das folgende: Nach meiner

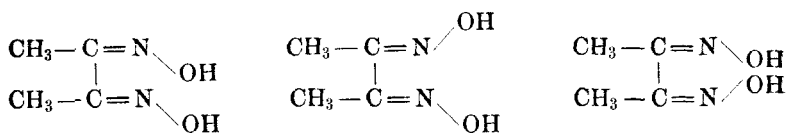
Hypothese kann die Isomerie nur bei solchen Derivaten der Gruppe $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$

bestehen, bei welchen die mit diesen beiden Kohlenstoffatomen verbundenen Reste annähernd gleichen Grad der Negativität besitzen, wie dies bei C_6H_5 und NOH der Fall ist. Wird an Stelle des Phenyls eine nicht negative Gruppe gesetzt, so muss die Isomerie verschwinden. Auch das ist bekanntlich der Fall. Ersetzen wir im Benzil das negative Phenyl durch das indifferente Methyl, d. h. gehen wir über zu dem einfachsten »Benzil« der aliphatischen

Reihe, dem Diacetyl: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{CO} \end{array}$, so erhalten wir eine Substanz,

welche dem Benzil ganz analog ist, ja welche, — was bei einem so einfachen Fettkörper überraschen konnte — mit dem Benzil sogar die gelbe Farbe theilt. Der Körper giebt mit derselben Leichtigkeit wie das Benzil ein Dioxim. Allein unsere aufs mannigfachste variirten Versuche, dasselbe in isomeren Formen zu erhalten, haben bekanntlich gezeigt, dass das Diacetyldioxim der Isomerie nicht fähig ist. Auch das entspricht durchaus den Forderungen meiner Hypothese, während nach der

Hantzsch-Werner'schen Theorie nicht einzusehen ist, warum das Diacetyl nicht, analog dem Benzil, drei Dioxime der Formeln:



zu bilden vermag.

Somit sprechen die bis jetzt beobachteten Thatsachen, wenigstens in der Reihe der Oxime, durchaus zu Gunsten meiner Hypothese. Allein ich gebe mich nicht der Täuschung hin, dass in dieser Angelegenheit das letzte Wort bereits gesprochen sei. Die Frage ist hier glücklicherweise in so präciser Form gestellt, dass die endgültige Entscheidung dem Versuche zufällt. Gelingt es, unsymmetrische isomere Oxime, wie sie Hantzsch und Werner annehmen müssen, wirklich darzustellen, so würde das ein schwerwiegendes Argument zu Gunsten ihrer Theorie sein. Versuche über die Oxime des Monobrom-, Monochlor-, Mononitrobenzophenons etc., welche nach ihrer Theorie in zwei, nach der meinigen nur in einer Form existiren sollten, sind daher von grosser Wichtigkeit, und den Ergebnissen derselben ist mit Interesse entgegen zu sehen.

Zu Gunsten der Hantzsch-Werner'schen Hypothese könnte angeführt werden, dass ich bisher nur zwei Benzilmonoxime habe darstellen können. Allein dieser Einwand fällt bei Berücksichtigung der sogleich zu entwickelnden thatsächlichen Verhältnisse nicht ins Gewicht. Die baldige Auffindung von weiteren Isomeren, welche ja im Allgemeinen immer vom Zufall erwartet werden muss, ist bei den Benzilmonoximen keineswegs wahrscheinlich. Man bedenke, dass sich, direct aus Benzil, auch nur zwei Dioxime darstellen lassen, dass diese beiden 6 Jahre lang allein bekannt waren, und dass es uns niemals gelungen wäre, auch das vorausgesehene dritte aufzufinden, wenn dasselbe nicht glücklicherweise aus dem einen der beiden Monoxime durch weitere Oximierung entstände. Ein derartiger Weg — die einzige bisher bekannte Gewinnungsart des dritten Dioxims — ist aber, der Natur der Sache nach, bei den Monoximen ausgeschlossen. Nach den bei den Dioximen gewonnenen Erfahrungen muss man also schliessen, dass aus Gründen, welche mit der Theorie nichts zu thun haben, die Wahrscheinlichkeit der Gewinnung eines weiteren Monoxims zunächst eine sehr geringe ist. — Trotzdem werde ich meine Bemühungen, ein weiteres isomeres Benzilmonoxim aufzufinden, nicht aufgeben, dessen Darstellung für meine Hypothese eine ebenso

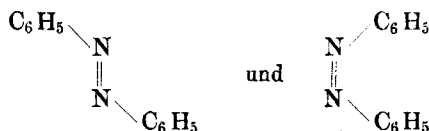
wesentliche Stütze sein würde, als die Entdeckung isomerer Oxime unsymmetrischer Ketone der Hantzsch-Werner'schen Theorie zu gute kommen müsste. — Sonach ist durch die Publication von Hantzsch und Werner in erfreulichster Weise die Anregung zu zahlreichen neuen Versuchen gegeben, welche sicherlich zur Klärung der interessanten hier vorliegenden Frage erheblich beitragen werden. —

Ausser den von ihnen eingehend betrachteten Benziloximen haben Hantzsch und Werner noch einige andere Stickstoffverbindungen in den Kreis ihrer Erwägung gezogen.

Für die 2 isomeren Oximidoätherbernsteinsäuren kommen — falls bei ihnen überhaupt Gleichheit der Structur durch Versuche (die zur Zeit noch nicht vorliegen) bewiesen werden sollte — wohl dieselben Gesichtspunkte in Betracht, wie für die Benzilmonoxime.

Die Benzhydroxamsäuren behandeln Hantzsch und Werner nur beiläufig, und ich habe um so weniger Anlass, auf dieselben näher einzugehen, als Hantzsch und Werner selbst die Frage als nicht spruchreif ansehen und verschiedenartige Structurformeln hier so nahe liegen, dass zu stereochemischen Annahmen zur Zeit noch kein Grund vorhanden ist.

Einer ausführlichen Betrachtung unterwerfen Hantzsch und Werner die isomeren Derivate des Azotoluols von Janovsky. Allein Jedermann wird zugeben, dass hier der sichere experimentelle Nachweis gleicher Structur, wie meine Mitarbeiter und ich ihn für die Oxime des Benzils in mehrjähriger Arbeit erbracht haben, noch nicht vorliegt, und zudem dürften, nach dem Erscheinen der Arbeit von Klinger und Zuurdeeg¹⁾ wohl Hantzsch und Werner selbst zu der Ansicht gelangt sein, dass ohne neue Experimente jede Speculation in diesem Kapitel zur Zeit der sicheren Grundlage entbehrt. Hantzsch und Werner gehen aber noch weiter, indem sie über isomere Azobenzole speculiren, welchen sie die Formeln:



ertheilen.

Allein da, wie sogleich zu erörtern, die Valenzen des Stickstoffatoms von vornherein in der Ebene symmetrisch orientirt anzunehmen sind,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 255, 310.

so ist für das Azobenzol a priori die symmetrische Structur (bei welcher die Phenylgruppen einander möglichst fern stehen):



nach dem »Satz vom zureichenden Grunde« bei weitem wahrscheinlicher; denn ein Grund für die Ablenkung der die Phenylgruppen bindenden Stickstoffvalenzen ist nicht einzusehen, und wenn ein solcher dennoch bestände, so vermöchte man um so weniger zu verstehen, durch welche Ursache im einen Falle Annäherung, im anderen Fernbleiben der Phenylgruppen bewirkt werden könnte.

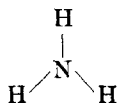
Im übrigen ist doch nicht zu übersehen, dass Hantzsch und Werner mit Speculationen der zuletzt besprochenen Art den Boden des thatsächlich Festgestellten völlig verlassen. So lange isomere Azobenzole oder etwas ihnen Aehnliches nicht beobachtet worden ist, will es mir scheinen, als wären Discussionen über diesen Punkt gegenstandslos. Ja selbst wenn die Existenz isomerer Trinitroazotoluole, welche dieselben Gruppen enthalten, sich bestätigen sollte, würde sie zunächst in keiner Weise für die neue Theorie der Stickstoffverbindungen in's Gewicht fallen. Denn Isomerien, die nur beim Azotoluol-, nicht aber beim Azobenzol vorliegen, dürften doch wohl kaum auf die in beiden ganz gleichartige Stickstoffgruppe zurückgeführt werden. Die Erfahrung der letzten 25 Jahre hat uns vielmehr gelehrt, dass die beim Benzol fehlenden, erst mit der Toluolreihe beginnenden Isomerien meist auf gänzlich anderen Ursachen beruhen. —

Von weitgehendem Interesse sind die Speculationen von Hantzsch und Werner über die Stereochemie des Stickstoffs im Allgemeinen. Seit dem Erscheinen der Le Bel- van't Hoff'schen Theorie wird sich gewiss mancher über die »Chemie im Raumes« nachdenkende Chemiker oftmals ähnliche Fragen vorgelegt haben, wie die, welche Hantzsch und Werner aufwerfen. Allein der Umstand, dass die Thatsachen hier der Hypothese nicht so zu Hülfe kommen, wie es beim Kohlenstoff in so erfreulicher Weise der Fall ist, hat wohl die meisten von weiterem Vordringen zurückgehalten. So wird es van't Hoff ergangen sein, welcher es vermied, sich über diese Dinge auszusprechen; so auch Le Bel, der erst jetzt — lange Jahre nach der Conception seiner Theorie des asymmetrischen Kohlenstoff-

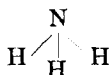
atoms — die Stereochemie des Stickstoffs experimentell in Angriff nimmt.

Vielem, was Hantzsch und Werner über diesen Gegenstand äussern, stimme ich durchaus bei. Indessen auch hier gelangt man, wenn man allein dem thatsächlich Ermittelten Beweiskraft zugesteht, nicht in allen Punkten zu denselben Schlüssen, wie sie.

Wenn man sich die Frage nach dem räumlichen Bau einer der einfachsten Stickstoff-Verbindungen, des Ammoniaks, vorlegt, so bieten sich zwei a priori gleich wahrscheinliche Annahmen: die drei Wasserstoffatome können mit dem Stickstoffatom in einer Ebene liegen oder nicht. Da die Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome des Ammoniaks durch die fundamentalen Untersuchungen A. W. Hofmann's erwiesen ist, so muss dasselbe entweder durch die (in der Ebene und symmetrisch gedachte) Formel;



oder durch das (tetraëdrische) Schema:

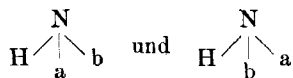


ausgedrückt werden.

Die gleichen Thatsachen nun, durch welche Le Bel und van't Hoff den tetraëdrischen Bau des Grubengasmoleküls erwiesen haben, führen beim Ammoniak zum gegentheiligen Resultate. Wäre die tetraëdrische Auffassung des Ammoniaks richtig,

so müssten alle substituirten Ammoniake der Formel $\text{N} \begin{array}{l} \swarrow \text{H} \\ \searrow \text{a} \\ \downarrow \text{b} \end{array}$ in 2 iso-

meren Formen bestehen können, ausdrückbar durch die tetraëdrisch gedachten Bilder:



Da nun dergleichen trotz eines unabsehbaren Beobachtungsmaterials nie gefunden worden ist, da es ein »Rechts« und »Links« Aethyl-anilin —, Aethylmethylamin u. s. w. nicht giebt —, da auch die von Le Bel in dieser Reihe angestellte optische Untersuchung ein negatives Resultat ergab, so ist für das Ammoniak und seine Alkyl-Substitutionsproducte die tetraëdrische Formel nicht annehmbar, wie dies auch Hantzsch und Werner zugeben. Dergleichen Isomerien können vielleicht möglich werden, sobald der fünfwerthige

Stickstoff in Betracht kommt, wenn es sich also um Salze —, bzw. Ammonium-Verbindungen handelt. Auf die wichtigen Untersuchungen über derartige Körper, mit welchen Le Bel in diesem Augenblicke beschäftigt ist, genüge es hinzuweisen.

Unmöglich kann man aber die 5 Valenzen des Stickstoffs den 4 Kohlenstoffvalenzen vergleichen; nicht der Salmiak oder das Phosphor-pentachlorid, sondern das Ammoniak ist das Analogon des Grubengases. Wie die 4 Valenzen des Kohlenstoffatoms, so sind auch die normalen Valenzen des Stickstoffs symmetrisch orientirt. Für die Ammoniumverbindungen muss eine andere Annahme gemacht werden. Da räumliche Symmetrie bei 5 Punkten nicht existirt, so ist die einfachste Annahme die, welche in dem bekannten, für Vorlesungszwecke bestimmten Stickstoffmodell ausgedrückt ist: 3 Drähte, welche die Richtungen der Valenzen bezeichnen, symmetrisch in einer Ebene orientirt, auf welcher zwei weitere, unter sich eine grade Linie bildende, senkrecht stehen. Diese Vorstellung versinnlicht folgende Zeichnung:



in welcher die drei im Ammoniak wirkenden Valenzen durch Striche, die zwei weiteren durch einen Punkt haben ausgedrückt werden müssen ¹⁾.

Es liegt nahe, das für die disubstituirten Ammoniake Gesagte auch auf die monosubstituirten Hydroxylamine auszudehnen, denn sie sind ja nichts anderes, als bisubstituirte Ammoniake. Die Theorie verlangt die Existenz zweier strukturverschiedener Monoalkylhydroxylamine, und so viele, nicht aber eine grössere Anzahl, sind zur Zeit in der That bekannt. Wir kennen 2 Methyl-

¹⁾ Mit dem Lesen der Correctur dieses Aufsatzes beschäftigt, erhalte ich soeben den interessanten Versuch einer stereochemischen Theorie des Stickstoffatoms von Behrend (diese Berichte XXIII, 454) welcher mit der hier vorgetragenen Anschauung manches gemein hat. Ueber das Neue, welches er derselben hinzufügt, vermag ich mich im Augenblick noch nicht bestimmt auszusprechen, möchte jedoch constatiren, dass Behrend sich bei seinen Erwägungen lediglich auf wohl begründete Thatsachen stützt.

Einem Missverständnisse muss ich indessen hier berichtigend entgegen treten. Behrend nimmt an, dass ich den Grund der Gruppierung der Kohlenstoffsysteme im Kohlenstoffatome suche, er dagegen in der richtenden Wirkung der damit verbundenen Radicale. Dies ist ein Irrthum. Ich habe vielmehr genau dieselbe Auffassung über die Ursache der richtenden Wirkung, wie Behrend, und habe dies wiederholt —, am deutlichsten in einer Stelle des Aufsatzes von Riecke und mir über die Valenz (diese Berichte XXI, 954) — zum Ausdruck gebracht. Vergl. auch Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chem. 3, 616.

2 Benzylhydroxylamine der Formen $\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{H} \\ \diagdown \text{OCH}_3 \end{array}$ und $\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$), bzw.

$\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{H} \\ \diagdown \text{OC}_7\text{H}_7 \end{array}$ und $\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{C}_7\text{H}_7 \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$. Stereochemische Isomerien, wie sie

die Grubengasderivate C(abcd) zeigen, sind bei den Alkylderivaten des Hydroxylamins nicht beobachtet. Die in der Reihe seiner Acylderivate gefundenen überraschenden Isomerien sind bekanntlich von Lossen später auf Structurverhältnisse zurückgeführt, welche bei den Alkylderivaten naturgemäss nicht vorkommen können. Nur die Untersuchung der letzteren giebt daher in dieser Frage eindeutige Resultate. Sollen unsere Speculationen den Boden des thatsächlich Festgestellten nicht verlassen, so müssen wir zur Zeit

auch für das Hydroxylamin die Formel: $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$, nicht aber das

räumliche Schema: $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{H} \end{array}$ annehmen; denn »Rechts«- und

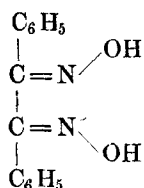
»Links«-Monoalkylderivate sind beim Hydroxylamin so wenig bekannt, wie beim Ammoniak.

Bei den Alkylderivaten des Hydroxylamins sind natürlich weitere Versuche noch in weit höherem Maasse erforderlich als bei denen des Ammoniaks, bei welchem letzteren uns die Erfahrungen eines halben Jahrhunderts zu Gute kommen. Den weiteren Ergebnissen der wichtigen Untersuchungen Behrend's über die alkylirten Hydroxylamine sehe ich mit lebhaftestem Interesse entgegen. An dieser Stelle wollte ich nur hervorheben, dass die vorliegenden Versuche über die alkylirten Hydroxylamine zur Zeit keinerlei Anhalt dafür bieten, dem Hydroxylamin eine andere als die plan gedachte Formel $\text{H}_2 = \text{N} - \text{OH}$ zuzuschreiben.

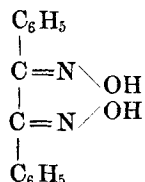
Ist nun das Hydroxylamin selbst dem Ammoniak analog, so muss, wenn bei den Oximen, die ja seine Abkömmlinge sind, eine andere körperliche Structur der N—OH-Gruppe zu Stande kommen soll, doch irgend etwas vorhanden sein, welches die Hydroxylgruppe aus ihrer Lage ablenkt. Bei den Benziloximen müsste dies das Phenyl, bzw. die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}$ bewirken, und in der That erscheint es a priori gewiss nicht unmöglich, dass sie hierzu befähigt seien. Macht man aber diese Annahme, so kommt man zu einem Resultat, welches der Hantzsch-Werner'schen Theorie wenig günstig ist. Wirkt

¹⁾ Dies wurde, wie vorher schon erwähnt, von M. Dittrich kürzlich in meinem Laboratorium dargestellt.

nämlich die Ablenkung in der Richtung nach der Phenylgruppe, so würde die Configuration:



zu Stande kommen müssen, und für die Existenz von Isomeren ist dann um so weniger Grund. Denn wenn Hydroxyl und Phenyl einander anziehen, so werden sie natürlich die Nähe möglichst suchen, nicht aber zuweilen, ohne dass eine wirkende Ursache vorhanden ist, auch die entfernteren Lagen einnehmen; und zu dem gleichen Ergebnisse kommt man natürlich, wenn — was ja ebenso möglich wäre — nicht Anziehung zwischen Phenyl und Hydroxyl angenommen wird, sondern das Gegentheil. Alsdann wäre aus dem gleichen Grunde einzig die Configuration:



zu erwarten, und keine Ursache zu sehen, welche das Hydroxyl aus dieser günstigen Lage ablenken sollte.

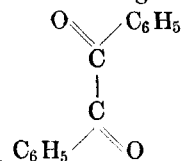
In einem Punkte pflichte ich den Darlegungen von Hantzsch und Werner rückhaltlos bei: in der Annahme nämlich, dass durch Ringschliessung die Valenzen des Stickstoffs aus der ebenen Lage abgelenkt werden müssen. Im Pyridin, Pyrrol, Pýrazol, Thiazol u. s. w. — in allen ringförmig geschlossenen Molekülen, in welchen Stickstoff den Kohlenstoff räumlich vertritt — müssen die Valenzen des dreiwertigen Stickstoffs ähnliche Richtung annehmen, wie die drei an der Ringschliessung beteiligten Valenzen des Kohlenstoffs. Dieser Schluss ist ebenso wohl begründet, wie die Annahme, dass durch Ringschliessung (Anhydridbildung) die Bernsteinsäure die Fumarsäure u. s. w. aus der begünstigten in die unbegünstigte Lage gezwängt werden. Wo aber eine derartige Ursache nicht vorhanden ist, da darf auch die Ablenkung der Stickstoffvalenzen aus ihrer Lage nicht eher angenommen werden, als bis dies durch thatsächliche Gründe gestützt werden kann.

Nach alledem beschränkt sich die Stereochemie des Stickstoffs leider heute nur auf wenige Andeutungen. Sie beruhen erstens auf dem, was über das Fehlen der Isomeren bei den Ammoniakderivaten

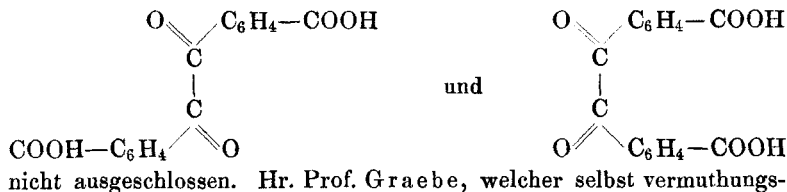
gesagt ist, ferner auf der Theorie der stickstoffhaltigen Ringe, und endlich auf den stereochemischen Versuchen über die Derivate des 5werthigen Stickstoffes, mit welchen, wie ich vorher erwähnte, Le Bel soeben wichtige Forschungen unternommen hat. Der Willgerodt'schen Theorie¹⁾, welche mit 3 isomeren Hydroxylaminen und ebenso viel isomeren Salpetersäuren und Salpetrigsäuren rechnet, kommt vorderhand nur ein geometrisches Interesse zu.

Dass auch Hantzsch und Werner²⁾ in der Richtung der Le Bel'schen Arbeiten Versuche in Aussicht stellen, ist im Interesse einer ge-
deihlichen Entwicklung dieses wichtigen Kapitels mit Freude zu begrüßen.

Welche Ansicht man nun auch über die Isomerie der besprochenen Stickstoffverbindungen haben möge — unter allen Umständen erscheint es von grossem Interesse, zu untersuchen, ob Isomerien, wie sie die Benziloxime zeigen — welche von mir auf den Kohlenstoff, von Hantzsch und Werner auf den Stickstoff zurückgeführt werden — auch an stickstofffreien Substanzen auftreten. Sehr wichtig erscheint daher das Studium der isomeren Benzilorthocarbon-säuren Graebe's, welche nach seiner Angabe mit Leichtigkeit ineinander übergehen. Obwohl hier Desmotropie- bzw. Strukturver-schiedenheit keineswegs ausgeschlossen ist, könnte doch auch eine stereochemische Isomerie, ähnlich der der Benziloxime, vorliegen. Für das Benzil selbst macht die grosse Differenz im Grade der Ne-gativität, welche die rechts und links gezeichneten Gruppen:



zeigen, von vornherein das dauernde Bestehen isomerer Configurationen mehr als unwahrscheinlich. Wird aber das Phenyl durch Einführung einer sauren Gruppe, wie COOH, negativer gemacht, so erscheint die Existenz isomerer Säuren der Formeln:



¹⁾ Dieselbe erschien (Journ. für prakt. Chem. N. F. 41, 291), während ich die Correcturen dieses Aufsatzes las.

²⁾ Nach seiner neuesten Publication (diese Berichte XXIII, 454) ist auch Behrend mit solchen Versuchen beschäftigt.

weise ausgesprochen hat, dass hier ähnliche Isomerien, wie bei den Benziloximen vorliegen könnten, hat mir mitgetheilt, dass er zur Zeit mit der Prüfung dieser Frage beschäftigt sei.

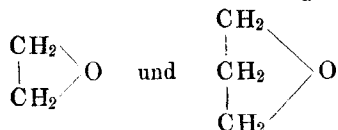
Ich selbst habe eine ähnliche Aufgabe in Angriff genommen.

Nach einer jüngst erschienenen Mittheilung von Guinochet liefert die Tribromcarballylsäure bei der Behandlung mit Natriumamalgam eine von der Carballylsäure durchaus verschiedene, aber gleich zusammengesetzte Säure. Da die Carballylsäure weder ein unsymmetrisches Kohlenstoffatom, noch doppelte Bindungen enthält, so ist eine Isomerie nach van't Hoff und Wislicenus nicht anzunehmen, während verschiedene Configurationen, ähnlich denen der Benziloxime, von vornherein nicht völlig undenkbar sind. Zur Zeit liegt irgend welches Material zur Beurtheilung dieser Frage noch nicht vor. Ich bin damit beschäftigt, die Säure Guinochet's in dieser Hinsicht zu untersuchen¹⁾.

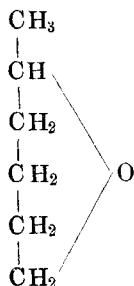
Unsere Betrachtungen haben bisher die Stereochemie nur zweier Elemente, des Kohlenstoffs und des Stickstoffs, berührt. Allein das Ziel der neuen Forschungsrichtung ist natürlich weiter gesteckt; das stereochemische Verständniss auch der übrigen Elemente ist mit allen Mitteln anzustreben. In Bezug auf die übrigen Grundstoffe lagen bisher nur sehr spärliche Andeutungen vor. Was zunächst den Sauerstoff betrifft, so kann über die Raumerfüllung seines Atoms, bezw. über die relative Grösse der Wirkungssphäre desselben, Einiges gefolgert werden. Aus dem Umstande, dass Ketten von 4 und 5 Kohlenstoffatomen auch durch Sauerstoff besonders leicht ringförmig geschlossen werden, kann man schliessen, dass die in Frage kommenden Dimensionen nicht von einer andern Ordnung sind, als diejenigen des Kohlenstoffatoms. In dieser Hinsicht ist von besonderem Interesse das Studium der Anhydridbildung. Bei den zweibasischen Säuren fällt da mancherlei auf, welches zu weiterem Nachdenken Anlass giebt. In der Reihe der Bernsteinsäuren sind nur die Bernsteinsäure und die Glutarsäure (nebst ihren Substitutionsproducten) befähigt, Anhydride zu bilden. Die beiden niedrigsten Glieder, Oxalsäure und Malonsäure, sowie die höheren, von der Adipinsäure aufwärts, geben keine Anhydride. Bei der Adipinsäure, die in dieser Hinsicht besonders wichtig ist, wurde dies jüngst in meinem Laboratorium durch besondere Versuche erhärtet. Hiernach scheint es, dass die Formeln dieser Säuren stereochemisch nicht mit denen der entsprechenden Glykole verglichen werden können; denn bei diesen findet eine derartige Be-

¹⁾ Diese Versuche haben seither ergeben, dass die Säure Guinochet's gewöhnliche Bernsteinsäure ist. S. Demuth und V. Meyer, diese Berichte XXIII, 530.

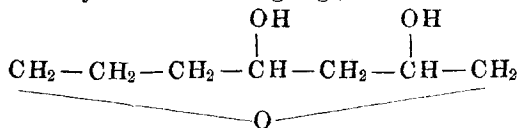
schränkung nicht statt. Die der Oxalsäure und Malonsäure entsprechenden Alkohole, das Aethylen- und das Trimethylen-Glykol, bilden beständige Anhydride, aber auch die höheren Homologen sind zur Wasserabspaltung noch befähigt. Es erscheint von grossem Interesse, diese Frage experimentell noch weiter zu verfolgen, zumal die obere Grenze kennen zu lernen, welche bei den Glykolen der Anhydridbildung gesteckt ist. Zu den seit lange bekannten Oxyden:



hat Lipp die Verbindung:



und Reformatzky eine Substanz gefügt, für welche er die Formel:

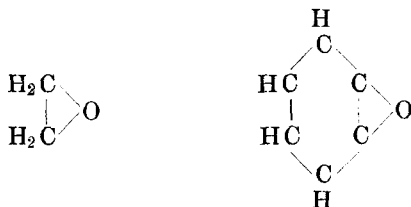


wahrscheinlich gemacht hat. Diese interessanten Körper erscheinen einer eingehenden Untersuchung in hohem Maasse werth. Das Vorliegen derselben lässt bisher auf eine Grenze in der Anhydridbildung der Glykole noch nicht schliessen. Die grosse Verschiedenheit in der Atomzahl der Kohlenstoffketten, welche sich durch ein Sauerstoffatom zur Schliessung bringen lassen, spricht ohne Zweifel dafür, dass nicht allein die Gestaltsänderung der Kohlenstoffkette die Ringbildung ermöglicht, sondern dass auch die Valenzen des Sauerstoffatoms, ähnlich denen des Kohlenstoffs, in einer bestimmten Lage nicht endgültig fixirt sind, vielmehr durch gewisse chemische Einflüsse aus derselben abgelenkt werden können.

Welches die Ursache der grossen Verschiedenheit im Verhalten der Säuren und der zugehörigen Glykole in diesem Punkte ist, lässt sich noch nicht angeben. Es ist von Interesse, dass die Anhydridbildung bei Säuren, welche dieselbe sonst schwieriger zeigen, auch durch andere Ursachen, als durch Umwandlung in die zugehörigen Glykole, erleichtert werden kann. Auwers und ich haben gezeigt,

dass dies durch die Einführung von Alkylen in auffälligem Maasse geschieht. Sahen wir doch die Tetramethylbernsteinsäure mit einer für uns höchst überraschenden Leichtigkeit in ein Anhydrid übergehen, welches sich selbst mit Wasserdämpfen theilweise unverändert destilliren lässt; und nach einer gefälligen Privatmittheilung des Hrn. Prof. F. Krafft verhält sich die Säure $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_{14}\text{H}_{29})-\text{COOH}$ ganz ähnlich.

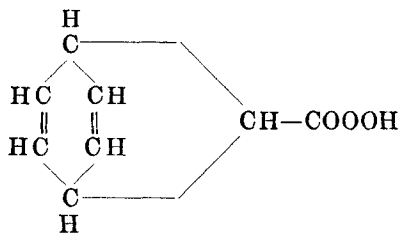
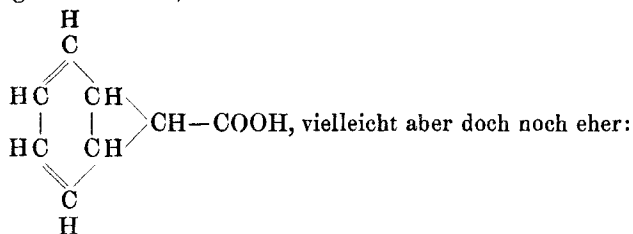
Noch möge bezüglich des Sauerstoffs das Folgende erwähnt sein: Schon eingangs besprach ich die merkwürdige, von Kekulé so frühe erkannte Nichtexistenz des Phenylenoxyds, welches nur in Form des Doppelmoleküls $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{O}\rangle\text{C}_6\text{H}_4$ erhalten werden kann. Da das Aethylenoxyd existirt, so lassen die früheren, in der Ebene des Papiers entworfenen Symbole einen Grund für diese Verschiedenheit nicht erkennen. In den Formeln:



liegt nichts, was einen derartigen Unterschied verständlich macht. Allein die Sachlage ändert sich, wenn wir räumliche Formeln zu Hülfe nehmen. Um ein Beispiel zu wählen, lassen Sie uns die von Baeyer aufgestellte Hypothese über das Benzol betrachten. Das Modell seiner sogen. »centrischen« Benzolformel, welches ich Ihnen vorlege, zeigt, dass der Raum, welcher hier einem Sauerstoffatom zwischen zwei in der Orthostellung befindlichen Kohlenstoffatomen offen steht, um mehr als die Hälfte kleiner ist, als beim Aethylenoxyd. Es erscheint als nothwendige Consequenz, dass ein Sauerstoffatom, wenn es, wie doch thatsächlich der Fall, im Stande ist, die 2 Kohlenstoffatome des Aethans zu verbinden, nicht in den so viel kleineren Raum gezwängt werden kann, welchen ihm hier die Valenzen zweier benachbarten Benzol-Kohlenstoffatome gestatten. — Ich will mich mit dieser Betrachtung in keiner Weise über die Baeyer'sche Benzolformel aussprechen — dies um so weniger, als mein berühmter Lehrer seine Untersuchungen über das schwierige Problem noch nicht abgeschlossen hat. Ich wollte nur zeigen, dass die räumlichen Formeln uns Gesichtspunkte auch über die hier berührte Frage eröffnen, an welche früher kaum gedacht werden konnte.

Das Phenylenoxyd (sowie die entsprechende Schwefelverbindung) sind nach Graebe's Untersuchungen wohl sicher als nicht existenzfähig anzusehen. Dagegen hat vor einiger Zeit Curtius eine Beob-

achtung mitgetheilt, welche, allerdings auf anderem Gebiete, ein abweichendes Ergebniss in Aussicht zu stellen scheint. Durch Einwirkung von Diazoessigäther auf Benzol erhielt er unter Stickstoffentwicklung ein Isomeres der Phenylelessigsäure, welchem man, nach seiner Bildung, geneigt sein möchte, die Formel:



zuzuschreiben. Ob diese Constitution der Säure in Wahrheit zukommt, ist freilich noch nicht ermittelt. Unter allen Umständen verdient die Substanz — abgesehen von dem Interesse, welches einem so merkwürdigen Körper von vornherein gesichert ist — auch vom Standpunkte der Stereochemie in besonderem Maasse Beachtung. —

Sehr gering sind unsere Kenntnisse über die Stereochemie des Schwefels. Es muss auffallen, dass ein Aethylensulfid



nicht existirt, sondern nur in polymerer Form erhalten werden kann, während doch das Aethylenoxyd beständig ist. Erinnet man sich gleichzeitig an die auffallende Aehnlichkeit, welche zwischen Thiophen und Benzol, sowie allen ihren correspondirenden Derivaten besteht; bedenkt man ferner, dass im Thiophen ein Schwefelatom zwei CH-Gruppen vertritt; und erwägt man endlich, dass nach dem früher Gesagten die Grösse, bezw. Wirkungssphäre des Sauerstoffatoms von derselben Ordnung ist, wie die eines Kohlenstoffatoms —; so wird man zu der Vermuthung gedrängt, dass die Dimensionen des Schwefelatoms oder seiner Wirkungssphäre erheblich grössere seien, als diejenigen des Sauerstoffatoms, und dass dies die beschriebenen Erscheinungen veranlasse. Wenn diese Vermuthung eine Anzahl von Erscheinungen zu erklären vermag, so ist andererseits nicht zu übersehen, dass manche Bedenken gegen dieselbe erhoben werden können; so namentlich fordert die Analogie des

Furfurans und des Thiophens zu einem Einwande heraus. Hier scheinen ein Sauerstoff- und ein Schwefelatom die gleichen Functionen zu haben. Diesem jedenfalls beachtenswerthen Einwande ist freilich eine entscheidende Bedeutung nicht zuzusprechen. Denn Furfuran und Thiophen zeigen thatsächlich eine unvergleichlich geringere Aehnlichkeit mit einander, als Benzol und Thiophen; und doch ist der Unterschied zwischen den Formeln C_6H_6 und C_4H_4S offenkundig ein viel grösserer als der, welcher zwischen den Symbolen C_4H_4S und C_4H_4O besteht.

Wenn Sie, meine Herren, am Schlusse dieser Betrachtungen zu dem Ergebnisse kommen, dass wir von dem Ziele einer allgemeinen Stereochemie der Elemente noch durch eine unübersehbare Strecke getrennt seien, so wollen Sie doch andererseits nicht verkennen, dass ein grosses und allgemein wichtiges Ergebniss schon jetzt als dauernde Errungenschaft angesehen werden kann: wir dürfen mit den Atomen nicht mehr wie mit materiellen Punkten rechnen, sondern sind gezwungen, ihre Dimensionen in Betracht zu ziehen, und wir können über die relativen Grössenverhältnisse derselben schon jetzt, wenn auch nur in bescheidenem Maasse, Vorstellungen gewinnen. Schon die Erkenntniss, dass bei doppelter Bindung die freie Rotation aufgehoben ist, führt mit aller Bestimmtheit zu der Annahme, dass die Dimensionen des Kohlenstoffatoms selbst von einer Grösse sind, welche im Vergleiche zur Entfernung der Atome keinesfalls vernachlässigt werden darf. Stellen Sie das Kohlenstoffatom durch einen Punkt dar, von welchem sich 4 Valenzen in den Raum erstrecken, so würde für die Aethylen-Bindung das [tetraëdrisch gedachte] Bild resultiren:



Ein solches ist aber nur bei der groben und gänzlich unhaltbaren Vorstellung verständlich, dass die Valenzen dem entsprechen, was wir in unseren Modellen durch Drähte ausdrücken. Unmöglich können wir annehmen, dass Kräfte unter einem Winkel auf einander wirken. Stellen wir uns aber das Kohlenstoffatom dar durch einen Körper von endlichen Dimensionen, an dessen Oberfläche die Valenzen liegen, so fallen diese Schwierigkeiten hinweg. In welcher Weise dies weiter zu verfolgen ist, bleibt der Zukunft vorbehalten. Es ist Ihnen bekannt, dass Aemilius Wunderlich in seiner gedankenreichen Abhandlung: Configuration organischer Moleküle eine Vorstellung über den räumlichen Bau des Kohlenstoffatoms entwickelt hat. Einige Jahre später haben Riecke und ich einen ähnlichen Versuch unternommen. Noch andere Forscher haben

in letzter Zeit wiederholt analoge Ziele verfolgt. Ein abschliessendes Urtheil über die eine oder andere dieser Hypothesen zu fällen, dazu reicht das vorliegende Material nicht aus. Dass aber überhaupt derartige Versuche auf Grund eines wenn auch bescheidenen experimentellen Materials möglich erscheinen, das wird man als einen Fortschritt betrachten dürfen, welcher noch vor Kurzem ausserhalb unseres Gesichtskreises lag.

Jedoch — die Zeit drängt zum Schlusse. Wie in so vielen Gebieten, hat auch in dem heut behandelten die Chemie eines Elementes ganz vorzugsweise als fruchtbares Versuchsfeld gedient: des Kohlenstoffs. Im Vergleich mit dem, was über die Stereochemie dieses Grundstoffs ermittelt worden ist, tritt das bei anderen Elementen gefundene weit zurück. Und so werden wir denn auch, indem wir auf die Errungenschaften dieser neuesten chemischen Forschungsmethode blicken, dankbar vor allem uns Derer erinnern, welchen wir die Theorie des Kohlenstoffatoms verdanken. Diese aber ist uns durch Forschungen geworden, die weit älter sind als die epochemachenden Entdeckungen Le Bel's und van 't Hoff's. Wir gedenken in Verehrung des grossen Denkers, mit dessen Namen die Valenztheorie für alle Zeiten unlösbar verknüpft ist — welchen in feierlicher Weise zu ehren unsere Gesellschaft so eben im Begriff steht: August Kekulé's.

Aber auch die Lehre von der Werthigkeit der Grundstoffe konnte nicht entstehen, ohne das Vorausgehen der Typentheorie, welche in den Meisterarbeiten A. W. Hofmann's über die substituirten Ammoniake ihre kräftigste Stütze gefunden hat.

Wohl dürfen wir die Männer glücklich preisen, welchen vergönnt ist, noch in voller Kraft stehend die Früchte der Saaten zu ernten, welche sie einst in jugendlicher Arbeit ausgestreut haben. Den Einen dieser Meister haben wir das Glück, an der Spitze der Geschäfte unseres Vereins, zugleich als den Präsidenten dieses Abends, in unserer Mitte zu sehen. Es ist unmöglich, dass die Deutsche chemische Gesellschaft irgend einen Schritt der Weiterentwicklung thue, ohne dankerfüllt auf den Mann zu blicken, welchem sie mehr als irgend einem anderen ihr erfolgreiches Wirken und ihren Weltruf verdankt. So werden wir denn auch am heutigen Abend — da der Versuch der von dem Vorstande neu angeregten »zusammenfassenden Vorträge« in unserer Gesellschaft zum ersten Male unternommen wird — nicht auseinandergehen wollen, ohne den Gefühlen innigster Verehrung für unseren Präsidenten Ausdruck zu geben. Möge es der Deutschen chemischen Gesellschaft vergönnt sein, noch viele Jahre unter seinen ruhmvollen Auspicien zu blühen und zu gedeihen!