

Durch meinen Vorschlag würde auch für späterhin noch aufzufindende Zucker der Gruppe II in einigen Fällen der Name im Voraus schon gegeben sein; so z. B. ist es nicht unwahrscheinlich, dass noch ein Zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ gefunden wird, der bei der Inversion in Dextrose und Arabose zerfällt und der dann den Namen Arabiose würde erhalten können.

131. Conrad Laar: Ueber die Möglichkeit mehrerer Strukturformeln für dieselbe chemische Verbindung.

(Eingegangen am 10. März.)

Gegenüber der bewundernswürdigen Uebereinstimmung, welche die Verhältnisse der Isomerie im grossen Ganzen mit der herrschenden Strukturtheorie zeigen, erregen diejenigen Fälle ein um so grösseres Interesse, in welchen die Thatsachen die Theorie theils zu übertreffen, theils hinter derselben zurückzubleiben scheinen; jenes da, wo mehr isomere Verbindungen darstellbar sind, als die Theorie erwarten lässt, dieses, wo die Theorie Isomerien voraussetzen gestattet, welche sich als nicht realisirbar erweisen. Von jenen Vorkommnissen, welche bekanntlich zur Annahme einer sogenannten geometrischen Isomerie geführt haben, soll in den folgenden Zeilen nicht weiter die Rede sein, welche vielmehr den Zweck haben, die Möglichkeit einer gewissen Erklärung der zweiten Art von Ausnahmefällen zu erörtern.

§ 1. Man nimmt bei diesen Fällen, in welchen es sich also um Identität statt erwarteter Isomerie handelt, bekanntlich labile Atomgruppierungen an, welche im Momente des Entstehens durch Umlagerung in stabile übergehen sollen, und pflegt neuerdings, nach dem Vorgange von Baeyer¹⁾, diese hypothetischen labilen Verbindungen mit dem Präfix »Pseudo« zu bezeichnen. Gegen eine solche Erklärung ist gewiss in manchen Fällen kaum etwas einzuwenden; indessen ist sie doch nicht überall ganz befriedigend. Abgesehen davon, dass man sich keine Rechenschaft darüber geben kann, warum überhaupt die eine Art der Gruppierung unbeständig sein soll, ist es besonders als unwahrscheinlich auffallend, dass diejenige Bindungsweise, welche in dem einen Körper die labile zu sein scheint, in einem anderen umgekehrt sich stabil erweist, wie beispielsweise einerseits die

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2188.

von Baeyer und seinen Mitarbeitern¹⁾ für das Isatin und das Carbostyryl, andererseits die von Hantzsch²⁾ für das Lutidostyryl und von von Pechmann³⁾ für das (Ortho-) Pyridon aufgestellten Formeln zeigen. In noch anderen Fällen lassen verschiedene Bildungs- und Umsetzungsarten einer Verbindung mehrere Strukturformeln als ganz gleichberechtigt erscheinen.

Es haben sich denn auch in letzter Zeit von verschiedenen Seiten Stimmen gegen eine allzu starre Handhabung der Valenz- und Strukturtheorie erhoben. Den ausgesprochenen Ideen hat jedoch erst ganz kürzlich Zincke einen concreteren Ausdruck gegeben, indem er, gelegentlich einer in Gemeinschaft mit Bindewald publicirten Arbeit über die Phenylhydrazinderivate der Naphtochinone⁴⁾, worin die Identität des α -Naphtochinonphenylhydrazids mit dem bisher als Phenyl-azo- α -naphtol⁵⁾ betrachteten Körper nachgewiesen wird, die Ansicht aufstellte, dass man für gewisse Verbindungen unter Umständen verschiedene Strukturformeln gelten lassen müsse. Es ist allerdings aus der kurzen Bemerkung nicht ganz klar ersichtlich, in wie weit Zincke sich damit in Gegensatz zu den herrschenden Lehren setzen will; immerhin scheinen mir die ausgesprochenen Gedanken von hervorragender Bedeutung zu sein; sie sind es in der That, welche mir den direkten Anlass zu diesen Betrachtungen gegeben haben.

Zincke wiederholt offenbar, bezüglich der Strukturtheorie, einen Satz, welchen, bezüglich der Typentheorie, schon Gerhardt⁶⁾ aufgestellt hatte, ja der von ihm angeführte Fall der Acetessigsäure ist dem von Gerhardt in erster Linie gewählten Beispiele des Bittermandelöls ganz analog. Aber auch Kekulé⁷⁾ selbst hat

¹⁾ Baeyer und Oeconomides, diese Berichte XV, 2100; Friedländer und Ostermaier, daselbst XV, 337; Friedländer und Weinberg, daselbst XV, 1421, 2103.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2907.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 318.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 3030.

⁵⁾ Im Anschluss an die von mir im Journ. f. prakt. Chem. [2] 20, 264 vorgeschlagene Nomenclatur gewisser Diazoverbindungen wäre dieser Körper α -Naphtolphenylazid zu benennen, wodurch die Beziehung desselben zu dem Hydrazid viel deutlicher ersichtlich wird. Es ist merkwürdig, dass die chemischen Autoren sich nicht daran gewöhnen können, wie von Hydraziden, so auch von Aziden und Diaziden zu reden, vielmehr oft den schleppendsten Namen den Vorzug geben.

⁶⁾ Lehrbuch IV, 614.

⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 162, 86. — Ich will an dieser Stelle darauf aufmerksam machen, dass die von Kekulé über die Constitution des Benzols geäußerte Ansicht, abgesehen von der theoretischen Begründung, im prak-

bereits im Jahre 1872 Ansichten ausgesprochen, welche, genau genommen, ebenfalls die Möglichkeit mehrerer Strukturformeln für eine Verbindung in sich schliessen. Er sucht bekanntlich für die Identität solcher Körper, welche nach seiner Theorie scheinbar nur isomer sein sollten, einen Erklärungsgrund in der intramolekularen Atombewegung, indem er die Hypothese aufstellt, dass abwechselnde Schwingungszustände der Atome einen alternirenden Wechsel der Bindung zur Folge haben können.

Späterhin hat dann noch van't Hoff¹⁾ ähnliche Anschauungen über die Constitution gewisser Verbindungen, wenn auch nur andeutungsweise, ausgesprochen.

§ 2. Das Princip der wechselnden Bindung, welches dem Princip der wechselnden Typen — wie auch andererseits dem der wechselnden Valenz — an die Seite zu stellen sein würde, verdient in der That, wie mir scheint, als theoretische Grundlage zur Erklärung vieler bisher auffälliger Erscheinungen eine grössere Beachtung, als ihm bisher zu Theil wurde. Man muss es dann begreiflicher Weise in verallgemeinerter Form zur Anwendung bringen.

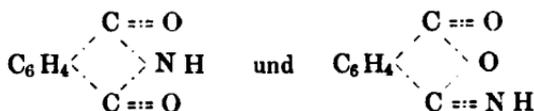
Der Wechsel der Bindung wird offenbar eine geringere Bedeutung haben, wenn dadurch, bei mehrwerthigen Atomen, nur die Innigkeit der Bindung beeinflusst wird; eine viel hervortretendere dann, wenn es sich, bei einwerthigen oder einwerthig gebundenen Atomen, um gänzlich Verlassen der Bindungszone eines Atoms resp. das Eintreten in eine neue handelt. Ja, wenn man, wie dies Lossen²⁾ will, den Begriff der Valenz ganz in den der Bindung überhaupt aufgehen lässt, so braucht man nur noch die letztere Art des Bindungswechsels in Betracht zu ziehen, wodurch indessen die wahre Sachlage wohl verkannt werden dürfte. Gerade in solchen Fällen wird man aber in der Anwendung der Hypothese vorsichtig sein müssen und, sofern mehrwerthige Atome die Möglichkeit dazu geben, zunächst erwägen, ob die verschiedenen Formeln, nach denen ein Körper zu reagiren scheint, sich nicht durch die Annahme einer gleichmässigeren — dabei aber stabilen — Vertheilung der Valenzen gewissermassen zu einem mittleren Ausdruck vereinigen lassen. So wird man zweifeln, ob man für

tischen Endresultat so ziemlich mit den Anschauungen von Klinger (diese Berichte XIV, 783) und von Havrez (Kekulé's Lehrbuch II, 515) übereinkommt. — E. Wroblewsky, welcher in diesen Berichten XV, 1023 zu Gunsten der Benzolformel von Ladenburg sich ausspricht, scheint die Abhandlung von Kekulé nicht beachtet zu haben.

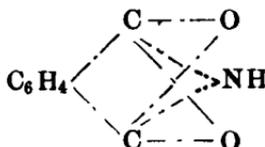
¹⁾ Ansichten über die organische Chemie II, 263.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 204, 265. Diese Berichte XIV, 760.

das Phtalimid anstatt der beiden scheinbar gleichberechtigten Formeln



nicht der Formel



den Vorzug geben solle.

Solche vermittelnde Formeln lassen sich indessen, sobald einwerthige Atome ins Spiel kommen, nicht mehr aufstellen; dann wird man mit grösserer Wahrscheinlichkeit eine bewegliche, wechselnde Bindung annehmen dürfen. Betrachtet man die von Zincke angeführten Fälle, nämlich das bereits erwähnte α -Naphtochinonphenylhydrazid oder Phenyl-azo- α -naphtol, die Chinonoxime (Isonitrosoketone) oder Nitrosophenole und die Acetessig- oder Oxycrotonsäure, so handelt es sich dabei wesentlich immer nur um den Platzwechsel eines Wasserstoffatoms. In der That genügt es, einen solchen zuzugeben, um damit in der Erklärung vieler bisher unerwarteter Verhältnisse schon sehr weit zu kommen. Mit Recht wird man aber auch gerade den Atomen des Wasserstoffs, da denselben nach den Anschauungen der mechanischen Wärmetheorie die relativ grösste (mittlere) Geschwindigkeit zukommt, eine ganz besondere Fähigkeit zum Austausch der Bindungszonen beilegen, wie denn auch Baeyer von seinem Standpunkte aus die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms hervorgehoben hat, um dadurch die Unbeständigkeit der Pseudoformen zu erklären. Ein solcher Austausch würde ferner durch den Umstand begünstigt werden, dass, wie aus den numerischen Werthen für Entfernung und Durchmesser der Gasmoleküle zu folgern ist, die Atome innerhalb der Moleküle relativ dicht aggregirt sein dürften, wobei immerhin noch eine besonders geeignete gegenseitige Stellung der betreffenden Atome Bedingung sein wird. — Stellt man sich im übrigen die intramolekulare Atombewegung unter dem Bilde der am gestirnten Himmel wahrnehmbaren Bewegungen vor¹⁾, so wird man die leichten und schnell bewegten Wasserstoffatome den Kometen vergleichen, welche auf ihren langgestreckten Bahnen unter Umständen von den Planeten eine bedeutend stärkere Attraktion erfahren als von ihrem eigentlichen Centalkörper.

¹⁾ Vergl. O. E. Meyer, kinetische Theorie der Gase S. 214.

Bei allen denjenigen Bildungs- und Umsetzungsreaktionen, denen zufolge Verbindungen in verschiedener Weise aufgefasst und bezeichnet werden, muss man annehmen, einerseits, dass die Atome in entgegengesetzte Anfangszustände der Bewegung eintreten, andererseits, dass sie mit Molekülen verschiedener Natur in entgegengesetzten Schwingungsphasen in Wechselwirkung kommen. So muss man in dem von Zincke entdeckten Falle, je nachdem der betreffende Körper, nach Typke¹⁾, aus Diazobenzol und α -Naphтол oder aus Phenylhydrazin und α -Naphtochinon entsteht, die den Formeln



entsprechenden Anfangszustände voraussetzen; in der durch die erste Formel ausgedrückten Phase wird die Verbindung mit Alkalien, in der zweiten die mit Säuren stattfinden. — Indessen sind auch vielfach solche Reaktionen bekannt, welche sowohl durch die eine, wie die andere der möglichen Formeln auszudrücken, also nicht an bestimmte Schwingungsphasen gebunden sind.

Um die gegenseitige Beziehung gleichberechtigter Formeln, welche die Moleküle einer und derselben chemischen Verbindung in entgegengesetzten Zuständen der intramolekularen Bewegung darstellen, mit einem Worte kurz bezeichnen zu können, schlage ich hierfür den Ausdruck »Tautomerie«²⁾ vor; wenn derselbe auch, streng genommen, kaum mehr sagt als das Wort »Isomerie«, so dürfte er doch insofern praktisch sein, als er die Identität der betreffenden Verbindungen hervorzuheben geeignet ist.

§ 3. Indem ich nun, nach diesen allgemeinen Erörterungen, eine kurze Uebersicht über die wichtigsten Fälle gebe, in welchen man mit grösserer oder geringerer Wahrscheinlichkeit einen Bindungswechsel von Wasserstoffatomen wird annehmen dürfen, führe ich zunächst die Cyanverbindungen, im weitesten Sinne genommen, an. Betrachtet man die Blausäure, welcher nach ihrem ganzen Verhalten die tautomeren Formeln



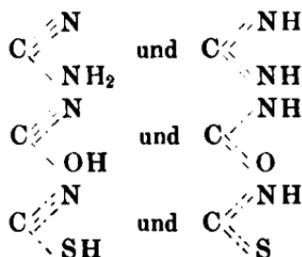
zukommen, so ist hier die Sachlage eine verhältnissmässig einfache: das Wasserstoffatom tritt alternirend in die Bindungszonen des Kohlenstoff- und des Stickstoffatoms ein, um deren gemeinschaftlichen Schwerpunkt man es sich rotirend vorstellen kann.

In dem Cyanamid oder Carbodiimid kann man sich die Wasserstoffatome zwischen den beiden Stickstoffatomen schwingend denken, in der Cyansäure zwischen Stickstoff und Sauerstoff, in der

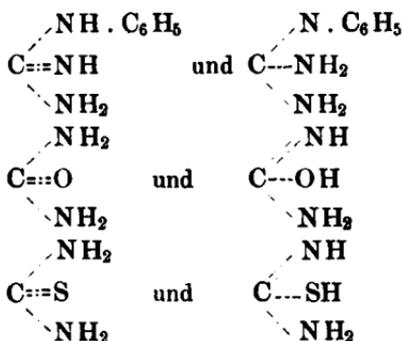
¹⁾ Diese Berichte X, 1580.

²⁾ Von *ταυτό*, dasselbe, und *μέρος*.

Rhodanwasserstoffsäure zwischen Stickstoff und Schwefel, wie dies die folgenden Formeln ausdrücken:



Wenn man ferner den von Rathke¹⁾ und Griess²⁾ geäußerten Ansichten Rechnung tragen will, so würden möglicherweise auch den hier sich anschliessenden Verbindungen, wie Phenylguanidin, Harnstoff und Thioharnstoff je zwei Formeln zukommen, nämlich:



Aehnliches könnte auch bei anderen Amidverbindungen vermuthet werden³⁾.

Analoge Verhältnisse wie bei der Cyansäure kann man, wie es scheint, auch bei vielen der erst in der neuesten Zeit mehr bekannt gewordenen merkwürdigen Oxyverbindungen aus der Klasse der Pyridin-, Chinolin- und Indolkörper annehmen, wo ebenfalls ein Wasserstoffatom alternirend an Stickstoff und an Sauerstoff gebunden sein würde, auf diese Weise bei den betreffenden Verbindungen der Orthoreihe der Wechsel zwischen Lactam- und Lactim-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1778.

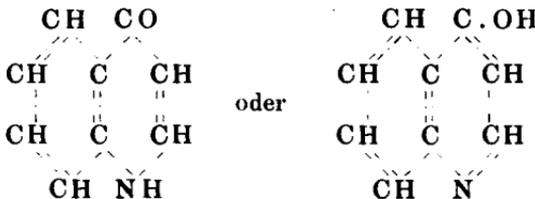
²⁾ Diese Berichte XV, 452. Der Griess'sche »Scheinharnstoff« ist als Vorläufer der Baeyer'schen »Pseudoformen« nicht uninteressant.

³⁾ Vergl. die Untersuchungen von Pinner und Fr. Klein, diese Berichte X, 1890, sowie von Wallach (und Bleibtreu), daselbst XI, 1593.

form bedingend. Zu nennen sind hier das Pyridon von Pechmann's



sowie das Lutidostyryl, Carbestyryl, Oxindol, Dioxindol und Isatin einerseits, das Chinoxyl von Knorr und Antrick ¹⁾

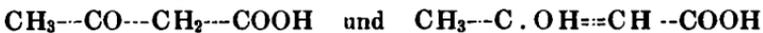


und vielleicht auch das Pyridon von Ost ²⁾ andererseits.

Diese Körper sind demnach sowohl als Ketone wie auch als Phenole aufzufassen. Dasselbe gilt von den Verbindungen, welche Zincke hauptsächlich zu seinen Bemerkungen veranlasst haben, also dem Körper, dessen tautomere Formeln bereits oben neben einander gestellt sind, und den Chinonoximen, deren Identität mit den Nitrosophenolen H. Goldschmidt ³⁾ entdeckt hat; so correspondiren z. B. den beiden Namen Nitrosonaphtol und Isonitrosonaphtol die beiden Formeln:



Ganz ähnlich würde aber auch die ebenfalls von Zincke genannte Acetessigsäure in den durch die Formeln



ausgedrückten Phasen als Keton- oder als tertiäre Alkoholsäure aufgefasst werden können; derartige Ansichten über die Constitution gewisser Ketonverbindungen finden in der That eine Stütze einerseits in den Untersuchungen von Paal ⁴⁾, sowie von Knorr (und Antrick)

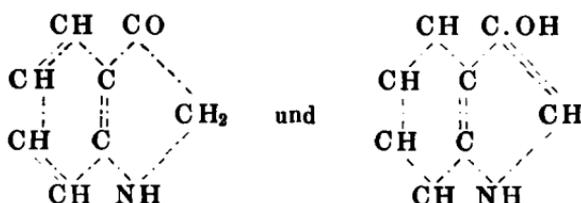
¹⁾ Diese Berichte XVII, 2872. Die Veränderung der Namen Chinoxyl und auch Indoxyl in Chinoxil und Indoxil scheint mir aus naheliegenden Gründen sehr empfehlenswerth.

²⁾ Journ. f. prakt. Chemie [2], 27, 258; 29, 57.

³⁾ Diese Berichte XVII, 213, 801; derselbe und H. Schmid, daselbst 2060.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 2757; XVIII, 367.

über die Condensationsprocesse derselben, andererseits in dem Verhalten des Indoxils¹⁾, welches ebenfalls nach den Formeln

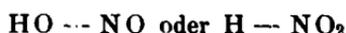


reagirt.

Consequenterweise müsste man dann übrigens auch bei Körpern vom Typus der sogenannten Anilacetessigsäure die Hypothese eines alternirenden Bindungswechsels anwenden und Formeln wie $\text{CH}_3\text{---C:NC}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---COOH}$ und $\text{CH}_3\text{---C.NHC}_6\text{H}_5\text{===CH---COOH}$ neben einander gelten lassen.

Dagegen scheint, nach den bisher vorliegenden Untersuchungen, die Uebertragung solcher Annahmen auf das Diisoindol oder Amphiphenacylnitril sowie die gemischten Amidodiazide und die sogenannten Azimidoverbindungen nicht genügend begründet zu sein.

Andererseits wird man solche Betrachtungen auf gewisse anorganische Verbindungen, wie z. B. die salpetrige Säure, welche als



aufgefasst werden kann, ausdehnen dürfen.

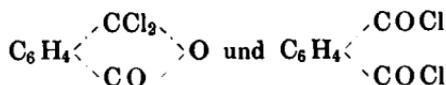
§ 4. In den sämtlichen bisher besprochenen Fällen handelt es sich also im wesentlichen immer nur um den Platzwechsel eines Wasserstoffatoms. Es giebt indessen Verbindungen, welche in ähnlicher Weise nach zwei Strukturformeln zu reagiren scheinen, in welchen man jedoch alternirende Lostrennung und Bindung von Sauerstoff-, Chlor- und vielleicht auch Stickstoffatomen zugeben müsste, insofern man auch auf sie die erörterte Hypothese anwenden wollte. Diese Atome werden allerdings eine etwas langsamere intramolekulare Bewegung haben; jedoch ist es vielleicht nicht ganz verfehlt, ihre Eigenschaft, gasförmige Moleküle zu bilden, mit einer besonderen Befähigung zu eingreifenderem Bindungswechsel in Zusammenhang zu bringen.

Die Körper, welche ich hier vorzugsweise im Sinne habe, sind die Phtalyl- oder Phtalid- und die sich daran anschliessenden Succinyl- oder Butyrolactonverbindungen, deren merkwürdige Beziehungen zu einander seit der Entdeckung Hessert's²⁾ das Interesse

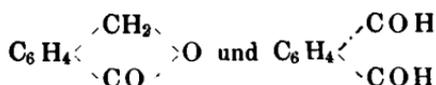
¹⁾ Siehe Anmerkung 1 auf S. 654.

²⁾ Diese Berichte X, 1445; XI, 237.

der Chemiker so vielfach in Anspruch genommen haben und gerade neuerdings wieder durch von Meyer ¹⁾ zum Gegenstand der Controverse gemacht sind. Es scheinen in der That für das Phtalylchlorid die tautomeren Formeln

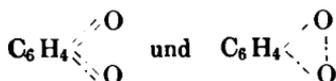


wohl berechtigt zu sein; auch für das Phtalid will ich die entsprechenden Formeln



hier neben einander stellen, um darauf aufmerksam zu machen, dass Lacton und Dialdehyd zu der Benzolorthoalkoholsäure sich in gewissem Sinne analog verhalten wie Lactam- und Lactimformen, bei welchen ja ein Bindungswechsel sich sehr allgemein zu bethätigen scheint, zu den betreffenden Amidosäuren. — In Bezug auf die hierher gehörigen Imidoverbindungen verweise ich auf das obere Erörterte.

Bei allen diesen Verbindungen würde der Mechanismus des Bindungswechsels ein ziemlich complicirter sein; einfacher würde er bei dem Chinon sich gestalten, bei welchem man, den beiden dafür aufgestellten Formeln



gemäss annehmen könnte, dass die beiden Sauerstoffatome einen Theil ihrer Bahnen innerhalb der gegenseitigen Bindungszonen zurücklegen. Es soll indessen nicht verschwiegen werden, dass eine derartige Auffassung des Chinons die Tautomerieverhältnisse der Chinonoxime verwickelter erscheinen lassen müsste.

§ 5. Während nun einerseits die Anerkennung der Tautomerie eine wesentliche Einschränkung der Zahl vorauszusetzender Isomeriefälle involvirt, so muss andererseits die Thatsache der Isomerie dem Gebiete jener Hypothese eine Grenze stecken: gegen die Annahme wechselnder Kohlenstoffkerne wird man theoretische Bedenken tragen und in jener Eigenthümlichkeit des Kohlenstoffs, welche van't Hoff²⁾ als »Trägheit« desselben bezeichnet hat, im Gegensatz zu der Beweglichkeit des Wasserstoffs, ein Hemmniss gegen das Zustandekommen tiefer eingreifenden alternirenden Bindungswechsels erblicken.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie [2] 29, 139.

²⁾ l. c. S. 224, 244.

So wird man in dem von Anschütz¹⁾ in Gemeinschaft mit Eltzbacher und J. Klein entdeckten merkwürdigem Falle des Tetraphenyläthans lieber die gewohnte Annahme einmaliger Umlagerungen labiler Atomgruppierungen beibehalten.

Ich bin mir wohl bewusst, dass andere das Gebiet der Hypothesen, welche den Gegenstand dieser Betrachtungen bildeten, vielleicht noch weiter einschränken möchten. Jedenfalls aber glaube ich, dass dieselben discutirbar sind. Die Aufhellung des Dunkels, in welches noch so manche Erscheinung gehüllt ist, die Entscheidung sich aufdrängender Fragen, welche anzudeuten mich hier zu weit geführt hätte, muss zukünftigen experimentellen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Bonn a./Rh., 8. März 1885.

132. R. Anschütz und H. Immendorff: Uebertragung der Seltenketten bei mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffen mittelst Aluminiumchlorid.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. März.)

Die kürzlich erschienene Abhandlung von Jacobsen²⁾ über den »Abbau von Kohlenwasserstoffen durch Umkehrung der Friedel-Crafts'schen Reaktion« lässt es uns zweckmässig erscheinen, unsere früheren kurzen Mittheilungen, die nur einen Theil unserer Versuchsergebnisse enthielten, etwas zu vervollständigen. Wir entnehmen die nachfolgenden Thatsachen der bereits vor einiger Zeit eingereichten Inauguraldissertation des einen von uns (Immendorff).

Wir wir in unserer ersten Mittheilung³⁾ erwähnten, ist die Abspaltung von Alkyl- und Phenylresten aus polyalkylylirten, beziehungsweise polyphenylirten Kohlenwasserstoffen durch Aluminiumchlorid schon früher beobachtet worden⁴⁾. Jacobsen hat neuerdings den

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1435, 2377; XVII, 1039.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 338.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2816.

⁴⁾ Vergl. in dem vor einigen Tagen zur Ausgabe gelangten Werk: »Report of the fifty-third meeting of the british association for the advancement of science held at Southport in September 1883« pag. 468 die Abhandlung: