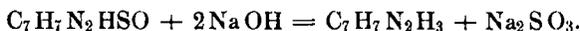


Die Verbindung entspricht in ihren Eigenschaften völlig dem Thionylphenylhydrazon, sie ist mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig, wird nur wenig von Säuren, leicht von Alkalien angegriffen und zerfällt mit letzteren glatt in schwefligsaures Alkali und Tolyhydrazin:



Das Orthotolyphenylhydrazin wird von schwefliger Säure viel schwerer angegriffen als die Paraverbindung, doch findet auch hier unter Wasserausscheidung allmählich Umsetzung statt. Das wie bei der Phenylverbindung isolirte Hydrazon zeigt ganz andere Eigenschaften wie die Paraverbindung; während diese einen festen, schön krystallisirenden Körper bildet, ist jene eine gelbe, auch beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit von eigenthümlichem aromatischen Geruch. Von Alkalien wird dieselbe ganz entsprechend der Paraverbindung zersetzt.

Zuletzt sei noch bemerkt, dass es uns bis jetzt nicht gelungen ist, aus den secundären Hydrazinen durch Schwefeldioxyd Thionylhydrazone zu erhalten. Dieselben widerstanden auch bei Temperaturen von 120—150° der Einwirkung des Schwefeldioxydes völlig, so dass man hier also zur Darstellung der Hydrazone die Anwendung des Thionylchlorids nicht umgehen kann.

73. Alex. Naumann: Stereochemisch-mechanische Betrachtungen über ein- und mehrfache Bindung der Atome und deren Uebergänge in einander.

(Eingegangen am 20. Februar.)

Den nachfolgenden Ausführungen liegen ein paar einfache Vorstellungen zu Grunde. Die erstere dürfte im Wesentlichen mit der ursprünglich 1875 von van't Hoff ¹⁾ gegebenen übereinstimmen. Die zweite ist nur eine erweiternde Folgerung aus der ersteren nach der mechanischen Seite hin:

- 1) Die vier Anziehungsrichtungen des Kohlenstoffatoms sind gegen die Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet, dessen

¹⁾ Van't Hoff denkt sich »die vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms gegen die Ecken eines Tetraeders gerichtet, dessen Centrum von dem Kohlenstoffatome selbst eingenommen wird«. (Die Lagerung der Atome im Raume, deutsch bearbeitet von F. Herrmann, 1877, S. 4.)

Mittelpunkt mit dem Schwerpunkte des Kohlenstoffatoms zusammenfällt.

- 2) Zur vollen grösstmöglichen Wirkung kommt die Anziehung, wenn die Anziehungsrichtungen mit der Verbindungslinie der Schwerpunkte, der Schwerpunktslinie, zweier an einander geketteten Atome zusammenfallen. Weichen dagegen die Anziehungsrichtungen von der Schwerpunktslinie ab, so kommt nur die in die Richtung der letzteren fallende Componente der vollen Anziehung zur Wirkung für den Zusammenhalt der Atome ¹⁾).

Es bedeute s den im Mittelpunkt des Tetraeders liegenden Schwerpunkt des Kohlenstoffatoms, e die Eckpunkte des regulären Tetraeders, k die Mittelpunkte der Kanten, f die Mittelpunkte der Seitenflächen. Sind mehrere Schwerpunkte, Eckpunkte, Mittelpunkte der Flächen oder Kanten zu unterscheiden, so werden dieselben durch $s, s_1; e, e_1, e_2, e_3; f, f_1, f_2, f_3; k, k_1 \dots$ bezeichnet ²⁾).

Für die nachfolgenden Darlegungen kommen in Betracht die Strecke se , welche als Einheit gesetzt werden soll, die Linien sk und ek, sf und ef . Dieselben sind Katheten in den rechtwinkligen Dreiecken esk und esf mit der Hypothenuse se . Sie sind zugleich auch \cosinus bezw. \sinus des $\angle esk$ oder von $\angle esf$. Aus den

¹⁾ Ich betone ausdrücklich, dass nach der ersten Voraussetzung die vier Bindungsstellen oder Angriffspunkte der Bindungseinheiten eines Kohlenstoffatoms ein reguläres Tetraeder bilden. Ich sehe vorerst keinen zwingenden Anlass zur Preisgebung der Einfachheit dieser Anschauung durch die Annahme, dass unter irgend welchen Umständen die gegenseitige Lage der Bindestellen eine andere und damit das Tetraeder ein irreguläres werden könnte. Van't Hoff (a. a. O. S. 16) ist der Meinung: »Die Gleichgewichtslagen der an das Kohlenstoffatom gebundenen Gruppen bilden die Ecken eines Tetraeders, dessen geometrische Gestalt durch die Gleichheit oder Verschiedenheit der angelagerten Gruppen bestimmt ist.« Ihm folgt Wislicenus (Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen, Abhandl. der math.-phys. Klasse d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. 1887, 14, S. 16). Nach Ad. Baeyer (diese Berichte 1885, 18, 2278) wirken die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms in den Richtungen, welche den Mittelpunkt der dem regulären Tetraeder umschriebenen Kugel mit den Tetraederecken verbinden und welche mit einander einen Winkel von $109^{\circ} 28'$ machen. »Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch eine mit der Grösse der letzteren wachsende Spannung zur Folge hat«. Nach Arnold König (Zur Theorie und Geschichte der fünfgliedrigen Kohlenstoffringe 1889, S. 4) braucht das Tetraeder nicht regulär zu sein.

²⁾ Von der Beigabe erläuternder Zeichnungen ist abgesehen worden, weil die Zuhülfenahme regulärer Tetraeder viel einfacher und vollkommener die einschlägigen Verhältnisse veranschaulicht.

Bestandtheilen des regulären Tetraëders leiten sich für die genannten Grössen auf geometrischem bezw. trigonometrischem Wege folgende Werthe ab:

$$s e = 1.0000$$

$$s k = 0.5774 = \sqrt{\frac{1}{3}}$$

$$e k = 0.8165 = \sqrt{\frac{2}{3}}$$

$$s f = 0.3333 = \frac{1}{3}$$

$$e f = 0.9428 = \frac{2}{3} \sqrt{2}$$

$$\angle e s k = 54^{\circ} 44' 7''; \cos \angle e s k = 0.5774; \sin \angle e s k = 0.8165,$$

$$\angle e s f = 70^{\circ} 31' 43''; \cos \angle e s f = 0.3333; \sin \angle e s f = 0.9428.$$

Bei der einfachen Bindung zweier Kohlenstoffatome, bei welcher im Gleichgewichtszustande die Schwerpunktslinie $s s_1$ durch die sich berührenden Ecken der beiden Tetraëder geht, kommt die Anziehung zur vollen Wirkung. Dieser volle Betrag werde ausgedrückt durch die Länge der Linie $s e$ vom Schwerpunkt s zum Eckpunkt e , welche als Einheit gelten mag für die vorzunehmenden Vergleichen von anziehenden Kräften. Soll das einfach gebundene Atom in der Richtung der Schwerpunktslinie von dem anderen entfernt werden, so ist die anziehende Kraft 1 zu überwinden.

Bei der doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome, bei welcher im Gleichgewichtszustande die Schwerpunktslinie $s s_1$ durch die Mitte k der sich berührenden Kanten der beiden Tetraëder geht, kommt von jeder beteiligten Bindungseinheit $s e$ und $s e_1$ nur die in die Richtung der Schwerpunktslinie fallende Componente $s k$ in Betracht für den Zusammenhalt der Atome. Sie ist 0.5774. Die darauf senkrechten Seitencomponenten $e k$ und $e_1 k$ heben sich in ihrer Wirkung auf, weil sie gleich und in ihrer Richtung entgegengesetzt sind. Demnach wirkt ein jedes Atom auf das andere mit der anziehenden Kraft $2 \cdot 0.5774 = 1.1548$. Bei der doppelten Bindung haften also zwei Atome stärker an einander als bei der einfachen, wenn sie in der Richtung der Schwerpunktslinie $s s_1$ von einander getrennt werden sollen, und ist hierfür die Kraft 1.1548 zu überwinden.

Bei der dreifachen Bindung zweier Kohlenstoffatome, bei welcher im Gleichgewichtszustande die Schwerpunktslinie $s s_1$ durch die Mitte f der sich berührenden Grundflächen der beiden Tetraëder geht, kommt von jeder einzelnen der drei Bindungseinheiten $s e$, $s e_1$, $s e_2$ nur die in die Richtung der Schwerpunktslinie fallende Componente $s f$ zur Wirkung für den Zusammenhalt der Atome. Sie ist 0.3333. Die drei Seitencomponenten $e f$, $e f_1$, $e f_2$ wirken nach dem Mittelpunkte f und halten sich das Gleichgewicht. Demnach wirkt jedes Atom auf das andere mit der anziehenden Kraft $3 \cdot 0.3333 = 1$. Diese Kraft ist zu überwinden bei der Entfernung eines Atoms von dem anderen in der Richtung der Schwerpunktslinie $s s_1$.

Sonach ergibt sich folgende Stärke der Anziehung für eine einzelne Bindungseinheit bei der Vereinigung zweier Kohlenstoffatome:

bei einfacher Bindung . . .	1.0000
» doppelter » . . .	0.5774
» dreifacher » . . .	0.3333

Die Gesammtstärke der Anziehung eines Kohlenstoffatoms auf ein anderes ist:

bei einfacher Bindung . . .	$1 \cdot 1.0000 = 1.0000$
» doppelter » . . .	$2 \cdot 0.5774 = 1.1548$
» dreifacher » . . .	$3 \cdot 0.3333 = 1.0000$

Aus den drei letzten Werthen ergibt sich der Schluss, dass, wenn man zwei Kohlenstoffatome in den Schwerpunktsrichtungen von einander entfernen wollte, man bei einfacher und dreifacher Bindung genau die gleiche Kraft 1, bei doppelter Bindung dagegen eine grössere Kraft 1.1548 überwinden müsste. Der einschlägige Fall mag wohl seltener sich ereignen, dass nämlich genau in demselben Augenblick auf zwei oder gar drei Bindungsstellen mehrfach gebundener Atome andere Atome einwirken.

Im Allgemeinen wird der Angriff anderer Atome zunächst an einer Bindungsstelle e erfolgen. Vermögen hier bei dreifacher Bindung der Kohlenstoffatome hinzutretende Atome eine Lockerung zu bewirken, so findet eine Drehung der beiden Kohlenstoffatome um die gegenüberliegende gemeinschaftliche Kante statt. Dabei wirkt die trennende oder drehende Kraft am günstigsten senkrecht am Hebelarme e_k und der Widerstand $3 \cdot 0.3333 = 1$ am Hebelarm f_k . Letzterer Hebelarm ist aber nur ein Drittel des ersteren und nimmt ab mit wachsender Drehung bis zu Null in der Gleichgewichtslage doppelt gebundener Kohlenstoffatome. Die Componenten jeder der beiden nach den Endpunkten e_1 und e_2 der gemeinschaftlich bleibenden Kante und zugleich Drehungsachse $e_1 e_2$ gerichteten Bindungseinheiten wachsen von 0.3333 bis zu 0.5774, womit die doppelte Bindung in der Gleichgewichtslage eingetreten ist. Von Schwingungen um diese Gleichgewichtslage, welche jedenfalls zunächst überschritten wird, darf hier abgesehen werden. Die gelöste Bindungseinheit wird wohl bald nach dem Beginn des Auseinanderrückens der vorher den beiden Kohlenstoffatomen gemeinschaftlichen Eckpunkte e kaum mehr für den Zusammenhalt der Atome in Betracht kommen, nachdem der einwirkende Körper dieselbe in Beschlag genommen hat. Demnach geht die dreifache Bindung in die zweifache über, sobald eine am Hebelarm e_f wirkende trennende Kraft die nur am dreimal so kleinen Hebelarm f_k wirkende Anziehung $3 \cdot 0.3333$ zu überwinden vermag, also durch jede Kraft, die grösser als 0.3333 ist.

Vermag bei doppelter Bindung der einwirkende Körper eine Lockerung an einer Bindungsstelle zu bewirken, so drehen sich die beiden Kohlenstoffatome in der anderen gegenüberliegenden und gemeinsam bleibenden Ecke. Dabei wirkt die trennende oder drehende Kraft am günstigsten senkrecht am Hebelarm e_1 und der Widerstand $2 \cdot 0.5774 = 1.1548$ am Hebelarme f_{e_1} . Letzterer Hebelarm ist aber nur die Hälfte des ersteren und nimmt mit wachsender Drehung ab bis zu null in der Gleichgewichtslage einfach gebundener Kohlenstoffatome, in welcher zugleich die nicht gelöste Bindungseinheit den Werth 1 erreicht hat, anwachsend von 0.5774. Demnach geht die zweifache Bindung in die einfache über, sobald eine am Hebelarme e_1 wirkende trennende Kraft die am nur halb so grossen Hebelarme f_{e_1} wirkende Anziehung $2 \cdot 0.5774$ zu überwinden vermag, also durch jede Kraft, die grösser als 0.5774 ist.

Vermag bei einfacher Bindung in der Gleichgewichtslage der einwirkende Körper die volle Anziehung nicht zu überwinden, so bleiben die Kohlenstoffatome verkettet. Die einfache Bindung wird aber aufgehoben durch jede Kraft, die grösser als 1 ist.

Sonach findet die Aufhebung der einzelnen Bindungen unter folgenden Bedingungen für die Kräftebeträge K statt:

Uebergang der 3fachen Bindung in die 2fache: $K > 0.3333$,
 » » 2fachen » » » 1fache: $K > 0.5774$,
 » » 1fachen » » » 0fache: $K > 1.0000$.

Unter sonst gleichen Bedingungen erfolgt der Uebergang der 3fachen Bindung in die 2fache leichter als derjenige der 2fachen in die 1fache und dieser wiederum leichter als die Aufhebung der 1fachen Bindung.

Der umgekehrte Uebergang von 1facher Bindung in 2fache und von dieser in 3fache kann statthaben in Folge starker Abweichungen der beiden Atome von der Gleichgewichtslage. Schwingungen um diese werden verstärkt durch Temperaturerhöhung und dadurch Verbindungen von die anderen Bindungseinheiten sättigenden Atomen unter einander und mit einwirkenden Stoffen begünstigt. Unter dem Austritt derselben geht die Zunahme der Anzahl der wechselseitigen Bindungen in entgegengesetzter Weise vor sich wie die geschilderte Abnahme.

Die obigen Betrachtungen für vierwerthige Kohlenstoffatome lassen sich auch übertragen auf die Verbindungen der anderen vierwerthigen, der dreierwerthigen und der zweierwerthigen Atome je unter sich und mit beliebigen anderen mehrwerthigen, und zwar in der einfachsten und allgemeinen Weise, wenn man folgende Annahme zulässt:

- 3) Die Entfernungen der Angriffspunkte zweier Bindungseinheiten mehrwerthiger Atome sind ebenso gross wie bei dem Kohlen-

stoffatome und der Schwerpunkt der Atome liegt ganz entsprechend demjenigen des Kohlenstoffatoms¹⁾.

Dann sind bei dreiwertigen Atomen die vorkommenden Grössen $e e_1 = e e_2 = e_1 e_2$; $s e = s e_1 = s e_2$; $s k = s k_1 = s k_2$ und $s f$ je ebenso gross wie bei dem Kohlenstoffatome. Es stellt z. B. das dreiwertige Stickstoffatom wie alle dreiwertigen Atome eine stumpfe Pyramide dar, deren Grundfläche $e e_1 e_2$ ein gleichseitiges, mit einer Kohlenstofftetraëderfläche congruentes Dreieck und deren Höhe $s f$ gleich ist der Entfernung des Mittelpunktes oder Schwerpunktes des Kohlenstofftetraëders von einer Seitenfläche. Die Bindungseinheiten wirken von der Spitze s der dreiseitigen Pyramide oder dem Schwerpunkte s des Atoms nach den Ecken e , e_1 und e_2 . Ferner ist bei zweiwertigen Atomen $e e_1$; $s e = s e_1$ und $s k$ je ebenso gross wie bei dem Kohlenstoffatom. Es erscheint z. B. das zweiwertige Sauerstoffatom wie alle zweiwertigen Atome als ein gleichschenkliges Dreieck $e s e_1$, dessen Grundlinie $e e_1$ gleich ist der Kohlenstofftetraëderkante und dessen Höhe $s k$ gleich ist der Entfernung des Mittelpunktes oder Schwerpunktes des Kohlenstofftetraëders von einer Kante. Die Bindungseinheiten wirken von der Spitze s des Dreiecks oder dem Schwerpunkte s des Atoms nach den Ecken e und e_1 .

Durch die Voraussetzung 3) wird die Congruenz der sich berührenden Flächen bei dreifach sich bindenden und der sich berührenden Kanten bei zweifach sich bindenden Atomen verschiedener Elemente hergestellt, sowie eine möglichste Uebereinstimmung in den Anziehungsverhältnissen bei gleichen Graden der Bindung je zweier beliebigen Atome sowohl für den Gleichgewichtszustand als auch für entsprechende Uebergänge. Im Gleichgewichtszustande werden sich ganz allgemein zwei beliebige, einfach, zweifach oder dreifach an einander gekettete Atome befinden, wenn die Verbindungslinie der Schwerpunkte beider Atome im ersten Falle durch die gemeinschaftliche Ecke, im zweiten durch die Mitte der gemeinschaftlichen Kante, im dritten durch die Mitte der gemeinschaftlichen Grundfläche geht. Der Uebergang der dreifachen Bindung in die zweifache und der zweifachen in die einfache ist auch für zwei verschiedene Atome gleicherweise aufzufassen wie bei den oben betrachteten beiden Kohlenstoffatomen.

¹⁾ A. Hantzsch und Alfred Werner haben neulich folgende Grundhypothese aufgestellt: »Die drei Valenzen des Stickstoffatoms sind bei gewissen Verbindungen nach den Ecken eines (jedenfalls nicht regulären) Tetraëders hin gerichtet, dessen vierte Ecke vom Stickstoffatom selbst eingenommen wird« (diese Berichte XXIII, 18). — Arnold König (a. a. O., S. 4) stellt sich vor, dass die Angriffspunkte der Affinitäten des Sauerstoffatoms, des Schwefelatoms und der Imidogruppe in den Endpunkten einer graden Linie von der durchschnittlichen Länge einer Kohlenstofftetraëderkante gelegen sind.

Nur die Stärke der Bindungseinheit, welche auch für verschiedene Atome nur bei einfacher Bindung im Gleichgewichtszustande voll zur Wirkung gelangt, ist je nach der Art der Atome von verschiedener Grösse. Sie ist eine andere z. B. zwischen einem Kohlenstoffatom und einem Stickstoffatom als zwischen einem Stickstoffatom und einem Sauerstoffatom oder als zwischen zwei Stickstoffatomen oder als zwischen zwei Kohlenstoffatomen. Ganz allgemein verhalten sich aber im Gleichgewichtszustande die für den Zusammenhalt der Atome wirksamen Einzelanziehungen bei einfacher, doppelter und dreifacher Bindung der nämlichen Atome nach obigen Entwicklungen wie $1:0.5774:0.3333$ oder die Gesamtanziehungen wie $1:2 \cdot 0.5774:3 \cdot 0.3333 = 1:1.1548:1$. Ebenso findet die Ueberführung der dreifachen Bindung in die zweifache statt durch jede Kraft, welche grösser als 0.3333 ist und an einer der drei Bindungsstellen eine Drehung um die gegenüber liegende Kante zu bewirken strebt, und die Ueberführung der zweifachen Bindung in die einfache durch jede Kraft, welche grösser als 0.5774 ist und an einer der beiden Bindestellen eine Drehung in der gegenüber liegenden anderen zu bewirken strebt, unter jedesmaliger Voraussetzung der günstigsten Richtung des Angriffs in e senkrecht zu e_k bzw. zu $e e_1$. Je nach der Art der Atome ist aber die als Einheit gesetzte Anziehung verschieden, welche bei einfacher Bindung im Gleichgewichtszustande zur Wirkung kommt. Die abgeleiteten Grössenverhältnisse gelten daher zwar allgemein für je zwei beliebige verkettete Atome, aber für jedes gegebene verschiedene Paar dient eine andere Einheit als Maassstab. In diesem Sinne sind alle unter Zugrundelegung der eingangs aufgeführten Annahmen 1) und 2) aus der Betrachtung zweier Kohlenstoffatome gezogenen Schlüsse nach Zulassung der Annahme 3) auch übertragbar auf ein- und mehrfache Bindungen zweier Atome beliebiger Art und auf deren Uebergänge in einander.

Die aus den vorgestellten beiden Grundannahmen und auch aus der nachher zugefügten dritten Annahme sich ergebenden Folgerungen stehen mit vielen beobachteten Thatsachen in Einklang und regen zur weiteren Prüfung durch Anstellung einschlägiger Versuche an. Bei ihrer Ableitung wurde festgehalten an einer stets gleichbleibenden Lage der Bindestellen e eines Atoms zu einander und zum Schwerpunkte s , also an der Unveränderlichkeit der Richtungen und der Strecken $s e$.

Unter gleichen Voraussetzungen sind die dargelegten Anschauungen weiterer Anwendung und Ausbildung fähig für verwickelter zusammengesetzte Verbindungen, bei welchen man eine Abweichung der sich bindenden Atome von dem bei den vorangegangenen Ausführungen

vorausgesetzten Gleichgewichtszustand zugeben muss, d. h. eine Abbiegung der Verbindungslinie der Schwerpunkte zweier Atome von der für den Gleichgewichtszustand gefolgerten Resultante der Bindungseinheiten, wodurch Spannungen in den Berührungspunkten der beiden Atome entstehen.

Solche Spannungen treten auch bei offenen Ketten ein und jedenfalls immer, wenn Schwingungen der Atome in den Bindestellen um die Gleichgewichtslage stattfinden, deren Weite durch Temperaturerhöhung vergrößert wird. In Folge dessen kann theils ohne, theils mit Einwirkung anderer Körper eine chemische Umsetzung stattfinden, welche unter Austritt gewisser sich verbindender oder von einwirkenden Körpern aufgenommener Atome häufig zu einer Ringschliessung Veranlassung giebt, wodurch dann die Rückkehr in die frühere Gleichgewichtslage unter diesen Umständen unmöglich gemacht ist.

Spannungen in den Bindestellen oder Berührungsstellen sind aber unabweisbar als ständige anzunehmen für die meisten Ringe. Jedemfalls aber setzt die Bestandfähigkeit geschlossener Ketten Gleichheit der Spannungen in allen Berührungsstellen der Glieder des Ringes bezw. den Eckpunkten des entsprechenden Polygons voraus. Unter Wahrung dieser Gleichheit lässt sich in Weiterverfolgung der obigen Entwicklungen die zur Ringschliessung erforderliche Abweichung je zweier verketteten Atome von der Gleichgewichtslage und somit die Gestaltung des Polygons berechnen. Das Benzolsechseck z. B. kann wohl ein gleichseitiges sein, wenn man als seine Seiten die gleichen Höhen e_k der Kohlenstofftetraëderflächen ansieht, in deren Berührungspunkten als den Ecken gleiche Spannungen herrschen müssen. Aber dann ist es kein genau gleichwinkliges, sondern der dreimal vorkommende Winkel $k e k_1$ wird etwas verschieden sein von dem mit ihm dreimal abwechselnden Winkel $e k e_1$. Nimmt man aber wie üblich als Seiten die Entfernungen der frei bleibenden Bindestellen der sechs Kohlenstoffatome, so ist das Benzolsechseck weder gleichseitig noch gleichwinklig, sondern aus zweierlei Seiten und zweierlei Winkeln nur symmetrisch gebildet, wenn auch die Winkel ebenfalls nur wenig verschieden sind. Doch sollen diesbezügliche Verhältnisse hier nicht näher ausgeführt werden.