

# 8. Vergleich der Versuchsergebnisse mit den theoretischen Folgerungen aus den Hypothesen von Le Bel-van't Hoff und Wislicenus.

Im Folgenden verstehe ich unter der Wislicenus'schen Hypothese nur jene ihm eigenthümliche Annahme, dass bei zwei einfach gebundenen Kohlenstoffradicalen „die mit den grössten Affinitäten auf einander wirkenden Elementaratome sich einander möglichst nähern“<sup>1)</sup>, und die daraus gezogenen Folgerungen, betreffend die bevorzugte Configuration, da der zweite Zusatz von Wislicenus zu der Le Bel-van't Hoff'schen Hypothese, betreffend die Configurationen von Verbindungen, die durch einmalige Addition von Halogenen zu Acetylderivaten entstehen, nur eine einfache Folge jener Hypothese ist.<sup>2)</sup> Le Bel<sup>3)</sup> hatte schon viel früher den Gedanken ausgesprochen, dass bei der Addition zu Aethylderivaten die addirenden Bestandtheile an die nämliche Seite des Moleküls sich begeben müssen.

Der Uebersichtlichkeit wegen sind die stereochemischen Folgerungen und die experimentellen Resultate tabellarisch zusammengefasst, und zwar sind nur fünf Säuren in Betracht gezogen, auch hebe ich hervor, dass diese Tabellen keineswegs vollständig sind; sie könnten durch eine nicht kleine Anzahl von Beispielen vermehrt werden. (Siehe Tab. S. 402 ff.)

Die mit einem Stern versehenen Reactionen beziehen sich speciell auf die consequente Anwendung der Wislicenus'schen Hypothese im betreffenden Fall.

Es wurde von der Betrachtung der geometrischen Verhältnisse bei einigen anderen ungesättigten Verbindungen abgesehen, weil dies mir nun ganz unnöthig erschien; ich möchte aber einige weitere Bemerkungen in Betreff der „geometrischen“ Untersuchungen von Wislicenus machen. Nachdem Wislicenus<sup>4)</sup> die Unrichtigkeit seiner stereochemischen Betrachtungen über die Isomerieverhältnisse in der Zimmtsäurereihe zugestanden hat, und sich meiner Ansicht<sup>5)</sup> anschloss,

<sup>1)</sup> Räuml. Anordn. S. 15.

<sup>2)</sup> Auwers, Stereochemie, 37, dagegen V. Meyer, Ber. 21, 786.

<sup>3)</sup> Bull. 37, 300.

<sup>4)</sup> Räuml. Anord., 2. Aufl. S. 47 u. 79 und Ann. Chem. 248, 354.

<sup>5)</sup> Ber. 19, 285.

versprach er, der „Naturgeschichte“ derselben demnächst eine neue „geometrische Deutung“ zu geben; obwohl nun 4 Jahre seitdem vergangen sind, ist nichts darüber zu Tage gekommen. Es wäre sicherlich von grossem Interesse, wenn Wislicenus die „volle Uebereinstimmung“ beweisen, sowie anderen Versprechungen betreffs der Verbesserungen bekannter Arbeiten nachkommen würde; denn diese unbewiesenen Behauptungen sind vielfach als richtig angenommen worden. Ein Princip, welches Wislicenus sehr häufig bei seinen Untersuchungen benutzt, liegt in der Annahme, dass nur bei solchen Configurationen von Halogenkörpern, in denen die Halogene in „plansymmetrischer“ Stellung sind, Halogen unter Bildung von ungesättigten Derivaten entzogen werden könne; unter Anwendung dieser Annahme sind einige neue stereochemische Isomerien bekannter Verbindungen dargestellt, sowie anscheinend gezeigt worden, dass die Wislicenus'sche Annahme, betreffend Configurationsänderungen in der Wärme, durch solche Versuche bestätigt werde. Wenn auch diese Annahme nur eine einfache Folgerung der Le Bel-van't Hoff'schen Hypothese ist, so kann dieselbe doch unmöglich richtig sein, denn es ist gezeigt worden <sup>1)</sup>, dass aus Allodibrombernsteinsäureäther nicht Malein-, sondern Fumarsäureäther, und aus Citradibrombrenzweinsäureäther nicht Citra-, sondern Mesaconsäureäther glatt bei etwa 25° entstehen; und die oben bewiesene Bildung von Acetylendicarbonsäureäther aus Dibromfumarsäureäther ist für die vorliegende Frage von gleicher Bedeutung. Man dürfte nun fragen: wenn diese Annahme nicht richtig ist, wie gelang es Wislicenus, die neuen Körper darzustellen? Wislicenus und Hölz, resp. Pückert<sup>2)</sup> glaubten bewiesen zu haben, dass das durch Addition von Bromwasserstoff zu Dimethylacetylen entstehende, bei 84° siedende Brompseudobutylen geometrisch isomer mit dem bei 88° siedenden, aus Pseudobutylendibromid dargestellten, Körper sei; und ferner meinten sie, aus Tiglinsäuredibromür die erste, und aus Angelicasäuredibromür die letzten Verbindungen erhalten zu haben. Auch durch Addition von Brom zu „Bromwasserstoffcrotonylen“ und Halogenentziehung

<sup>1)</sup> Michael u. Schulthess, dies. Journ. [2] 40, 592.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 250, 224.

I. Reaction	II. Resultate nach den Le Bel-van't Hoff'schen u. Wislicenus'schen Hypothesen
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Propiolsäure und verdünnter HJ.</li> <li>2. Brompropiolsäure und HBr. Propiolsäure und Br<sub>2</sub>. * <math>\alpha_2\beta</math>-Tribrombernsteinsaures Baryum und Baryumhydrat.</li> <li>3. Isocrotonsäure und Cl<sub>2</sub>.</li> <li>4. Isocrotonsäure und Br<sub>2</sub>.</li> <li>5. <math>\alpha</math>-Chlorisocrotonsäure und H<sub>2</sub>.</li> <li>6. <math>\alpha</math>-Bromisocrotonsäures Natrium und Natriumamalgam.</li> <li>7. <math>\beta</math>-Chlorisocrotonsäure und H<sub>2</sub>.</li> <li>8. <math>\alpha</math>-Bromisocrotonsäure und HBr in der Kälte.</li> <li>9. * <math>\beta</math>-Jodbutters. Natrium und KOH.</li> <li>10. * <math>\alpha_2</math>-Dibrombutters. Natrium u. KOH.</li> <li>11. Crotonsäure und Cl<sub>2</sub>.</li> <li>12. <math>\alpha\beta</math>-Dichlorbuttersaures Na und NaOH in der Kälte.</li> <li>13. * <math>\alpha\beta</math>-Dichlorbuttersaures Aethyl u. KOH.</li> <li>14. Iso-<math>\alpha\beta</math>-dichlorbuttersaures Natrium und NaOH in der Kälte.</li> <li>15. * <math>\alpha_2\beta</math>-Trichlorbuttersaures Aethyl und Zn.</li> <li>16. <math>\alpha\beta</math>-Dibrombuttersaures Na u. NaOH.</li> <li>17. * <math>\beta</math>-Chlorisocrotons. beim Erhitzen.</li> <li>18. * <math>\alpha</math>-Chlorisocrotons. beim Erhitzen.</li> </ol>	<p>Einheitliche <math>\beta</math>-Jodacrylsäure.</p> $\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} - \text{Br} \\    \\ \text{Br} - \text{C} - \text{COOH} \\   \\ \text{Br} - \text{C} - \text{H} \\    \\ \text{Br} - \text{C} - \text{COOH} \\   \\ \text{H} - \text{C} - \text{Br} \\    \\ \text{Br} - \text{C} - \text{COOH} \end{array}$ <p>Iso-<math>\alpha\beta</math>-Dichlorbuttersäure. Iso-<math>\alpha\beta</math>-Dibrombuttersäure. Isocrotonsäure. Isocrotonsäure. Isocrotonsäure. <math>\alpha\beta</math>-Dibrombuttersäure. Isocrotonsäure. <math>\alpha</math>-Bromisocrotonsäure.  <math>\alpha\beta</math>-Dichlorbuttersäure. Entstehung von nur einer <math>\alpha</math>-Chlorcrotonsäure möglich.  <math>\alpha</math>-Chlorisocrotonsäure.  Bildung nur einer <math>\alpha</math>-Chlorcrotonsäure möglich.  <math>\alpha</math>-Chlorisocrotonsäures Aethyl.  Eine <math>\alpha</math>-Bromcrotonsäure. Weniger als 50% <math>\beta</math>-Chlorcrotonsäure.  Weniger als 50% <math>\alpha</math>-Chlorcrotonsäure.</p>

<sup>1)</sup> Indem ich in dieser Tabelle auf eine Seite dieser Arbeit, wo die betreffend angeführt.

III. Versuchsergebnisse	IV. Literatur und Bemerkungen
Gemisch zweier stereochemischer Isomeren. Dieselbe $\alpha\beta$ -Dibromacrylsäure.	Stolz, Ber. 19, 1385; van't Hoff, Dix années, 76 Hill, Ber. 12, 660; Bandrowski, Ber. 15, 2703; Hill, Andrews, Ber. 14, 1676.
Fast nur $\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäure. Gemisch von $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäuren. Hauptprodukt feste Crotonsäure. Feste Crotonsäure. Gemisch beider Crotonsäuren. Gemisch von $\alpha\beta$ -Säuren. Crotonsäure. $\alpha$ -Bromcrotonsäure.	Oben S. 238 u. 258. <sup>1)</sup> Oben S. 241 u. 258. Oben S. 270 und Wislicenus, Ann. Chem. 248, 290. Michael, Pendleton, dies. Journ. [2] 38, 2. Oben S. 268. Oben S. 246. Oben S. 263. Dies. Journ. [2] 40, 35. Michael, Norton, Am. Journ. 2, 15; dies. Journ. [2] 40, 34.
Gemisch beider $\alpha\beta$ -Dichlorsäuren. Gemisch beider $\alpha$ -Chlorcrotonsäuren. $\alpha$ -Chlorcrotonsäure.	Oben S. 285. Dies. Journ. [2] 40, 30 u. 36; oben S. 255, wo gezeigt wird, dass d. Erkl. von Wislicenus (Ann. Chem. 248, 296) unrichtig ist. Michael, Browne, Am. Journ. 9, 285; dies. Journ. [2] 38, 8.
Gemisch zweier $\alpha$ -Chlorcrotonsäuren. $\alpha$ -Chlorcrotonsäures Aethyl.	Erklärungsversuche von Wislicenus unrichtig, vergl. oben S. 273. Michael, Schulthess, dies. Journ. [2] 43, 594.
Gemisch beider $\alpha$ -Bromsäuren. Gemisch von 80 % $\beta$ -Chlorcroton- u. 5 % $\beta$ -Chlorisosaure. Quantitativ $\alpha$ -Chlorcrotonsäure.	Oben S. 258. Oben S. 264, vergl. das Zugeständniss von Wislicenus, Ann. Chem. 248, 353. Michael, Pendleton, dies. Journ. [2] 38, 4.

Literatur schon angeführt ist, hinweise, wird dieselbe an dieser Stelle nicht wieder

I. Reaction	II. Resultate nach den Le Bel-van't Hoff'schen u. Wislicenus'schen Hypothesen
19. * $\alpha$ -Bromisocrotons. beim Erhitzen.	Weniger als 50 % $\alpha$ -Bromcrotonsäure.
20. * $\beta$ -Chlorcrotonsäure beim Erhitzen.	Theilweiser Uebergang in Isoderivat.
21. Angelicasäure und Br <sub>2</sub> .	Angelicasäuredibromür.
22. Hydrojodtiglins. und Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> bei 0°.	Stereochemische Pseudobutylene sollten entstehen.
23. Hydrojodangelicas. u. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> bei 0°.	
24. Acetylendicarbonsäure und Br.	Dibrommaleinsäure.
25. Acetylendicarbonsaures Aethyl und Br <sub>2</sub> .	Dibrommaleinsäures Aethyl.
26. Acetylendicarbons. und verd. HBr.	Brommaleinsäure.
27. Acetylendicarbonsäure und HCl.	Chlormaleinsäure.
28. Brommaleinsäure und H <sub>2</sub> .	Maleinsäure.
29. Maleinsäure und Br <sub>2</sub> .	Isodibrombernsteinsäure.
30. * Maleinsäure und Mineralsäuren.	—
31. * Maleinsäure und Wasser.	—
32. * Brommaleinsäure und HBr.	Dibrombernsteinsäure.
33. * Isodibrombernsteinsäureanhydrid, wenig über 100° erhitzt.	—
34. * Maleinsäuremethylether mit Jod beim Erhitzen, u. mit Brom in d. Kälte.	—

<sup>1)</sup> Bischoff (Ber. 23, 1926) und Skraup haben übersehen, dass ich vor Addition bedingt werden kann; auch Anschütz (Ann. Chem. 254, 175) hat später

<sup>2)</sup> Die  $\alpha\beta$ -Dijodderivate von gesättigten Fettsäuren sind nicht beständig

III. Versuchsergebnisse	IV. Literatur und Bemerkungen
Quantitativ $\alpha$ -Bromcrotonsäure. Beständig. Tiglinsäuredibromür.	Oben S. 266. Oben S. 265. Fittig, Ann. Chem. <b>259</b> , 1; Wislicenus, Pückert, Ann. Chem. <b>250</b> , 240.
Das nämliche Pseudobutylen aus beiden Säuren.	Fittig, Ann. Chem. <b>216</b> , 162; vergl. die verspätete Prognose von Wislicenus, Ann. Chem. <b>259</b> , 254.
70 % Dibromfumarsäure. 30 % Dibrommaleinsäure.	Wislicenus, Ann. Chem. <b>246</b> , 69 u. oben S. 213–221.
75 % Dibromfumarsäures Aethyl. 25 % Dibrommaleinsäures Aethyl.	Oben S. 223–229.
Bromfumarsäure.	Oben S. 221, Brommaleinsäure wird nicht in der Kälte von verdünntem HBr verändert.
Chlorfumarsäure.	Bandrowski, Ber. <b>15</b> , 2695.
Fumarsäure.	Petri, Ann. Chem. <b>195</b> , 64. Erklärung von Wislicenus (Räuml. Anord. S. 34) unmöglich. Vergl. Michael, dies. Journ. [2] <b>38</b> , 23.
Isodibrombernstein- und Fumarsäure.	Petri, das. S. 59. Erklär. von Wislicenus (das. <b>246</b> , 67) unmöglich, vergl. Michael, dies. Journ. [2] <b>37</b> , 23 u. Fittig, Ann. Chem. <b>259</b> , 30.
Fumarsäure.	Erklär. von Wislicenus (Räuml. Anord. S. 29) absolut unmöglich, vergl. Michael, dies. Journ. [2] <b>37</b> , 21 und Skraup, Monatsh. <b>12</b> , 119. <sup>1)</sup>
Fumarsäure.	Erklärung nach Wislicenus unmöglich, vergl. Tanatar, Ber. <b>23</b> , 439 und Skraup, Monatsh. <b>12</b> , 111.
Bromfumar- u. Dibrombernsteinsäure.	Erklär. von Wislicenus (Räuml. Anord. S. 33) unmöglich, vergl. Michael, dies. Journ. [2] <b>37</b> , 22.
Brommaleinsäureanhydrid.	Pictet, Ber. <b>13</b> , 1670. Nach Wislicenus sollte das Anhydrid beständiger sein, da die Bromatome „plansymmetrisch“ sind und keine Drehung stattfinden kann.
Zum Theil Fumarsäureäther.	Anschütz, Ber. <b>12</b> , 2283. Erklärung von Wislicenus (Räuml. Anord. S. 31) unmöglich. <sup>2)</sup>

nen gezeigt habe, dass der Uebergang von Malein- in Fumarsäure nicht durch ne ähnliche Betrachtungen angestellt.

ndern zerfallen bei der Bildung sofort in Jod und eine ungesättigte Säure, unter

I. Reaction	II. Resultate nach den Le Bel-van't Hoff'schen u. Wislicenus'schen Hypothesen
35. $\alpha\beta$ -Dichlorbernsteinsäure u. KOH.	Chlormaleinsäure.
36. *Bernsteinsäure mit Ueberschuss von Br <sub>2</sub> bei 180°.	Dibrombernstein-, Dibromfumar- und Monobromsäure.
37. *Aepfelsaure Alkalisalze bei 250° bis 300°.	Malein- neben fumarsaurem Salze.
38. Dibromfumars. Aethyl u. Zn bei 78°.	—
39. Isodibrombernsteins. Aethyl und Zn bei 25°.	Maleinsäureäther.
40. *Citramalsäure bei 140°—150°.	Mesaconsäure.
41. *Citramalsäure Salze beim Erhitzen.	Citra- und Mesaconsäure.
42. * $\alpha$ -Hydrobrenzweins. beim Erhitzen.	Citra- oder Mesaconsäure.
43. *Citradibrombrenzweinsäureanhydrid beim schwachen Erhitzen.	Beständig.
44. Citradichlorbrenzweins. und KOH.	Chlormesaconsäure.
45. Mesadichlorbrenzweins. und KOH.	Chlorcitraconsäure.
46. Citradibrombrenzwe. Aethyl und Zn. bei 25°.	Citraconsaures Aethyl.

Bedingungen, welche die Wislicenus'sche Annahme einer vorangehende übrigens nie gelungen, Jod zu einem Säureäther der Aethylenreihe zu addiren gerade eine wahrscheinliche Annahme von Wislicenus, dass die Addition i glatt das angenommene Zwischenprodukt, Jodfumarsäureäther, reduciren sollte 15, 2697) hat übrigens Jodfumarsäure durch Einwirkung von bei 0° gesättigter von Wislicenus ist, geht aus der weiteren Beobachtung von Anschütz (a. a. O Fumarverbindung übergeht, denn nach Wislicenus müsste sich hier zuerst de übrigens nicht eine reducirende Wirkung besitzt, würde es in diesem Fall nich

III. Versuchsergebnisse	IV. Literatur und Bemerkungen
Chlorfumarsäure.	Oben S. 396 u. 399, vergl. Wislicenus, Räuml. Anord. S. 32.
Dibrombernstein-, Dibrommalein- und Monobromsäuren.	Kekulé, Ann. Chem. 130, 1; vergl. oben S. 212.
Allein fumarsaure Salze.	Hagen, Ann. Chem. 38, 276.
Acetylendicarbonsaures Aethyl.	Die Bromatome sind nicht in „plan-symmetrischer“ Stellung!
Glatt Fumarsäureäther.	Michael, Schulthess, dies. Journ. [2] 43, 590.
Nur Citraconsäure.	Oben S. 290 u. 293. Widerspricht geradezu der Wislicenus'schen Hypothese.
Nur Citraconsäure.	Oben S. 291 u. 293.
Größtentheils Citra- neben Mesaconsäure.	W. Wislicenus, Ber. 25, 1487.
Bromcitraconsäureanhydrid.	Kekulé, Ann. Chem. Supp. 2, 103.
Gemisch v. Chlorcitra- u. Chlormesacons.	Oben S. 390 u. 398.
Gemisch v. Chlorcitra- u. Chlormesacons.	Oben S. 392 u. 399.
Glatt mesaconsaures Aethyl.	Michael, Schulthess, dies. Journ. [2] 43, 590.

Addition, Abspaltung von HJ und Reduction gänzlich ausschliessen. Es ist und bei der Unbeständigkeit der gesättigten  $\alpha\beta$ -Dijodsäuren war es nicht der Hitze stattfinden solle. Ebenso gewagt war es, anzunehmen, dass Jodwasserstoff ohne theilweise Verseifung oder Entweichen der Säure, und Bandrowski (Ber. Jodwasserstoff auf Acetylendicarbonsäure dargestellt. Wie unhaltbar diese Erklärung hervor, dass Maleinsäuremethylether, Bromdämpfen ausgesetzt, allmählich in die beständige Iso-Dibrombernsteinsäureäther bilden, und da Bromwasserstoff nützen, die Bildung von Bromfumarsäureäther anzunehmen.

aus dem entstandenen Tribromprodukt wurde das bei  $88^{\circ}$  siedende „Isobrompseudobutylen“ gewonnen. Von diesen Resultaten sagt Wislicenus, dass durch sie „die in der theoretischen Einleitung entwickelten Prognosen in überraschend einfacher und schlagender Weise verwirklicht worden“ sind <sup>1)</sup>; in welcher Weise aber, ersieht man durch Heranziehen der späteren Arbeiten von Fittig <sup>2)</sup>, Faworsky und Debout. <sup>3)</sup> Der erste führt an, dass das sogenannte „Angelicasäuredibromür“ nur unreines Tiglinsäuredibromür war, und drückt sein Erstaunen aus, dass ein solches Produkt ein richtig siedendes Brompseudobutylen geliefert haben soll, während nach Wislicenus aus dem reinen Dibromid die bei  $84^{\circ}$  siedende Verbindung entstehen solle, da die Bildung des bei  $88^{\circ}$  siedenden Produkts aus letzterer Verbindung früher bewiesen wurde. Faworsky und Debout beweisen, dass das von Wislicenus benutzte Crotonylen aus einem Gemisch bestand, und, dass die sogenannten geometrisch-isomeren Brombutylene nur aus gewöhnlichen Gemischen bestehen können. Es ist nur unklar, wie bei einem derartigen Sachverhalt, die thatsächlichen Ergebnisse der betreffenden Wislicenus'schen Arbeiten „in allen Punkten vollkommen mit den theoretischen Voraussetzungen“ übereinstimmen konnten.

Die oben beschriebenen Versuche über die Addition von Chlor zu flüssiger Crotonsäure, wobei zum grössten Theil die  $\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäure entsteht, machen die Existenz des Wislicenus'schen „Iso- $\alpha$ -Chlorpropylens“ <sup>4)</sup> ebenfalls zweifelhaft, denn aus einem solchen Gemisch hätte, wenigstens hauptsächlich, das nämliche Chlorpropylen entstehen sollen, wie aus der reinen  $\alpha\beta$ -Dichlorsäure. Die vergleichenden Zersetzungsversuche, die Wislicenus als Beweis der Verschiedenheit anführt, sind nicht beweisend; denn es ist nicht angegeben, ob das benutzte Iso- $\alpha$ -Chlorpropylen aus „Isocrotonsäuredichlorür“ oder Propylidenchlorid herstammte. Die gleiche Unsicherheit betrifft die stereochemischen  $\alpha$ -Brompropylene <sup>5)</sup>, was übrigens schon aus den Bemerkungen von Fittig <sup>6)</sup> hervorgeht, dass die durch Fractionirung bewirkte Trennung von solchen niedrig siedenden Verbindungen, deren

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 250, 251.

<sup>2)</sup> Das. 259, 1.

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 40, 149.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. 248, 305.

<sup>5)</sup> Das. S. 322.

<sup>6)</sup> Das. 259, 29.

Siedepunkte nur um einige Grade von einander abweichen, geradezu unmöglich ist.

Eine andere, häufig angewandte Methode von Wislicenus ist die Addition von Brom zu  $\alpha\beta$ -Dibromäthylenderivaten, und Halogenentziehung aus den so entstehenden Produkten, um auf diese Weise das gleichzeitige Auftreten von alloisomeren Bromverbindungen aus gewissen Acetylenderivaten zu erklären. So wurde z. B. die Bildung von zwei Tolandibromiden erklärt<sup>1)</sup>, trotzdem diese Verbindungen nicht Brom addiren.<sup>2)</sup> Da man jetzt weiss, dass zwei alloisomere Additionsprodukte bei Verbindungen entstehen können, welche eine solche Annahme ausschliessen, sowie dass Halogene sich gar nicht in „plansymmetrischer“ Stellung befinden müssen, um mit Leichtigkeit durch Zink aus der Verbindung, unter Bildung von doppelter Bindung, entzogen zu werden, so ist dieser „Erklärung“ wohl gar kein Werth beizumessen. Gerade die Untersuchung von Wislicenus und Blank<sup>3)</sup> über die geometrischen Verhältnisse in der Stilbenreihe ist wieder ein Beispiel einer Notherklärung. Bei einer sehr niederen Temperatur „wird vielleicht das Tolantetrachlorid nur aus kleinsten Theilchen bestehen, welche den Formeln I und II entsprechen“<sup>4)</sup>, dagegen muss mit steigender Temperatur ein Zustand eintreten, wo alle „Kohlenstoffsysteme“ der Moleküle sich umdrehen, so dass dann auf ungefähr 2 Mol. der begünstigteren, je eins der weniger begünstigten Configuration vorhanden sein muss. Versuche über Halogenentziehung vermittelt Zink zeigten, dass die Verhältnisse so liegen, um bei 20° etwa 4,8 zu 10,7, bei 80° 5,2—5,35 zu 10,25, bei 130° 5,4—5,54 zu 9,7—10 von „plan“- , resp. „centrisymmetrischen“ Tolandichlorid entstehen zu lassen. Aus diesen Resultaten konnte man wohl den Schluss ziehen, dass schon bei 20° in fast allen Molekülen die sogenannten „Kohlenstoffsysteme“ in Rotation sind<sup>5)</sup>,

<sup>1)</sup> Räuml. Anord. S. 25; vergl. dies. Journ. [2] 37, 19.

<sup>2)</sup> In der 2. Aufl. der räuml. Anordn. (S. 78) behauptet Wislicenus, dass die Angaben seiner Vorgänger nicht richtig sind, aber jetzt, nach drei Jahren, ist kein Beweis für diese Behauptung erschienen.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 248, 1.

<sup>4)</sup> Das. S. 21.

<sup>5)</sup> Dieses Resultat scheint mir übrigens einer fundamentalen Voraussetzung der Wislicenus'schen Hypothese zu widersprechen, vergl. räuml. Anord. S. 15—16.

und dass zwischen deren Anzahl bei  $80^{\circ}$  und  $130^{\circ}$  eigentlich kein Unterschied vorhanden ist. Schon in demselben Jahre aber scheint Wislicenus diese Annahme vergessen zu haben, denn in seiner Arbeit mit Pückert<sup>1)</sup> wird bewiesen, dass durch Halogenentziehung aus Tribrombutan das Isobrompseudobutylen unter Wärmebildung entsteht, trotzdem dass es zwei Configurationen für Tribrombutan giebt, die verschiedene stereochemische Brompseudobutylene liefern sollten, und es doch nicht leicht zu verstehen ist, warum im Tolantetrachlorid bei  $20^{\circ}$  fast alle „Kohlenstoffsysteme“ sich drehen, während im Tribrombutan, so gut wie keine in Drehung sind. Bei den Versuchen mit Tolantetrachlorid war schon bei  $80^{\circ}$  das Verhältniss des gebildeten „plansymmetrischen“ Dichlorids zu gross, um mit den Wislicenus'schen Annahmen zu stimmen, und so wurde das „Ditolanhexachlorid“ entdeckt, das bei ungenügender Zinkmenge entsteht. Trotzdem eine Molekularbestimmung diese Verbindung als ein Gemisch kennzeichnete, hielten sie fest an der Existenz derselben, und erklärten die zu hohen Zahlen durch einen Gehalt an diesem Körper, vergassen aber dabei, dass es gerade die Versuche bei gewöhnlicher Temperatur waren, welche für die Bildung eines solchen Produktes günstiger sind als Wärme, und dass sie einen Ueberschuss von Zink anwandten. Es wird auf die „geometrische Erklärung“<sup>2)</sup> vermittelst des „Ditolanhexachlorids“ verwiesen und zum Vergleich auf die Untersuchung von Eiloart<sup>3)</sup>, wo gezeigt wird, dass das „Ditolanhexachlorid“ nicht allein keine selbstständige Existenz besitzt, sondern, selbst wenn man eine solche Verbindung annehmen wollte, die „geometrische Erklärung“ nicht richtig wäre.

Von den übrigen Wislicenus'schen Prognosen bleibt nur die angenommene alleinige Bildung von Dibrommaleinsäure bei der Addition von Brom zu Acetylendicarbonsäure, und es ist oben nachgewiesen, dass seine Versuche hierüber nicht einwandfrei sind, sowie dass seine Deutung der Reaction unmöglich

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 250, 250.

<sup>2)</sup> Das. 248, 30.

<sup>3)</sup> Am. Chem. J. 12, 248. Ebenfalls im Laboratorium von Wislicenus ausgeführt, aber, soweit mir bekannt ist, wurde dieselbe nicht in einem deutschen Fachblatt veröffentlicht.

ist; und ferner die Bildung von Allo- $\alpha$ -Chlorcrotonsäure, die eigentlich eine Voraussetzung aus Literaturkenntniss war, denn der Versuch befand sich in vollständiger Analogie mit meinen früheren Versuchen über die entsprechenden Bromsäuren, und die Chlorsäure war mir schon neun Monate bekannt, bevor Wislicenus seine bekannte Broschüre veröffentlichte.<sup>1)</sup>

Ich bin der Meinung, dass die Wislicenus'sche Hypothese, sowie sämmtliche von Wislicenus bei seinen Untersuchungen gezogenen Folgerungen der Le Bel-van't Hoff'schen Hypothese, unhaltbar sind, und glaube, dass die Zeit kommen wird, wo man seine „Untersuchungen zur Bestimmung der räumlichen Atomlagerung“ keineswegs als „überraschende“ Bestätigungen seiner Ansichten, sondern als diesen vielfach widerstreitend ansehen wird.

---

R. Fittig<sup>2)</sup> hat in der letzten Zeit „gegen die Art und Weise, wie Wislicenus in seinen Abhandlungen die Arbeiten anderer Chemiker behandelt“ protestirt, und indem er zeigt, wie Wislicenus ihm und seinen Schülern ganz falsche Ansichten zuschreibt, hebt er nachdrücklich hervor, wie Wislicenus nur aus ungenauer Kenntniss der Literatur ihm die seit Jahren allgemein aufgegebenen Ansicht, dass die Kohlen-säureabspaltung in den Monohalogenensäuren von der  $\alpha$ -Stellung des Halogens abhängt, zumuthen konnte. Wie fest dieser Irrthum Wislicenus sich eingeprägt hat, kann man nun

---

<sup>1)</sup> Ich möchte nochmals darauf aufmerksam machen, dass Wislicenus kein Recht hatte, die Auffassung der bei 92° schmelzenden Bromcrotonsäure als ein  $\alpha$ -Derivat für etwas Neues anzusehen; denn diese Auffassung wurde zuerst von mir in Ber. 19, 1378 ausgesprochen, und im Juli desselben Jahres wurde die später in Bd. 35, 257 dieses Journals unverändert veröffentlichte Mittheilung über diesen Gegenstand der Redaction der Berichte übersandt, aber als ungeeignet abgewiesen. Indessen findet sich in dem Tageblatt der Naturforscherversammlung für 1886, und in einem der Octoberhefte des chemischen Centralblattes für 1886 das Wesentliche dieser Mittheilung. Meine Auffassung ging auch in das Lehrbuch von Erlenmeyer (Bd. 2, S. 384) über, welches vor irgend einer Mittheilung über diesen Gegenstand seitens Wislicenus erschienen war.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 259, 33.

daraus ersehen, dass noch vor einigen Monaten dieselben Fehler Fittig wieder vorgeworfen wurden, indem man Wislicenus dabei citirt.<sup>1)</sup> Wie Fittig, habe ich das Unglück gehabt, dass Wislicenus meine Arbeiten und Ansichten anführen wollte, und obwohl ich<sup>2)</sup> schon gegen die vielen Literaturfehler, und die ganz ungerechtfertigten Annahmen und Missverständnisse bezüglich meiner Ansichten reklamirt habe, hält man meistens noch fest an der Wislicenus'schen Darstellung derselben. Seit der, zuerst von Pasteur<sup>3)</sup>, und später von Wislicenus<sup>4)</sup> ausgesprochenen Ansicht,

<sup>1)</sup> C. Liebermann u. Sachse, Ber. **24**, (1891) 4115; auch C. A. Bischoff, Jahrbuch der Chem. **1891**, 178. Liebermann scheint seine Literatur aus der Broschüre von Wislicenus zu holen, denn in Ber. **25**, 950 nennt er, wie dies Wislicenus zuerst „geometrisch“ nachweisen wollte, die bei 121° schmelzende  $\alpha$ -Bromzimmtsäure mit Glaser eine  $\beta$ -Säure, während bekanntlich Wislicenus seine hierauf bezüglichen Ansichten zurückgenommen hat. Da jetzt den griechischen Buchstaben doch ein Zusammenhang mit der Stellung des Halogens zukommt, so muss ich gegen eine solche Verwirrung in den seit mehreren Jahren als richtig erkannten Thatsachen protestiren. Die bei 158,5° schmelzende, aus Phenylpropiolsäure dargestellte Bromzimmtsäure ist ebenfalls schon längst (Michael u. Browne, Ber. **19**, 1378; **20**, 550) als ein  $\beta$ -Derivat aufgefasst worden, so dass das von Liebermann untersuchte Verhalten derselben gegen Permanganatlösung nur als eine Bestätigung einer jetzt allgemein anerkannten Thatsache angesehen werden kann. Wenn aber Liebermann meint, dass nach der Bildungsweise derselben sie „nur

die sterische Formel 
$$\begin{array}{c} \text{Br}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ || \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$$
 besitzen“ kann, so möchte ich gern

erfahren, vorläufig neben vielen anderen Fragen: wie erklärt wird, dass die gewöhnliche Zimmtsäure bei der Reduction der Phenylpropiolsäure entstehen kann, wenn Liebermann die daraus folgende Configuration für die Allozimmtsäure belegt hat. (Aronstein u. Hollemann, Ber. **22**, 1181. Ich hebe hervor, dass gleich nachdem ich (dies. Journ. **35**, 357) erkannt hatte, dass man die Zimmtsäure nicht vermittelt Zink und Essigsäure reduciren kann, ich auch denselben Versuch in der Kälte ausgeführt, und nur die gewöhnliche Zimmtsäure erhalten habe.) Ich war nicht wenig erstaunt, zu erfahren, dass E. Erlenmeyer (Ber. **23**, 3130) den Gedanken, dass die Glaser'schen  $\beta$ - und  $\alpha$ -Bromzimmtsäuren beide  $\alpha$ -Derivate seien, als etwas Neues angeben konnte, angesichts der früheren Erörterung, die ich (Ber. **19**, 1936 u. **20**, 554 u. dies. Journ. [2] **35**, 35) gerade mit ihm über diese Auffassung gehabt habe.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] **38**, 38 u. **40**, 43.

<sup>3)</sup> Recherches sur la dissymétrie moléculaire, Paris 1861.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. **167**, 302.

dass die Verschiedenheit der Wein-, resp. Milchsäuren durch ungleichartige räumliche Anordnung der Atome derselben bedingt werden, bis zum Erscheinen der bekannten Broschüre von Wislicenus<sup>1)</sup>, findet sich nur eine einzige experimentelle, einen chemisch geometrischen Gegenstand berührende Arbeit, die aus seinem Laboratorium hervorgegangen ist, und zwar ist dies die von Friedrich<sup>2)</sup> über die  $\beta$ -Chlorcrotonsäuren. Friedrich schloss aus ganz unzureichenden Gründen<sup>3)</sup>, dass der  $\beta$ -Chlor- und  $\beta$ -Chloriso-crotonsäure dieselben chemischen Strukturen zukommen, und hebt ausdrücklich hervor, dass man nicht sicher ist, ob diese Unterschiede ihre Erklärung vielleicht durch eine Polymerisation oder durch die van't Hoff'sche Theorie finden sollen<sup>4)</sup>, hält aber erstere Erklärung für unwahrscheinlich. Es wird weiter angeführt, dass diese  $\beta$ -Chlorcrotonsäuren nur durch „ihre physikalischen Eigenschaften von einander abweichen.“ Fittig hat von 1877 an, in seinen wichtigen Arbeiten über ungesättigte Säuren, längere Zeit mit Erfolg versucht, die Isomerie derselben durch Structurverschiedenheit zu erklären, und erst im Jahre 1882<sup>5)</sup> hebt er hervor, dass die Isomerieverhältnisse der Aethylcumarin- und Cumarsäure, sowie der Angelica- und Tiglinsäure durch die heute gebräuchlichen Constitutionsformeln keinen Ausdruck finden können. Drei Jahre später<sup>6)</sup>, entdeckte er die sogenannte Vinylelessigsäure, „die aber von der flüssigen Isocrotonsäure, der man gewöhnlich diese Constitution zuschreibt, in allen Eigenschaften verschieden ist.“ Es wird jedoch keine Constitution der Isocrotonsäure aufgeführt, obgleich Fittig wohl dieselben Verhältnisse wie die der Tiglin- und Angelicasäure im Sinne hatte. Ich kann aber nirgend in der Literatur eine Angabe finden, dass dieser Forscher seine noch im Jahre 1886 sehr allgemein angenommenen Erklärungen der Isomerieverhältnisse der Malein- und Fumarsäure zurückgenommen hätte. Diese Angaben, neben der Vermuthung von Kekulé und Anschütz<sup>7)</sup>, dass die Maleinsäure zur Fumarsäure in demselben Verhält-

<sup>1)</sup> Räuml. Anord. 1887.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 219, 322.

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 38, 13 (Fussnote).

<sup>4)</sup> Ann. Chem. 219, 362.    <sup>5)</sup> Das. 216, 161.    <sup>6)</sup> Das. 227, 26.

<sup>7)</sup> Ber. 14, 717.

niss wie inactive Weinsäure zur Traubensäure stehe, repräsentirte die Literatur zur Zeit, als ich meine Arbeiten über Bromzimmtsäuren, und die Isomerieverhältnisse in der Fettsäurereihe publicirte; die van't Hoff'sche Erklärung der Isomerie ungesättigter Verbindungen war damals fast vergessen. Wislicenus behauptete 1887, dass ich „in neuester Zeit“ auch gelegentlich der Entdeckung der neuen Bromzimmtsäuren zu der Ueberzeugung gelangt sei, dass die Structurtheorie nicht ausreiche, um solche Isomerien zu erklären, und weiter, dass ich „an geometrische Gründe für diese Isomerie“<sup>1)</sup> nicht dächte, oder für so unwahrscheinlich oder verwerflich hielt, dass sie nicht erwähnt wird. Es waren die Aussagen von Wislicenus aber pure Annahmen, denn der wahre Thatbestand ist, dass ich die Untersuchung über die Bromzimmtsäuren, und das Verhalten der Malein- und Fumarsäure gegen Anilin, gerade in der Hoffnung begann, dass die Resultate dieser Untersuchungen den van't Hoff'schen Hypothesen, betreffend die räumlichen Unterschiede dieser Säuren, zu Hülfe kommen würden; aber da die erhaltenen Resultate mit den Bromzimmtsäuren nicht mit dieser Erklärung in Uebereinstimmung zu bringen waren, so habe ich diese Seite der Untersuchung vor der Hand nicht weiter verfolgt, und suchte nun mit Nachdruck den experimentellen Beweis hervorzuheben, dass zwei Verbindungen von derselben Structur existiren können, welche doch chemisch verschieden sind. Es ist sicherlich ein merkwürdiges Zusammentreffen, dass Wislicenus gerade in der Zeit, wo er mir vorwarf, dass ich geometrische Gründe nicht kenne oder genügend schätze, selbst den Versuch gemacht hatte, diese Isomerieverhältnisse auf solche Weise zu erklären, und später angab, dass „seit der ersten Veröffentlichung dieser Abhandlung die hier genannten Annahmen bezüglich der Structurisomerien der halogensubstituirten Zimmtsäuren stark erschüttert worden seien.“<sup>2)</sup> Man sollte aber diese Zugabe mit dem Commentar lesen, dass es meine Arbeiten sind, wie Wislicenus selbst anführt, verbunden wohl mit der Kritik seiner Auffassung, die dieses Zugeständniss erzwang, und dass diese Arbeiten nicht allein vor der Veröffentlichung der Broschüre von Wislice-

---

<sup>1)</sup> Räuml. Anord. S. 4 u. 5.

<sup>2)</sup> Das. 2. Aufl. S. 79.

nus bekannt waren, sondern in dieser Broschüre mehrfach citirt sind. Zwischen den in den Berichten 19, 1372 und 20, 550 veröffentlichten Mittheilungen habe ich, im Juli 1886, die Arbeit über die dritte Bromcrotonsäure und gleichzeitig eine kurze theoretische Mittheilung an die Redaction derselben Zeitschrift eingesandt, worin ich nachdrücklich auf die Bedeutung, welche die Untersuchung der ungesättigten Säuren für die eventuelle räumliche Bestimmung der Atome in solchen Verbindungen hat, und auf einige Richtungen hinwies, wie man diesem Problem näher treten könnte; wie ich dies viel früher für die Ringschliessung gethan habe.<sup>1)</sup> Beide Arbeiten wurden abgewiesen, und ich habe diese theoretische Arbeit unterdrückt, da es mir, angesichts eines solchen abfälligen Urtheils der Redaction, schien, als ob die Zeit noch nicht gekommen war, wo solche Betrachtungen Beifall finden würden. Ich erkläre dies nicht, um in irgend einer Weise einen Anspruch auf die seitdem gemachte weitere Entwicklung der Stereochemie zu beanspruchen; denn ich bin jetzt, mehr als früher, von dem gänzlichen Fehlen eines realen Bodens für den sogenannten Fortschritt derselben überzeugt.

In meiner Kritik der van't Hoff'schen und Wislicenus'schen Hypothese habe ich schon auf den verderblichen Einfluss, welchen dieselben sicherlich ausüben würden, hingewiesen<sup>2)</sup>, ich muss aber gestehen, dass es mir damals nicht

<sup>1)</sup> Ber. 14, (1881) 2110.

<sup>2)</sup> Ich muss mein Bedauern aussprechen, dass meine Bemerkungen zu der ersten Untersuchung von K. Auwers und V. Meyer (Ber. 21, 784) „über die zweite van't Hoff'sche Hypothese“ von diesen Forschern in dem Sinne aufgefasst worden ist, dass ich die völlige Selbständigkeit derselben bezweifelt hätte, was mir sicherlich niemals vorschwebte. Ich schrieb (dis. Journ. [2] 38, 35), dass dieselbe eine Frucht sei der „Idee, man könne mittelst der van't Hoff'schen und Wislicenus'schen Hypothese wirklich die Lagerung der Atome im Raum ermitteln“, wodurch sicherlich die Selbständigkeit der Arbeit nicht angezweifelt wurde. Dagegen muss ich mich gegen ihre Ansicht verwahren, dass ich mich an irgend eine Constitution des betreffenden Benzildioxims „klammerte“. Es wurde nur gezeigt, dass Auwers und Meyer theoretische Schlüsse von der grössten Tragweite ohne hinreichenden Beweis gezogen haben, und es will mir scheinen, dass ich dabei nicht Unrecht hatte.

möglich schien, es werde zu so wilden Speculationen kommen, wie es nun geschehen ist. J. Wislicenus machte wenigstens den Versuch, eine der höchsten Stufen der menschlichen Erkenntniss zu erreichen, indem er die verschiedensten Reactionen seinen Betrachtungen unterwarf; aber die Stereochemie ist nun so ausgeartet, dass man jetzt die räumliche Anordnung und die Bewegungen der Atome aus Versuchen mit vereinzelter Substanzen folgert, ganz abgesehen davon, ob die Hypothesen auf andere Gruppen von Verbindungen, oder selbst auf analoge Derivate sich anwenden lassen oder nicht. Das Merkwürdige dabei ist, dass wenn zwei Chemiker sich derselben Reihe von Verbindungen zuwenden, sie fast immer zu ganz entgegengesetzten Ansichten gelangen. Ein interessantes Beispiel liegt in den Versuchen zur Ermittlung der Configuration der Dimethylbernsteinsäuren vor; es soll auf diesen Gegenstand etwas näher eingegangen werden.

Der Anfang der Hypothese von C. A. Bischoff<sup>1)</sup> über „dynamische Isomerie“ ist bezeichnend. Indem er den bekannten Einfluss von Alkyl bei den substituirten Maleinsäuren auf die Anhydridbildung wieder betont, führt er an, dass ähnliche Unterschiede bei den Alkylävlinsäuren vorkommen, da Lävulinsäure nach Conrad unzersetzt siedet, oder nach Wolff erst bei sehr langsamer Destillation Wasser abgibt, und die methyilirte Säure nach seinen eignen Angaben sich unzersetzt destilliren lässt, während die Aethylävlinsäure „beim Destilliren ein Molekül Wasser verliert und in ein Lacton übergeht.“ Der Grund dieser Erscheinung liegt in dem „Zuwachs der Methylengruppe“, wodurch „eine Annäherung der mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatome eintritt, als deren Folge die Wasserabspaltung anzusehen ist.“ Sieht man nun in der Literatur nach, so findet man „dass die Lävulinsäure bei gewöhnlicher Destillation auffallend leicht Zersetzung erleidet“<sup>2)</sup> und bei langsamer Operation die Zersetzung fast vollständig ist, während nach Thörner<sup>3)</sup> die  $\alpha$ -Aethylävlinsäure bei 250°—252° übergeht, indem bei jeder Destillation ein kleiner Theil zerfällt. Man hätte wahrlich die den um-

<sup>1)</sup> Ber. 23, 621 u. 623.

<sup>2)</sup> Wolff, Ann. Chem. 229, 249.

<sup>3)</sup> JB. 34, 760.

gekehrte Folgerung aus diesen Angaben ziehen können. Bischoff kommt zu dem Schluss, dass die leichtere Anhydridbildung von Homologen der Malein- und Bernsteinsäure durch die grössere Annäherung, und dadurch veranlasste „Collision“ der Carboxylgruppen bedingt ist, und zeigt durch Zeichnungen, dass, wenn zwei Alkyle in „ihren Schwingungen irritirt“ werden, eine neue Art stereochemischer Isomerie möglich sei, welche „dynamische Isomerie“ genannt wird.

Anschütz<sup>1)</sup> hat darauf die Frage aufgeworfen, warum, wenn die Pyrocinchonsäure nach Bischoff deshalb nicht existieren kann, weil es an Platz für die Hydroxyle fehle, die Salze der Säure erhalten werden können, da Metall oder Alkyl den Platz von Wasserstoff einnehmen müssen; er sucht zu beweisen, dass die leichtere Anhydridbildung eine natürliche Folge der Ersetzung von Wasserstoff durch mehr positive Radicale ist. Als analoges Beispiel wird die Existenz von Chloralhydrat, im Gegensatz zu der Nichtbildung von solchen Verbindungen bei Alkylaldehyden, angeführt. Diese Kritik veranlasste Bischoff<sup>2)</sup>, seine Ansichten weiter zu entwickeln, und es wurde auseinandergesetzt, wie der Ersatz von den Wasserstoffen der Carboxyle durch Natrium, nicht allein die damit verbundenen Sauerstoffatome, sondern auch die eingeführten Natriumatome weiter von dem Kohlenstoff entfernen werde. Daher nimmt das Metall nicht denselben Platz wie der ersetzte Wasserstoff ein, und die Natroxyle, sowie auch Aethoxyle haben genügend Platz, ihre Schwingungen fortzusetzen, ohne sich gegenseitig zu „irritiren“.

Bischoff scheint übersehen zu haben, dass, angenommen der Sauerstoff sei näher dem Natrium als dem Wasserstoff, die Gruppe ONa doch relativ-positiver als OH ist, und daher nach der gleichen Ueberlegung von negativem CO mehr angezogen sein müsste, als OH.<sup>3)</sup> Anstatt also, dass der Natroxylsauerstoff von Kohlenstoff nothwendiger Weise weiter entfernt

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 259, 145.

<sup>2)</sup> Ber. 23, 3414.

<sup>3)</sup> Bischoff (Ber. 23, 3416) meint, dass, wenn man im Natriumbicarbonat das Natrium durch Wasserstoff ersetzt, „der Rest CO die so entstandene Hydroxylgruppe stärker anziehen werde, als die vorher vorhandene Gruppe ONa, da die Gegenwirkung des Wasserstoffs schwächer ist, als die des Natriums.“

ist, als früher der Hydroxylsauerstoff, kann er näher sein, und jedenfalls müsste weniger Platz für die Schwingungen des Natriums als für die des Wasserstoffs vorhanden sein. Auch ein zweiter Grund, den Bischoff<sup>1)</sup> anführt, scheint mir nicht ganz klar, denn solche Verbindungen wie die Acetale,

Alkyldenchloracetate und -diacetate sowie  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{O} - \text{CH}_3 \end{matrix}$

sind beständig. In diesen Verbindungen befinden sich positive und negative Atome und Radicale in ähnlichen Beziehungen wie die Natroxyle und Hydroxyle, und angesichts der That-  
sache, dass organische Körper doch existiren, wird man jedenfalls nicht annehmen wollen, dass alles sich abstösst. Indem Bischoff weiter das hypothetische Aethylidenhydrat mit Chloralhydrat von seinem Standpunkt vergleicht, schliesst er, dass Trichlormethin „in Folge seiner »negativen« Natur die Annäherung der Sauerstoffatome nicht so weit bringt“ als Methin, da es „die Gegenwirkung des Hydroxylwasserstoffs nicht zu überwinden vermag.“ Wenn ich diese Erklärung richtig verstehe, so sollte ich meinen, dass der Ersatz von den Acetylenwasserstoffen [in der Maleinsäure durch das positivere Methyl die Folge haben würde, dass die Hydroxylsauerstoffe von den ungesättigten Kohlenstoffen stärker angezogen werden, und daher sollte nach seiner Erklärung die Pyrocinchonsäure beständiger als die Maleinsäure sein. In Betreff der Angabe, dass „die Gegenwirkung des Wasserstoffs schwächer ist als die des Natriums“, scheint es mir als ob dieser Satz nur dann verständlich wäre, wenn Bischoff erklären würde, was er unter „Gegenwirkung“ versteht, denn fast allgemein nimmt man an, dass ein negatives Radical oder Atom desto stärker ein positives Atom anzieht, je positiver letzteres ist, und das Gleiche hat auch Bischoff gethan, als er annahm, dass dem Natrium eine grössere Anziehung als Wasserstoff zu Sauerstoff zukomme. Wenn dem Natrium eine solche „Gegenwirkung“ zu COO zukommen sollte, so muss man sich doch über die auffallende Beständigkeit von Natriumcarbonat und -oxalat wundern.

Obwohl solche Betrachtungen jedenfalls bei unseren jetzigen Kenntnissen etwas misslich sind, so will es mir

<sup>2)</sup> Ber. 23, 3418.

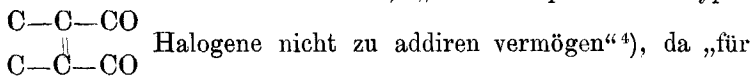
scheinen, als ob folgende Annahmen zutreffender sind als die von Bischoff, da er nur die Anziehung von Sauerstoff durch Natrium in Betracht zog, während offenbar die Wirkung eine gegenseitige ist. Es wird Natrium mehr als Wasserstoff von Sauerstoff angezogen, und die relativen Entfernungen der Elemente des Hydroxyls und Natroxyls muss eine Resultirende beider gegenseitiger Wirkungen sein. Hiernach sollte also Sauerstoff von Kohlenstoff entfernt, dagegen Natrium mehr als Wasserstoff von Sauerstoff angezogen werden, wodurch eine Annäherung zu Kohlenstoff erfolgt, was der Erklärung von Bischoff gerade entgegengesetzt ist. Weiter ist der Natroxylsauerstoff relativ-positiver als der Hydroxylsauerstoff, und zwischen diesem Element und Kohlenstoff müssen resultirende Entfernungen sich einstellen, wobei der Natroxylsauerstoff, mehr von dem Kohlenstoff angezogen werden sollte, als der mit Wasserstoff verbundene Sauerstoff. Aber es sind Thatsachen bekannt, welche jedenfalls die Unrichtigkeit der Bischoff'schen Erklärung beweisen. Ebenso wie die Einführung von Alkyl an die Stelle von Wasserstoff in Malein- und Citraconsäure die Anhydridbildung befördert, wirkt der Ersatz des Wasserstoffs durch Chlor und Brom, da Dibrommaleinsäure bei gewöhnlicher Temperatur theilweise in ihr Anhydrid übergeht, und Chlor- und Bromcitraconsäure gar nicht beständig sind, sondern sogleich bei ihrer Isolirung in Anhydrid und Wasser zerfallen. Wir haben hier Beispiele, dass die positiven Alkyle dieselbe Wirkung veranlassen, wie die negativen Halogene, was mit der Bischoff'schen Erklärung der Beständigkeit des Chloralhydrats nicht vereinbar ist.<sup>1)</sup> Anschütz benutzte seine Erklärung, um die Roser'sche Maleinsäureconstitution zu bestätigen; es ist mir nicht verständlich, warum er zum Chloralhydrat als Beweismittel sich wandte, da wirklich vergleichbare Fälle in den eben angeführten Beispielen der Brom- und Chlorsäuren vorliegen, die aber gerade unbeständig sind,

---

<sup>1)</sup> Bischoff (Ber. 23, 3420) weist auf die Unbeständigkeit der Dibrommaleinsäure hin, begnügt sich aber mit dem unverständlichen Satz: „Warum aber der Ersatz von Wasserstoff durch Methyl oder Brom in demselben Sinn wirkt wie die Wegnahme von HH, das kann wohl in überzeugender Weise erst aufgeklärt werden, wenn die Wirkung ähnlicher Gruppen erforscht sein wird.“

woraus mit der grössten Sicherheit hervorgeht, dass seine Erklärung nicht richtig sein kann.

Vor einigen Jahren habe ich<sup>1)</sup> gezeigt, dass Natriummalonsäureäther sich sehr leicht addirt zu ungesättigten  $\alpha\beta$ -Säureäthern, sowie gefunden, dass die gleiche Verbindung aus  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäureäther, wie aus  $\alpha$ -Bromacrylsäureäther, durch Einwirkung von dem Natriumkörper entsteht, und dabei darauf aufmerksam gemacht, „dass man bei Reactionen, wo die Bildung eines intermediären ungesättigten Productes denkbar ist, nicht das Endresultat der Reaction im Licht einer vorgefassten Meinung beurtheilen darf.“<sup>2)</sup> Gerade der Fall passirte beim Studium der Reaction von  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäther auf Natriumalkylmalonsäureäther, und eine Zeit lang vermuthete Bischoff, „dynamische“ Isomerien gefunden zu haben, aber später<sup>3)</sup> zeigte es sich, dass die Verbindungen Glutarsäurederivate sind, indem, neben der normalen Reaction, das Natriumderivat Bromwasserstoff aus dem Aether entzog, unter Bildung von Methacrylsäureäther, zu welchem sich nun unzersetzt Natriumderivat addirte. Damit verschwanden die „dynamischen“ Isomerien, aber Bischoff bestand noch auf seiner Hypothese, um Anhydridbildung u. s. w. zu erklären, sowie die Nichtexistenz von Verbindungen, deren Bildung durch „Collision“ verhindert wird. So wird z. B. deducirt, „dass Körper vom Typus



Halogene nicht zu addiren vermögen“<sup>4)</sup>, da „für die Halogene kein „Platz“ mehr vorhanden ist.“<sup>5)</sup> Es wird nun, zum Beweis dieser Ansicht, die Beständigkeit des Pyrocinchonanhydrids und des Dicarbintetracarbonsäureäthers gegen Halogene angeführt. Als Bischoff dies mittheilte, hatten schon Demuth und Meyer<sup>6)</sup> gezeigt, dass der letzte Aether Brom addiren kann; v. Baeyer<sup>7)</sup>, dass dieses Halogen und Pyrocinchonsäuremethyläther sich vereinigen können, und, als letztes Stück dieser Prognose, ist in dieser Arbeit bewiesen

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 35, 349.

<sup>2)</sup> Das. S. 356.

<sup>3)</sup> Bischoff, Ber. 23, 1464; Auwers u. Jackson, das. S. 1599.

<sup>4)</sup> Das. 24, 2024.

<sup>5)</sup> Jahrbuch d. Chem. 1, 176.

<sup>6)</sup> Ber. 21, 270.

<sup>7)</sup> Ann. Chem. 258, 162.

worden, mit welcher Leichtigkeit Chlor und Pyrocinchonsäureanhydrid sich verbinden, um das Anhydrid einer seit Jahren bekannten Säure<sup>1)</sup> zu bilden, deren Constitution, sowie Beziehung zu Pyrocinchonsäure, ebenfalls bekannt waren, und doch sollten diese Verbindungen nach der „dynamischen“ Hypothese gar nicht existiren können.

Herr Bischoff versucht unter Anwendung der „dynamischen“ Hypothese auf eine umständliche und schwer verständliche Weise Thatsachen zu erklären, die man jetzt, ohne eine neue Hypothese aufzustellen, besser verstehen kann; ich gehe indessen nicht weiter auf diesen Gegenstand ein, denn ich glaube, wenn dieser Chemiker versuchen wollte seine Annahmen, um nur bei einer Klasse von Verbindungen zu bleiben, systematisch auf die bekannten Reactionen der Fettsäuren anzuwenden, er sich von der Unhaltbarkeit derselben überzeugen würde.

Nach Wislicenus wird Carboxyl von Carboxyl, sowie Methyl von Methyl abgestossen, dagegen Methyl stärker als Wasserstoff von Carboxyl angezogen, während Bischoff<sup>2)</sup> aus seinen Versuchen schliesst, dass Methyl von Methyl nur „unbedeutend abgestossen“, aber Carboxyl von Methyl abgestossen wird, und kürzlich hat v. Baeyer<sup>3)</sup> die theoretischen Resultate seiner Untersuchungen über die Hydrophthalsäuren auf die alloisomeren Dimethylbernsteinsäuren angewandt, und ist dabei zu dem Schluss gekommen, dass Methyl von Methyl stark angezogen wird, so dass dieselben in „correspondirender“ Stellung die bevorzugte Configuration bedingen. Es sind nach letzterer Ansicht die Methyle in beiden Dimethylbernsteinsäuren in „correspondirender“ Stellung, während in der „inactiven“ (Anti)-Säure die Carboxyle, in der „activen“ (Para)-Säure Carboxyl und Wasserstoff correspondiren. Daraus wird geschlossen, „dass die inactive Form viel leichter ein Anhydrid bilden kann als die active“.<sup>4)</sup> v. Baeyer sucht nachzuweisen, dass „nach Wislicenus“ das „inactive“ Anhydrid weniger beständiger sein müsse, als das „active“<sup>5)</sup> und, weil alle Analogien darauf

<sup>1)</sup> Otto u. Beckurts, Ber. 10, 1503; 18, S. 825 u. 849; Otto u. Holst, dies. Journ. [2] 41, 460.

<sup>2)</sup> Ber. 24, 1088.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 258, 180.

<sup>4)</sup> Das. S. 185.

<sup>5)</sup> Das. S. 184.

hindeuten, dass das „inactive“ beständigere Anhydrid mit der maleinoiden Form identisch ist, so stimmt dieses Verhalten nicht mit den Wislicenus'schen Configurationen. Da die „active“ Säure nicht zerlegt worden ist, so benutzt v. Baeyer „Leichtigkeit der Anhydridbildung, Beständigkeit des Anhydrids (beim Schmelzen Beständigkeit oder Unbeständigkeit beim Erhitzen mit Salzsäure“<sup>1)</sup>) als Wegweiser zur Ermittlung der bevorzugten Configuration. Es wird angegeben, dass der hohe Schmelzpunkt des „activen“ Hexahydrophthalsäureanhydrids im Vergleich zu dem der „inactiven“ Verbindung „nur eine Folge der traubensäureartigen Natur“<sup>2)</sup> der ersten Verbindung „sein kann“, und gleichzeitig versichert, dass das gleiche Verhalten „natürlich auch für die Dimethylbernsteinsäure gelten“ kann. Indessen findet man, dass das Anhydrid der „traubensäureartigen“ Dimethylbernsteinsäure nahezu 50° niedriger schmilzt, als das alloisomerische „maleinoide“ Anhydrid, was gerade nicht für die Sicherheit derartiger Betrachtungen spricht. v. Baeyer folgert weiter, dass „die inactive Form viel leichter ein Anhydrid bilden kann als die active“, trotzdem dass Otto und Rössing<sup>3)</sup> angegeben haben, es könne die bei 120° schmelzende (sogenannte „inactive“) Säure 2 Stunden auf 180° ohne Wasserabgabe erhitzt werden, und Bischoff und Voigt<sup>4)</sup>, dass diese Säure beim Erhitzen auf 200° unter Anhydridbildung zerfällt, während die bei 194° schmelzende („active“) Säure bei 180°—196° derselben Zersetzung unterliegt.<sup>5)</sup> Nach diesen Angaben scheinen die betreffenden Verhältnisse gerade umgekehrt zu liegen, wie sie die Configurationen von v. Baeyer verlangen. Der Beweis von v. Baeyer hängt weiter von der Annahme ab, dass die Ueberführung der Maleinsäure durch Salzsäure in Fumarsäure, und das Verhalten der letzten Verbindung, beim genügenden Erhitzen in Maleinsäureanhydrid überzugehen, bei den Dimethylbernsteinsäuren, mit entsprechenden Stellungen von Carboxylen und Wasserstoffatomen, sich wieder vorfinden müssen. Die erste dieser Annahmen steht im Widerspruch mit unseren

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 258, 182.

<sup>2)</sup> Das. S. 182.

<sup>3)</sup> Ber. 20, 2742.

<sup>4)</sup> Das. 23, 641.

<sup>5)</sup> Ueberhaupt ist die Annahme, dass die Dimethylbernsteinsäuren in derselben Beziehung zu einander stehen, wie die activen und inactiven Weinsäuren, unberechtigt, wie aus dem Verhalten der ersten Säuren hervorgeht.

Kenntnissen über das Verhalten alloisomerer Körper in anderen Säurereihen, wie z. B. die flüssige Crotonsäure beim Erhitzen zum Theil in feste Säure übergeht, während die Chlor- und Bromadditionsprodukte der festen Crotonsäure, beim Erhitzen allein im ersten Fall, oder mit Bromwasserstoff im zweiten, in entsprechende Additionsderivate der flüssigen Crotonsäure zum Theil verwandelt werden. Es sind also bei den gesättigten Halogensäuren gerade die Derivate der festen Säure, die zum Theil in die der flüssigen Crotonsäure verwandelt werden; und, dass die Vergleichung der Dimethylbernsteinsäuren mit Malein- und Fumarsäure überhaupt nicht statthaft ist, ersieht man wieder aus dem Verestern der ersten Säuren mittelst Salzsäure, da die „active“ (fumaroid) theilweise in „inactive“ (maleinoide) Säure übergeht.<sup>1)</sup>

v. Baeyer erklärt die angenommene grosse Anziehung der Methyle unter Hinweis auf die „Festigkeit der Bindung der beiden Methylgruppen im Aethan“, die „viel grösser ist als die zwischen Methyl und Carboxyl in der Essigsäure“<sup>2)</sup> und macht die weitere Annahme, dass die „Fernwirkung“ eine der directen Bindung ähnliche chemische Kraft sei. Was die letzte Annahme betrifft, so will es mir scheinen, dass sie doch ziemlich identisch mit der Vorstellung von Wislicenus ist, der die, auch nicht ganz neue, Voraussetzung machte, dass die nicht direct gebundenen Atome sich „chemisch anziehen — auf einander wirken“<sup>3)</sup>, und es scheint mir auch, als ob der Sinn der ersten Annahme ganz davon abhängt, was man unter „Festigkeit“ verstehen will. Man kann sehr wohl annehmen, dass die Bindungen der Atome im Jodwasserstoff nicht die Festigkeit, im Sinn der Beständigkeit in der Hitze, haben, wie Wasserstoffatome und Jodatome in deren eigenen Molekülen, und doch wird angenommen, dass Jod und Wasserstoff eine grössere chemische Verwandtschaft zu einander haben, als Wasserstoff zu Wasserstoff oder Jod zu Jod. Man steht hier vor dem alten Räthsel, warum gleichartigen Atomen solche Verwandtschaften zu einander zukommen, und der Schlüssel wird wohl einstens in der Erkenntnis der Natur der Kraft gefunden, die man jetzt chemische

<sup>1)</sup> Zelinsky u. Krapivin, Ber. 22, 649.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 258, 185.

<sup>3)</sup> Räuml. Anord. S. 14.

Verwandtschaft nennt. Die Kohlenstoffe des Aethans besitzen, im obigen Sinne, auch diese grosse Beständigkeit; und obwohl die Verwandtschaft von Kohlenstoff zu Kohlenstoff vermindert wird, wenn der Wasserstoff durch Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Radicale ersetzt wird, so scheint es mir doch etwas anders, als deshalb anzunehmen, dass die gesammte chemische Verwandtschaft der Kohlenstoffatome und Wasserstoffatome im Aethan zu einander grösser sei, als die der Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffatome der Essigsäure.

Die Zeit ist wohl gekommen, gegen die Ableitung von allgemeinen Principien einer atomistischen Mechanik aus einzelnen Thatsachen zu protestiren, und daran zu erinnern, dass sämmtliche chemische Reactionen sicherlich allgemeinen Gesetze sich unterwerfen müssen.

### 9. Die van't Hoff'sche Hypothese in ihrer Anwendung auf die gegenseitigen Beziehungen gesättigter und ungesättigter Fettsäuren.

Seit den Untersuchungen von J. Wislicenus ist der zweite Hauptsatz der van't Hoff'schen Lehren als eine der wichtigen Stützen dieser Hypothese angesehen worden; und doch ist diese Annahme gerade die schwächste Seite jener Ansichten, und derjenige Theil, wo Thatsachen und Theorie am meisten auseinandergehen.

Nach der Kritik von Lossen<sup>1)</sup> ist allgemein zugegeben, dass die van't Hoff'sche Annahme, wonach das Kohlenstoffatom als ein materieller Punkt aufgefasst wird, nicht aufrecht zu halten sei, und Wislicenus<sup>2)</sup> suchte diese Schwierigkeit dadurch zu vermeiden, indem er annahm, dass dasselbe einem regulären Tetraëder vielleicht ähnlich sei, und „die Ursachen jener Wirkungen, welche in den »Affinitätseinheiten« zur thatsächlichen Erscheinung kommen, sich in den Ecken dieses tetraëdrischen Gebildes concentriren.“<sup>3)</sup> Es erscheint mir jedoch, als ob die Tetraëdergestalt eigentlich nur eine Zufälligkeit wäre, denn es ist doch unmöglich, dass die räumliche Form der Atome von der Werthigkeit derselben abhängen solle, weil in diesem Falle ein einwerthiges Atom nur als eine

<sup>1)</sup> Ber. 20, 3306.

<sup>2)</sup> Das. 21, 581.

<sup>3)</sup> Das. S. 584.