

Moleküle gebildet werden und infolge dessen Inaktivität entsteht. Die Zerlegung geschieht mit Hilfe gewisser Pilze, welche die eine Modifikation aufzehren, die andere aber zurücklassen, oder durch Herstellung von Strychnin-, Brucin-, Morphin-, Cinchoninsalzen, wobei beim Abdampfen eine Modifikation zuerst auskristallisiert (siehe ferner Asparagin-, Äpfel-, Milch-, Traubensäure, Asparagin, die künstlichen Zuckerarten etc.).

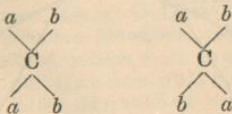
Andererseits lassen sich auch viele aktive Verbindungen in inaktive überführen, wenn man dieselben für sich oder mit Wasser erhitzt oder ihre Lösung mit gewissen Substanzen versetzt. Auch lassen sich manche rechtsdrehende Körper in linksdrehende, und umgekehrt, überführen, wenn man dieselben mit Pyridin oder Chinolin auf 140° – 170° erhitzt.

4. Farbe.

Die meisten organ. Verbindungen sind farblos, jodhaltige und Nitroverbindungen sind häufig gelb oder rot. Manche Verbindungen, namentlich des Triphenylmethans und Azobenzols, werden durch Eintritt der Gruppe OH oder NH_2 zu Farbstoffen oder zu Muttersubstanzen derselben (Chromogenen).

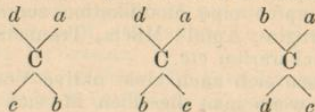
Stereochemie

oder Raumchemie nennt man jenen Teil der theoretischen Chemie, welcher durch Annahme einer räumlichen Anordnung der Atome im Molekül die bisher gebräuchliche Struktur- oder Konstitutionstheorie erweitert und ergänzt, was allerdings vorläufig nur bei gewissen Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen notwendig ist. Wie schon erwähnt (S. 31), veranschaulichen die gebräuchlichen Struktur- oder Konstitutionsformeln die Aneinanderkettung der Kohlenstoffatome und die Verteilung der mit denselben verbundenen Atome und Radikale derart, daß das Formelbild stets in einer Ebene liegend angenommen wird. Da aber in Wirklichkeit gleich allen komplizierteren Körpern auch die einfachsten, die Moleküle, dreidimensional sein müssen, so kommt durch die bis jetzt gebräuchliche Formelschreibung die Anschauung über die Verteilung der Atome im Raume nur teilweise zum Ausdruck, ja sie steht sogar mit manchen Thatsachen im Widerspruch. So wären z. B. bei der Lagerung der vier Valenzen (S. 282) des Kohlenstoffs in einer Ebene von allen Verbindungen der Formel Ca_2b_2 (wobei a, b, c, d etc. einwertige verschiedenartige Gruppen*) bedeuten) je zwei Isomere möglich, indem nämlich a und b einmal benachbart, einmal getrennt liegen können:



*) Der Ausdruck „eine Gruppe“ ist in diesem Kapitel jedesmal zu vervollständigen in „ein Atom oder eine Atomgruppe“.

während in Wirklichkeit nur je eine solche Verbindung, z. B. nur ein Methylenechlorid CH_2Cl_2 , bekannt ist und auch nichts auf die Existenz zweier Isomeren hinweist. Von allen Verbindungen der Formel $\text{C} a b c d$ müßten je drei Isomere existieren, nämlich



während in Wirklichkeit nur zwei Isomere bekannt sind, z. B. nur zwei Chlorbromjodmethane CHClBrJ .

Nach der Strukturtheorie muß physik-isomeren Verbindungen die gleiche Konstitutionsformel beigelegt werden (S. 283).

Bei Annahme der von LE BEL und VAN T'HOFF begründeten Theorie einer räumlichen Gestaltung der C-Verbindungen verschwinden alle vorerwähnten Schwierigkeiten und Widersprüche.

Diese Theorie beruht auf der Annahme, daß die vier Valenzen jedes Kohlenstoffatoms in dem das Kohlenstoffatom umgebenden Raume, entsprechend der Gleichwertigkeit der vier Valenzen, derartig vollkommen gleichartig verteilt sind, daß die Richtung jeder einzelnen Valenz mit der Richtung jeder anderen den gleichen Winkel bildet, was man sich am besten vorstellt, wenn man sich das Kohlenstoffatom derart in der Mitte eines Tetraeders schwebend denkt, daß seine vier Valenzen nach den vier Ecken des Tetraeders gerichtet sind.

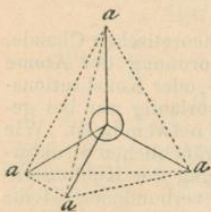


Fig. 1.

Denken wir uns nun im Moleküle einer Verbindung $\text{C} a a a a$ die vier gleichartigen Atome oder Atomgruppen a durch andersartige ersetzt, so ergeben sich nachstehende Isomerie-Möglichkeiten.

1. Isomerien bei Verbindungen mit 1 Kohlenstoffatom.

a. Tritt eine Gruppe b oder noch eine weitere c an Stelle von einer resp. zwei Gruppen a ein, so ist immer

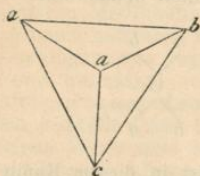


Fig. 2.

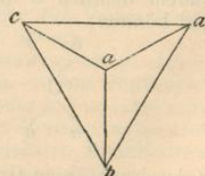


Fig. 3.

nur eine Konfiguration denkbar, da beide Bilder stets durch irgend eine Drehung nach rechts oder links zur Deckung gebracht werden können, so daß es ganz gleichgültig ist, an welcher Ecke des Tetraeders die Substitution stattfindet (Fig. 2 und 3). Mono- und Disubstitutionsprodukte des Methans können demnach, der Erfahrung entsprechend, nur in einer Modifikation auftreten.

b. Tritt weiterhin nochmals an Stelle einer Gruppe *a* eine von *a*, *b*, *c* verschiedene Gruppe *d* ein, so entstehen zwei verschiedene Konfigurationen (S. 283), je nachdem die in der Figur rechts- oder linksstehende Gruppe *a* substituiert wird, welche beide durch keine Drehung zur Deckung zu bringen sind.

Denken wir uns nämlich an der Bindestelle der Gruppe *a* stehend, so müssen wir, um von *b* über *c* nach *d* zu gelangen auf der Peripherie des durch die drei entsprechenden Bindestellen gelegten Kreises einmal in der Richtung des Uhrzeigers (Fig. 4), das andere Mal in entgegengesetzter Richtung uns bewegen (Fig. 5).

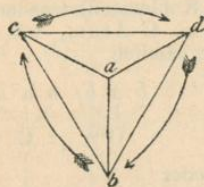


Fig. 4.

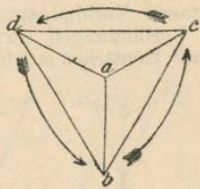


Fig. 5.

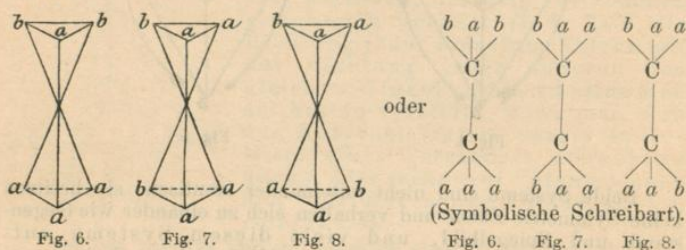
Beide Systeme sind nicht miteinander identisch, sie besitzen keine Symmetrie-Ebene und verhalten sich zu einander wie Gegenstand und Spiegelbild, und viele diesem Systeme entsprechende Verbindungen kristallisieren auch in zwei verschiedenen, nicht kongruenten, sondern in wie Bild und Spiegelbild zu einander symmetrischen Formen, in sog. enantiomorphen Kristallen, (Spiegelbildisomerie, Enantiomorphie); ferner können solche Verbindungen, da sie ein asymmetrisches C-Atom besitzen, optisch aktiv auftreten, und es wird sich diese Eigenschaft bei Anordnung der Atome wie in Fig. 4 in entgegengesetzter Weise zeigen, als wie bei Anordnung der Atome in Fig. 5. In der That sind die isomeren Verbindungen mit einem asym. C-Atome in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten identisch, mit alleiniger Ausnahme ihres optischen Verhaltens, indem von jeder Verbindung mit einem asym. C-Atome einen den polarisierten Lichtstrahl nach rechts- und eine denselben nach links drehende Modifikation bekannt ist (sog. optische oder Spiegelbild-Isomerie, da solche Verbindungen, wenn sie kristallisieren, auch Enantiomorphie zeigen).

2. Isomerien bei gesättigten Verbindungen mit mehreren Kohlenstoffatomen.

Hier berühren sich die den C-Atomen entsprechenden Tetraeder in einem gemeinschaftlichen Endpunkte (siehe unten). Solche Verbindungen können nicht nur optisch, sondern auch in anderen physikalischen Eigenschaften, ja sogar in geringem Grade chemisch verschieden sein. Um bei dieser Konfiguration in jedem Falle die Anzahl der Isomeren zu bestimmen, welche unserer Kenntnis und der Wahrscheinlichkeit entspricht, muß angenommen werden, daß die beiden Tetraeder fortwährend um die ihnen gemeinsame Axe in der gleichen oder entgegengesetzten Richtung rotieren, eine Annahme, welche den Anschauungen, daß eine Bewegung der Atome im Molekül vorhanden sein muß, entspricht.

Bei der Unzahl stets vorhandener Moleküle muß jede in jedem Momente durch die Rotation erzeugte Lage der Gruppen an dem einen Tetraeder auch der Lage der Gruppen an irgend einem anderen Tetraeder entsprechen und folglich das Verhalten der sämtlichen Moleküle trotz der Rotation gleich erscheinen.

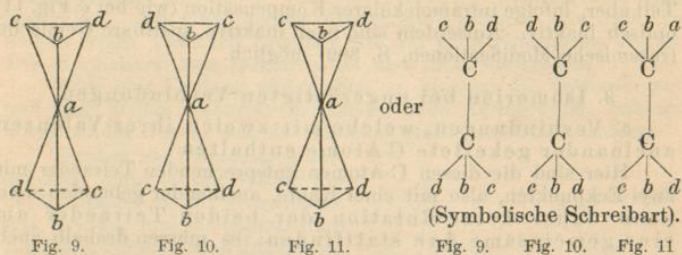
Bei starrer Verbindung zweier Kohlenstofftetraeder müßten schon für Verbindungen ohne asym. C-Atom, wie z. B. für $C_2 a_4 b_2$, drei Isomerien möglich sein, nämlich



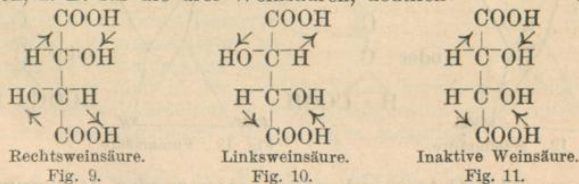
Infolge der Rotationsfähigkeit der beiden Tetraeder um ihre gemeinsame Axe stellen aber die Konfigurationen 7 und 8 keine Isomerien, sondern nur verschiedene Bewegungsphasen dar und lassen sich durch Drehung in gleiche Lage bringen. Es sind also nur 2 Verbindungen $C_2 a_4 b_2$ möglich; da sich ferner aus allen chemischen Thatsachen ergibt, daß sich auch die Atome innerhalb der Moleküle beeinflussen, so wird die eine isomere Verbindung $C_2 a_4 b_2$ jedenfalls eher der Konfiguration 8 als 7 entsprechen, da sich hier verschiedenartige Gruppen gegenüberstehen. Unter solchen Umständen kann dann wegen der gegenseitigen Anziehung von a und b die Rotation vollkommen aufgehoben sein. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse sind folgende Isomerien möglich:

a. Sind in dem Moleküle einer Verbindung zwei asym. C-Atome vorhanden, und die mit dem einen dieser C-Atome verbundenen Gruppen dieselben wie an dem anderen C-Atome (d. h. wenn sie ein sog. sym. Molekül bilden

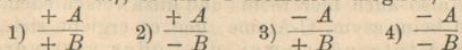
wie z. B. bei der Weinsäure $\text{HOOC}\cdot\text{OH}\cdot\text{HC}\cdot\text{CH}\cdot\text{OH}\cdot\text{COOH}$), so giebt es aufer den beiden entgegengesetzt optisch aktiven (z. B. der Rechts- und Linksweinsäure) und der aus deren Vereinigung hervorgehenden, inaktiven, spaltbaren Form (z. B. der Traubensäure) noch eine zweite inaktive Form (z. B. die inaktive Weinsäure), welche sich nicht in die beiden aktiven Formen zerlegen läßt. Die letztere Form entsteht dadurch, daß im Moleküle die Stellung der Atome an dem einen C-Atom eine rechtsdrehende, an dem anderen C-Atom, also in der anderen Hälfte des Moleküls, eine linksdrehende ist, wodurch demnach die Drehung im Molekül selbst aufgehoben wird und die Verbindung optisch inaktiv und nicht in optisch aktive Modifikationen spaltbar sein kann, da ja dann ein Zerfall des Moleküls stattfinden müßte. So ist z. B. in Fig. 11 von *a* aus betrachtet, die Reihenfolge von *b, c, d* im oberen Tetraeder eine linksdrehende, im unteren Tetraeder, also in der unteren Hälfte des Moleküls, aber eine rechtsdrehende, während in Fig. 9 von *a* aus betrachtet die Reihenfolge von *b, c, d* in beiden Tetraedern eine linksdrehende, in Fig. 10 eine rechtsdrehende ist, entsprechend den beiden entgegengesetzt optisch aktiven Modifikationen.



Auch folgende Schreibweise zeigt die stereochemische Konstitution, z. B. für die drei Weinsäuren, deutlich:



b. Sind in dem Molekül einer Verbindung zwei asym. C-Atome vorhanden, welche zusammen 6 verschiedene Gruppen enthalten (also ein sog. asym. Molekül bilden), wie z. B. $\text{cba}\cdot\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{def}$, so sind 4 Isomerien möglich, nämlich



wobei *A* und *B* die beiden Tetraeder und + die Anordnung der

Atome in Uhrzeigerichtung, also rechtsdrehender Stellung, — die Anordnung der Atome in linksdrehender Stellung bezeichnet.

c Sind 3 asym. C-Atome in einem asym. Molekül vorhanden, z. B. $hgfc^+Cab^-Cede$ (wie in der Arabinose), so sind 8 Isomere, bei 4 asym. C-Atomen in einem asym. Molekül (wie im Traubenzucker) 16 Isomere möglich, so daß sich überhaupt für jede Verbindung mit n asym. C-Atomen 2^n Isomere voraussehen lassen. (Also z. B. für 4 asym. C-Atome $2^4 = 16$ Isomere).

Alle diese Isomeren sind optisch aktiv, da bei Gegenwart verschiedenartiger Atome oder Atomgruppen an den beiden asym. C-Atomen eine etwaige entgegengesetzte Drehung sich nicht gegenseitig aufhebt.

Außerdem sind noch inaktive spaltbare Gemische (razemische Modifikationen) möglich, z. B. von 1 und 4, von 2 und 3, hingegen nicht von 1 und 2 oder 2 und 4 (S. 309).

d. Bei Verbindungen mit 3 und mehr asym. C-Atomen in einem sym. Moleküle ist die Anzahl der Isomeren, wie wir bereits S. 308 a. für 2 asym. C-Atome sahen, eine geringere; so sind für 3 asym. C-Atome 4 Isomere, für 4 asym. C-Atome nur 10 Isomere möglich, welche nur zum Teil optisch aktiv sind, zum Teil aber, infolge intramolekularer Kompensation (wie bei a Fig. 11) optisch inaktiv. Außerdem sind noch inaktive, spaltbare Gemische (razemische Modifikationen, S. 309) möglich.

3. Isomerien bei ungesättigten Verbindungen.

a. Verbindungen, welche mit zweien ihrer Valenzen aneinander gekettete C-Atome enthalten.

Hier sind die diesen C-Atomen entsprechenden Tetraeder mit zwei Eckpunkten, also mit einer Kante, aneinander gebunden und kann daher keine Rotation der beiden Tetraeder um eine gemeinsame Axe stattfinden; es müssen deshalb auch

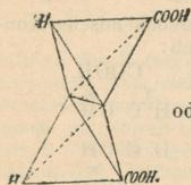


Fig. 12. Maleinsäure.

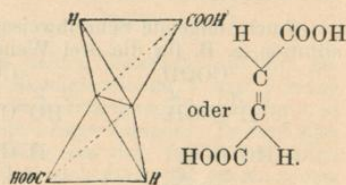
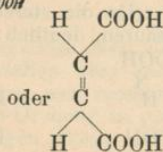


Fig. 13. Fumarsäure.

die an jedes C-Atom gebundenen Atome oder Atomgruppen in ihren einmal fixierten Lagen verharren (siehe Fig. 12 und 13 im Gegensatze zu Fig. 7 und 8, bei welchen letzteren infolge der Rotationsfähigkeit, wie S. 308 erwähnt, keine Isomerie möglich ist).

Es ist also auch hier rechts und links verschieden, wenn auch anders wie beim asym. C-Atome, und es ergibt sich, wenn an dem Doppeltetraeder zwei, drei oder vier verschiedene Gruppen vorhanden sind, die Möglichkeit von je zwei

Isomeren, welche geometrisch Isomere im engeren Sinne heißen (S. 283). Die absoluten Entfernungen der an die beiden C-Atome gebundenen Gruppen sind in beiden Konfigurationen verschieden, weshalb diese Isomeren eine Verschiedenheit fast aller physikalischer und gewisser chemischer Eigenschaften aufweisen.

Da die an die C-Atome gebundenen Atome oder Atomgruppen in einer Ebene liegen, ist eine optische Aktivität dieser Verbindungen nicht möglich.

Der Malein- oder Fumarsäure müßte nach der Strukturtheorie die gleiche Formel $\text{HOOC}^-\text{CH}=\text{CH}^-\text{COOH}$ beigelegt werden; bei räumlicher Auffassung erscheint ein verschiedener Aufbau selbstverständlich, wenn wir in der einen Säure die sog. plansymmetrische oder Cis-Form (Fig. 12), in der anderen Säure die sog. axialsymmetrische oder Trans-Form (Fig. 13) annehmen.

Fumarsäure giebt kein Anhydrid, hingegen die Maleinsäure, wie dies bei der Lagerung der Carboxylgruppen leicht begreiflich ist.

b. Verbindungen, welche mit dreien ihrer Valenzen aneinander gekettete C-Atome enthalten.

Hier sind die diesen C-Atomen entsprechenden Tetraeder mit 3 Eckpunkten, also mit je einer ihrer Flächen, zusammenhängend und bilden also eine doppelt dreiseitige Pyramide, so daß die beiden freien Valenzen ebenfalls wie bei a. in einer Ebene liegen. Die Möglichkeit von Isomerien ist hier nicht vorhanden.

Wird eine Bindung aufgehoben, so klappen die Tetraeder auf und die beiden gebundenen Atome oder Atomgruppen müssen übereinander liegen, also das Molekül plansymmetrisch werden.

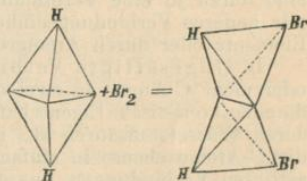
Werden zwei Bindungen aufgehoben, dann ist das System wie bei 2 a wieder um die gemeinsame Axe drehbar und die gegenseitige Lagerung der Atome an den beiden Tetraedern im voraus nicht mehr bestimmbar.

In derselben Weise können alle übrigen abnormen Isomeriefälle, soweit sie ungesättigte Verbindungen betreffen, erklärt werden;

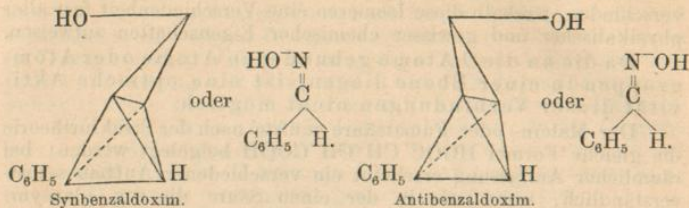
auch kann man in den meisten Fällen bereits mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit ableiten, welche Konfiguration jeder einzelnen der beobachteten isomeren Verbindungen entspricht.

4. Isomerien bei Stickstoffverbindungen.

Bei gewissen Oximen, Diazo- und Azoverbindungen, in welchen ein dreiwertiges Stickstoffatom mit zweien seiner Valenzen an ein Kohlenstoff- oder Stickstoffatom gebunden ist, treten Isomerien auf, welche sich gleichfalls nur dadurch erklären lassen, daß die drei Stickstoffvalenzen nicht in einer Ebene liegen, sondern, ähnlich wie die drei freien Valenzen eines der C-Atome in Fig. 6—11, im Raume verteilt sind. So stellt



man sich z. B. den Aufbau der beiden isomeren Benzaloxime $\text{HO} \text{N}=\text{OH} \text{C}_6\text{H}_5$ folgendermaßen vor, wobei solche Isomerien als Syn- und Antiformen unterschieden werden:



Einteilung der Kohlenstoffverbindungen.

Nach der Art der Bindung der Kohlenstoffatome unterscheidet man folgende drei Klassen:

1. Aliphatische Verbindungen (Fettkörper oder Methanderivate), Verbindungen, deren Moleküle nur offene Kohlenstoffketten enthalten; Fettkörper oder aliphatische Verbindungen (*ἄλιφας*, Fett) heißen sie, weil viele der hierher gehörenden Verbindungen, besonders die Säuren der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$, in Tier- und Pflanzenfetten vorkommen. Man unterscheidet:

a. Gesättigte Verbindungen. Die vierwertigen C-Atome sind durch je eine Verbindungseinheit aneinander gekettet, und alle anderen Verbindungseinheiten derselben durch Atome anderer Elemente oder durch Atomgruppen gesättigt.

b. Ungesättigte Verbindungen. Dieselben enthalten zwei oder mehr C-Atome in zwei oder dreifacher Bindung und haben die charakteristische Eigenschaft, sich mit Wasserstoff, den Halogenen, deren Wasserstoffsäuren etc. direkt zu verbinden, worauf sie dann die C-Atome ebenso in einfacher Bindung enthalten, wie die gesättigten Verbindungen, aus denen sie leicht durch Entziehung von Wasserstoff, Chlor etc. entstehen.

2. Aromatische Verbindungen (Benzolderivate), so genannt, weil viele Verbindungen dieser Abteilung zuerst in ätherischen Ölen, Harzen und anderen aromatisch riechenden Stoffen gefunden wurden. Dieselben unterscheiden sich von den aliphatischen Verbindungen dadurch, daß sie im Verhältnis zum Kohlenstoff einen sehr geringen Wasserstoffgehalt besitzen (ein der einfachsten Verbindung dieser Gruppe, dem Benzol, C_6H_6 , entsprechender, gesättigter Kohlenwasserstoff müßte die Formel C_6H_{14} haben, S. 278), aber sich dennoch wie