Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz.

Von

Alfred Werner.

Es ist eine Thatsache, dass ein bestimmtes Atom nur eine bestimmte Zahl anderer Atome zu binden vermag. Diese Thatsache wird im Sinne der gegenwärtig herrschenden Strukturlehre (Theorie der Atomverkettung) meist so gedeutet, dass die Affinität des betreffenden Atoms nur in einer bestimmten Zahl von Einzelkräften zur Wirkung kommt, welche als Valenzeinheiten bezeichnet werden. Darnach ist also die Valenzeinheit der kleinste Bruchtheil der Affinität eines Atomes, der als Einzelkraft zur Wirkung kommt und der zum Zusammenhalt zweier Atome in einem Molekül genügt. Die Zahl der an einem Atom wirkenden Valenzeinheiten wird allgemein als dessen »Valenz« bezeichnet.

Einige Forscher nehmen weiter an, dass diese Einzelkräfte (Valenzeinheiten) von bestimmten Stellen der Oberfläche der Atome[1]) aus zur Wirkung kommen, dass mehrwerthige Atome also verschiedene gesonderte, an bestimmte Theile des Atoms gebundene Valenzeinheiten besitzen. Andere Forscher sind noch weiter gegangen und haben die Hypothese aufgestellt, dass die Valenzeinheiten nur nach bestimmten Richtungen des Raumes[2]) wirken können; beim

[1]) Erlenmeyer Lehrb. der organ. Chemie, Seite 40.

[2]) van't Hoff. La chimie dans l'espace 1875.

Kohlenstoffatom sollen z. B. die vier Valenzeinheiten vom Mittelpunkt des Atoms aus ihre anziehende Kraft in der Richtung der vier Ecken eines regulären Tetraëders zur Wirkung bringen.

Diese Vorstellung, dass die Valenzeinheit eine gerichtete Einzelkraft sei, bildet die Basis vieler theoretischer Entwickelungen der gegenwärtigen Periode chemischer Forschung, welche mit der Aufstellung des Satzes von der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatomes durch Kékulé begonnen hat und bisher noch nicht abgeschlossen ist; immer mehr ist die Valenzeinheit in diesem Sinne in den Vordergrund getreten, während die Affinität, als ein noch dunkler Begriff, nur wenig oder gar nicht in Betracht gezogen wurde.

Allein diese Auffassung der Valenzeinheit legt in deren Begriff mehr, als aus den Thatsachen gefolgert werden darf, bedingt Hypothesen über den inneren Bau der Atome[1]) und ergibt Probleme, welche trotz vielen Bemühens bisher nicht gelöst werden konnten.

Sie führt z. B. dazu, an einem mehrwerthigen Atom bestimmte Stellen oder Theile zu unterscheiden, die unter sich als gleichwerthig zu betrachten sind[2]), also von anderen Theilen verschieden sein müssen; sie frägt nach der relativen Stellung dieser gleichwerthigen und ungleichwerthigen Theile des Atoms, nach der Wirkungsrichtung der Valenzeinheiten und ihrer Ablenkung; sie verlangt dabei, in consequenter Weise entwickelt, bestimmte Vorstellungen über die Gestalt der Atome u. s. w.

In richtiger Erkenntniss der Schwierigkeiten, die sich der Auffassung der Valenzeinheit als gerichteter Einzel-

[1]) Wunderlich. Configuration organ. Moleküle, Seite 8.

[2]) Lossen. Ann. der Chemie u. Pharm. 204. 327.

kraft entgegenstellen, hat sich schon Lossen[1]) in seiner Abhandlung »Ueber die Vertheilung der Atome in der Molekel« gegen derartige Vorstellungen ausgesprochen.

Er definirt die Valenz auf Grund der Thatsachen ohne jede hypothetische Zuthat folgendermassen: »Der Werth[2]) (die Valenz) eines Atomes ist eine Zahl, welche ausdrückt, wie viel Atome sich in der Bindungszone desselben befinden. Da die Zahl der mit dem nämlichen mehrwerthigen Atom direkt verbundenen Atome in verschiedenen Molekülen wechselt, so ist auch der Werth des nämlichen mehrwerthigen Atomes wechselnd.« Claus[3]) hat sich in ähnlichem Sinne ausgesprochen. Er sagt: »Die Annahme von Valenzen, als in mehrwerthigen Atomen präexistirender, ihrer Wirkungsgrösse nach bestimmter Affinitätseinheiten ist eine ebenso unbegründete wie unnatürliche Hypothese.«

Ueberträgt man die Auffassung von der Valenzeinheit als gerichteter Einzelkraft speciell auf das Kohlenstoffatom, so begegnet man, wie ich im Folgenden nachweisen werde, abgesehen von den oben angedeuteten allgemeinen, noch speciellen Schwierigkeiten. Es ist nämlich für eine Reihe an sich sehr einfacher Vorgänge auf der Basis der bisherigen Valenztheorie bis heute vergeblich eine ebenso einfache Erklärung gesucht worden. Die hierher gehörigen Erscheinungen ordnen sich in folgende drei Gruppen:

1) Uebergänge der optisch activen Substanzen in ihre inactiven Modificationen.

2) Gegenseitige Uebergänge der geometrisch isomeren Substanzen.

3) Verhalten und Constitution der Körper mit sogenannten mehrfachen Bindungen, unter anderem des Benzols.

[1]) Ann. 204. 265. [2]) Ann. 204. 284. [3]) Ber. 14. 432.

Auf diese Thatsachen wird später ausführlicher eingegangen werden; vorher werde zweckmässig dargelegt, wie man durch eine etwas veränderte Vorstellung über Valenz und Affinität, speciell beim Kohlenstoffatom die eben berührten Thatsachen, wenigstens im Princip, befriedigender erklären kann, als dies bisher durch die Lehre von der Valenzeinheit als gerichteter Einzelkraft geschehen konnte.

Ueber die Affinität und die Valenzeinheiten des Kohlenstoffatoms.

Ausgehend von der Thatsache, dass um einen Mittelpunkt vier verschiedene andere Punkte in zwei asymmetrischen Systemen gelagert sein können, welche sich verhalten wie Bild und Spiegelbild, d. h. nicht zur gegenseitigen Deckung gebracht werden können, kamen Le Bel und van't Hoff zur Ueberzeugung, dass eine derartige Lagerung der Atome bei den optisch activen Kohlenstoffverbindungen vorhanden sei.

Während aber Le Bel die weitere Frage: Warum sind die Atome in den Kohlenstoffverbindungen so angeordnet, warum liegen sie nicht in einer Ebene oder bilden irgend eine andere Configuration? nicht näher behandelte, beantwortete sie van't Hoff in dem bekannten Sinne: Die Valenzeinheiten des Kohlenstoffs seien gesonderte Einzelkräfte, welche nach den Ecken eines regulären Tetraëders wirken und dadurch die räumliche Lagerung der an sie gebundenen Atome bedingen. Die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatomes in der von van't Hoff entwickelten Form[1]), die Spannungstheorie von v. Baeyer[2]) für ringförmige Kohlenstoffmoleküle und die Entwicke-

[1]) van't Hoff. La chimie dans l'espace. 1875.
[2]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. XVIII. 2277.

lungen von J. Wislicenus[1]) über die geometrische Isomerie knüpfen direkt an diese Anschauung an.

Dieser Anschauung soll nun eine andere entgegengesetzt werden, deren principieller Unterschied darin besteht, dass sie sich direkt aus einer bestimmten Vorstellung über die Affinität ableitet und die Valenz nach dem Vorgange Lossens nur als die Verhältnisszahl auffasst, welche angibt, wie viele Atome direkt miteinander verbunden sind.

Wenn das Atom als ein bestimmter Raumtheil einheitlicher Materie und der Einfachheit halber kugelförmig gedacht wird, so werde bezüglich der Affinität folgende einfache Annahme gemacht und als Basis für sämmtliche weitere Entwickelungen betrachtet: Die Affinität ist eine, vom Centrum des Atoms gleichmässig nach allen Theilen seiner Kugeloberfläche wirkende, anziehende Kraft.

Aus dieser Auffassung der Affinität folgt nothwendig, dass gesonderte Valenzeinheiten nicht bestehen. Die Valenz bedeutet ein von Valenzeinheiten unabhängiges, empirisch gefundenes Zahlenverhältniss[2]), in welchem die Atome sich miteinander verbinden. Sie ist nicht abhängig von einem Atom allein, sondern gleichzeitig von der Natur sämmtlicher Elementaratome, die sich zum Molekül vereinigen. Wie sehr die Valenz

---

[1]) J. Wislicenus. Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen.

[2]) Dem Einwurf, dass durch die Annahme von Valenzeinheiten die Zahlenverhältnisse, in welchen die Atome sich miteinander verbinden erklärt werden, muss entgegengehalten werden, dass eine derartige Vorstellung keine Erklärung, sondern nur eine Umschreibung dieser Erscheinung bedeutet.

von der Natur der Atome abhängig ist, dafür bietet der bekannte »Wechsel der Valenz« der Atome, je nach der Natur der mit ihnen verbundenen anderen Atome, Beispiele genug. So ist der Stickstoff z. B. im Allgemeinen dreiwerthig, fünfwerthig wird er nicht gegenüber allen einwerthigen Atomen, sondern nur dann, wenn wenigstens eines der fünf an ihn geketteten Atome negativ ist u. s. w.

Betrachten wir nun im Sinne dieser Auffassung über Affinität und Valenz das Kohlenstoffatom in seinen Verbindungen.

Es ist eine Thatsache, dass das Kohlenstoffatom mit höchstens vier anderen Atomen direkt verbunden sein kann. Diese vier Atome werden bestrebt sein, sich so um die Atomsphäre des Kohlenstoffatomes zu gruppiren, dass zwischen ihnen und dem Kohlenstoffatom der grösstmöglichste Affinitätsaustausch eintreten kann, und hierin wird also das ausschlaggebende Moment für die relative Stellung dieser ebenfalls kugelförmig gedachten Atome um die Kohlenstoffsphäre zu suchen sein.

Die Punkte, in denen die Verbindungslinien der Schwerpunkte dieser vier an das Kohlenstoffatom gebundenen Atome[1]) mit dem Schwerpunkte des Kohlenstoffatoms die Oberfläche desselben schneiden, mögen als Valenzorte bezeichnet werden.

Zur Bindung jedes der vier fremdartigen Atome wird ein bestimmter Affinitätsbetrag des Kohlenstoffatoms verwandt werden. Derselbe ist auf einem bestimmten kreis-

[1]) Es wird hier der Einfachheit halber angenommen, dass die mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Atome sich in Ruhe befinden. Die berechtigte Annahme, dass diese Atome periodische Bewegungen ausführen, ändert an den zunächst zu gebenden Entwickelungen nichts, würde sie aber unnütz compliciren.

förmigen Abschnitt der Kugeloberfläche des Kohlenstoffatomes vertheilt und möge der Einfachheit halber als Bindefläche bezeichnet werden.

Die stabile Lagerung der vier mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Atome wird dann vorhanden sein, wenn die Bindeflächen der vier Atome auf der Atomsphäre des Kohlenstoffatoms so gross als möglich sind, ohne sich auch nur theilweise zu decken; denn sobald dies eintreten würde, so würde das mit anderen Worten bedeuten, dass ein bestimmter Betrag von Affinität durch zwei verschiedene Atome gleichzeitig in Anspruch genommen wäre, was ohne Schwächung der gegenseitigen Bindefestigkeit nicht eintreten könnte.

Wenn nun vier gleiche Atome, z. B. vier Wasserstoffatome, mit dem Kohlenstoffatom verbunden sind, wenn also Moleküle der Form CR^{I}_{4} vorliegen, so wird jedes Wasserstoffatom gleich viel Affinität beanspruchen, die vier Bindeflächen werden auf der Oberfläche des Kohlenstoffatomes durch vier gleichgrosse Kreise dargestellt, deren Mittelpunkte, die sogenannten Valenzorte, sich in den Ecken eines regulären Tetraëders befinden werden, weil einzig in dieser Anordnung die Bindeflächen am grössten sind, ohne sich gegenseitig theilweise zu decken.

Auf die eingangs gestellte Frage nach der Ursache der tetraëdrischen Vertheilung der an das Kohlenstoffatom gebundenen Atome erhalten wir hiermit also eine von derjenigen van't Hoff's wesentlich verschiedene Antwort. Die mit dem Kohlenstoffatom verbundenen vier gleichartigen Atome ordnen sich desshalb in der gegenseitigen Stellung der Ecken eines regulären Tetraëders an, weil dadurch der grösste Austausch von Affinität

zwischen ihnen und dem Kohlenstoffatom, d. h. die grösste Bindefestigkeit eintritt.

Durch diese Vorstellung wird auch erklärt, warum die Atome, obgleich sie nicht an bestimmte »Valenzeinheiten« des Kohlenstoffatoms gebunden sind, dennoch unter normalen Bedingungen in den eingenommenen relativen Lagen verharren und sich nicht durcheinander schieben, um andere Lagen einzunehmen. Diese Beweglichkeit ist nämlich desshalb nicht möglich, weil die als Kreise gedachten Bindeflächen sich berühren[1]), eine freiwillige Veränderung ihrer gegenseitigen Lage also nicht zulassen, wovon man sich am Modell leicht überzeugen kann.

Die bisherigen Ableitungen gelten speciell nur für Moleküle der Form CR^{I}_{4}, also für den Fall, dass die vier mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Atome unter sich gleich sind. Mit zunehmender Ungleichheit derselben, also für Moleküle der Form $CR^{I}_{2}R^{II}_{2}$ und $CR^{I}R^{II}R^{III}_{2}$ ergeben sich leicht zu entwickelnde Abweichungen, und in Molekülen $CR^{I}R^{II}R^{III}R^{IV}$ wird jedes Atom mit einem verschieden grossen Affinitätsbetrag an den Kohlenstoff gebunden sein, also eine verschieden grosse Bindefläche in Anspruch nehmen, wodurch die vier Valenzorte mehr oder weniger aus den Ecken eines regulären Tetraëders verschoben werden. Moleküle der Form $CR^{I}R^{II}R^{III}R^{IV}$ werden also entsprechend diesen Entwickelungen die Valenzorte der vier Radicale in den Ecken eines asymmetrischen Tetraëders enthalten[2]), also in zwei enantiomorphen Confi-

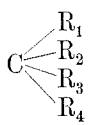
[1]) Die Bindeflächen werden sich darum berühren, weil jedes der vier an den Kohlenstoff gebundenen Atome die um seinen Valenzort befindliche Affinität bis zu der Entfernung in Anspruch nehmen wird, in welcher die Wirkungssphäre eines andern Atomes anfängt.

[2]) Der Einfluss der verschiedenen Gruppen aufeinander wird eine weitere Veränderung der relativen Lage der Valenzorte be-

gurationen bestehen können. Bis hierher, d. h. für den Ruhezustand der Moleküle, unterscheidet sich die neue Auffassung von derjenigen von van't Hoff und Wislicenus allerdings wohl im Principe; sie führt aber trotzdem im Wesentlichen zu den gleichen Folgerungen wie jene. Allein für die Uebergänge der optisch und geometrisch isomeren Substanzen und für die Theorie der ungesättigten Kohlenstoffverbindungen, unter anderm des Benzols, ergeben sich aus ihr wesentlich neue Gesichtspunkte und einfachere Erklärungen.

Uebergänge der optisch activen Substanzen in ihre inactiven Modificationen.

Der Satz von Le Bel und van't Hoff über die asymmetrische Configuration von Verbindungen der Formel



erklärt nur die Existenz der optisch isomeren Verbindungen, aber nicht ihre gegenseitigen Uebergänge.

Allein wie bekannt wandeln sich alle optisch activen Verbindungen sehr leicht in die inactiven Modificationen um, was durch folgendes Beobchtungsmaterial bewiesen wird:

Der optisch active Amylalcohol liefert durch Erhitzen, durch Erwärmen mit Natron, ja schon bei der Darstellung des Alcoholates den inactiven Alcohol[1]), active Milchsäure beim Erwärmen gewöhnliches Lactid[2]), Leucin

dingen können. Ob die Einwirkung der Gruppen aufeinander nach den Entwickelungen von Wislicenus durch den electrischen Gegensatz derselben beherrscht wird, oder ob dieselbe gemäss den Entwickelungen von v. Baeyer (Anm. Chem. und Pharmacie 258. 180) stattfindet, kommt hier nicht in Betracht.

[1]) Le Bel. Compt. rendus LXXXVII. 213.

[2]) Lewkowitsch. Ber. XVII. 1576.

mit Barytwasser auf 166° erhitzt inactives Leucin[1]), active Asparaginsäure, als salzsaures Salz mit Wasser auf 170 bis 180° erhitzt, glatt inactive Asparaginsäure[2]).

Die activen Mandelsäuren gehen bei 180° in die inactiven über[3]), Weinsäure mit etwas Wasser auf 175° erhitzt, gibt viel Traubensäure und wenig Mesoweinsäure, bei 165° umgekehrt wenig Traubensäure und viel Mesoweinsäure[4]). In die gleiche Klasse von Reactionen gehören die Uebergänge der symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren. Paradimethylbernsteinsäure auf 200° erhitzt, ergibt ein Gemisch der Anhydride von Para- und Antisäure[5]). Analog verhalten sich s. Diäthylbernsteinsäure, s. Aethylmethylbernsteinsäure, s. Benzyläthylbernsteinsäure und s. Diphenylbernsteinsäure[6]) u. s. w.

Für diese eigenthümlichen und so leicht sich vollziehenden Umwandlungen können wir mit Hülfe unserer Valenztheorie schwerlich eine befriedigende Erklärung finden. Auf die Schwierigkeiten, welche sich einer richtigen Deutung dieser Vorgänge entgegenstellen, hat schon Lewkowitsch hingewiesen. Er sagt[7]): »Während die Ueberführung der Paramandelsäure in die beiden activen Isomeren sich durch die Hypothese von van't Hoff leicht erklären lässt, bietet die Erklärung der umgekehrten Erscheinung grosse Schwierigkeiten.« Diese Uebergänge könnten bei Aufrechterhaltung des Begriffs gesonderter Valenzeinheiten nur so

[1]) Schulze und Bosshard. Ber. XVIII. 388.
[2]) Michael und Wing. Ber. XVII. 2984.
[3]) Lewkowitsch. Ber. XVI. 1575. 2722.
[4]) Jungfleisch. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872, 985; 1863, 33.
[5]) Bischof. Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIII. 659.
[6]) Reimer. Ber. XIV. 1803.
[7]) Ber. XVI. 2722.

erklärt werden, dass unter dem Einfluss der umlagernden Agentien oder Bedingungen entweder die einzelnen Radicale oder die Valenzeinheiten selbst mit den an sie geketteten Radicalen ihre Plätze vertauschen. Bei der ersten Annahme müssten unter allen Umständen einzelne Radicale innerhalb eines gewissen Zeittheilchens, sei dasselbe auch noch so klein, nicht mehr mit dem Kohlenstoffatom verbunden sein. Dieselben würden aber dann das Bestreben haben, zu den unter den Versuchsbedingungen beständigsten oder meist begünstigten Molekülen zusammenzutreten; d. h. bei den Uebergängen optisch activer Körper in inactive müssten bestimmte Nebenprodukte gebildet werden, was dem thatsächlich sehr glatten Reaktionsverlauf widerspricht. Nähme man zweitens an, die Valenzeinheiten mit den an sie gebundenen Radicalen könnten ihre gegenseitige Stellung wechseln,so müsste man weiter schliessen, da diese Valenzeinheiten an bestimmte Theile des Atoms gebunden sind, dass auch diese Theile des Atoms ihre relativen Stellungen zu einander ändern könnten; die das Atom bildende Materie müsste also bis zu einem gewissen Grad beweglich sein, was wohl ohne sichere Begründung nicht plausibel ist.

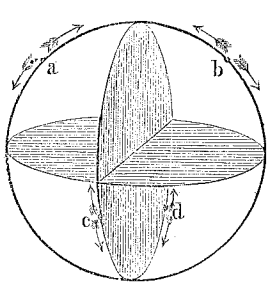


Fig. I.

Eine bedeutend einfachere Vorstellung über die Art der Umwandlung der optisch activen Substanzen in die inactiven Modificationen ergibt sich aus meinen obigen Entwickelungen.

Die in Fig. I dargestellte Sphäre bedeute ein Kohlenstoffatom und die Punkte a, b, c, d die Valenzorte der vier ver-

schiedenen Atome im Molekül C, a, b, c, d. Wie allgemein angenommen, werden diese Atome gewisse periodische Bewegungen, wahrscheinlich in der Bahn von Kegelschnitten, um den Valenzort ausführen, die durch verschiedene Einflüsse verringert oder vermehrt werden können. Sämmtliche periodische Bewegungen auf der Atomsphäre werden sich, welcher Art sie auch seien, auf periodische pendelartige Schwingungen um den Valenzort zurückführen lassen. Unter den vielen möglichen Schwingungsformen wollen wir eine der einfachsten herausgreifen: die Atome, deren Valenzorte a, b, c, d sind, mögen in zwei zu einander senkrechten Ebenen, also in der Richtung der Pfeile auf Fig. I schwingen. Durch Wärmezufuhr oder durch irgend einen andern äussern Einfluss mögen diese Schwingungen gesteigert werden[1]).

In dieser gesteigerten Bewegung werden sich die Atome, abgesehen von andern Lagen, einmal auch in der Stellung $a_1\ b_1\ c_1\ d_1$ Fig. II, d. h. in einer Ebene befinden. Von dieser Stellung aus werden sie sich aber eben so leicht als in ihre ursprüngliche Stellung der Fig. I, auch in die entgegengesetzte Stellung Fig. III gruppiren können.

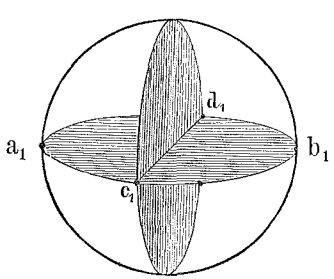


Fig. II.

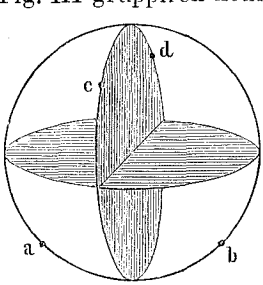


Fig. III.

[1]) Dies wird gleichzeitig eine grössere Entfernung der vier Atome a, b, c, d von der Atomsphäre des Kohlenstoffatoms bedingen,

Hierdurch sind aber die Bedingungen erfüllt, dass der optisch active Körper in sein optisch Isomeres übergehen kann; wenn diese Umwandlung die Hälfte seiner Moleküle betroffen hat, so wird sich aber ein Gleichgewichtszustand hergestellt haben, indem eben so viele Rechtsmoleküle als Linksmoleküle eine Umwandlung in die entgegengesetzte Form erleiden; mit anderen Worten: aus einem optisch activen wird ein inactiver Körper entstanden sein.

Wie schon oben bemerkt wurde, bilden die hier in Betracht gezogenen Bewegungsformen nur einen einzigen willkürlich gewählten Fall. Eben so leicht kann man sich den Uebergang vorstellen, wenn man die periodischen Bewegungen der Atome in andere Schwingungen zerlegt; so z. B. dass sich in Fig. IV a nach a_2 und b nach b_2 bewegt, während c und d in demselben Augenblick ihre ursprüngliche Stellung inne hätten.

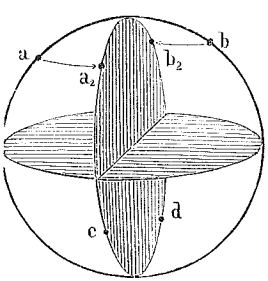


Fig. IV.

Es würden somit auch in diesem Fall die vier Atome wieder in die obigen Uebergangsstellen nach Fig. II, d. h. in eine Ebene gelangen und wäre damit dieser Fall auf den ersten zurückgeführt.

Da nach diesen Vorstellungen der Uebergang der optisch activen Verbindungen veranlasst wird durch eine gesteigerte Bewegung der die Asymmetrie bedingenden Atome, so wird, je nachdem diese Bewegung mit grösserer oder geringerer Leichtigkeit erfolgen kann, auch die eine optisch active Gruppirung in die entgegen-

kommt hier aber nur insoweit in Betracht, als dadurch auch die gegenseitige Bewegungsfreiheit der Atome vermehrt wird.

gesetzte mehr oder minder leicht übergehen. Dass dabei die Natur der Atome wesentlich in Betracht kommen wird, liegt auf der Hand. Andererseits werden auch specielle Bindungsverhältnisse der die Asymmetrie bedingenden Atomcomplexe den Uebergang in das optisch isomere Molekül erschweren können. Dies scheint bei vielen optisch activen Molekülen, deren asymmetrisches Kohlenstoffatom in einen Ring eingeschlossen ist, der Fall zu sein. Ich gedenke mich später eingehender mit diesen Umwandlungen zu beschäftigen und werde dann, wenn das Beobachtungsmaterial sichere Schlüsse zu ziehen erlaubt, darauf zurückkommen. Jedenfalls sind durch derartige Vorstellungen die Uebergänge optisch activer Substanzen in inactive ohne jede Schwierigkeit verständlich.

Uebergänge geometrisch isomerer Substanzen.

Die Existenzberechtigung geometrisch isomerer Körper wird uns gegeben im van't Hoff'schen Satz der beschränkten Drehbarkeit doppeltgebundener Kohlenstoffatome. Nach van't Hoff wird dieselbe dadurch bedingt, dass die vier, die Doppelbindung bildenden Valenzkräfte nicht parallel zu einander wirken, sondern unter bestimmten Winkeln. So plausibel auch diese Erklärung auf den ersten Blick erscheint, so ist sie doch schwer vereinbar mit allgemein bekannten Thatsachen, nämlich mit den Uebergängen der geometrisch isomeren Verbindungen ineinander. Von diesen mögen die wichtigsten Fälle hier zusammengestellt werden.

Maleïnsäure geht durch Mineralsäuren, am schnellsten durch Halogenwasserstoffsäuren quantitativ in Fumarsäure über[1]); ebenso durch Erhitzen in 10—30% wässriger Lösung auf 200—220°[2]).

[1]) Kékulé. Ann. Supp. B. 1. 134. Ann. 223. 186.
[2]) J. Tanatar. Ber. XXIII. Ref. 433.

Die Ester der Maleïnsäure verwandeln sich ebenfalls durch Halogenwasserstoffsäure, quantitativ durch eine Spur von Jod[1]) in die der Fumarsäure.

Der umgekehrte Vorgang kann auch eintreten: Fumarsäure geht bei der Destillation in Maleïnsäureanhydrid über.

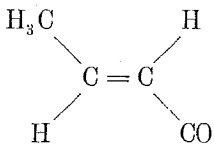
Crotonsäure verwandelt sich beim anhaltenden Erhitzen auf 160—180° in Isocrotonsäure[2]), β Chlorcrotonsäure bei zwanzigstündigem Erhitzen auf 160° in β Chlorisocrotonsäure[3]) u. s. w.

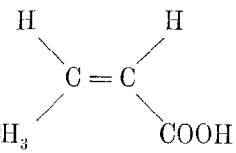
Der bekannten Erklärung von J. Wislicenus[4]), dass die begünstigten Configurationen aus den unbegünstigten durch Vermittlung von additionell gebildeten Zwischenprodukten entstehen sollen, ist von Anschütz und anderen mit gewissem Rechte entgegengehalten worden, dass die angenommenen Zwischenprodukte unter denselben Versuchsbedingungen, unter welchen sie sich nach Wislicenus wieder zersetzen sollen, vollkommen beständig sind; so kann z. B. Maleïnsäure beim Erhitzen in wässriger Lösung schwerlich durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Wasser in Fumarsäure übergehen, weil die dabei nach Wislicenus als Zwischenprodukt nothwendig existirende Aepfelsäure unter den betreffenden Versuchsbedingungen kein Wasser verliert[5]).

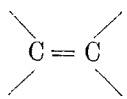
Noch gezwungener wären nach demselben Princip die Uebergänge der geometrisch isomeren Crotonsäuren

---

[1]) Ossipoff. Ber. XII. 2065. Anschütz. Ber. XII. 2282.
[2]) Fittig. Ber. IX. 1194.
[3]) Friedrich. Ann. 219. 370.
[4]) loc. cit. Seite 33.
[5]) Ber. XXIII. Ref. 433.

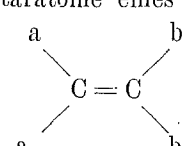




zu erklären. Darnach sollen[1]) »entweder die betreffenden an  gebundenen Radicale direkt und im Sinne der Bildung beständigerer Verbindungen ihren Platz wechseln, oder es soll die zweifache Bindung beider Kohlenstoffatome zeitweise gelockert werden, so dass unter Wirkung energischerer Affinitäten die Systeme gedreht werden; darauf soll das dieselbe nicht veranlassende Radical an die nascirende Valenz desselben Kohlenstoffatoms treten und zuletzt die doppelte Bindung wieder hergestellt werden«.

Derartige complicirte Annahmen können im Sinne meiner Anschauung über Affinität und Valenz durch viel einfachere Vorstellungen ersetzt werden, welche noch den weiteren Vortheil besitzen, für die Uebergänge sämmtlicher geometrisch isomeren Verbindungen des Aethylentypus im Principe gültig zu sein.

Da nach meiner Anschauung die Affinität eines Atomes eine gleichmässig nach der Oberfläche desselben wirkende Kraft ist, so werden die an die beiden Kohlenstoffatome gebundenen Elementaratome eines Systems



die auf den Bindeflächen a a_1 und b b_1 in Fig. V vorhandene

[1]) J. Wislicenus. loc. cit. Seite 55.

Affinität der beiden Kohlenstoffatome für sich in Anspruch nehmen. Der nicht dazu verbrauchte Affinitätsbetrag wird zur Erzeugung der sogenannten Doppelbindung[1]) der beiden Kohlenstoffatome verwendet werden und ist, wie die Schraffirung in Fig. V des Modelles eines Aethylenkörpers zeigt, sehr charakteristisch auf der Kugeloberfläche der beiden Kohlenstoffatome vertheilt.

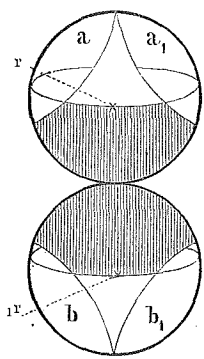
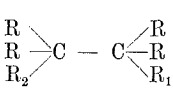


Fig. V.

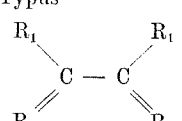
Diejenigen Affinitätsbeträge der beiden Kohlenstoffatome, welche sich ausserhalb der Bindungszonen der Atome a und a_1 und der Atome b und b_1, also in Fig. VI auf den Kugelabschnitten x und x_1 befinden, werden sich gegenseitig

---

[1]) Auch für Moleküle mit einfach gebundenen Kohlenstoffatomen, allerdings mit weniger Wahrscheinlichkeit für solche vom Typus



als für diejenigen vom Typus



lässt die Theorie unter Umständen zwei Raumisomere als möglich erscheinen; so lange jedoch solche Isomere nicht aufgefunden sind, hat diese Entwickelung der Theorie kein specielles Interesse.

r Fig. V.) Die Kreisbögen r und r_1 theilen die Kohlenstoffsphären in 2 Halbsphären. Die oberhalb r und unterhalb r_1 zur Wirkung kommende Affinität wird sich natürlich nicht gegenseitig sättigen können.

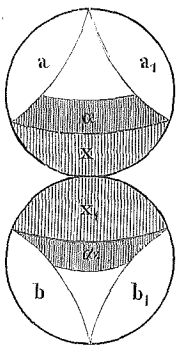


Fig. VI.

absättigen können, ohne einer Drehung der beiden Kohlenstoffatome um ihre Verbindungsaxe hinderlich zu sein, weil sich dieser Affinitätsaustausch in allen Stellungen der beiden Kohlenstoffatome ganz gleich vollziehen kann.

Dagegen können sich diejenigen Beträge der Kohlenstoffaffinität, welche sich zwischen den Atomen a a_1 und b b_1 befinden — auf Fig. VI mit α und α_1 bezeichnet — nur dann gegenseitig binden, wenn die Partialsysteme $C^{a}_{a_1}$ und $C^{b}_{b_1}$ sich in der in der Figur dargestellten Stellung befinden; mit anderen Worten: Ist zwischen den auf α und α_1 befindlichen Affinitätsbeträgen Sättigung eingetreten, so muss dadurch eine Drehung der Partialsysteme $C^{a}_{a_1}$ und $C^{b}_{b_1}$ um ihre Verbindungsaxe verhindert werden. Diese eigenthümliche Vertheilung des Affinitätsbetrages bei Körpern mit sogenannter Doppelbindung (nach Ausdruck der alten Valenzlehre) wird also eine Veränderung der relativen Lagen der Atome a a_1 und b b_1 im System $\begin{matrix} a \\ a_1 \end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\!\begin{matrix} b \\ b_1 \end{matrix}$ verhindern; also werden dadurch die Systeme

$$\begin{matrix} a \\ a_1 \end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\!\begin{matrix} b \\ b_1 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} a \\ a_1 \end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\!\begin{matrix} b_1 \\ b \end{matrix}$$

zu stabilen Molekülconfigurationen.

Andererseits wird aber auch die Bindung des Affinitätsbetrages $\alpha - \alpha_1$, welche die freie Drehung der Kohlenstoffatome um ihre Verbindungsaxe verhindert, durch ge-

wisse Kräfte überwunden werden können, d. h. es wird unter Umständen eine Drehung und dadurch ein Uebergang des einen Raumisomeren in das andere möglich sein.

Der Affinitätsbetrag $\alpha - \alpha_1$, der die Drehung verhindert, ist, wie sich bei Betrachtung der Figur ergibt, nur gering und dem entsprechend gehen die geometrischen Isomeren leicht ineinander über.

Die Erfahrung lehrt, dass der Anstoss zum Uebergang entweder durch Wärmezufuhr oder durch chemische Einwirkung gegeben wird. Dass durch Wärmezufuhr die der Drehung entgegenwirkende Affinitätskraft geschwächt wird, kann nicht bezweifelt werden; wirkt doch, was besonders von J. Wislicenus betont worden ist, die Wärme immer vermindernd auf die Bindefestigkeit der Atome. Durch die Wärmestösse wird also dieser Affinitätsbetrag soweit geschwächt werden können, dass er in einer labilen Configuration dem Bestreben der an Kohlenstoff gebundenen Complexe, durch Drehung eine günstigere relative Lage einzunehmen, nicht mehr wird widerstehen können; der Uebergang der labilen Form in die stabile wird stattfinden.

Erheblicher unterscheidet sich meine Auffassung hinsichtlich der durch chemische Einwirkung bedingten Umlagerungen von derjenigen von Wislicenus, welche letztere oben wiedergegeben worden ist.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass zwei Substanzen bisweilen schon bei ihrer Mischung einen chemischen Einfluss aufeinander ausüben, ohne dass eine chemische Reaction im wirklichen Sinne des Wortes eintritt. Der Einfluss der Neutralsalze auf die Reactionsgeschwindigkeit z. B. auf die Katalyse des Methylacetats[1]) und die

[1]) H. Trey. Journ. prakt. Chemie 142. 353.

Verseifung von Aethylacetat[1]) ist ein Beispiel, welches deutlich für eine solche Auffassung spricht. Derartige Einflüsse, gewissermassen contactartiger Natur, werden nun auch von gewissen Substanzen auf die Beträge $\alpha - \alpha_1$ der Kohlenstoffaffinitäten ausgeübt werden, welche die freie Rotation der beiden doppelgebundenen Kohlenstoffatome verhindern. Dadurch wird der der Drehung entgegenwirkende Affinitätsaustausch zwischen den beiden Kohlenstoffatomen geschwächt und durch die gegenseitige Einwirkung der zur begünstigten Configuration strebenden Gruppen wird die labile Molekülconfiguration in die stabile übergehen.

Zur grösseren Deutlichkeit werde der Unterschied meiner Auffassung von derjenigen von Wislicenus durch ein Beispiel gezeigt. Nach Wislicenus spielen sich beim Uebergang von Maleïnsäureäther in Fumarsäureäther durch Jod die Vorgänge folgendermassen ab: »Das Jod lagert sich an den Maleïnsäureäther unter Bildung von Dijodbernsteinsäureäther an, es tritt Drehung der Partialsysteme des Moleküls unter Bildung der begünstigten Configuration ein; hierauf wird Jodwasserstoff abgespalten unter Bildung von Jodfumarsäureäther und der letztere durch die nascirende Jodwasserstoffsäure sofort zu Fumarsäureäther reducirt«, ein Cyclus von Reactionen, welcher sich hiernach glatt bei gewöhnlicher Temperatur abspielen müsste.

Nach den von mir gegebenen Entwickelungen ist der Vorgang einfach so zu deuten:

Durch die Jodatome wird der die spontane Drehung der beiden Kohlenstoffatome verhindernde, sich gegen-

[1]) Arrhenius. Zeitschrift für physikal. Chemie I. 110.

seitig bindende Affinitätsbetrag ($\alpha\,\alpha_1$ Fig. VI) theilweise in Anspruch genommen, also geschwächt, und schliesslich durch das Bestreben der COOH Gruppen sich möglichst nahe an die Wasserstoffatome zu stellen, vollständig überwunden; aus der unbegünstigten Molekülconfiguration entsteht darnach glatt ohne jedes Zwischenprodukt die begünstigte.

$$\begin{array}{l} H-C-COOC_2H_5 \\ \quad\| \\ H-C-COOC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_2H_5OOC-C-H \\ \quad\| \\ \qquad H-C-COOC_2H_5 \end{array}$$

Dass damit unter Umständen nicht doch die von Wislicenus angenommenen Zwischenprodukte auftreten könnten, soll damit natürlich nicht gesagt sein; es soll nur behauptet werden, dass sie nicht nothwendig aufzutreten brauchen und wahrscheinlich auch nur selten wirklich auftreten werden.

Ueberhaupt will ich in diesen Entwickelungen nicht einen Gegensatz zu der von Wislicenus in meisterhafter Weise entwickelten Theorie der geometrischen Isomerie constatiren, sondern meine Ansichten vielmehr als eine Stütze seines Princips betrachtet wissen, indem sie dasselbe etwas modificiren und dadurch die Einwürfe beseitigen, welche gegen dasselbe von verschiedenen Seiten erhoben worden sind.

Ueber die Art und die Stärke der Kohlenstoffbindung in sogenannten ungesättigten und in ringförmigen Verbindungen.

a) In sogenannten ungesättigten Verbindungen.

Im Aethan ist jedes Kohlenstoffatom mit drei, im Aethylen mit zwei und im Acetylen mit einem Wasserstoffatom verbunden. Es muss also nach meiner Auffassung im letzteren Falle am meisten und im ersteren Falle am

wenigsten Affinität zur gegenseitigen Bindung der Kohlenstoffatome übrig bleiben; d. h. im Aethylen sind die Kohlenstoffatome gegenseitig mit mehr Affinität gebunden als im Aethan und im Acetylen mit noch grösserer Festigkeit als im Aethylen.

Es muss also im Allgemeinen auch nach meiner Vorstellung die sogenannte doppelte Bindung eine innigere sein als die einfache und die dreifache wieder eine stärkere als die doppelte, ohne dass damit der absolute Werth der Bindungsfestigkeit bei sogenannter dreifacher Bindung gleich dem dreifachen, bei doppelter gleich dem doppelten Werthe desjenigen bei einfacher Bindung sein sollte oder auch nur sein könnte. Hier stellt sich somit meine Entwickelung in Gegensatz zu der sogenannten Spannungstheorie v. Baeyers, der bei doppelter und dreifacher Bindung eine Schwächung der Bindung, bedingt durch Ablenkung der Wirkungsrichtung der Kohlenstoffvalenzen annimmt. Aber bereits Viktor Meyer hat auf gewisse Bedenken gegen diese Anschauung hingewiesen; so z. B. darauf, dass im Molekül des Acetylens, welches bei der Temperatur des electrischen Lichtbogens in einer Wasserstoffatmosphäre entsteht und unter diesen Bedingungen beständig ist, schwerlich solche Spannungen thätig sein können, wie sie v. Baeyer annimmt.

Worauf beruht aber dann die Leichtigkeit, mit welcher sich gewisse Atome an sogenannte ungesättigte Verbindungen anlagern? Auch hierfür erhält man nach meiner Vorstellung eine befriedigende Erklärung. Man denke sich zwei aufeinander wirkende, miteinander verbundene Atome, der Einfachheit halber Kohlenstoffatome. Da ihre Affinität vom Mittelpunkt der Atome gleichmässig nach ihrer Kugeloberfläche wirkt, so wird an dem Berührungs-

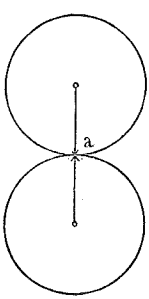


Fig. VII.

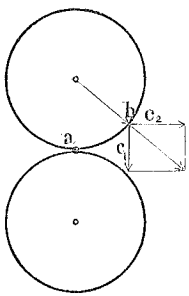


Fig. VIII.

punkt a (Fig. VII) der beiden Atome der daselbst zur Wirkung kommende Affinitätsbetrag vollständig abgesättigt. Aber nur in diesem einzigen Punkte; auf jedem anderen Punkte der Oberfläche der beidenAtome (z. B. auf b in Fig. VIII), wird nur eine bestimmte Componente c_1 dieser in b wirkenden Affinitätskraft ausgenützt werden können, eine andere Componente c_2 aber nicht zur Wirkung kommen, also gewissermassen noch verfügbar sein. Die Componente c_1 wird um so grösser sein, je näher der in Betracht gezogene Punkt b der Atomsphäre an dem Berührungspunkte a der Atome liegt, und um so kleiner, je weiter er davon entfernt ist. Je grösser aber nun die Bindefläche der beiden Kohlenstoffatome wird, um so mehr solcher Punkte wird es geben, in denen nur kleine Componenten der Affinität ausgenützt werden, und um so kleiner werden diese Componenten selbst werden. Andererseits werden sich gleichzeitig damit diejenigen Affinitätscomponenten c_2 der Zahl und Grösse nach vermehren, welche nicht abgesättigt sind; d. h. es wird gleichzeitig das Bestreben wachsen, andere Atome zur Sättigung anzuziehen. Dieser Fall findet sich in ausgeprägtem Masse bei den Körpern der Aethylen- und Acetylenreihe vor. Durch diese Vorstellung erklärt es sich also, warum in diesen Körpern, trotz des scheinbaren Widerspruchs, mit der grösseren gegenseitigen Bindekraft der beiden Kohlenstoffatome dennoch das Bestreben wächst, Additionsprodukte zu bilden und in sogenannte gesättigte Verbindungen überzugehen.

b) In ringförmigen Kohlenstoffverbindungen.

Wie früher gezeigt wurde, fallen die Valenzorte der an das Kohlenstoffatom gebundenen Atome, wenn letztere nicht oder nur sehr wenig aufeinander einwirken, ganz oder nahezu in die Ecken eines regulären Tetraëders, weil dann zwischen diesen Atomen und dem Kohlenstoffatom der grösste Affinitätsaustausch stattfinden kann. Werden die betreffenden Atome also gezwungen, andere als die von ihnen bevorzugten Valenzorte einzunehmen, so wird die Folge dieses intramolekularen Zustandes eine Schwächung der herrschenden Bindungsfestigkeit sein. Solche Verhältnisse finden sich bei den ringförmig verbundenen Kohlenstoffatomen. Der Einfachheit halber werde dies durch Vergleich des Trimethylens mit dem Propan erläutert. Stelle Fig. IX z.B. die Lagerung der Kohlenstoffatome im Propan und Fig. X die im Trimethylen dar. Die Valenzorte a im Propan werden im Trimethylen durch

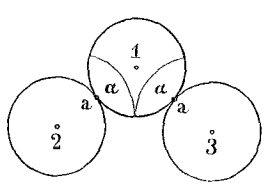


Fig. IX.

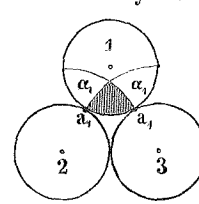


Fig. X.

die Ringschliessung nach a_1 verschoben. Wenn $\alpha\ \alpha$ in Fig. IX die Bindeflächen der Methylkohlenstoffatome 2 und 3 an das Methylenkohlenstoffatom 1 im Propan darstellen, so müssen diese Flächen beim Uebergang in Trimethylen in die Stellungen $\alpha_1\ \alpha_1$ (Fig. X) kommen. Hierbei müssen sie sich aber theilweise decken; ihr Gesammtinhalt wird um das schraffirte Stück in Fig. X kleiner sein, als dies beim Propan der Fall war. Da nun

die Summen der Bindeflächen α und α_1 ein symbolisches Mass für den Affinitätsaustausch darstellen, so ist hiernach derjenige Betrag der Affinität, mit welchem die Kohlenstoffatome 2 und 3 an 1 gebunden sind, in Fig. X kleiner als in Fig. IX, mit anderen Worten: im Trimethylen sind die zwei direkt verketteten Kohlenstoffatome 2 und 3 schwächer an 1 gebunden als die entsprechenden zwei Kohlenstoffatome des Propans.

v. Baeyer nimmt an, dass der Grund dieser Schwächung in einer Spannung innerhalb des Moleküles, bedingt durch die Richtungsänderung der Kohlenstoffvalenzen, zu suchen sei. Auch bei der obigen Auffassung kann man den in diesen Molekülen herrschenden Zustand eine Spannung nennen, weil die Atome stets bestrebt sein werden, die Stellung des besten Affinitätsaustausches wieder einzunehmen, also den Ring womöglich zu erweitern, und aus demselben eine offene Kette zu bilden.

Die Entwickelungen v. Baeyers für die ringförmigen Kohlenstoffverbindungen behalten also auch bei meiner Anschauung im Wesentlichen ihre Gültigkeit.

Benzoltheorie.

Das Benzolmolekül besteht bekanntlich aus sechs ringförmig miteinander verbundenen Kohlenstoffatomen, deren jedes mit einem Wasserstoffatom verbunden ist. Das Dogma von der Valenzeinheit als gerichteter Einzelkraft frägt alsdann sofort nach der Verknüpfung der an jedem der sechs Kohlenstoffatome noch verfügbaren vierten Valenzkräfte. Die grosse Zahl der ernstlich discutirten Structurformeln des Benzols zeigt ebenso, dass dies auf sehr verschiedene Weise geschehen kann, als auch dass diese Frage im Sinne der Valenzlehre nicht völlig befriedigend zu lösen ist.

Zu einer wesentlich anderen Auffassung über den Zustand (beziehentlich Affinitätsaustausch) der Kohlenstoffatome im Benzol gelangen wir auf Grund der von mir entwickelten Vorstellung über die Affinität des Kohlenstoffatoms.

Denken wir uns sechs Kohlenstoffatome zu einem Ring verbunden. Dadurch, dass diese Kohlenstoffatome in denselben Ring eingeschlossen sind, kommt jedes derselben in die Wirkungssphären der Affinität sämmtlicher anderen Atome und gleichzeitig wird auch ein Herausbewegen aus diesen Wirkungssphären verhindert werden. Da nun im Benzol jedes Kohlenstoffatom gleichviel Affinität zur Bindung der anderen Kohlenstoffatome zur Verfügung hat, so wird der statische Zustand des Moleküls derjenige sein, in dem sämmtliche Kohlenstoffatome unbekümmert ihrer gegenseitigen Stellung durch möglichst grosse, wenn auch verschiedene Beträge von Affinität verbunden sind.

Ueber diese Beziehungen gewinnt man durch eine symbolische Vorstellung am besten Klarheit.

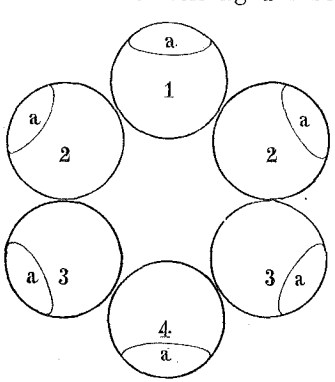


Fig. XI.

Man denke sich die von einem Kohlenstoffatom aus zur Wirkung kommende Affinität ähnlich einer Lichtemission, man nehme beispielsweise an, Atom 1[1]) (Fig. XI) sei leuchtend und bestrahle die fünf anderen Atome. Alsdann werden die beiden in Orthostellung befind-

[1]) Die in der Figur mit a bezeichneten Flächen sind die Bindeflächen der Wasserstoffatome, interessiren uns also weiter nicht.

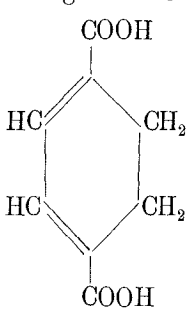
lichen Kohlenstoffatome 2 von 1 die grösste und zwar gleiche Menge Licht empfangen. Die Metakohlenstoffatome 3 werden dagegen durch die Orthokohlenstoffatome zum grössten Theil in den Schatten gestellt und desshalb nur durch sehr wenig Licht beleuchtet, welches ausserdem noch durch eine grössere Entfernung abgeschwächt sein wird. Das Parakohlenstoffatom 4 endlich wird zwar eine bedeutende Lichtmenge empfangen, die Wirkung desselben wird aber durch eine noch grössere Entfernung von Atom 1 erheblich geschwächt sein.

Ganz Aehnliches wird gelten für den Affinitätsaustausch. Zwischen den Orthokohlenstoffatomen wird also die grösste Menge Affinitätskraft und zu gleichen Beträgen zur Wirkung kommen. Zwischen den Metakohlenstoffatomen wird nur ein sehr geringer Affinitätsaustausch stattfinden können, welcher auch noch durch die zwar unbekannte, jedenfalls aber sehr bedeutende Abnahme der Affinität mit der Entfernung der Atome vermindert sein wird. Die Parakohlenstoffatome werden durch ziemlich grosse Beträge von Affinitätskraft aneinander gebunden sein, die Parabindung wird aber wegen der relativ weitesten Entfernung der beiden Atome die geringste Festigkeit besitzen.

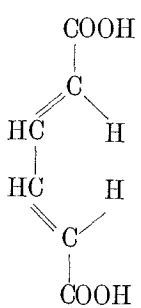
Man wird im Benzolmolekül also weder von einfachen, noch doppelten, noch diagonalen (Para-) Bindungen im gewöhnlichen Sinne des Wortes reden können. Von den bisherigen Structurformeln des Benzols kommt dieser Vorstellung diejenige am nächsten, welche v. Baeyer, allerdings im Sinne der gewöhnlichen Theorie, als die centrische Formel bezeichnet hat.

Aber auch hier kann man mit Hülfe der neuen Vorstellung gewisse Erscheinungen erklären, die bisher zum

Theil unklar bleiben mussten. Hierher gehören gerade einige merkwürdige Thatsachen, die wir den bewunderungswürdigen Experimentaluntersuchungen v. Baeyers verdanken. Wie v. Baeyer an der Terephtalsäure nachgewiesen hat, verhält sich dieselbe bei Anlagerung von Wasserstoff so, als ob eine Parabindung in derselben vorhanden wäre, denn sie geht zuerst in eine Paradihydrosäure über. Dass die Wasserstoffatome in der Parastellung angelagert werden können, geht aus der obigen Entwickelung deutlich hervor; denn es wird stets der durch die grösste Entfernung der Atome abgeschwächte Betrag von Affinität grosse Neigung haben, auf andere Art besser zur Wirkung zu kommen. v. Baeyer nimmt aber nun in sämmtlichen direkt und indirekt gebildeten Dihydroderivaten des Benzols zwei wirkliche Doppelbindungen (analog denen im Aethylen) an, und setzt also z. B. die $\triangle^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure der Muconsäure mit ebenfalls zwei sogenannten Doppelbindungen an die Seite.



$\triangle^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure

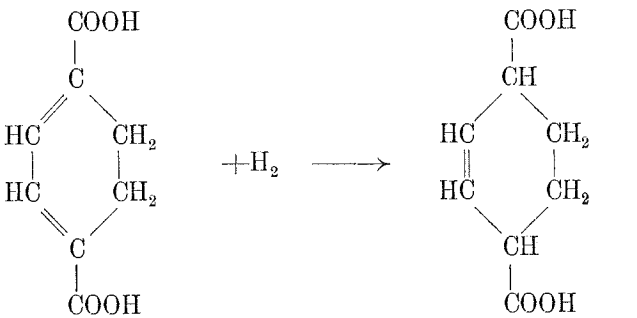


Muconsäure.

Diese Parallele besteht in der That; aber gerade in dem Punkte, in welchem diese zwei Säuren besonders übereinstimmen, verhalten sie sich nicht im Sinne der obigen Formeln. Werden nämlich an beide zwei

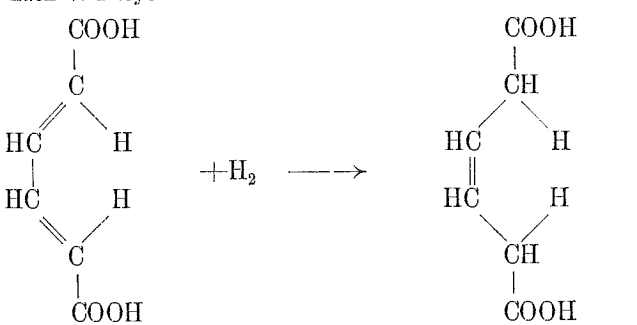
Wasserstoffatome angelagert, so treten dieselben nicht an eine der sogenannten Doppelbindungen, sondern an die beiden mit COOH verbundenen Kohlenstoffatome, welche gerade nach obigen Formeln überhaupt in gar keiner Beziehung stehen.

Diese Erscheinung, welche durch die nachstehenden Strukturformeln nicht zum Ausdruck kommt, könnte man als »Unabhängigkeit der Parabindung vom Benzolkern« be-



$\Delta^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure nach v. Baeyer.

Δ^{2} Tetrahydroterephtalsäure

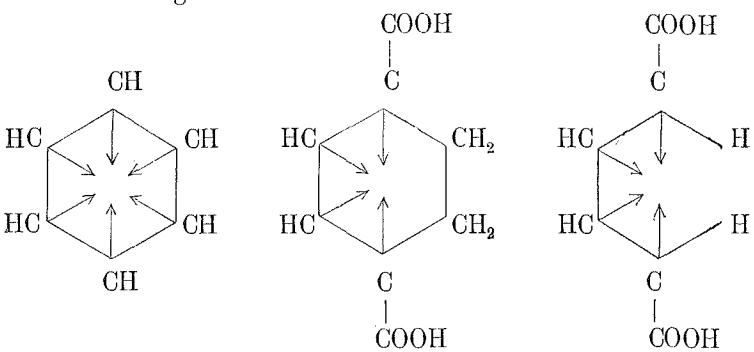


Muconsäure nach v. Baeyer

Dihydromuconsäure

zeichnen. Damit soll ausgedrückt werden, dass zwischen vier Kohlenstoffatomen, welche im Sinne der Struktur-

theorie zwei Doppelbindungen enthalten würden (wie in der $\Delta^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure und der Muconsäure), ein specifischer Affinitätsaustausch eintritt, derartig, dass derjenige Affinitätsbetrag, welcher das erste mit dem vierten Kohlenstoffatom verbindet, in gewissen Molekülen besonders leicht gelöst wird. Man hat darnach eben auch hier nicht zwei Doppelbindungen, sondern eine besondere, an die des Benzols erinnernde, wenn auch weniger feste centrische Bindung anzunehmen. Mit der v. Baeyer angegebenen Schreibweise kann dies symbolisch folgendermassen dargestellt werden:



Benzol $\Delta^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure Muconsäure

Diese Formeln erinnern an die centralen Diagonalformeln von Claus [1]), selbstverständlich mit dem bedeutenden Unterschiede, dass die diagonalen Verbindungslinien in den Formeln von Claus wirkliche Valenzeinheiten, die Pfeile in obigen Formeln aber nur einen bestimmten in verschiedenen Benzolabkömmlingen wechselnden Affinitätsaustausch nach dem Ringcentrum figürlich darstellen sollen.

[1]) Journ. prakt. Chemie. 2. 42. 459. 43. 321.

Dass ganz ähnliche statische Zustände in vielen anderen Ringmolekülen vorhanden sind, ist durch die Untersuchungen von Bamberger in sicherer Weise erwiesen worden.

Jedes dieser verschiedenen ringförmigen Gebilde erhält durch den bis zu einem gewissen Grade von dem des Benzols verschiedenen, ihm aber immer noch ähnlichen Affinitätsaustausch einen mehr oder weniger von dem des Benzols abweichenden specifischen Charakter, wie dies von Bamberger besonders schön für das Naphtalin nachgewiesen worden ist.

Auch im Benzol selbst werden durch Substitution eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch andere Radicale die Affinitätsbeträge der betreffenden Kohlenstoffatome ungleichartig werden; es wird also der für das Benzol oben entwickelte statische Zustand in seinen Substitutionsprodukten mehr und mehr verändert werden, was bekanntlich durch zahllose Beobachtungen erwiesen ist.

Stereochemie des Stickstoffs.

Als vor etwas mehr als einem Jahre von Hantzsch und mir[1]) die ersten Entwickelungen über die Stereochemie des dreiwerthigen Stickstoffs veröffentlicht wurden, suchten wir durch engen Anschluss an die für den Kohlenstoff geltenden und durch zahlreiche Beobachtungen gestützten Theorien ein möglichst anschauliches Bild der möglichen Isomerieverhältnisse bei Stickstoffverbindungen zu geben. Seitdem ist durch zahlreiche Untersuchungen die Richtigkeit des grössten Theiles dieser Entwickelungen

[1]) Ber. XXIII. 11.

bewiesen worden, während allerdings einige andere Ausführungen bisher nicht bestätigt werden konnten. Es soll nun im Folgenden dargelegt werden, dass nur diejenigen Entwickelungen sich als stichhaltig erwiesen haben, welche sich durch Uebertragung der im Vorhergehenden für das Kohlenstoffatom entwickelten Anschauungen auf das Stickstoffatom ergeben.

Das Stickstoffatom werde, wie im Vorhergehenden das Kohlenstoffatom, der Einfachheit halber als Kugel, seine Affinität als eine von seinem Mittelpunkt nach der Kugeloberfläche gleichmässig wirkende anziehende Kraft aufgefasst.

Für Moleküle von der Form $N\begin{smallmatrix}R_1\\R_2\\R_3\end{smallmatrix}$, also vom Typus Ammoniak, ist früher an die Möglichkeit einer räumlichen Isomerie ähnlich derjenigen der optisch activen Kohlenstoffverbindungen gedacht worden. Die einschlägigen Untersuchungen haben aber dafür bisher keine Stützen liefern können. Uebereinstimmend damit lässt sich aus dem obigen Satz über das Stickstoffatom eine solche Isomerie auch nicht ableiten. Die drei an das Stickstoffatom gebundenen Atome werden sich nämlich nur dann in begünstigter Lage befinden, wenn die Mittelpunkte ihrer Bindeflächen, also ihre Valenzorte auf einem grössten Kreis der Kugeloberfläche des Stickstoffatomes sich befinden werden. Denn bei jeder anderen Lage würde der Affinitätsaustausch geringer sein, also einer unbegünstigten Configuration entsprechen. Mit anderen Worten: die drei Atome werden mit dem Stickstoffatom in eine Ebene zu liegen kommen; eine Isomerie bei Ammoniakderivaten in räumlichem Sinne wird also nicht bestehen können.

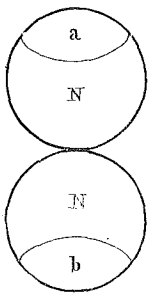


Fig. XII.

Auch für die Azokörper wäre nach den früheren Entwickelungen geometrische Isomerie ähnlich wie bei den Kohlenstoffverbindungen der Aethylenreihe wenigstens denkbar. Zu dem entgegengesetzten Schluss kommen wir indess mit der von mir gemachten Annahme. Verbinden sich zwei Stickstoffatome, deren jedes mit einem anderen Atome verbunden ist, unter einander, so erhalten wir das Symbol Fig. XII für Moleküle von dem Typus a—N=N—b, d. h. für Azokörper.

Dass ein derartiges Molekül ebenso wenig als ein ihm vollständig analog gebautes Molekül eines Acetylenkörpers geometrische Isomerie aufweisen kann, liegt auf der Hand. In Uebereinstimmung damit sind auch sämmtliche Beobachtungen, welche auf stereoisomere Azoverbindungen hindeuteten, inzwischen als irrig erwiesen worden. Der einzige Fall, in dem geometrische Isomerie bei Stickstoffverbindungen mit Sicherheit nachgewiesen wurde, tritt bei Verbindungen mit Doppelbindung zwischen einem Kohlenstoff- und einem Stickstoffatom auf. Bei den geometrisch isomeren Kohlenstoffverbindungen ist entwickelt worden, in welcher Weise die eigenthümliche Vertheilung der die Kohlenstoffatome verbindenden Affinitätskraft auf den Kohlenstoffsphären Veranlassung gibt zur Isomerie; ganz das Gleiche lässt sich hier für den Stickstoff ableiten. In Fig. XIII stelle die Sphäre C das Kohlenstoffatom, die Sphäre N das Stickstoffatom dar.

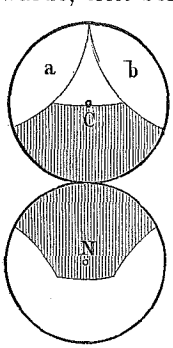


Fig. XIII.

Auf der Kohlenstoffsphäre C werden die beiden mit dem Kohlenstoff verbundenen Atome die auf den Bindeflächen a und b zur Wirkung kommende Affinität für sich in Anspruch nehmen. Der Rest der Affinität wird zur Bindung des Stickstoffatoms verwendet werden, und entsprechend seiner Vertheilung auf der Kohlenstoffsphäre einen ähnlich vertheilten Affinitätsbetrag auch auf der Stickstoffsphäre binden. Das an das Stickstoffatom gebundene fremde Radical könnte nun auf dem zu seiner Bindung verfügbaren Theil der Stickstoffsphäre drei nahezu gleichbegünstigte Valenzorte einnehmen, resp. Bindeflächen für sich in Anspruch nehmen, was durch folgende Figuren dargestellt wird.

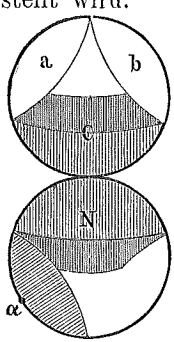


Fig. XIV.

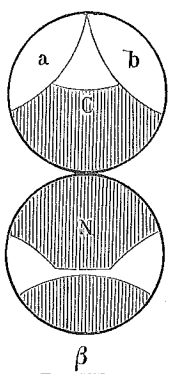


Fig. XV.

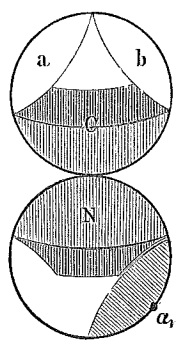


Fig. XVI.

Da nun aber sicher anzunehmen ist, dass von den Radicalen a und b anziehende Kräfte auf das an den Stickstoff gebundene Atom ausgeübt werden, so folgt daraus sofort, dass der Valenzort β, mit anderen Worten dass die Configuration Fig. XV keine stabile Lagerung in einem derartigen unsymmetrischen System darstellen kann; und da die beiden an Kohlenstoff gebundenen Radicale verschieden sind, werden sie naturgemäss ver-

schieden stark auf das an Stickstoff gebundene Atom wirken, und dementsprechend wird eine der beiden Configurationen (Fig. XIV und Fig. XVI) die begünstigte und eine die weniger begünstigte sein, trotzdem wird letztere, wenn sie überhaupt beständig ist, nicht ohne äussere, wenn auch oft nur sehr geringe Eingriffe in die erstere übergehen können.

Damit stimmt auch die eigenthümliche von Hantzsch bewiesene Thatsache, dass alle unsymmetrischen Ketoxime auch dann, wenn geometrische Isomere nicht aufgefunden werden können, einer bestimmten Raumformel entsprechen, also nicht durch Fig. XV dargestellt werden können.

Während nach früherer Entwickelung der Affinitätsaustausch zwischen den Stickstoffatomen der Azokörper demjenigen der Kohlenstoffatome in den Acetylenkörpern ähnlich ist, so ist derjenige der Stickstoffatome in den Hydrazinen mit dem Affinitätsaustausch der beiden Kohlenstoffatome bei Aethylenbildung vergleichbar. Für symmetrische Hydrazine erhält man hiernach folgende Formelbilder.

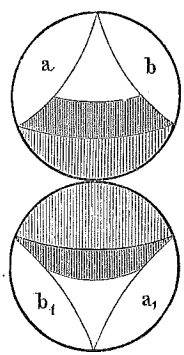


Fig. XVII.

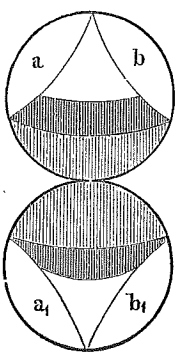


Fig. XVIII.

Eine ähnliche Isomerie wie bei Körpern des Aethylentypus erscheint somit bei Hydrazinen als möglich, ohne jedoch absolut nothwendig zu sein, da nach meinen Entwickelungen die Existenz solcher Isomeren abhängig sein wird von der Grösse des der Drehung entgegenwirkenden Affinitätsaustausches und der gegenseitigen Einwirkung der an die Stickstoffatome gebundenen Radicale[1]).

Die Entwickelungen für stickstoffhaltige, ringförmige Moleküle werden sich denjenigen für ringförmige Kohlenstoffmoleküle eng anschliessen.

Die Theorie des Benzols, wie sie im vorigen Abschnitt entwickelt worden ist, wird modificirt auf das Pyridin anwendbar sein. Die centrische Bindung im Pyridin wird dadurch, dass sich das Stickstoffatom an derselben mit einem von dem der Kohlenstoffatome verschiedenen Affinitätsbetrag betheiligen wird, mehr der centrischen Bindung in einem Monosubstitutionsprodukt des Benzols gleichen als derjenigen im Benzol selber. Es wird im Pyridinmolekül nicht ein im ganzen Molekül durchaus gleichmässiger Affinitätsaustausch wie im Benzolmolekül vorhanden sein, und Analoges wird gelten für das Chinolin im Vergleich zum Naphtalin, ebenfalls in Uebereinstimmung mit dem Verhalten dieser ringförmigen Gebilde.

Ueber die Veränderlichkeit der einfachen Kohlenstoffbindung.

Es ist eine ganz allgemeine, besonders deutlich aber bei Kohlenstoffverbindungen beobachtete Erscheinung, dass

[1]) Ob die von Willgerodt aufgefundenen Modifikationen von Pikrylhydrazinen solche geometrische Isomere sind, lässt sich, so lange keine Derivate der beiden Modifikationen dargestellt worden sind, nicht entscheiden.

die Bindefestigkeit zweier direkt verbundenen Atome durch Substitution gewisser an diese Atome gebundenen Gruppen durch andere Radicale bedeutend erhöht oder geschwächt wird. Es genüge an einige der bekanntesten Beispiele zu erinnern, welche diese Veränderlickheit der Kohlenstoffbindung und ihre Abhängigkeit von den anderen Atomen des Moleküles besonders deutlich zeigen. Während eine Trennung der beiden Kohlenstoffatome im Aethan nicht bewerkstelligt werden kann, so ist sie in der Essigsäure durch energische Mittel möglich und bei noch anderen Substitutionsprodukten tritt sie mit grosser Leichtigkeit ein. Oxalsäure, Trichloressigsäure, Chloral und Bromal, Cyan zerfallen leicht in Verbindungen mit je einem Kohlenstoffatom. Die Carboxylgruppe, welche in den Fettsäuren noch ziemlich fest gebunden ist, wird in den β Ketonsäuren äusserst leicht abgespalten u. s. w.

Auf dem Boden der heutigen Valenzlehre lässt sich diese Erscheinung nur dann erklären, wenn man sich auf den elektrischen Charakter der Atome bezieht: dass derselbe in vielen Fällen von hervorragendem Einflusse ist, kann ebensowenig bezweifelt werden, als es bezweifelt werden muss, dass er den einzigen Grund für diese Erscheinung biete. Aehnliche Beobachtungen über die Veränderlichkeit der Kohlenstoffbindung haben bereits Claus[1]) zu der Ansicht geführt, die Affinität eines Atoms theile sich je nach der Natur der mit ihm verbundenen anderen Atome in verschiedene Componenten (Valenzen), die mit dem Ausdruck Funktionen bezeichnet werden und deren Grösse abhängig sei von sämmtlichen das Molekül bildenden Atomen.

---

[1]) Claus. Ber. 14. 432.

Zu wesentlich neuen Anschauungen über die Ursache der Veränderlichkeit der einfachen Kohlenstoffbindung gelangen wir auf Grund der hier gegebenen Entwickelungen über Valenz und Affinität.

Die verschiedene Festigkeit der Kohlenstoffbindung in verschiedenen Molekülen ist darnach gerade dadurch bedingt, dass die Kohlenstoffatome in denselben wirklich mit quantitativ verschiedenen Affinitätsbeträgen gebunden sind und dass die übrigen an Kohlenstoff gebundenen Atome ebenfalls überall verschiedene Affinitätsbeträge des Kohlenstoffatomes für sich in Anspruch nehmen. Um dies nur an dem letzterwähnten Beispiel speciell durchzuführen, so bedeutet die leichte Abspaltung eines als —COOH vorhandenen Kohlenstoffatomes von seinem Nachbarkohlenstoffatom, dass ersteres wirklich mit viel weniger Affinität an letzteres gefesselt ist als in anderen Fällen, und zwar desshalb, weil der Hauptbetrag seiner Affinität durch den Sauerstoff in Beschlag genommen ist. Diese Auffassung gibt uns auch den Schlüssel zur Erklärung anderer Erscheinungen; so, um nur wieder ein einziges Beispiel herauszugreifen, der überall hervortretenden Reaktionsfähigkeit der dem Carboxyl benachbarten, sogenannten α Wasserstoffatome in den Säuren. Da die Carboxylgruppe nur mit einem geringen Quantum von Affinität an das benachbarte Kohlenstoffatom gebunden ist, so wird an letzterem Kohlenstoffatom eine grössere Menge von Affinität zur Bindung anderer Atome zur Verfügung bleiben. Es werden also an diesem einen Kohlenstoffatom ungesättigte Componenten der Gesammtaffinität vorhanden sein, ähnlich wie dies für die zwei Kohlenstoffatome der Aethylenkörper früher entwickelt worden ist. Während aber in letzterem Fall dadurch die leichte

Addition gewisser Atome eintreten wird, kann in dem hier entwickelten Fall nur Substitution erfolgen; d. h. die an die α Kohlenstoffatome der fetten Säuren gebundenen Atome werden sich durch leichte Substituirbarkeit resp. Beweglichkeit charakterisiren, oder im Allgemeinen äusseren Eingriffen in das Molekül am meisten ausgesetzt sein.

Dass dies in vollem Einklang mit den beobachteten Thatsachen sich befindet, das zeigt sich bekanntlich bei der Halogenisirung der Säuren, bei den Estercondensationen durch Natrium, in denen immer die α Wasserstoffatome in Mitleidenschaft gezogen werden, bei den Aldolcondensationen der Aldehyde u. s. w.

Auf die Weiterentwickelung dieser Anschauungen werde vorläufig nicht eingetreten; auch darauf nicht, dass noch andere Gebiete der Chemie durch dieselben in etwas anderem Licht erscheinen.

Zum Schluss werden nur die bisherigen Entwickelungen in kurzer Uebersicht zusammengefasst.

Wird die Valenz als gesonderte Einzelkraft, als Bruchtheil der Affinität eliminirt, so ergibt sich für zahlreiche Probleme, die direkt nicht oder nur wenig zusammen zu hängen scheinen, eine befriedigende Lösung oder wenigstens der Weg zu einer solchen.

Zunächst werden viele Fragen beseitigt, welche im Sinne der bisherigen Valenztheorie sehr lebhaft, aber nie mit allseitig befriedigendem Ergebniss discutirt worden sind. So z. B. diejenigen nach der Wirkungsrichtung der Valenzen und deren Ablenkung, nach der Natur der Theile des Atoms, von denen aus die Valenzen zur Wirkung kommen u. s. w.

Sodann lässt sich aus der hier vertretenen Anschau-

ung über die Affinität nicht nur eine ebenso einfache Erklärung für die Existenz der optischen und geometrischen Isomeren ableiten wie aus derjenigen von van't Hoff, sondern auch für die gegenseitigen Uebergänge dieser Isomeren, was die bisherigen Anschauungen nicht vermögen.

Die Uebergänge der optisch activen Moleküle in inactive Gemische lassen sich nach meiner Auffassung ohne Annahme intermediärer Abspaltung und Wiedervereinigung von Atomencomplexen erklären, die Uebergänge der geometrisch isomeren Körper ohne die hypothetische Annahme bestimmter Zwischenprodukte, deren wirkliche Eigenschaften mit denen, welche ihnen in diesen Reaktionen zuertheilt werden, nicht übereinstimmen.

Die neue Anschauung lässt ferner eine bestimmte Vorstellung entwickeln über die Natur der ungesättigten Verbindungen und deren leichten Uebergang in gesättigte Verbindungen, und ebenso über die Natur der ringförmigen Kohlenstoffverbindungen. Sie lässt insbesondere für das Benzolmolekül einen statischen Zustand entwickeln, auf den sich eine Reihe von bisher unerklärten Eigenschaften zurückführen lassen; z. B. die Art der Addition von Wasserstoff an Terephtalsäure, an Muconsäure und überhaupt an Säuren von analoger Constitution (d. i. mit zwei benachbarten sogenannten Doppelbindungen).

Aus ihrer Uebertragung auf das Stickstoffatom ergibt sich, dass stereochemische Isomerie bei Stickstoffverbindungen nur unter gewissen Bedingungen und vor allem bei sogenannter Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff auftreten wird, was mit den bisherigen Beobachtungen ebenfalls übereinstimmt.

Endlich ergibt sich aus ihrem Princip die Ursache für die wechselnde Festigkeit sogenannter einfacher Bindungen

zwischen gleichen Atomen, für den Verlauf verschiedenartiger Reaktionen, für die besonders von van't Hoff betonte gesteigerte Reaktionsfähigkeit der Atome in der Nähe des Sauerstoffs u. s. w.

Mit derartigen Vorstellungen wird selbstverständlich der Boden der eigentlichen schematischen Strukturtheorie theilweise verlassen; dafür scheint mir aber die Aussicht auf eine präcisere mathematische Behandlung des Affinitätsproblems eröffnet zu werden.

Noch sei mir gestattet auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch den wärmsten Dank auszusprechen für die gütige Hülfe, die er mir bei der Redaction dieser Abhandlung zu Theil werden liess.

Diagnoses Mytilorum

ex agris Aegyptiae nummuliticis,

auctore

C. Mayer-Eymar, Prof.

Augustus 1891.

Significant: (1) rarissimum; (2) rarum; (3) non rarum; (4) frequens et (5) abundans.

E serie Mytili subantiqui.

Mytilus fontinalis, May.-Eym.

Testa parvula, subtriangularis, recta, latiuscula, dorso convexiuscula, lævis, tenuis; umbones acuti, leviter inflexi; latus anticum subtruncatum, fere rectum, posticum superne