

Stereochemie oder Motochemie?¹⁾

von

E. Molinari.

Vom rein theoretischen Gesichtspunkte aus kann man die Entwicklung der modernen Chemie in drei geschichtlich wichtige Perioden theilen. In der ersten, von Lavoisier bis zum Jahre 1857, waren die Bestrebungen der bedeutendsten Chemiker (Berzelius, Liebig, Dumas, Laurent, Gerhardt, Wöhler etc.) auf die Analyse gerichtet, sowie auf die Darstellung und Bestimmung des Verhaltens der einzelnen bekannten natürlichen Körper. Sie charakterisirten dieselben als Individuen, indem sie ihre Eigenschaften und molekulare Grösse bestimmten, um später mit der genialen Theorie der zusammengesetzten Radicale die Functionen vieler Atomgruppen im Innern der Moleküle zu erläutern. In dieser Weise kamen sie zur Erklärung vieler bis dahin unverständlicher Fälle von Isomerie.

Die zweite Periode begann, als Kekulé seine Theorie über die Valenz des Kohlenstoffs²⁾ aufstellte und so einen der Grundsteine, auf denen die moderne Chemie sich aufbaut und welcher noch heute seine ganze Bedeutung behalten hat, schuf. Die hervorragendste Tendenz dieser Periode war, sich der inneren Natur der Moleküle zu nähern und die relative

¹⁾ Obwohl an Hypothesen, welche die mannigfaltigen chemischen Erscheinungen zu erklären bestimmt sind, kein Mangel ist, hat die Redaction doch den auf Grund der *motochemischen Hypothese* angestellten Speculationen die Veröffentlichung nicht versagen wollen, weil diese Hypothese, wenn sie vorsichtig angewandt und nicht überschätzt wird, gewiss anregend und auch fruchtbar wirken kann. — In Bezug auf die historische Einleitung des Hrn. Verf. sei Folgendes bemerkt: Eigenthümlich berührt es, dass bei der ersten Periode die synthetische Richtung mancher Forschungen gar nicht erwähnt ist; gerade solche Arbeiten, z. B. die von Kolbe und Frankland, haben die Lösung der damals schwebenden Probleme mächtig gefördert. — Der Beginn der zweiten Periode sollte in das Jahr 1852 zurückverlegt werden, weil damals Frankland zuerst den Begriff der Valenz an den Elementen der Stickstoffgruppe unzweideutig festgestellt hat. Die Signatur dieser zweiten Periode ist eben die Lehre von der Sättigungscapacität der Grundstoffe; Kekulé stand auf den Schultern Frankland's. E. von Meyer.

²⁾ Ann. Chem. 106, 156.

Stellung der verschiedenen Atome und Atomgruppen, welche in ihnen enthalten sind, kennen zu lernen. Die wichtigen und grundlegenden Arbeiten, welche hieraus hervorgingen, waren die von Kekulé über die Constitution des Benzols¹⁾ von Körner über die Bestimmung der chemischen Lage der Atome²⁾, sowie über Isomerie der aromatischen Verbindungen³⁾ desselben Forschers. Man kam hierdurch zur Kenntniss der atomistischen Structur der Moleküle; und für den wunderbaren theoretisch-praktischen Fortschritt, welcher für die organische Chemie daraus hervorging, findet sich kein Beispiel in der geschichtlichen Entwicklung irgend einer anderen Wissenschaft.

Die anorganische Chemie hat jedoch nicht mit demselben Erfolg die günstige Wirkung jener Theorie genossen, und viele Thatsachen der organischen Chemie selbst fangen heute an, sich mit der Structurchemie und Valenz in Widerspruch zu finden, in einer Weise, dass man die neuen Widersprüche, welche einander mit grosser Schnelligkeit folgen, nicht ohne bedeutende Schwierigkeit und grosse imaginelle Anstrengung in den alten Kreis einfügen kann. Ein solches Symptom, eine solche Uebergangsperiode ist nicht neu in der Geschichte der Wissenschaften. Es ist die graduelle und fortwährende Entwicklung unserer physikalischen und chemischen Kenntnisse, welche uns in eine dritte Periode der Geschichte unserer Wissenschaft überführt. Hoffen wir, dass die neue Epoche, welche wir die des Studiums der Bewegung und Stellung der Atome und Atomgruppen im Raum nennen können, sich für uns ebenso fruchtbar wie andern erweise.

Schon im Jahre 1873 stellten van't Hoff⁴⁾ und Le Bel⁵⁾ eine Theorie auf, welche für mehrere Verbindungen eine grosse Zahl Isomere erklärte und viele voraussehen liess, indem sie die Stellung im Raum der verschiedenen Atome und Atomgruppen, welche in Moleküle enthalten sind, betrachtete. — Die Mehrzahl der Chemiker hatte davon aber nur die Lehre

¹⁾ Bull. 1865, 98.

²⁾ Giorn. di scienze natur. ed econom. Palermo. 5, 1869.

³⁾ Gazz. chim. ital. 1874. 4.

⁴⁾ La chimie dans l'espace 1873.

⁵⁾ Bull. [2] 22, 337.

von dem asymmetrischen Kohlenstoff angenommen, weil damit die optische Activität vieler Körper leicht erklärt wurde. Im Jahre 1887 hat J. Wislicenus¹⁾ die Le Bel-van't Hoff'sche Theorie in ihrer vollsten Ausdehnung aufleben lassen, indem er dieselbe so ausführlich mit solcher Klarkeit und überzeugender Logik entwickelte, dass sie die Aufmerksamkeit aller Chemiker erwecken musste. Nach dieser Arbeit ist die Frage immer von Actualität gewesen, sodass nicht wenige Forscher derselben ihre Studien, sei es dafür oder dawider, widmeten.

Die structurchemischen Speculationen von Minunni²⁾ und Claus³⁾ sind sehr scharfsinnig; aber konnte man mit ihnen eine Grenze, eine Regelmässigkeit, ein Gesetz für die Folgerungen dieser neuen Art der Isomerie voraussehen? Ich werde die Kritik, welche ihnen die Anhänger der neuen Stereochemie gemacht haben, nicht wiederholen, aber mir scheint die Ausdauer, mit welcher sie sich an die alte Theorie, welche ja notorisch viele Erscheinungen nicht erklären kann (optische Isomere), anklammern, nicht genügend gerechtfertigt; während man andererseits mit der Stereochemie den grössten Theil aller in den letzten Jahren entdeckten Erscheinungen, welche mit der Structur-Theorie sehr schwer in Einklang zu bringen sind, in leichter, ich möchte fast sagen, eleganter Weise erklären kann. — Aber auch auf der Seite der neuen Stereochemiker herrscht nicht vollkommene Harmonie, sodass schon verschiedene Aenderungen an der van't Hoff'sche Theorie vorgeschlagen worden sind. V. Meyer⁴⁾ im Jahre 1888 und nachher auch Auwers⁵⁾ liessen die Möglichkeit gelten, dass, wenn es auch zwischen zwei Kohlenstoffatomen keine doppelte Bindung giebt und kein asymmetrischer Kohlenstoff existirt, eine Isomerie doch möglich ist. Sie dachten sich, dass, je nach der Natur der eintretenden substituierenden Gruppen, eine partielle Drehung von 90° oder 180° des einen Systems gegen das andere stattfinden könne, unter Bildung verschiedener

¹⁾ Ueber die räumliche Anordn. d. Atome in organ. Molekülen. 1887.

²⁾ Gazz. chim. ital. 21, 1891; 22, 1892, 123 ff.

³⁾ Dies. Journ. [2] 44, 312; 45, 1, 377, 566; 47, 139, 276.

⁴⁾ Ber. 21, 946 u. Ergebn. u. Ziele d. stereoch. Forsch. 1890.

⁵⁾ Die Entwicklung d. Stereochemie. 1890, S. 134.

bevorzugter Configurationen. Dass eine solche Annahme unhaltbar war, ging aus den Folgerungen selbst, welche sie verursachte, hervor, weil in diesem Falle kein Grund vorhanden war, warum nicht eine unendlich grosse Zahl von Rotationswinkeln für verschiedene gleich zusammengesetzte Substanzen möglich sein solle, unter Bildung zahlreicher aber nicht leicht denkbarer Isomeren. Auch in der chemischen Auseinandersetzung von Wislicenus stösst man oft auf schwache und sogar falsche Anschauungen.

Es genüge hier zu erinnern, dass er zur Erklärung der Umwandlungen der Körper der ungesättigten Reihe in die entsprechenden Stereoisomeren im Allgemeinen die Bildung intermediärer Additionsprodukte der gesättigten Reihe, welche leicht oder spontan in die neuen ungesättigten Produkte übergehen, annimmt. Schon andere Chemiker haben hervorgehoben, dass mehrere jener intermediären Produkte weder unter jenen Bedingungen noch als solche existiren können. Meinerseits bemerke ich nur, dass obgleich eine Umwandlung von gesättigten Verbindungen möglich ist, und manchmal leicht vor sich geht, trotzdem im Allgemeinen die entgegengesetzte Regel gilt. Findet aber die Umwandlung unter Bedingungen statt, bei welchen kein intermediäres Additionsprodukt entstehen kann, z. B. bei der ausschliesslichen Anwendung von Wärme, dann hält die Erklärung, welche J. Wislicenus¹⁾ für diese Umwandlungen giebt, sehr schwer stand, weil, wenn man den Stellungswechsel zwischen zwei Atomen, welche an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, annimmt, es ebenso gerechtfertigt ist, dass unter denselben Bedingungen der Platzwechsel auch zwischen den beiden Atomen, welche am andern Kohlenstoffatom gebunden sind, stattfindet. Es bleibt damit das ganze System, und folglich die Verbindung, unverändert.

Bei den Theorien von van't Hoff, Wislicenus, V. Meyer, Hantzsch u. s. w., scheint mir nicht naturgemäss, dass, während diese Forscher für einige Verbindungen mit einfacher Bindung, z. B. Aethan u. A., eine fortwährende Drehung des einen Tetraäders (Kohlenstoffatom) gegen das andere fordern, für andere Verbindungen dagegen, um die

¹⁾ A. a. O. S. 54.

Isomeriefälle zu erklären, eine bevorzugtere Stellung annehmen, bei welcher jede Rotation aufhört und eine sehr unwahrscheinliche Ruhe entsteht, welche allen natürlichen Erscheinungen widerspricht, welche letzteren nicht anders als verschiedene Bewegungsformen zu betrachten sind, bei welchen das Gleichgewicht oder die bevorzugtere Orientirung, während und ohne Unterbrechung der Bewegung selbst, stattfindet.

Diese Stereochemie mit den Tetraëdern, besonders für die von Wislicenus erklärten ungesättigten Verbindungen, schliesst etwas zu Künstliches und Unnatürliches in sich. In der That, wenn man von der tetraëdrischen Form des Kohlenstoffatoms absieht, verliert die Theorie sofort an Klarheit und Wichtigkeit. Wenn die doppelten Bindungen nicht etwas Materiell-Starres (wie es ja in der Natur thatsächlich nicht sein wird), sondern einen mehr oder weniger starken Tausch von Energie und Anziehung zwischen zwei Atomen darstellen, so versteht man nicht mehr, warum bei jenen Verbindungen, wo eine solche Energie vorhanden ist, die nicht anders als eine Form derjenigen, welche bei einfacher Bindung thätig ist und bei welcher Rotation und Bewegung angenommen wird, die Bewegung und Rotation aufhören soll.

In der organischen Chemie kommen noch zahlreiche Erscheinungen vor, welche weder mit der structurchemischen noch mit der stereochemischen Theorie erklärt werden können und für welche man die mannigfaltigsten Hypothesen, welche unter den Namen: Tautomerie¹⁾, physikalische Isomerie, Desmotropie²⁾, pseudo- und labile Formen³⁾, Alloisomerie⁴⁾ u. s. w. bekannt sind, aufgestellt hat, ohne dieselben jedoch immer in befriedigender Weise zu erklären. Ich erwähne hier auch einige wichtige Ausnahmen der van't Hoff-Le Bel'schen Theorie und der Stereochemie im Allgemeinen, und zwar: die Orthobenzilmonocarbonsäure, den Orthobenzildicarbonsäureäther und die Tetrachlorbenzilcarbonsäure von Graebe⁵⁾, welche zwei Isomere bilden;

¹⁾ Laar, Ber. 18, 648; 19, 730.

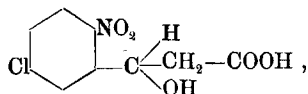
²⁾ V. Meyer, das. 20, 1732; Hantzsch, das. 20, 2801.

³⁾ A. v. Baeyer, das. 16, 2188.

⁴⁾ Michael, das. 19, 1378; 20, 556; dies. Journ. [2] 38, 5; 40, 29.

⁵⁾ Ber. 21, 2003; 23, 1344.

ferner die drei isomeren und structuridentischen Zimmtsäuren von Liebermann¹⁾; die zwei structuridentischen Orthonitrom-chlorphenylmilchsäuren von Zelinsky²⁾:



welche direct synthetisch dargestellt wurden und trotzdem nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, beide optisch inactiv; die optisch active Oxybrenztraubensäure $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CO}.\text{COOH}$ von W. Will³⁾, und vielleicht die optisch active Chlormaleinsäure von Perkin.⁴⁾ Diese letztere kann jedoch nicht mit Sicherheit zu den Ausnahmen gerechnet werden, weil die von demselben Autor ebenfalls als optisch activ beschriebene Chlorfumarsäure vor Kurzem von Walden⁵⁾ als inactiv nachgewiesen wurde. Ferner ist die neue, schon zahlreiche Reihe der Oxime und anderer Stickstoffverbindungen zu nennen, welche so eigenthümliche Fälle von Isomerie vorstellen, dass V. Meyer und Auwers eine Modification des van't Hoff'schen Gesetzes davon ableiteten, um später zu einer Theorie zu kommen, welche fast identisch mit derjenigen von Hantzsch und Werner⁶⁾ über die Stereochemie des Stickstoffs ist. Noch viele andere Ausnahmen, welche mit keiner der bisher aufgestellten Hypothesen erklärlich sind, wären den schon genannten hinzuzufügen, ich werde aber nur noch die wichtigen Untersuchungen A. von Baeyer's⁷⁾ erwähnen, welche zu der Nothwendigkeit der Existenz zweier Formeln für das Benzol führten, sowie diejenigen Ladenburg's⁸⁾, welche, obgleich auf anderem Wege, dasselbe Resultat brachten.

Aus allen diesen genannten und andern Gründen schien es mir nützlich, die Prüfung einer neuen Hypothese zu unter-

¹⁾ Ber. **23**, 141, 512, 2510; **24**, 1101; **25**, 950. ²⁾ Das. **24**, 406.

³⁾ Das. S. 406.

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 1888, 695.

⁵⁾ Ber. **26**, 212.

⁶⁾ Das. **23**, 11; Hantzsch, Grundriss d. Stereochemie. Breslau 1893, S. 56, 106.

⁷⁾ Ann. Chem. **269**, 145, 188.

⁸⁾ Ber. **20**, 65.

nehmen, welche, ohne die schon zu grosse Zahl der existirenden zu vermehren, im Gegentheil die Abschaffung fast aller, mittelst natürlicherer und allgemeinerer Speculationen, bedeutet, sowie alle die oben genannten Ausnahmen in befriedigender Weise erklärt, ohne den Weg auf neue Fortschritte in den verschiedenen Zweigen der Chemie zu verschliessen. — Da es sich um eine Hypothese von ganz allgemeinem Charakter handelt, so ist leicht vorauszusehen, dass dieselbe im Anfang nicht in vollkommener Weise durchgeführt werden konnte. Es wird wohl noch vieler Studien bedürfen, um alle Gesetze, auf welche sich dieselbe gründet, zu entdecken, und ich kann jetzt von denselben nur einige der wichtigsten anführen. Wenn ich den Zweck, welchen ich mir gesetzt habe, nicht erreichen sollte, so wird es mir schon genügen, die Aufmerksamkeit der Chemiker und Physiker auf einen neuen Gedankengang, welcher vielleicht in der Zukunft fruchtbar sein kann, gelenkt zu haben.

Hypothese der Motochemie.

Nachdem die Chemiker gefunden hatten, wie die Atome und Atomgruppen im Molekül verknüpft sind, suchten sie später die gegenseitige Stellung derselben im Raum zu kennen; sie haben aber nie versucht, die Bewegung dieser Atome im Molekül selbst zu studiren. Man weiss aber, welche grossartigen Fortschritte das Studium der Bewegung der Moleküle verursacht hat. Die dynamische Theorie ist vielleicht die fruchtbarste dieses Jahrhunderts, sowohl auf dem theoretischen als auf dem praktischen Felde, gewesen. Man nahm z. B. an, dass die Moleküle der Gase eine freie und fortwährende Bewegung besitzen und, den Gesetzen der vollkommenen Elasticität folgend, sich unter einander stossen. Hierdurch wurde unter andern die Hypothese Avogadro's begründet. In letzter Zeit dehnte man diese Theorie auch auf die Flüssigkeiten und Lösungen aus, und die Folgen waren die schönen Erfindungen van't Hoff's und Anderer, mit neuen Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung. Mit derselben Logik schien es mir, dass man mit Erfolg das Studium der Bewegung der Atome in Angriff nehmen könnte.

Von der Betrachtung einer natürlichen Thatsache aus-

gehend, welche nichts anderes als der Spiegel vieler anderer analoger ist, z. B. dass die Natur unserer Erde, ihr wesentliches Sein, nicht nur von der Lage, welche sie gegenüber der Sonne im Sonnensystem einnimmt, sondern auch von ihrer Eigenbewegung um sich selbst und der um die Sonne abhängt, wodurch folglich auch die Natur des Sonnensystems selbst beeinflusst wird, schien mir consequenter Weise, dass die Natur eines Körpers nicht nur von der Lage der Atome im Molekül, sondern auch von der Bewegung derselben abhängen sollte. Ich fragte mich, ob die Differenz bei zwei Verbindungen, welche dieselbe Atomzahl und dieselbe Gruppierung (Structur) besitzen, und trotzdem nicht identisch sind (Stereoisomere, Alloisomere, Tautomere u. s. w.), nicht von der Möglichkeit zweierlei Art von im Molekül stattfindenden Bewegungen, mit denselben Elementen ausgeführt, welche in derselben Weise im Raum vertheilt sind, abhängen könnte. Es sei z. B.

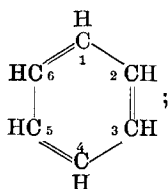
eine Verbindung $\begin{array}{c} \text{a} \\ \diagup \\ \text{C} \text{---} \text{a} \\ \text{---} \text{b} \\ \diagdown \\ \text{b} \end{array}$ gegeben. Man kann nun annehmen,

dass, wenn jenes System sich in Bewegung befindet, das Kohlenstoffatom vier Bewegungen in vier Zeiteinheiten, weil er vierwerthig ist, ausführt, indem er successiv gegen a, gegen das andere a, dann gegen b, und endlich gegen das andere b stösst und dieselbe periodische Bewegung immer wieder erneuert. Die Stösse wiederholen und folgen sich mithin in nachstehender Ordnung: a. a. b. b, a. a. b. b, — Es ist aber mit denselben Elementen, ohne die Structur zu ändern, eine andere Art der Bewegung, von der ersteren verschieden, möglich; und in der That, wenn der Kohlenstoff das Atom a zuerst stösst, dann b und darauf das zweite a und das zweite b, so ist auch die Reihe, mit welcher sich die Stösse folgen, ganz verschieden, d. h.: a. b. a. b, a. b. a. b, — Eine dritte Bewegung a. b. b. a ist nicht möglich, weil sich nur die erste wiederholen würde, und zwar in der Reihe:

a. b. b. a, a. b. b. a, a. b. b. a, ;

man trifft hierbei eine Phase von 4 Zeiteinheiten, mit welcher die Reihe a. a. b. b wiedergegeben ist, und welche mit der ersten Bewegung, die wir betrachtet haben, identisch ist.

Wählen wir als anderes Beispiel das Benzol:



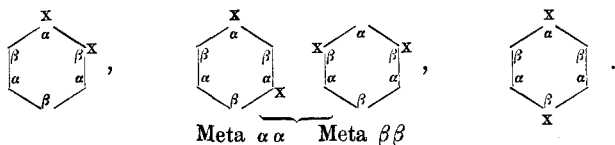
wenn wir die Bewegung der einzelnen Kohlenstoffatome betrachten und für die doppelte Bindung eine beschleunigtere Bewegung annehmen, d. h. dass zwischen zwei Kohlenstoffatomen die zwei Stösse consecutiv und untrennbar in einer Zeiteinheit ausgeführt werden, dann haben wir folgende Bewegung: In der ersten Zeiteinheit wird das Kohlenstoffatom C_6 die doppelten Stösse gegen C_1 ausführen (bezeichnen wir diese Bewegung mit (A)), in der zweiten Zeiteinheit wird es das Wasserstoffatom stossen (bezeichnen wir es mit (b)), in der dritten Zeiteinheit wird es das Kohlenstoffatom C_5 stossen (bezeichnen wir es mit (a)), so folgt und wiederholt sich die Bewegung in folgender Reihe: A. b. a, A. b. a, Es ist aber noch eine andere Bewegung möglich, und zwar: wenn nach dem doppelten Stoss (A), der einfache (a) folgt und zuletzt der Stoss (b), dann folgt und wiederholt sich die Bewegung so: A. a. b, A. a. b Es sind also die zwei Bewegungen A. b. a und A. a. b von einander verschieden, und können nicht, in Folge der Wiederholung, in einander umgewandelt werden; keine andere Art der Bewegung ist noch möglich ausser diesen zwei. Dieselbe Erscheinung haben wir bei jedem Kohlenstoffatom des Benzols, welches also zweierlei Bewegungen in sich schliesst (bezeichnen wir dieselben mit α und β). Es folgen hieraus entweder zwei verschiedene Benzole, oder nur ein einziges, welches aber die zwei Bewegungen gleichzeitig in sich einschliesst, z. B. die Kohlenstoffatome C_1, C_3, C_5 mit Bewegung α , die übrigen mit β . Die Differenz wird dann nur bei den Benzolderivaten zum Vorschein kommen, und zwar: entweder durch zwei verschiedene Benzolkerne:



oder durch einen einzigen Benzolkern, welcher aber zweierlei Arten von Kohlenstoffatomen enthält:



(gemischte Formel). Mit der ersten Annahme würde die Zahl der Stellungsisomeren doppelt so gross werden als diejenige, welche heute angenommen wird, was nicht sehr wahrscheinlich ist; mit der gemischten Formel dagegen wird die Zahl der Isomeren nicht viel vermehrt, so z. B. für die Bisubstitutionsprodukte werden mit der Kekulé'schen Formel 3 Stellungsisomere (1 Ortho, 1 Meta, 1 Para) vorausgesehen, mit der neuen Formel dagegen sind 4 Stellungsisomere (1 Ortho, 2 Meta und 1 Para) möglich, wie dies aus folgenden Schemata ersichtlich ist:



Uebrigens hat auch Körner¹⁾ nachgewiesen, dass man nach der Kekulé'schen Formel zwei metaisomere Bisubstitutionsprodukte annehmen muss. Die Isomeren nehmen bei den gemischten Substitutionsprodukten zu, es sind aber für die Motoisomerie mehrere andere Bedingungen erforderlich, welche, wie ich unten zeigen werde, den Ueberschuss der Isomeren und auch die Möglichkeit von zwei Benzolmonosubstitutionsprodukten ausschliessen.

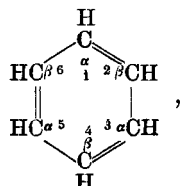
Man kennt die, seit mehreren Jahren andauernde Discussion über die Möglichkeit der Existenz von zwei Orthobisubstitutionsprodukten des Benzols, nach Kekulé'scher Formel und zwar ob die Stellung 2 wirklich gleich der Stellung 6 sei. Dieser Zweifel, welcher zuerst von A. von Baeyer²⁾ erhoben, und im Jahre 1869 zuerst von Körner (a. a. O.) als eine natürliche Folge der Auffassung der Kekulé'schen Benzolformel nachgewiesen wurde, ist später von

¹⁾ Giorn. di Scienze Natur. ed Econ. 1869, 5.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1868, 120.

Ladenburg¹⁾ wiederholt und mit grosser Beharrlichkeit wieder aufgenommen worden. — Aber weder die Kekulé'sche Erklärung²⁾ über die Mobilität der Wasserstoffatome, noch diejenigen von V. Meyer und Anderen haben diese Frage in befriedigender Weise gelöst, und nur in letzterer Zeit scheint sich aus den Baeyer'schen Arbeiten etwas Licht über dieselbe zu verbreiten.

Bei unserer neuen motochemischen Benzolformel:



bei welcher die doppelten Bindungen nichts anderes als Bewegung (Energie) bedeuten, springt sofort in die Augen, wie das Kohlenstoffatom 2 ganz gleich dem 6 ist; beide besitzen dieselbe Lage gegenüber C_1 , beide haben dieselbe Bewegung, beide erzeugen denselben Effect. Es ist also mit der Motochemie nachgewiesen, dass zwei Orthobisubstitutionsprodukte nicht existiren können und damit bliebe die Kekulé'sche Constitutionsformel des Benzols noch bestehen.

Man kennt heute in der organischen Chemie viele sog. molekulare Umlagerungen, welche gewöhnlich erklärt werden durch die Annahme der Bildung eines intermediären Produkts, welches durch katalytische und autokatalytische Kräfte in ein der ursprünglichen Verbindung isomeres Produkt zersetzt wird, und die Theorie van't Hoff-Wislicenus bezüglich der Umwandlung von ungesättigten Verbindungen in die entsprechenden Stereoisomeren gründet sich sogar einzig und allein auf diese Annahme. Die Arbeiten vieler Chemiker³⁾ haben bewiesen, dass in der That diese molekularen Umlagerungen

¹⁾ Ann. Chem. 156, 265; 159, 24.

²⁾ Das. 162, 86.

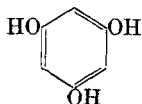
³⁾ A. Michael, dies. Journ. [2] 38, 21; 46, 209 u. s. w. — Anschütz, Ann. Chem. 254, 173. — V. Meyer, Ber. 21, 513; Ann. Chem. 250, 230. 240; Gazz. chim. ital. 19, 580. — Delisle, Ann. Chem. 269, 74. — Skraup, Monatsh. 12, 107. — Auwers, Ber. 25, 3228. — Tanatar, Ann. Chem. 273, 31.

gewöhnlich von anderen Ursachen herrühren (Licht, Wärme u. s. w.), und dass viele als intermediär angenommenen Produkte nicht existieren haben und manche andere praktisch nicht existieren können. Die stereochemische Erklärung des angeblichen Platzwechsels einiger Atomgruppen im Molekül scheint mir auch nicht ganz natürlich und plausibel, wenn man bedenkt, dass durch sie sehr oft das immerhin der Existenz der Moleküle nöthige Gleichgewicht der Masse zerstört wird. Wenn man ferner den Studien Bischoff's¹⁾ Rechnung trägt, so scheint dieser Platzwechsel noch unwahrscheinlicher wegen Mangels an Platz im Molekül selbst, denn dieser ist schon von anderen Atomgruppen besetzt, die so angeordnet sind, dass sie den grösstmöglichen Platz einnehmen, um das Maximum der Schwingungsweite ausführen zu können. Mit der Motochemie kann man dagegen alle diese Erscheinungen in einfachster Weise erklären, indem man die Aenderung der Bewegungen eines Atoms oder einer Atomgruppe annimmt, ohne Platzwechsel, also bei unveränderter Structur. — Ebenso erklärt die Motochemie in befriedigender Weise die Thatsache, dass die Verbindungen, welche eine doppelte Bindung enthalten, oft nicht sehr stabil sind und leicht Additions- und Oxydationsprodukte an der Stelle der doppelten Bindung geben. Wir haben schon gesehen, dass die doppelten Bindungen als eine Anhäufung der Energie betrachtet werden können, sodass folgerichtiger Weise bei den chemischen Erscheinungen die Reaction vorzugsweise da, wo mehr Energie vorhanden ist, stattfinden wird.

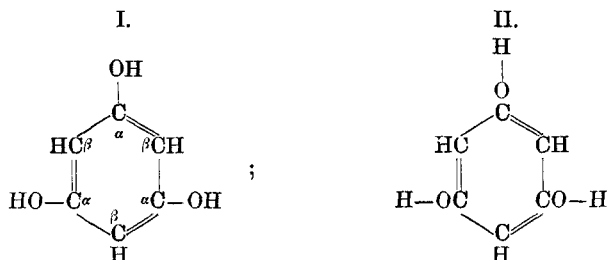
Eine andere wichtige Erscheinung, welche bis heute noch nicht in befriedigender Weise erklärt wurde, und darum verdient, besonders betrachtet zu werden, ist die, welche sich auf das Verhalten vieler Verbindungen bezieht, die einmal als Chinone, ein andermal als Hydrochinone und im Allgemeinen mit der Phenol- C.OH oder Ketongruppe CO reagiren. Auch hier giebt uns die motochemische Isomerie die leichteste Erklärung. Ich wähle das historisch wichtigste Beispiel; alle anderen ähnlichen Erscheinungen werden in entsprechender Weise ihre Erklärung finden. Das Phloro-

¹⁾ Ber. 24, 1085.

glucin, für welches auch A. v. Baeyer die Constitutionsformel



annimmt, verhält sich bald als Triketon, bald als Triphenol. Wenn wir die Bewegung im Atomcomplex $\gg C.O.H$ betrachten, so sieht man, dass das Kohlenstoffatom in einem gewissen Moment das Sauerstoffatom stossen wird, nachdem das letztere schon das Wasserstoffatom, welches sich jetzt in der weitesten Stelle von $\gg C.O$ befindet, zurückgestossen hat. Es ist klar, dass in diesem Moment die Verbindung als Keton sich verhalten wird. In dem Augenblick aber, in dem das Sauerstoffatom das Wasserstoffatom stösst, nachdem es vom Kohlenstoffatom an die weiteste Stelle zurückgestossen wurde, werden wir die Gruppe $-OH$ haben und natürlicher Weise wird die Verbindung als Phenol reagiren. Somit, je nach den physikalischen und chemischen Bedingungen, welche praktisch bekannt sind, wird die eine oder die andere Reaction eintreten, sodass wir das Phloroglucin mit den zwei folgenden motochemischen Strukturformeln bezeichnen können:



Die Formel I repräsentirt die Phenol-, die Formel II die Ketonverbindung. — Eine andere Erklärung dieser Erscheinung wäre die, dass einmal die 3 Kohlenstoffatome des Kerns mit OH-Gruppen, die Bewegung α , ein anderes Mal die Bewegung β ausführen, jedoch sollte in Folge hiervon die thatsächliche Scheidung der beiden Phloroglucine möglich sein.

Einer der wichtigsten Vortheile der Motochemie bei der Erklärung aller dieser Reactionen besteht darin, dass durch

sie keine der am sichersten bewiesenen chemischen Structurformeln irgend einer Verbindung verändert wird. So besteht z. B. eines der wichtigsten, unterscheidenden Merkmale der Benzolverbindungen gegenüber denen der aliphatischen Reihe in der grösseren Stabilität und Widerstandsfähigkeit der ersteren gegen kräftige chemische Reagentien; das wird im Allgemeinen der eigenthümlichen Structur des Benzols zugeschrieben, das mit seinem besonderen Kern ganz unberührt durch seine zahlreichen Derivate hindurchgeht. Mit der Motochemie wird diese Structur des Kerns immer intakt gelassen, was in vollkommener Harmonie mit den Eigenschaften aller Verbindungen dieser Klasse steht. Alle anderen bisher bekannten Hypothesen hingegen verändern häufig die Structur des Benzolkerns, um eigenthümliche chemische Reactionen zu erklären, sodass man fast sagen könnte, dass seine wichtigsten, diese Klassen unterscheidenden Eigenschaften nicht mehr existiren: eine Annahme also, welche in keiner Weise der Wirklichkeit entspricht. — Dass in der That die Structuränderung vieler jener Verbindungen oft nicht wahrscheinlich und mehrfach sogar unmöglich ist, geht sehr klar aus den zahlreichen Arbeiten, welche H. Goldschmidt¹⁾ und seine Schüler in den letzten Jahren ausgeführt haben, hervor. Es wird durch sie nachgewiesen, dass viele vermeintlich tautomere Verbindungen in keinem Moment ihrer Existenz eine veränderte Structur besitzen. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens derselben Verbindungen muss daher nicht mehr in einer Structuränderung oder einer molekularen Umlagerung gesucht werden, sondern in der verschiedenen Bewegung der Atome oder Atomgruppen, d. h. in der Motoisomerie.

Anwendung der Motochemie.

Die ungeheuer grosse Anzahl der bekannten Körper, die Unsicherheit über die wahre Constitution vieler derselben, die Unvollkommenheit und Ungenauigkeit, mit welcher manche beschrieben wurden, die bisweilen als unzulänglich sich erweisende Methode, durch welche viele Erscheinungen feiner

¹⁾ H. Goldschmidt u. J. Holm, Ber. 21, 1016. — H. Goldschmidt u. E. Molinari, das. S. 2557. — H. Goldschmidt, das. 22, 3109; 23, 253.

Natur mehreren Chemikern¹⁾ entgangen sind, bilden ebenso viele Schwierigkeiten der leichten Anwendung der Motochemie. Sie sieht auch eine gewisse Zahl neuer, bis heute unbekannter Isomeren voraus; das darf aber nicht überraschen, wenn man bedenkt, dass auch viele andere Hypothesen zu demselben Ergebnisse führen. Nimmt man z. B. für das Pyridin die Körner'sche Constitutionsformel an, so sieht man 10 gemischte Bisubstitutionsisomere, 30 Tri-, 60 Tetra- und 120 gemischte Pentasubstitutionsisomere voraus, welche aber noch lange nicht alle dargestellt wurden.

Die Beobachtung der chemischen Erscheinungen führte mich zur Aufstellung einiger Regeln, welchen die Motochemie unterworfen ist. Sie werden sehr wahrscheinlich unvollkommen sein, aber ein eingehenderes Studium dieser Hypothese und die Discussion, welche sie vielleicht veranlassen wird, werden zu ihrer Vervollkommnung beitragen:

I. Wenn zwei Atome gleicher Elemente unter einander mit zwei oder mehr Valenzen gebunden sind, hat man Anhäufung von Energie, d. h. die zwei oder drei Stösse finden in einer Zeiteinheit statt (z. B. $>C=C<$; $-N=N-$; $-C\equiv C-$); dasselbe geschieht, wenn alle Valenzen eines Elements mit einem einzigen Atom eines anderen Elements mit höherer Werthigkeit gebunden sind (z. B. $>C=O$, $-C\equiv N$, $-N=O$ u. s. w.), was in vollkommenster Harmonie mit den wichtigsten Eigenschaften (grosse Reactionsfähigkeit) der Ketone, Nitrile u. s. w. ist, und sogar den Grund eines solchen charakteristischen Verhaltens erklärt.

II. Es ist klar, dass die Verbindungen, bei welchen die Motoisomerie möglich ist, wegen der Natur der sie zusammensetzenden Elemente nur eine der möglichen Bewegungen als normalen Zustand vorziehen werden und es äusserer, mehr oder weniger kräftiger Angriffe bedarf, um die Umwandlung in einen anderen isomeren Zustand hervorzurufen; immerhin unter der Bedingung, dass auch die innere Anordnung der Atomgruppen dazu

¹⁾ Z. B. bei dem Studium der Stereoisomeren, Ber. 20, 1509, 2766; 23, 2327 u. s. w.

günstig ist. So z. B. wenn in einer Verbindung das Radical, welches eine Motoisomerie zu verursachen im Stande wäre, von anderen, unter einander gleichen Radicalen gleichförmig umgeben ist, so werden diese auf das Radical in allen Richtungen eine gleichmässige Wirkung in der Weise ausüben, dass die ganze Verbindung überaus stabil wird und sogar eine Motoisomerie unmöglich macht. Es geht daraus hervor, dass für die Motoisomerie eine Asymmetrie der Atomgruppen, welche im Molekül enthalten sind, nothwendig ist, aber in viel weitgehenderer Weise, als dies bis heute angenommen wurde. Die Asymmetrie ist nicht nur von der Natur der Elemente abhängig, sondern auch von der Menge und der Valenz derselben. Nehmen wir z. B. an, dass die Atome aller Elemente dasselbe Volum besitzen, so folgt daraus, dass in einer Verbindung C.a.b.c.d oder C.b.b.a.c oder C.a.a.a.b etc., wo a.b.c.d einfache einwerthige Atome vorstellen, eine Asymmetrie der Qualität der Elemente vorhanden sein wird, nicht aber der Quantität (auf Volum bezogen), nicht der Valenz, immerhin unter Annahme der gleichmässigen Vertheilung im Raum, wie beim regulären Tetraëder. In jenen Verbindungen wird also eine enantiomorphe Isomerie, aber keine Motoisomerie möglich sein. Die Wichtigkeit der Valenz tritt noch besser hervor, wenn man annimmt, dass trotzdem zwei Atomgruppen dieselbe Atomzahl enthalten, sie nichts desto weniger eine Asymmetrie im Molekül bewirken können, wenn die Summe der Valenzen der Atome in beiden Gruppen verschieden ist, z. B. in: $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $>\text{N.OH}$ etc.; sie werden also verschiedene Einflüsse auf eine bestimmte Atomgruppe ausüben. —

Ich glaube ferner, dass diese weiter ausgreifenden Ansichten über die Asymmetrie im Allgemeinen auch sehr nützlich sein könnten bei der Erklärung des anormalen optischen Verhaltens (Inaktivität) vieler Verbindungen, welche asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten.

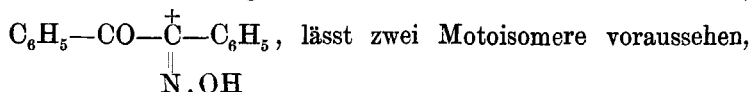
III. Sind in einer Verbindung mehrere der Motoisomerie fähige Atomgruppen enthalten, so werden alle ihre Bewegung ändern müssen, auch wenn nur eine derselben, veranlasst durch äussere geänderte Zustände, ihre Bewegung ändert; sind jene Gruppen ähnlicher Natur in gerader Zahl

vorhanden, so kann eventuell die Hälfte in einem Sinne und die andere Hälfte in anderem Sinne sich bewegen.

Mit dem griechischen Buchstaben μ , vor den Namen oder die Formel gesetzt, kann man leicht eine motoisomere Verbindung unterscheiden.

Ich werde jetzt einige praktisch wichtige Fälle betrachten, welche bis heute durch die verschiedensten Hypothesen erklärt wurden, durch die Motochemie aber alle unter derselben Regel zusammengefasst werden, werde jedoch hierbei viele specielle oder nebensächliche Fälle übergehen, es Jedem überlassend, diese neue Hypothese auf specielle Erscheinungen, welche ihn näher interessieren, anzuwenden.

Oxime. Ich nehme in allen diesen Verbindungen die Gruppe $>C \equiv N.OH$ an, weil sie in den letzten Jahren durch die Arbeiten von Auwers und V. Meyer¹⁾, von Goldschmidt²⁾, Hantzsch³⁾, Minunni und Carselli⁴⁾ nachgewiesen wurde, und weil auch Claus und Beckmann dieselbe Gruppe für mehrere Verbindungen annehmen. Das Benzilmonoxim,



wenn man das an Stickstoff gebundene Kohlenstoffatom betrachtet, bei welchem zweierlei Bewegungen möglich sind. Es kann in der That in den zwei ersten Zeiteinheiten die zwei seitlichen Kohlenstoffatome stossen, und in den zwei anderen Zeiteinheiten das Stickstoffatom. Man hat aber eine andere Bewegung, wenn die Stösse abwechselnd zwischen Stickstoff und Kohlenstoff geschehen. Wir wollen ein für alle Mal die Stösse zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff mit a, zwischen Kohlenstoff und Stickstoff mit b bezeichnen. Die zwei Bewegungen kann man so ausdrücken: I. a. a. b. b, II. a. b. a. b. Andere Bewegungen sind nicht möglich und in der That sind auch nur 2 Monoxime bekannt.

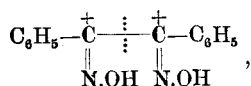
¹⁾ Ber. 21, 788; 22, 537, 1531, 1996; 23, 3539; 24, 3267 etc., ferner: Auwers, Die Entwickl. d. Stereochem. 1890 u. Ber. 26, 788.

²⁾ Ber. 22, 3101; 23, 2179; 24, 2552.

³⁾ Das. 24, 36, 1192, 3514 etc.

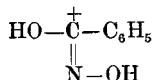
⁴⁾ Gazz. chim. italian. 21, 1891. S. 136; 22, 1892.

Für das Benzildioxim sind 3 Motoisomere möglich:

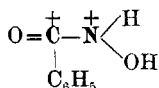


und zwar I und II wie für das Monoxim und ein drittes, wenn eine Hälfte des Moleküls nach I und die andere Hälfte nach II sich bewegt. Sehr wahrscheinlich wird dies letztere Oxim, mit gemischter Bewegung, das weniger beständige sein. Auch hier wird die theoretische Voraussetzung durch die Praxis bestätigt.

Bei der Benzhydroxamsäure von der Formel:

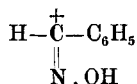


(es sei c = Stoss zwischen C und O) sind 3 Motoisomere möglich, und zwar: I. a.b.b.c, II. a.c.b.b, III. a.b.c.b; nimmt man dagegen für dieselbe die Formel:



an, so sind 2 Motoisomere möglich, weil dann die zwei Stösse gegen Sauerstoff (nach Regel I) untrennbar und in einer Zeiteinheit geschehen, wir haben also: I. a.(c.c).b, II. a.b.(c.c). In ähnlicher Weise kann man die 2 motoisomeren Oximidobernsteinsäureäther von Ebert und Piutti erklären.

Für das Benzaldoxim sollten, wenn man die Constitutionsformel:

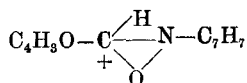


annimmt, 3 Motoisomere möglich sein (d = Stoss zwischen C und H): I. a.b.b.d, II. a.d.b.b, III. a.b.d.b; bisher sind nur 2 Isomere bekannt. Verfolgt man aber die Arbeiten Beckmann's¹⁾ und Goldschmidt's²⁾ sowie die über dieselben entstandene Polemik näher, so überzeugt man sich leicht, dass die Existenz eines dritten Benzaldoxims sehr wahrscheinlich ist. Mit der Motochemie kann man auch die Thiophenaldoxime und Furfuraldoxime von Gold-

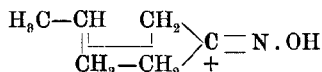
¹⁾ Ber. 22, 429, 514, 1533, 1996; 23, 3331 etc.

²⁾ Das. 22, 3101; 23, 2179; 24, 2552.

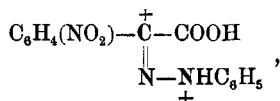
schmidt und Zanoli¹⁾, sowie die zwei entsprechenden Azo-äther²⁾:



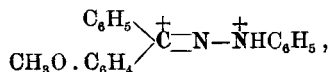
erklären. Auch die 2 β -Methylpentamethylenketoxime von Semmler³⁾:



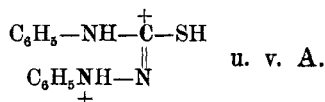
stimmen ganz überein mit den Voraussetzungen der Motochemie, weil hier die Asymmetrie des Moleküls vorhanden ist und 2 Bewegungen möglich sind: I. a.a.b.b., II. a.b.a.b. — In derselben Weise, wie die genannten, kann man alle isomeren Oxime, sowie die ihnen eventuell entsprechenden Salze⁴⁾ erklären; und mit derselben Leichtigkeit auch die 2 o-Nitrophenylglyoxylsäurehydrazone⁵⁾:



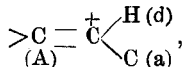
die 2 Phenylhydrazone des Anisylphenylketons⁶⁾:



die 2 Diphenylthiosemicarbazide⁷⁾:



Ungesättigte Säuren. — Sie enthalten immer eine oder mehrere folgender Atomgruppen



¹⁾ Ber. 25, 2573.

²⁾ A. Werner, Ber. 23, 2338; Hantzsch, das. 24, 13.

³⁾ Ber. 25, 3518.

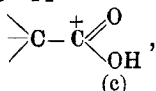
⁴⁾ Hantzsch, das. 26, 929.

⁵⁾ Fehrling u. Krause, das. 23, 1574, 3617.

⁶⁾ Hantzsch, Kraft u. Overton, das. 24, 3524; 26, 9.

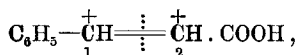
⁷⁾ Markwald, das. 25, 3099.

bei welchen 2 Bewegungen möglich sind: I. A.d.a, II. A.a.d, ausserdem die Carboxylgruppe:

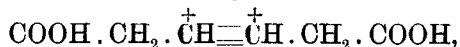


welche ebenfalls 2 Bewegungen haben kann: I. a.c.(c.c), II. a.(c.c).c. In dieser Weise lassen sich die Isomerie der Fumar- und Maleinsäure und die der ihnen ähnlichen Derivate, sowie die Isomerie von Eruka- und Brassidinsäure¹⁾ sehr leicht erklären.

Die drei von Liebermann (a. a. O.) dargestellten isomeren Zimmtsäuren:



können weder mit der Structurtheorie, noch mit der Stereochemie erklärt werden, während sie ihre Rechtfertigung durch die Motochemie leicht finden. In der That, die zwei Kohlenstoffatome C₁ und C₂ können die 2 Bewegungen I und II geben, und entsprechen somit zwei Motoisomeren. Man kann aber ausserdem auch annehmen, dass ein Theil des Moleküls mit C₁ die Bewegung I, und der andere Theil mit C₂ die Bewegung II besitze, in ähnlicher Weise wie bei dem Benzildioxim; hiermit wäre das Vorhandensein eines dritten Motoisomeren gerechtfertigt. — Auch die sehr wahrscheinliche Existenz von zwei isomeren Hydromuconsäuren,



auf welche A. v. Baeyer und Rupe²⁾ aufmerksam gemacht haben, die auch aus den Versuchen Ostwald's³⁾ hervorgeht, ist leicht zu verstehen.

Die Hydrophthal- und Hydroterephthalsäuren, welche von A. v. Baeyer⁴⁾ dargestellt und studirt wurden, und zwar die sogenannten malenoiden und fumaroiden Isomeren sind leicht durch die Motochemie zu erklären, weil zwei Carb-

¹⁾ A. Holt, Ber. 25, 1690.

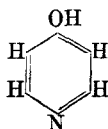
²⁾ Ann. Chem. 256, 15.

³⁾ Dies. Journ. [2] 31, 460.

⁴⁾ Ann. Chem. 245, 103; 251, 257; 256, 1; 258, 1; 266, 169; 269, 145.

oxylgruppen, welche zwei verschiedene Bewegungen haben können, vorhanden sind. Betrachtet man ferner die cyklischen Verbindungen, in welchen in demselben Kerne zwei gleiche, der Motoisomerie fähige Gruppen vorhanden sind, so tritt Motoisomerie erst dann ein, wenn diese Gruppen an Kohlenstoffatome gebunden sind, welche in vier Zeiteinheiten sich bewegen (d. h. keine doppelte Bindungen besitzen). Man kann folglich nun sich sehr leicht erklären, wie für die $\Delta^{2,5}$, Δ^2 und Hexahydroteterephtalsäuren, sowie für die $\Delta^{3,5}$, Δ^4 , Δ^3 und Hexahydrophthalsäuren eine Motoisomerie möglich ist, während für die 12 anderen Structurisomeren keine Motoisomerie vorhanden ist.

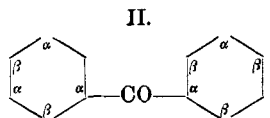
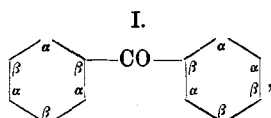
Ketone und ähnliche Verbindungen. In derselben Weise, wie die zwei Phloroglucine, kann man auch die Succinylbernsteinsäureäther, die Dioxychinondihydrodicarbonsäureäther und Hydrochinondicarbonsäuren erklären, sowie das Pyridon:



und analoge Körper, ohne damit die Structur des Pyridinkerns, welche für das erste Mal von Körner¹⁾ vorgeschlagen wurde, zu ändern. Der Thioharnstoff kann auch zwei Motoisomere

geben, wenn man die Formel $+C \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow SH \\ \text{+} \\ NH_2 \end{matrix}$ annimmt. Die zwei

isomeren Benzophenone können so erklärt werden, dass in einem Fall der Ketonkohlenstoff an Kohlenstoffatome der beiden Benzolkerne, welche dieselbe Bewegung β haben, gebunden gedacht wird, im andern Fall an solche, welche dieselbe Bewegung α haben:



¹⁾ Giorn. di scienze Natur. ed Econ. Palermo 1869. 5.

In analoger Weise erklären sich die zwei, vor Kurzem von Schall¹⁾ dargestellten motoisomeren Carbodiphenylimide: I. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$, II. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ und so viele andere Verbindungen, welche unter den Namen Tautomere oder Stereoisomere bekannt sind.

Mehrere Chemiker²⁾ meinen, dass die Acetessigsäure in zwei Modificationen existirt. Mit der Motochemie kann man das verschiedene Verhalten dieser Säure leicht erklären, ohne eine unwahrscheinliche Strukturverschiedenheit annehmen zu müssen. Es genügt, die zwei möglichen Bewegungen der Carboxylgruppen in Betracht zu ziehen.

Anorganische Chemie. — Heteromorphie: Die Verbindungen, welche dieser Klasse angehören, haben die Fähigkeit, in wesentlich verschiedenen Formencomplexen zu krystallisiren. Man hat diese Erscheinung in verschiedener Weise zu erklären versucht; ich glaube aber, dass man mit Hülfe der Motochemie leicht zu einer einheitlichen Erklärung kommen

wird. So z. B. beim Eisensulfat $+\text{S} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{=O} \\ \text{O} \end{array} \text{Fe}$ sieht man

sofort, dass der Schwefel in 4 Zeiteinheiten die 4 Sauerstoffatome in zweierlei Weise stossen kann, und das entspricht wahrscheinlicher Weise den zwei Krystallformen (rhombische und monokline). Auch für das Calciumcarbonat, wenn wir die Formel $\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{=O} \\ \text{O} \end{array} \text{Ca}$ annehmen, kann die rhombische und hexagonale Form erklärt werden. Ebenso lässt sich wenn wir

für die Titansäure folgende Constitution $\text{Ti} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{=O} \\ \text{O} \end{array} \text{Ti} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{=O} \\ \text{O} \end{array}$ annehmen, der

Trimorphismus dieser Verbindung erklären.

Bevor ich zum Ende komme, möchte ich noch erwähnen,

¹⁾ Ber. 25, 2880.

²⁾ Th. Zincke, Ber. 17, 3030; Nef, Ann. Chem. 266, 52; Freer, dies. Journ. [2] 45, 414.

dass mit der Motochemie viele thermochemische Erscheinungen, durch welche sich mehrere sogenannte Stereoisomere unterscheiden, leicht erklärt werden, während dieselben mit der Stereochemie nicht in Harmonie zu bringen sind. Es ist ja leicht begreiflich, dass bei zwei verschiedenen Bewegungen derselben Verbindung verschiedene Energiegrössen in Anspruch genommen werden können, was aber nicht bei der einfachen Stellungsänderung der Fall sein wird. Die Untersuchungen Louguinine's¹⁾ und Stohmann's²⁾ bestätigen vollkommen diese Hypothese, und die Schlüsse, zu welchen Tanatar³⁾ bei dem Studium der Fumar- und Maleinsäure gekommen ist, finden ihre glänzende Deutung in der Motochemie.

Bei dieser Gelegenheit kann ich nicht umhin, dem Herrn Prof. Körner meinen besten Dank auszusprechen für das viele historisch wichtige, litterarische Material, welches er mir mit so grosser Bereitwilligkeit zur Verfügung gestellt hat.

Mailand, Organ.-chem. Laborat. d. Landwirthschaftlichen Hochschule, Mai 1893.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXXIV. Zur Kenntniss des Chinolins und seiner Derivate;

von

Ad. Claus.

Im Folgenden beginne ich die Zusammenstellung einer Reihe von Untersuchungen, welche zum Theil schon vor 3 und 4 Jahren ausgeführt sind, zum Theil gegenwärtig noch fortgesetzt werden. Es sind diese Untersuchungen zunächst hervorgegangen aus dem Bedürfniss, die einfachsten Derivate des Chinolins, über deren Eigenschaften und Beziehungen bis-

¹⁾ Compt. rend. **106**, 1289; 1889 (Osipoff).

²⁾ Dies. Journ. [2] **40**, 341—346.

³⁾ Ann. Chem. **273**, 54—55.