

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg.

154. Die Baeyersche Spannungstheorie und die
Struktur des Diamanten ¹⁾;

von

Ernst Mohr.

(Eingegangen am 25. August 1918.)

1. Die spannungslosen Formen des Cyclohexanrings
und einiger ihm nahe verwandter Ringsysteme.

Die Baeyersche Spannungstheorie²⁾ nimmt an, daß im Molekül einer kohlenstoffhaltigen Verbindung eine Spannung besteht, wenn die Valenzen des Kohlenstoffatoms nicht in der normalen, tetraëdrischen Richtung wirken können, sondern infolge Ringbildung gezwungen sind, in einer anderen Richtung zu wirken. Die Spannung wächst mit der Ablenkung. Bei der Bildung des zweigliedrigen Rings (Äthylenbindung) muß jede an der Doppelbindung beteiligte Valenz um $54^{\circ}44'$ aus ihrer normalen Richtung abgelenkt werden, im Trimethylenring um $24^{\circ}44'$, im Tetramethylenring um $9^{\circ}44'$, im Pentamethylenring aber nur um $44'$. Am Schluß seiner Ausführungen bemerkt Baeyer, daß die schwarze Kohle offenbar einer möglichst stabilen Anordnung der Kohlenstoffatome entspricht; d. h. es werden in ihr möglichst viele einfache Bindungen und möglichst wenige Ablenkungen der Affinitätsachsen vorkommen. An diesem Satz braucht nur sehr wenig geändert zu werden; statt „schwarzer Kohle“ muß man jetzt „Diamant“ setzen.

¹⁾ Vgl. die gleichlautende Mitteilung in den Sitzungsberichten der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Stiftung Heinrich Lanz, math.-naturwiss. Klasse, Abteilung A, Jahrgang 1915, 7. Abhandlung.

²⁾ Ber. 18, 2277 (1885).

Bei den folgenden Betrachtungen soll, sofern nichts anderes ausdrücklich gesagt wird, angenommen werden, daß die im Molekül enthaltenen Kohlenstoffatome nur den von der Spannungstheorie geforderten Kräften unterliegen. In den Ringen, die aus fünf oder weniger Kohlenstoffatomen bestehen, ist, wie Sachse¹⁾ gezeigt hat, die Spannung dann am geringsten, wenn die Schwerpunkte der Ringkohlenstoffatome in einer Ebene liegen. Auch bei den Kohlenstoffringen mit mehr als fünf Ringatomen wurde bisher bei der Berechnung der Spannung fast immer die ebene Anordnung aller Ringatome vorausgesetzt und hieraus die Vermutung hergeleitet, daß die Spannung im Ring des Cyclohexans (Ablenkung $5^{\circ} 16'$ im Sinne einer Auseinanderspreizung der Valenzen) etwas größer sei, als die

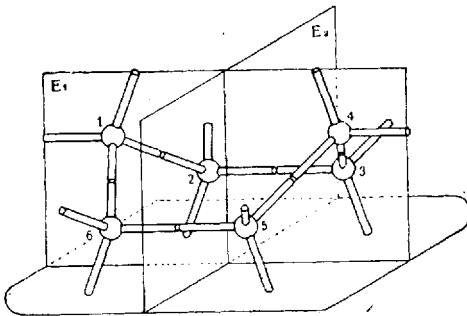


Abb. 1.

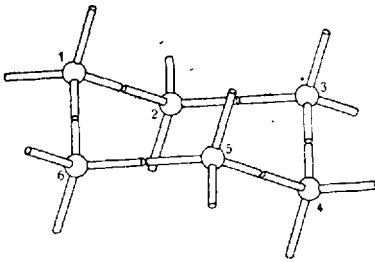


Abb. 2.

im Cyclopentan, und daß mit wachsender Zahl der Ringglieder die Spannung noch weiter zunehme. Im Gegensatz hierzu wies Sachse¹⁾ nach, daß verschiedene, vollkommen spannungsfreie Formen des Cyclohexans denkbar sind, bei denen die Schwerpunkte der Kohlenstoffatome nicht in einer Ebene liegen. Abb. 1 und 3 zeigen die beiden wichtigsten dieser Cyclohexanmodelle. Sachse nennt das letztere das symmetrische, das erstere hingegen das unsymmetrische, obwohl es in

der hier dargestellten Form zwei ungleichwertige Symmetrieebenen E_1 und E_2 aufweist. Diese Form ist nämlich nur eine

¹⁾ Ber. 23, 1363 (1890); Z.f. physik. Chem. 10, 203 (1892); 11, 185 (1893).

Übergangs- oder Zwischenform in einer stetigen Reihe ähnlicher, aber unsymmetrischer Formen¹⁾, die das Modell infolge gewisser Verdrehungen der Atommodelle gegeneinander der Reihe nach annehmen kann, ohne daß Spannung im Ring entsteht. Da hier nur die durch Abb. 1 dargestellte Form dieses Modells in Betracht kommt, empfiehlt sich eine Änderung der Sachseschen Bezeichnungen derart, daß man das eine Modell als das rhombisch-pyramidale, das andere als das trigonal-skalenoëdrische bezeichnet. Denn das Modell der Abb. 1 hat alle Symmetrieelemente der rhombisch-pyramidalen (oder rhombisch-hemimorphen) Klasse, das andere (Abb. 3) die der trigonal-skalenoëdrischen.

Sachse hat darauf hingewiesen, daß man das trigonale Modell (Abb. 3) in sein Spiegelbild (Abb. 4) verwandeln kann, indem man die nach unten gerichteten Atommodelle hinauf-, die nach oben gerichteten hinunterklappt (Version). Durch eine noch einfachere Formänderung kann das rhombische in das trigonale Modell (und umgekehrt) verwandelt werden: klappt man in Abb. 1 das vierte Kohlenstoffatom unter gleichzeitiger

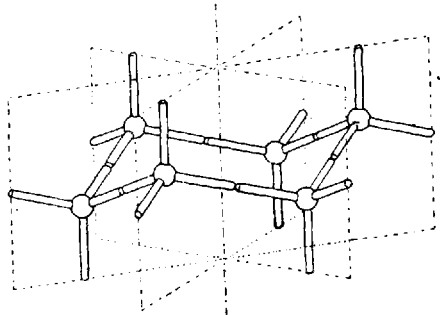


Abb. 3.

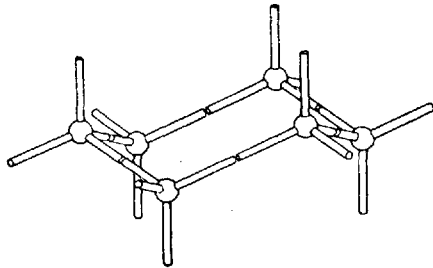


Abb. 4.

Drehung des dritten und fünften hinunter, so erhält man Abb. 2, welche das trigonale Modell in etwas anderer Orientierung, als in Abb. 3 und 4 darstellt. Bei diesen Gestaltsänderungen tritt vorübergehend Spannung im Ring auf.

¹⁾ Sie besitzen nur noch eine zweizählige Symmetrieachse dort, wo in Abb. 1 die Ebenen E_1 und E_2 sich schneiden.

Sachse vertritt die Ansicht, daß die oben erwähnte „Version“ nicht mehr von selbst, sondern nur unter der Einwirkung energisch umlagernder Agentien zustande kommen kann, wenn zu dieser vorübergehend auftretenden Ringspannung noch intramolekulare, anziehende oder abstoßende Kräfte zwischen den an den Ringatomen haftenden Atomen oder Atomgruppen (z. B. Wasserstoff und Carboxyl) hinzutreten. Hieraus ergeben sich z. B. die Forderungen, daß jedes Monosubstitutionsprodukt des Cyclohexans in mindestens zwei, die Hexahydroterephthalsäure in mindesten drei isomeren Formen müsse auftreten können usw. Die sehr zahlreichen, auf diesem Gebiete gesammelten Beobachtungen haben aber diese Forderungen in keinem einzigen Falle bestätigt. Die Sachsesche Theorie fand daher fast nur Ablehnung. In allen Betrachtungen über die Konfiguration des Cyclohexans und seiner Substitutionsprodukte herrscht bis jetzt die Annahme der ebenen Anordnung der Ringatome fast unumschränkt. Damit trifft man aber doch wohl nicht ganz das Richtige. Die von Stohmann bestimmte Verbrennungswärme des Cyclohexans macht es sehr wahrscheinlich, daß der gesättigte, sechsgliedrige Kohlenstoffring bei Zimmertemperatur sich in demselben, vollkommen oder fast vollkommen spannungslosen Zustande befindet, wie der Cyclopentanring. In rein theoretischer Hinsicht ist hierzu ferner noch folgendes anzuführen. Gegen Sachses Ableitung der spannungsfreien, nicht ebenen Formen des Cyclohexanrings läßt sich gar nichts einwenden. Vom Standpunkte der Spannungstheorie muß man sogar die bisher allgemein angenommene, ebene Anordnung als einen labilen Zustand auffassen, der sich ohne andere Kräfte, z. B. hinreichend große Zentrifugalkräfte, auf die Dauer gar nicht erhalten kann. Was an Sachses Ansichten heute unhaltbar ist, ist die oben erwähnte Annahme über die Größe der intramolekularen Kräfte. Sein Standpunkt kommt auf die Annahme der dauernd gehemmten Drehbarkeit einfach miteinander verbundener Kohlenstoffatome hinaus; nur kleine Oszillationen der Atome um die Ruhelage sind mit dieser Annahme verträglich. Sachse beruft sich betreffs dieses Punktes ¹⁾ auf

¹⁾ Sachse, Z. f. physik. Chem. 11, 202 (1893) Fußnote.

van't Hoff¹⁾, der bei Äthanderivaten als Folge der gegenseitigen Anziehung oder Abstoßung der verschiedenen, mit den zwei Kohlenstoffatomen verbundenen Atome oder Atomgruppen die Existenz einer (und zwar nur einer) labilen Gleichgewichtslage annimmt. An jener Stelle geht van't Hoff aber gar nicht auf die für unsere Betrachtungen wichtige Tatsache ein, daß das Verharren des Moleküls in dieser Gleichgewichtslage sicher durch die Kollisionen mit anderen Molekülen gestört wird. Die Größe der resultierenden Oszillationen wächst sicher mit steigender Temperatur (vgl. z. B. die Tautomerie des Acetessigesters, die Racemisation optisch aktiver Substanzen bei höherer Temperatur usw.).

Das von Bruni angeführte Argument für die gehemmte Drehbarkeit²⁾ in Flüssigkeiten ist in der vorliegenden Frage meines Erachtens nicht voll beweiskräftig. Die Tatsache, daß z. B. der Dimethylester der Bernsteinsäure mit demjenigen der Fumarsäure, aber nicht mit dem der Maleinsäure isomorph krystallisiert, beweist die „fumaroid“ Molekülform wohl für den krystallisierten Bernsteinsäuredimethylester. Aber in den Lösungen und in der Schmelze des letzteren können (auch bei der Krystallisationstemperatur und in Berührung mit der festen Phase) neben der „fumaroiden“ Molekülform doch wohl auch alle möglichen anderen Formen vorkommen, vielleicht sogar in verhältnismäßig großer Menge. Die Drehbarkeit der zwei Äthankohlenstoffatome ist bei krystallisierten, festen Substanzen sicher ganz oder nahezu gehemmt; dagegen wird sie bei flüssigen³⁾ und erst recht bei dampfförmigen Substanzen ganz frei oder nur schwach gehemmt sein. Wenigstens zeigt die Zahl der isomeren Cyclohexanderivate, daß zum mindesten diese Substanzen, sofern sie flüssig sind, sich bei Tem-

¹⁾ van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume, 3. Aufl., S. 15 (1908).

²⁾ Bruni, Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, VI, 12. Heft, S. 46 und 52.

³⁾ Die krystallinischen Flüssigkeiten sind hiervon vielleicht auszunehmen. Ein allmählicher und stetiger Übergang von vollkommen freier bis zur praktisch vollkommen gehemmten Drehbarkeit kommt wahrscheinlich nur beim Erstarren von Flüssigkeiten zu festen, amorphen Substanzen vor.

peraturen, die etwa $-20^{\circ 1)}$ übersteigen, offenbar im Gebiete der nur schwach oder gar nicht gehemmten Drehbarkeit befinden. Ein Umstand, der die Wandlungsfähigkeit der Molekülform der Cyclohexanderivate gewiß sehr wesentlich begünstigt, scheint bisher noch gar nicht beachtet worden zu sein. Der Widerstand, der bei einer „Version“ oder einer der anderen, denkbaren Formänderungen für einen sehr kurzen Moment auftritt und überwunden werden muß, ist nämlich ganz außerordentlich gering; er ist höchstens so groß, in vielen Fällen sogar sicher kleiner, als die Arbeit, die aufgewendet werden muß, um die in der ebenen Anordnung herrschende Ringspannung herzustellen.

Das Ergebnis dieser Betrachtung besteht also darin, daß alle bei den Cyclohexanderivaten gemachten Beobachtungen über die Zahl der Isomeren vollkommen zwanglos und zufriedenstellend durch die Sachseschen Modelle erklärt werden, wenn man ihnen das hier aus der Spannungstheorie und der Annahme freier oder nur schwach gehemmter Drehbarkeit abgeleitete Maß von Beweglichkeit zuschreibt. Denn dann genügen offenbar schon bei Zimmertemperatur die Zusammenstöße der Moleküle, um dem Cyclohexanring in beliebiger Reihenfolge alle möglichen spannungsfreien Formen zu geben.

Selbstverständlich darf man sich bei Konfigurationsbetrachtungen und ähnlichen Überlegungen zur Erleichterung der Denkarbeit den Cyclohexanring in die ebene Form gebracht denken, da letztere als eine zwischen den verschiedenen spannungsfreien Formen stehende Übergangsform betrachtet werden kann und den Vorzug des einfachen und besonders übersichtlichen Baues hat.

An die Frage nach der spannungsfreien Form des Cyclohexanrings knüpft sich die Frage nach spannungsfreien Ringssystemen, in denen mehrere Kohlenstoffatome mehreren Ringen gleichzeitig angehören. Diese bisher anscheinend noch nicht untersuchte Frage soll hier zunächst auf möglichst einfach gebaute Kombinationen beschränkt werden, bei denen o-, m- oder p-ständige Kohlenstoffatome des Cyclohexanrings durch

¹⁾ Wahrscheinlich auch noch bei wesentlich niedrigeren Temperaturen.

möglichst kurze, gesättigte Kohlenstoffatomketten verbunden sind. Wie der Versuch am Modell zeigt, kann man eine ziemlich große Anzahl solcher Atomkombinationen in spannungsloser Form konstruieren. Sie sind ohne Ausnahme räumliche Gebilde; die Schwerpunkte ihrer Kohlenstoffatome liegen nicht in einer Ebene, eine Vorstellung, an die man sich beim Campher und vielen anderen ähnlichen Substanzen ja längst gewöhnt hat. Der Beweis ihrer Spannungslosigkeit ist sehr einfach. Es genügt, die Kekulé'schen Atommodelle durch van't Hoff'sche Tetraëder zu ersetzen und die Lage der von Sachse¹⁾ angegebenen Hilfsebenen und „virtuellen Oktaëder“ aufzusuchen.

Abb. 5 und 6 zeigen Modelle spannungsloser Formen des cis- und des trans-Dekahydronaphtalins,

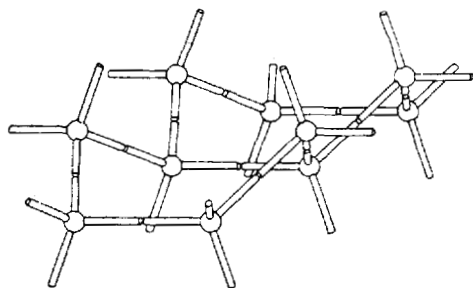
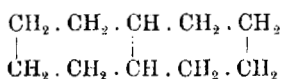


Abb. 5.

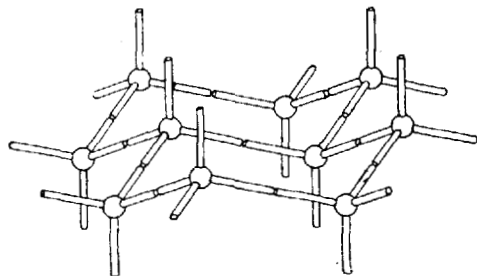
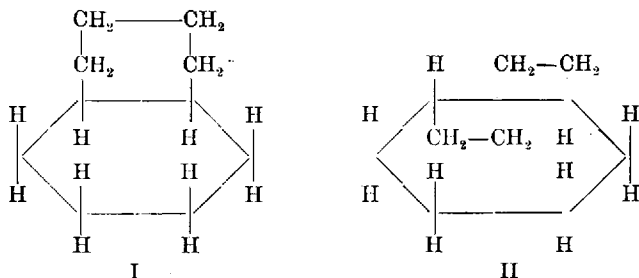


Abb. 6.

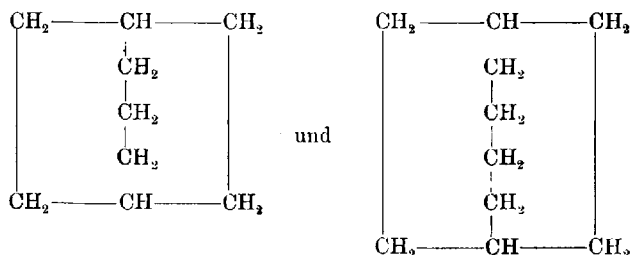
¹⁾ H. Sachse, Ber. 23, 1365—1366 (1890).

Die Modelle der Wasserstoffatome sind in den Abbildungen weggelassen. Es sind noch andere spannungsfreie Formen dieses Moleküls denkbar; es ist aber wohl überflüssig, näher hierauf einzugehen. Zur Entscheidung der Frage, ob ein Modell der cis- oder der trans-Reihe angehört, denke man sich den einen sechsgliedrigen Ring in die ebene, schwach gespannte Form gebracht. Man erkennt hierdurch sofort, daß z. B. Abb. 5 die Cisform darstellt, der die Konfigurationsformel I zukommt, während Abb. 6 die Transform (Konfigurationsformel II) darstellt.



Recht einfache, spannungsfreie Formen des Kohlenstoffskeletts des Kohlenwasserstoffs III zeigen die Atommodelle 1 bis 9 in der Abb. 7 und die Atommodelle 21—26 und 31, 32 und 36 in der Abb. 8. Der Konfigurationsformel IV mit der Äthylenbrücke in Cisparastellung entspricht Abb. 9. Dieses Modell und den Beweis, daß es frei von Spannung ist, hat zuerst Aschan¹⁾ angegeben.

¹⁾ Ossian Aschan, Struktur- und stereochemische Studien in der Camphergruppe, Acta Soc. Scient. Fennicae Tomus 21, No. 5, S. 123—124; Helsingfors 1895. Zelinskys Angabe [Ber. 34, 3799 (1901)], daß die Kohlenwasserstoffe



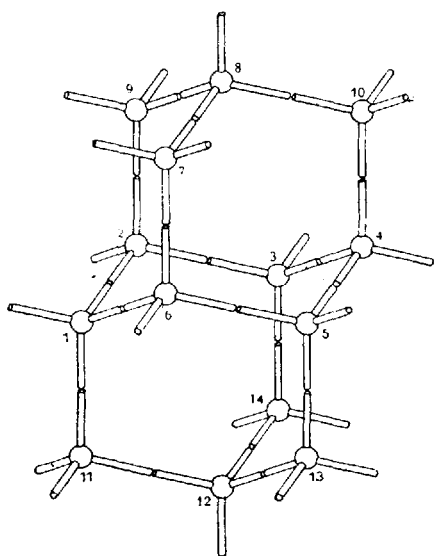
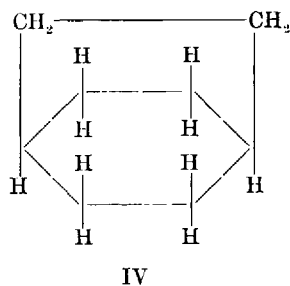
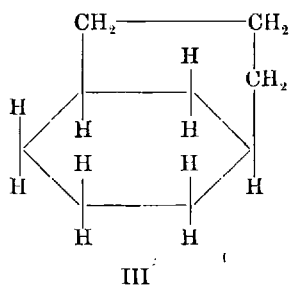


Abb. 7.

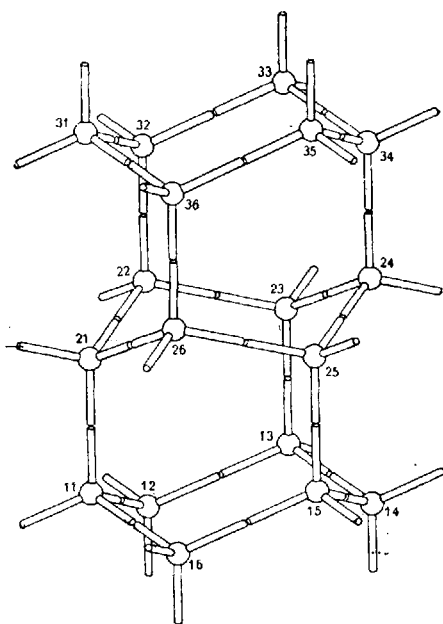


Abb. 8.

„vom theoretischen Standpunkte aus, in annähernd demselben Grade beständig sein müssen, wie dies für Cyclopentan und Cyclohexan beobachtet wird“, beruht wahrscheinlich auf Versuchen mit dem ebenen Cyclohexanmodell. Spannungsfrei im Sinne der Baeyerschen Theorie sind diese Zelinskyschen Brückenringe nicht.

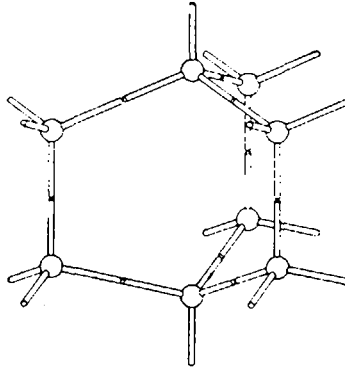
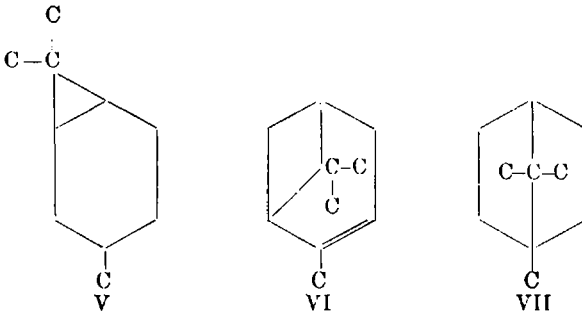
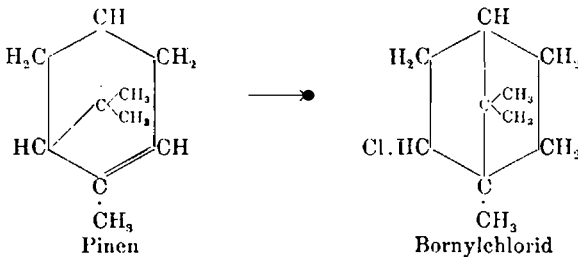


Abb. 9.

Es ist höchst auffällig, daß bei den natürlichen Terpenen und Camphern die hier besprochenen spannungsfreien Ringsysteme nicht vorkommen, wohl aber die ganz anders gebauten Kombinationen V, VI und VII.



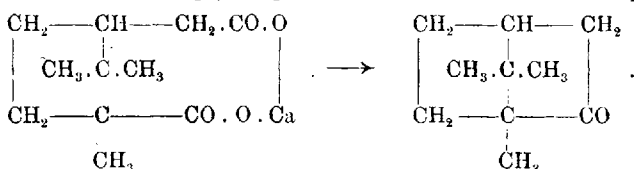
Unter den Umwandlungen der Terpene und Campher sind einige, bei denen ein ziemlich gespanntes Kohlenstoffskelett in ein offenbar weniger gespanntes übergeht, z. B. die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Pinen zu Bornylchlorid:



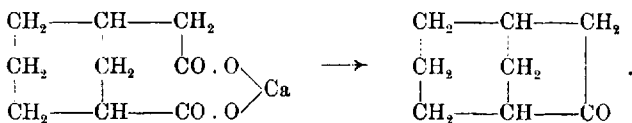
Aber eine Umwandlung in einen der oben erwähnten, vollkommen spannungsfreien Brückenring (Typus III oder IV) ist bisher noch nicht gefunden worden. Das ist bemerkenswert, da z. B. aus dem Kohlenstoffskelett VII des Camphers und des Bornylchlorids (s. o.) durch eine verhältnismäßig einfache Umlagerung sehr wohl eine spannungsfreie Atomkombination ähnlich der in Abb. 9 dargestellten entstehen könnte. Es ist hierbei jedoch zu beachten, daß diese Naturprodukte neben einer vereinzelt Methylgruppe die gem-Dimethylgruppe $\begin{array}{c} >C < \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ enthalten, die in stereochemischer Hinsicht einen bemerkenswerten, theoretisch aber noch völlig unerklärlichen Einfluß ausübt.¹⁾

Durch die Synthese ist das Gebiet der Substanzen mit spannungslosem oder spannungsarmem Kohlenstoffskelett (sofern man von den monocyclischen Substanzen absieht) erst in sehr geringem Umfange erschlossen. Die folgenden Zeilen enthalten eine kurze Übersicht über das auf diesem Gebiete Erreichte.

Das Kalksalz der Homocamphersäure liefert, wie J. Brecht und M. v. Rosenberg²⁾ zeigten, bei der Destillation Campher:



Nach derselben Reaktion gewannen G. Komppa und T. Hirn³⁾ aus dem Kalksalze der Hexahydrohomoisophthalsäure ein Bicyclooctanon:

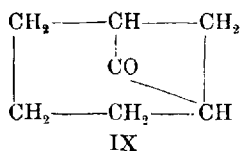
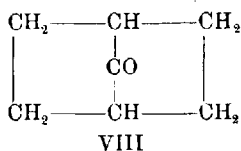


¹⁾ Vgl. die Anhydridbildung der Bernsteinsäure und der methylierten Bernsteinsäuren.

²⁾ J. Brecht u. M. v. Rosenberg, Cöthener Chem.-Ztg. 19, 1755 (1895); Ann. Chem. 239, 1 (1896); vgl. hierzu auch Haller, Compt. rend. 109, 68, 112 (1889); 122, 446 (1896).

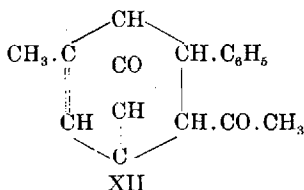
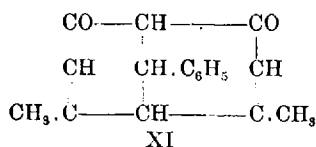
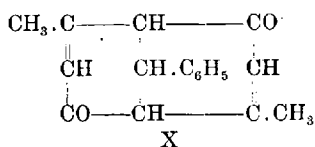
³⁾ G. Komppa u. T. Hirn, Ber. 36, 3610 (1903).

N. Zelinsky¹⁾ erhielt bei der trockenen Destillation von trans-hexahydroterephthalsäurem Barium mit Calciumcarbonat in offenbar unbefriedigender Ausbeute das Bicycloheptanon VIII. Der in Aussicht gestellte Versuch mit der besser geeigneten cis-Hexahydroterephthalsäure scheint bisher noch nicht ausgeführt zu sein.



Analog gewann O. Stark²⁾ aus cis-hexahydroisophthalsäurem Calcium das bicyclische Keton IX.

Für das von Knoevenagel aus Benzaldehyd und Acetylaceton dargestellte Dimethylphenyl-m-biscyclohexanon³⁾ kommen folgende drei Strukturformeln in Betracht:



Gegen die Formel XII spricht ein stereochemisches Argument. Bredt⁴⁾ hat mit seinen Mitarbeitern nachgewiesen, daß in bicyclischen Brückenringssystemen, deren Bau dem des

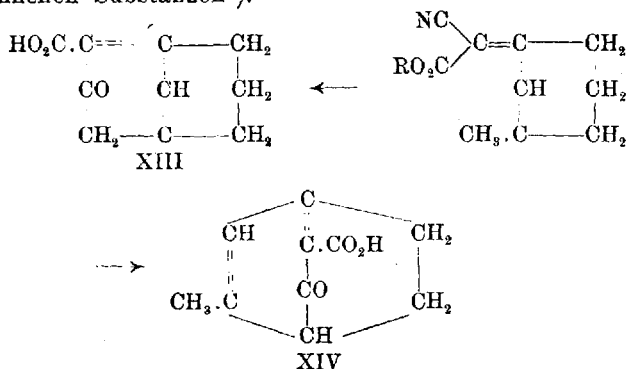
¹⁾ Ber. 34, 3798 (1901).

²⁾ Ber. 45, 2369 (1912).

³⁾ Knoevenagel, Ann. Chem. 281, 39 und 87 (1894); Ber. 36, 2136 (1903).

⁴⁾ J. Bredt, J. Houben u. P. Levy, Ber. 35, 1286 (1902); J. Bredt, Ann. Chem. 395, 26 (1913); J. Bredt u. W. Holz, dies. Journ. [2] 95, 134 und 144 (1917); vgl. ferner Wagner, Ref. Chem.-Ztg. 1903, S. 721; S. Moycho u. F. Zienkowski, Ann. Chem. 340, 26, 50 (1905); P. Rabe, Ann. Chem. 360, 270 (1908).

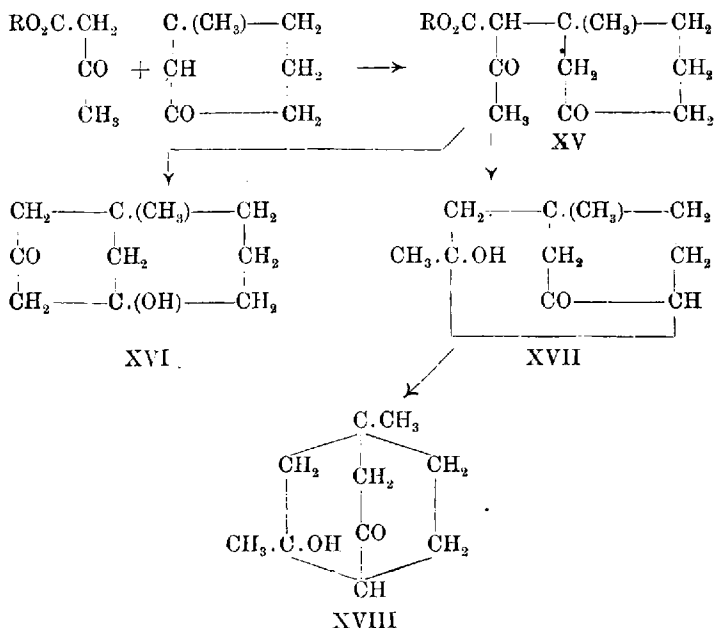
Camphers gleicht oder ähnelt, eine Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen, von denen eines an einer Verzweigungsstelle des Brückenringesystems steht, aus räumlichen Gründen unmöglich ist. Das aus Kekulé'schen Atommodellen zusammengesetzte Molekülmodell zeigt sehr anschaulich die ganz unwahrscheinlich große Spannung, die im Molekül herrschen müßte, wenn es auf irgend einem Wege möglich wäre, eine Substanz mit der oben erwähnten Doppelbindung darzustellen. Über den Gültigkeitsbereich der Bredt'schen Beobachtung weiß man noch nicht viel. Immerhin wird man bicyclische Formeln, bei denen eine Doppelbindung von einem am „Brückenkopf“ stehenden Kohlenstoffatome ausgeht, mit einem gewissen Mißtrauen betrachten müssen, wenn das Modell des betreffenden Moleküls die von Bredt erörterte sterische Hinderung aufweist. Das ist nun in der Tat bei der Formel XII des „Dimethylphenyl-m-biscyclohexenons“ der Fall. Das gleiche gilt von den allerdings noch etwas unsicheren Formeln XIII oder XIV einiger aus Cyanessigester und cyclischen, ungesättigten Ketonen gewonnenen Substanzen¹⁾:



Rabe²⁾ kondensierte Acetessigester mit ungesättigten cyclischen Ketonen (Methylcyclohexenon, Carvon) und kam zu Substanzen, die entweder Bicyclooctan- (XVII oder XVIII) oder Bicyclononanderivate (XVI) sind:

¹⁾ Knoevenagel, Ber. 37, 4470 (1904).

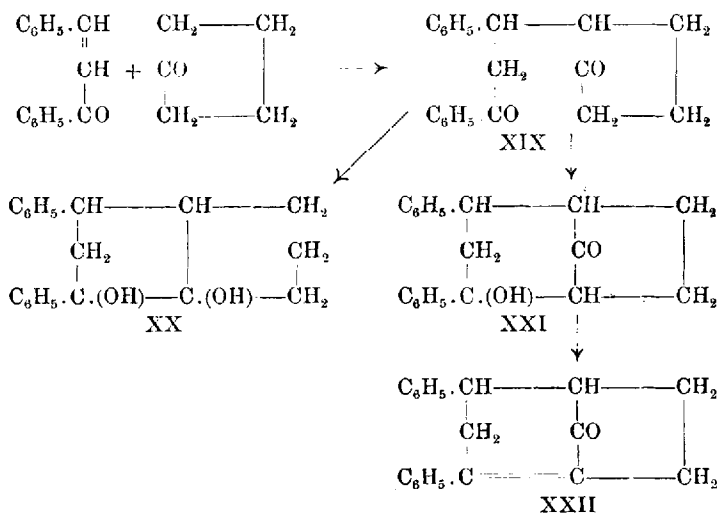
²⁾ P. Rabe, Ber. 36, 225 (1903); P. Rabe u. K. Weinlinger, Ber. 37, 1667 (1904); P. Rabe, Ber. 37, 1671 (1904); Ann. Chem. 360, 265 (1908).



Die Formeln XVII und XVIII sind identisch, sie unterscheiden sich nur durch die Schreibweise. Diese Ketonalkohole XVI oder XVIII sind die Ausgangsmaterialien zur Darstellung einer größeren Anzahl von Substanzen mit demselben Kohlenstoffskelett. Eine experimentelle Entscheidung zwischen den Bicyclononan- (XVI) und den Bicyclooctanformeln (XVII oder XVIII) aller dieser Substanzen ist bisher noch nicht mitgeteilt. Rabe entschied sich für die ersteren mit den Worten: „Studiert man die Verhältnisse am Modell und benutzt die plane Cyclohexanformel — man vergleiche Werner, Lehrbuch der Stereochemie S. 357—359 (1904) —, so sieht man, daß die Bildung eines Bicyclonans unter einer geringeren Verzerrung als die Bildung eines Bicyclooctans erfolgt. Ich glaube daher, obige Bicyclonananformel vorziehen zu müssen.“ Hiergegen sei nochmals darauf hingewiesen, daß die oben mitgeteilten Betrachtungen über die ebene und die Raum-Sechseckform des Cyclohexans und über die spannungslosen Formen der Kohlenwasserstoffe III und IV die Formeln XVI und XVIII von vornherein vollkommen gleichberechtigt erscheinen

lassen. Die von Rabe bevorzugten Bicyclononanformeln bedürfen also in dieser Hinsicht noch des experimentellen Beweises.

Stobbe und seine Mitarbeiter¹⁾ kondensierten acyclische, ungesättigte Ketone vom Typus des Benzalacetophenons, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, mit cyclischen Ketonen (Cyclopentanon, Cyclohexanon, Menthon) nach folgendem Reaktionsschema:

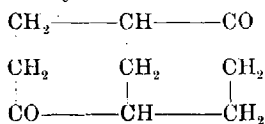


Bei den Pinakonen XX ist Stereoisomerie beobachtet, auf deren Diskussion hier jedoch verzichtet werden kann. Ein bicyclischer Ketonalkohol entsprechend Formel XXI konnte bisher nur in der vom Benzalacetophenon und Menthon ausgehenden Versuchsreihe isoliert werden; ein ungesättigtes Keton analog XXII wurde in dieser Versuchsreihe jedoch nicht beobachtet. Umgekehrt konnte der aus Benzalacetophenon und Cyclopentanon ableitbare Ketonalkohol XXI nicht aufgefunden werden, wohl aber das aus dem Diketon XIX leicht entstehende ungesättigte Keton XXII. Die Lage der Doppelbindung in dieser Formel ist wohl mit Rücksicht auf die oben besprochenen, von Bredt erkannten sterischen Gesetzmäßigkeiten als unsicher zu betrachten. Die übrigen von Stobbe beschriebenen

¹⁾ H. Stobbe, dies. Journ. [2] 86, 209 ff. (1912); H. Stobbe u. Rosenburg, ebenda S. 226; H. Stobbe u. R. Georgi, ebenda S. 232.

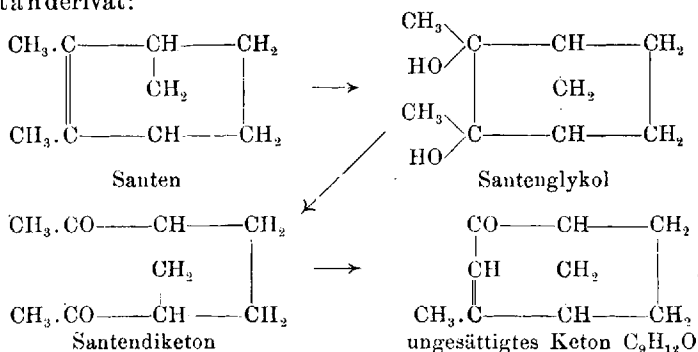
Versuchsreihen führten zu keinen Substanzen vom Typus XXI oder XXII.

Aus sehr einfach gebauten Ausgangsmaterialien (Formaldehyd und Malonsäureester) gewannen Meerwein und Schürmann¹⁾ das Bicyclononandion



und eine größere Anzahl von Carbomethoxyl- und Pyrazolon-derivaten desselben.

In der Reihe des Santens fanden Semmler und Bartelt²⁾ einen Übergang von einem Bicycloheptan- zu einem Bicyclo-octanderivat:



Aus diesem noch etwas spärlichen Materiale³⁾ kann man noch keine weitgehenden Schlüsse ziehen. Neben Substanzen mit spannungslosem Kohlenstoffskelett finden sich hier auch solche, in deren Molekülen, ähnlich wie in dem des Camphers, auf Grund der Baeyerschen Theorie eine mäßige Spannung anzunehmen ist. Ein weiterer Ausbau dieses Gebietes ist recht erwünscht. Besonderes Interesse dürfte vielleicht die Synthese solcher Substanzen erwecken, deren Moleküle bei spannungsfreiem und möglichst einfachem Bau möglichst starr sind. Starr-

¹⁾ Meerwein u. Schürmann, Ann. Chem. 398, 196 (1913).

²⁾ F. W. Semmler u. K. Bartelt, Ber. 41, 866 (1908).

³⁾ Anm. bei der Korrektur: Inzwischen ist noch die Totalsynthese des Norcamphans von S. V. Hintikka und G. Komppa hinzugekommen, Ann. Acad. Scient. Fenn. [A] 10, Nr. 22, S. 1—12, 1918 (Dez. 1917); Chem. Centr. 1918, II, S. 369.

heit soll hier die durch den Bau des Moleküls möglichst weit getriebene Einschränkung der oben beim Cyclohexan besprochenen Änderungen der Molekülform bedeuten. Die einfachsten Kohlenstoffskette solcher Moleküle sind durch Abb. 9, ferner durch den Komplex der Atommodelle Nr. 1—10 in Abb. 7 und durch die zwölf Atommodelle zweier benachbarter Ringe der Abb. 8 (z. B. durch die Atommodelle 11 bis 16 und 21 bis 26) dargestellt.¹⁾ Die Frage liegt nahe, ob und in welchen Eigenschaften sich Stoffe, besonders Kohlenwasserstoffe, mit solchen Kohlenstoffskelotten von Isomeren oder ähnlichen Substanzen mit weniger starrem Bau unterscheiden. Es ist bekannt, daß z. B. der Campher infolge seines starren Baues nur in zwei und nicht in vier optisch aktiven Formen vorkommt, obwohl er zwei asymmetrische Kohlenstoffatome hat²⁾; die beiden noch unbekannt Stereoisomeren enthalten ein sehr gespanntes Kohlenstoffskellett, sind also, wenn überhaupt darstellbar, sicher sehr instabil. Beachtenswert wird der Abstand des Schmelzpunktes vom Siedepunkt sein. Bei manchen Substanzen der Camphergruppe, besonders bei den nicht allzu unsymmetrisch gebauten ist der Dampfdruck beim Schmelzpunkt nur wenig kleiner als der Atmosphärendruck, mit anderen Worten: der Schmelzpunkt liegt nur wenige Grade unter dem Siedepunkt bei Atmosphärendruck. Beim Camphan ist diese Temperaturdifferenz ganz außerordentlich gering: $\Delta = 159 - 153^\circ = 6^\circ$, beim Borneol beträgt sie 9° , beim d-Campher 29° , beim Epicampher³⁾ $29 - 31^\circ$, beim Bornylen 33° , beim β -Pericyclocamphan⁴⁾ 34° , beim

¹⁾ Formänderungen der Moleküle werden zwar auch bei diesen Substanzen nicht unmöglich sein, sie werden sich aber wohl in viel engeren Grenzen halten, als bei monocyclischen Cyclohexan- oder gar acyclischen Paraffinderivaten. Die Dekahydronaphthalinmoleküle (Abb. 5 und 6) sind weniger starr.

²⁾ O. Aschan, *Structur- und stereochemische Studien in der Camphergruppe*, S. 122 ff. Helsingfors 1895; derselbe, *Ann. Chem.* **316**, 196 (1901); *Zd. H. Skraup*, *Ber.* **35**, 3981 (1902); P. Jacobson, *Ber.* **35**, 3984 (1902); eine historische Darstellung der Entwicklung dieses Problems mit Hinweis auf die Diskussionen auf den Naturforscherversammlungen in Aachen (1900) und Karlsbad (1902) gab J. Brecht in der *Wüllner-Festschrift* (1905), Leipzig, B. G. Teubner.

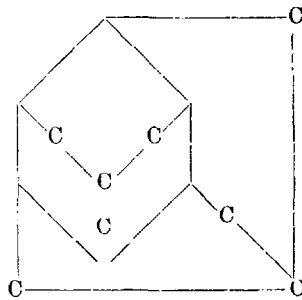
³⁾ J. Brecht u. W. H. Perkin jun., *dies. Journ.* [2] **89**, 210 und 216 (1914).

⁴⁾ J. Brecht u. W. Holz, *dies. Journ.* [2] **95**, 151 (1917).

β -Pericyclocamphanon¹⁾ 39°; doch gibt es, wie ich einer von Herrn Geheimrat Bredt freundlichst zusammengestellten Übersicht entnehme, viele Substanzen aus der Camphergruppe mit starr gebautem Molekül, bei denen Δ viel größer ist. Das mag zum Teil an der geringeren Symmetrie der betreffenden Moleküle liegen, zum Teil wohl aber auch an anderen Umständen, die man noch nicht angeben kann. Jedenfalls verdient diese Erscheinung weiter verfolgt zu werden. In diesem Zusammenhange sei ferner auf die bei Substanzen mit starrem Molekülbau gewiß beachtenswerte Krystallisationsgeschwindigkeit und die Abhängigkeit dieser Eigenschaften vom Symmetriegrade des Moleküls sowie auf die Schmelzwärme und die spezifische Wärme hingewiesen. Es wäre auch mit Freuden zu begrüßen, wenn bei Substanzen mit Brückenringen oder bei komplizierteren mit starrem Molekülbau außer den gewöhnlich bestimmten physikalischen Konstanten künftig immer auch die Verbrennungswärme zwecks Prüfung und weiteren Ausbaus der Spannungstheorie bestimmt würde.

2. Die Struktur des Diamanten.

Die Aneinanderlagerung von Kohlenstoffatommodellen zu spannungsfreien Gebilden nach Art der bisher besprochenen kann beliebig fortgesetzt werden. Abb. 7 zeigt ein Modell, dem die Konstitutionsformel XXIII entspricht.



XXIII

Zum Aufbau größerer Systeme eignen sich die von Sachse beschriebenen, aus van't Hoff'schen Tetraëdern zusammen-

¹⁾ J. Bredt u. W. Holz, dies. Journ. [2] 95, 148 (1917).

gesetzten, trigonalen Modelle¹⁾ des Cyclohexanrings sehr gut. Man erkennt am Modell ohne weiteres, daß in einer Ebene beliebig viele solcher Modelle durch Nebeneinanderstellung ohne Spannung miteinander verknüpft werden können, wie es der Grundriß (Abb. 10) für vier Ringmodelle zeigt.

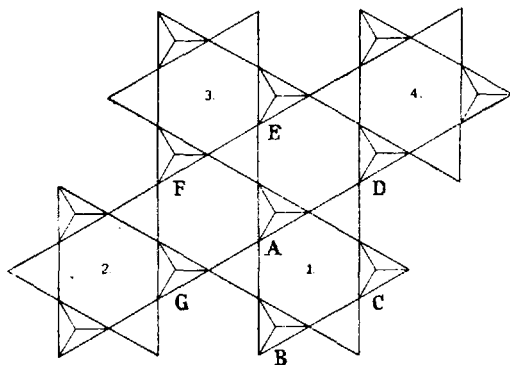


Abb. 10.

Diese Art der Aneinanderlagerung sechsgliedriger Kohlenstoffatomringe kennt man in der Chemie der aromatischen Verbindungen ja schon längst. Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren sind die Anfangsglieder dieser Reihe. Die Mannigfaltigkeit dieser aromatischen Reihe ist zweidimensional, während bei den aus Cyclohexanringen zusammengebauten Modellen eine dreidimensionale Mannigfaltigkeit möglich ist. Man kann nämlich auf eine hinreichend ausgedehnte Schicht von Cyclohexanringmodellen von der durch Abb. 10 dargestellten Art eine zweite, genau gleiche ohne Spannung aufbauen, auf die zweite eine dritte und so fort.²⁾ Eine solche Aufeinander-schichtung ist bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen unmöglich, weil die zum Zusammenhalt der Schichten notwendigen, senkrecht zur Schichtebene stehenden Valenzen den aromatischen Kohlenwasserstoffen fehlen.

Die Cyclohexanringsschichten kann man in zwei verschiedenen Arten spannungsfrei aufeinanderbauen. Bei der einen

¹⁾ Ber. 23, 1365 (1890).

²⁾ Beim Aufbau solcher Modelle legt man zwischen zwei Schichten eine Glasplatte oder ein durchsichtiges Gelatine- oder Celluloidblatt.

Art — sie möge die gerade Bauart heißen — stehen die Schwerpunkte der sechs Atommodelle eines jeden Cyclohexanrings genau über den Schwerpunkten der sechs Atommodelle eines Ringes der nächst tiefer liegenden Schicht; hier liegt also auch Ringmittelpunkt über Ringmittelpunkt. Dieser Fall tritt ein, wenn man auf die nach oben gerichteten Atommodelle *A*, *B* und *C* (Abb. 10) eines Ringes der unteren Schicht die drei nach unten gerichteten Atommodelle eines Ringes der nächst höheren Schicht stellt. Statt *A*, *B* und *C* kann man natürlich

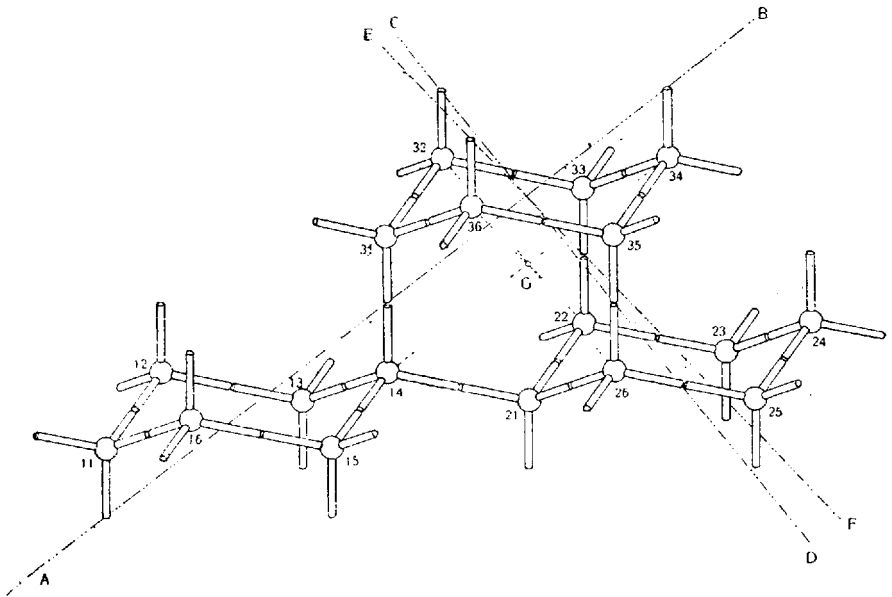


Abb. 11.

ebensogut die drei Atommodelle *A*, *D* und *E* oder *A*, *F* und *G* wählen. Stellt man aber auf die drei nach oben gerichteten Atommodelle *A*, *C* und *D* (oder *A*, *E* und *F* oder *A*, *G* und *B*) der unteren Schicht die drei nach unten gerichteten Atommodelle eines Ringes der nächst höheren Schicht, so erhält man eine ganz andere Bauart, die schiefe; denn hier steht sowohl unmittelbar über als auch unter dem Mittelpunkte eines jeden Cyclohexanrings der Schwerpunkt eines Kohlenstoffatommodells, aber kein Ringmittelpunkt. Bei schiefer Bauart stehen

die Ringmittelpunkte der 4. Schicht senkrecht über denen der 1., die der 5. über denen der 2. usw. Abb. 8 zeigt die gerade Bauart, Abb. 11 die schiefe. Bei der letzteren steht der Schwerpunkt des Atommodells 21 senkrecht unter dem Mittelpunkt des Ringes 31, 32, 33, 34, 35 und 36, und der Schwerpunkt des Atommodells 34 senkrecht über dem Mittelpunkt des

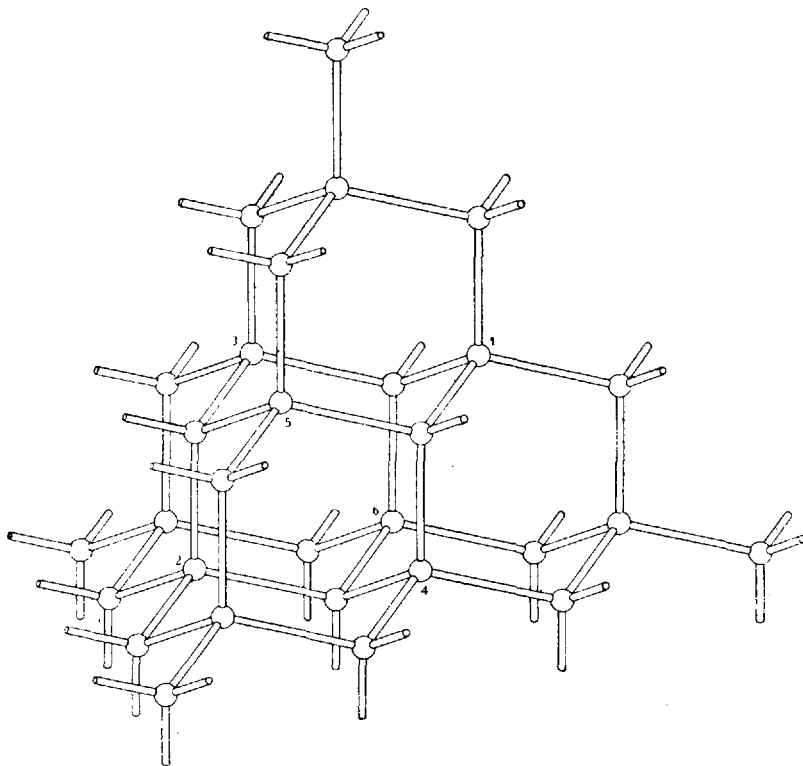


Abb. 12.

Ringes 21, 22, 23, 24, 25 und 26. Abb. 7 stellt einen kleinen Atommodellkomplex von schiefer Bauart dar; Abb. 12 einen größeren, tetraëderförmigen derselben Art; Abb. 9 zeigt die gerade Bauart. Bei schiefer Bauart steht jedes Atommodell *invers*¹⁾ zu jedem der vier nächstbenachbarten Atommodelle;

¹⁾ Zwei Kekulé'sche Atommodelle stehen *invers* zueinander, wenn ihre Projektion auf eine Ebene, die senkrecht auf der Verbindungslinie

bei gerader Bauart steht es invers nur zu den drei Nachbarn, die der gleichen Cyclohexanringschicht angehören, aber spiegelbildlich zu dem vierten, der anderen Schicht angehörenden.

Zur Erläuterung der Abb. 11 sei noch folgendes bemerkt. Sachse hat gezeigt¹⁾, daß in seinem trigonalen Cyclohexanmodell jedes der sechs Kohlenstofftetraëder (Kantenlänge = k) auf je einer von sechs paarweis parallelen Flächen eines Oktaëders von der Kantenlänge $2k$ sitzt (künftig als „Kernoktaëder“ bezeichnet). In der Abb. 11 sind die drei Geraden AB , CD und EF die drei vierzähligen Achsen, die durch die sechs Ecken des hier nicht eingezeichneten Kernoktaëders des Ringes 31, 32, 33, 34, 35 und 36 gelegt werden können. AB geht durch die untere Spitze des 11. und 31. Atommodells und durch die obere Spitze des 14. und 34., CD geht von der oberen des 32. nach der unteren des 35., und EF von der oberen des 36. nach der unteren des 33. Für manche Betrachtungen empfiehlt es sich, dieses Achsensystem parallel zu sich soweit zu verschieben, daß die eine Achse (parallel AB) die Schwerpunkte des 14. und 34. Atommodells verbindet, die zweite (parallel CD) die des 32. und 26. und die dritte (parallel EF) die des 36. und 22. Atommodells. Der Achsen schnittpunkt liegt dann bei G . In dem tetraëderförmigen Atommodellkomplex (Abb. 12) verbindet die eine der drei (nicht eingezeichneten) Achsen die Schwerpunkte der Atommodelle 1 und 2, die zweite verbindet 3 mit 4, die dritte 5 mit 6.

Sowohl nach der geraden als auch nach der schiefen Bauart kann man beliebig große Atommodellssysteme herstellen, in deren Inneren alle Valenzen und zwar ohne Spannung ab-

der beiden Modellschwerpunkte steht, die Abb. 13 ergibt. Bei gleicher Projektion zweier spiegelbildlich zueinander stehender Modelle erhält man die Abb. 14.

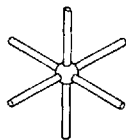


Abb. 13.

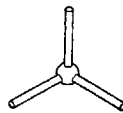


Abb. 14.

¹⁾ Ber. 23, 1366 (1890).

gesättigt sind; nur an der Oberfläche des Systems ragen Valenzen unabgesättigt in den Raum hinaus. Diese Tatsache und die in den ersten Zeilen zitierte Baeyersche Bemerkung über die schwarze Kohle legte die Frage nahe, ob etwa diese beiden Systeme von Kohlenstoffatommodellen die krystallographischen Raumgitter des Diamanten und des Graphits seien. Diese Betrachtungen, die bis zu diesem Punkte bereits vor 20—21 Jahren gediehen waren, fanden vor kurzem in einem Punkte eine höchst willkommene Bestätigung von einer Seite her, von der man sie kaum hatte erwarten können. Im Jahre 1913 leiteten nämlich W. H. und W. L. Bragg¹⁾ aus den Interferenzerscheinungen, die v. Laue bei der Durchstrahlung von Krystallen mittels „weißem“ Röntgenlicht (Bremsstrahlung) beobachtete, und aus der von Bragg, Moseley und Darwin untersuchten reflexionsähnlichen Interferenz von monochromatischem Röntgenlicht in Krystallen die Anordnung der Kohlenstoffatome im Diamant ab. Sie zeigten, daß das Diamant-raumgitter aus zwei gleichgroßen, kubischen, flächenzentrierten Raumgittern zusammengesetzt ist, die in der Richtung einer Würfeldiagonale um ein Viertel der Länge der Diagonale des Elementarwürfels gegeneinander verschoben sind.

Hier sei zunächst eine kurze Beschreibung des soeben definierten Braggschen Diamantraumgitters eingeschoben. Jedes einzelne der beiden soeben erwähnten Raumgitter, die künftig als die beiden Komponenten des Diamantraumgitters bezeichnet werden sollen, ist aus gleichgroßen, würfelförmigen Maschen (Elementarwürfeln) zusammengesetzt. Jede Ecke und jeder Flächenmittelpunkt des Elementarwürfels ist mit dem

¹⁾ W. Friedrich, P. Knipping u. M. Laue, Münchener Sitzungsber. 1912, S. 303; Ann. d. Phys. [4] 41, 971 (1913); Chem. Centr. 1913, II, S. 1267; M. Laue, Münchener Sitzungsber. 1912, S. 363; Ann. d. Phys. 41, 989 (1913); Chem. Centr. 1913, II, S. 1268; W. L. Bragg, Proc. Cambridge Philos. Soc. 17, 43 (1913); Chem. Centr. 1913, I, S. 1323; W. H. Bragg, Physik. Zeitschr. 14, 472 (1913); Chem. Centr. 1913, II, S. 214; Proc. Roy. Soc. London, Serie A, 89, 246 (1913); Chem. Centr. 1913, II, S. 1343; W. H. u. W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. London, Serie A, 88, 428 (1913); Chem. Centr. 1913, II, S. 2082; Proc. Roy. Soc. London, Serie A, 89, 277 (1913); Chem. Centr. 1913, II, S. 1844; H. G. Moseley u. C. G. Darwin, Phil. Mag. [6] 26, 210 (1913); Chem. Centr. 1913, II, S. 927. Vgl. auch M. v. Laue, Jahrb. der Radioaktivität u. Elektronik XI. Bd., 3. Heft, S. 308 (1914).

Schwerpunkt eines Kohlenstoffatoms besetzt (Abb. 15). Für viele Betrachtungen ist es erwünscht, das Diamantraumgitter nicht als aus diesen zwei Komponenten zusammengesetzt, sondern als ein einheitliches Raumgitter aufzufassen. Der

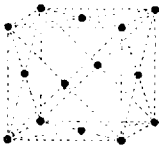


Abb. 15.

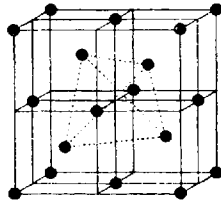


Abb. 16.

Elementarwürfel dieses Gitters umfaßt 18 Atomschwerpunkte: in den 8 Ecken und in den 6 Flächenmittelpunkten steht je einer, im Innern des Würfels 4; vgl. Abb. 16. Zwecks besserer Kennzeichnung der Lage der Atomschwerpunkte ist der Elementarwürfel in dieser Abbildung in acht kleinere Würfel zerlegt dargestellt. Zu demselben Zweck sind die vier im Innern des Elementarwürfels liegenden Atomschwerpunkte durch punktierte Linien (Tetraëderkanten) miteinander verbunden. Jeder dieser vier Punkte liegt in der Mitte eines der kleinen Würfel.

Am Eckpunkte jedes Elementarwürfels stoßen insgesamt acht Elementarwürfel zusammen. Ein Kohlenstoffatom, dessen Schwerpunkt in einem solchen Eckpunkte liegt, gehört also jedem dieser acht Würfel nur mit je einem Achtel¹⁾ seiner Masse an. Analog entfällt von jedem Atom, dessen Schwerpunkt auf der Flächenmitte eines Elementarwürfels liegt, je eine Hälfte auf jeden der beiden Elementarwürfel, die sich an der betreffenden Würfelfläche berühren. Dem Elementarwürfel des Diamanten (Abb. 16) gehören demnach 8 Atome mit je einem Achtel, 6 Atome mit je einer Hälfte und die vier Atome im Innern des Würfels ganz an. Dies alles ergibt zusammen

¹⁾ Diese acht Achtel sind z. B. bei tetraëdrischer Form des Atoms ungleich groß.

$$\frac{8}{8} + \frac{6}{2} + 4 = 8 \text{ „ganze“ Atome.}^1)$$

Nun kann man den Elementarwürfel ohne Änderung seiner Größe gegen das ruhend gedachte System der Atomschwerpunkte parallel zu sich (in der Richtung einer räumlichen Würfeldiagonale um ein Achtel der Länge derselben) verschieben, so daß nun acht Atomschwerpunkte im Innern des Elementarwürfels liegen, aber kein einziger auf der Oberfläche derselben. Die Beschreibung einer solchen Gruppe von acht Kohlenstoffatommodellen findet sich auf S. 341.

Diese Betrachtungsweise, bei der die Atomschwerpunkte die Hauptrolle spielen, wird übersichtlicher und inhaltreicher, wenn man auch noch die Verbindungslinien nächstbenachbarter Atomschwerpunkte berücksichtigt (Bragg). Da diese Linien hinsichtlich Lage und Richtung mit den Stäben der Kekulé'schen Atommodelle übereinstimmen, geben sie offenbar Lage und Richtung der Valenzen an, durch die die Atome im Kristall miteinander verbunden sind. Man kommt so zu einer Darstellung des Diamantraumgitters durch Kekulé'sche Atommodelle. Abb. 17 zeigt ein Stück des Diamantraumgittermodells, welches die 28 Kekulé'schen Atommodelle umfaßt, deren Schwerpunkte zur Darstellung je eines Elementarwürfels jeder Komponente nach Art der Abb. 15 erforderlich sind. Die Kanten des Elementarwürfels der einen Komponente sind gestrichelt eingezeichnet, die des anderen Elementarwürfels strichpunktiert. Dem ersteren gehören die Schwerpunkte der Atommodelle 101—114 an, dem zweiten die der Atommodelle 201 bis 214. Durch Verschiebung des ersten Würfels gegen den ruhend gedachten zweiten in der Richtung der Würfeldiagonale [101 → 107] um die Strecke [101 → 201], die ein Viertel der Strecke [101 → 107] ist, kommen die Atommodellenschwerpunkte (aber nicht die Valenzen) des einen Elementarwürfels mit denen des anderen zur Deckung. Faßt man den gestrichelt gezeichneten Elementarwürfel als den des Diamantraumgitters (entsprechend der Abb. 16) auf, so gehören ihm außer den Schwer-

¹⁾ Die Ungleichheit der Achtel (vgl. Fußnote 1 S. 338) fällt aus dieser Rechnung ganz heraus; d. h.: die acht Achtel sind hier einem ganzen Atom genau gleich.

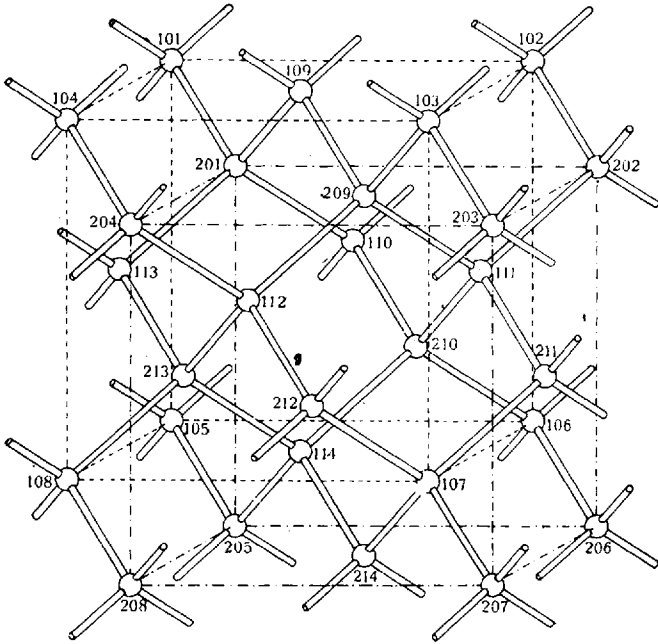


Abb. 17.

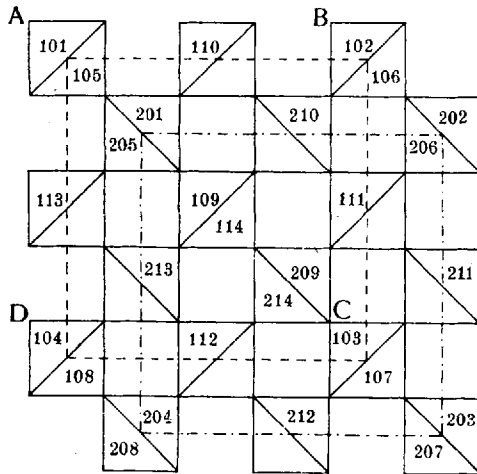


Abb. 18.

punkten der Atommodelle 101—114 noch die der vier Atommodelle 201, 209, 210 und 213 an. Einen Grundriß dieses Diamantraumgitters zeigt Abb. 18; näheres hierzu s. S. 342. Als Grundriß des auf S. 339 erwähnten Elementarwürfels, in dessen Innerem acht Atomschwerpunkte liegen, kann man in Abb. 18 z. B. das Quadrat wählen, dessen Ecken die Punkte *A*, *B*, *C* und *D* sind. Dieser Elementarwürfel umfaßt die Atommodelle 101, 201, 109, 209, 110, 210, 113, 213; vgl. hierzu auch Abb. 17.

Dieses Braggsche Diamantraumgitter (Abb. 17) ist mit dem oben erwähnten, schiefgebauten Kohlenstoffatomsystem identisch.¹⁾ Den Beweis kann man entweder durch einen Versuch mit dem Modell oder durch Zeichnung führen. Zum Modellversuch baut man aus Kekulé'schen Atommodellen mehrere Cyclohexanringe, stellt sie schief aufeinander (vgl. Abb. 11) und bringt dann den ganzen Atommodellkomplex in die durch Abb. 17 und 20 vorgeschriebene Stellung. Das Verfahren hat den Nachteil, daß es ziemlich viele Atommodelle erfordert (in den meisten Fällen mindestens 50—60 Stück), und daß das Hantieren mit so großen Modellkomplexen und ihre Aufstellung (oder besser Aufhängung) mitunter nicht ganz einfach ist.

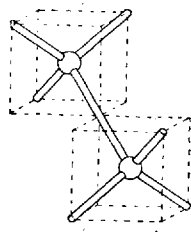


Abb. 20.

Will man den Beweis der Identität des Braggschen Diamantraumgitters und des schief gebauten Cyclohexanringkomplexes mittels Zeichnung führen, so muß man den schief gebauten Cyclohexanringkomplex auf zwei von den drei senk-

¹⁾ Die auf S. 334 gegebene Definition der schiefen Bauart ergibt eine zweite Definition der Struktur des Diamanten: man erhält ein Diamantraumgittermodell, wenn man Kekulé'sche Atommodelle oder van't Hoff'sche Tetraëder (allgemeiner ausgedrückt: Atommodelle von hexakistetraëdrischer Symmetrie) nach dem von der Stereochemie her bekannten Schema des zentrierten, regulären Tetraeders (Abb. 19) so zueinander stellt, daß jedes Atommodell invers zu jedem der vier nächstbenachbarten steht; vgl. W. H. und W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. London, Serie A, 89, 277 (1913); Chem. Centr. 1913, II, S. 1844.

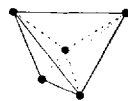


Abb. 19.

recht aufeinander stehenden Ebenen projizieren, deren Schnittlinien in der Abb. 11 mit AB , CD und EF bezeichnet sind; diese drei Ebenen liegen nämlich parallel zu den Flächen der Elementarwürfel im Braggschen Raumgitter. Die Projektion wird sehr einfach, wenn man statt der Kekulé'schen Atommodelle van't Hoff'sche Tetraëder projiziert, denn dann wird der Umriß eines jeden Atommodells ein Quadrat mit einer Diagonale (s. u. und Abb. 21). Man kann dann also alle Zeichnungen auf gekästeltem Rechenpapier aus freier Hand ausführen. Zunächst zeichnet man in die zwei Projektionsebenen (Grund- und Aufriß) die Projektion einiger passend numerierter Kernoktaëdermittelpunkte ein, die auf drei in einem Punkte sich schneidenden, nicht in einer Ebene liegenden Geraden liegen. Die Lage dieser Projektionen ergibt sich unmittelbar aus der Anschauung, wenn man zwei oder drei Sachs'sche, trigonale, mit Kernoktaëder versehene Cyclohexanringmodelle in der hier erforderlichen Stellung nebeneinander aufstellt. Es ist dann sehr einfach, von diesen Projektionen aus Grund- und Aufriß der Kernoktaëdermittelpunkte eines hinreichend ausgedehnten, schief gebauten Atomkomplexes zu finden und um diese herum die Projektionen der den Kernoktaëdern anhaftenden Kohlenstofftetraëder einzuzichnen und nach irgend einem passenden Schema übersichtlich zu numerieren. Man kann sich so mittels einiger weniger, aus freier Hand entworfener Zeichnungen genauen Einblick in sehr große Atomkomplexe verschaffen; zwei oder vier Quartblätter (22×28 cm) gekästeltes Rechenpapier genügen für die Projektion eines Komplexes von mehreren hundert Atommodellen.

Die nach dieser Methode gewonnenen Projektionen des aus Cyclohexanringen schief gebauten Atomkomplexes auf die Würfelflächen sind so einfach, daß zur Charakterisierung des Ganzen der Grundriß (Abb. 21) allein genügt. Die van't Hoff'schen Tetraëder erscheinen, wie bereits erwähnt, bei dieser Projektionsart als Quadrate mit einer Diagonale; die zweite Diagonale ist nicht eingezeichnet, da sie einer nicht sichtbaren Tetraëderkante entspricht. Die Quadrate ohne Diagonalen sind Lücken im Netz. Jedes Tetraëder berührt mit jeder Ecke eine Ecke eines anderen Tetraëders. Die Schwerpunkte der

Tetraëder liegen in verschiedenen Niveaus, die durch eingeschriebene Zahlen angedeutet sind; 0 bedeutet das unterste, 3 das oberste der vier hier zunächst ins Auge gefaßten Niveaus. Der senkrecht zur Ebene des Papiers gemessene Abstand zweier aufeinander folgender Niveaus ist gleich der in der Abb. 21 eingezeichneten Strecke d . Im Abstände $4d$, $8d$, $12d \dots$

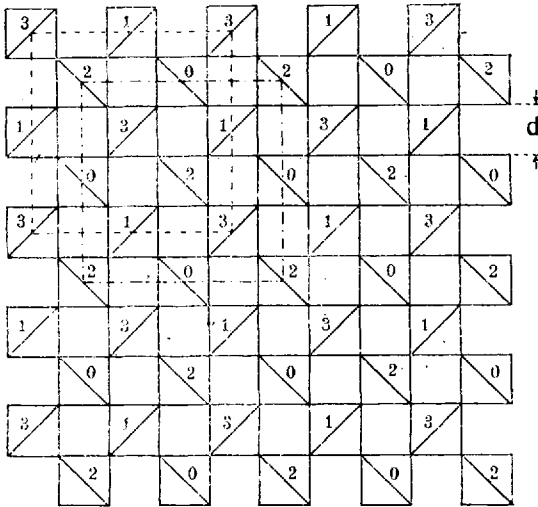


Abb. 21.

über und unter jedem Tetraëder stehen wiederum Tetraëder in paralleler Stellung. Das gestrichelte und strichpunktierte Quadrat von der Kantenlänge $4d$ sind die Grundrisse der Elementarwürfel der beiden Raumgitterkomponenten; vgl. S. 337 ff. und 339 sowie Abb. 17 und 18. Die Übereinstimmung mit dem Bragg'schen Diamantraumgitter ist vollkommen.

Es war eine wohl ziemlich verbreitete Ansicht, daß beim Übergang eines Elements aus dem flüssigen oder gelösten in den krystallisierten Zustand zunächst mehrere Atome (oder bei Verbindungen: mehrere Moleküle) zu einer „Partikel“ zusammentreten, die als das „Krystallmolekül“ zu betrachten sei. Die Bragg'schen Versuchsergebnisse stehen mit dieser Anschauung, wenigstens hinsichtlich des Diamanten, in unvereinbarem Widerspruch. Die Lage eines jeden Atoms zu

jedem seiner Nachbarn ist im Diamanten überall die gleiche; insbesondere sind die Abstände von Atom zu Atom durchaus gleich. Nichts deutet darauf hin, daß das Gitter in einzelne Atomgruppen eingeteilt sei etwa in der Art, daß innerhalb kleinerer oder größerer Atomgruppen andere, innigere oder festere Bindungen bestehen, als zwischen diesen Gruppen selbst. Will man also überhaupt die Frage aufwerfen, was das Molekül des Stoffes „Diamant“ ist, so kann es sich nur um die Entscheidung zwischen den zwei Fragen handeln: ist das Kohlenstoffatom das gesuchte „Molekül“? oder ist der ganze Krystall ein einziges Molekül? Für die Auffassung des ganzen Krystalls als eines einzigen, großen Moleküls spricht unzweideutig folgende Überlegung. Die Kohlenstoffatome sind im Diamant im wesentlichen offenbar durch dieselben Kräfte miteinander verbunden, wie in den Molekülen der gesättigten aliphatischen und alicyclischen Verbindungen.¹⁾ Das Kohlenstoffskelett des Cyclohexans besteht aus 6 Atomen, das des Dekahydronaphtalins aus 10 Atomen und so fort. Es fällt keinem Chemiker ein, in diesen Atomkomplexen die einzelnen Kohlenstoffatome als Moleküle zu bezeichnen; man hat also auch beim Diamanten nicht die einzelnen Atome, sondern den ganzen Atomkomplex, d. h. den ganzen Krystall als Molekül aufzufassen. Die Ansicht, daß das Kohlenstoffatom das „Krystallmolekül“ des Diamanten sei, kann man also kurz mit dem Hinweis darauf ablehnen, daß ein Kohlenstoffatom, welches mit anderen durch Valenzen verbunden ist, nicht ein Molekül ist, sondern immer nur ein Teil des Moleküls. Nebenbei sei noch bemerkt, daß die Eigenschaften des Diamanten recht wenig zu der Annahme passen, daß das Molekulargewicht dieser Substanz 12,005 ist. Allerdings schrumpft durch diese Betrachtung

¹⁾ Es ist höchstens noch zu erwägen, ob die dichte Packung der Atome im Diamant außer den vier Valenzen jedes einzelnen Atoms noch andere, vermutlich weit schwächere Anziehungskräfte auf etwas entfernter stehende Atome wirksam werden läßt. Sichereres kann hierüber nicht angegeben werden; für den vorliegenden Zweck ist das auch ziemlich gleichgültig. Daß die Kohlenstoffatome im Diamant vielleicht dichter beieinander liegen, als im Cyclohexan und dessen nächsten Derivaten, beweist natürlich nichts gegen die oben mitgeteilte Überlegung.

der Inhalt des Begriffs des Diamantmoleküls recht zusammen; denn wenn man auch über die Struktur des Moleküls jetzt sehr genau unterrichtet ist, so kann man doch über das Molekulargewicht des Stoffes „Diamant“ nur sehr unscharfe Angaben machen. Man kann hierüber nur aussagen, daß es ein variables, ganzzahliges, in allen in praxi vorkommenden Fällen außerordentlich großes Vielfaches von 12,005 ist und von dem des Graphits nicht unterschieden werden kann. Auch die Frage nach der unteren Grenze des Molekulargewichts des Diamanten kann nicht entschieden werden. Ob ein einzelnes Kohlenstoffatom als kleinster Diamantkrystall, d. h. also als Krystallkeim oder als kleinstes Diamantmolekül aufzufassen ist, oder ob man erst bei mindestens zwei invers zueinander stehenden Atomen von „Diamant“ sprechen kann, sind momentan noch belanglose Fragen. In einer späteren Mitteilung wird gezeigt werden, daß das kleinste, theoretisch mögliche Diamanttetraëder aus 5 Kohlenstoffatomen besteht (vgl. die obersten 5 Atommodelle von Abb. 12) und der denkbar kleinste oktaëderähnliche Diamantkrystall aus 10 Atomen (vgl. die Atommodelle Nr. 1—10 in der Abb. 7 oder die Atommodelle Nr. 14, 21, 22, 26, 31, 32, 33, 34, 35 und 36 der Abb. 11).

Der krystallographische „Baustein“¹⁾ des Diamantraumgittermodells ist also das hier immer benutzte, regulär tetraëdrische Kohlenstoffatommodell.²⁾ Da jeder Baustein invers

¹⁾ „Baustein“ nicht im Sinne von „Krystallmolekül“, sondern etwa in dem Sinne, in dem man die α -Aminosäuren, oder ihre Reste $-\text{NH}\cdot\text{CRH}\cdot\text{CO}-$ als Bausteine des Eiweiß bezeichnet.

²⁾ Nach Debye und Scherrer, Physik. Zeitschr. 18, 291 (1917) ist der Baustein des Graphitraumgittermodells zwar auch ein Kohlenstoffatommodell, das aber von dem bisher benutzten sehr verschieden ist. Es hat drei gleich lange Valenzen, die in einer Ebene liegen und Winkel von 120° miteinander einschließen. Senkrecht auf ihnen steht die vierte Valenz, deren Länge das 2,35-fache der Länge der drei anderen Valenzen ist. Im Graphitraumgittermodell bilden ja sechs solcher Atommodelle unter Betätigung kurzer Valenzen einen ebenen, regulär-sechseckigen Ring, auf dessen Ebene die sechs langen Valenzen, abwechselnd nach oben und unten gerichtet, senkrecht stehen (Abb. 22). Baut man solche Ringmodelle, die eine gewisse Ähnlichkeit mit Sachses trigonalen Cyclohexanringmodellen haben, schief aufeinander (vgl. S. 334—335), so erhält man das Graphitraumgittermodell. Dem großen Abstände der Ringebenen voneinander, oder anders ausgedrückt: der

zu jedem seiner vier nächsten Nachbarn steht (vgl. S. 341), stehen nur diejenigen Bausteine parallel zueinander, die einer und derselben Raumgitterkomponente angehören (vgl. hierzu Abb. 12, 17 und 21). Man kann sich natürlich für bestimmte Betrachtungen das unbegrenzt gedachte Raumgitter in passend gewählte gleichgroße, parallel liegende Atomkomplexe (z. B. in Elementarwürfel) abgeteilt denken, aber jede solche Abgrenzung ist infolge der vollkommenen Gleichförmigkeit des Diamantraumgitters immer willkürlich. So ist es z. B. für die Zerlegung in Elementarwürfel ganz gleichgültig, ob man eine bestimmte Würfecke in den Schwerpunkt eines bestimmten Atoms legt oder in den eines benachbarten oder irgend eines anderen, mehr oder weniger entfernten Atoms. Solche Zerlegungen sind für geometrisch-krystallographische Betrachtungen nützlich und bequem, mit dem Begriff des Moleküls haben sie nichts zu tun.

Einige der Valenzen der an der Krystalloberfläche liegenden Kohlenstoffatome sind nicht abgesättigt, vielleicht ähnlich

großen Länge der einen Valenz des Graphit-Kohlenstoffatommodells entspricht die hervorragende Spaltbarkeit des Graphits senkrecht zur

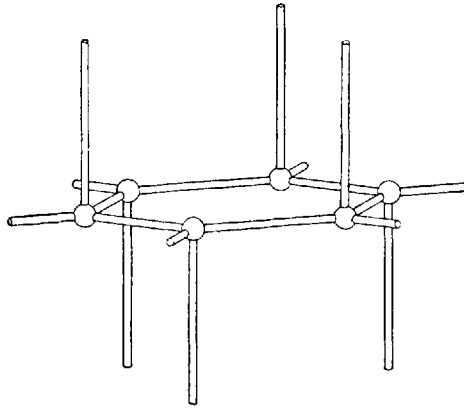


Abb. 22.

Richtung dieser Valenz. Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß durch diese Arbeit von Debye und Scherrer eine außerhalb fast aller früheren Spekulationen liegende Tatsache als Grund der Allotropie der beiden Kohlenstoffmodifikationen aufgedeckt worden ist.

wie die eine, vielbesprochene im Triphenylmethyl, $(C_6H_5)_3:C$ —. Sie sind der Grund der Fähigkeit des Diamantkrystals zu wachsen. Eine Berechnung, deren Gang demnächst mitgeteilt werden soll, zeigt, daß ein Diamanttetraëder von der Kantenlänge $1 \mu = 0,001 \text{ mm}$ aus $2,13 \cdot 10^{10}$ Kohlenstoffatomen besteht, und daß an seiner Oberfläche $3,2 \cdot 10^7$ Valenzen unabgesättigt sind. Es ist klar, daß man bei einem so ungeheuren Atomkomplex, bei dem rund 667 Kohlenstoffatome auf jede unabgesättigte Valenz kommen¹⁾, nicht die Reaktionsfähigkeit des Triphenylmethyls erwarten darf; denn erstens kommen bei diesem auf eine unabgesättigte Valenz nur 19 Kohlenstoff- und 15 Wasserstoffatome und zweitens liegen die freien Valenzen der Diamantoberfläche recht dicht und parallel nebeneinander. Der Gedanke liegt nahe, möglichst feinkörniges Diamantpulver z. B. mit einer Lösung von Triphenylmethyl, $(C_6H_5)_3:C$ (oder einer ähnlichen Substanz), zu behandeln und dann zu untersuchen, ob durch Absättigung der freien Valenzen Triphenylmethyl an der Oberfläche der Diamantkryställchen fixiert wurde.²⁾ Folgende Überschlagsrechnung zeigt die wahrscheinlich ziemlich großen Schwierigkeiten eines solchen Versuchs. Es soll vorausgesetzt werden, daß das Diamantpulver aus Tetraëdern von der Kantenlänge 1μ besteht, und daß sich an jede freie Valenz an der Oberfläche der Diamantkryställchen eine Triphenylmethylgruppe anlagert. Die Gewichtszunahme würde unter diesen Voraussetzungen $\frac{243,2 \cdot 100}{667 \cdot 12} \% = 3,04 \%$ betragen. Es ist aber zu bedenken, daß ein so ungeheuer weitgehend zerkleinertes Diamantpulver nur sehr schwierig zu beschaffen sein dürfte und daß die freien Valenzen auf der Oberfläche der Diamantkrystalle so dicht nebeneinander liegen,

¹⁾ In einem Diamantoktaëder von der Kantenlänge 1μ kommen sogar rund 1333 Kohlenstoffatome auf jede unabgesättigte Valenz.

²⁾ Analoge Versuche mit Graphit oder Holzkohle usw. haben, so interessant sie in anderer Hinsicht sein mögen, für den vorliegenden Fall nicht die wünschenswerte Beweiskraft, da nach Debye und Scherrer (s. S. 345) das Kohlenstoffatom des Graphits und der Holzkohle sich sehr beträchtlich vom Diamantkohlenstoffatom unterscheidet. Ob dieser Unterschied sich auch auf die an der Oberfläche der Graphitkrystalle liegenden Kohlenstoffatome bzw. ihre freien Valenzen erstreckt, ist aber wohl noch nicht ganz sicher.

daß sich aus räumlichen Gründen wohl kaum an jede freie Valenz eine Triphenylmethylgruppe anlagern kann. Eine Vergrößerung der Gewichtszunahme etwa durch Verwendung von Tribiphenylmethyl, $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3:C$, statt Triphenylmethyl, $(C_6H_5)_3:C$, ist vielleicht möglich, aber unsicher, da die Tribiphenylmethylgruppe wahrscheinlich noch mehr Raum beansprucht, als die Triphenylmethylgruppe.

Die Spaltung oder Zertrümmerung eines Diamantkrystals ist nach den hier dargelegten Anschauungen in gewisser Hinsicht ein Analogon der Depolymerisation oder der gewaltsamen Zersetzung einer kompliziert gebauten Verbindung durch Erhitzen.¹⁾

Wie man das Methan an den Anfang der aliphatischen Reihe, das Benzol an den der aromatischen Reihe stellt, so kann man bei rein formaler Betrachtung den Diamanten, sofern man von den unabgesättigten Valenzen an seiner Oberfläche absieht, als das gemeinsame Endglied der Reihe der Paraffine und der Cyclohexanderivate betrachten. Denn man kann sich den Diamanten (wiederum unter Vernachlässigung seiner Oberfläche) aus Paraffinketten oder Cyclohexanringen aufgebaut denken. Direkte Beziehungen des Diamanten zum Benzol oder anderen aromatischen Verbindungen kann man nicht nachweisen.²⁾

Das aus gerade aufeinander gestellten Cyclohexanringen bestehende Raumgittermodell (S. 323, Abb. 8) steht, entgegen einer früher geäußerten Vermutung³⁾, in keiner Beziehung zum Graphit, wohl aber zu den beim Diamanten recht häufigen „Spinellzwillingen“ (Zwillingssebene: Oktaëderfläche). In Abb. 8 fassen wir zunächst nur die beiden unteren Ringe ins Auge und betrachten jeden von beiden als ein Stück eines besonderen Diamantraumgitters. Die Spiegelebene liegt horizontal

¹⁾ Diese (1915 veröffentlichten) Anschauungen sind einigen Ideen nahe verwandt, die Baeyer in einer offenbar 1878 gehaltenen Rede äußerte. Diese Rede lernte ich erst 1916 zufällig durch die Kolbesche Kritik [dies. Journ. [2] 18, 432—455 (1878)] kennen; vgl. insbesondere a. a. O. S. 450.

²⁾ Über die Beziehungen des Graphits zu den aromatischen Verbindungen vgl. P. Debye u. P. Scherrer, Physik. Zeitschr. 18, 301 (1917).

³⁾ Ernst Mohr, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. A, 1915, 7. Abh., S. 11 und 15 ff.; Chem. Centr. 1915, II, S. 1065.

zwischen beiden Ringen. Ferner liegt jedes der beiden Diamant- raumgitter mit je einem Oktaëderflächenpaar horizontal; denn die sechszähligen Drehspiegelungsebenen beider Ringe, die ja Oktaëderflächen des Diamanten parallel sind (vgl. Abb. 17), liegen hier horizontal. Die beiden Diamantraumgitter und ihre Spiegelungsebene haben also bei dieser Anordnung die vom Spinellgesetz geforderte Lage. Baut man demnach an die beiden Cyclohexanringmodelle nach allen Richtungen Kohlenstoffatommodelle derart an, daß die an der verlängerten Spiegelebene sich berührenden Atommodelle spiegelbildlich zu- einander stehen, alle anderen aber invers zu ihren nächsten Nachbarn, so erhält man ein Diamantraumgittermodell mit einer Spinellzwillingsebene. Die drei Ringe der Abb. 8 sind also das Modell eines sehr kleinen Spinelldrillings mit par- allelen Zwillingsebenen, dessen drei Lamellen die geringste, theoretisch mögliche Dicke aufweisen. Die Erörterung der Frage nach dem Bau von Durchwachungs- und anderen kom- plizierter gebauten Zwillingen würde hier zu weit führen.

3. Spannungsfreie Formen der aus mehr als sechs Kohlenstoffatomen bestehenden Ringe.

Setzt man voraus, daß die Schwerpunkte der zu einem Ringe verbundenen Kohlenstoffatome immer in einer Ebene liegen, so muß man, wie bereits erwähnt wurde, den Schluß ziehen, daß mit zunehmender Anzahl der Ringatome die Spannung im Ringe immer mehr zunimmt. Dieser Schluß ist auch tatsächlich gezogen worden.¹⁾ Diese von vielen Autoren bisher offenbar bevorzugte Voraussetzung ebener Baues trifft aber, wenigstens für die Gesamtheit aller Moleküle, wahrschein- lich nicht zu. Denn es ist nicht einzusehen, warum die Mole- küle einer der hierhergehörigen flüssigen oder dampfförmigen Substanzen eine instabile Form aufsuchen sollten, obwohl es mindestens eine ganz ähnliche, aber stabilere gibt. Läßt man nämlich die Einschränkung auf ebene Anordnung fallen, so ist

¹⁾ Vgl. z. B.: V. Meyer u. P. Jacobson, Lehrbuch d. organischen Chemie II, 1, 5 (1902); A. Werner, Lehrbuch d. Stereochemie S. 353 ff. (1904); Richter-Anschütz, Chemie der Kohlenstoffverbindungen II, 3 (1913); Bernthsen, Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie S. 359 (1918).

es sehr leicht, aus dem Diamantraumgittermodell spannungsfreie Ringe mit gerader Anzahl der Ringatome herauszuschneiden. So bilden z. B. in Abb. 7 die Kohlenstoffatome 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 und 9 einen spannungsfreien Cyclooctanring. Allerdings sind vielleicht Zweifel darüber möglich, ob zwischen den Atomen 2 und 6 einerseits und 4 und 8 andererseits Platz genug für je zwei Wasserstoffatome vorhanden ist. Ähnlich gebauten, gliederreicheren Ringen von gerader Atomzahl kann man übrigens spannungsfreie Formen geben, die den Wasserstoffatomen Platz genug bieten.

Man kann ferner in Ringen mit gerader Atomzahl die Ringatome wie bei der trigonalen Form des Cyclohexans in zwei parallelen Ebenen anordnen derart, daß die Schwerpunkte des 1., 3., 5., 7., ... Atoms in der einen Ebene liegen, die des 2., 4., 6., 8., ... in der anderen. Während beim trigonalen Cyclohexanmodell die nach oben bzw. nach unten gerichteten Valenzen genau senkrecht auf den beiden Ebenen stehen, sind sie bei den Ringen mit größerer Ringgliederzahl nach der Ringmitte geneigt, beim spannungsfreien Cyclooctan z. B. um $18^{\circ}52,5'$. Das Modell eines solchen, durch eine achtzählige Drehspiegelungssachse charakterisierten Cyclooctanskeletts zeigt Abb. 23. Die acht radial nach außen gerichteten Valenzen

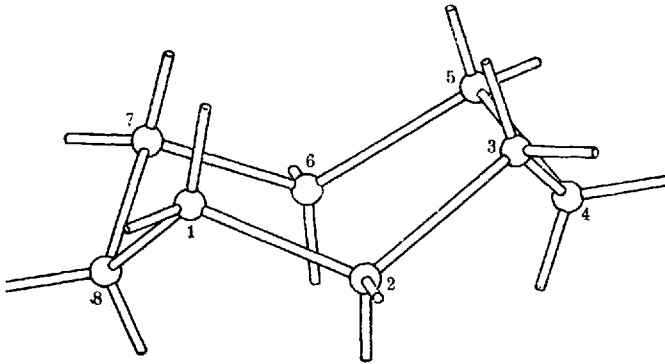


Abb. 23.

dieses Modells liegen fast genau parallel zu den beiden Ebenen, auf die die Atomschwerpunkte je zur Hälfte verteilt sind, und zwar sind die Enden der radialen Valenzen der in der oberen

Ebene liegenden Atome ein wenig (um $0^{\circ} 36'$) nach unten geneigt, die der anderen vier Atome um ebensoviel nach oben gerichtet. Diese kleine Abweichung von der horizontalen Richtung darf in den meisten Fällen vernachlässigt werden. Besonders einfach ist die Anfertigung eines aus van't Hoff'schen Tetraëdern zusammengesetzten, sehr angenähert richtigen Modells dieses spannungsfreien Cyclooctanskeletts. Der Pappstreifen $ABCDEF$ (vgl. Abb. 24) wird längs der punktierten

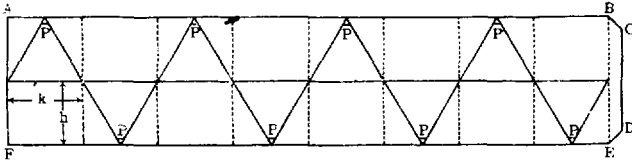


Abb. 24.

Linien geknickt und mittels des Streifens $BCDE$ zu einem geraden, oben und unten offenen, achtseitigen Hohlprisma von regulärem Grundriß zusammengeklebt. Auf jedes der acht regulären Dreiecke wird ein reguläres Tetraëder geklebt. Will man den Tetraëdern die genau richtige Lage geben, so muß man vor dem Aufkleben der Tetraëder auf das Prisma an den oberen bzw. unteren Ecken der acht regulären Dreiecke kleine Pappunterlagen P ankleben, deren Dicke gleich $0,010 k$ ist oder, was dasselbe ist, gleich $0,009 k$. Abb. 25 zeigt die

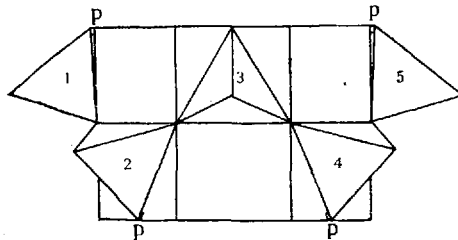


Abb. 25.

Seitenansicht des Modells in gerader Projektion. Die 1. und 5. Fläche des achteckigen Prismas stehen senkrecht, die 3. parallel zur Bildebene. Die an der oberen Ecke des 1. und 5. und an der unteren Ecke des 2. und 4. Tetraëders sicht-

baren Pappunterlagen *P* sind hier etwa 3- bis 4-mal zu dick dargestellt.

Ist die Zahl der Ringatome ungerade, so sind vollkommen spannungsfreie Formen vielleicht nicht möglich, wohl aber Anordnungen, die weniger gespannt sind, als die ebene.¹⁾

Mit zunehmender Gliederzahl wird der Bau der spannungsfreien oder möglichst spannungsarmen Ringe immer gekünstelter.

Bei manchen Reaktionen zeigt sich ein Widerstand gegen die Bildung solcher Ringe, die aus mehr als 5 oder 6 Kohlenstoffatomen bestehen. Behandelt man z. B. Adipin- oder Pimelinsäureester mit Natrium, so entsteht durch intramolekulare β -Ketonsäureesterbildung Cyclopentanon- bzw. Cyclohexanoncarbonsäureester in guter Ausbeute:



Aus Korksäureester, $\text{RO}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CO}_2\text{R}$, bildet sich analog, aber in weniger glatter Weise, Cycloheptanoncarbonsäureester. Daß diese Reaktion beim Sebacinsäureester, $\text{RO}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO}_2\text{R}$, der hierbei Cyclononanoncarbonsäureester liefern sollte, ganz ausbleibt, ist kein einwandfreier Beweis dafür, daß im neungliedrigen Ringe große Spannung herrscht. Das Molekül des Sebacinsäureesters ist eine sehr lange Kette. Die Mannigfaltigkeit der Formen, die dieses Molekül annehmen kann, ist außerordentlich groß. Es ist klar, daß durch die regellosen Zusammenstöße der Moleküle in der Zeiteinheit viel weniger Sebacinsäureestermoleküle eine der zur Ringschließung notwendigen Formen erhalten, als dies unter sonst gleichen Bedingungen z. B. beim Adipinsäureester der Fall ist, der im Molekül vier Methylengruppen, also vier Drehpunkte weniger enthält, als der Sebacinsäureester. Die beiden Moleküleenden des Sebacinsäureesters einander hinreichend nahe zu bringen,

¹⁾ Werner gibt in seinem Lehrbuch der Stereochemie (S. 359) an, daß man spannungsfreie Cycloheptanringe konstruieren kann, deren Ringatome nicht in einer Ebene liegen. Leider fehlen nähere Angaben über die Formen dieser Ringe und über den Beweis der Spannungslosigkeit.

erfordert bei denkbar zwanglosester Ausführung der Formänderung wahrscheinlich nur einen geringen oder gar keinen Energieaufwand. Aber leider fehlen uns die Mittel, die uns erwünschten Formänderungen der Moleküle willkürlich und unter geringstem Energieaufwand herbeizuführen und die unerwünschten zu verhindern. In dieser Hinsicht sind wir ganz auf den Zufall, d. h. auf die regellosen Molekülzusammenstöße angewiesen, die eine bestimmte Form um so seltener zustande bringen, je mehr Formen möglich sind, d. h. je länger die Kette zwischen den beiden Carbäthoxylgruppen ist.

Zum Schluß sei nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, daß auf die Form der Polymethylenringe außer den von der Spannungstheorie vorausgesetzten Kräften auch noch andere Einfluß haben. Die intramolekularen Anziehungs- oder Abstoßungskräfte, welche die mit den Ringatomen verbundenen Atome oder Atomgruppen aufeinander ausüben, wurden bereits erwähnt. Schnelle Rotation der Moleküle muß Zentrifugalkräfte erzeugen, unter Umständen also Annäherung an die ebene Form des Polygons. Die Zusammenstöße mit den benachbarten Molekülen können besonders bei flüssigen Substanzen Abweichungen von der Gleichgewichtsform zur Folge haben. Der Einfluß der Substituenten ist noch ganz unbekannt. Das Spiel dieser Kräfte, das bei gliederreichen Ringen wahrscheinlich viel verwickelter ist, als z. B. beim Cyclobutan oder -pentan, kann man noch nicht übersehen. Es ist also wohl noch nicht möglich, die Spannung gliederreicher, gesättigter Kohlenstoffringe einigermaßen sicher vorherzusagen. Hier kann zunächst nur der Versuch weiter helfen.
