

Zeitung, den Naturwissenschaften und einigen andern Zeitschriften erschienen sind, anzuführen.

Infolge der Anregungen aus dem elterlichen Hause und seiner Münchener Zeit erscheint es ganz natürlich, daß ein großer Teil seiner Arbeiten sich mit der Erforschung aller derjenigen Probleme beschäftigt, die mit der Entstehung der Farbe bei organischen Verbindungen zusammenhängen. Ein Teil der Arbeiten fällt in die Zeit, während welcher die Anschauungen „Chinoid oder nicht“ im Brennpunkt des wissenschaftlichen Interesses standen. Nicht weniger als ein Dutzend Abhandlungen über das Thema „Die Konstitution der Phthaleinsalze“ erscheinen in den Jahren 1903–1913 und es wird das unumstrittene Verdienst Richard Meyers bleiben, hier in wesentlichen Punkten Klarheit geschaffen zu haben. Die Körperklasse der Triphenylmethanderivate beschäftigte seinen Geist in späteren Jahren noch einmal; so hat er noch nach seinem Übertritt in den Ruhestand drei Abhandlungen über „Die Konstitution der Benzeine“ veröffentlicht. In demselben Zeitraum, während dessen seine Arbeiten über die Phthaleinsalze erschienen, fesselte ihn noch ein anderes Thema, welches den Grund für die so häufig bei Benzol- und Naphthalinderivaten auftretenden Fluoreszenzerscheinungen zu erforschen trachtete. Er kam dabei zu dem Ergebnis, daß die Fluoreszenz auf gewisse Atomgruppierungen zurückzuführen sei und prägte in Anlehnung an die Theorie der Chromophore den Begriff der „fluorophoren Gruppen“. Seine Anschauungen hierüber legte er in der Abhandlung „Fluoreszenz und chemische Konstitution“ nieder. In den Rahmen seiner Forschungen über Farbe und Farbstoffe fallen auch seine Arbeiten über „Spektrographische Studien in der Triphenylmethangruppe“ und über „Hydrierende Spaltung von organischen Farbstoffen“. Aber nicht nur das Entstehen der Farbe fesselte den Forscher, sondern ebenso wichtig war es für ihn, Erklärungen für die Vorgänge zu suchen, welche beim Färben zwischen Farbstoff und den Faserstoffen eintreten. Während meiner Assistentenzeit bei Richard Meyer war es mir immer ein besonderer Genuß, wenn er mit seiner lebendigen, temperamentvollen und geistreichen Art ein Privatissimum darüber las und in seiner gütigen Art auf jeden Einwand einging.

Auf Eindrücke, die aus der gemeinsam mit A. von Baeyer in München verlebten Zeit stammen, ist eine größere Arbeit über Ringschließungen zurückzuführen. Daneben hat Richard Meyer noch eine größere Anzahl isoliert dastehender Arbeiten ausgeführt, von denen viele in einem mehr oder minder losen Zusammenhang mit seinen Lieblingsproblemen stehen.

Die Beweglichkeit seines Geistes erhellt am besten aus der Tatsache, daß Richard Meyer in einem Alter, in dem sich viele Forscher auch schon geistig zur Ruhe gesetzt haben, es noch unternahm, sich ganz neuen Problemen zuzuwenden. In den Jahren 1912–1920 erschienen zur Überraschung seiner Schüler nacheinander sechs Abhandlungen, die den gemeinsamen Titel „Pyrogene Acetylenkondensationen“ führten. Er fußte dabei auf Versuchen von Berthelot und bildete unter Anwendung der modernen Hilfsmittel eine geeignete Apparatur durch, welche gestattete, Versuche größeren Umfanges anzustellen. Das Ergebnis war die Bildung einer großen Anzahl von aus dem Steinkohlenteer bekannten Verbindungen und auch von solchen, die nicht in normalen Gas-teeren auftreten. Diese Versuche hatten insofern eine wissenschaftliche Bedeutung, als sie ein helles Licht auf die Bildung des Gasteeres aus der Steinkohle warfen. Daneben lieferten sie den Beweis, daß es in Zukunft sehr

wohl möglich sein kann, Benzol technisch aus Acetylen darzustellen, sobald das Carbid sich etwas billiger herstellen läßt. Noch mehr gilt diese Möglichkeit für die wertvolleren höheren Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteeres.

Neben der reinen Forschertätigkeit Richard Meyers liegt die Bedeutung seines Schaffens in seiner Tätigkeit als Hochschullehrer. Er verstand es in hervorragendem Maße, seinen Schülern selbst schwierige Kapitel in leicht faßlicher Weise vorzutragen, und zwar in einer freien Rede von seltener Formvollendung. Ich erinnere mich noch gern an die Zeit, als ich meine erste Vorlesung bei ihm hörte und mit der Andacht des jungen Studenten den fließenden klaren Sätzen folgte. So wie er sich auf der Lehrkanzel gab, ebenso formvollendet sprach er auch seinen Assistenten und Schülern gegenüber. Dabei liebte er es, scheinbar vom eigentlichen Thema abzuschweifen, um auf andere Gebiete der Naturwissenschaft zu sprechen zu kommen, wobei sich am Schluß der Rede ein Zusammenhang ergab, der den Hörern in eindrucksvoller Weise ein lebendiges Bild vor Augen stellte. Aus dem Mund von späteren Schülern Richard Meyers habe ich stets dasselbe schöne Urteil über seine Lehrtätigkeit gehört. Dieser Eigenschaft unseres Lehrers ist es auch wohl zu verdanken, daß seine Schüler in der Technik gern genommen wurden, und es galt als eine gute Empfehlung, Schüler oder gar Assistent Richard Meyers gewesen zu sein.

Alle, denen es vergönnt war, einige Zeit mit ihm zusammen arbeiten zu dürfen, sind eines Sinnes über die Lauterkeit seines Charakters, seine stete Bereitschaft zu helfen und die ferneren Lebenswege zu ebnen, sowie Anregungen zu geben. Alle, die mit ihm waren, werden ein klares, reines Bild ihres verehrten Lehrers im Herzen tragen und stets mit tiefer Dankbarkeit an die gemeinsam verlebte Zeit zurückdenken. Richard Meyer hat uns von seinem Geist und seinem Gemüt gegeben und er wird deshalb in uns fortleben. Die Schüler wünschen ihrem hochverehrten Lehrer, daß ihm ein ruhiger, von allem Ungemach freier Lebensabend beschieden sein möge, und daß das Schicksal ihm vergönne, noch zu erleben, daß die von ihm gestreute Saat in seinen Schülern weiter reiche Früchte trägt. Die Schüler können ihren Meister nicht besser ehren, als durch das Gelöbnis, in seinem Geiste zu wirken, und ihr Leben in seinem Sinn zu gestalten.

Dr. O. Spengler.

Konfigurationsänderungen bei Substitutionsreaktionen.

Von Privatdozent Dr. WALTER HÜCKEL, Göttingen.

(Eingeg. 31. März 1926.)

Die Streitfrage, bei welchen Reaktionen sterische Umlagerungen eintreten können, ist in letzter Zeit verschiedentlich aufgeworfen worden im Anschluß an Arbeiten von Kuhn¹⁾, der auf Grund eigener Versuchsergebnisse und Diskussion früherer Beobachtungen anderer Forscher zu dem Schlusse kam, daß man ganz allgemein bei chemischen Reaktionen mit sterischen Umlagerungen rechnen müsse. Mit dem Hinweis auf eine ebenfalls etwas entmutigend klingende Äußerung Waldens²⁾: „Das Damoklesschwert der sterischen Umlagerungen schwebt über dem Haupte des Chemikers bei

¹⁾ B. 58, 919; 2088 [1925].

²⁾ Im Vortrag von Walden, wie er B. 58, 237 wiedergegeben wird, heißt es (S. 259) statt „sterischer Umlagerungen“ weniger allgemein „Waldensche Umkehrung“; ebenso Naturw. 13, 359 [1925].

seinen Spekulationen über die Konfiguration der Molekeln“ hat sich Böeseken³⁾ aber hoffnungsvoller geäußert: „Ich bin aber davon überzeugt, daß wir durch sinn-gemäße Untersuchungen, von kritischen Betrachtungen geleitet, dieser schrecklichen Lage entkommen werden.“

Bei dieser Lage der Dinge ist es an der Zeit, sich wieder einmal die Grundlagen klarzumachen, auf denen die heute üblichen Konstitutionsformeln und Molekülmodelle beruhen und zuzusehen, inwieweit diese überhaupt sicher sind. Nur dann ist es möglich, mit der von Böeseken gewünschten Kritik an unsere Konstitutionsformeln heranzugehen.

Die Formeln der organischen Verbindungen sind aus dem Bedürfnis heraus entstanden, dem chemischen Verhalten dieser Stoffe in einfachen Schemata Ausdruck geben zu können. Sie sollten daher zunächst gar keine Konstitutions-, sondern Reaktionsformeln sein⁴⁾. Man machte die Beobachtung, daß bei vielen Reaktionen, denen die organischen Verbindungen unterworfen wurden, gewisse Eigenschaften der Verbindungen erhalten bleiben, und man häufig das Ausgangsmaterial durch geschickte geleitete Reaktionen wiederbekommen konnte. Die Atome werden also offensichtlich bei diesen Reaktionen nicht vollkommen durcheinandergewirbelt, sondern es sind immer nur einige wenige, deren Zusammenhalt dabei verändert wird. Das kommt auch in allen Theorien der organischen Chemie zum Ausdruck, in der Radikal-, in der Substitutions-, in der Typentheorie ebenso wie in der Valenztheorie.

Je nach Wahl der Reagenzien kann man mithin verschiedene Stellen des Moleküls angreifen. So brach sich die Erkenntnis von einer bestimmten Struktur der Molekeln Bahn, die, mit der Lehre von der Wertigkeit der Atome verknüpft, zur Aufstellung von Strukturformeln für die einzelnen Moleküle führte. Diese Strukturformeln sind lediglich aus dem Verhalten der Stoffe bei chemischen Reaktionen abgeleitet. Jedem Stoff kam danach eine bestimmte Struktur zu, und aus den Gesetzen von der Wertigkeit der Atome und ihrer gegenseitigen Verkettung konnte man die Existenz von neuen Stoffen und deren chemisches Verhalten voraussagen. Doch erwiesen sie sich nicht als ausreichend, um die Zahl aller möglichen Stoffe vorhersehen zu lassen. Es gibt Stoffe gleicher Zusammensetzung, von gleichem chemischen Reaktionsvermögen, also von gleicher Struktur, die sich nur durch physikalische Eigenschaften unterscheiden, die die Fähigkeit haben, die Ebene des polarisierten Lichtes in gleichem Betrage nach rechts oder nach links zu drehen, und die in enantiomorphen Kristallen auftreten können⁵⁾. Für sie hat das System der Strukturchemie nur einen Platz vorgesehen, ebenso für eine Reihe weiterer isomerer Stoffe, z. B. für die Weinsäuren. Da in ihnen keine chemisch verschieden wirksamen Gruppen nachgewiesen werden konnten, nannte man solche Stoffe „physikalisch isomer“. Das System der Strukturchemie bedurfte also einer Erweiterung, zu der zunächst nur die Zahl der Isomeren, nicht ihr chemisches Verhalten zwang. Diesen wichtigen Schritt taten Le Bel und van't Hoff, als sie die Strukturformeln in den Raum übertrugen, aus der Zahl der bekannten Isomeren auf die Symmetrie des Kohlenstoffatoms schlossen und so Bilder schufen, die die Lage der Atome im Raume wiedergeben

sollten⁶⁾. Es wird also hierbei die Isomerie von Verbindungen erklärt, deren chemische Reaktionen keinen Rückschluß auf die Art der Isomerie gestatten. In diesem Augenblick, als man zur Erklärung der Zahl der möglichen Stoffe die Raumformeln aufstellte, brachte man ein neues Moment in die Aufstellung chemischer Formeln hinein: Ganz unabhängig von der Reaktionsfähigkeit der Stoffe, die bisher bei der Aufstellung der Formeln als Leitstern gedient hatte, ist hier ein neues Prinzip gefunden, die Existenz neuer Stoffe vorauszusagen, und damit war der wichtige Schritt des Übergangs von Reaktions- zu Konstitutionsformeln getan. Es fragte sich, wie beide Prinzipien der Formelaufstellung: die Reaktionsformel — die Konstitutionsformel (Molekülmodell) zu vereinigen sind, ob und wo sie vielleicht zu Widersprüchen führen.

Da sich die Reaktionsformeln der Strukturchemie und die Raumformeln der Stereochemie auf einer Grundlage aufbauen, nämlich der Lehre von der Wertigkeit der Atome (Valenztheorie), so bereitete es keine Schwierigkeit, die bisher eben geschriebenen Strukturformeln auf den Raum zu übertragen und so auch ihnen die Bedeutung von Konstitutionsformeln zu geben. Damit leisten die neuen Raumformeln in bezug auf Erklärung von chemischen Reaktionen dasselbe wie die in die Ebene geschriebenen Strukturformeln. Eine Schwierigkeit, die sich bei dieser Übertragung der Strukturformeln auf den Raum ergibt, muß freilich durch die Hilfshypothese der freien Drehbarkeit⁷⁾ überwunden werden. So bauen sich jetzt unsere Molekülmodelle auf folgenden Grundprinzipien auf:

1. Wertigkeit der Atome (Valenzhypothese).
2. Feste Lagerung benachbarter (in direkter Bindung befindlicher) Atome im Raum (Tetraëderhypothese beim von 4 Atomen umgebenen Kohlenstoffatom)
3. Die Lage nicht benachbarter Atome braucht nicht im Raume festzuliegen (Prinzip der freien Drehbarkeit).

Wohin die Untersuchung der im Laufe der Zeit gefundenen Ausnahmen von diesen drei Regeln geführt hat, davon soll hier nicht die Rede sein.

Van't Hoff hat seine auf diesen drei Sätzen aufgebauten Raumformeln ausdrücklich als Konstitutionsformeln angesehen, d. h. er wollte mit ihnen Aussagen über die Lagerung der Atome im Raum machen⁸⁾. Diesen kühnen Schritt begriff seinerzeit Kolbe nicht, dem es unmöglich schien, aus chemischen Reaktionen, deren Verlauf im einzelnen noch undurchsichtig ist, auf die Lagerung der Atome im Raume zu schließen. Er übersah dabei, daß die Erkenntnis des unzureichenden Ausdrucksvermögens der Strukturformeln, wie sie Le Bel und van't Hoff gewonnen hatten, nicht auf besonderen chemischen Reaktionen, sondern nur auf der Zahl isomerer Stoffe beruhte und auf dem Erschauen der Symmetrie dieser Verbindungen.

Van't Hoff übersah nun aber seinerseits etwas — oder richtiger, er übersah diesen Punkt nicht, nahm ihn aber zu leicht — daß nämlich seine Raumformeln, in

⁶⁾ Dieses intuitive Erschauen der Symmetrie einer Verbindung hat vor Le Bel und van't Hoff bei der Aufstellung des sechseckigen Benzolschemas Kékulé gehabt.

⁷⁾ Vgl. dazu V. Meyer, B. 23, 567 [1890].

⁸⁾ Van't Hoff's Gedankengang ist umgekehrt gegangen, als hier die Entwicklung geschildert worden ist, die eher Le Bel's Gedanken entspricht. Van't Hoff ging, überzeugt von der Bedeutung der räumlichen Lagerung der Atome, davon aus, welche Vorstellungen wohl geeignet seien, die in der Strukturchemie überschießenden Isomerien und deren physikalischen Eigenschaften zu erklären.

³⁾ B. 58, 1472 [1925].

⁴⁾ Eine Konstitutionsformel soll die Art des Aufbaus der Moleküle aus Atomen wiedergeben, eine Reaktionsformel die Art der Umsetzungen anschaulich machen.

⁵⁾ Nicht jeder in flüssigem Zustande optisch aktive Stoff braucht als Kristall Enantiomorphie zu zeigen.

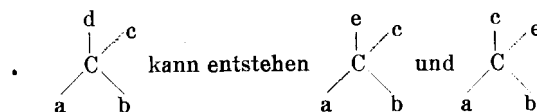
denen sich die Symmetrie der fertigen Moleküle widerspiegelte, nicht ohne weiteres als Reaktionsformeln angesehen werden durften, da ja umgekehrt chemische Reaktionen zu ihrer Aufstellung keinen unmittelbaren Anlaß gegeben hatten. Er hätte sich also folgerichtig die Frage stellen müssen, ob die räumliche Anordnung der Atome mehr über den Verlauf von Reaktionen voraussehen läßt, als die Strukturformeln es gestatten. Denn da die Raumformeln — gemäß ihrer Ableitung — von vornherein nur Vorhersagen über die Zahl isomerer Stoffe, nicht über ihre Umwandlungsfähigkeit etwas aussagen, schließt ihre Anwendung zur Erklärung von Reaktionsverläufen eine neue Hypothese ein, die einer besonderen Prüfung bedarf. Da man die auf Grund chemischer Reaktionen gegründeten Strukturformeln so mühelos zu Raumformeln umgestalten konnte — was aber, wie schon erwähnt, seinen Grund in dem in beiden Fällen angewandten Prinzip der Wertigkeit der Atome hat — so glaubte van't Hoff ein Prinzip, das zur Feststellung der Strukturformeln gedient hatte, ohne weiteres bei der Feststellung der Raumformeln nutzbar machen zu können. Er übernahm so das Prinzip, daß bei chemischen Vorgängen die atomistische Struktur so weit wie möglich ungeändert bleibt, von den Methoden der Strukturbestimmung und übertrug es auf die Konstitutionsbestimmung im Raume⁹⁾. Dazu verleite eben, wie schon gesagt, der Umstand, daß die Raumformeln alles das zu leisten vermögen, was die Strukturformeln können. Dieser Versuch, den Anwendungsbereich der Molekülmodelle über deren ursprüngliche Bedeutung hinaus zu erweitern, war gewiß gerechtfertigt, aber nach einigen wenigen anfänglichen, wie wir heute wissen, zufälligen Erfolgen, hielten seinerzeit viele Forscher die Zulässigkeit solcher Anwendungen für selbstverständlich, was sie aber eben nicht ist. Da man sich die Frage nach der Berechtigung solcher Anwendungen nie präzise gestellt hatte zwecks experimenteller Prüfung¹⁰⁾, blieb es dem Zufall überlassen, gegen diese Berechtigung zu entscheiden. Nur so konnte es kommen, daß man sich nicht nur höchlich gewundert, sondern die ganze Stereochemie als erschüttert angesehen hat, als man, die Grenze der Leistungsfähigkeit der Molekülmodelle bei Erklärung von Reaktionsverläufen nicht erkennend, auf Ausnahmen stieß. Die Verführung, die starren mechanischen Molekülmodelle zur Erklärung dynamischer Vorgänge heranzuziehen, ist freilich sehr groß, so groß, daß man sich auch heute noch über Mißerfolge bei solchen Anwendungen wundert, obwohl es seit 30 Jahren klar sein sollte, daß man die Modelle dazu eben nicht gebrauchen darf.

Nur für die Fälle, wo nicht benachbarte Atome gegenseitig zur Bindung gelangen, wobei die freie Drehbarkeit aufgehoben oder beschränkt wird, hat die Hypothese vom Kohlenstofftetraëder in der Spannungstheorie von Baeyer eine Erweiterung erfahren, die sich als sehr brauchbar erwiesen hat, nicht nur die Stabilität der entstandenen Ringe, sondern auch — wenn auch nicht erschöpfend — die Leichtigkeit ihrer Bildung bei gewissen Reaktionen verständlich zu machen.

Dagegen zeigte sich sonst allgemein, daß selbst in den scheinbar einfachsten Fällen die Molekülmodelle

über den Reaktionsverlauf nicht mehr Aussagen gestatten als die ebenen Strukturformeln. Das liegt daran, daß die Voraussetzungen, die für den Aufbau der Modelle fertiger Moleküle gelten, für die Moleküle während der Reaktion nicht mehr gültig sind. Bei einem so tief in das Gebäude einer Atombindung eingreifenden Vorgang, wie es die chemische Reaktion ist, wird bei den davon betroffenen Atomen weder das Gesetz von der konstanten Wertigkeit seine Gültigkeit zu behalten brauchen, noch das Gesetz von der festen Lage benachbarter Atome. Wie tief ein solches Drama gegangen ist, sehen wir den Endprodukten beim Vergleich mit den Ausgangsprodukten gewöhnlich nicht an — höchstens den Nebenprodukten. Erscheint nur ein Atom oder eine Atomgruppe gegen ein anderes Atom oder eine andere Atomgruppe ausgetauscht, so spricht man von einer Substitution. Lagern sich Atome oder Atomgruppen an, so spricht man von Additions-, spalten sie sich ab, von Abspaltungsreaktionen. Zuweilen erkennt man am Endprodukt, daß der Eingriff tiefer gegangen ist, wenn es nämlich eine andere Struktur hat als die Ausgangsverbindung; dann spricht man von Umlagerung. Diese Umlagerungsreaktionen zeigen, daß das Prinzip von der möglichst geringen Strukturveränderung auch bei der Aufstellung der Strukturformeln nicht immer anwendbar ist, und daß ein chemischer Eingriff nicht nur die Moleküle an einer einzigen Stelle (Bindung) zu beeinflussen braucht, sondern auch auf andere Stellen des Moleküls von Einfluß sein kann.

Um über die Brauchbarkeit unserer Formeln ins klare zu kommen, ist zu untersuchen, wie bei diesen verschiedenen Arten von Reaktionen der räumliche Bau des Moleküls beeinflusst wird. Von diesem großen, die Gesamtheit der Reaktionen organischer Verbindungen umfassenden Gebiet sollen uns hier nur die am einfachsten erscheinenden Substitutionsreaktionen beschäftigen, bei denen also rein formal Ausgangs- und Endprodukt sich nur in einem Atom oder einer Atomgruppe unterscheiden. Der Ort, an den ein Substituent tritt, ist nur markiert, wenn es sich um Substitution an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom handelt. Nach der Zahl der möglichen Molekülmodelle lassen sich — falls durch die Substitution keine andern Atome in Mitleidenschaft gezogen werden, zwei isomere Reaktionsprodukte voraussehen. Aus



So viel darf man auf Grund der Modelle eigentlich nur voraussagen. Nach dem Prinzip, daß bei chemischen Reaktionen die Struktur so weitgehend wie möglich gewahrt bleibt, liegt es nun nahe anzunehmen, und früher hielt man diese Annahme fast allgemein für selbstverständlich, daß der neue Substituent (e) an die Stelle des alten (d) treten müsse. Die Untersuchungen Waldens an den substituierten Bernsteinsäuren zeigten jedoch, daß dies nicht der Fall zu sein braucht. Weitere Versuche, die außer Walden vor allem E. Fischer ausführte, bewiesen ganz allgemein, daß bei Substitutionen der Substituent nicht an Stelle des vorhergehenden zu treten braucht. Handelt es sich um Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom, so sind die beiden Isomeren, die entstehen können, als optische Antipoden energetisch gleichwertig, und trotzdem entsteht in den meisten Fällen bei der Substitution eines optisch aktiven Stoffes einer der beiden Stoffe in mehr oder weniger überwiegender Menge, je nach den Versuchsbedingungen. Diese Tatsache zeigt, daß das energetische Moment für den Verlauf einer Substitution nicht ausschlaggebend

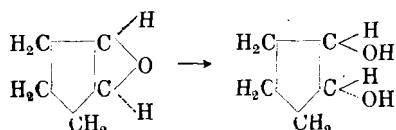
⁹⁾ Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl., S. 77.

¹⁰⁾ J. Wislicenus hatte sich, durchdrungen von der Überzeugung, die van't Hoff'schen Vorstellungen seien in allen Konsequenzen richtig, zur Aufgabe gestellt, deren Richtigkeit experimentell zu beweisen. Sein Gegner Michael wollte von der Stereochemie überhaupt nichts wissen, er erkannte das Richtige in den van't Hoff'schen Vorstellungen nicht, weil er deren — an sich nicht notwendige — Konsequenzen für falsch hielt.

ist. Hat man Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen, so können bei Substitutionen an nur einem Asymmetriezentrum keine optischen Antipoden gleichen Energieinhalts entstehen, sondern nur Diastereomere von verschiedenem Energieinhalt. Aber auch hier hängt das Mengenverhältnis, in dem diese gebildet werden, nicht von ihrer Stabilität ab. Es ist somit prinzipiell kein Unterschied vorhanden zwischen der Substitution bei Verbindungen mit nur einem asymmetrischen Atom und solchen, die mehrere enthalten, da — wenigstens sehr häufig — die Stabilität des entstehenden Produkts für die Geschwindigkeit seiner Bildung von untergeordneter Bedeutung ist. Es erscheint deshalb berechtigt, die ursprünglich nur für die Substitution an Verbindungen mit einem asymmetrischen Atom geprägte Bezeichnung „Waldensche Umkehrung“ ganz allgemein für alle Substitutionsreaktionen zu gebrauchen, bei denen der neue Substituent nicht an die Stelle des vorhergehenden tritt.

Die Frage, bei welchen Reaktionen Waldensche Umkehrung eintritt und bei welchen nicht, ist bislang nur in besonderen Fällen zu beantworten. Ein Kreisprozeß, wie ihn Walden mit den substituierten Bernstein-säuren durchgeführt hat, läßt nur erkennen, daß entweder bei der einen oder bei der andern, aber nicht, bei welcher Reaktion Waldensche Umkehrung stattgefunden hat, da man aus dem Drehungssinn einer Verbindung noch nicht mit Sicherheit auf ihren räumlichen Bau schließen kann. Nur wenn es sich um Substitutionsreaktionen an Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen handelt, die zu symmetrisch gebauten Molekülen führen, bei denen eine „absolute Konfigurationsbestimmung“ auf Grund der Spaltbarkeit oder Nichtspaltbarkeit sicher feststeht, wie bei den Weinsäuren, dann kann man mit Sicherheit sagen, ob während einer Reaktion Waldensche Umkehrung stattgefunden hat oder nicht.

Hierher gehörige Fälle sind nur sehr wenige bekannt. Böeseken und seine Schüler van Loon¹¹⁾, Derrx¹²⁾ und Hermans¹³⁾ haben cyclische Äthylenoxyde hydratisiert; hierbei entstehen symmetrisch gebaute Glykole, von denen die trans-Form spaltbar sein muß, während die cis-Form unspaltbar ist. Da z. B. aus Cyclopentenoxyd ausschließlich trans-Cyclopentandiol entsteht:



und dasselbe bei den andern untersuchten Oxyden eintritt, so haben wir hier eine vollständige Waldensche Umkehrung: Die Hydroxylgruppe tritt nicht an die Stelle, von der der Ringsauerstoff abgelöst wurde.

Daß aber bei anders gebauten Derivaten des Äthylenoxyds die Hydratation des Ringes nicht immer unter vollständiger Waldenscher Umkehrung verläuft, konnte Kuhn¹⁴⁾ zeigen, als er bei der Hydratation der cis-Äthylenoxyddicarbonsäure zwar quantitativ Traubensäure erhielt, was einer vollständigen Waldenschen Umkehrung entspricht, während dagegen die trans-Äthylenoxyddicarbonsäure ein Gemisch von Traubensäure und Mesoweinsäure ergibt, bei welchem Vorgang also nur eine teilweise Umkehrung eingetreten ist.

¹¹⁾ Böeseken u. van Loon, Verslag. Ak. v. Wet. Amsterdam 28, 213 [1919].

¹²⁾ Derrx, R. 41, 312 [1922].

¹³⁾ Hermans, Ph. Ch. 113, 337 [1924].

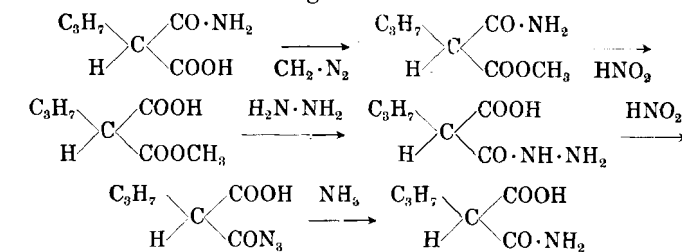
¹⁴⁾ B. 58, 919 [1925].

Von diesen wenigen Fällen abgesehen, hat man keine absolute Gewißheit, ob bei irgendeiner einzigen Reaktion Waldensche Umkehrung stattfindet oder nicht; es sind zwar noch andere Wege als der oben angegebene denkbar, um dies in bestimmten Fällen festzustellen, aber sie sind bisher kaum beschritten worden. Was hier an Beispielen gesammelt worden ist, steht so vereinzelt da, daß man noch keine Gesetzmäßigkeiten bei der Substitution am asymmetrischen Kohlenstoffatom hat auffinden können, und daher ist die Feststellung von Konfigurationen mit Hilfe solcher Reaktionen bislang unmöglich.

Daß hiernach die Modelle zur Erklärung des Verlaufs von Substitutionsreaktionen nicht herangezogen werden dürfen, ist klar. Es ist kaum bekannt, daß schon 7 Jahre vor Walden Baeyer auf Grund seiner Versuche der Bromierung der Hexahydrotetraphthalsäuren und der Rückverwandlung der bromierten Säuren in das Ausgangsmaterial diese Schlußfolgerung mit einer bewundernswerten Klarheit gezogen hat. Er sagt darüber (A. 245, 136): „Die Beständigkeit der Gruppierung der vier mit einem Kohlenstoffatom verbundenen Atome, welche die Existenz von geometrisch isomeren Verbindungen möglich macht, hört bekanntlich in der Wärme auf. Dasselbe findet nun auch bei jedem chemischen Eingriff statt, welcher an dem asymmetrischen Kohlenstoff selbst vor sich geht. Infolgedessen gruppieren sich die mit dem asymmetrischen Kohlenstoff verbundenen Atome jedesmal anders, wenn Brom durch Wasserstoff, oder Wasserstoff durch Brom ersetzt wird . . . Wieviel von der einen oder der andern geometrischen Form gebildet wird, hängt von den Bedingungen des Versuchs ab.“

In gewisser Weise kann man auch Additionsreaktionen an doppelten Bindungen zu den Substitutionsreaktionen (nämlich für das doppelt gebundene C-Atom) rechnen; auch hier sind die von van't Hoff-Wislicenus'schen Modelle zur Erklärung des Reaktionsverlaufs — sie lassen nur cis-Addition voraussehen — nicht brauchbar; das wird auch neuerdings immer noch nicht genügend beachtet. Doch soll hier nicht näher darauf eingegangen werden.

Es erhebt sich nun weiter die Frage, mit welcher Sicherheit sich Konfigurationsbestimmungen ausführen lassen, die sich auf Reaktionen gründen, bei denen Substitutionen nicht am asymmetrischen Atom selber, sondern an irgendwelchen andern Atomen stattfinden. E. Fischer hat — ebenso wie auch Baeyer — sich diese Frage gestellt und glaubt, behaupten zu dürfen, daß Konfigurationsbestimmungen, die sich auf solche Reaktionen gründen, zuverlässig und eindeutig sind, wenigstens für die Fälle, auf die es ihm ankommt. So hat er z. B. zwecks Entscheidung dieser Frage den Versuch gemacht, zwei Gruppen an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom zu vertauschen, ohne an diesem eine direkte Substitution durchzuführen; er erhielt dabei den reinen optischen Antipoden, was zu erwarten ist, wenn die Substitution an entfernteren Atomen die Gruppierung am Asymmetriezentrum unberührt läßt. Fischer¹⁵⁾ ging von der d-Isopropylmalonamidsäure aus, die er folgenden, leicht verständlichen Umsetzungen unterwarf:



¹⁵⁾ B. 47, 3181 [1914].

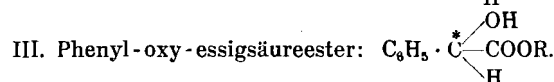
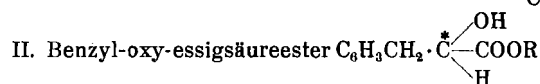
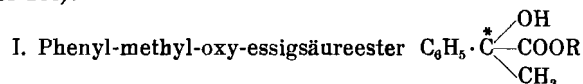
Es ist nun aber doch sicher nachgewiesen, daß auch bei solchen Reaktionen Konfigurationsänderungen eintreten können, bei denen die Substitution nicht am asymmetrischen Kohlenstoffatom stattfindet. Eine Reihe von Beispielen hat kürzlich K u h n zusammengestellt und im Anschluß daran ganz allgemein Zweifel an den bisher ausgeführten Konfigurationsbestimmungen ausgesprochen. Sind wirklich in der von K u h n angenommenen Allgemeinheit Konfigurationsänderungen möglich, so steht es mit unsern Konstitutionsformeln sehr schlimm; lassen sich aber solche Konfigurationsänderungen auf wenige Typen bestimmter Konfigurationen und Reaktionen beschränken, so kann man diese Erscheinungen möglicherweise benutzen, um hinter den Mechanismus gewisser chemischer Vorgänge zu kommen.

Solche Änderungen der Anordnung der Substituenten am asymmetrischen Kohlenstoffatom treten ein bei den Racemisierungserscheinungen und den Vorgängen, die man unter der Bezeichnung „sterische Umlagerungen“ zusammenfaßt; hierbei ist ein der Substitution entsprechender Eingriff nicht ohne weiteres zu erkennen. Liegt eine Verbindung mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen vor, so bedeutet eine Totalracemisierung stets Konfigurationsänderung nicht nur an einem Asymmetriezentrum, sondern an allen Asymmetriezentren; andernfalls entstehen nur Diastereomere, und man spricht von partieller Racemisierung. Diese Racemisierungsvorgänge, treten sie nun von selber ein (Autoracemisation), oder unter dem Einfluß von Katalysatoren, oder bei chemischen Reaktionen (Darstellung von Derivaten, bei denen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom nicht unmittelbar berührt wird) sind geeignet, Aufschluß darüber zu geben, in welchen Fällen man mit Umlagerungen zu rechnen haben wird.

Die einfachsten Beispiele bietet die Racemisierung von Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom¹⁶⁾. Die Racemisierungen, die bei hohen Temperaturen beobachtet worden sind, sind vielleicht darauf zurückzuführen, daß bei diesen Temperaturen die intermolekularen Schwingungen der Atome so groß werden können, daß die Atome ihre Plätze wechseln, möglicherweise über eine ebene Anordnung statt der normalen tetraëdrischen. Auf die letztere Ursache führt ja auch M e i s e n h e i m e r die Tatsache zurück, daß mit Sicherheit keine optisch aktiven Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs bekannt sind, obwohl wir für NH_3 und seine organischen Derivate tetraëdrische Gruppierung annehmen müssen; hier sind eben schon bei gewöhnlicher Temperatur die Schwingungen der mit dem Stickstoff verbundenen Atome so groß, daß dabei die ebene Lage durchlaufen werden kann. Doch ist systematisch die Racemisierung durch hohe Temperaturen bisher nicht untersucht worden, und es ist sehr wohl möglich, daß sie sich auf gewisse Verbindungstypen beschränkt¹⁷⁾. Auch ist die erwähnte Hypothese so lange nicht ganz befriedigend, als man nichts Genaueres über die Abhängigkeit der intermolekularen Atomschwingungen von der Temperatur weiß.

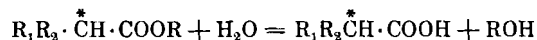
Die Racemisierung von optisch aktiven Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom unter der Ein-

wirkung chemischer Reagentien ist besonders von M a c K e n z i e¹⁸⁾ untersucht worden, und zwar handelt es sich um die Veresterung von optisch aktiven Carbonsäuren und Verseifung der Ester; schwefelhaltige Carbonsäuren und ihre Derivate sind von F i t g e r¹⁹⁾ untersucht worden. Bei allen diesen Beispielen trägt das asymmetrische Kohlenstoffatom eine Carboxylgruppe und ein Wasserstoffatom. Fehlt das letztere, so bleibt die Racemisierung in allen Fällen aus (Beispiel I). Im übrigen erfolgt die Racemisierung verschieden leicht je nach der Natur der Gruppen, die außerdem am asymmetrischen Kohlenstoffatom stehen. Sind diese aliphatischer Natur, so sind die üblichen Verseifungsmittel — wässrige oder alkoholische Lauge — ohne Wirkung auf die optische Aktivität, dagegen wirkt Äthylat racemisierend (Beispiel II); trägt dagegen das Asymmetriezentrum eine Phenylgruppe, so tritt teilweise Racemisierung der Ester schon bei der Verseifung mit verdünnter wässriger Kalilauge ein. (Beispiel III).



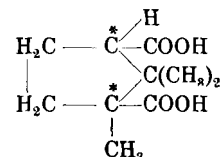
Der Phenylchloroessigsäureester wird sogar schon durch einen Tropfen alkoholischer Kalilauge racemisiert, ehe er verseift ist. Ester vom Typ $\text{R}_1 \text{R}_2 \text{C} \begin{matrix} \text{Hlg} \\ \text{COOR} \end{matrix}$ sind noch nicht untersucht.

In allen diesen Beispielen ist nach dem Formelschema:



das Asymmetriezentrum bei der Reaktion nicht in Mitleidenschaft gezogen, trotzdem tritt Konfigurationsänderung ein.

In engster Beziehung hierzu stehen die Umlagerungserscheinungen an stereoisomeren Säuren der Polymethylene mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Auch hier ist eine Umlagerung nur dann möglich, wenn mindestens ein Asymmetriezentrum die Gruppierung $\text{R}_1 \text{R}_2 \text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ hat. Je nach der Konstitution erfolgt auch hier die Umlagerung mehr oder weniger leicht. So stellte zuerst A s c h a n²⁰⁾ für die Camphersäure fest, daß nur eines der beiden Carboxyle (in der Formel das obere) eine Umlagerung erleidet:



Von dieser Umlagerungsmöglichkeit hat man schon häufig Gebrauch gemacht, um stereoisomere Säuren ineinander überzuführen; nach dem Vorbilde v. B a e y e r s, der auf diese Weise zuerst 1868 die Hexahydromellithsäure²¹⁾, später die Hydrophthalsäuren²²⁾ umlagerte, wandte man gewöhnlich ziemlich energisch wirkende Agentien, konzentrierte Salzsäure bei 180–200°, an.

¹⁶⁾ B. 58, 894 [1925], dort weitere Literatur; ferner bei Walden, Vergangenheit und Gegenwart der Stereochemie, Natw. 13, 377 [1925].

¹⁷⁾ F i t g e r, Racemisierungserscheinungen, Lund 1924.

¹⁸⁾ A. 316, 217 [1901].

²¹⁾ B. 1, 118 [1868], A. Suppl. 7, 43 [1870].

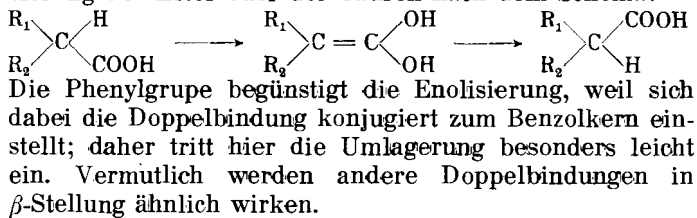
²²⁾ A. 245, 173 [1888].

¹⁶⁾ Die Racemisierung einiger halogenhaltiger Verbindungen, wie die des Isobornylchlorids, die von M e e r w e i n und M o n t f o r t A. 435, 207 [1924]) gleichzeitig mit anderen Racemisierungs- und Umlagerungserscheinungen in der Campherreihe untersucht worden sind, soll hier außer Betracht bleiben, weil es sich dabei wahrscheinlich um Platzwechsel der Substituenten an verschiedenen Atomen handelt.

¹⁷⁾ So gering, wie v a n ' t H o f f die Stabilität optisch aktiver Stoffe einschätzt (Lagerung der Atome im Raum, S. 30 u. 48), ist sie ganz allgemein sicher nicht.

Die Verseifung der Ester mit Lauge wirkt hier nicht umlagernd, wie kürzlich v. A u w e r s und O t t e n s²³⁾ feststellen konnten. Die Umlagerung der Säuren der Zuckergruppe mit Chinolin gehört ebenfalls hierher.

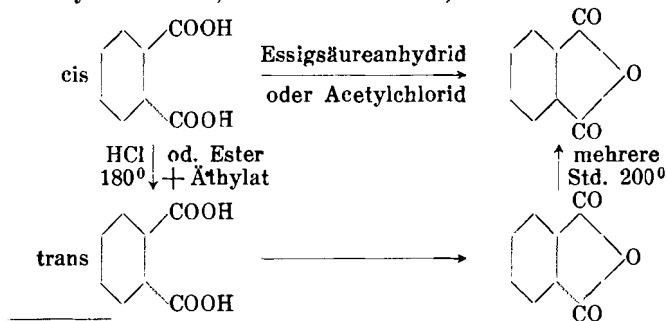
Der Umstand, daß die Gruppierung CH·COOH für das Eintreten der Racemisierung oder der Umlagerung unbedingt erforderlich ist, führte A s c h a n²⁴⁾ zu einer Deutung, der sich alsbald auch M o h r²⁵⁾ anschloß, und die seitdem wieder mehrfach vertreten worden ist. Das Alkali (oder die Salzsäure) bewirkt danach eine Enolisierung der Ester oder der Säuren nach dem Schema:



Diese Hypothese von der intermediären Enolatbildung gewann an Wahrscheinlichkeit, nachdem es S c h e i b l e r²⁶⁾ gelungen war, Esterenolate darzustellen. Kürzlich haben nun H ü c k e l und G o t h²⁷⁾ das Esterenolat einer Polymethylencarbonsäure dargestellt und gezeigt, daß seine Bildung zu sterischer Umlagerung führt: Das aus cis-Hexahydrophthalsäureester dargestellte Enolat liefert bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure den trans-Ester. Damit wird seine intermediäre Bildung bei der durch geringe Mengen Natriumäthylat bewirkten Umlagerung von cis- in trans-Ester sehr wahrscheinlich gemacht. Verseift man den cis-Ester gleich mit viel überschüssigem Äthylat, so erhält man trans-Säure, während die cis-Säure selbst durch Äthylat auch nach Tagen bei 100° nicht merklich verändert wird.

Nach diesen Erfahrungen wird man auch dann mit Umlagerungen zu rechnen haben, wenn man ganz allgemein die Säuren Reaktionen unterwirft, bei denen die Bedingungen des Umklappens der Carboxylgruppe gegeben sind²⁸⁾. Solche Fälle sind hauptsächlich bei Ringschlußreaktionen hydroaromatischer Dicarbonsäuren aufgefunden worden, die mindestens einmal die Gruppe >CH-COOH im Ring enthalten. Fehlt diese Gruppierung, ist also die Carboxylgruppe durch eine CH_2 -Gruppe vom Ring getrennt, $\text{CH-CH}_2\text{-COOH}$, so bleibt die Umlagerung aus. Die Umlagerungsfähigkeit erstreckt sich auch auf die eine Carbonylgruppe neben der Ringverzweigung enthaltenden bicyclischen Verbindungen, wovon weiter unten die Rede sein wird. Die Tatsachen werden durch folgende Beispiele sehr deutlich beleuchtet:

Cyclohexan 1, 2-dicarbonsäure²⁹⁾



²³⁾ B. 57, 444 [1924].

²⁴⁾ A. 387, 16 [1912].

²⁵⁾ I. pr. Ch. [2], 85, 334 [1912].

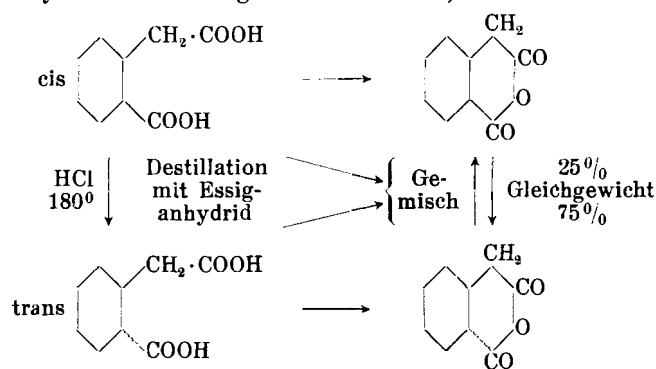
²⁶⁾ B. 53, 389 [1920].

²⁷⁾ B. 58, 447 [1925].

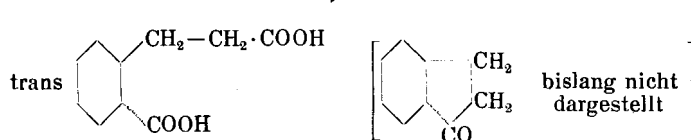
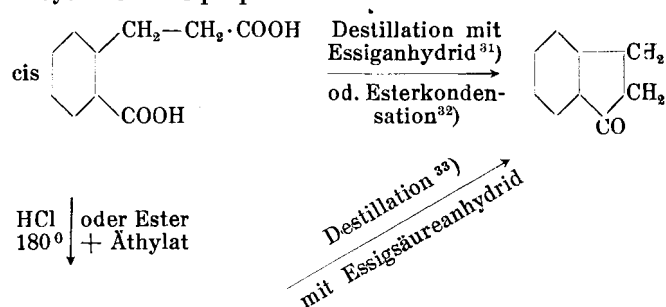
²⁸⁾ Vgl. dazu die ausführliche Diskussion in der Dissertation von E. Goth, Göttingen 1925.

²⁹⁾ Baeyer, A. 258, 145 [1890]

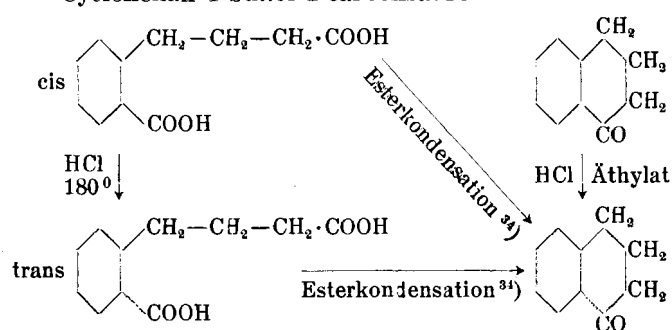
Cyclohexan 1-essig-2-carbonsäure³⁰⁾



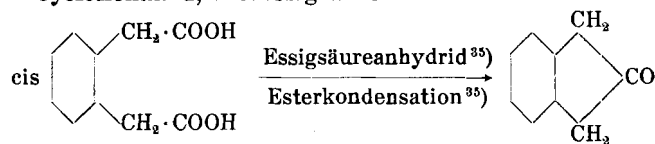
Cyclohexan 1-propion-2-carbonsäure



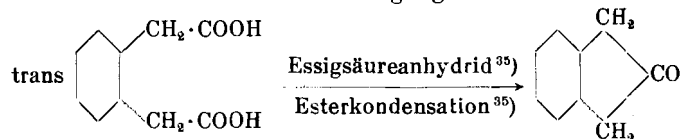
Cyclohexan 1-butter-2-carbonsäure



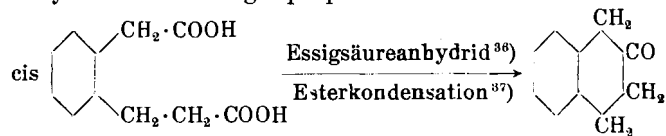
Dagegen keine Umlagerung: Cyclohexan 1, 2-diessigsäure



Kein Übergang



Cyclohexan 1-essig-2-propionsäure



³⁰⁾ Windaus, Hückel u. Reverey, B. 56, 91 [1923].

³¹⁾ Windaus, Hückel u. Reverey, B. 56, 91 [1923]; Hückel, Diss., Göttingen 1920.

³²⁾ Hückel u. Friedrich, unveröffentlicht.

³³⁾ Hückel, Diss., Göttingen 1920.

³⁴⁾ Hückel u. Goth, A. 441, 34 [1925].

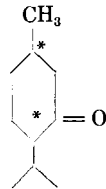
³⁵⁾ Hückel u. Friedrich, unveröffentlicht.

³⁶⁾ Hückel, A. 441, 14 [1925]. — ³⁷⁾ Hückel, unveröffentl.

Kein Übergang



Ganz dieselben Erscheinungen der Umlagerung wie die Carbonsäuren zeigen Ketone, bei denen die Carbonylgruppe und Wasserstoff am asymmetrischen Kohlenstoffatom stehen, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$, nur erfolgt hier die Umlagerung viel leichter. Am längsten bekannt ist wohl die Inversion des Menthons³⁹⁾ durch Schwefelsäure oder Äthylat; eine Totalracemisierung tritt nicht ein, da nur eines der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome von der Umlagerung betroffen werden kann,



da das andere nicht neben einer Carbonylgruppe steht.

Derselbe Fall liegt auch bei der in die Übersicht aufgenommenen Umlagerung des cis- α -Dekalons in das trans- α -Dekalon vor. Da auch diese Umlagerungen durch Mittel hervorgerufen werden, die eine Enolisierung beschleunigen (z. B. schon Destillation in Glasgefäßen unter gewöhnlichem Druck), so wird man nicht fehlgehen, wenn man auch hier eine intermediäre Enolform mit der Doppelbindung am asymmetrischen Atom als Zwischenprodukt bei der Umlagerung annimmt. D. h. man muß ganz allgemein mit Umlagerungen rechnen, wenn Enolisierung unter Herstellung einer Doppelbindung am asymmetrischen Atom möglich ist. Da die Enolisierung aber von Fall zu Fall verschieden leicht erfolgt, ist jedesmal besonders zu prüfen, ob die innegehaltenen Versuchsbedingungen eine solche Umlagerung ausschließen oder nicht, was aber bisweilen große Schwierigkeiten bereiten wird, zumal die Enolisierung bei nahe verwandten Verbindungen sehr verschieden leicht erfolgen kann. Z. B. braucht bei Wasserbadtemperatur cis-Hexahydrophthalsäureester zur Umlagerung nur $\frac{1}{2}$ Stunde bei der Einwirkung von $\frac{1}{10}$ Mol Äthylat; die freie Säure wird selbst durch großen Überschuß von Äthylat während 16 Stunden nicht verändert, der cis-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäureester ist nach 3 Stunden mit $\frac{1}{2}$ Mol Äthylat noch nicht ganz umgelagert⁴⁰⁾.

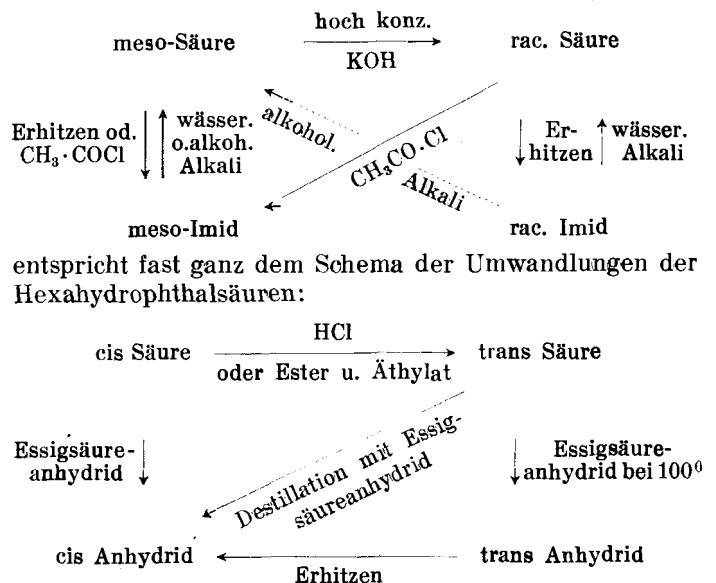
Unter die genannte Gruppe von Reaktionen fallen eine ganze Reihe der von Kuhn⁴¹⁾ angeführten Beispiele. Eines mag hier genügen: Das rac. Dimethylbernsteinsäureimid gibt mit alkoholischem Kali eine Amidsäure, die sich von der nicht spaltbaren meso-Dimethylbernsteinsäure ableitet; aus der freien rac. Amidsäure kann sie nicht entstanden sein, da diese durch alkoholisches Kali von der angewandten Konzentration nicht verändert wird, und umgekehrt mit hochkonzentrierter Lauge aus der meso-Amidsäure entsteht. Mit Acetylchlorid gibt die rac.-Amidsäure ein meso-Imid, durch Wasserabspaltung in der Hitze das rac.-Imid.

³⁸⁾ Hückel u. Goth, B. 58, 449 [1925].

³⁹⁾ Beckmann, A. 250, 334 [1889], Tübandt, A. 339, 41 [1905].

⁴⁰⁾ Hückel u. Friedrich, unveröffentlicht.

⁴¹⁾ a. a. O.

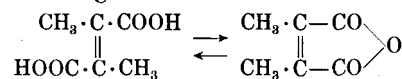
Das Schema der Umwandlungen⁴²⁾:

entspricht fast ganz dem Schema der Umwandlungen der Hexahydrophthalsäuren:

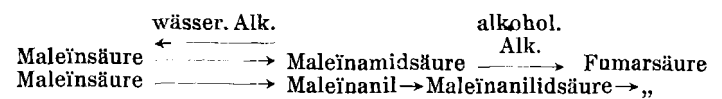
Daß bei Verseifungen und anderen stickstoffhaltigen Säurederivaten unter Bedingungen Umlagerungen eintreten, die bei den freien Säuren nicht so leicht erfolgen, ist nach dem, was über das Verhalten der cis-Hexahydrophthalsäure und ihres Esters gegen Natriumäthylat gesagt ist, nicht mehr verwunderlich.

Aus der Terpenchemie lassen sich zahlreiche weitere Beispiele dafür anführen, daß Konfigurationsänderungen an asymmetrischen Kohlenstoffatomen dann auftreten, wenn letztere in der Gruppierung $\text{CH}-\text{CO}$ stehen, daß aber an asymmetrischen Atomen, die diese Bedingung nicht erfüllen, sogar bei Anwendung sehr energisch wirkender Mittel durch eine ganze Reihe von Reaktionen hindurch keine Racemisierung eintritt⁴³⁾.

Eine besondere Besprechung verdienen die ungesättigten Verbindungen. Hier erfolgen die Umlagerungen besonders leicht, und zwar nicht nur, wenn $=\text{CH}\cdot\text{COOH}$ an der Doppelbindung steht, wie z. B. der Übergang von Dimethylfumarsäure in Dimethylmaleinsäureanhydrid und umgekehrt zeigt:



Wir haben deshalb hier wohl andere Ursachen für die Umlagerung verantwortlich zu machen als bei den gesättigten Verbindungen. Schon Aschan⁴⁴⁾ hat die intermediäre Bildung eines Allenderivates $\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{C}=\text{C}=\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ $\text{CH}\cdot\text{COOH}$ bei der Umlagerung von Malein- in Fumarsäure für nicht gerade wahrscheinlich gehalten; tatsächlich ist es auch Meerwein⁴⁵⁾ nicht gelungen, ein Esterenolat zu erhalten, das sich von einem solchen Allenderivat ableitet. Von den so leicht erfolgenden Übergängen seien einige von Kuhn erwähnte angeführt:



Maleinsaures Kupfer + Schwefelwasserstoff gibt Maleinsäure + Fumarsäure. Dagegen bleibt die Umlagerung aus bei der Hydratation des Maleinsäureanhydrids.

Ob die besonders leicht erfolgende Umlagerung von

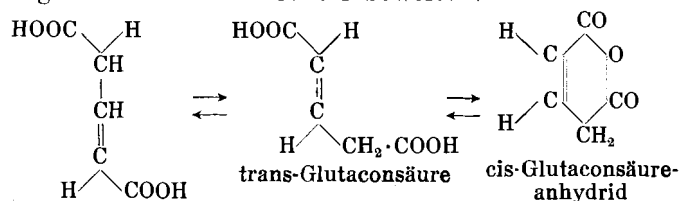
⁴²⁾ v. Auwers, A. 309, 316 [1899].

⁴³⁾ S. z. B. Beispiele in Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen.

⁴⁴⁾ A. 387, 16 [1912].

⁴⁵⁾ B. 58, 1267 [1925].

Stereoisomeren mit Doppelbindung mit der Nachbarschaft des Carboxyls zusammenhängt, mit dem sie ein konjugiertes System bildet, bedarf noch besonderer Untersuchung. Jedenfalls ist auch Carboxyl in β -Stellung zur Doppelbindung auf die Leichtigkeit, mit der sterische Umlagerungen erfolgen können, von Einfluß, weil dann eine Verschiebung der Doppelbindung in die konjugierte Stellung zum Carboxyl hin eintreten kann. Daher erscheint es auch durchaus möglich, daß in solchen labilen Systemen Dicarbonsäuren mit trans-Stellung der Carboxyle noch viel leichter als die Dimethylfumarsäure ein der cis-Säure zugehöriges Anhydrid bilden können, und dieses leicht zur freien trans-Säure hydratisiert wird. Daher kann bei der Glutaconsäure die leichte Anhydridbildung und die Aufspaltung dieses Anhydrids zur ursprünglichen Säure nichts gegen deren von Feist⁴⁶⁾ angenommene trans-Struktur beweisen:

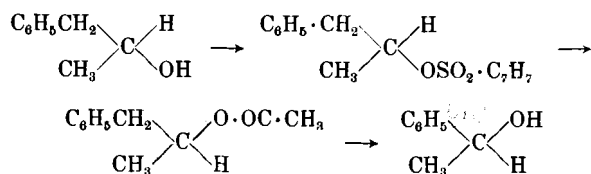


während Thorpe einzig und allein auf Grund der Anhydridbildung eine cis-Struktur der Glutaconsäure für absolut sicher bewiesen ansieht. Das geht aber ebenso wenig an, wie man die Bildung von trans- α -Dekalon aus den beiden Cyclohexan-1-butler-2-carbonsäuren als Beweis für deren cis- oder trans-Struktur ins Feld führen kann.

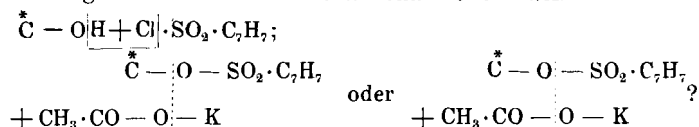
Über den Mechanismus der Umlagerungen der ungesättigten Verbindungen kann man sich noch keine bestimmten Vorstellungen machen⁴⁷⁾.

Eine ganz andere Gruppe von Umlagerungen, bei denen das Formelschema keine Substitution am asymmetrischen Kohlenstoffatom unmittelbar erkennen läßt, ist die Verseifung von Estern optisch aktiver Alkohole. Hierher gehört eine Beobachtung Phillips, die Walden in seinem Vortrag: „Fünfzig Jahre stereochemischer Lehre und Forschung“ als einen Fall der Walden'schen Umkehrung aufgeführt hat, ohne daß dabei eine Substitution am asymmetrischen Kohlenstoffatom selbst vorgenommen wird.

Phillips⁴⁸⁾ veresterte u. a. d-Benzylmethylcarbinol mit Toluolsulfochlorid zum Toluolsulfosäureester, tauschte mit Kaliumacetat den Sulfosäurerest gegen den Acetylrest aus und erhielt dann beim Verseifen den optischen Antipoden, l-Benzylmethylcarbinol. Es hat also eine vollständige Walden'sche Umkehrung stattgefunden, obwohl das Formelschema:



keine direkte Substitution am asymmetrischen C erkennen läßt. Das Bild wird aber sofort anders, wenn man sich den Mechanismus der Veresterung, Umesterung und Verseifung durch Formeln veranschaulichen will:



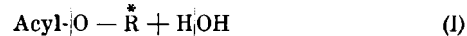
⁴⁶⁾ Zuletzt A. 428, 25 [1922].

⁴⁷⁾ Vgl. dazu z. B. Meerwein u. Weber, B. 58, 1266 [1925].

⁴⁸⁾ Soc. 123, 44 [1923].

$\begin{array}{c} \text{C}^* - \text{O} - \text{OC} \cdot \text{CH}_3 \\ + \text{H} - \text{O} - \text{H} \end{array}$
 oder
 $\begin{array}{c} \text{C}^* - \text{O} - \text{OC} \cdot \text{CH}_3 \\ + \text{H} - \text{OH} \end{array}$

Man darf daher nur dann behaupten, daß hier eine Walden'sche Umkehrung ohne Substitution am asymmetrischen C-Atom vor sich gegangen ist, wenn man genau weiß, daß die Esterbildung nach dem Schema

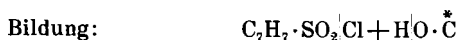


verläuft und nicht nach:



Bei der Verseifung der Ester der Halogenwasserstoffsäuren, die kein Sauerstoffatom enthalten, ist nur der zweite Reaktionsverlauf möglich, der ohne weiteres zu einer Walden'schen Umkehrung Veranlassung geben kann. Bei den Estern sauerstoffhaltiger Säuren ist die Frage nach dem Reaktionsverlauf noch als strittig anzusehen, und eine zielbewußte Untersuchung der Frage: Welche Säureester lassen bei der Verseifung eine Walden'sche Umkehr am Kohlenstoffatom des Alkoholrestes erwarten, welche nicht; ist es möglich, daß unter Umständen beide Arten der Spaltung nebeneinander verlaufen? — ist bisher noch nicht durchgeführt worden. Das bisher vorliegende experimentelle Material scheint darauf hinzuweisen, daß bei Sulfonsäureestern, die sich auch sonst den Estern der Halogenwasserstoffsäuren ähnlich verhalten, eine Spaltung im Sinne II eintritt; dann haben nämlich die Ergebnisse Phillips nichts Ungeöhnliches mehr. Dafür hat sich schon 1912 Lapworth⁴⁹⁾ ausgesprochen, Phillips⁵⁰⁾ selbst nimmt diesen Reaktionsverlauf an und hat neuerdings eine teilweise Walden'sche Umkehrung bei der Verseifung des Toluolsulfosäureesters des Menthols aufgefunden. Dagegen ist bei der Verseifung der Ester zahlloser Carbonsäuren mit optisch aktiven Alkoholen weder Walden'sche Umkehrung, noch teilweise Racemisierung beobachtet worden; in Anbetracht des erdrückenden Materials wird man annehmen müssen, daß hier die Spaltung im Sinne von I erfolgt.

In diesem Zusammenhange sei kurz erwähnt, daß bei Bildung und Spaltung der Toluolsulfosäureester der Zucker, wie sie Freudenberg⁵¹⁾ durchgeführt hat, das asymmetrische C-Atom nicht berührt wird, weil die Spaltung nicht durch Verseifung, sondern durch Reduktion bewirkt wird:



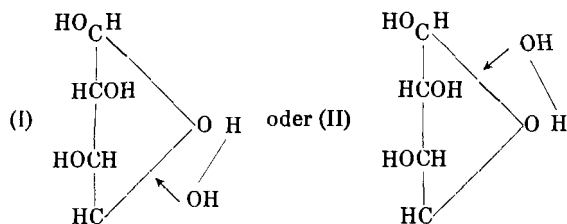
Ein ähnliches Problem wie die mögliche Konfigurationsänderung bei der Verseifung der Ester optisch aktiver Alkohole berührt Kuhn bei seinen Zweifeln an der Richtigkeit der Zuckerformeln von E. Fischer. Fischer schrieb bei seinen Konstitutionsbeweisen, bei denen er jede Substitution am asymmetrischen Kohlenstoff sorgfältig vermied, die Aldehydformeln der Zucker. Sobald man aber statt dessen die Oxydformeln der Zucker schreibt, ist auch bei den von Fischer angewandten Reaktionen (Oxydation der Aldehydgruppe) eine Substitution am asymmetrischen C-Atom und damit eine Walden'sche Umkehrung denkbar, weil zuvor der Oxydring gesprengt werden muß. Ähnlich wie bei der Esterverseifung kann diese Spaltung in zwei Weisen erfolgen⁵²⁾:

⁴⁹⁾ Soc. 101, 273 [1912].

⁵⁰⁾ a. a. O. S. 47.

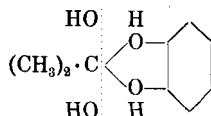
⁵¹⁾ B. 55, 929 [1922].

⁵²⁾ Die Bemerkung Böesekens (B. 58, 1471 [1925]), daß das erste Kohlenstoffatom der Träger der oxydativen und redu-



Im Falle die Spaltung nach I erfolgt, werden die Zuckerformeln unsicher.

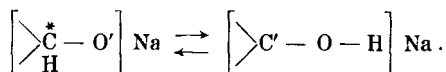
Nun sind die Oxydformeln der Zucker Formeln von Halbacetalen. Über die Spaltung von Acetalen weiß man bisher so viel, daß in allen bekannten Fällen die Hydrolyse so eintritt, daß sie die C—O-Bindung der Alkohole intakt läßt: Aus den Acetonzuckern lassen sich die Zucker optisch rein regenerieren, ebenso Glykole aus ihren Acetonverbindungen (Hermanns⁵³), z. B.



Sonst könnte man die Acetonverbindungen ebensowenig zur Reindarstellung von sterisch einheitlichen Glykolen gebrauchen wie beispielsweise die Phthalestersäuren zur Darstellung einheitlicher Alkohole, falls die Esterverseifung nach Schema II verlief. Allerdings ist hier das Material nicht so umfangreich wie dort. Immerhin kann man doch schon mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß bei den Zuckern die Spaltung II eintritt, und dann sind E. Fischers Zuckerformeln richtig.

Bei der Hydrolyse der Acetonverbindungen der Glykole durch Schwefelsäure hat Hermanns⁵⁴ die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß eine langsame Umlagerung der Glykole stattfindet, daß diese aber nicht auf die Hydrolyse zurückzuführen ist, sondern erst durch nachträgliche Einwirkung der Säure auf die fertig gebildeten Glykole hervorgerufen wird. Die Ursache ist noch nicht aufgeklärt; vielleicht handelt es sich um vorübergehende Bildung und Wiederverseifung von Schwefelsäureestern, die sich wie Sulfosäureester verhalten; vielleicht entstehen auch intermediär Oxyde.

Eine andere merkwürdige Umlagerung der Hydroxylgruppe von Alkoholen, die aber ebenfalls noch gar nicht ausführlich studiert worden ist, ist die Umlagerung von Alkoholen in Xylollösung bei etwa 130°. Hier ist keine Substitution am asymmetrischen Kohlenstoff in durchsichtiger Weise zu formulieren, wenn man sich nicht etwa mit solchen Formeln helfen will wie



So ist z. B. Isoborneol in Borneol⁵⁵), β -Cholestanol in δ -Cholestanol umgelagert worden⁵⁶).

Die überraschende Beobachtung, daß aktiver sekundärer Butylalkohol schon durch Kochen mit Sodalösung racemisiert werden soll⁵⁷), bedarf in diesem Zusammenhang einer Nachprüfung oder einer erneuten Bearbeitung.

An diese schon mehr vereinzelt dastehenden Fälle

tiven Eigenschaften der Zucker sei, und deshalb keine Waldensche Umkehrung eintreten könnte, ist irreführend. Es kommt auf die Art der Hydrolyse des Tetrahydrofuranringes an.

⁵³) Ph. Ch. 113, 337 [1924].

⁵⁴) B. 57, 824 [1924].

⁵⁵) Semmler, Ätherische Öle, S. 100 [1906].

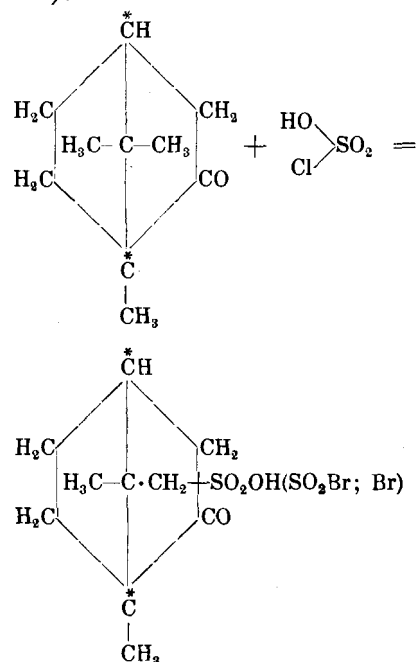
⁵⁶) Windaus, B. 49, 1733 [1916].

⁵⁷) Frank u. Dworzak, M. 43, 67 [1923]; dagegen sprechen Versuche von Pickard u. Kenyon, Soc. 103, 1923 [1913].

unerklärlicher sterischer Umlagerungen schließen sich noch einige an, die kurz erwähnt werden sollen.

Die optisch aktive Ricinolsäure⁵⁸), $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, die sowohl selbst wie in ihren Derivaten einer Racemisierung durch hohe Temperaturen unzugänglich ist, die bei der Addition von Halogen, Herstellung einer dreifachen Bindung an Stelle der doppelten und einer Reihe weiterer Umsetzungen, die das asymmetrische C-Atom nicht berühren, optisch aktive Verbindungen ergibt, geht unter den milden Bedingungen der katalytischen Hydrierung — durch Nickel bei erhöhter oder durch Palladium bei gewöhnlicher Temperatur — in eine Oxystearinsäure über, die keine Drehung zeigt. Wenn diese Säure wirklich eine Racemform ist, dann wäre eine sehr merkwürdige sterische Umlagerung an dem von der Doppelbindung entfernten asymmetrischen C-Atom vor sich gegangen, die man auf Grund der üblichen Vorstellungen nicht verstehen könnte. Es kann aber in dieser Oxystearinsäure auch eine Verbindung von abnorm geringem Drehungsvermögen vorliegen, worauf vielleicht die mißlungenen Spaltversuche zurückzuführen sind. Jedenfalls läßt sich dies Beispiel nicht eher für Konfigurationsänderungen durch Reaktionen an entfernten Atomen anführen, ehe die Spaltung gelungen ist.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der angeblichen Racemisierung des Camphers, wenn er in π -Stellung substituiert wird⁵⁹):



Dabei werden die Asymmetriezentren garnicht berührt, und eine Racemisierung müßte einer vollständigen Konfigurationsänderung an beiden entsprechen. Da bei der π -Substitution ein drittes Asymmetriezentrum geschaffen wird, ist die Bildung von zwei Diastereomeren möglich, und es ist durchaus denkbar, daß diese Mischkristalle oder eine Molekülverbindung geben können, deren Drehungswert fast Null ist. Die Rückverwandlung in Campher ist noch nicht versucht worden.

Eine bei den verschiedensten Verbindungen als Umlagerungsmittel anwendbare Verbindung ist das Aluminiumchlorid, mit Hilfe dessen man z. B. Campher racemisieren⁶⁰), cis- in trans-Dekalin⁶¹) umlagern kann u. a. m.

⁵⁸) Walden, Z. ang. Ch. 38, 811 [1925].

⁵⁹) Kipping u. Pope, Soc. 67, 379, 387 [1895].

⁶⁰) Debierne, C. r. 128, 1111.

⁶¹) Zelinsky, B. 58, 1298 [1925].

Dabei können aber nebenher auch tiefergreifende Änderungen in dem Bau des Moleküls eintreten, indem Strukturisomere entstehen. Da mithin das Aluminiumchlorid nicht ein nur sterisch umlagerndes Agens ist, sollen seine Wirkungen in diesem Zusammenhange nicht ausführlicher besprochen werden.

Zusammenfassung.

Die bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiete der Substitutionsreaktionen zeigen, daß Konfigurationsänderungen bei Substitutionen, die nicht am asymmetrischen Kohlenstoff selbst erfolgen, sich vor allen Dingen auf Verbindungen mit der Gruppierung $\text{CH}\cdot\text{C}=\text{O}$ erstrecken; ferner erfolgt bei cis-trans-Isomeren mit Doppelbindungen relativ leicht der Übergang von der einen Atomgruppierung in die andere. Daher muß man in solchen Fällen die Reaktionen sehr sorgfältig auswählen, wenn man dabei die Konfiguration erhalten wissen will. In einer Reihe anderer Fälle, der Hydrolyse von Verbindungen mit $\text{C}-\text{O}-$ Bindung, wird das asymmetrische Atom nur scheinbar nicht berührt. Darüber hinaus gibt es aber noch eine Anzahl Beispiele, die bisher in keinen größeren Zusammenhang gebracht werden können; es sind oben nicht alle aufgeführt worden, und bei genauer Durchsicht der Literatur würden sich sicher noch mehr finden. Ihre Untersuchung wird nicht nur Einzelfälle aufklären oder richtig stellen, sondern wertvolle Fingerzeige dafür geben können, welche Reaktionen zuverlässige Anhaltspunkte für die Aufstellung von Konstitutionsformeln geben und welche nicht. Darüber hinaus wird man aber von solchen Untersuchungen auch Aufschlüsse über den Mechanismus solcher, fernerstehende Asymmetriezentren berührender Reaktionen erhoffen dürfen. [A. 86.]

Untersuchungen über die Trennung von Kupfervitriol und Eisenvitriol durch Kristallisation.

Von G. AGDE und H. BARKHOLT.

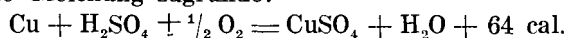
Chem.-techn. und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 22. April 1926.)

Die Herstellung von kristallisiertem Kupfervitriol, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, erfolgt im allgemeinen nach zwei Verfahren, dem Okerverfahren und der sogen. Laugerei. Dabei werden z. T. eisenhaltige Laugen erhalten, aus denen mit Eisenvitriol verunreinigtes Kupfervitriol ausfällt. Über die Bedingungen zur Erzielung eisenfreier Kristalle aus eisenhaltigen Lösungen ist bis jetzt noch nichts veröffentlicht; die nachstehend beschriebenen Untersuchungen sollen diese Lücke ausfüllen.

Technische Herstellung von Kupfervitriol.

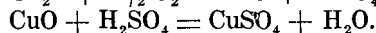
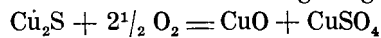
Das handelsübliche Kupfervitriol mit 98–99% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wird zum größten Teil nach dem Okerverfahren durch Einwirkung von verdünnter heißer Schwefelsäure und Luftsauerstoff auf granuliertes 95–98% iges Kupfer gewonnen. Der Reaktion liegt folgende Gleichung zugrunde:



Wenn sich eine heißgesättigte Lösung gebildet hat, läßt man den silberhaltigen Schlamm absetzen und gewinnt durch Abkühlung in Kristallisierkästen nach 8–12 Tagen kristallisiertes Kupfervitriol von tiefblauer Farbe. Die Mutterlaugen werden mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und dienen von neuem zum Lösen

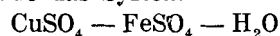
der Kupfergranalien. Die dauernde Wiederverwendung der Mutterlaugen hat bei Verarbeitung unreiner Granalien den Nachteil, daß sich mit der Zeit Verunreinigungen anreichern, namentlich Eisen ist oft zu finden.

Eine andere Darstellungsart ist die „Laugerei“. Es werden — besonders in Amerika — Kupfererze und Schmelzprodukte sulfatisierend geröstet und dann mit verdünnter heißer Schwefelsäure ausgelaugt:



Infolge des Eisengehaltes der Erze wird gleichzeitig Eisensulfat gebildet. Um dieses zu entfernen, bläst man in die heißen Lösungen Luft ein; dadurch entsteht das in Wasser unlösliche basische Ferrisulfat. Nach der Filtration des ausgefallenen basischen Ferrisulfats wird auf 45–50% Kupfervitriolgehalt eingedampft; die Lösungen verarbeitet man, wie beim Okerverfahren beschrieben, durch Abkühlungskristallisation. Die Oxydation des Ferrosalzes ist nicht immer vollständig. Die Apparatur für die Reinigung ist sehr umfangreich und einem starken Verschleiß ausgesetzt, die Kosten für Arbeit und Dampf sind hoch.

Um die zahlenmäßigen Unterlagen für die Trennung des Kupfervitriols vom Eisenvitriol durch Kristallisation zu ermitteln, wurde das System



untersucht.

Untersuchungen und Ergebnisse.

Aus eisensulfathaltigen Kupfervitriollösungen fallen schon bei mäßigem Gehalt an Eisenvitriol Mischkristalle, sogenanntes „Adlervitriol“ aus. Nach Retgers¹⁾ bestehen zwei isomorphe, kontinuierliche Mischungsreihen:

- 1) monoklin mit 47–100% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 0–53% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 2) triklin mit 95–100% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und 0–5% $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Pisani²⁾ gibt außerdem ein
- 3) monoklines Doppelsalz der stöchiometrischen Zusammensetzung: 2 Mol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 3 Mol $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ an.

Demnach wären auf den Löslichkeitsisothermen des Systems $\text{CuSO}_4 - \text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ drei Knickpunkte zu erwarten.

Den Anfang der Untersuchungen bildete die Nachprüfung der Löslichkeiten des Kupfervitriols in Wasser zwischen -1 und $+100^\circ$ und die des Eisenvitriols zwischen -1 und $+80^\circ$. Die Ergebnisse sind zusammen mit den spez. Gewichten, die bei den Versuchstemperaturen mit der Mohrschen Wage gemessen wurden, in den Tabellen 1 und 2 enthalten.

Tabelle 1.
Löslichkeit des Kupfervitriols in Wasser.

Temperatur Grad	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ %	Spez. Gewicht	Beobachtet bei Grad	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ g im Ltr.
100	65,92	1,550	100	1010
96	63,25	1,521	96	963
93	61,30	1,504	93	922
80	54,52	1,433	80	782
70	50,13	1,398	70	702
60	44,36	1,343	60	596
50	39,38	1,299	50	512
40	34,78	1,262	40	438
30	30,55	1,232	30	376
20	26,60	1,198	20	313
10	23,40	1,176	15	275
+ 0,5	20,15	1,149	15	232
– 1,4	19,85	1,146	15	227

¹⁾ Retgers, Z. phys. Ch. 15, 555 und ff.

²⁾ Pisani, C. r. 48, 407.