

Kopie für Vorlesungszwecke aus

*Von Wolfgang Rüttke  
für Martin Quack  
21.5.81.*

# VORLESUNGEN

ÜBER

THEORETISCHE UND PHYSIKALISCHE

# CHEMIE

VON

J. H. VAN 'T HOFF

---

ZWEITES HEFT

DIE CHEMISCHE STATIK

---

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

---

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1899

die Nitrogruppe am meisten verstärkt, während letztere den Säurecharakter des Phenols und den Basencharakter des Anilins resp. am meisten hebt und herabdrückt. Vergleich von Meta- (1.3) und Paraderivat (1.4) führt jedoch zu verschiedenem Resultat, indem das Chlor in der Metastellung, jedoch die Nitrogruppe in der Parastellung am stärksten eingreift. Die Oxidivate scheinen sich wie die Chloridivate zu verhalten, nur tritt dort in der Parastellung eine Abnahme des Säurecharakters auf, während derselbe in Meta- und Orthostellung gehoben wird.

Die Reaktionsgeschwindigkeit, welche mit der Dissociationskonstante öfters auch anderweitig zusammenhängt, jedoch im allgemeinen nicht so leicht zu bestimmen ist, zeigt dieselbe Eigentümlichkeit und so sei hier für einige Reaktionen die Geschwindigkeitskonstante  $k$  (Heft 1, S. 187) angegeben<sup>1)</sup>:

Vereinigung von Bromallyl mit		Bromethyl mit
Methylanilin (Toluidin)	Chloranilin	Methylanilin
(1.2) . . . . . $k = 54$	$k = 9$	$k = 13$
(1.3) . . . . . $k = 445$	$k = 23$	$k = 86$
(1.4) . . . . . $k = 96$	$k = 34$	$k = 52$
	Anilin ( $k = 68$ )	Anilin ( $k = 24$ )

Beim Chlorderivat ist also auch hier die Sachlage am einfachsten: die Geschwindigkeit, 68 beim Anilin, wird herabgedrückt, und zwar am meisten durch Chlor in der Orthostellung, auf 9, dann kommen Meta- und Paratoluidin mit resp. 23 und 34.

### C. Die Stereochemie.

Als die Konstitutionsformel, die nur der Bindungsweise von den Atomen im Molekül Rechnung trägt, zur Erklärung der Isomerieverhältnisse nicht mehr ausreichte, mußte zu einem neuen Erklärungsversuch geschritten werden. Schon in der von Pasteur 1853 entdeckten Linksweinsäure:



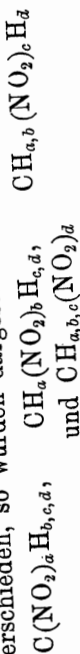
lag ein derartiger Fall vor, wurde jedoch bei dem damaligen Stande der Strukturlehre nicht als solcher erkannt. Erst Wislicenus sprach sich in 1873, veranlaßt durch die Entdeckung

<sup>1)</sup> Menschutkin, Berl. Ber. 30, 2966; 31, 1423.

der isomeren aktiven Äthylidenmilchsäure,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ , ganz bestimmt dahin aus, daß die gewöhnlichen Konstitutionsformeln zur Erklärung dieser Isomerie nicht ausreichen.

Eine Entwicklung der Strukturlehre war nunmehr notwendig und von den drei Möglichkeiten, daß die Valenzen des Kohlenstoffs ungleichwertig sind, daß Bewegungen der Atome zu berücksichtigen sind, daß die räumliche Lage dieser Atome eine Rolle spiele, wußte bekanntlich letztere sich geltend zu machen<sup>1)</sup>.

Die Ungleichwertigkeit der Kohlenstoffvalenzen ist zur Erklärung ungeeignet, weil bei deren Annahme schon die einfachsten Derivate des Typus  $\text{C}(\text{X})_3\text{Y}$ , z. B. Chloromethyl,  $\text{H}_3\text{CCl}$ , eine Isomerieerscheinung aufweisen müßten. Wichtig ist, daß Henry<sup>2)</sup> in dieser Beziehung einen systematischen Versuch durchführte, indem er Nitromethan,  $\text{H}_3\text{C}(\text{NO}_2)$ , auf vier verschiedenen Wegen darstellte, von denen jeder geeignet war, die Nitrogruppe an Stelle eines anderen Wasserstoffatoms zu bringen. Werden also die vier Wasserstoffatome durch Indices  $a, b, c$  und  $d$  unterschieden, so wurden dargestellt:



die sich alle identisch zeigten.

Ausgangsmaterial dabei war Jodmethyl, etwa  $\text{CJ}_a\text{H}_b\text{c}_d$ , welches direkt mit  $\text{NO}_2\text{Ag}$  in  $\text{C}(\text{NO}_2)_a\text{H}_b\text{c}_d$  übergeführt wurde, während ein anderer Teil mit NCK in das Nitril der Essigsäure,  $\text{C}(\text{CN})_a\text{H}_b\text{c}_d$ , dann in Essigsäure selbst,  $\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_a\text{H}_b\text{c}_d$  verwandelt wird. Bei deren Chlorirung zu etwa  $\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_a\text{Cl}_b\text{H}_c\text{d}$  und Behandlung mit  $\text{NO}_2\text{Ag}$  liefert die wohl vorübergehend gebildete Nitroessigsäure,  $\text{C}(\text{O}_2\text{H})_a(\text{NO}_2)_b\text{H}_c\text{d}$ , das zweite Nitromethan,  $\text{CH}_a(\text{NO}_2)_b\text{H}_c\text{d}$ . Ein anderer Teil der Chloroessigsäure wird dann in Malonsäure umgewandelt, dieselbe chlorirt etwa zu  $\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_a\text{Cl}_b\text{H}_c\text{d}$  und mit  $\text{NO}_2\text{Ag}$  in das dritte Nitromethan,  $\text{CH}_a\text{b}(\text{NO}_2)_c\text{H}_d$ , verwandelt. Nochmalige Einführung einer Carboxylgruppe, Chlorirung und Nitrierung liefert dann das vierte

<sup>1)</sup> van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl., 1894. —  
<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 553.

Nitromethan,  $\text{CH}_{a,b,c}(\text{NO}_2)_z$ . Die vier so erhaltenen Nitromethane zeigten sich, wie erwähnt, identisch.

Auch die etwaige Erklärung der nicht ins Bereich der Strukturlehre fallenden Isomeren durch Differenz in Atom-bewegung sei kurz erörtert. Ihr mögliches Zutreffen für den Fall der Weinsäure und Milchsäure wurde von Berthelot<sup>1)</sup> betont. Der Versuch blieb jedoch ohne Erfolg, da eine scharfe Formulierung fehlte. Zu beachten ist überdies, daß sämtliche, auf Atombewegung zurückgreifende Erklärungsversuche die Schlußfolgerung in sich tragen, daß beim absoluten Nullpunkte die zu erklärende Erscheinung zum Verschwinden kommen muß, denn dort hört eben Atom- und Molekularbewegung auf. Temperaturabnahme würde also bei durch verschiedene Atombewegung veranlaßter Isomerie einen allmählichen Ausgleich der Differenzen herbeiführen und davon zeigen die erwähnten Isomeren nicht die leiseste Andeutung.

Die dritte Möglichkeit, Isomerie durch verschiedene räumliche Lage der Atome, hat sich bekanntlich als zutreffend gezeigt<sup>2)</sup> und so zur Entwicklung der Stereochemie geführt. Wir wollen dieselbe in den folgenden Hauptabschnitten vorführen:

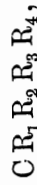
1. Das asymmetrische Kohlenstoffatom und die Spaltung in optischen Antipoden.
2. Die einfache Kohlenstoffbindung und Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.
3. Die Doppel- und Ringbindung.
4. Die Stereochemie anderer Elemente.

## 1. Das asymmetrische Kohlenstoffatom und die Spaltung in optischen Antipoden.

Die Stereochemie gründet sich auf das S. 83 angeführte Princip der Konfigurationsbestimmung vermittelt der Anzahl isomerer Substitutionsprodukte und hat sich durch Anwendung

<sup>1)</sup> Bull. de la Soc. chim. 1875. — <sup>2)</sup> Walden, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 483.

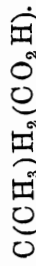
der S. 90 mitgeteilten Bestimmungsweisen von räumlichen Entfernungen im Molekül zu stützen und zu erweitern gesucht. Die Thatsache ist, daß bei Methanderivaten des Typus:



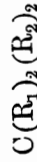
in dem also der Kohlenstoff an vier verschiedene Gruppen oder Atome gebunden auftritt, wie z. B. in der oben erwähnten Milchsäure:



regelmäßig zwei (entgegengesetzt optisch-aktive) Isomere auftreten. Die Verschiedenheit der betreffenden Gruppen oder Atome ist dabei wesentlich, denn beim Ersatz z. B. der obigen Hydroxylgruppe durch Wasserstoff führen beide isomere Milchsäuren zur selben (optisch-inaktiven) Propionsäure:



Eine Konfiguration des Methans, wie sie Fig. 14 und 15 darstellt, mit den vier in einer Ebene liegenden und regelmäßig verteilten Gruppen R würde diesen Thatsachen nicht entsprechen, da dann auch schon der Typus



mit zwei gleichen Gruppen  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  zu einer Isomerie führen müßte, die der Differenz von Fig. 14 und 15 entspricht. Die Anordnung dagegen in den Eckpunkten eines regulären Tetraeders

Fig. 14.

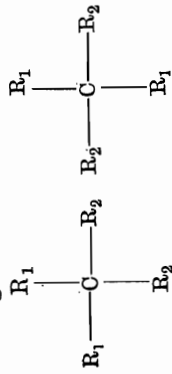


Fig. 15.

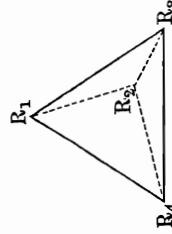


Fig. 16.

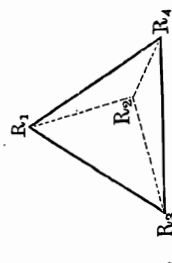
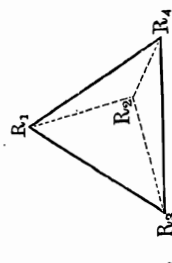


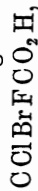
Fig. 17.



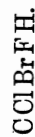
schließt Isomeriemöglichkeit in diesem und in anderen Fällen aus und verlangt dieselbe nur, falls sämtliche vier Gruppen verschieden sind, was der Differenz der Fig. 16 und 17 entspricht, welche schon bei Gleichheit von  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  offenbar hinfällig wird. Nicht nur das Auftreten und Nichtauftreten von Isomerie stimmen mit dieser Grundauffassung überein, sondern auch die Art der betreffenden Isomerieerscheinung. Bei gewöhnlicher Isomerie, wie

z. B. bei  $C_6H_4Cl_2$  (1.2) und (1.3) ist in jeder Hinsicht Differenz, in Schmelzpunkt, Siedepunkt, Löslichkeit, spezifischem Gewicht und auch in chemischem Verhalten. Die beiden isomeren Milchsäuren dagegen zeigen fast in jeder Hinsicht, wie auch in den bezeichneten Eigenschaften Übereinstimmung, wie es der vollständigen Gleichheit der inneren Dimensionen entspricht. Differenz tritt nur auf in Bezug auf Eigenschaften, die eine, zwei unsymmetrischen Spiegelbildern entsprechende Differenz aufweisen können, wie auch Fig. 16 und 17 unsymmetrische Spiegelbilder sind.

Die im Vordergrund stehende Verschiedenheit ist die in der optischen Aktivität in gelöstem oder flüssigem Zustande; sie zeigt sich in einer entgegengesetzten (gleich großen) Drehung des polarisierten Lichtes, und jede einen, an vier verschiedene Atome oder Gruppen gebundenen Kohlenstoff, sogen. asymmetrischen Kohlenstoff enthaltende Verbindung tritt in diesen zwei entgegengesetzt aktiven, sogen. optischen Antipoden auf. Der einfachste, als Beispiel dieses Verhaltens dargestellte Körper ist bis jetzt die Chlorbromfluoressigsäure<sup>1)</sup>:



welche in den zwei Antipoden erhalten wurde, und aus der voraussichtlich in kurzem unter Kohlenensäureabspaltung die isomeren Chlorbromfluormethane sich erhalten lassen werden:



Eine zweite Differenz zeigen die beiden in Rede stehenden Isomeren in Bezug auf deren Krystallform. Dieselbe drückt sich Fig. 18. im Auftreten zweier durch Hemiedrie bedingter sog. enantiomorpher Gestalten aus, wie es die Fig. 18 und 19 für Links- und Rechts-Ammoniumbimalat zeigten. Beide Formen sind, wie die obigen, die Isomerie darstellenden Atomgruppierungen, Fig. 16 und 17, unsymmetrische, nicht zur Deckung zu bringende Spiegelbilder.

Die andererseits bestehende Übereinstimmung der beiden

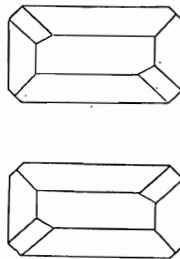
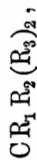


Fig. 18.

Fig. 19.

Antipoden bedingt, falls ein Körper mit asymmetrischem Kohlenstoff im Laboratorium dargestellt wird, die Notwendigkeit der Trennung. Beim Ausgehen namentlich von einem inaktiven, symmetrischen Körper, wie:



wird bei Eintritt der vierten verschiedenen Gruppe, etwa  $R_4$ , an Stelle von  $R_3$ , jede der beiden  $R_3$ -Gruppen, als symmetrisch im Molekül enthalten, mit gleicher Leichtigkeit ersetzt werden, und so entsteht eine inaktive Mischung der beiden Isomeren,  $CR_1R_2R_3R_4$ , in gleichen Mengen, in der die Bestandteile noch zu trennen sind. Bekanntlich liegen dagegen im Organismus die Antipoden schon einzeln vor und ist z. B. die aus Trauben erhaltene Weinsäure ohne weiteres die aktive, rechtsdrehende Modifikation.

Die in Rede stehenden, zur Trennung geeigneten sog. Spaltmethoden lassen sich folgendermaßen gruppieren:

a. Die auf Löslichkeitsverhalten beruhenden Spaltmethoden.

α. Die sog. spontane Spaltung.

β. Die Spaltung vermittelt aktiver Verbindungen.

b. Die auf chemischem Verhalten beruhenden Spaltmethoden, vermittelt Enzymen und Organismen.

a. Die auf Löslichkeitsverhalten beruhenden Spaltmethoden.

α) Die spontane Spaltung. Die Spaltung der optischen Antipoden wird zunächst durch deren in fast jeder Hinsicht gleiches Verhalten, speciell durch die gleiche Löslichkeit, erschwert; überdies treten meistens die betreffenden Isomeren noch zu einer Verbindung, einem sog. Racemkörper zusammen, wie im klassischen Beispiele der ausfallenden Traubensäure beim Zusammengießen von konzentrierten Lösungen der beiden entgegengesetzt aktiven Weinsäuren.

Die von Pasteur entdeckte Thatsache, daß nicht immer ein derartig gebundenes Austreten stattfindet, sondern z. B. aus der Lösung von Natriumammoniumsalz der Traubensäure Links- und Rechtsnatriumammoniumtartrat nebeneinander krystallisieren, führte bekanntlich zur ersten tatsächlichen Spaltung. Diese

<sup>1)</sup> Swartz, Bull. de l'Acad. de Belg. [3] 31, 28.

Beide Erscheinungen lassen sich sogar auf demselben Wege ermitteln. Die Umwandlung des Glaubersalzes zeigt sich als ein Schmelzpunkt und kann entweder als die Temperatur, bei der dieses Salz schmilzt, oder als diejenige, bei der eine Mischung von Natriumsulfatanhydrid und Wasser erstarrt, ermittelt werden. Der Apparat von Beckmann zur genauen Schmelzpunktsbestimmung eignet sich gerade für diesen Fall vorzüglich.

Dasselbe läßt sich bei der Racematspaltung und Bildung durchführen und so wurde z. B. die Temperatur (40°) bestimmt, bei der das Rubidiumracemat in die optischen Antipoden zerfällt<sup>1)</sup>.

Da jedoch zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur auf diesem Wege ziemlich viel Material notwendig ist, wird das in Heft 1, S. 17 beschriebene dilatometrische Verfahren öfters vorgezogen sein, bei der die Umwandlung begleitende Volumenänderung das Merkmal bietet. Ein mit Tartratgemisch angefülltes Dilatometer zeigte z. B. als Merkmal der Umwandlung von Natriumammoniumtartratgemisch in Racemat folgende Höhe am Niveau der Füllflüssigkeit:

16,7°	.....	350 mm	} 16 pro 1°	
26,7°	.....	510 "		} 162 " 1°
27,7°	.....	672 "		
31,7°	.....	727 "		} 14 " 1°

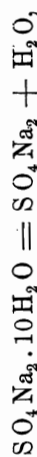
Die Umwandlung hat sich also zwischen 26,7° und 27,7° vollzogen unter einer Volumzunahme, die sich in 162 — 15 = 147 mm Ansteigen des Flüssigkeitsniveaus zeigt.

Wie beim Glaubersalz, hängt auch bei der Racematspaltung die Umwandlungerscheinung mit einer Eigentümlichkeit in der Löslichkeitskurve zusammen. Dieselbe weist bekanntlich bei Glaubersalz unweit 33° einen Knick auf, was damit zusammenhängt, daß bei dieser Temperatur sich zwei Löslichkeitskurven schneiden, deren eine sich auf das Hydrat, die andere auf das Anhydrid bezieht (Heft 1, S. 61). Folgende von Löwel erhaltene Daten mögen dies erläutern; sie geben das Gewicht des anhydrischen Natriumsulfats an, welches sich in der gesättigten Lösung neben 100 Thln. Wasser vorfindet:

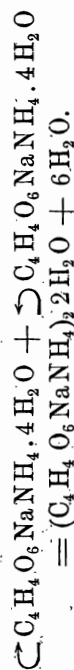
<sup>1)</sup> van't Hoff, Müller, Berl. Ber. 31, 2206.

Erscheinung hat seitdem ein gewisses allgemeines, naturphilosophisches Interesse erhalten. Pasteur, der für die Meinung eintrat, daß optisch aktive Verbindungen nur durch Vermittelung des Lebens erhaltbar seien, vermutete in dieser sog. spontanen Spaltung den Einfluß atmosphärischer, organisierter Keime. Wrouboff trat ihm in dieser Hinsicht entgegen und seitdem hat sich herausgestellt, daß die betreffende Spaltung ihre mechanische Erklärung dahin findet, daß sie regelmäßig auftritt, falls die Mischung der optischen Antipoden weniger löslich ist als der Racemkörper. Diese Erscheinung ist von der Temperatur abhängig und tritt bei einigen Körpern nur unter bestimmten Temperaturverhältnissen auf, wie aus nachfolgender, mehr detaillierter Beschreibung von bestimmten Fällen hervorgeht.

Schon Städell fand, daß dieselbe Lösung, welche in Pasteurs Händen die beiden Natriumammoniumtartrate lieferte, ihm nur ein Natriumammoniumracemat erzeugte, das dann von Scacchi eingehender untersucht wurde, während Wrouboff fand, daß das jeweilige Entstehen des einen oder des anderen aus der Lösung eine Temperaturfrage ist, derart, daß beim Vorbeugen von Übersättigung unterhalb 28° das Tartratgemisch, oberhalb das Racemat auftritt. Van't Hoff und van Deventer<sup>1)</sup> wiesen dann nach, daß es sich hier um eine Umwandlungerscheinung (Heft 1, S. 16) handelt. Wie beim Glaubersalz die jeweilige Ausscheidung von Hydrat (SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> · 10H<sub>2</sub>O) und Anhydrid, je nachdem unterhalb oder oberhalb 33° gearbeitet wird, in Verbindung steht mit einer bei 33° sich vollziehenden Umwandlung des Salzes nach der Gleichung:



so hängt auch die jeweilige Ausscheidung von Tartratgemisch und Racemat mit einer bei 28° stattfindenden Umwandlung zusammen nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 173; van't Hoff, Goldschmidt, Jorissen, ibid. 17, 49.

Sättigung an	31,84°	32,65°	34°
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	40	(49,78)	55
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	49,91	(49,78)	49,56

Die Zahlen zeigen, daß unterhalb 32,65° die an Anhydrid gesättigte Lösung übersättigt ist in Bezug auf  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; offenbar handelt es sich da um die bekanntesten übersättigten Glaubersalzlösungen. Oberhalb 32,65° ist die Sachlage umgekehrt und die an Hydrat gesättigte Lösung die konzentriertere.

Beides entspricht dem jeweiligen sich Umwandeln im einen oder anderen Sinne.

Vollständig dasselbe Bild zeigt sich bei Tartratgemisch und Racemat. Neben 100 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  waren, in Molekülen  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{Na} \cdot \text{NH}_4$  ausgedrückt:

Sättigung an	16,7°	27°
Tartratgemisch	2,43	3,86
Racemat . . . . .	3,19	3,86

Nur läßt sich die Löslichkeitskurve nach

oben nicht verfolgen, weil eine zweite Umwandlung in Natrium- und Ammoniumracemat eintritt. Besser eignete sich also das Rubidiumracemat, das bei 40° eine entsprechende Umwandlung zeigt. Die Löslichkeitsbestimmung ergab, ausgedrückt in Mol.  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{Rb}_2$  auf 100 Mol. Wasser:

Sättigung an	25°	35°	40,4°	40,7°	54°
Tartratgemisch . . . . .	13,03	—	—	13,46	13,83 (Linie A' C Fig. 20)
Racemat . . . . .	10,91	12,63	13,48	—	( " AB, " " )

Während also ein Vergleich mit der einfachen Umwandlung von verschiedenen Hydraten (wie bei Glaubersalz) evidente Beziehungen zu Tage fördert, ist dennoch eine Differenz ins Auge zu fassen, da bei der Racematspaltung oder -bildung sich nicht

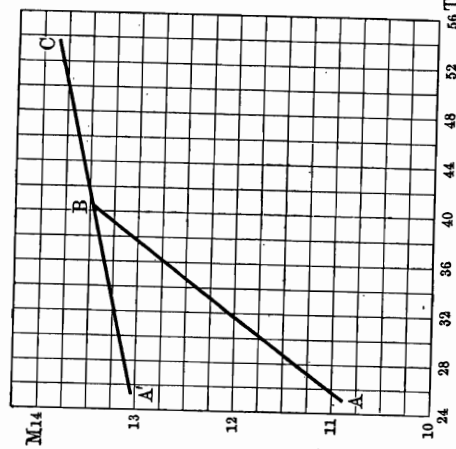
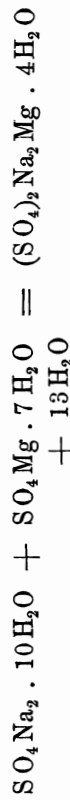


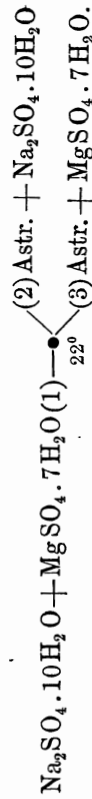
Fig. 20.

ein einziges Salz in ein anderes verwandelt, sondern ein Salzgemisch (resp. Tartratgemisch) in ein einziges Salz (Racemat) oder umgekehrt. Wird dies mit berücksichtigt, so ist ein Vergleich mit Doppelsalzbildung oder -spaltung heranzuziehen und es sei zunächst das Wesentliche in den Löslichkeitsverhältnissen bei der Umwandlungstemperatur in einem derartigen Falle mitgeteilt. (Siehe auch Heft 1, S. 76.) Wählen wir die Astrakanitbildung, die Bildung also eines Natriummagnesiumsulfats,  $(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Na}_2 \cdot \text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , aus dessen Bestandteilen  $\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_4 \cdot \text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , welche nach der Gleichung:



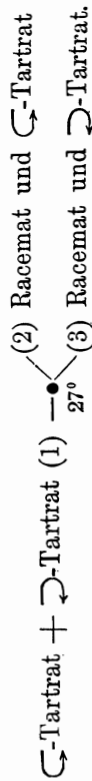
sich bei 22° vollzieht. Auch hier handelt es sich um eine Scheinschmelzung, die sich mit Thermometer oder Dilatometer verfolgen läßt.

In den Löslichkeitsverhältnissen zeigen sich nun aber neue Beziehungen zur Racematbildung. Dieselben kommen darauf hinaus, daß bei 22° drei Löslichkeitskurven zusammentreffen. Von tiefen Temperaturen aufwärts hat man die an den beiden Sulfaten gesättigte Lösung (1); bei 22° tritt dann die Astrakanitbildung ein und, je nachdem Überschuß von Natrium- oder von Magnesiumsulfat vorliegt, kommt man dann auf die Kurve für Sättigung an Astrakanit und Natriumsulfat (2) oder an Astrakanit und Magnesiumsulfat (3). Schematisch also:



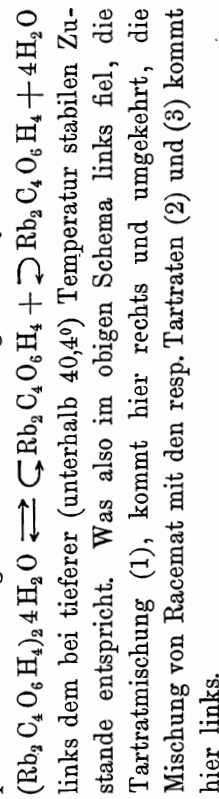
Entsprechendes ist für die Racematbildung zu erwarten. Für Natriumammoniumsulfat z. B. trifft von tiefen Temperaturen aufwärts bis 27° die Sättigungskurve für das Tartratgemisch (1) ein; dann findet bei 27° die Racematbildung statt und falls beide Tartrate in gleicher Menge vorhanden sind, ergibt sich die frühere Racematkurve. Ist jedoch das eine oder das andere der Tartrate im Überschuß vorhanden, so kommt man im einen Fall auf die Kurve für Sättigung an Racemat und Rechtstartrat (2),

im anderen auf diejenige für Sättigung an Racemat und Linkstarrat (3). Schematisch also:



Das Resultat derartigen Löslichkeitsbestimmungen läßt sich am besten durch ein Modell wiedergeben, in dem die resp. Mengen der beiden Salze in zwei aufeinander senkrecht stehenden Ebenen abgemessen werden, während die Linie, in der diese Ebenen sich schneiden, als Temperaturaxe fungiert. Die Löslichkeitskurven sind dann zwischen den beiden Ebenen liegende Kurven, von denen irgend eine Projektion dargestellt werden kann, wie in Fig. 21.

Als wesentliche Differenz zwischen Doppelsalz und Racematbildung zeigt sich dann die im letzteren Falle obwaltende Symmetrie, welche von der vollkommen gleichen Löslichkeit der optischen Antipoden herrührt, während die beiden ein Doppelsalz bildenden Einzelsalze im allgemeinen eine verschiedene Löslichkeit aufweisen. Die Zahl der zur Darstellung des Modells notwendigen Bestimmungen ist aus diesem Grunde bei der Racematspaltung eine geringere und es genügt, die Versuche mit dem Racemat resp. inaktiven Gemisch und einer der Antipoden durchzuführen. Dies geschah beim Rubidiumracemat. Nur liegt hier die Sache insofern umgekehrt, als beim Vergleich mit der Doppelsalzbildung, das Entstehen des Racemats bei tiefer Temperatur vor sich geht und im Gleichgewichtssymbol:

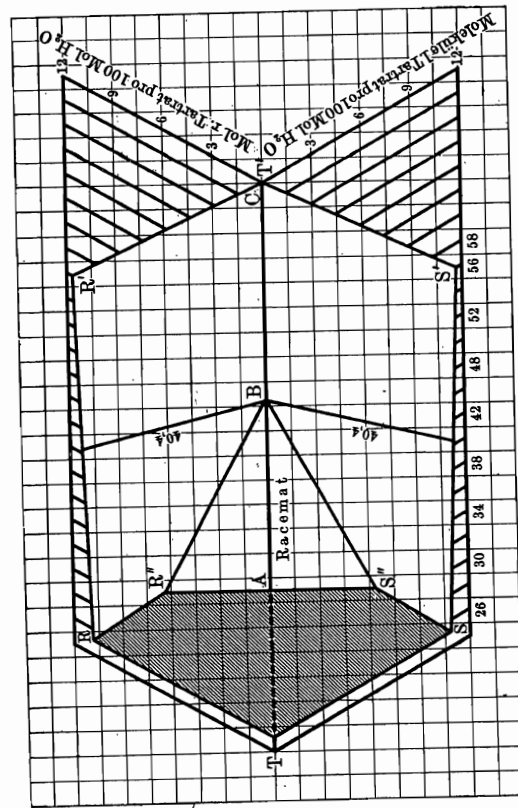


Die Löslichkeitsbestimmungen an der Racemattarratmischung ergaben auf 100 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , in Mol.  $\text{Rb}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4$ , ausgedrückt:

Temperatur	r-Tarrat	l-Tarrat	$\frac{r-l}{r+l}$
$25^\circ$	9,15	2,8	0,531
$30^\circ$	8,46	4,11	0,346
$38^\circ$	7,8	5,12	0,208
$40,4^\circ$	6,74	6,74	0

Fig. 21 ist die Projektion eines Modells, das diese Löslichkeitsdaten enthält.  $T$  ist die Temperaturaxe, nach oben ist Rechts-, nach unten Linkstarrat abgemessen, und so stellt  $R, B$  die eben vorgeführten Daten dar, während  $AB$  und  $BC$  denjenigen entsprechen, welche auch in Fig. 20 eingezeichnet sind und sich

Fig. 21.



resp. auf Racemat ohne Überschuss von einem der beiden aktiven Tarrate und auf Tarratgemisch beziehen. Ergänzend ist dann in der Rechtstarratebene die Linie  $R'R'$ , für die Löslichkeit des Rechtstarrats allein gegeben, entsprechend den Daten:

$25^\circ$	100 $\text{H}_2\text{O}$	10,9 $\text{Rb}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$
$52,5^\circ$	100 $\text{H}_2\text{O}$	11,79 $\text{Rb}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$

In derselben Figur konnte jetzt, auf Grund der gleichen Löslichkeit von optischen Antipoden,  $S''B$  und  $SS'$ , als Ausdruck der

<sup>1)</sup> Das bis Null Konvergieren des relativen Überschusses an einer Antipode ist für das Eintreten der Umwandlungstemperatur sehr charakteristisch.

Sättigung an resp. Racemat und Linkstartrat oder an letzterem allein, beigefügt werden und bei geeigneter Vereinigung der Linien durch Flächen entsteht:

Fläche  $RR'CBR''$  Sättigung an Rechtstartrat;  
 "  $SS'CBS''$  " " Linkstartrat;  
 "  $R''BS''$  " " Racemat.

Die Grenzlinien beziehen sich dann je auf Sättigung an zwei Salzen, der Punkt  $B$ , wo dieselben zusammentreffen, auf Sättigung an deren drei.

Nach dem vorangehenden lassen sich nun die inaktiven Körper mit asymmetrischem Kohlenstoff in drei Gruppen einteilen:

1. Diejenigen, wohl die meisten, welche racemisch auftreten, wie Traubensäure, und deren Umwandlungstemperatur von der gewöhnlichen so weit entfernt liegt, daß die Körper aus inaktiven Lösungen praktisch nur als Racemkörper erscheinen: Die Racemkörper haben hier eine bedeutend geringere Löslichkeit als die inaktiven Mischungen.

2. Andere, wohl die selteneren, welche gespalten auftreten, wie Gulonsäurelaktone: Die Racemkörper haben hier eine bedeutend größere Löslichkeit als die inaktiven Mischungen.

3. Die dritte Kategorie umfaßt die seltensten Fälle, bisher nur an Natriumammoniumracemat, Ammoniumbimalat, Rubidium- und Kaliumracemat und an Methylmannosid aufgefunden, bei denen je nach der Temperatur, der oben als 1. oder 2. bezeichnete Fall zutrifft und eine sog. Umwandlungstemperatur das Gebiet der beiden Erscheinungen trennt.

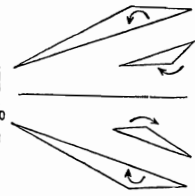
β) Die Spaltung durch Salzbildung mit aktiven Säuren und Basen. Eine zur Spaltung sehr geeignete Methode, falls es sich um Basen oder Säuren handelt, besteht in der Anwendung von aktiven, zur Salzbildung geeigneten Körpern. Zuerst wurde diese Methode bei der Traubensäure angewendet, indem Pasteur nach Sättigung mit Cinchonin zunächst das Cinchoninsalz der Linkswinsäure auskristallisierte sah; dasselbe hat demnach offenbar die geringere, also eine verschiedene Löslichkeit<sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> Marckwald, Berl. Ber. 31, 786.

entsprechend dem allgemeinen Satze, daß, sobald asymmetrische, optische Antipoden mit demselben asymmetrischen, aktiven Körper zusammentreten, ein Ganzes entsteht, das nicht mehr entgegengesetzten Spiegelbildern entspricht, wie es Fig. 22 andeutet:

Die zwei größeren Dreiecke entsprechen  $l$ - und  $r$ -Weinsäure, die beiden kleineren Cinchonin; die Links- und Rechtskombinationen lassen sich nicht symmetrisch einander gegenüber anordnen, differieren also wie jede anderen gewöhnlichen Isomeren, also auch in der Löslichkeit. Direkte Löslichkeitsbestimmungen wurden in diesem Falle bis jetzt nicht durchgeführt und so steht auch die Frage offen, ob in derartigen Fällen eine Racemie möglich ist mit einer Umwandlungstemperatur in früherem Sinne<sup>1)</sup>. Das dann zu erhaltende Bild wäre dem Doppelsalzverhalten ganz an die Seite zu stellen.

Fig. 22.



b. Spaltmethoden, die auf chemischer Wirkung beruhen. Spaltung vermittelt Enzymen und Organismen. Die Spaltung vermittelt Enzymen und durch Organismen kann auf eine und dieselbe Wirkung zurückgeführt werden, seitdem sich herausstellte, daß die Funktion eines Organismus in diesen Fällen auf der Wirkung eigentümlicher Substanzen beruht, die sich im Organismus bilden und daraus abgeschrieben werden können und mit dem Namen Enzyme bezeichnet sind. Ein überaus interessantes Beispiel bietet in diesem Sinne die von Buchner<sup>2)</sup> verwirklichte Abtrennung des die Gärung bewirkenden Enzyms, der Zymase, aus Hefe durch Zerquetschen der Hefezellen (Verreibung mit Glas) und Auspressen. Kombiniert man diese Tatsache mit der von Fischer<sup>3)</sup> aufgefundenen, daß nur die gewöhnliche Glykose, die d-Glykose, der Gärung fähig ist, nicht dagegen ihre Antipode, die l-Glykose, und daß somit letztere sich aus der inaktiven i-Glykose durch Gärung darstellen läßt, so hat man

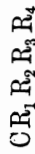
<sup>1)</sup> Ladenburg, Berl. Ber. 31, 524, 937, 1969; Küster, ibid. 31, 1847. — <sup>2)</sup> Ibid. 31, 568, 1084, 1090. — <sup>3)</sup> Ibid. 23, 2620.



ein schönes Bild desjenigen, was bis dahin auf diesem Gebiete erreicht wurde. Die Art des Einwirkens dieser Enzyme liegt andererseits noch völlig im Dunkeln. Erwähnt sei nur, daß es sich in einigen Fällen [bei der Inversion von Maltose in Glykose<sup>1)</sup>] um einen reversibeln Vorgang handelt, deren Möglichkeit von feinen Konstitutionseinzelheiten bedingt wird<sup>2)</sup>.

## 2. Die einfache Kohlenstoffbindung und die mehrfache Asymmetrie.

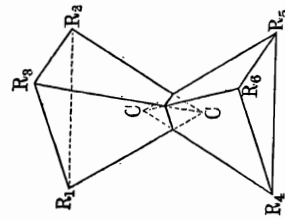
Das Princip der freien Drehung. Während bis dahin im wesentlichen nur die einfache Asymmetrie, also das Auftreten einer Gruppierung:



erörtert wurde, sei jetzt speciell die einfache Bindung mehrerer Kohlenstoffatome und das Auftreten mehrfacher Asymmetrie berücksichtigt.

Daß bei einer derartigen einfachen Bindung das eine Kohlenstoffatom in einem der Eckpunkte des Tetraeders liegt, in dessen

Fig. 23.

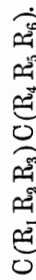


übrigen die vom anderen Kohlenstoff gebundenen Atome gedacht werden, und umgekehrt, wie Fig. 23 es darstellt, ist eine Konsequenz der stereochemischen Grundauffassung. Damit ist also eine die beiden Kohlenstoffatome verbindende Axe festgelegt, um die jedoch die weiteren an jeden Kohlenstoff gebundenen drei Gruppen beweglich sind. Verschiedene Stellungen dieser Gruppen entsprechen einer Isomerie, die bis jetzt nur ganz vereinzelt und vielleicht nicht ganz einwurfsfrei verwirklicht wurde<sup>3)</sup>. Durchweg scheint also die gegenseitige Wirkung der an Kohlenstoff gebundenen Gruppen eine einzige bestimmte (bevorzugte), relative Lage herbeizuführen, welche dann der einzig bekannten, wirklich darstell-

<sup>1)</sup> Hill, Journ. Chem. Soc. Trans. 1898, 634. — <sup>2)</sup> Fischer, Bedeutung der Stereochemie für die Physiologie, Zeitschr. f. physiol. Chemie 1898, S. 60. — <sup>3)</sup> Aberson, Die Äpfelsäure der Crassulaceen, Berl. Ber. 31, 1432.

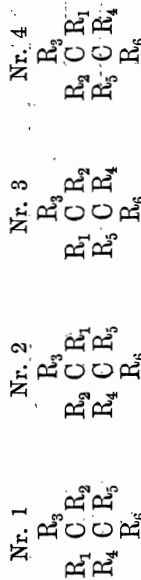
baren Verbindung entspricht. Wir wollen diese Lage derart wählen, daß die sechs an die beiden Kohlenstoffatome gebundenen Gruppen paarweise übereinander liegen, wie es auch Fig. 23 darstellt.

Isomerenzahl bei mehrfacher Asymmetrie. Vom gewählten Standpunkte aus vermehrt sich die Isomerenzahl durch die einfache Bindung an ein zweites Kohlenstoffatom nur, falls eine neue asymmetrische Gruppierung dadurch eingeführt wird, wie z. B. in der Verbindung vom allgemeinen Typus:



Die Zahl der Isomeren wird in diesem Falle zwei, wegen des einen und verdoppelt wegen des andern asymmetrischen Kohlenstoffatoms, also vier. Ebenso wird, falls  $n$  derartige Kohlenstoffatome auftreten, die betreffende Zahl  $2^n$ .

Die Gruppierung und das Verhalten dieser Isomeren wird für den Fall zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome bei Benutzung der Kekulé'schen Metalldrahtmodelle ersichtlich und läßt sich durch eine geeignete Projektionsweise in der Ebene darstellen. Wählen wir dabei Fig. 23 zum Ausgang und liegen  $R_1, R_2, R_4$  und  $R_6$  in der Zeichenebene, so wird  $R_3$  herein gebracht durch Drehung nach oben um eine durch  $R_1 R_2$  gehende Achse und  $R_5$  entsprechend durch Drehung nach unten um eine Achse, die durch  $R_4 R_6$  geht. Es entsteht so das nachfolgende, durch Nr. 1 dargestellte Symbol und die drei Isomeren entsprechen Nr. 2, Nr. 3 und Nr. 4:



Es geht aus dieser Darstellung hervor, daß die vier Isomeren sich paarweise als 2, 3 und 1, 4 gruppieren, indem jede Gruppe zwei sich als gegenseitige Spiegelbilder verhaltende Konfigurationen umfaßt, welche also der Ausdruck optischer Antipoden sind, wie diese beim einfachen asymmetrischen Kohlenstoff auftreten. Noch übersichtlicher wird dies Verhalten, falls