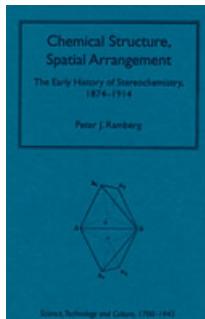


Chemical Structure, Spatial Arrangement



The Early History of Stereochemistry, 1874–1914. Von Peter J. Ramberg. Ashgate, Aldershot 2003. 399 S., geb., 57.50 £.—ISBN 0-7546-0397-0

Die Chemie beschäftigt sich mit der Manipulation dreidimensionaler Objekte. Folglich wird jede chemische Umwandlung von der räumlichen Anordnung der Atome in Molekülen beeinflusst, was wiederum bedeutet, dass Chemie eigentlich immer Stereochemie ist. Begreifen wir darüber hinaus diese räumliche Anordnung als ein zentrales Merkmal zur Beschreibung der atomaren Organisation von Materie, dann ist sie der Schlüssel zum Begriff der Struktur, mit dem Chemiker ihre Moleküle charakterisieren. Überflüssig an dieser Stelle, die Rolle der Stereochemie in der aktuellen chemischen Forschung herauszuheben oder all die Nobelpreise aufzulisten, die für Arbeiten zur Strukturaufklärung oder stereoselektiven Synthese vergeben wurden. Die uns vorliegenden Beweise aus Spektroskopie, Theorie und Röntgenbeugung lassen uns glauben, dass unser gegenwärtiges Bild von der mikroskopischen Organisation der Materie recht nah an der Realität ist und wir tatsächlich etwas zur räumlichen Anordnung von Atomen in Molekülen sagen können.

Das war nicht immer so. Wie es Chemikern gelungen ist, sogar noch vor der

Entdeckung des Elektrons 1897 nur durch makroskopische Manipulation von Chemikalien immer feinere Einzelheiten von Molekülstrukturen zu erkennen, ist eines der großen und weitgehend unbekannten Kapitel in der Geschichte der Naturwissenschaften. In *Chemical Structure, Spatial Arrangement* schildert Peter Ramberg nun umfassend die Frühgeschichte der Stereochemie und damit auch die Entwicklung unserer chemischen Wissenschaft von der Naturkunde über die Pflanzen- und Tierchemie hin zu einer experimentellen Wissenschaft.

Nach einer kurzen Einführung in die Konzepte und die Zielsetzung des Buches beschreibt Ramberg die Entwicklung der Organischen Chemie bis 1874, dem Jahr, in dem Van't Hoff sein berühmtes Pamphlet über das tetraedrische Kohlenstoffatom in holländischer Sprache veröffentlichte. Dieses wichtige Kapitel („The Historical Development of Organic Chemistry to 1874“) lässt uns erst im ganzen Ausmaß verstehen, wie neuartig und folgenreich die Entwicklung des Tetraederkonzeptes war, das, so Ramberg, weit mehr bedeutete als zweidimensionalen Strukturen eine dritte Dimension hinzuzufügen. Die bedeutendste Leistung Van't Hoffs war der Übergang von der symbolischen zur ikonischen Strukturdarstellung. Somit fügte er den bereits existierenden Formeln im übertragenen Sinne eine neue Dimension hinzu. Die Schilderung dieses Übergangs und seiner Auswirkungen auf die weitere Entwicklung der Chemie durch semiotische Analyse chemischer Symbole ist eine der Hauptzielsetzungen Rambergs. Vor 1874 war eine Strukturformel eine symbolische Kurzdarstellung des chemischen Verhaltens eines Moleküls, ohne dabei Aussagen zur räumlichen Lagerung der Atome zu enthalten. Interessanterweise stellten selbst die Begründer der Strukturtheorie, Kekulé und Butlerow (der den Begriff „Struktur“ prägte), ihre Formeln als Bilder vor, die die chemische Natur von Substanzen wiedergaben (*symbolische* Bedeutung: diese repräsentiert per Konvention ein Objekt oder Konzept, ohne dass eine Ähnlichkeit mit dem Symbol vorliegt) und nicht dazu dienen sollten, Miniaturen des eigentlichen Objekts darzustellen (*ikonische* Bedeutung einer chemischen

Struktur). Aufgrund dieser Auffassung etablierte sich eine lang währende Dichotomie zwischen chemischer Struktur und räumlicher Anordnung. Vom heutigen Standpunkt aus ist dies schwer verständlich, und zwar umso mehr, als Frankland Mitte des 19. Jahrhunderts ein Konzept der chemischen Bindung einführte und Crum-Brown Formeln entwickelt hatte, in denen Bindungen durch Striche zwischen Atomen dargestellt waren und die Zahl der Striche die Zahl der Valenzen angab. Doch obwohl niemand diesen Strukturen eine physikalische Bedeutung beimaß, ließen ihre graphische Notation und die rasche Adaption von Molekülmodellen als pädagogische Hilfsmittel allmählich die Grenze zwischen symbolischen und ikonischen Strukturen verschwinden. Natürlich wurde dies bald erkannt, und viele betrachteten diese Entwicklung mit großer Skepsis, wie die folgende Bemerkung von Kolbe in einem 1866 an Frankland gerichteten Brief deutlich macht: „We must therefore take care to avoid drawing a picture [of the spatial arrangement of atoms] for ourselves, just as the bible warns us from making a visual representation of the Godhead.“ Doch trotz dieser erkenntnistheoretischen Bedenken begann sich die graphische Notation von Strukturen und der Gebrauch von Molekülmodellen während der 1860er Jahre fest zu etablieren. Beides wurde rasch zu einem wichtigen Hilfsmittel für die Forschung und die Strukturvorhersage neuer Verbindungen. Besonders letzterer Aspekt markiert den Übergang von einem induktiven Ansatz zur Deduktion und betont die wichtiger werdende Rolle der Theorie als ein Instrument zur Vorhersage.

In gleicher Weise wie die chemischen Strukturen selbst wurde das Konzept der Valenz zur Beschreibung chemischer Umwandlungen entwickelt, ohne ihr eine physikalische Bedeutung zu geben. Die Forderung aus der Strukturtheorie, Valenzen in mehrere Teile aufzuspalten, war definitiv nicht im Einklang mit der Wirkung einer physikalischen Kraft. Dieses Spannungsfeld zwischen dem Gebrauch von Konzepten wie Valenz und Affinität einerseits und den damit aufkommenden physikalischen Problemen andererseits wird von Ramberg mehrfach thematisiert. Bezüg-

lich der Frage, warum Chemiker diese diffusen und fragwürdigen Konzepte so bereitwillig übernommen haben, verweist er auf deren Hang zum Pragmatischen. Solange diese Konzepte das chemische Verhalten von Substanzen und das Auftreten von Isomeren erklärtren, musste ihre Natur nicht hinterfragt werden. Obwohl dies möglicherweise für die meisten Chemiker dieser Zeit galt, bildet die interessante, allerdings kurzlebige Begründung für die gehinderte Rotation um die Einfachbindung in Benzildioxinen durch Victor Meyer und Eduard Riecke von 1888 (Kapitel 6) eine beachtenswerte Ausnahme. Im letzten Teil des zweiten Kapitels zeigt Ramberg die Grenzen der Strukturtheorie auf. Als Beispiele für ihr Versagen werden das Problem der ungesättigten Verbindungen und das der Milchsäure-Isomerie angeführt. Nach fast 14 Jahren intensiver Arbeit am „Milchsäure-Problem“, formulierte Johannes Wislicenus 1869 eine erste vage Idee, wonach die Unterschiede bestimmter Isomere auf eine unterschiedliche räumliche Anordnung ihrer Atome zurückzuführen sein könnten.

Wie Ramberg in Kapitel 3 („The Tetrahedral Carbon Atom“) aufzeigt, scheint es fast sicher, dass es im Wesentlichen Wislicenus’ Arbeiten waren, die Van’t Hoff zur Entwicklung seiner Theorie inspirierten. Dennoch wirkt die Diskussion eines möglichen Pasteurschen Beitrags etwas zu knapp. Dieser hatte bereits 1860 die Vermutung geäußert, dass die molekulare Asymmetrie, die die optische Rotation einiger in Lösung vorliegender Verbindungen verursachte, in einer helicalen oder tetraedrischen Anordnung der Atome im Molekül begründet ist. Dieser Teil der Geschichte bleibt weiter rätselhaft, insbesondere auch die Frage, warum Pasteur nicht den letzten Schritt gemacht hat. War auch er ein Gefangener der erkenntnistheoretischen Enge der geltenen Strukturtheorie, auch wenn diese hauptsächlich in Deutschland kultiviert worden war? In seiner Diskussion über das Aufkommen der Tetraeder-Hypothese betont Ramberg die unterschiedlichen Motivationen ihrer Erfinder Van’t Hoff und Le Bel. Van’t Hoff verlieh den Kekuléschen Tetraedern, die er aus pädagogischen Gründen eingeführt hatte und die ausdrücklich nicht die

Mikrowelt abbilden sollten, eine *ikonische Bedeutung*, indem er den Tetraeder als *wahrheitsgetreue* Darstellung der Anordnung von vier Valenzen um das Kohlenstoffatom betrachtete. Sein erklärtres Ziel war es, ein Modell zu finden, das mit der Zahl der bekannten Isomere in Einklang war. Le Bel andererseits suchte nach einer Verbindung zwischen optischer Aktivität und molekularer Asymmetrie und bewegte sich folglich eher in der Pasteurschen Tradition. Dass Van’t Hoffs Theorie eine viel deduktivere ist als diejenige Le Bels, ist wohl der Grund dafür, dass Chemiker sie als das praktischere Modell zur Erklärung bekannter und zur Vorhersage neuer Isomere akzeptiert haben. Dies könnte wiederum erklären, warum die weitere Entwicklung stereochemischer Konzepte fast ausschließlich auf den Van’t Hoffschen Ideen und nicht auf denen Le Bels beruhte.

Kapitel 4 („The Initial Reception of the Tetrahedron“) untersucht die geistige Rezeption der Van’t Hoffschen Theorie während der entscheidenden Zeitspanne von 1874–1887. Entgegen der gängigen Auffassung, die auf der giftigen Kritik Kolbes an Van’t Hoff beruht, könnte Ramberg zufolge diese Rezeption als vorsichtig optimistisch beschrieben werden. In dieser kritischen Phase war das Auftreten von Wislicenus („Van’t Hoffs Bullenbeißer“, wie Ramberg ihn beschreibt) als energischer Verfechter der Van’t Hoffschen Konzepte entscheidend für die weitere Entwicklung der Stereochemie. In Anerkennung dieses Beitrags Wislicenus’ widmet sich das nachfolgende Kapitel diesem außergewöhnlichen Wissenschaftler. Erstmalig beleuchtet Ramberg die bedeutende Rolle von Wislicenus bei der Verbreitung der Van’t Hoffschen Hypothesen. Der Tetraeder war ganz offensichtlich die Lösung für sein lang währendes Problem, die verwirrenden Ergebnisse bezüglich der isomeren Milchsäuren in Einklang zu bringen, die im Gegenzug Van’t Hoff dazu brachten, „*to play around with spatial arrangements to find a model that was in accordance with the number of known isomers.*“ Doch Wislicenus tat weit mehr als Isomere zählen. Im Verlaufe seiner Arbeiten zu den ungesättigten Säuren bediente er sich aktiv der hypothetisch-deduk-

tiven Möglichkeiten der neuen Theorie, um die Konfigurationen der Säuren zu bestimmen, indem er mechanistische Vorstellungen und das Konzept der „bevorzugten Konfigurationen“ einführte. Diese Arbeiten können als Vorwegnahme der Konformationsanalyse interpretiert werden, ein Begriff, der erst 1929 durch Haworth geprägt wurde. Obwohl sich seine Annahme einer „planar-symmetrischen Addition“ als falsch herausstellte, brachten sein mechanistischer Ansatz und das Konzept der bevorzugten Konfigurationen letztlich die dynamische Stereochemie als einen Aspekt der Moleküldynamik hervor.

In den Kapiteln 6 („Victor Meyer: The New Science of Stereochemistry“) und 7 („Arthur Hantzsch: The Stereochemistry of Nitrogen“) wird die weitere Entwicklung der Stereochemie anhand der Benzildioxime als exemplarischen Modellverbindungen beschrieben. Neben dem bereits erwähnten Konzept der Einfachbindung mit gehinderter Rotation und damit zusammenhängenden Arbeiten über die Natur der Valenz und der Affinität untersuchte Meyer die entscheidende Frage der strukturellen Identität (was damals gleichbedeutend mit konstitutioneller Identität war) als einer Voraussetzung der stereochemischen Analyse. Meyers Theorie der gehinderten Rotation als Ursache der Isomerie bei Benzildioxinen wurde von Alfred Werner, einem Mitarbeiter Hantzschs, angegriffen. Werner führte zusammen mit Hantzsch den Begriff des „räumlichen Stickstoffs“ ein, der sich nur dem ersten Anschein nach eng an den Kohlenstofftetraeder anlehnte. Hantzsch und Werner platzierten das Stickstoffatom an einer Ecke des Tetraeders, sodass eine Art „krummer Stickstoff“ („crooked nitrogen“) entstand, dessen drei Valenzen auf eine Seite des Tetraeders zeigten. Dieses Modell wurde von Ostwald und später auch von Werner selbst kritisiert, der letztlich das Konzept der gerichteten Valenzen zugunsten einer gleichmäßig verteilten „Valenzkraft“ verworfen. In diesem Bild resultiert die tetraedrische Anordnung von Radikalen um das Zentralatom daraus, dass der Anteil an Affinität, den jedes Radikal vom Atom empfängt, maximiert wird – eine Vorstellung, die schließlich zur Entwicklung

des Oktaeders in Werners Koordinationstheorie führte.

Kapitel 8 befassst sich mit dem Beitrag Emil Fischers. Ramberg macht geläufig, dass trotz zahlreicher Abhandlungen über die Arbeiten Fischers bis dato keine ernsthafte Analyse von Fischers Veröffentlichungen im Umfeld der Zuckerchemie und deren Kontext innerhalb der Stereochemie vorlag. Höchst interessant ist, dass Ramberg die Wurzeln von Fischers berühmter Schlüssel-Schloss-Hypothese aus dem Jahre 1894 in dessen Arbeiten über die Zucker sieht, eine Annahme, die mit dem Verweis auf Fischers Untersuchungen zum Hefeverdau plausibel gemacht wird.

Rambergs Schilderung der Geschichte der Stereochemie endet mit Alfred Werners Koordinationstheorie (Kapitel 9: „Alfred Werner and Coordination Chemistry, 1893–1914“). Wie schon erwähnt, war Werners Arbeit eine konsequente Weiterentwicklung von stereochemischen Konzepten mit starkem Gewicht auf der Vorhersagekraft einer Theorie unterstützt durch ein neues Konzept von Affinität und Valenz. Obwohl Werner die Anorganische Chemie praktisch im Alleingang neu organisierte, stellt Ramberg dessen Werk in den historischen Kontext der aufblühenden Stereochemie der frühen 1890er Jahre. Er verweist darauf, dass

die Indizienlage für die Entwicklung einer Koordinationstheorie und für die Existenz von räumlichen Isomeren, einschließlich optisch aktiver oktaedrischer Komplexe, in der Anorganischen Chemie ebenso erdrückend war wie einige Jahre zuvor in der Organischen Chemie. Die 1914 datierende Isolierung der ersten optisch aktiven Koordinationsverbindung, die keinen Kohlenstoff enthielt, war die triumphale Bestätigung von Werners Theorie und markiert auch den Endpunkt von Rambergs Schilderungen zur Entwicklung der Stereochemie.

In seinen abschließenden Ausführungen geht Ramberg über die Stereochemie hinaus und wirft einen Blick auf die generelle Entwicklung der Chemie des 19. Jahrhunderts und die allgemeinen Merkmale von Wandlungsprozessen in den Naturwissenschaften.

Angesichts des Umfangs und der Detailliertheit dieser Studie wäre es allzu kleinlich, falsch geschriebene Wörter (naturgemäß meist deutsche) oder einige kleinere Fehler in den Literaturzitaten aufzuzählen (z.B. veröffentlichte Hantzsch seine „Untersuchungen über anorganische Konstitutions- und Konfigurations-Fragen“ 1907 und nicht 1906) – eine Frage bleibt für mich aber offen: 1913 publizierte Bragg die Röntgenkristallstruktur von Diamant (*Proc.*

R. Soc. A **1913**, 89, 277) und lieferte damit den eindeutigen experimentellen Beweis für die tetraedrische Anordnung der „Radikale“ um ein Kohlenstoffatom. Der bemerkenswerte Umstand, dass diese Errungenschaft nicht als triumphale Bestätigung der Tetraederhypothese gefeiert wurde, bleibt unkommentiert – das Experiment wird nicht einmal erwähnt!

Hier von abgesehen ist dieses Buch als außergewöhnliche Leistung zu betrachten. Seine Qualität gründet auf einer sorgfältigen Analyse des historischen Materials, einschließlich deutscher, amerikanischer und schweizerischer Quellen. Wer die Gegenwart als Funktion der Vergangenheit begreift und sich für die Wurzeln seiner eigenen Arbeiten interessiert, für den ist Rambergs Buch ein „must have“. Trevor H. Levere, der Herausgeber der Buchreihe, schreibt im Vorwort: „*Here is rich material for the history, philosophy, and social study of chemistry.*“ Dem ist nichts hinzuzufügen.

Michael Reggelin
Institut für Organische Chemie
Technische Universität Darmstadt

DOI: 10.1002/ange.200385073