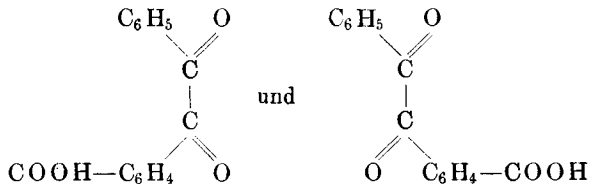


330. Karl Auwers und Victor Meyer: Zur Stereochemie der Aetherivate.

(Eingegangen am 3. Juli.)

Die Theorie der beschränkten Drehbarkeit einfach gebundener Kohlenstoffatome, welche wir vor einiger Zeit aufgestellt haben, hat in der letzten Zeit von verschiedenen Seiten — durch die Versuche von Graebe ¹⁾, von Bethmann ²⁾ und v. Baeyer ³⁾ — interessante Bestätigung erhalten, welche um so wichtiger erscheint, als die Versuche an stickstofffreien Substanzen gemacht wurden. Die von den genannten Forschern gezogenen Schlussfolgerungen behalten daher ihre Gültigkeit, gleichviel ob man für die Benziloxime, deren Untersuchung zuerst Anlass zur Aufstellung der Theorie gab, die von uns gegebenen Formeln oder diejenigen von Hantzsch und Werner oder von Behrend gebraucht. Da sich durch die neuen Beobachtungen über die Oxime die Frage bei diesen verwickelter gestaltet, so scheint es am Platze, auf diejenigen Punkte unserer Theorie hinzuweisen, welche den Kohlenstoff allein betreffen und daher von den Ansichten über die Natur der isomeren Oxime gänzlich unabhängig sind.

Bethmann schliesst aus seinen sehr eingehenden Untersuchungen über die Bernsteinsäure, Glutarsäure und ihre Homologen, dass in diesen Säuren die mit den Carboxylgruppen verbundenen Kohlenstoffatome nicht frei rotiren, wie es die Theorie von van 't Hoff und Wislicenus annimmt, sondern in ganz bestimmten Lagen verharren, welche für jede einzelne Säure zu ermitteln er sich bemühte. Graebe untersuchte zwei isomere *o*-Benzilmonocarbonsäuren, sowie die isomeren Ester einer Benzildicarbonsäure und wies für die ersteren nach, dass sie nicht nur physikalisch, sondern auch chemisch verschieden sind; nach seinen Darlegungen werden die beiden isomeren Säuren am ungezwungensten durch die Formeln



ausgedrückt. v. Baeyer endlich gelangt auf Grund seiner neuesten Untersuchung über die Hydrophthalsäuren zu der Anschauung, dass

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1344.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chemie 5, 385.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 258, 180 ff.; vergl. auch Willgerodt, Journ. für prakt. Chemie, N. F. 41, 298.

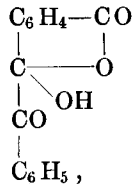
in den symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren, sowie in den beiden Hydrobenzöinen, trotz einfacher Bindung der centralen Kohlenstoffatome, die Substituenten in bestimmten Lagen fixirt sind. Somit gelangen Bethmann, Graebe und v. Baeyer auf Grund ihrer Untersuchungen, die sowohl unter einander wie von den ursrigen ganz verschiedenartig sind, zu derselben Anschauung, welche wir aussprachen: dass nämlich in gewissen Verbindungen die freie Drehbarkeit einfach gebundener Kohlenstoffatome aufgehoben sei.

Es sei gestattet, über die beiden erstgenannten Untersuchungen Einiges zu bemerken:

Was die Isomerie der Benzilmonocarbonsäuren anbetrifft, so ist die Structurgleichheit von Graebe sehr wahrscheinlich gemacht worden; dagegen erscheint es nicht unmöglich, dass Mancher dieselben auf Grund ihrer ausserordentlich leichten Umwandelbarkeit in einander für chemisch identisch, und nur physikalisch isomer hält. Unter den zahlreichen Versuchen, welche Graebe bei dieser schwierigen und subtilen Untersuchung ausgeführt hat, ist indess einer, welcher wie wir glauben, diesen Zweifel beseitigt: Graebe zeigte, dass jede der beiden Säuren in Alkali gelöst, also in Derivate (Salze) übergeführt werden und aus diesen unverändert wieder abgeschieden werden kann. Wären sie nur physikalisch isomer, wie z. B. die beiden Benzophenone, so müssten sie, wie diese, bei der Ueberführung in Derivate identische Producte liefern, und daher aus diesen auch als identische Säuren wieder abgeschieden werden. — Obwohl Graebe's Beweis unserer Ansicht nach völlig streng ist, so wird doch das Schlagende desselben dadurch beeinträchtigt, dass die Salze nur in Lösung untersucht, nicht aber fest, im isolirten Zustande dargestellt und untersucht wurden. Dies könnte, wie uns scheint, leicht geschehen, und ist in einem analogen Falle — bei Untersuchung der beiden isomeren Orthonitrophenylglyoxyldrazonsäuren, von denen die eine so äusserst leicht in die andere übergeht — soeben ausgeführt worden. Um die chemische Verschiedenheit dieser beiden, jüngst von Fehrlin¹⁾ im hiesigen Laboratorium dargestellten Säuren, die der Eine von uns zur Zeit in Gemeinschaft mit Herrn Krause untersucht, nachzuweisen, lösten wir beide in Soda, fällten mit Bleizucker und isolirten die Bleisalze durch völliges Auswaschen. Beim Zersetzen mit Schwefelsäure wurde aus jedem der beiden Salze die ursprünglich angewandte Säure unverändert wiedergewonnen. Ein ähnlicher Versuch wird gewiss bei den Benzilcarbonsäuren möglich sein, und durch diesen könnte die

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1574.

chemische Verschiedenheit der beiden Säuren in völlig unangreifbarer Weise festgestellt werden. — Im Uebrigen scheint bezüglich der Isomerie der Benzilorthocarbonsäure noch eine Frage der Lösung bedürftig: so wahrscheinlich auch die von Graebe aufgestellten Formeln der beiden Säuren durch seine Versuche und Darlegungen geworden sind, so schliessen diese die Möglichkeit einer Strukturverschiedenheit dennoch nicht völlig aus. Nur die eine Säure ist gelb, die andere farblos. Es könnten daher Zweifel auftauchen, ob die Letztere überhaupt noch sich vom Benzil ableite. Diesem Bedenken würde folgende Formel:



welche man etwa für die farblose Säure aufstellen könnte, Ausdruck geben. Die Existenz eines derartigen Oxylactons (dessen Formel dem Maleinsäure-Schema von Anschütz nachgebildet ist) erscheint zwar von vornherein wenig wahrscheinlich; allein es ist doch nicht durch Versuche bestimmt ausgeschlossen, dass ein solches im vorliegenden Falle eine vorübergehende Beständigkeit besitzen könne. Die grosse Leichtigkeit der Ueberführung in die gelbe Modification könnte durch die Art der Umlagerung, welche jetzt gewöhnlich als Desmotropie bezeichnet wird, erklärt werden. Zur Prüfung dieser Frage wäre die Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens der beiden Benzilcarbonsäuren von grossem Interesse, welche vermuthlich für eine Carboxyl- und eine Oxylactonverbindung verschiedene Werthe ergeben würde. — Uebrigens scheint uns, dass ein derartiger Einwand nicht als schwerwiegend betrachtet werden könnte. Wir möchten vielmehr davor warnen, aus der Farblosigkeit eines Benzilderivates zu schliessen, dass es eine von der des Benzils abweichende Constitution besitze. So ist z. B. das (demnächst zu beschreibende) Hydroxy-Benzil weiss, löst sich aber in Alkalien mit gelber Farbe.

Legen wir die von Graebe wahrscheinlich gemachten Formeln zu Grunde, so werden wir durch seine und Bethmann's Untersuchungen zu der Frage angeregt, wieso denn für die (nicht asymmetrischen) Bernsteinsäuren und Glutarsäuren, trotz aufgehobener Drehbarkeit der centralen Kohlenstoffatome, nur je eine Modification, für die Benzilcarbonsäuren aber deren zwei möglich sind. Die Antwort auf diese Frage geben in ungezwungenster Weise die von uns mitgetheilten Anschauungen.

Während es nur ein Benzil giebt, haben wir die Benzilorthocarbonsäure in zwei Formen. Betrachtet man diese Thatsache im

Lichte unserer früher gegebenen Entwicklung, so wird man zu dem gleichen Schlusse gelangen, welchen Graebe gezogen hat. Die Gruppen, welche im Benzil mit den centralen Kohlenstoffatomen verbunden sind: O und C_6H_5 , sind in ihrer Negativität sehr verschieden. Wird aber in das Phenyl eine Carboxylgruppe eingeführt, so wird dasselbe stark sauer, und seine Negativität kann dadurch der des Sauerstoffs annähernd gleich werden. Die beiden oben formulirten Configurationen der Benzilcarbonsäure werden in Bezug auf Stabilität nicht so sehr verschieden sein, dass nicht auch die weniger stabile derselben daher eine gewisse, wenn auch beschränkte Beständigkeit besitzen könnte. Das ist aber in den Bernsteinsäuren und Glutarsäuren keineswegs der Fall; denn dort sind an dem centralen Kohlenstoffatom einerseits die stark sauren Carboxylgruppen, anderseits Wasserstoff oder Alkylgruppen vorhanden, welche mit dem Carbóxyl in Bezug auf Negativität nicht verglichen werden können. So werden denn die (nicht asymmetrischen) Bernsteinsäuren und Glutarsäuren nur in einer Configuration verharren, in derjenigen nämlich, welche ihnen die orientirende Wirkung der sehr differenten Radicale Carboxyl einerseits, Wasserstoff oder Alkyl anderseits, anweist.

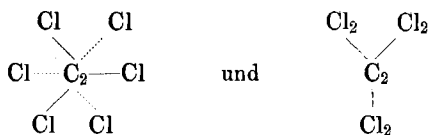
Man wird solche Betrachtungen nicht anstellen können, ohne sich die Frage vorzulegen, ob denn das, was Bethmann für die Dicarbonsäuren entwickelt, nicht etwa ganz allgemein gültig sei: ob also überhaupt eine freie Rotation einfach gebundener Kohlenstoffatome im allgemeinen anzunehmen sei. Wir sind der Meinung, dass diese, besonders von Wislicenus vertretene Annahme mit einer gewissen Einschränkung beibehalten werden sollte. Völlig freie Rotation wird vermuthlich nur bei Identität der Substituenten bestehen. In der Mehrzahl der Fälle wird der differente Charakter der Substituenten eine bestimmte Gleichgewichtslage vorschreiben, wie dies sowohl van't Hoff¹⁾ in der zweiten Auflage seiner Schrift, wie auch Bethmann annehmen. Nur in denjenigen Fällen aber, in welchen sich die Substituenten in ihrer Negativität sehr nahe stehen, werden mehrere Gleichgewichtslagen dauernd existenzfähig sein.

Die Gründe hierfür hat der Eine von uns schon in seinem Vortrage über die Entwicklung der Stereochemie²⁾ angedeutet; hier möge nur darauf hingewiesen sein, dass, wenn eine solche Rotation überhaupt nicht bestände, es sicherlich mehr als einen Körper der Formel C_2Cl_6 , C_2Br_6 u. s. w. geben müsste. Gerade die Existenz nur eines Chlorkohlenstoffs C_2Cl_6 drängt zu der Annahme freier Rotation in diesem und analogen Körpern, da doch, wenn nicht mehr, so doch

¹⁾ Dix années ... S. 52—53.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 592.

zum mindesten die beiden Formen, welche (loc. cit.) durch die Schemata:



ausgedrückt würden, bestehen sollten. Da, wo Identität der mit dem Kohlenstoffpaar verbundenen Atome besteht, wie im Chlorkohlenstoff, wird keine Orientirung, ebenso wenig aber auch eine Fixirung stattfinden, während bei denjenigen Verbindungen, welche nicht identische Radicale enthalten, wohl aber solche, die im Grade der Negativität einander nahe stehen, die Orientirung zu einer Fixirung in mehreren Lagen führen kann.

Von besonderem Interesse war für uns die Mittheilung Graebe's, dass auch die Tetrachlorbenzilcarbonsäure in zwei Modificationen besteht. Dies spricht, wie manche andere Beobachtungen, dafür, dass eine halogenirte Phenylgruppe in Bezug auf Negativität dem Phenyl selbst sehr nahe steht. So sind z. B. die Oxime der mehrfach gebromten Benzophenone in Alkalien schwieriger löslich als das Benzophenonoxim, ein Zeichen, dass hier die eingetretenen Bromatome keineswegs die Negativität des Phenyls erhöhen.

Es folgt aus den mitgetheilten Betrachtungen, dass die hier behandelte Art stereochemischer Isomerie wohl nur selten angetroffen werden wird, da nur wenige Radicale so zusammengesetzt sind, dass sie einander in der besprochenen Hinsicht annähernd, aber nicht vollständig, das Gleichgewicht halten ¹⁾.

Hieraus aber ergibt sich die beruhigende Voraussicht, dass eine erhebliche Complication des Systems der organischen Chemie durch die neuen Erscheinungen nicht eintreten wird.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

¹⁾ In diesem Punkte decken sich somit unsere Anschauungen nicht völlig mit den Annahmen, welche Baeyer über die Ursachen der von ihm besprochenen Isomerien macht.