

löslich, und vom Tetraphenylaldin in jeder Hinsicht verschieden. In verdünnter Salzsäure löst sie sich leicht auf. Der Stickstoffgehalt beträgt 6.46 pCt., ein Werth, der ziemlich genau mit dem für die Formel  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$ , sowie dem für die Base  $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$  von Polonowska berechneten übereinstimmt; erstere Base erfordert 6.64 pCt., letztere 6.57 pCt. Stickstoff.

Eine nähere Untersuchung dieser Base haben wir zur Zeit noch nicht vorgenommen, uns lag zunächst nur daran zu constatiren, dass auch hier nicht, wie in alkalischer Lösung, Aldinbildung erfolgt, sondern in saurer Lösung ein ganz anders gearteter Körper erhalten wird.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

### 359. F. Herrmann: Ueber die räumliche Configuration des Benzolmoleküles.

(Eingegangen am 25. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nach Verlauf eines Zeitraumes von beinahe 14 Jahren haben sich die von van't Hoff und Le Bel zuerst angestellten Betrachtungen über die Lage der Atome im Raume eine wohl ernstlich nicht mehr zu bestreitende Anerkennung erworben. Es dürfte nur wenige Chemiker geben, welche angesichts der mit jedem Jahre sich häufenden thatsächlichen Beweise für die Richtigkeit dieser Anschauungen es leugnen, dass die Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatome, die bei der sogenannten doppelten Bindung von Kohlenstoffatomen beobachteten Isomeriefälle auf etwas Anderes zurückzuführen sind, als auf die durch die Theorie vorgesehene Verschiedenartigkeit der relativen räumlichen Lage der Atome innerhalb des Moleküles.

Das eigentliche Wesen der van't Hoff'schen Anschauungen beruht auf der Identificirung des chemischen Atomes mit seinem Orte im Raume. Es ist dem Geiste dieser Hypothese fremd, irgend welche Voraussetzungen über die Natur des chemischen Atomes zu machen, es wird dasselbe, um einen zwar unlogischen, aber allgemein verständlichen Ausdruck zu gebrauchen, als materieller Punkt betrachtet. In der neuen Schrift von van't Hoff<sup>1)</sup> ist dieser Umstand mit viel grösserer Schärfe, als in der älteren »la chimie dans l'espace« hervorgehoben.

<sup>1)</sup> Dix années dans l'histoire d'une théorie. Rotterdam, Bazendijk 1887.

Immerhin werden auch bei der neueren Darstellungsweise van't Hoff's gewisse Voraussetzungen gemacht, welche die Natur des Kohlenstoffatoms betreffen, z. B. der tetraëdrische Wirkungsraum desselben, welcher als nicht entbehrliches Hilfsmittel der geometrischen Betrachtung dient.

Dass jedoch derartige Voraussetzungen eine andere Bedeutung als die eines Hilfsmittels nicht besitzen, geht wohl deutlich hervor aus den bedeutsamen Worten, welche der genannte Autor bei Gelegenheit der Entwicklung der räumlichen Configuration ungesättigter Verbindungen ausspricht: »Il s'agit par conséquent d'une question plus compliquée qu'anparavant, en effet les composés saturés étant des dérivés du gaz des marais  $\text{CH}_4$ , tout y dépend de la position relative de cinq atomes, tandis que ce nombre revient à six chez les corps en question, ceux-ci dérivant de l'éthylène  $\text{C}_2\text{H}_4$ «<sup>1)</sup>.

Das bei der geometrischen Betrachtung von van't Hoff gebrauchte Hilfsmittel des tetraëdrischen Wirkungsraumes des Kohlenstoffatoms versagt vollständig den Dienst, wenn es sich um die räumliche Configuration des Benzolmoleküles handelt. Das letztere kann als ein dreifaches Acetylenmolekül angesehen werden. Eine Vervielfältigung lässt jedoch das nach der van't Hoff'schen Betrachtungsweise für das Acetylen sich ergebende räumliche Symbol nicht zu.

Zu den auf verschiedener räumlicher Lagerung der Atome beruhenden Isomeriefällen gehören aber die bei den Derivaten des Benzols schon seit so langer Zeit beobachteten Verschiedenheiten des chemischen und physikalischen Verhaltens bei gleicher Zusammensetzung und gerade auf Grund dieser Beispiele haben sich wohl die ersten Vorstellungen über die gegenseitige Lage der Atome im Raume entwickelt. Trotzdem sind wir noch nicht im Besitz einer räumlichen Configuration des Benzols, welche allen Anforderungen entspreche. Bei den Versuchen, Vorstellungen von der räumlichen Lage der Atome zu geben, haben eher störend als fördernd mitgewirkt bestimmte Voraussetzungen über die Natur des Kohlenstoffatoms, welche herzuweisen sind aus dem Dogma von der constanten Vierwerthigkeit dieses Elementes.

Die Ermittlung der verschiedenen Möglichkeiten der relativen räumlichen Lage der Atome innerhalb des Moleküles einer Kohlenstoffverbindung muss aber auf Grund einfacher geometrischer Betrachtungen möglich sein, bei denen jede Voraussetzung über die Natur des Kohlenstoffatoms ausgeschlossen ist. Die nachfolgenden Zeilen mögen das Gesagte erweisen.

Das Molekül einer chemischen Verbindung (zunächst einer Kohlenstoffverbindung) kann betrachtet werden als ein mehr oder minder

<sup>1)</sup> Dasselbst: S. 70.

stabiles System von discreten, im Raume befindlichen Massentheilen (Atomen). Die intramoleculare Bewegung besteht in Oscillationen der Atome um ihre Gleichgewichtslagen, welche, so lange eine chemische Veränderung des Moleküles nicht stattfindet, relativ unverändert bleiben. Bei Beurtheilung der gegenseitigen räumlichen Lage der Atome kommt es einerseits auf deren Zahl, andererseits auf deren chemische Natur an. Man kann sich durch die geometrischen Oerter der Atome die geometrischen Elemente einer körperlichen Figur (Ecke, Flächen, Kanten) orientirt denken, so dass das Gesamtmolekül die Orientirung der betreffenden Figur ergibt. Gleichartige Atome orientiren gleichwerthige geometrische Elemente. Die durch das Molekül einer Kohlenstoffverbindung orientirte sterische Figur wird um so grössere Regelmässigkeit zeigen, je geringer die Verschiedenartigkeit der zusammensetzenden Atome ist. In den Kohlenwasserstoffen haben wir Aggregate von nur zweierlei chemisch verschiedenen Atomen. Sämmtliche Kohlenstoffverbindungen können aber als Substitutionsproducte von Kohlenwasserstoffen angesehen werden.

Die Configuration eines Kohlenwasserstoffderivates wird im Allgemeinen auf die Configuration des zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffmoleküles zurückzuführen sein, wenn angenommen wird, dass die substituierenden Atome oder Atomgruppen zwar eine andere absolute Lage im Raume haben, aber dennoch bezüglich ihrer relativen Lage mit der Lagerung der Atome im Moleküle des zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffes übereinstimmen.

Die Kohlenstoffverbindungen können auf drei typische Kohlenwasserstoffe als deren Derivate bezogen werden:

1) $\text{CH}_4$	2) $\text{C}_2\text{H}_4$	3) $\text{C}_2\text{H}_2$
Methan	Aethylen	Acetylen
	(Dimethylen)	(Dimethin)

Durch Vervielfachung dieser Grundtypen, welche jedoch nur bei dem zweiten und dritten Typus möglich ist, erhält man polymere Grundtypen, von denen insbesondere die verdreifachten  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  Hexamethylen und  $\text{C}_6\text{H}_6$  Hexamethin (Benzol) wegen der Mannigfaltigkeit ihrer Derivate Bedeutung besitzen. Durch Combinirung verschiedener Typen entstehen gemischte Grundtypen, von denen sich z. B. viele Additionsproducte des Benzols ableiten. Um die einschlagende Betrachtungsweise kurz zu charakterisiren, seien an dieser Stelle nur die Configurationen der Kohlenwasserstoffmoleküle  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$  durchgeführt.

1.  $\text{CH}_4$  Methan. Als Orientirungsfigur für dieses Molekül ergibt sich das reguläre Tetraëder und zwar ist der geometrische Ort des Kohlenstoffatoms der in der Einzahl vorhandene Schwerpunkt, die

Oerter der Wasserstoffatome jedoch die in der Vierzahl vorhandenen Ecken oder die Schwerpunkte der 4 Flächen der genannten Figur. Bei Substitution der Wasserstoffatome durch andere Elementaratome oder Gruppen von solchen wird sich die absolute Lage der Atome innerhalb des Moleküles in der Weise ändern, dass die Regelmässigkeit des orientirten Tetraäders in dem Maasse, wie die Verschiedenheit der Substituenten zunimmt durch Verlust von Symmetrieebenen sich verringert, so dass bei Verschiedenheit aller Substituenten von einander, also bei der Verbindung  $CR_1R_2R_3R_4$  eine Symmetrieebene für das orientirte Tetraäder überhaupt nicht mehr besteht, wie dies von van't Hoff<sup>1)</sup> hervorgehoben worden ist.

Die einer sterischen Figur zugeordnete polare Gegenfigur ist aber für den Fall, dass die Erste eine Symmetrieebene nicht besitzt, mit derselben nicht identisch, sondern zu derselben enantiomorph, d. h. sie stellt das nicht zur Deckung zu bringende virtuelle Planspiegelbild derselben vor.

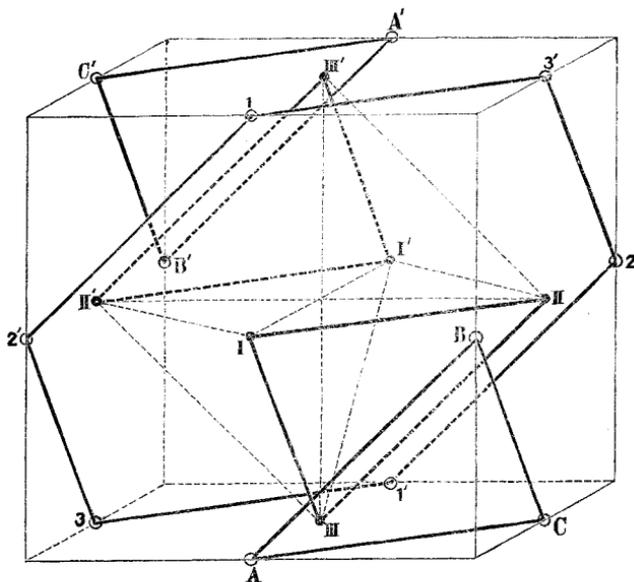
Es war ein genialer von van't Hoff und Le Bel völlig unabhängig von einander und fast gleichzeitig gefasster Gedanke, die eigenthümliche Anordnung der Atome in einem eine Symmetrieebene nicht besitzenden Moleküle in Beziehung zu bringen zu der gleichartigen Anordnung der geometrischen (krystallographischen) Elemente in physikalisch-einaxigen Krystallen, welche beim Durchgang des polarisirten Lichtstrahles eine Drehung der Polarisationssebene bewirken.

2.  $C_6H_{12}$ , Hexamethylen. Für diese Verbindung ergibt sich das reguläre Hexaäder als Orientierungsfigur. Die Kohlenstoffatome werden in die Schwerpunkte der 6 Flächen, die Wasserstoffatome in die Mittelpunkte der 12 Kanten verlegt (Fig. 1). In dem Molekül des Hexamethylens sind die 12 Wasserstoffatome, wie schon ihre räumliche Lage andeutet, völlig gleichwerthig untereinander. Allein es ist für die weiteren Folgerungen zweckdienlich, die Wasserstoffatome in zwei sechszählige Systeme zu trennen, wie dies in Fig. 1 geschehen ist, indem je zwei auf einer Hexaäderfläche einander gegenüberliegende Wasserstoffatome stets verschiedenen Systemen zugezählt sind. Man erhält so das System von 6 Kohlenstoffatomen I, II, III, I', II', III', durch welche die Ecke eines regulären Oktaäders orientirt sind, ferner die 6 mit 1, 2', 3, 1', 2, 3' bezeichneten Wasserstoffatome, welche die Eckpunkte eines regulären in einer Medianebene des Hexaäders gelegenen Hexagons bilden und endlich die 6 Wasserstoffatome A, B, C, A', B', C', welche zwei zu verschiedenen Seiten der erwähnten Median-

<sup>1)</sup> La chimie dans l'espace. Rotterdam, Bazendijk 1875. S. 15 u. 16; vergl. meine Bearbeitung dieser Schrift: Die Lagerung der Atome im Raume: Braunschweig. Vieweg. 1877, S. 17.

ebene gelegene dreizählige Punktsysteme bilden. Durch Vertretung der Wasserstoffatome durch andere Atome oder Atomgruppen ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten geometrischer Isomerie, welche an diesem Orte jedoch nicht weiter discutirt werden sollen. Es genüge die Er-

Fig. 1.



klärung für die interessanten in jüngster Zeit von Adolf Baeyer<sup>1)</sup> entdeckten beiden isomeren Modificationen der Hexahydroterephthalsäure zu geben. Die Hexahydroterephthalsäure kann durch Substitution von zwei Wasserstoffatomen durch Carboxylgruppen aus dem Hexamethylen entstanden gedacht werden. Die substituierenden Gruppen befinden sich in der Parastellung, d. h. sie liegen, wie hier antecipiando bemerkt werde, in möglichst grosser Entfernung von einander. Je nachdem diese substituierenden Gruppen (mit  $\odot$  bezeichnet) demselben System oder verschiedenen Systemen der Wasserstoffatome angehören, erhält man die fumaroide oder maleinoide Modification der Hexahydroterephthalsäure (Fig. 2 und 3).

Adolf Baeyer ist durch Ueberlegungen anderer Art zu einer geometrischen Configuration der isomeren Säuremoleküle gelangt. Es unterliegt keinem Zweifel, dass diese Betrachtungen von Baeyer völlig selbstständig angestellt sind, allein ich fühle mich verpflichtet, darauf hinzuweisen, dass derjenige Theil dieser Ueberlegungen, welcher ohne Weiteres allgemeine Billigung finden wird, nämlich der Nachweis

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 245, S. 169 u. fig.

der Analogie, welche zwischen den beiden isomeren Modificationen der Hexahydroterephthalsäure einerseits und der Fumar- und Maleinsäure

Fig. 2.

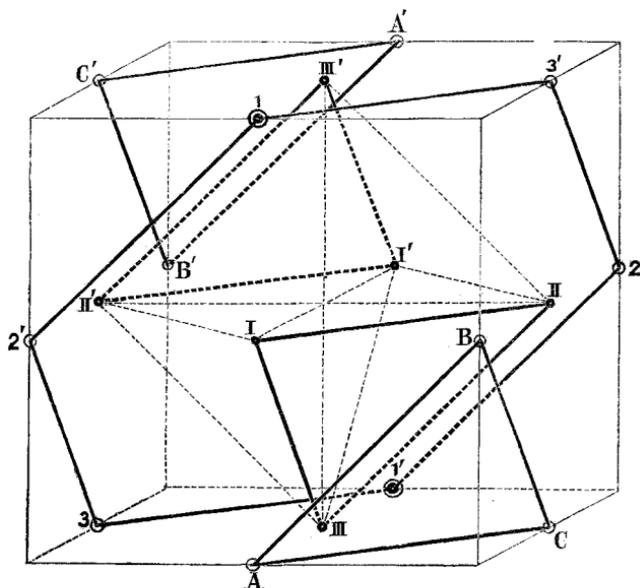
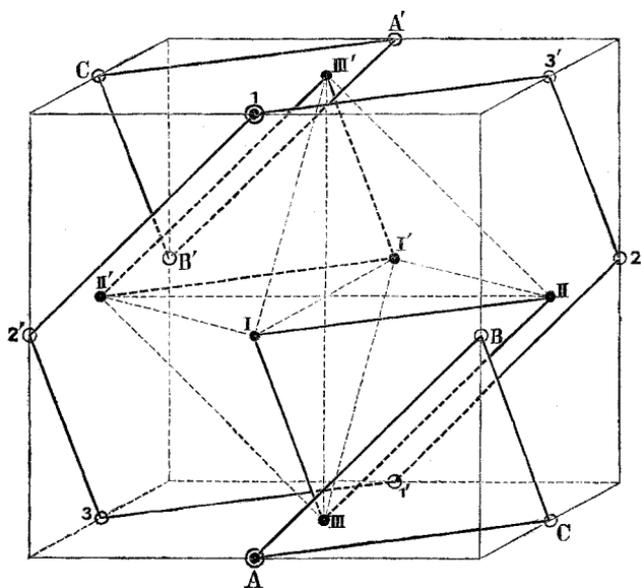


Fig. 3.



andererseits besteht, in seinem ganzen Umfange mit voller Bestimmtheit und Klarheit bereits im Jahre 1875 von van't Hoff ausgesprochen

worden ist und zwar im 4. Kapitel der Schrift »la chimie dans l'espace«<sup>1)</sup>.

Als Beispiel für diese Art der Isomerie sind a. a. O. die ebenfalls von Baeyer entdeckten Modificationen der Hexahydromellithsäure<sup>2)</sup> angeführt. Bei der deutschen Bearbeitung der van't Hoff'schen Originalschrift, bezüglich derer mir der Autor völlig freie Hand gelassen hatte, ist das betreffende Kapitel aus Gründen, die in der Vorrede erwähnt sind, ausgelassen worden.

Die in Fig. 2 und 3 dargestellten Configurationen der isomeren Hexahydroterephthalsäuren besitzen beide eine Symmetrieebene und zwar ist diese die Axenebene des orientirten Hexaäders, in welcher die substituierenden Gruppen gelegen sind. Aber auch die von van't Hoff gegebenen Configurationen, mit welchen die Baeyer'schen in allen wesentlichen Punkten übereinstimmen, besitzen, wie leicht erkenntlich, eine Symmetrieebene. Die von Baeyer gegebene Definition einer »relativen Asymmetrie«<sup>3)</sup> dürfte demnach als unzulässig erscheinen.

3.  $C_6H_6$ , Benzol. Die Configuration dieses Moleküles ist gegeben, wenn eines der drei sechszähligen Systeme in Fig. 1 in Wegfall kommt. Es ist für die Betrachtung der relativen räumlichen Anordnung der Atome völlig gleichgültig, welches dieser Systeme ausgelassen wird. Da jedes der Systeme mit dem andern gleichberechtigt ist, also jedes ebensowohl durch Wasserstoff- als durch Kohlenstoffatome gebildet werden kann, so würden sich 6 Configurationen für das Benzolmolekül ergeben. Jedoch sprechen die folgenden Erwägungen dafür, dass nur eine einzige Configuration mit den Eigenschaften der Benzolderivate in Einklang gebracht werden kann. Diese ist in Fig. 4 dargestellt, in welcher die Kohlenstoffatome I, II, III, I', II', III' die Ecke eines regulären Octaäders, die Wasserstoffatome 1, 2', 3, 1', 2, 3' ein Hexagon auf einer Medianebene des orientirten Hexaäders bestimmen. Diese Configuration giebt zunächst vollständig Rechenschaft über die durch die Erfahrung festgestellten Isomeriefälle bei normalen Derivaten des Benzol. Bei Substitutionen nur eines Wasserstoffatoms sind isomere Modificationen ausgeschlossen. Bei zweifacher Substitution erhalten wir die Para-, Meta- und Orthoverbindungen, je nachdem bei der gewählten Bezeichnung Wasserstoffatome ersetzt sind, welche mit gleicher Nummer aber verschiedenen Indices, oder mit verschiedenen

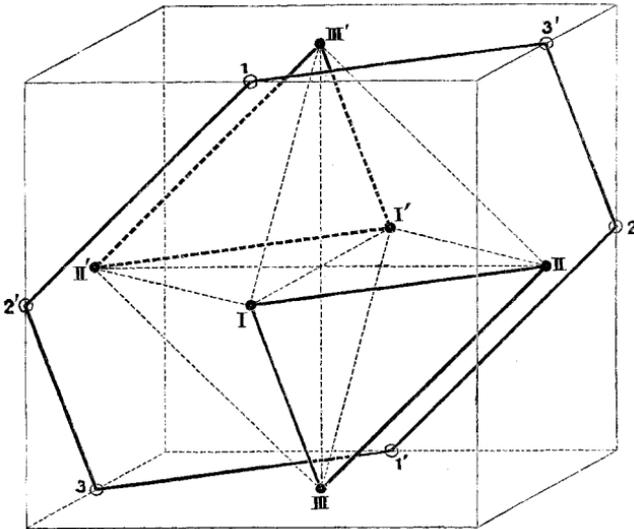
<sup>1)</sup> S. 40 u. 41.

<sup>2)</sup> Die unrichtige Schreibart des Wortes »Mellithsäure« schleppt sich durch die gesammte chemische Literatur fort. Es genüge, auf die Autorität Carl Friedrich Naumann's hinzuweisen, welcher das Fremdwort für das Mineral Honigstein »Mellit« schreibt.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 245, 130.

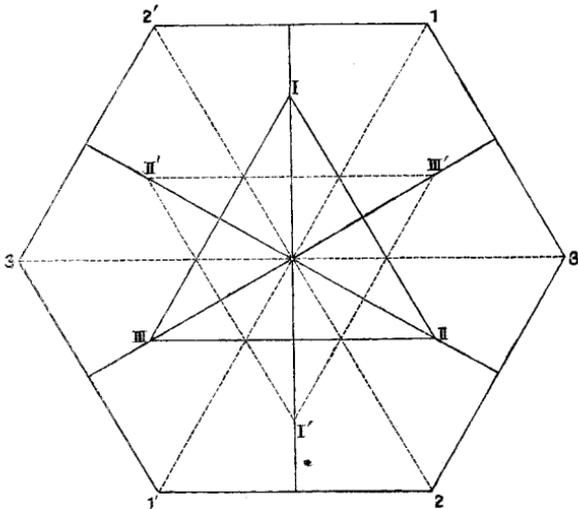
Nummern bei gleichen Indices, oder endlich mit verschiedenen Nummern und verschiedenen Indices bezeichnet sind.

Fig. 4.



Die Ebene der Wasserstoffatome ist keine Symmetrieebene der Configuration. Durch Projection der Oerter der Kohlenstoffatome auf die Ebene der Wasserstoffatome wird die Fig. 5 erhalten. Die durch

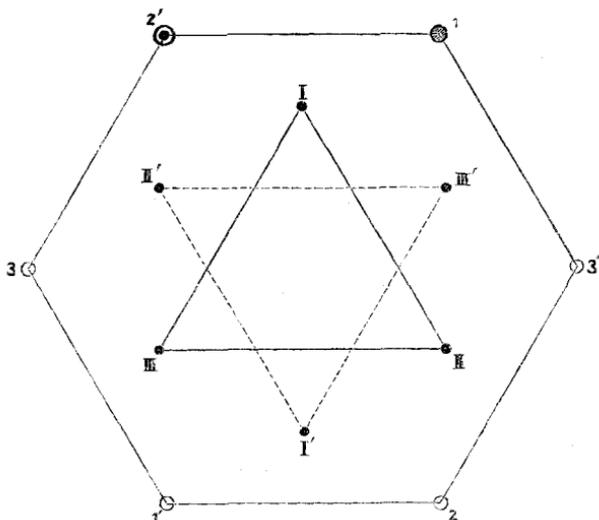
Fig. 5.



ausgezogene Linien verbundenen Kohlenstoffatome I, II, III liegen über, die durch punktirte Linien verbundenen unter der Ebene der Zeichnung.

Die Configuration besitzt 6 Symmetrieebenen, welche senkrecht zur Ebene der Wasserstoffatome gestellt sind und deren Durchschnitte mit dieser Ebene durch Linien angedeutet sind. Während für die durch ausgezogene Linien angedeuteten Ebenen ihre Eigenschaft als Symmetrieebenen des Moleküls ohne Weiteres einleuchtet, ist dies für die durch punktirte Linien angedeuteten Ebenen nur durch genauere Betrachtung der perspectivischen Fig. 4 zu ersehen. Bei Ersetzung zweier Wasserstoffatome durch gleichartige Substituenten bleibt in jedem Falle die Symmetrie der Configuration erhalten, beim Auftreten zweier verschiedenartiger Substituenten ist dies nur noch in der Parastellung, nicht aber in der Ortho- oder Metastellung der Fall. Fig. 6 und 7 stellen die

Fig. 6.



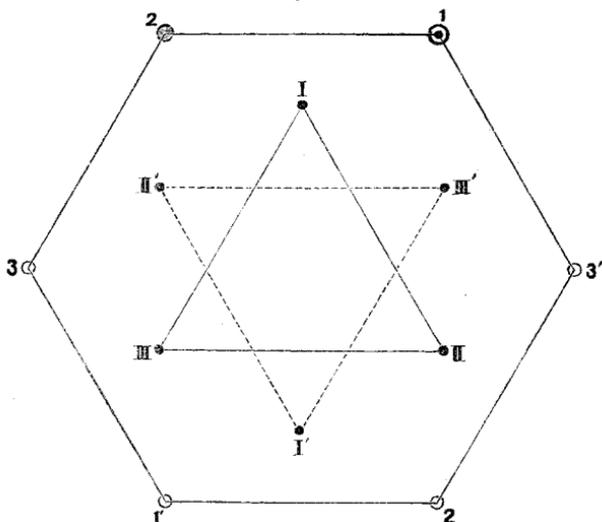
Projectionen der beiden Configurationen dar, welche bei einem Orthoderivat des Benzols mit verschiedenen Substituenten möglich sind. Dieselben sind enantiomorph und verhalten sich zu einander wie eine Figur zu ihrem nicht zur Deckung zu bringenden Spiegelbilde. Für ein solches Benzolderivat sollte nach aller Analogie die Annahme der Existenz zweier durch entgegengesetzte optische Activität ausgezeichnete Modificationen gemacht werden. Le Bel<sup>1)</sup> ist durch eine nur kurz angedeutete und deshalb schwer verständliche Uebersetzung zuerst auf diesen Gedanken geführt worden, welcher ihn so beherrschte, dass er die Spaltung (dédoublement) des optisch inactiven Orthotoluidins in zwei optisch active Modificationen experimentell zu verwirklichen suchte, freilich ohne Erfolg. Dem gegenüber betont van't Hoff<sup>2)</sup>,

1) Bull. de la soc. chem. 38, 98.

2) Dix années etc., S. 81.

dass es bis jetzt noch nicht gelungen ist, die optische Activität bei irgend einem natürlichen oder künstlichen normalen Derivate des Benzols nachzuweisen und dass man demnach berechtigt ist, die optische Activität allen normalen Benzolderivaten abzuerkennen. Es ist aber nur eine einzige Configuration des Benzols denkbar, bei welcher alle

Fig. 7.



normalen Derivate symmetrische Moleküle besitzen, nämlich diejenige bei welcher alle Atome in einer Ebene liegen, welche zu gleicher Zeit die Symmetrieebene des Moleküls ist. Gegen eine solche Configuration erheben sich aber die gewichtigsten Bedenken vom Standpunkt mechanischer Principien. Bei näherer Ueberlegung lässt sich nun zeigen, dass bei der durch Fig. 4 dargestellten Configuration die durch verschiedenartige Substitutionen entstehenden asymmetrischen Moleküle optische Activität nicht nothwendiger Weise besitzen müssen. Die Medianebene des orientirten Hexaëders, in welcher sich die Wasserstoffatome, beziehungsweise deren Substituenten befinden, kann nämlich als eine optische Symmetrieebene der Configuration angesehen werden, obschon ihr die Eigenschaft einer geometrischen Symmetrieebene abgeht. Die Asymmetrie der Configuration bezüglich der erwähnten Medianebene wird verursacht durch zwei gleichwerthige Systeme gleich artiger Atome, welche nur entgegengesetzt angeordnet sind. Die beiden Schwerpunkte dieser Systeme aber liegen symmetrisch zu der betreffenden Ebene. Auch kann man sich vorstellen, dass die Drehung, welche die Polarisationssebene des auffallenden Lichtstrahls beim Durchgang durch das Molekül durch den Einfluss des einen Atomsystems erleidet, durch die Wirkung des gleichwerthig

entgegengesetzten Systemes aufgehoben wird. Wir hätten hier also einen mit der inactiven Weinsäure in Analogie zu bringenden Fall, bei welchem durch zwei entgegengesetzte gleichartige asymmetrische Systeme die optische Inactivität des ganzen Moleküles bedingt wird. Schon das Vorhandensein einer einzigen Symmetrieebene genügt, um optische Activität des betreffenden Moleküles nicht erscheinen zu lassen, wie dies die Beobachtung von Derivaten der Formel  $C(R_1)_2R_2R_3$  dargethan haben. Es wird also auch die Anwesenheit der beschriebenen optischen Symmetrieebene bei allen normalen Derivaten des Benzols die Ursache von deren optischer Inactivität sein. Nichtsdestoweniger bleibt nach der gegebenen Darstellung die Existenz von geometrisch asymmetrischen Configurationen normaler Benzolderivate wahrscheinlich. Dieselbe könnte erkannt werden durch das Auftreten einer enantiomorphen Hemiëdrie bei den betreffenden Derivaten im krystalinischen Zustande, mit welcher, falls die Krystalle isotrop sind oder einem physicalisch-einaxigen Systeme angehören, die optische Activität für den festen Aggregatzustand verbunden sein müsste.

Den hier skizzirten Grundanschauungen soll an anderer Stelle weitere Entwicklung und Ausdehnung gegeben werden.

Bockenheim bei Frankfurt (Main), im Mai 1888.

### 360. S. Levy und A. Andreocci: Ueber Dichlorterephtalsäure und Dichlordihydrotereptalsäure.

(Fortsetzung.)

[Eingegangen am 6. Juni; mitgetheilt von Hrn. W. Will.]

Wie wir in einer vor Kurzem der Gesellschaft gemachten Mittheilung<sup>1)</sup> angegeben haben, verliert die aus dem Succinylbernsteinsäureäther mittelst Fünffachchlorphosphor entstehende *p*-Dichlordihydrotereptalsäure,  $C_6H_4Cl_2(COOH)_2$ , unter dem Einfluss oxydirender Agentien, wie verdünnter Salpetersäure zwei Wasserstoffatome und geht in die gut krystallisirende, in kaltem Wasser schwer lösliche *p*-Dichlortereptalsäure,  $C_6H_2Cl_2(COOH)_2$ , über. Wir haben diese Säure seitdem näher untersucht und ihre Zusammensetzung durch die Analyse einiger ihrer Salze und ihres Methyläthers bestätigt gefunden. Was den Schmelzpunkt der Dichlortereptalsäure betrifft, so liegt derselbe oberhalb  $300^0$ ; für die durch Sublimation gereinigte Säure

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1468.