

zunehmen, scheint mir hervorzugehen, daß der Forscher den Sauerstoff für die Verfärbung mit verantwortlich machte. Es ist jedoch für das Auftreten der Verfärbung, deren erste Nuance ein zartes, rötliches Violett ist, gleichgültig, ob die Substanz in einer Sauerstoff- oder Stickstoff-Atmosphäre oder in einer hoch evakuierten Ampulle dem Sonnen- oder zerstreuten Tageslicht ausgesetzt wird. Wenn man das *p*-Methoxy-chinolin in einer mit Stickstoff gefüllten Quarz-Ampulle den Strahlen einer Quecksilber-Quarzlampe aussetzt, dann tritt schon nach $\frac{1}{2}$ Stde. eine kräftig rötlich-violette, nach 24 Stdn. eine rotbraune Färbung auf. Wird das Licht ausgeschlossen, so bleiben flüssiges wie festes *p*-Methoxy-chinolin auch bei Gegenwart von Luft farblos. Danach wird die Verfärbung bei Raum-Temperatur lediglich durch das Licht, insbesondere durch dessen ultraviolette Strahlen, hervorgerufen.

Bei gewöhnlichem Druck erhitzt, wird *p*-Methoxy-chinolin sowohl in einer Luft- wie in einer Stickstoff-Atmosphäre im Augenblick des Aufkochens gelb, dann gelbrot und zeigt nun eine starke, prächtig grüne Fluoreszenz. Da die Verfärbung somit nur durch die hohe Temperatur verursacht wird, führt auch die Destillation bei gewöhnlichem Druck in einer indifferenten Atmosphäre nicht zu einem farblosen Präparat.

Das aus farblosem *p*-Methoxy-chinolin durch Vermischen seiner ätherischen oder benzolischen Lösung mit Jodmethyl entstehende, rein gelbe Jodmethylat schmilzt, ohne sich vorher dunkel zu färben, bei $+236^{\circ}$ (unkorr.) unt. Zers.⁶⁾. Durch Umkrystallisieren aus Wasser verändert sich der Zersetzungspunkt nicht.

456. **Walter Hückel: Über den Anwendungsbereich der klassischen Stereochemie und der geometrischen Stereochemie Weißenbergs**

[Aus d. Allgemein. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 3. November 1926.)

I. Problemstellung.

Vor einiger Zeit hat Weißenberg¹⁾ eine geometrische Stereochemie des krystallinischen Zustandes entwickelt, die es gestattet, auf Grund der Symmetrielehre Aussagen darüber zu machen, welche Atomanordnungen in Krystallen auch organischer Verbindungen möglich und welche unmöglich sind. Die zunächst nur für den krystallinischen Zustand geschaffene Theorie glauben nun Weißenberg und Reis²⁾ auf den flüssigen und gasförmigen übertragen zu müssen, und kommen dabei anscheinend in schärfsten Widerspruch zu der bisher als brauchbar angesehenen Theorie des regulären Tetraeders von van't Hoff und Le Bel. Sie glauben daher, die Tetraeder-Hypothese ablehnen zu müssen, und suchen die bisher aus ihr gezogenen Folgerungen auf allgemeinerer Grundlage zu entwickeln. Der Gegensatz zwischen der alten und der neuen Anschauung tritt besonders scharf bei der Nebeneinanderstellung der Ausführungen Waldens³⁾ in seinem Vortrag: „Fünfundzwanzig Jahre stereochemischer Lehre und Forschung“, und der Ansichten Weißenbergs hervor.

⁶⁾ Zd. Skraup, a. a. O.: 210° Dunkelfärbung, 235° Schmp. unt. Zers.; Ad. Claus und H. Howitz, J. pr. [2] **56**, 438 [1897]: Schmp. $235-240^{\circ}$ unt. Zers.

¹⁾ B. **59**, 1526 [1926]. ²⁾ B. **59**, 1543, 1553 [1926].

³⁾ B. **58**, 237, bes. S. 265 [1925].

Nun beruhen die Schlußfolgerungen, bei denen Weissenberg in Widerspruch mit der Tetraeder-Hypothese gerät, auf einer Erweiterung des Anwendungsbereiches seiner Theorie über ihr ursprüngliches Gebiet, den kristallinen Zustand, hinaus; umgekehrt sind die Vorstellungen der Tetraeder-Hypothese aus dem Verhalten der Stoffe im gasförmigen, flüssigen und gelösten Zustände erwachsen. Weissenberg und Reis glauben sicher zu sein, daß ihr Schritt gerechtfertigt ist; eine kritische Prüfung der von ihnen angeführten Gründe zeigt jedoch, daß die bisher vorliegenden experimentellen Erfahrungen doch noch nicht ausreichen, um so weit gehen zu können, und um eine allgemeine geometrische Stereochemie an Stelle der Tetraeder-Hypothese zu setzen. Bei diesen Zweifeln an dem Gültigkeitsbereich der neuen Theorie werden ihre Grundlagen nicht berührt.

Das Beispiel, das auf einen Widerspruch mit der Tetraeder-Hypothese hinzuweisen scheint, ist der Pentaerythrit, $C(CH_2.OH)_4$. Sein im Krystall als „Mikro-baustein“ wiederzufindendes Molekül hat eine von der tetraedrischen weit verschiedene Form; es ist pyramidal gebaut, mit dem quartären Kohlenstoffatom an der Spitze der vierseitigen Pyramide. Die experimentellen Grundlagen für diese Feststellung sind als genügend gesichert anzusehen. Zwar besitzen auch andere Verbindungen im Krystall Formen anderer, und zwar geringerer Symmetrie, als sie die Tetraeder-Hypothese fordert, aber die Abweichungen sind gewöhnlich geringfügig. Der Pentaerythrit ist, soweit bisher bekannt, das einzige sichere Beispiel einer vom Tetraeder völlig abweichenden Form.

Dieses eine Beispiel genügt aber vollauf, um zu zeigen, daß im kristallinen Zustande ganz andere Formen als die tetraedrischen stabil sein können, eine Tatsache, die Weissenbergs Theorie zum erstenmal voraussehen läßt. Die sonst für den Gaszustand als gültig angesehene Tetraeder-Hypothese versagt hier.

Weissenberg hält nun von vornherein zwei Wege für möglich, um sich theoretisch mit diesen Tatsachen abzufinden: Entweder je eine besondere Theorie für gasförmigen und flüssigen Zustand einerseits, kristallinen Zustand andererseits — oder eine einheitliche stereochemische Theorie für alle Aggregatzustände, die sich auf seiner hypothesenfreien stereochemischen Theorie des kristallinen Zustandes aufbaut.

Die Bedingungen für die Stabilität einer bestimmten Atom-Konfiguration innerhalb der Molekel sind nun im gasförmigen und kristallinen Aggregatzustand von vornherein verschieden.

Im Krystall müssen Atome, benachbarte (durch chemische Bindung verknüpfte) wie entferntere, feste Lagen zueinander einnehmen, wobei sie nur kleine Schwingungen ausführen können. Sind an sich mehrere stabile Lagen denkbar, so entspricht jeder von diesen eine besondere Krystallform. Es besteht keine Umwandlungsmöglichkeit der Formen ohne Zusammenbrechen der Gitterstruktur.

Im Dampf und in der Lösung sind die Lagen benachbarter Atome nicht absolut fest und können durch Energie-Zufuhr bei Molekül-Zusammenstößen wesentlich weitgehender verändert werden, als dies im Krystall möglich ist, wo die Lagen der Moleküle durch die Gitterkräfte weitgehend stabilisiert sind. Entferntere Atome brauchen nach dem Prinzip der freien Drehbarkeit überhaupt nicht festzuliegen. Es besteht eine Umwandlungsmöglich-

keit der verschiedenen Formen, die man normalerweise nicht einzeln handhaben kann.

Der Reichtum im Krystall festgestellter verschiedener Konfigurationen kann daher nicht als Beweismittel gegen die bisherigen, sich auf die Zahl der Isomeren im Dampf und in der Lösung gründenden, stereochemischen Vorstellungen angeführt werden, wenn man nicht auch für diese Zustände absolut starre Modelle fordert, wovon aber schon längst keine Rede mehr sein kann (s. w. u.).

Ein weiterer Unterschied im Zustand der Moleküle im Krystall-Gitter und im Gaszustand ist folgender: Im Krystall stehen die Moleküle („Mikro-bausteine“) unter dem Einfluß orientierter Kraftfelder nächst benachbarter Moleküle. Im Dampf unterliegen die isolierten Moleküle keiner äußeren Kraftwirkung. Der Umstand, daß im Krystall die Moleküle Kraftwirkungen von außen unterliegen, im Dampf nicht, kann sehr wohl zu einer Ausnahmestellung des stereochemischen Verhaltens der krystallisierten Stoffe führen.

Hiernach erscheint der erste, von Weißenberg als denkbar angegebene Weg durchaus als gangbar, daß man neben den bisherigen Anschauungen über den Molekülbau in Dampf und Lösung andere, neue allein für den Krystallzustand gelten läßt. Jedenfalls ist kein Grund vorhanden, ihn grundsätzlich abzulehnen, was Weißenberg berechtigt erscheint. Doch wird es sich empfehlen, die Schärfe der Alternative Weißenbergs, zwischen den beiden Wegen zu wählen, zu mildern. Weißenbergs Theorie ist für den krystallinen Zustand geschaffen, begründet und experimentell bestätigt. Die klassische Stereochemie ist ursprünglich für den gasförmigen und flüssigen Zustand geschaffen und hat hier bisher nicht versagt. Ihre Anwendung auf den krystallinen Zustand, die auf einen Zusammenhang zwischen der von ihr geforderten Molekülform und Krystallform hätte führen müssen, ist nur in ganz vereinzelt Fällen durchführbar; meistens ist ein solcher Zusammenhang nicht erkennbar. Bei dieser Sachlage erscheint die Fragestellung angebracht, in welchem Umfange einmal die Weißenbergsche Theorie für den gasförmigen Zustand Geltung haben kann, und weiter, in wieweit sich die klassische Stereochemie mit dem Verhalten der krystallisierten Stoffe abfindet.

II. Anwendungsbereich der Weißenbergschen Theorie.

Die Tatsache, daß aus Dampf, Flüssigkeit und Lösung sich Molekül-Gitter bilden können, beweist, daß die Form des „Mikro-bausteins“ auch eine mögliche Form des Moleküls im Dampf sein muß. Ob diese im Krystall durch besondere Stabilität ausgezeichnete Form sich auch im Dampfzustande als stabil erweist, darüber glauben Weißenberg und Reis Folgendes auszusagen zu können: Die stabile Lage der Atome eines Mikro-bausteins muß auch für das isolierte Molekül stabil sein, d. h. sich von ihren Nachbarlagen durch ein Energie-Minimum auszeichnen. Die Stabilität kann entweder eine „relative“ sein, dann gibt es noch eine oder mehrere andere Atomlagen im Molekül, die einem Energie-Minimum entsprechen, das tiefer ist; oder sie ist „absolut“, d. h. wenn noch andere ausgezeichnete Lagen Energie-Minimis entsprechen, so sind diese flacher. Der Beweis dafür, daß gerade einer im Krystall vorkommenden Form ein relatives oder absolutes Energie-Minimum auch im Dampfzustande entspricht, beruht darauf, daß eine solche Form eine gewisse

Symmetrie besitzen muß; Mach und Weissenberg⁴⁾ haben gezeigt, daß sich die symmetrischen Konfigurationen durch Extremwerte der potentiellen Energie auszeichnen. Dabei bleibt freilich unentschieden, welche Symmetrien Maximis, welche Minimis und welche Sattelpunkten entsprechen.

Nun ist es aber gerade wichtig zu erfahren, in welchem Mengenverhältnis die verschiedenen denkbaren relativ stabilen Isomeren, also z. B. pyramidalen und tetraedrischen⁵⁾ Pentaerythrit, im Dampfzustande vorkommen. Ist ihre Umwandlungsgeschwindigkeit genügend groß, die u. a.⁶⁾ von der Höhe des die Isomeren trennenden Energieberges (Aktivierungs-Energie) abhängt, so können sich die Isomeren ins statistische Gleichgewicht setzen. Ihr Mengenverhältnis ist dann durch ihren Unterschied an potentieller Energie Q bestimmt. Bei zwei Isomeren ist es gegeben durch die Gleichgewichtskonstante

$$k = e^{-\frac{Q}{RT}}$$

Die Größenordnung von Q läßt sich nun nicht ohne Hilfsannahmen abschätzen, und die Schlußfolgerung von Weissenberg und Reis, daß Q klein sein müsse, von der Größenordnung der Krystallisationswärme, ist nicht zwingend. Die Krystallisationswärme W , die im allgemeinen 0.5—6 Cal pro Mol beträgt, ist nämlich eine zusammengesetzte Größe, die Q enthält, wie aus folgender Überlegung hervorgeht: Man denkt sich das Schmelzen in 2 Stufen vollzogen. Zunächst wird durch das Schmelzen der Gitterverband aufgelöst, die Moleküle werden als Mikro-bausteine frei: Energie-Zufuhr Gitter-Energie G . Die Mikro-bausteine werden in die in der Schmelze stabile Molekülform übergeführt, Energie-Zufuhr D . Die gesamte Energie-Zufuhr ist die Schmelzwärme $W = G + D$. D ist positiv, wenn der freie Mikro-baustein energie-ärmer ist als das in der Schmelze vorkommende Molekül, negativ, wenn der Mikro-baustein energie-reicher ist. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß in der Schmelze beide Formen, die des Mikro-bausteins und die des isolierten Moleküls, nebeneinander vorkommen werden, so daß D nur einen Bruchteil von Q ausmacht, der durch das Mengenverhältnis der Isomeren gegeben ist. Das Vorzeichen von D wird dadurch aber nicht beeinflusst.

Nur wenn D positiv, d. h. der freie Mikro-baustein energie-ärmer ist, kann man schließen, daß $D < W$ ist, mithin Q von der Größenordnung der Schmelzwärme oder noch kleiner. Ist aber D negativ, so kann man aus der Größe von W weder etwas über die Größe von G , noch die von D bzw. Q aussagen.

⁴⁾ l. c., S. 1536—1537, Anm. 18. Der Zusammenhang zwischen Symmetrie und Gleichgewicht ist bereits von Mach betont worden. Mach, Mechanik, 7. Aufl. [1912], S. 387.

⁵⁾ Ein in einem Augenblicke festgehaltenes Modell aus Tetraedern zeigt zwar keine Tetraeder-Symmetrie, da die Schwerpunkte der OH-Gruppen und der C-Atome nicht zusammenfallen. Aber nach dem Prinzip der freien Drehbarkeit kommen im Zeitmittel wegen der Rotation um die C—C-Bindungen die Schwerpunkte der OH-Gruppen auf die vom quartären Atom zu den anderen C-Atomen ausstrahlenden Richtungen zu liegen. Insofern kann man allgemein von tetraedrischem Pentaerythrit sprechen.

⁶⁾ Für die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante kann man in erster Annäherung die Formel $\ln k = q/RT + \alpha$ anwenden, in der q die Aktivierungs-Energie bedeutet, während in der Integrationskonstanten α von der Form des Moleküls abhängige sterische Faktoren stecken.

Freilich wird, nach den niedrigen Schmelzpunkten der meisten organischen Verbindungen zu urteilen — Pentaerythrit hat übrigens einen verhältnismäßig sehr hohen Schmelzpunkt —, die Gitter-Energie meist nicht sehr groß sein. Daher mag die Vermutung von Weißenberg und Reis — ein Beweis dafür ist, wie gesagt, nicht erbracht —, daß die Umwandlungswärme der Isomeren klein, etwa von der Größenordnung der Krystallisationswärme, ist, in vielen Fällen ganz richtig sein, wird aber für den Pentaerythrit aus später anzugebenden Gründen vielleicht nicht zutreffen. Weißenberg zieht nun aus dieser Vermutung den Schluß, daß von zwei möglichen Isomeren, z. B. tetraedrischen und pyramidalen Molekülen, beide in ungefähr gleicher Menge im Gleichgewicht vertreten sein müßten; Reis drückt sich vorsichtiger aus: „Da die Umwandlungswärme beim Schmelzen und Lösen geringfügig ist, kann der Gehalt an pyramidalen Molekülen nicht unmerklich klein werden“. In dieser Äußerung kommt übrigens deutlich zum Ausdruck, daß Reis von der Möglichkeit negativer Werte von D überzeugt ist.

Setzt man nun in die oben für die Gleichgewichtskonstante gegebene Formel für Q Werte von der Größenordnung der Schmelzwärme ein, so erhält man bei T (absol.) = 300° ($+27^{\circ}$) folgende Werte:

| | | | | | |
|--------------------------------|-----|-----|----|------|------|
| Q in Cal | 0.5 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| k | 2.4 | 5.4 | 29 | 160 | 725 |
| Gehalt an stabilerer Form in % | 71 | 83 | 97 | 99.4 | 99.9 |

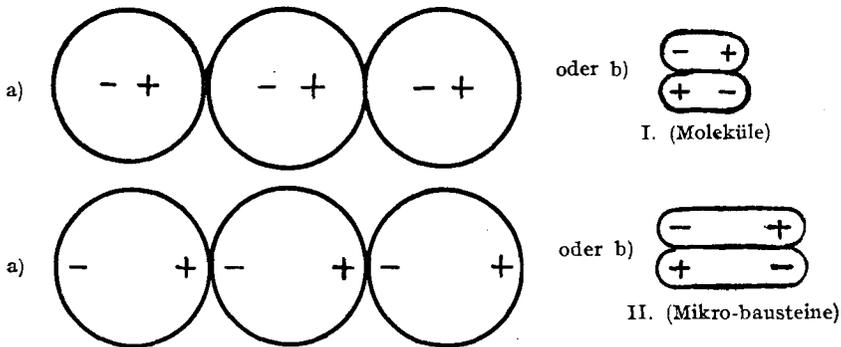
Schon bei recht kleinen Umwandlungswärmen ist also die energie-reichere Form im Gleichgewicht sehr benachteiligt; von etwa gleicher Menge beider Formen kann nur bei Umwandlungswärmen, die kleiner als 0.5 Cal sind, die Rede sein.

Wenn also ein Mikro-baustein durch Verdampfen oder Schmelzen des krystallisierten Stoffes den Einwirkungen der Gitterkräfte entzogen wird, so kann er sich unter Umständen mit mehreren Isomeren in das statistische Gleichgewicht setzen. Über das Mengenverhältnis dieser Isomeren läßt sich nichts aussagen, da unbekannt ist, ob und um wieviel der isolierte Mikro-baustein energie-reicher als andere mögliche Molekülformen ist — das Vorzeichen von Q läßt sich nach dem bisher Gesagten für keinen Fall voraussagen. Man kann aber über das Vorzeichen von D wenigstens in einer Reihe von Fällen Aussagen machen, wenn man die Veränderungen betrachtet, die ein Molekül erleidet, wenn es zum Mikro-baustein wird. Beim Eintritt in ein Gitter gerät das Molekül unter den Kräfteinfluß der benachbarten, orientierten Moleküle und wird durch deren Kraftfelder deformiert, weil es nicht absolut starr ist. Unter Deformation ist hierbei jede Verschiebung der Lagen der Atome und Elektronen innerhalb des Moleküls in Richtung wie in Entfernung verstanden; es kann daher mit der Deformation ein Verlust an Symmetrie eintreten, braucht es aber nicht zu tun.

Zur Verschiebung im Gleichgewicht befindlicher elektrischer Ladungen, wie sie im isolierten Molekül des Dampfes vorliegen, ist aber stets ein Aufwand von Energie erforderlich, die beim Eintritt in das Gitter durch den Ausgleich der orientierenden Kräfte geliefert wird. Denkt man sich also aus dem Gitter einen Mikro-baustein unverändert herausgeschnitten und mit der Molekülform verglichen, durch deren Deformation er entstanden ist, so ist der Mikro-baustein stets energie-reicher.

Folgendes Beispiel von in ein Gitter eintretenden Dipol-Molekülen mag dies anschaulich machen. (Für Quadrupol-Moleküle lassen sich ähnliche einfache Beispiele

konstruieren): Reiht man isolierte Dipol-Moleküle der Form I in einer Kette (a) aneinander, so treten sie nicht in der unveränderten Form I in das Gitter ein, sondern infolge der anziehenden Wirkungen der entgegengesetzten Ladungen an den einander zugewendeten Enden der Moleküle werden sich die Ladungen etwas verschieben, so daß die Form II entsteht. Bei einer Aneinanderlagerung in einer durch b) wiedergegebenen Weise kommt die Verschiebung durch Abstoßung der gleichnamigen Ladungen in den verschiedenen Molekülen zustande.



Mag man eine Aneinanderlagerung im Sinne von a) oder b) annehmen, in beiden Fällen wird durch Auseinanderziehen der Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen das Dipol-Moment vergrößert. Das Entfernen zweier entgegengesetzter Ladungen erfordert aber Arbeit, mithin sind die im Gitter II enthaltenen Molekülformen, jeder Mikro-baustein für sich als freies Molekül betrachtet, energie-reicher als die Molekülformen im Dampfzustand I.

Diese Überlegungen führen also zu dem Schluß, daß ein Mikro-baustein, der stets ein deformiertes Molekül darstellt, stets energie-reicher sein muß als das Dampf-molekül, aus dem er entstanden ist. Die Anwendbarkeit dieser Überlegungen beruht aber auf einer Voraussetzung, daß nämlich die angenommene Deformation des Moleküls durch eine stetige Deformation aus der normalen Form des im Dampfe vorhandenen Moleküls bewirkt werden kann. Ist die Deformation unstetig, führt sie über einen Energie-Berg hinweg, zu einem andern, relativen Energie-Minimum hin, so wird die Betrachtungsweise unzulässig. Wie weit solche stetigen Molekül-Deformationen gehen können, weiß man nicht. Man darf aber wohl so viel mit einiger Sicherheit schließen: Findet man geringfügige Abweichungen von der Form, die die klassische Stereochemie verlangt, im Krystall-Gitter, wie es bei der monoklinen Modifikation des Tetrabromkohlenstoffs der Fall ist und auch beim Benzol der Fall zu sein scheint, so sind diese Mikro-bausteine nicht die energie-ärmsten Formen der betreffenden Moleküle, sondern andere Formen (CBr_4 tetraedrisch, C_6H_6 wahrscheinlich eben) stellen für das isolierte Molekül die energie-ärmste Normalkonfiguration dar⁷⁾.

Bei größeren Deformationen, z. B. beim Übergang einer tetraedrischen in eine pyramidale Form, wird man wohl mit Weißenberg behaupten dürfen, daß diese unstetig sind, und daß beide Formen durch einen Energie-

⁷⁾ vergl. dazu Mark, B. 57, 1827, Anm. 25 [1924].

Berg getrennt sind, wenn auch eine gegenteilige Behauptung⁸⁾ bisher noch nicht einwandfrei widerlegt werden kann. Bei allen diesen größeren Deformationen, wenn sie über einen Energie-Berg führen, bleibt daher nach wie vor das Vorzeichen wie die Größe von D , mithin auch von Q , ungewiß.

Nun könnte es sich freilich gerade beim Pentaerythrit an und für sich wohl um ein ziemlich großes negatives Q beim Übergang von der tetraedrischen in die pyramidale Form handeln. Der pyramidale Pentaerythrit mit seinen vier exzentrisch stehenden Hydroxylgruppen muß nämlich ein starkes Dipol-Moment haben, wodurch starke intermolekulare Kraftwirkungen zustande kommen. So kann bei der Absättigung der Kraftfelder im Kristall-Gitter viel Energie frei werden. Ihr Betrag wird möglicherweise so groß sein, daß er den Energiebetrag übertrifft, der nötig ist, um den Pentaerythrit von seiner Normalkonfiguration in Schmelze und Lösung — die vielleicht eine tetraedrische ist — in die pyramidale Konfiguration überzuführen.

Die experimentelle Entscheidung der Frage nach der stabilsten Form des Pentaerythrit-Moleküls in isoliertem Zustande kann vielleicht die Bestimmung des Dipol-Momentes des Pentaerythrits als Dampf oder als Lösung in einem Lösungsmittel ohne Dipol-Moment erbringen. Die pyramidale Form muß ein starkes Moment zeigen. Die verschiedenen tetraedrischen Formen müssen bis auf die eine, bei der die OH-Gruppen zueinander tetraeder-symmetrisch liegen, ebenfalls Dipol-Momente haben, aber vielleicht lassen sich aus der Größe eventuell gemessener Momente doch Rückschlüsse auf die eine oder die andere Form ziehen.

Nach den vorstehenden Ausführungen darf man wohl über die bisherigen Versuche, die Weißenbergsche Theorie auch für den flüssigen und gasförmigen Zustand nutzbar zu machen, Folgendes sagen: Beweise dafür, daß die Theorie hier angewendet werden muß, sind noch nicht erbracht; fehlt doch vor allem ein Anhaltspunkt für die Stabilitätsverhältnisse der nach der Theorie möglichen Isomeren. Ehe man angeben kann, inwieweit die Theorie auf die genannten Aggregatzustände anwendbar ist, müssen noch neue Versuche angestellt werden.

Berechtigen diese Ergebnisse zu den anscheinend die ganze klassische Stereochemie erschütternden Sätzen: „Wir glauben somit für die Methan-Derivate in aller Strenge gezeigt zu haben, daß nicht nur im Kristall, sondern in allen Aggregatzuständen die stabile Anordnung der Substituenten in verschiedenen — und zum Teil vom regulären Tetraeder wesentlichen abweichenden — Konfigurationen erfolgt.“ „Dadurch sind aber alle Methoden zur Voraussage der Anzahl, Konstitution und Konfiguration von Isomeren unsicher geworden, welche auf der Hypothese des regulären Tetraeders beruhen. Und dem von uns vertretenen Standpunkt erwächst die Aufgabe, die Isomerien in allen Aggregatzuständen auf der neuen Grundlage einheitlich zu entwickeln.“

Um diese Frage beantworten zu können, muß untersucht werden, wie sich die klassische Stereochemie mit der Existenz von Isomeren abfindet, die die Atome in nicht tetraedrischer Anordnung enthalten, wie sie also sicher als Mikro-bausteine in Kristallen vorkommen — zu Satz 1. Ferner ist festzu-

⁸⁾ Daß nämlich die pyramidale Form, dem Satz (1) von Weißenberg entsprechend, ein relatives Energie-Maximum oder einen Energie-Sattelpunkt darstellt. Sie kann in dem Augenblick als widerlegt gelten, wo in irgend einem Falle zwei von der Weißenbergschen Theorie geforderte Isomere im Dampf oder in der Lösung, wenn auch für noch so kurze Zeit, als haltbar befunden werden.

stellen, worauf dieselbe Lehre ihre Voraussagen über Zahl und Konfiguration der Isomeren gründet — zu Satz 2.

III. Anwendungsbereich der klassischen Stereochemie (Tetraeder-Hypothese).

Die Tetraeder-Hypothese verlangt nicht, daß die vier Substituenten eines Kohlenstoffatoms fest in den Ecken eines regulären Tetraeders liegen. Diese früher gelegentlich vertretene Form der Hypothese von der absolut festen Lage benachbarter Atome wird schon lange nicht mehr gebraucht. Die tetraedrischen Lagen sind vielmehr als Gleichgewichtslagen anzusehen. Wenn andere Molekülformen vorkommen, wie sie Le Bel⁹⁾ a priori als möglich ansieht, so muß man wegen der Zahl der wirklich beobachteten Isomeren annehmen, daß diese Formen sehr leicht in die tetraedrische Form übergehen bzw. sich über die tetraedrische Lage ineinander umlagern können. Daß die Entfernung der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage ohne Zerstörung des Molekül-Zusammenhalts nur bis zu einer gewissen Grenze möglich ist, geht aus der Stabilität der optischen Antipoden und stereoisomeren Verbindungen hervor. Beweise dafür, daß die genaue tetraedrische Lage nicht die allein mögliche sein kann, kennt man schon lange in den ringförmigen Verbindungen, in denen die Forderung einer tetraedrischen Lagerung nicht erfüllt sein kann. Doch hat man diese Tatsachen nie als einen Widerspruch mit der Tetraeder-Hypothese empfunden. Sie haben vielmehr Baeyer¹⁰⁾ Anlaß zur Aufstellung seiner Spannungs-Theorie gegeben, aus der deutlich hervorgeht, daß die tetraedrische Lagerung nicht als die allein mögliche, wohl aber als die energetisch bevorzugte anzusehen ist. Abweichungen davon bedingen erhöhten Energie-Inhalt, wie durch den Vergleich der Verbrennungswärmen gespannter und spannungsfreier Verbindungen erhellt. In diesen Differenzen hat man Anhaltspunkte dafür, welche Energie-Größen man für erheblichere Verzerrungen des Tetraeders einzusetzen hat; im Cyclopropan sind es für eine C—C-Bindung etwa 10, im Cyclobutan etwa 8 Cal¹¹⁾. Diese Werte sind der Größenordnung nach übereinstimmend mit der Krystallisationswärme¹²⁾. Wie diese Werte von bestimmten Substituenten beeinflusst werden, darüber ist beim Fehlen systematischer Untersuchungen nichts Sicheres bekannt. Annahmen und Berechnungen über die Beeinflussung des

⁹⁾ Bl. [2] **22**, 337 [1874], [3] **3**, 787 [1890]. ¹⁰⁾ B. **18**, 2277 [1885].

¹¹⁾ Hückel, B. **53**, 1277 [1920]. — Die dort angegebenen Absolutwerte sind natürlich nach den neueren Bestimmungen der Sublimationswärme des Kohlenstoffs zu berichtigen. C—C normal 71.9 Cal, C—C im Dreiring 61.9 Cal.

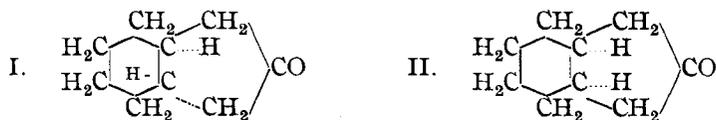
¹²⁾ Warum sollten Kraftwirkungen, die solche Verzerrungen bewirken, nicht bei der Krystallisation auftreten können? Der Satz von Weißenberg, warum die Krystallisation, bei der wenig Wärme frei wird, eine Formänderung bewirken könnte, die bei viel Energie liefernden chemischen Reaktionen nicht eintritt, ist mir unverständlich. Denn Krystallisation und Substitution sind in ihrer Endwirkung doch gar nicht vergleichbar. Krystallisation zwingt das Molekül unter die Kräfte der Nachbarmoleküle, aus dem freien Molekül wird ein unfreies und starres. Bei Substitutionen — z. B. $C(CH_2.OH)_4 \rightarrow C(CH_2.Br)_4 \rightarrow C(CH_3)_4$ — bleibt ein freies Molekül frei, und die Lagen, die die Substituenten ($CH_2.Br$, CH_3) nach erfolgter Reaktion einnehmen, haben mit der Reaktionswärme nichts zu tun; wenn die Bildung des neuen Moleküls vollzogen ist, stellt sich in diesem jedesmal die stabilste Lage der Substituenten ein, für die man gewöhnlich die tetraedrische ansieht.

normalen Tetraeder-Winkels durch Substituenten hat Ingold¹³⁾ gemacht; seine experimentellen Beweise für die Richtigkeit seiner Berechnungen sind jedoch nicht bündig, da sie sich nur auf Reaktionsgeschwindigkeiten gründen, die außer vom Energie-Inhalt auch noch von anderen Faktoren wesentlich mitbestimmt sein können. Aber auch sonst hat man sich schon öfters die Frage vorgelegt, ob wirklich die aus regulären Tetraedern konstruierten Molekül-Modelle die Energie-Verhältnisse immer richtig wiedergeben, und ob nicht unter Umständen modellmäßig „gespannte“ Formen einen normalen Energie-Inhalt besitzen können.

Besonders deutlich ist dies von Windaus und Hückel¹⁴⁾ in der Schlußbemerkung der Arbeit: „Anwendung der Spannungs-Theorie auf das Ringsystem des Cholesterins“ ausgesprochen worden: „Wir sind von der Annahme ausgegangen, daß die tetraedersymmetrische Lagerung vierwertiger Kohlenstoffatome stets die stabilste sei, und daß als ein Maß für die Spannung die Ablenkung der Valenzen aus ihrer normalen Lage anzusehen sei. Wir haben also den möglicherweise vorhandenen Einfluß der Substitution am Kohlenstoff vernachlässigt und nicht zwischen sekundären, tertiären und quartären Kohlenstoffatomen unterschieden. Wir haben dies getan, weil wir keine Anhaltspunkte dafür besaßen, wie wir diesen Einfluß in Rechnung setzen sollen, und auch vermuteten, daß er ziemlich gering sein würde.

Wir wollen indessen hervorheben, daß uns gerade über diesen Punkt neue experimentelle Untersuchungen notwendig erscheinen. Die außerordentlich verschiedene Beständigkeit, die Cyclopropan- und Cyclobutan-Derivate je nach Art der Substitution zeigen, scheint darauf hinzuweisen, daß hier besondere Verhältnisse vorliegen, die durch Modell-Betrachtungen allein nicht zu entwirren sind“¹⁵⁾.

Daß die konsequente Anwendung einer Spannungs-Theorie, die sich nur auf reguläre Tetraeder stützt, nicht alle Erscheinungen restlos erklären kann, ist erst vor ganz kurzer Zeit gezeigt worden. Das *trans*- β -Hydrindanon (I) ist nämlich um etwa 4 Cal pro Mol energie-ärmer als das *cis*- β -Hydrindanon (II)¹⁶⁾:



Am Modell läßt sich nur die *cis*-Verbindung aus regulären Tetraedern ohne Verzerrung, spannungsfrei, konstruieren, während die Konstruktion des Modells der *trans*-Verbindung nur unter mäßiger Verzerrung der Tetraeder möglich ist. Diese „Spannung“ kommt aber im Energie-Inhalt nicht zum Ausdruck. Es sind also sicher zum mindesten ergänzende theoretische Vorstellungen erforderlich, um diese Tatsache mit der Spannungs-Theorie in Einklang zu bringen. Dies ist aber bisher auch das einzige Beispiel, bei dem eine konsequente Anwendung der Tetraeder-Hypothese nicht durchführbar ist, während noch kurz vorher die Tetraeder-Hypothese ihre Überlegenheit

¹³⁾ Soc. **119**, 305 [1921].

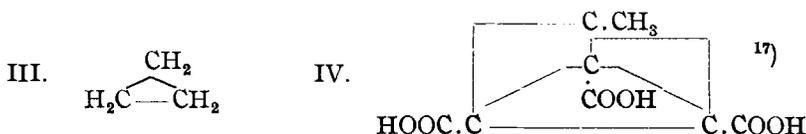
¹⁴⁾ Nachrichten d. Gesellsch. d. Wissenschaften zu Göttingen, **1921**, S. 162.

¹⁵⁾ Unter diesem Gesichtspunkte ist die nachstehend veröffentlichte Arbeit von Hückel und Wiebke (S. 2838 ff.) ausgeführt worden, die jedoch keine Ausnahmen von den bisherigen Erfahrungen ergeben hat.

¹⁶⁾ Hückel, Z. Ang. **39**, 1183 [1926]. — Eine ausführliche Mitteilung ist in den „Annalen“ im Druck.

gegenüber andern älteren Vorstellungen bei der Voraussage der Existenz stereoisomerer Dekaline erwiesen hat. Eine Untersuchung, ob auch zwei Fünfringe in *trans*-Stellung miteinander zu verknüpfen sind, wobei das Modell wesentlich größere Spannung zeigt als beim *trans*-Hydrindan, und ob diese Form energie-ärmer oder energie-reicher ist als die *cis*-Form, erscheint nunmehr von Bedeutung.

Faßt man zusammen, was die Hypothese des regulären Tetraeders über die Möglichkeit anderer als tetraedrischer Anordnung von vier Substituenten voraussagt, so geht aus dem Gesagten hervor, daß sie andere Lagen wohl zuläßt, aber fordert, daß diese energie-reicher sind. Die Abweichungen von der tetraedrischen Lage können in Verbindungen wie III. oder gar IV.¹⁷⁾ sehr erheblich sein. Ob in allen solchen Fällen mit der Abweichung eine Erhöhung des Energie-Inhalts verbunden ist, oder ob, mit andern Worten, auch erheblich vom Tetraeder abweichende Lagen unter Umständen einem Energie-Minimum entsprechen können, ist schon früher diskutiert worden, ohne daß man geglaubt hat, im Falle ihrer Bejahung die Tetraeder-Hypothese fallen lassen zu müssen. Der experimentelle Nachweis eines solchen Falles fehlt aber bis jetzt noch und wird durch die Existenz eines pyramidalen Pentaerythrits im Krystall-Gitter auch nicht erbracht, da, wie schon erwähnt, Aussagen über den Energie-Inhalt eines freien Moleküls dieser Form gegenüber andern denkbaren Formen noch nicht gemacht werden können.



Da hiernach die Ergebnisse der Überlegungen Weissenbergs mit der Tetraeder-Hypothese nicht in Widerspruch zu stehen brauchen, muß es um so mehr verwundern, daß Weissenberg von diesen Ergebnissen zu weiteren Schlüssen kommt, die alle bisher aus der Tetraeder-Hypothese abgeleiteten Folgerungen, die Aussagen über Zahl der Isomeren, ihre Konfiguration und Konstitution zweifelhaft machen sollen.

Weissenbergs Theorie verlangt eine den verschiedenen „relativ stabilen“ Lagen der Atome entsprechende Anzahl von Isomeren, die viel größer ist als die von der Tetraeder-Hypothese für den gasförmigen und flüssigen Zustand geforderte. Die Tatsache, daß von diesen Isomeren noch keine aufgefunden worden sind, erklärt Weissenberg durch die große gegenseitige Umwandlungsgeschwindigkeit, die mit dem kleinen, die relativ stabilen Lagen voneinander trennenden Energie-Berg zusammenhängt. Er sagt sich weiter, daß ähnlich große Umwandlungsgeschwindigkeiten auch bei einer Anzahl von der Tetraeder-Hypothese geforderten Stereoisomeren vorkommen, und daß auch hier nicht immer die Darstellung aller theoretisch möglichen Isomeren gelungen ist. Da allemal das Endergebnis in einem Platzwechsel zweier Substituenten besteht, sieht es aus, als sei der Tausch der Plätze durch eine Art Umkippen der Atome von einer stabilen Lage in eine andere stabile Lage erfolgt. Aus diesen Gründen macht Weissenberg prinzipiell keinen Unterschied zwischen der Umwandlung der von seiner Theorie geforderten Isomeren einerseits und der Autoracemisation und den sterischen Umlagerungen

¹⁷⁾ Beesley und Thorpe, Soc. **117**, 602 [1920].

andererseits, die man bei den van't Hoff'schen Isomeren kennt. Wenn man keine Grenze zwischen beiden Arten von Isomeren ziehen kann, sind die bisherigen, auf die Zahl der Isomeren sich gründenden Konfigurations-Bestimmungen zweifelhaft.

Nun erfolgt aber, soviel man bisher weiß, die Umlagerung von im Sinne van't Hoff's stereoisomeren Verbindungen nicht durch direktes Umkippen der Atome von einer in die andere Gleichgewichtslage unter dem Einfluß der durch Molekül-Zusammenstöße übertragenen Energie¹⁸⁾. Denn sehr viele optisch aktive und stereoisomere Verbindungen erleiden weder bei hohen Temperaturen, noch bei energischen Reaktionen eine Konfigurations-Änderung. Die Instabilität einer räumlichen Anordnung ist an ganz bestimmte konstitutionelle Voraussetzungen geknüpft, und die Art dieser Bedingungen macht es wahrscheinlich, daß der Mechanismus der Umlagerungen nicht in einem direkten Umspringen der Substituenten besteht. Wie dem auch letzten Endes sei, man kennt diese labilen Systeme an ihrer Konstitution, und die Bedeutung dieser Voraussetzungen bei experimentellen Konfigurations-Bestimmungen ist bereits an anderer Stelle besprochen worden¹⁹⁾. Es können zwar, wie dort ausgeführt wurde, gelegentlich noch andere Ursachen für eine Umwandlung Stereoisomerer verantwortlich zu machen sein; aber eine kritische Durchsicht der Fälle zeigt, daß normalerweise — wenn eben die genannten konstitutiven Eigentümlichkeiten fehlen — die von van't Hoff geforderten Isomeren von einer großen Stabilität sind, die viel größer ist, als sie van't Hoff²⁰⁾ und auch Baeyer²¹⁾ annahmen. (Baeyer sagt z. B. einmal: „Die Beständigkeit der Gruppierung der vier, mit einem Kohlenstoffatom verbundenen Atome hört bekanntlich in der Wärme auf.“) Da weder Temperatur-Erhöhung, noch chemische Reaktionen (falls letztere nicht unmittelbar am Asymmetrie-Zentrum angreifen) die Umlagerung hervorrufen können, müssen die zur Umwandlung nötigen Aktivierungs-Energien sehr groß sein, wohl von der Größe der Spaltungsarbeit der normalen Atombindungen²²⁾.

Es geht also ganz allgemein nicht an, die Autoracemisierung mit der Umwandlung von Stereoisomeren, die nach Weißenberg „relativ stabilen“ Lagen der Atome entsprechen, in Parallele zu setzen. Der Grund, weshalb Weißenberg die Zuverlässigkeit der bisherigen Konfigurations-Bestimmungen anzweifelt, liegt nicht in seiner Theorie, sondern in seinem Zweifel an der Stabilität der van't Hoff'schen Konfigurationen. Das von ihm als möglich angenommene Umspringen findet aber erfahrungsgemäß bei vier (und auch bei sechs) Substituenten im allgemeinen nicht statt, und eine Umlagerung kann nur durch vorübergehendes Lösen von Atombindungen (sei es Bildung einer Doppelbindung, Ionisation, Substitution am asymmetrischen Atom) erfolgen. Bei nur drei Substituenten an einem Atom ist man freilich auf Grund der Erfahrung (Fehlen optisch aktiver Verbindungen des drei-

¹⁸⁾ vergl. dazu die Ausführungen in Fitger, Racemisierungs-Erscheinungen, Lund 1924, S. 9.

¹⁹⁾ Z. Ang. **39**, 842 [1926].

²⁰⁾ Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl., S. 77. ²¹⁾ A. **245**, 136 [1888].

²²⁾ Trautz, Lehrbuch der Chemie III, S. 193—194. — Vergl. auch die bei 600° erfolgende Isomerisation des Cyclopropan, für die sich eine Aktivierungswärme von 62.3—63.9 Cal errechnet, die ungefähr so groß ist, wie die Spaltungsarbeit einer C—C-Bindung im Dreiring. — J. pr. [2] **104**, 79 [1922].

wertigen Stickstoffs) gezwungen, ein solches Umspringen als möglich anzusehen, und Meisenheimer²³⁾ hat darauf hingewiesen, daß erst das Eintreten eines Substituenten in die vierte Koordinationsstelle die Atomlagen derartig stabilisiert, daß ein Umkippen der Substituenten in die spiegelbildliche Lage nicht mehr möglich ist.

Wenn Weissenberg sagt: „Wir glauben somit . . . bewiesen zu haben, daß . . . die stabile Anordnung der Substituenten in verschiedenen . . . Konfigurationen erfolgt“, so täuscht der Ausdruck „stabile Anordnung“ darüber hinweg, daß die geforderten Konfigurationen nur eine geringe „relative“ Stabilität besitzen und sich daher mit großer Umwandlungs-Geschwindigkeit ineinander umwandeln können. Die Stereoisomeren, die die klassische Stereochemie fordert, besitzen aber eine Stabilität von ganz anderer Größenordnung. Man kann also gegen Konfigurations-Bestimmungen, die eben auf dieser Stabilität beruhen, gar nichts sagen, und auch gelegentlich beobachtete labile Isomere können daran nichts ändern. Denn diese wird man wegen ihrer leichten Umwandelbarkeit von den van't Hoff'schen Isomeren unterscheiden können. Es kann also die Behauptung, es seien alle Voraussagen der Tetraeder-Hypothese über Zahl, Konstitution und Konfiguration der Isomeren als unsicher anzusehen, nicht aufrecht erhalten werden.

IV. Schlußbemerkung.

Die angestellten Betrachtungen beantworten die eingangs gestellte Fragestellung über den Gültigkeitsbereich der Weissenbergschen Theorie und der klassischen Stereochemie auf Grund der bisher vorliegenden experimentellen Erfahrungen in folgendem Sinne:

Ein zwingender Grund, die Weissenbergsche Theorie auf den Gaszustand zu übertragen, besteht nicht. Die Zahl der Isomeren wird hier nach wie vor durch die klassische Stereochemie ausreichend erklärt, und auch für die Stabilitäts-Verhältnisse der Isomeren gibt vorläufig die Tetraeder-Hypothese in Form der Spannungs-Theorie noch ganz gute Anhaltspunkte, wenn auch hier schon das Bedürfnis nach ergänzenden theoretischen Vorstellungen vorhanden ist. Ob diese aber gerade die Weissenbergsche Theorie geben kann, erscheint fraglich, da diese über Energie-Verhältnisse vorläufig nur ganz allgemein gehaltene Aussagen machen kann²⁴⁾. Die Weissenbergsche Theorie läßt für den Gaszustand viel mehr Isomere voraussehen, als wirklich bekannt sind; sie müssen sich, wenn sie tatsächlich existieren, sehr rasch umwandeln können. Daher wird vielleicht zur Deutung der Existenz gewisser labiler Verbindungen, z. B. der drei *cis*-Zimtsäuren, und zur Auffindung neuer solcher Typen die Weissenbergsche Theorie wertvolle Fingerzeige geben können.

Die über den Unterschied der Existenz-Bedingungen der Moleküle im krystallinischen und gasförmigen Zustand angestellten Überlegungen lassen es jedoch bedenklich erscheinen, vorbehaltlos dieselben Grundlagen für die Stereochemie des krystallinischen und gasförmigen Zustandes zu wählen.

²³⁾ B. 57, 1747 [1924].

²⁴⁾ Es werden, wie auch Weissenberg betont, ergänzende physikalische Vorstellungen notwendig sein, die aber mit der Weissenbergschen Theorie des Krystallbaues ebenso wenig unmittelbar zusammenhängen werden wie mit der Tetraeder-Hypothese (z. B. Annahmen über die gegenseitige Kraftwirkung entfernterer Atome aufeinander).

Die gleichen Überlegungen machen es aber auch verständlich, weshalb eine für den Gaszustand geschaffene Stereochemie, wie die Tetraeder-Hypothese es ist, in den meisten Fällen eine Erklärung für das Verhalten der Stoffe in krystallinischem Zustand nicht geben kann.

Man wird also zweckmäßig noch in den verschiedenen Aggregatzuständen selbst mit beiden Theorien gesondert arbeiten. Die Verschiedenheit der Forderungen der klassischen Stereochemie an die Form eines Moleküls im Gaszustand, und der Forderungen, die auf Grund der Weißenbergschen Theorie an die Symmetrie eines Mikro-bausteins gestellt werden müssen, wird Anhaltspunkte geben, wo beide Theorien zusammenarbeiten müssen und sich gegenseitig befruchten können: Bei der Erklärung der Art des Krystallisations-Vorganges, der Krystallisations-Geschwindigkeit, Überschreitungs-Erscheinungen, Beziehungen zwischen Schmelzpunkt, Siedepunkt und Konstitution. Eine Anregung auf diesem von Reis behandelten Gebiete mag zum Schluß gegeben werden: Cyclopentan, das nach der Tetraeder-Hypothese starr²⁵⁾ ist und eine fünfzählige Achse hat, ein Symmetrie-Element, das im Krystall nicht vorkommen kann, ist noch nicht in krystallinischem Zustande erhalten worden; ebenso krystallisieren viele Cyclopentan-Derivate viel schlechter und haben häufig viel niedrigere Schmelzpunkte als entsprechende Derivate des beweglichen Cyclohexans, dessen verschiedene mögliche Formen Symmetrie-Elemente besitzen, wie sie in Krystallen vorkommen.

457. Walter Hückel und Friedrich Wiebke: Über einige Bernstein- und Glutarsäuren mit cyclischem, quartärem Kohlenstoffatom¹⁾.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 3. November 1926.)

Bei der Untersuchung der Frage, welche Molekül-Modelle geeignet sind, die Spannungs-Verhältnisse in Ringsystemen qualitativ richtig wiederzugeben, ist bisher nur ein Fall gefunden worden, der des *trans*- β -Hydrindanons²⁾, bei dem die Anwendung des regulären Tetraeders als Ausdrucksmittel für die Symmetrie des Kohlenstoff-Atoms nicht Übereinstimmung mit der Erfahrung ergibt; freilich ist im Modell des *trans*-Hydrindanons die Abweichung von der Tetraeder-Symmetrie nicht besonders groß. In der voranstehenden Arbeit³⁾ ist bereits angedeutet worden, in welcher Richtung an diesen Fall anknüpfende neue Untersuchungen weiter gehen können. Aber schon vorher, ehe dieser Fall bekannt war, sind Untersuchungen ausgeführt worden, bei denen nach einem erheblichen Einfluß der Substituenten auf die Spannung eines Ringsystems gesucht wurde. Die Frage, ob infolge dieses Einflusses nicht unter Umständen Ringsysteme, die nach der Spannungs-Theorie stark gespannt sein sollten, doch als nahezu spannungsfrei befunden werden könnten, ist von Windaus⁴⁾ anlässlich beim Abbau

²⁵⁾ Unter „Starrheit“ ist hier die Einschränkung der Beweglichkeit, die auf Grund der Hypothese der freien Drehbarkeit entferntere Atome besitzen, verstanden.

¹⁾ vergl. die gleichlautende Dissertation von Friedrich Wiebke, Göttingen 1925.

²⁾ Z. Ang. **39**, 1183 [1926]. ³⁾ S. 2826, und zwar S. 2834.

⁴⁾ H. **130**, 113 [1923]; siehe auch Windaus und Hückel, Die Anwendung der Spannungs-Theorie auf das Ringsystem des Cholesterins, Schlußbemerkung, die in der vorhergehenden Arbeit S. 2834 zitiert ist.