

245. A. Reis: Die Stereochemie des Molekülbaues¹⁾.

[Vorgetragen in der Sitzung am 15. Februar 1926; eingegangen am 5. Mai 1926.]

Inhaltsübersicht.

- I. Die Abhängigkeit des Molekülbaues vom Aggregatzustand.
 - A. Die Erhaltung des chemischen Individuums beim Krystallisieren.
 - B. Polymorphie und Isomerie.
- II. Ableitung der Strukturformel aus dem Krystallbau.
- III. Molekülsymmetrie als Grundlage des Molekülbaues.
 - A. Die Konfiguration um eine C—C-Bindung.
 1. Die C—C-Bindung in der Weinsäure-Gruppe.
 2. Verschiedene Fälle von C—C-Bindungen.
 - B. Polymerisation und Racematbildung.

Die Stereochemie war bisher ganz überwiegend Isomerienlehre auf präparativer Grundlage. Die Erörterung eines jeden stereochemischen Problems ging aus von der Wahl einer Hypothese, deren Folgerungen mit Hilfe von möglichst wenigen geometrischen Begriffen abgeleitet wurden²⁾. Außer der Spiegel-Ebene waren reguläres Tetraeder und reguläres Oktaeder die meistverwendeten Anschauungsmittel, entsprechend den Hypothesen von van 't Hoff und Werner, deren glückliche Wahl die Lehre von den Stereoisomerien zu großartiger Entfaltung brachte. Alle Methoden zielten darauf ab, die Zahl der Isomeren zu berechnen und das Vorkommen von Spiegelbild-Isomerie vorauszusagen. Dagegen sind die Beziehungen zwischen Konfiguration und physikalischen Eigenschaften im flüssigen Zustande über geringe Anfänge nicht hinausgekommen; ebenso hat die Stereochemie auf den Gebieten, die man als „Chemische Krystallographie“ zusammenzufassen pflegt³⁾, durchwegs versagt.

Erst die Erforschung des Krystallbaues durch Röntgen-Interferenzmethoden hat den Anstoß dazu gegeben, die Stereochemie auf eine neue Grundlage zu stellen. Neue Erfahrungen über die Konfiguration der Atome in den Molekülen und Radikalen der Krystalle wurden zugänglich — und von diesen Aussagen ist jede einzelne weit unmittelbarer auf der Beobachtung aufgebaut als unsere Raumformeln, deren Ableitung aus Isomerie-Daten auf Schlüssen von großartiger Kühnheit beruht. Das Gebiet des Krystallbaues wurde erstmalig der Erfahrung erschlossen. Um es auch theoretisch zu erfassen, mußte die Anwendung der Symmetriellehre auf die Beziehungen zwischen den Krystallgittern und ihren Bestandteilen ausgebaut werden; so entstand eine Theorie des Krystallbaues (12), die von den Beziehungen zwischen Molekülbau und Krystallbau Rechenschaft zu geben vermag.

¹⁾ Die Zusammenstellung der Zitate ist am Schlusse der folgenden Mitteilung abgedruckt.

²⁾ Nur F. M. Jaeger (6) ist in ausgezeichneten Darlegungen unermüdlich dafür eingetreten, daß die stereochemische Methodik auf die vollständige Anwendung der Symmetrie-Lehre gegründet und von speziellen Hypothesen tunlichst unabhängig gemacht werde.

³⁾ Dazu gehören: Polymorphismus, Isomorphismus, Morphotropie und Krystallosymmetrie.

Als Teil der Theorie des Krystallbaues ergibt sich nun auch die Stereochemie der Krystall-Moleküle⁴⁾, indem die Symmetriellehre auf die Beziehungen zwischen den Krystall-Molekülen und ihren Bestandteilen angewendet wird. Unabhängig davon gilt das gleiche für die Stereochemie des Molekülbaues in den anderen Aggregatzuständen: auch hier bildet die Symmetriellehre die Grundlage für die Beziehungen zwischen den Molekülen und ihren Bestandteilen⁵⁾. Diese Methode gestattet, für jede Zusammensetzung eines Moleküls alle geometrisch zulässigen Bauweisen hypothesenfrei und erschöpfend abzuleiten. Erst die Diskussion der einzelnen geometrischen Möglichkeiten befaßt sich mit Annahmen, deren Konsequenzen gleichzeitig aus dem geometrischen Schema streng hervorgehen. Infolgedessen wird der physikalisch-chemische Inhalt der Annahmen von den geometrischen Zusammenhängen getrennt und durch Gegenüberstellung aller zulässigen Annahmen scharf gekennzeichnet.

Allerdings kann die Symmetriellehre, die nur von Gleichwertigkeiten handelt, niemals den gesamten Inhalt der Stereochemie ausfüllen, in der auch speziellere Aussagen Platz finden müssen. Jedoch kann sich auch bei Fragen, die über Gleichwertigkeits-Betrachtungen hinausgehen, der heuristische Wert der Symmetriellehre bewähren.

I. Die Abhängigkeit des Molekülbaues vom Aggregatzustand.

A. Die Erhaltung des chemischen Individuums beim Krystallisieren.

Von entscheidender Bedeutung für die Tragweite der aus Krystallbau-Daten gewonnenen stereochemischen Erkenntnisse ist die Frage, ob aus der Konfiguration eines Krystall-Moleküls Schlüsse gezogen werden dürfen auf die Konfiguration in Dampf und Lösung. Änderungen des Molekülbaues beim Eintritt in den Krystall sind durchaus möglich; sie sind vergleichbar den Unterschieden des Molekularzustandes bei Auflösung eines Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln und können mit oder ohne Änderung des Molgewichtes erfolgen. Den Fall einer Krystallisation unter Dissoziation beobachten wir bei der Bildung eines Ionen-Gitters aus Molekülen einer dampfförmigen Verbindung (z. B. NaCl). Sehr häufig ist der Fall der Krystallisation unter Polymerisation; denn viele Krystalle enthalten, wie unten an den Racematen gezeigt wird, Bimoleküle, die meist in Dampf, Schmelze und Lösung ganz überwiegend in einfache Moleküle zerfallen. Der Eintritt in das Bimolekül kann für das einfache Molekül mit einer Minderung seiner Eigensymmetrie infolge Verdrückung verbunden sein. Auch ohne Änderung des Molgewichtes wird beim Krystallisieren eine mehr oder minder starke Verdrückung der Moleküle eintreten, die unter Umständen auch den Verlust von Symmetrie-Elementen zur Folge haben kann. Außer dieser selbstverständlichen Wirkung der molekularen Kraftfelder ist aber auch eine Konfigurationsänderung anderer Art denkbar: ein Umklappen des Moleküls in eine neue Gleichgewichtslage mit neuen unabhängigen Symmetrie-Eigenschaften. In diesem Falle stehen Gas-Molekül und Krystall-Molekül im Verhältnis der Stereoisomerie.

⁴⁾ Die Krystall-Moleküle sind identisch mit den „Mikro-Bausteinen“ der Molekül-gitter, die in (12), S. 447 und (I), S. 6, definiert worden sind.

⁵⁾ Die voranstehende Mitteilung von K. Weissenberg enthält die neue theoretische Grundlage der Stereochemie.

Die am Krystall-Molekül gewonnenen Erkenntnisse darf man daher nicht ohne weiteres auf das Molekül in anderen Aggregatzuständen übertragen. Wie wir jedoch sofort beweisen werden, kann man unmöglich für den Molekülbau in Dampf und Lösung stereochemische Hypothesen beibehalten, die mit dem beobachteten Bau der Krystall-Moleküle unverträglich sind. Vielmehr gilt der Satz: Eine im Krystall aufgefundene Konfiguration eines Moleküls kann kein Symmetrie-Element enthalten, das nicht auch einer möglichen Stabilitätslage des freischwebenden, d. h. im Dampf befindlichen Moleküls zukommt.

In der voranstehenden Mitteilung (I, S. II) ist dargelegt worden, daß der Dampf im Gleichgewicht alle isomeren Konfigurationen in einem Mengenverhältnis enthält, das sich nach der kinetischen Theorie aus Umwandlungswärme und Temperatur errechnet. Es bleibt zu untersuchen, was wir bei fehlender Gleichgewichts-Einstellung über die Umwandlungsgeschwindigkeiten aussagen können. Wir behaupten nun: Wenn in Dampf, Schmelze oder Lösung isomere Konfigurationen isoliert herstellbar sind, dann findet erfahrungsgemäß auch beim Krystallisieren keine Konfigurations-Änderung statt, welche das eine Isomere in das andere umwandelt.

Die Erfahrung, auf die wir unsere Behauptung stützen, beruht auf der in einer ungeheuren Zahl von Fällen beobachteten Erhaltung des chemischen Individuums beim Krystallisieren. Scheidet man aus einer flüssigen oder gasförmigen Phase Krystalle ab und stellt aus den unveränderten Krystallen die ursprüngliche Phase wieder her, so erhält man auch den Anfangszustand unverändert wieder, sofern nicht die flüssige oder gasförmige Phase selbst Veränderungen erlitten hat, die vom Entstehen und Verschwinden der Krystall-Phase unabhängig sind. Niemals gelangt man durch bloße Krystallisation und Wiederauflösung von einem Isomeren zum anderen. „Aus den Lösungen gehen in die Krystalle und aus diesen in die Lösungen oder in Dampfform die Körper mit allen Eigentümlichkeiten der Konstitution und Konfiguration.“ Die zitierte Formulierung hat Willstätter (13) 1919 ausgesprochen, um die damals verbreitete Auffassung zu widerlegen, daß beim Krystallisieren allgemein der Molekülverband aufgegeben und durch einen Atomgitterverband ersetzt werde: „einer solchen Annahme steht das gesamte Erfahrungsmaterial der organischen Chemie entgegen“. Genau der gleiche Einwand trifft jeden Versuch, für den Bau eines Moleküls im Dampfzustande Hypothesen beizubehalten, die mit dem beobachteten Bau des Krystall-Moleküls im Widerspruch sind.

Wenn z. B. angenommen wird, daß alle Moleküle des Pentaerythrits in Dampf oder Lösung die gleiche Konfiguration besitzen, dann kann diese nur jener Gleichgewichtslage entsprechen, die in den Krystall-Molekülen des Pentaerythrits gefunden wird, d. h. sie müssen nach einer 4-zähligen Drehachse („pyramidal“) gebaut sein. Mit der Annahme, daß eine Pentaerythrit-Lösung ausschließlich Moleküle von tetraedrischem Bau enthalte, ist der Befund am krystallisierten Pentaerythrit auf keine Weise vereinbar, denn die Einstellung des Gleichgewichtes mit dem pyramidalen Isomeren müßte sich auch in Lösung mit einer Geschwindigkeit vollziehen, welche der Krystallisationsgeschwindigkeit des Pentaerythrits vergleichbar ist. Zu vielfachten Widersprüchen mit der Erfahrung führt demgemäß der Versuch, die Hypothese vom tetraedrischen Bau der Methan-Derivate oder irgendwelche Hypothesen über gesetzmäßig konstante Valenz-Richtungen mit

den röntgenographisch festgestellten, wechselnden Konfigurationen der Krystall-Moleküle zu vereinigen.

Macht man hingegen die Annahme, daß in Dampf oder Lösung etwa des Pentaerythrits mehrere Konfigurationen vorkommen und sich sofort ins Gleichgewicht setzen, dann könnte die tetraedrische Konfiguration vorhanden sein und sogar mengenmäßig überwiegen; da jedoch die Umwandlungswärme beim Schmelzen und Lösen, wie wir wissen, geringfügig ist, kann der Gehalt an pyramidalen Molekülen nicht unmerklich klein werden. Damit hat man aber die These aufgegeben, daß die tetraedrische Konfiguration die einzige konstitutionell mögliche Gleichgewichtslage für Moleküle der Struktur $C(\alpha)_4$ in Dampf und Lösung darstelle.

Die Regel von der Erhaltung des chemischen Individuums beim Krystallisieren ist auf ein so gewaltiges Erfahrungsmaterial gestützt, daß wir Hypothesen, die ihr zuwiderlaufen, als widerlegt betrachten müssen. Ob jedoch die Regel Ausnahmen erleidet oder ob sie den Rang eines Naturgesetzes einnimmt, bedarf einer verschärften Prüfung. Da dieser Entscheidung großes Interesse zukommt, wollen wir den Aussagen, die der Regel zugrundeliegen, eine möglichst konkrete Formulierung geben, um die Verschärfung der experimentellen Prüfung zu erleichtern:

1. Für jedes chemische Individuum ist bei hinreichend tiefer Temperatur und hoher Konzentration eine krystallisierte Phase die stabilste. Insbesondere muß für jedes chemische Individuum bei hinreichend tiefer Temperatur die Schmelze instabil werden gegen eine krystallisierte Phase.

2. Wenn mehrere polymere oder isomere Stoffe in hinreichender Konzentration isoliert hergestellt werden können, dann führt ihre (isotherme und isobare) Krystallisation auch zu verschiedenen Krystallen.

3. Chemische Vorgänge in Dampf, Schmelze oder Lösung — einschließlich der polymeren und isomeren Umwandlungen — werden durch isothermes Auskrystallisieren und Wiederverdampfen (-schmelzen, -auflösen) nicht beschleunigt.

Interessante Fälle für die experimentelle Prüfung werden sich bei solchen Isomeren ergeben, deren Umwandlung mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft oder durch feste Oberflächen stark beeinflußt wird.

B. Polymorphie und Isomerie.

Wenn für eine gegebene chemische Zusammensetzung mehrere Stabilitätslagen der Atome existieren, dann ist im allgemeinen jede von ihnen unter geeigneten Bedingungen in krystallisierter Phase isolierbar. In Dampf, Schmelze und Lösung hängt die Isolierbarkeit von der Umwandlungsgeschwindigkeit ab. Die zugehörigen krystallisierten Phasen bezeichnet man, wenn die Isolierung auch in einer flüssigen oder dampfförmigen Phase gelingt, als polymere bzw. isomere Individuen, wenn die Gleichgewichtseinstellung in den flüssigen und dampfförmigen Phasen praktisch momentan erfolgt, als polymorphe Modifikationen. Die stereochemischen Methoden müssen daher auf die polymorphen Modifikationen ausgedehnt werden; für die stereochemische Betrachtung bilden Isomerie und Polymorphie ein einheitliches Ganze. Ein neuer Weg zur Erforschung der Konstitution polymorpher Modifikationen ist jetzt durch die röntgenographische Bestimmung des Krystallbaues zugänglich geworden. Mit Hilfe der in diesen Mitteilungen

skizzierten Theorie des Krystallbaues lassen sich aber schon aus der Angabe der Krystallklasse wichtige Schlüsse ziehen. Insbesondere für die Suche nach Isomeren wird das Studium der polymorphen Modifikationen von größtem Werte sein; auf diesem Gebiete ist auch die Auffindung von Isomeren zu erwarten, die nach der bisherigen Theorie nicht vorauszusehen waren.

II. Ableitung der Strukturformel aus dem Krystallbau.

Auf Grund der Zusammenhänge zwischen krystallographischer und chemischer Gleichwertigkeit lassen sich aus dem Krystallbau auch Folgerungen auf die Strukturformel ziehen, wie am Beispiel des Pentaerythrits gezeigt werden soll. Diese Verbindung, der meist das Kohlenstoff-Skelett des Tetramethyl-methans zugeschrieben wurde (10), ist neuerdings wegen auffallend leichter Übergänge zu Derivaten des Methyl-cyclobutans als Abkömmling eines Methyl-*n*-butans angesprochen worden (3). Die Feststellung des Krystallbaues gestattet nun die Alternative mit völliger Sicherheit zugunsten der Strukturformel $C(CH_2.OH)_4$ zu entscheiden.

Aus dem Befunde der Röntgen-Interferenz-aufnahmen läßt sich, wenn man von sonstigen Daten des Pentaerythrits ausschließlich das Ergebnis der Elementaranalyse und die Dichte heranzieht, Folgendes streng ableiten (8):

1. Das Krystall-Molekül des Pentaerythrits enthält 5 Atome Kohlenstoff, 12 Atome Wasserstoff und 4 Atome Sauerstoff; im Krystall bilden die Moleküle ein raumzentriertes tetragonales Bravais-Gitter, im Elementarkörper der üblichen Aufstellung sind also 2 Moleküle enthalten.

2. Die Krystall-Moleküle haben die Eigensymmetrie einer 4-zähligen Drehachse⁶⁾.

Aus diesen Ergebnissen geht mit voller Sicherheit hervor, daß kein Atom des Pentaerythrits eine Lage von anderer Zähligkeit im Molekül haben kann als eine 1-zählige, 4-zählige oder 8-zählige. Von den 5 Kohlenstoffatomen muß infolgedessen eines notwendig eine 1-zählige Lage haben, d. h. also in seiner Anordnung von allen übrigen unterschieden sein. Die übrigen Kohlenstoffatome können entweder ebenfalls sämtlich auf der 4-zähligen Achse aufgefädelt oder in 4-zähliger Lage um diese Achse gruppiert sein. Ebenso können die O-Atome nur entweder auf der 4-zähligen Achse aufgefädelt oder in 4-zähliger Lage um diese Achse gruppiert sein. Es ist leicht zu erkennen, daß jede Strukturformel, die außer einem C-Atom noch andere Atome auf die 4-zählige Achse setzt, ad absurdum führt, und daß ein 4-wertiger Alkohol, der sich von einem Methyl-*n*-butan ableitet, unmöglich nach einer 4-zähligen Achse gebaut sein kann. Damit ist für das Krystall-Molekül⁷⁾ des Pentaerythrits die Entscheidung der strittigen Frage zugunsten der Strukturformel $C(CH_2.OH)_4$ erbracht⁸⁾.

⁶⁾ Ob außerdem Spiegel-Ebenen parallel zur 4-zähligen Achse vorhanden sind, ist nicht genügend sichergestellt.

⁷⁾ Darüber, ob beim Auflösen des Pentaerythrits eine Strukturänderung möglich ist, kann aus dem Krystallbau nichts ausgesagt werden. Aus der präparativen Erfahrung wissen wir jedoch, daß die Verzweigung der Kohlenstoff-Kette hierbei nicht geändert wird.

⁸⁾ Mit der Formel $C_5H_{12}O_4$ und mit einer 4-zähligen Achse sind überhaupt nur 2 Strukturformeln verträglich, die den erfahrungsgemäßen Wertigkeiten der Atome genügen: $C(CH_2.OH)_4$ und $C(OCH_3)_4$.

Es sei bemerkt, daß bei sämtlichen untersuchten Krystallstrukturen, die sehr verschiedenen Gitterbautypen entsprechen, die Folgerungen, die sich für den Bau der Moleküle und Ionen ziehen lassen, mit der chemischen Erfahrung in ausgezeichneter Übereinstimmung stehen. Auf solchen Gebieten der Chemie, die der Konstitutions-Bestimmung bisher Schwierigkeiten bereitet haben, wird man die Analyse des Krystallbaues als ein Hilfsmittel von hoher Wirksamkeit und Zuverlässigkeit heranziehen müssen.

III. Molekülsymmetrie als Grundlage des Molekülbaues.

Nach der stereochemischen Methode von K. Weissenberg wird die Erforschung des Molekülbaues auf die Symmetrie-Eigenschaften der Moleküle gegründet. In der voranstehenden Mitteilung (I, S. 9) ist die Anwendung auf den Fall $C(\alpha)_4$ gegeben worden. Hier sollen die um eine C-C-Bindung möglichen Konfigurationen besprochen werden.

A. Die Konfiguration um eine C-C-Bindung.

Für die Betrachtung der C-C-Bindung müssen wir die Symmetrie-Operationen, welche das Molekül in sich selbst überführen, in 2 Gruppen einteilen. Durch die Symmetrie-Operationen der crsten Gruppe werden die beiden zentralen C-Atome und überhaupt die beiden durch die C-C-Bindung getrennten Molekülhälften miteinander vertauscht. Die Symmetrie-Operationen der zweiten Gruppe führen jede Molekülhälfte in sich selbst über. Die Symmetrie-Elemente, welche den Operationen der ersten Gruppe entsprechen, sind maßgebend für den Bau der C-C-Bindung und für die räumliche Anordnung der beiden Molekülhälften gegeneinander.

Um die Symmetrie-Elemente der ersten Gruppe an einem möglichst einfachen Fall zu untersuchen, wählen wir eine Strukturformel, welche Symmetrie-Elemente der zweiten Gruppe von vornherein ausschließt, also die Struktur $C(R_1)(R_2)(R_3).C(R_1)(R_2)(R_3)$, deren bestbekanntes Vertreter die Weinsäure mit ihren Stereoisomeren darstellt.

1. Die C-C-Bindung in der Weinsäure-Gruppe.

Mit der Struktur der Weinsäure sind nur 1- und 2-zählige Symmetrie-Arten verträglich. Es gibt 3 Arten der 2-zähligen Symmetrie⁹⁾, die durch Spiegel-Ebene, 2-zählige Drehachse und Symmetrie-Zentrum¹⁰⁾ veranschaulicht werden. Die Spiegel-Ebene (Abb. 1) ist die reinste Verkörperung der *cis*-Anordnung (je zwei gleichwertige Punkte stehen einander immer direkt gegenüber, ihre Verbindungslinien kreuzen sich niemals). Ebenso ist das Symmetrie-Zentrum (Abb. 3) die vollkommenste *trans*-Anordnung (je zwei gleichwertige Punkte sind Antipoden in Bezug auf das Symmetrie-Zentrum, in dem sich alle Verbindungslinien kreuzen). Die 2-zählige Drehachse (Abb. 2) kann sowohl *cis*-Anordnungen ($AB-A'B'$) wie *trans*-Anordnungen ($CD-C'D'$) enthalten (in der Achse kreuzen sich die Verbindungslinien nur für jene Paare gleichwertiger Punkte, die dem gleichen Punkt auf der Drehachse gegenüberliegen).

⁹⁾ Aus den Tabellen 7A, 7B und 7C (11), S. 80 u. 82, ablesbar.

¹⁰⁾ Das Symmetrie-Zentrum ist identisch mit einer 2-zähligen „Drehspiegelung“, d. h. einer Aufeinanderfolge von Spiegelung und Drehung um 180° , wobei die Drehachse auf der Spiegel-Ebene normal steht.

Moleküle von 2-zähliger Strukturformel können natürlich auch 1-zählige, d. h. unsymmetrische, Konfiguration haben. Eine Bauart von 2-zähliger Symmetrie kommt ja bei solchen Molekülen nur dann zustande, wenn nicht nur die räumliche Anordnung der beiden Molekülhälften, sondern auch

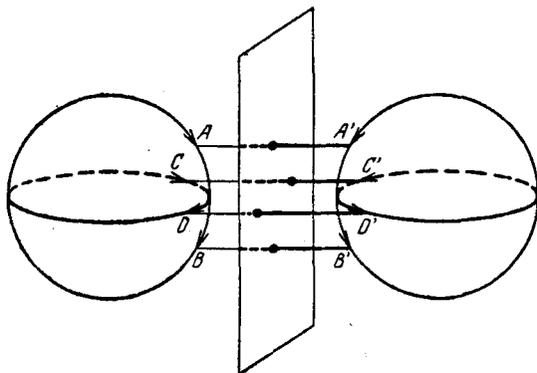


Abb. 1. Spiegel-Ebene.

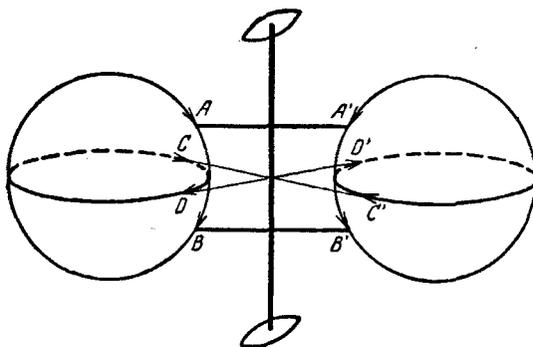


Abb. 2. 2-zählige Drehachse.

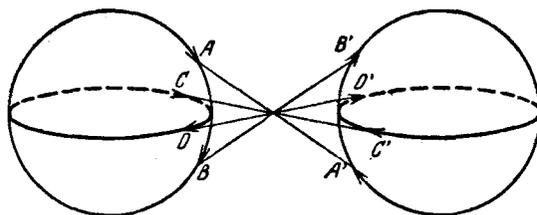


Abb. 3. Symmetrie-Zentrum.

das Kraftfeld, das sie zusammenhält, der gleichen 2-zähligen Symmetrie angehören. Bei isomeren Verbindungen vom Typus der Weinsäure ist es wesentlich, ob unter ihnen zwei Konfigurationen vorkommen, die nach zwei verschiedenen 2-zähligen Symmetrie-Arten gebaut sind. Wenn dies in einem Fall nachgewiesen wird, dann ist sichergestellt, daß die einfache

C-C-Bindung zwei verschiedene Bauweisen annehmen kann, die sich durch die Anordnung der Elektronen-Bahnen unterscheiden. Isomeriefälle dieser Art könnte man etwa als „Bindungs-Isomerie“ bezeichnen. Wenn dagegen unter den Isomeren nur eine 2-zählige Symmetrie-Art vorkommt, dann liegt keine Notwendigkeit vor, zwei verschiedene Arten der C-C-Bindung mit verschiedenen Anordnungen der Elektronen-Bahnen anzunehmen; vielmehr können unsymmetrische Isomere aus einem 2-zähligen durch eine Änderung der räumlichen Anordnung der Bestandteile hervorgehen, ohne daß die zentrale Bindung in einen anderen Zustand umklappt. Der letztere Isomeriefall wäre etwa als „Lagen-Isomerie“ von der „Bindungs-Isomerie“ zu unterscheiden.

Es sei noch erwähnt, daß manche cyclische Verbindungen Isomeriefälle ergeben, die dem Weinsäure-Typus weitgehend analog sind, aber zum Unterschied von diesem nur eine 2-zählige Symmetrie-Art für die *meso*-Form zulassen. So kann z. B. die Hexahydro-phthalsäure nicht zentrosymmetrisch gebaut sein.

Spaltung in aktive Komponenten ist grundsätzlich möglich bei unsymmetrischen Molekülen und bei solchen mit 2-zähliger Drehachse; die beiden anderen Bauweisen von 2-zähliger Symmetrie, die spiegel-symmetrische und die zentro-symmetrische, führen notwendig zu nicht spaltbaren *meso*-Formen¹²⁾. Die 4 Symmetrie-Arten, die bei Molekülen vom Weinsäure-Typus möglich sind, teilen sich daher in zwei spaltbare und 2 *meso*-Formen, der Ausfall von Spaltungsversuchen bringt also nicht die Entscheidung über die Symmetrie-Art, sondern in jedem Falle bleibt noch eine Alternative übrig. Schließlich ist noch die Möglichkeit zu erwähnen, daß eine Molekülart nach der Symmetrie ihrer Stabilitätslage aus aktiven Komponenten besteht, aber infolge sofortiger Autoracemisation keine Spaltbarkeit erkennen läßt¹¹⁾.

Aus der präparativen Erfahrung wissen wir, daß Verbindungen vom Weinsäure-Typus regelmäßig zwei Stereomere geben, von denen sich eines als spaltbar, eines als unspaltbar erweist.

Das van 't Hoff'sche Prinzip der „freien Drehbarkeit“ um die einfache C-C-Bindung besagt, daß man bei Ausführung der Drehung nicht zu mehreren verschiedenen Konfigurationen gelangt, welche isolierbare Energie-Minima darstellen. Im Verlaufe der Drehung entspricht wahrscheinlich regelmäßig die zentro-symmetrische Anordnung dem Energie-Minimum, die spiegel-symmetrische dem Energie-Maximum; beide Lagen sind durch ihre Symmetrie festgelegt. Die 2-zählige Drehachse hingegen bleibt während der Drehung um die C-C-Bindung überall erhalten, und die durch minimalen Energie-Inhalt ausgezeichnete Lage unterscheidet sich von den übrigen nicht durch Symmetrie-Merkmale.

Die röntgenographische Bestimmung des Krystallbaues eröffnet einen Weg, um über die bisherigen Feststellungen hinauszugehen und die Symmetrie-

¹¹⁾ Dies ist z. B. bei der *meso*-Form der Hexahydro-phthalsäure zu erwarten.

¹²⁾ Gegen polarisiertes Licht sind zentro-symmetrische Moleküle für jede Strahlrichtung inaktiv. Moleküle mit Spiegel-Ebene sind „biaktiv“, d. h. das einzelne Molekül in beliebiger Lage zum Strahl übt zwar Drehwirkung aus, aber zu jeder „rechts-drehenden“ Molekül-Lage gibt es eine symmetrische, welche Linksdrehung vom gleichen Betrage bewirkt. Statistisch kommt infolgedessen eine Aufhebung der einzelnen Molekülwirkungen zustande.

Eigenschaften der Moleküle, zunächst im krystallisierten Zustand, zu ermitteln. Welche Schlüsse hieraus auf den Molekülbau in Dampf und Lösung gezogen werden können, ist im Abschnitt I geprüft worden; es hat sich dort ergeben, daß ein im Krystall-Molekül aufgefundenenes Symmetrie-Element auch einer Stabilitätslage des Gas-Moleküls zukommen muß, während das Fehlen von Symmetrie-Elementen im Krystall-Molekül durch Verdrückung bewirkt werden kann und darum keinen Schluß auf das Gas-Molekül zuläßt.

An röntgenographisch untersuchten Verbindungen vom Weinsäure-Typus besitzen wir nur eine aktive Form, nämlich die Weinsäure selbst, und eine *meso*-Form, den *inakt.* Erythrit. Das Weinsäure-Molekül ist im Krystall wahrscheinlich unsymmetrisch (1); im Molekül des *inakt.* Erythrits ist ein Symmetrie-Zentrum festgestellt worden¹³⁾.

Aus den bisher bekannten Tatsachen kann man mit Sicherheit nur entnehmen, daß die spiegel-symmetrische und die zentro-symmetrische Konfiguration isoliert nebeneinander nicht herstellbar sind. Sehr wahrscheinlich hat regelmäßig die *meso*-Form zentro-symmetrische Konfiguration, und die spiegel-symmetrische Konfiguration läßt sich nicht verwirklichen, weil sie einem Maximum der potentiellen Energie entspricht. Ein solches Verhalten würde auch mit der bevorzugten Stabilität der *trans*-Konfigurationen in Einklang stehen. Ob Verbindungen vom Weinsäure-Typus nach der 2-zähligen Drehachse gebaut sein können, läßt sich nur durch neue Experimente entscheiden¹⁴⁾. Für die Frage nach dem Auftreten von „Bindungs-Isomerie“ ist dies von großer Bedeutung.

2. Verschiedene Fälle von C-C-Bindungen.

Wenn wir vom speziellen Fall der Weinsäure auf die Betrachtung anderer C-C-Bindungen übergehen, dann ist auch das Vorkommen solcher Symmetrie-Operationen (der zweiten Gruppe) möglich, welche jede Molekülhälfte in sich selbst überführen. Die entsprechenden Symmetrie-Elemente können nur Drehachsen und Spiegel-Ebenen enthalten, die alle parallel zur C-C-Bindung liegen. Auch hier ist die wichtigste Frage: sind die beiden Molekülhälften beiderseits der C-C-Bindung streng gleichwertig, und welche Symmetrie-Operation (der ersten Gruppe) vertauscht sie?

Aus röntgenographischen Beobachtungen an C-C-Bindungen kennen wir nur eine Kombination von Symmetrie-Elementen der ersten und der zweiten Gruppe: Symmetrie-Zentrum + 3-zählige Drehachse. Diese Kombination findet sich nicht nur im Äthan, sondern auch in der C-C-Bindung des Diamant-Gitters¹⁵⁾.

Unter den röntgenographisch untersuchten Stoffen mit zentraler C-C-Bindung finden sich einige, deren Moleküle nach den bisherigen Anschauungen in einer Spiegel-Ebene und zudem symmetrisch um die C-C-Bindung angeordnet sind. Bei C-Verbindungen ist jedoch eine solche Kombination

¹³⁾ Privatmitteilung von Hrn. Prof. Herrmann in Berlin sowie 15.

¹⁴⁾ Röntgenographische Untersuchungen an Verbindungen von Weinsäure-Typus sind vom Verfasser in Angriff genommen worden.

¹⁵⁾ Auch in den Molekülen des Diborans, des Hydrazin-Chlorhydrats und des As_2 , Sb_2 , Bi_2 , sowie in den S_2 -Ionen des Pyrits ist die gleiche Kombination von Symmetrie-Elementen gefunden worden. Voraussichtlich spielt sie für den Bau der Materie eine erhebliche Rolle.

von Symmetrie-Elementen in keinem Falle röntgenographisch beobachtet worden¹⁶⁾. Vielmehr findet man im Krystall entweder ein Molekül mit Symmetrie-Zentrum ohne Spiegel-Ebene — z. B. bei der wasserfreien Oxalsäure und bei Oxalsäure + 2H₂O (5) — oder assoziierte Moleküle, in denen die Moleküle einfachen Gewichtes unsymmetrisch sind, wie dies für Maleinsäure und für Fumarsäure angegeben worden ist (14). Erst nach weiteren Erfahrungen wird sich entscheiden lassen, ob die oben gekennzeichneten Verbindungen auch in ihren Gas-Molekülen Stabilitäts-Lagen ohne Spiegel-Symmetrie einnehmen, oder ob die Spiegel-Symmetrie in den Gas-Molekülen vorhanden ist und im Krystall durch Verdrückung verlorengeht. Im letzteren Falle ist zu erwarten, daß andere polymorphe Modifikationen existenzfähig sind, in deren Krystall-Molekülen die Spiegel-Ebene erhalten bleibt¹⁷⁾.

Für das Vorkommen des ersteren Falles spricht die Regel 1a der voranstehenden Mitteilung (I, S. 12), laut welcher Anordnungen instabil sein sollen, in denen strukturell ungleichwertige Atome spezielle Lagen einnehmen. In ihrer Anwendung auf die Spiegel-Ebene besagt die Regel, daß mehr als drei ungleichartige Atome nicht genau in einer Ebene liegen sollen; insbesondere soll die Anordnung C(α)(β)(γ), in der drei verschiedene Liganden α , β , γ an ein C-Atom gebunden sind, keine Spiegel-Ebene besitzen. Man sieht sogleich, daß nach dieser Regel nur ein kleiner Bruchteil der chemischen Verbindungen aus Molekülen besteht, die genau zentrosymmetrisch oder spiegel-symmetrisch angeordnet und daher mit ihrem Spiegelbilde streng identisch sind. Die Verschiedenheit eines Moleküls von seinem Spiegelbild ermöglicht natürlich nur dann eine tatsächliche Spaltung des Stoffes in aktive Komponenten, wenn die Autoracemisation genügend langsam verläuft. Nach der hier vorgebrachten Auffassung werden durch die van 't Hoff'schen Regeln zur Voraussage von Spiegelbild-Isomerie jene Moleküle herausgehoben, deren Stabilitäts-Lage nicht nur von der spiegelbildlichen Lage verschieden, sondern auch von ihr durch einen hohen „Energieberg“ getrennt ist. Nur wenn diese Bedingungen beide erfüllt sind, ist die Spaltung in aktive Komponenten unter den üblichen Versuchsbedingungen ausführbar. Wenn jedoch die Molekularstöße ausreichen, um das Energie-Maximum zwischen den beiden spiegelbildlichen Stabilitäts-Lagen zu überwinden, dann kann keine Spaltung zustandekommen¹⁸⁾.

Auch ohne röntgenographische Strukturbestimmung sieht man bei vielen Stoffen, die wir nicht in aktive Komponenten spalten können, daß die Moleküle im Krystall von ihrem Spiegelbild verschieden sind. Zunächst muß dies notwendig in allen jenen Fällen zutreffen, in denen der Krystall einer enantiomorphen Krystallklasse angehört. Aber auch in den holoedrischen Krystallklassen bestehen, wie in der folgenden Mitteilung gezeigt wird, sehr viele Krystalle aus Bimolekülen, in denen das Molekül einfachen Gewichtes

¹⁶⁾ Dagegen sind Moleküle bekannt, die mit einer unsymmetrischen Atombindung in der Spiegel-Ebene liegen; am genauesten untersucht ist der Fall des Harnstoffs, dessen C—O-Bindung in der Spiegel-Ebene gelegen ist.

¹⁷⁾ Dieser Fall ist z. B. nachgewiesen für die Polymorphie des regulären und monoklinen Kohlenstofftetrabromids.

¹⁸⁾ Vielleicht werden Spaltungsversuche bei tiefen Temperaturen zu neuen Ergebnissen führen.

unsymmetrisch ist¹⁹⁾. Es ist zu erwarten, daß wir Fällen von Polymorphismus begegnen werden, in denen eine Modifikation der aktiven Komponente und eine dem Racemat entspricht.

Über den Bau der C-C-Bindung läßt sich zusammenfassend sagen: Als Symmetrie-Operation, welche die Molekülhälften beiderseits der C-C-Bindung vertauscht, spielt sicher das Symmetrie-Zentrum die beherrschende Rolle. Eine Spiegel-Ebene quer zur C-C-Bindung kommt wahrscheinlich überhaupt nicht vor²⁰⁾, für die 2-zählige Drehachse besteht noch Ungewißheit.

B. Assoziation und Racematbildung.

Wie in der vorhergehenden Mitteilung gezeigt worden ist, enthält die röntgenographische Strukturbestimmung eines Krystalles auch die Feststellung des Molekulargewichtes im krystallisierten Zustand, das so mit den in Dampf und Lösung ermittelten Molekulargewichten verglichen werden kann. Es sind Beispiele bekannt, in denen sich die Krystallisation unter Assoziation vollzieht. Besonders interessant ist der Fall der Traubensäure, deren Krystall-Moleküle aus einem *d*- und einem *l*-Molekül Weinsäure in zentro-symmetrischer Anordnung zusammengebaut sind (2)²¹⁾. In der folgenden Mitteilung wird dargelegt, daß diese Bauart der Racemate die normale ist, und daß monomolekulare Racemate sehr selten sind; ferner daß im Krystall die gleiche Bauweise — Bimoleküle aus einem *d*- und einem *l*-Molekül in zentro-symmetrischer Anordnung — auch bei Stoffen ohne Spaltbarkeit in aktive Komponenten ungemein verbreitet ist. Durch röntgenographische Beobachtungen ist diese Bauweise wahrscheinlich gemacht für Maleinsäure und für die monokline Modifikation von Kohlenstoff-tetrabromid.

Die aufgezeigten Zusammenhänge eröffnen die Möglichkeit, aus dem Studium des Krystallbaues über den Bau von Molekülen und Radikalen Aufschlüsse zu erhalten, die über die Ableitung der gleichwertigen Bestandteile weit hinausgehen und die der Konstruktion von Modellen des Molekül-, Radikal- und Atombaus neue Aufgaben stellen.

246. A. Reis: Die Beziehungen zwischen Molekülbau und Krystallbau.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 15. Februar 1926; eingegangen am 5. Mai 1926.]

Die Grundlage für das Verständnis des Krystallbaues ist die Ermittlung der Krystall-Bausteine und die Unterscheidung zwischen Molekül-Gittern, die aus gleichen Bausteinen und den Radikal-Gittern, die aus ungleichen Bausteinen aufgebaut sind (9, 12). Die Fruchtbarkeit dieser Unterscheidung erweist sich dadurch, daß der Aufbau des Krystalls aus seinen Bausteinen für beide Krystallarten verschiedenen Gesetzen unterliegt. Wir besprechen zuerst ausführlicher die Baugesetze der Molekül-Gitter.

¹⁹⁾ Ein solcher Krystallbau ist z. B. für Maleinsäure angegeben worden (14).

²⁰⁾ Eine Spiegel-Ebene quer zu einer Atombindung im Molekül ist bisher überhaupt nur in einem Falle festgestellt worden, nämlich in der Hg—Hg-Bindung des Kalomels.

²¹⁾ Astbury kommt irrtümlicherweise zu dem Ergebnis, daß ein monomolekulares Racemat vorliege. Es ist jedoch leicht zu ersehen, daß die Verwertung seiner röntgenographischen Beobachtungen auf einem fehlerhaften Schluß aufgebaut ist.