

Entbindungsstück gestülpt; dann werden in die Erweiterung von *B* 20 ccm frisch bereiteter und ausgekochter Eisenchlorürlösung gebracht und durch Lüften von *D* einfließen gelassen; auf dieselbe Weise werden 40 ccm concentrirter ausgekochter Salzsäure nachgeschickt. Sobald die Flüssigkeit im Kolben wieder ins Siedende gelangt ist, wird der Kohlensäurestrom abgestellt und erst gegen Ende der Operation, wenn der Kolbeninhalt fest zu werden beginnt, wieder angelassen.

Bei Anwendung dieses Apparates, wie überhaupt des Kohlensäurestromes, darf man natürlich nicht mehr unausgekochte Agentien in das Entwicklungsgefäß hineinbringen, wie es jetzt zum Ausgleich anderer Fehler willkommen zu sein scheint¹⁾. Man wird sich aber leicht überzeugen, dass bei Beobachtung dieser Cautelen das in der jetzigen Gestalt gewiss einfache Verfahren zuverlässigere Resultate ergibt als irgend ein anderes. Ich hoffe, dass auch Hr. Prof. Tiemann dazu gelangen wird, bei der nächsten Auflage des mit Recht beliebten Buches die kleine Verbesserung seines Verfahrens als solche anzuerkennen.

Breslau, im April 1890.

199. H. Sachse: Ueber die geometrischen Isomerien der Hexamethylenderivate.

(Eingegangen am 12. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bekanntlich hat A. v. Baeyer gefunden, dass die Hexahydromellithsäure²⁾ und ebenso die Hexahydroterephthalsäure³⁾ in zwei Modificationen auftreten, und eine Hypothese aufgestellt, nach welcher jene beiden Modificationen als geometrisch isomer zu betrachten sind. Dabei wird die von ihm beobachtete Umwandlung der »maleinoiden« Form in die »fumaroiden« in folgender Weise gedeutet:

»Die Beständigkeit der Gruppierung der vier mit einem Kohlenstoffatome verbundenen Atome, welche die Existenz von geometrisch isomeren Verbindungen möglich macht, hört bekanntlich in der Wärme auf. Dasselbe findet nun bei jedem chemischen Eingriff statt, welcher am asymmetrischen Kohlenstoffatom selbst vor sich geht. . . . Das Erhitzen mit Salzsäure hat einen ähnlichen Erfolg.«

¹⁾ Tiemann-Gaertner, Untersuchung des Wassers, pag. 189.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 1.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. CCXLVII, 103.

Gegenüber dieser Ansicht muss die Thatsache einiges Bedenken erregen, dass die maleinoide Hexahydromellithsäure unter Anderem beim längeren Aufbewahren, also schon bei gewöhnlicher Temperatur und ohne dass ein chemischer Eingriff stattfindet, in die fumaroide übergeht. Dieses Verhalten würde demnach dem Le Bel-van 't Hoff'schen Gesetze widersprechen, welches A. v. Baeyer¹⁾ selbst in folgender Weise formulirt hat: »Die mit den vier Valenzen (des Kohlenstoffatoms) verbundenen Atome oder Gruppen können nicht ohne weiteres ihre Plätze untereinander¹ austauschen.«

Auch ist einigermaassen auffallend, dass bei jenem allmählichen Uebergange keines der übrigen nach jener Hypothese möglichen Isomeren beobachtet worden ist, die ihrer Beständigkeit nach zwischen die beiden bekannten Modificationen zu stehen kämen.

Mag diesem zweiten Einwand auch nur eine untergeordnete Bedeutung beigemessen werden, so ist er doch immerhin zu berücksichtigen, sobald jener Erklärung eine andere gegenübergestellt werden kann, gegen welche die angeführten Einwände nicht erhoben werden können.

Diese Erklärung ist übrigens, wie vorausgeschickt sei, unabhängig von jeder Benzolhypothese und gründet sich nur auf die folgenden beiden ziemlich allgemein anerkannten Sätze:

- 1) Die vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms sind vom Mittelpunkte nach den Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet.
- 2) Zwei durch einfache Bindung verkettete Kohlenstoffatome streben sich so zu lagern, dass die Richtungen der beiden sich bindenden Affinitäten in eine gerade Linie fallen.

Die Prognosen, welche sich aus A. v. Baeyer's Hypothese einerseits und der hier mitzutheilenden andererseits ergeben, stehen in so scharfem Gegensatz, dass die endgültige Entscheidung durch das Experiment in kürzester Zeit zu erwarten sein dürfte.

A. v. Baeyer war bekanntlich einer der Ersten, welche räumliche Vorstellungen auf Moleküle mit ringförmiger Atomgruppierung anwandten, indem er darauf hinwies, dass der Winkel zweier Affinitätsrichtungen im Kohlenstofftetraëder dem Winkel zweier Seiten im regulären Fünfeck sehr nahe kommt, woraus er folgert, dass das Pentamethylen sich am leichtesten unter allen Methylenringen bilden könne.

Dieser Schluss ist aber nur gültig, wenn man voraussetzen darf, dass in allen verglichenen Ringen die Atome (oder deren Schwerpunkte) in einer Ebene liegen, d. h. dass die Lagerung in der Ebene stets diejenige ist, bei welcher der Betrag der Ablenkungen der möglichst geringste ist. Dies ist aber keineswegs immer der Fall, wie aus dem

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2269.

Folgenden hervorgeht. Die einzelnen Ringe sind daher nicht ohne weiteres vergleichbar, sondern werden es erst nach Erledigung der rein mathematischen Vorfrage, welche Lagerung der Kohlenstoffatome sich für jeden einzelnen Ring unter Voraussetzung jener Sätze 1 und 2 als die günstigste in dem soeben bezeichneten Sinne ergibt. Diese gesuchte Configuration wollen wir die »normale« nennen.

Die mathematische Behandlung dieser Frage, welche an anderer Stelle der Oeffentlichkeit übergeben werden soll, ergibt, dass für das Tri-, Tetra- und Pentamethylen A. v. Baeyer's Annahme der Lagerung in einer Ebene berechtigt, dagegen für alle Ringe mit höherer Anzahl der Kohlenstoffatome nicht zulässig ist, und dass nicht der fünfgliederige, sondern der sechsgliederige Methylenring derjenige ist, dessen Bildung am leichtesten erfolgen muss. Denn man findet die Abweichung der Atome in der normalen Configuration des Hexamethylens gleich 0^0 .

Der sechsgliederige Methylenring ist aber noch durch eine andere Eigenthümlichkeit vor denen mit niederer Atomzahl ausgezeichnet. Während nämlich jene nur eine normale Configuration besitzen, giebt es für den Hexamethylenring deren zwei. Verbindet man die Schwerpunkte je zweier benachbarter Kohlenstoffatome durch gerade Linien, so erhält man bei jeder beliebigen Lagerung eine ringförmig geschlossene Zickzacklinie. Die Aufgabe, die Lagerung zu finden, bei der die Abweichung der Atome gleich 0^0 ist, ist gleichbedeutend mit der Forderung, dass die sechs geraden Stücke dieser Zickzacklinie gleich, und alle von je zwei zusammenstossenden Stücken gebildeten Winkel gleich $109^0 28'$ sein sollten, d. h. gleich dem Winkel zweier Affinitäten im Kohlenstofftetraëder. Aus den Lösungen dieser Aufgabe, welche zu einem System von 3 Gleichungen führt, ergeben sich zwei verschiedene Configurationen. Glücklicherweise haben dieselben gewisse geometrische Eigenschaften, welche eine Veranschaulichung dieser Systeme durch bequem herzustellende Modelle gestatten. Es soll daher statt einer Mittheilung des Resultates in der Form, wie es aus der Rechnung hervorgeht eine Beschreibung jener Modelle gegeben werden.

Man kann diese beiden Normalconfigurationen als die symmetrische und unsymmetrische unterscheiden. Die erstere erhält man, wenn man in Fig. 1 die sechs Dreiecke mit passenden regulären Tetraëdern in der Weise besetzt, dass das erste, dritte und fünfte Tetraëder oberhalb der Ebene der Zeichnung, die drei übrigen unterhalb derselben sich befinden.

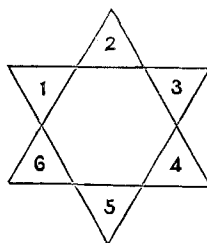


Fig. 1.

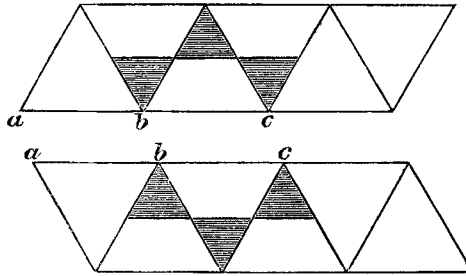
Man erkennt schon beim blossen Anblick dieses Modells, dass thatsächlich in diesem Systeme keine Abweichungen der Atome von

ihrer natürlichen Gleichgewichtslage vorhanden sind. Dasselbe besitzt unter anderem die merkwürdige Eigenschaft, dass die sechs Tetraëder eine solche Lage einnehmen, als ob sie auf sechs Flächen eines Octaëders ruhten¹⁾. Die Kanten dieses virtuellen Octaëders haben die doppelte Länge der Tetraëderkanten.

Beiläufig sei bemerkt, dass das Hexamethylen durch diese Eigenschaft seiner Normalconfiguration in einen sehr nahen Zusammenhang mit dem von mir früher²⁾ aufgestellten Benzolsystem tritt, in welchem ebenfalls die sechs Tetraëder ein Octaëder umgürten. Auf die sich hieraus ergebenden höchst einfachen genetischen Beziehungen zwischen der »secundären« und der »tertiären« Form der sechsgliedrigen Ringe kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden.

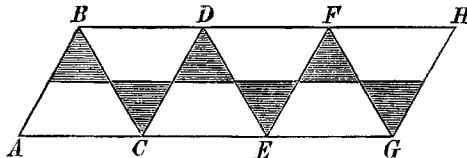
Die zweite normale Configuration, welche wir die »unsymmetrische« nennen wollen, lässt sich auf folgende Weise durch ein Modell von festem Halt darstellen. Zwei (unvollständige) Octaëdermodelle, die man aus zwei Stücken von beistehender Gestalt (Fig. 2)

Fig. 2.



in der bereits angegebenen Weise erhält, setzt man so auf einander, dass die mit gleichen Buchstaben bezeichneten Stellen in einen Punkt

¹⁾ Um sich dies zu veranschaulichen, schneidet man aus Cartonpapier ein Stück von beistehender Gestalt, knickt dasselbe in den Linien BC , CD , DE , EF , FG und bringt AB mit GH zusammen.



Das so entstehende Gebilde ist identisch mit einem Octaëdermodell, an welchem zwei parallele Flächen fehlen. Setzt man nun auf die schraffirten Dreiecke passende reguläre Tetraëder, so erhält man wieder die symmetrische Normalconfiguration.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2530.

zusammenfallen und besetzt die schraffirten Dreiecke mit passenden regulären Tetraëdern ¹⁾.

In diesem Systeme nehmen zwei in *p*-Stellung befindliche Tetraëder eine andere Lage zu ihren Nachbarn ein, als die vier übrigen. Immerhin ist aber auch hier die Forderung erfüllt, dass keine Abweichungen von der Gleichgewichtslage vorhanden sind.

Man kommt also zu dem Resultat, dass das Hexamethylen in zwei geometrisch isomeren Formen auftreten könnte. Jedoch ist dabei zu berücksichtigen, dass möglicherweise die richtende Kraft der Wasserstoffatome nur die symmetrische Configuration zulässt.

Zur Erklärung aller bis jetzt mit Sicherheit constatirten geometrischen Isomeren der Hexamethylenderivate reicht aber schon eine dieser beiden Configurationen allein aus, wie im Folgenden gezeigt wird. In der symmetrischen Normalconfiguration sind die zwölf Wasserstoffatome, welche man sich an den freien Ecken der Tetraëder zu denken hat, auf drei parallele Ebenen vertheilt, deren mittlere die der Zeichnung, Fig. 1, entsprechende ist. Wie man sieht, betheiligen sich die sechs Tetraëder mit je einer Kante an der Bildung eines regulären Sechsecks. Lässt man sich nun jedes Tetraëder um diese betreffende Kante drehen, und zwar die drei »oberen« Tetraëder nach abwärts, die drei »unteren« nach aufwärts, so erhält das ganze System nach einer Drehung jedes Tetraëders um $70^{\circ}32'$ (d. i. die Grösse des Tetraëderkw.) wieder dieselbe Gestalt, wie zu Anfang der Bewegung, obwohl jedes Tetraëder seinen Ort verlassen hat. Die sechs Wasserstoffatome, welche in der mittleren Ebene lagen, sind in die beiden äusseren gewandert und umgekehrt. Da aber alle vertauschten Elemente gleich sind, ist das ganze System unverändert geblieben. Ganz anders verhält es sich, wenn eines der zwölf Wasserstoffatome durch ein anderes Radical ersetzt ist. Vollzieht sich jetzt derselbe Vorgang, so entsteht dadurch eine Configuration, die nicht mehr der früheren gleich ist. Sind endlich mehr als ein Wasserstoffatom ersetzt, so entsteht in gewissen Fällen eine neue Configuration, in anderen dagegen nicht.

Man könnte der Kürze halber die auf diese Weise entstehende neue Form die »inverse« Configuration der ursprünglichen und den Vorgang selbst etwa als »Version« (= Umkehrung) bezeichnen.

Es ist zweitens unmittelbar zu erkennen, dass es nur gewisser Drehungen der Tetraëder bedarf, um von der symmetrischen Normalconfiguration zur unsymmetrischen oder umgekehrt zu gelangen.

¹⁾ Die Octaëder dienen hier wiederum als constructive Hilfsmittel; der letzte Grund für die überall sich zeigende Beziehung dieser Ringe zu octaëdrischen Systemen liegt darin, dass 1) die Summe des Tetraëder- und des Octaëderkantenwinkels 180° beträgt und 2) der Winkel zweier Affinitätsrichtungen im Kohlenstofftetraëder gleich dem Octaëderkw. ist.

Beide Uebergänge haben das gemeinsam, dass sie nicht möglich sind, ohne dass dabei vorübergehend Abweichungen einzelner oder aller Kohlenstoffatome von der Gleichgewichtslage auftreten. Es ist also dabei stets ein gewisser Widerstand zu überwinden¹⁾.

Bedenkt man nun, dass durch den chemischen Charakter der einzelnen an Stelle von Wasserstoff eintretenden Radicale stets eine richtende Wirkung in dem einen oder anderen Sinne angestrebt wird, so sieht man ein, dass den verschiedenen Systemen eine sehr verschiedene Beständigkeit zukommen kann, und dass vielleicht in vielen Fällen überhaupt nur ein Theil jener nach dem obigen möglichen Systeme existenzfähig ist. Die Configuration, in welcher ein Hexamethylenderivat bei einer bestimmten Bildungsweise auftritt, hängt offenbar erstens ab von der Configuration der Ausgangssubstanz und zweitens von dem Specialcharakter der dem Molekül einverleibten Radicale.

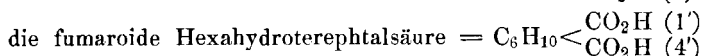
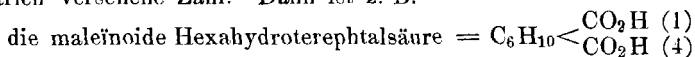
Bei so vollkommen symmetrischem Molekül wie dem der Hexahydromellithsäure wird man bis auf weiteres nur die symmetrische Normalconfiguration zu berücksichtigen haben. Wenn dann in der labilen Form beispielsweise die Carboxyle der Mittelebene angehören (wie es aus unserer Benzolhypothese folgen würde), dann entsteht durch »Version« die Form, in der sämtliche Carboxyle sich in den beiden äusseren Ebenen, die Wasserstoffatome in der Mittelebene befinden. Obwohl also die Zahl der möglichen isomeren Hexahydromellithsäuren noch grösser als nach A. v. Baeyer erscheint, erkennt man sofort, dass aus einer gegebenen symmetrischen Normalconfiguration immer nur eine neue (symmetrische) entstehen kann.

Für die stabile Form der Hexahydroterephthalsäure dürfte die unsymmetrische Normalconfiguration die wahrscheinlichere sein. Dabei muss es wohl noch dahingestellt bleiben, ob nicht die leichter lösliche Modification ein Gemisch mehrerer geometrisch isomerer Formen ist, da kein Glied der maleinoiden Reihe in messbaren Krystallen erhalten worden ist. Solange indessen eine weitere Zerlegung nicht gelingt, ist es zweckmässig, diese, sowie alle übrigen bis-

¹⁾ Wie die Rechnung lehrt und ein Versuch mit Kekulé'schen Kugelmodellen bestätigt, besitzt die unsymmetrische Configuration die Eigenthümlichkeit, dass sie ihre Gestalt innerhalb genau bestimmter Grenzen ändern kann, ohne dass dabei Ablenkungen vorkommen. (Für unser Modell wurde die am leichtesten darstellbare Phase gewählt.) Eine der Folgen jener Eigenschaft ist die, dass eine Version, die hier etwa zu definiren wäre als »Umwandlung der gegebenen Gestalt des Kohlenstoffringes in ihr Spiegelbild durch Drehungen der einzelnen Tetraëder«, hier möglich ist, ohne dass Ablenkungen auftreten. Ein Widerstand wäre jedoch trotzdem zu überwinden, wenn gewisse sich anziehende Radicale bei der Version vorübergehend in grössere Entfernungen gerathen.

her bekannten derartigen Isomerien an der bequemerem symmetrischen Configuration zu discutiren. Die Erklärung gestaltet sich also ganz ähnlich, wie bei der Hexahydromellithsäure.

Um die einzelnen Isomeren kurz bezeichnen zu können, empfiehlt es sich, jedem in der Mittelebene befindlichen Radical die Stellungszahl des mit ihm verbundenen Kohlenstoffatoms zu geben, und jedem in einer der äusseren Ebenen befindlichen die nämliche, aber mit einem Strich versehene Zahl. Dann ist z. B.



die dritte möglich erscheinende geometrisch isomere Säure kann weder aus den beiden genannten entstehen, noch sich in dieselben verwandeln. Dieselbe wird nämlich durch die Version nicht geändert:



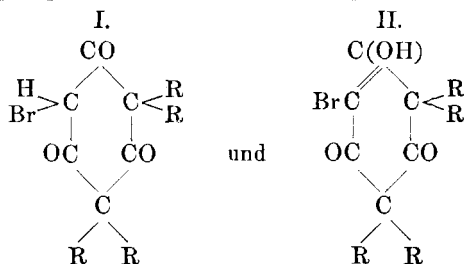
Nach den hier mitgetheilten Vorstellungen haben diese Uebergänge Aehnlichkeit mit der Umwandlung der Maleinsäure in die Fumarsäure nach der Erklärung von Wislicenus. Die Schwierigkeiten, welche vom Standpunkte A. v. Baeyer's eine Deutung analog der letztgenannten unmöglich machten, sind hier völlig geschwunden.

Von beobachteten Isomerien, auf welche die entwickelten Vorstellungen anwendbar sind, seien noch die folgenden erwähnt:

Zwei Benzolhexachloride ¹⁾ entstehen bei der Behandlung von Benzol mit Chlor im Sonnenlichte.

A. Colson ²⁾ erhielt bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hexamethylbenzol mehrere Hexamethylbenzolhexachloride, von denen jedoch nur zwei genügend charakterisirt sind.

J. Herzig und S. Zeisel ³⁾ fanden, dass das Bromtetraäthylphloroglucin in zwei isomeren Formen auftritt, von denen jede in die andere unter gewissen Umständen überführbar ist. Auf Grund ihrer Untersuchungen geben sie denselben die folgenden Formeln:



¹⁾ Beilstein, 1888, II, S. 31.

²⁾ Diese Berichte XIX, 688 c.

³⁾ Monatsh. für Chem. X, 9. Heft, S. 735.

Mindestens ebenso wahrscheinlich ist es aber, dass beiden Modificationen die Formel I zukommt und dass die eine aus der anderen durch »Version« entsteht. Diese Ansicht wird gestützt durch die Thatsache, dass beide Isomere in der Kälte nicht gegen Brom reagiren, sowie dadurch, dass das Tetraäthylphloroglucin selbst nur in einer Form auftritt. Ebenso leicht erklärt es sich, dass beide ein und dasselbe Dibromderivat geben.

Zu beachten ist, dass nach A. v. Baeyer's Anschauung auch die Polycarbonsäuren des Tri-, Tetra- und Pentamethylens sich analog der Hexahydroterephtalsäure verhalten müssten, nach den hier mitgetheilten Vorstellungen dagegen eine Umwandlung derselben in isomere Modificationen unter ähnlichen Bedingungen nicht zu erwarten wäre, obwohl zahlreiche Isomere möglich erscheinen.

Ferner muss hervorgehoben werden, dass nach diesen Anschauungen auch alle Monosubstitutionsproducte des Hexamethylens in mindestens zwei Modificationen vorkommen können, während nach A. v. Baeyer eine Isomerie bei Monoderivaten nicht möglich ist.

Berlin, April 1890.

200. M. Dennstedt: Ueber die Einwirkung des Acetons auf das Pyrrol.

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

In den früheren in Gemeinschaft mit J. Zimmermann ausgeführten Arbeiten über diesen Gegenstand (diese Berichte XX, 850 und 2449) haben wir uns namentlich mit den Zersetzungsproducten des zuerst von v. Baeyer beobachteten, schön krystallisirenden Condensationsproductes zwischen dem Pyrrol und Aceton beschäftigt, ohne von diesen jedoch einen Rückschluss auf die Constitution des Acetonpyrrols und seine Moleculargrösse ziehen zu können. Um die Letztere festzustellen, habe ich mich der Raoult'schen Methode unter Anwendung des Beckmann'schen Apparates bedient, als Lösungsmittel diente Eisessig; die Bestimmung wird durch die geringe Löslichkeit des Körpers erschwert. Bei einem Procentgehalt von 0.183 wurde eine Erniedrigung von 0.022, bei einem Procentgehalt von 0.319 eine Erniedrigung von 0.035 beobachtet, im ersteren Fall berechnet sich das Moleculargewicht zu 410, im zweiten zu 449. Nach diesen Re-