Einleitung.

1. Aufgabe der Stereochemie und Beziehungen der Stereochemie zur Strukturchemie.

Nimmt man die Existenz von Atomen an, die man sich als Massenpunkte oder Energiezentren mit bestimmten Eigenschaften denken kann, so muß sich für die Chemie die Aufgabe ergeben, an den Atomvereinigungen, die durch Zusammentritt von Einzelatomen entstehen, Beziehungen und Erscheinungen zu erforschen, die sich aus der räumlichen Stellung der Atome innerhalb der Moleküle ergeben.

Es ist jedoch hervorzuheben, daß Probleme dieser Art nur dann tatsächlich in Frage kommen, wenn durch die experimentelle Forschung bewiesen werden kann, daß die intramolekular zusammengehörigen Atome in bestimmten gegenseitigen Stellungen stabil verharren, d. h. ihre Plätze nicht spontan vertauschen können.

Notwendig ist die unveränderliche Lagerung der Atome innerhalb der Molekülgrenzen nicht; wir können uns sehr wohl Atomverbände denken, in denen die Einzelatome ihre Plätze infolge äußerer Ursachen so leicht zu ändern vermögen, daß ihre räumlichen Stellungen sich nicht durch bestimmte mittlere Gleichgewichtslagen ausdrücken lassen. So ist es z. B. möglich, daß sich diejenigen Molekülkomponenten, die elektrolytisch abdissoziieren können, in einem so beweglichen Zustande befinden, daß bestimmte Raumstellungen für sie nur selten in Betracht kommen.

Man muß es deshalb als unzulässig bezeichnen, wenn bestimmte Vorstellungen von intramolekularen Atomlagerungen, die sich aus der Untersuchung der Verbindungen eines Elementes ergeben haben, heute oft ohne experimentelle Begründung, durch Analogieschlüsse auf die Verbindungen anderer Elemente übertragen werden; die Berechtigung solcher Verallgemeinerungen muß in jedem einzelnen Falle durch das Experiment einwandfrei bewiesen werden, bevor sie als zulässig bezeichnet werden darf.

Es wird heute kaum mehr bezweifelt, daß die Verbindungen verschiedener Elemente, sowohl im chemischen als auch im physikalischen Verhalten, besondere Erscheinungen aufweisen, die nur dann verständlich werden, wenn die Annahme gemacht wird, daß ihre intramolekularen Stabilitätsverhältnisse eine Betrachtung der räumlichen Lagerung der Atome in ihren Molekülen als berechtigt erscheinen lassen. Die Gesamtheit der auf dieser Grundlage erklärten chemischen und physikalischen Tatsachen und die zu diesem Zwecke entwickelten Vorstellungen werden unter den Bezeichnungen „Raumchemie“ oder „Stereochemie“ zusammengefaßt.

Die Raumchemie erscheint historisch als eine natürliche Erweiterung der Strukturchemie, und es wird deshalb zum Verständnis der zu behandelnden Fragen beitragen, wenn wir zuerst das Verhältnis charakterisieren, in dem die Aufgaben der Struktur- und der Raumchemie zueinander stehen.

Die Strukturchemie verfolgt den Zweck, Aufschluß über diejenigen im Molekül herrschenden Atombeziehungen zu erlangen, die durch einen solchen Grad gegenseitiger Abhängigkeit der betreffenden Atome charakterisiert werden, daß infolge derselben die Zugehörigkeit der betreffenden Atome zum Molekül bedingt wird. Diese Abhängigkeit kommt in der sogenannten Aneinanderkettung der betreffenden Atome, durch Atombindungen, strukturell zum Ausdruck.

Durch den möglichst vollständigen Nachweis der im Molekül vorhandenen Atombindungen wird die innigere, gruppenweise Zusammengehörigkeit bestimmter Atome in den Molekülen festgestellt, und die innigeren Beziehungen der Atome zueinander erhalten durch Striche, welche die Atombindungen andeuten sollen, einen bildlichen Ausdruck. Die so entworfenen Molekülbilder nennen wir Strukturformeln; die strukturelle Gliederung in den Strukturformeln erfolgt nach Maßgabe des Grades der Abhängigkeit der Atome voneinander. Die Strukturbilder haben zuerst an den Kohlenstoffverbindungen präzise Gestalt angenommen; in den letzten Jahren konnten solche Strukturformeln aber auch für die Verbindungen zahlreicher anderer Elemente begründet werden, im besonderen für die Molekülverbindungen in den sogenannten Koordinationsformeln. Wir besitzen infolgedessen heute für die Konstitution der Verbindungen vieler Elemente bestimmte Strukturbilder, die ausdrücken sollen, daß in den Molekülen der betreffenden Verbindungen die Atome sich in stabiler Bindung mit dem Atom des Hauptelementes befinden, d. h. daß dieselben keine stetigen Verschiebungen ihrer räumlichen Bindungsorte erleiden.

Diese Strukturformeln werden auch Konstitutionsformeln genannt; sie bilden die wichtigste Grundlage für die Diskussion der räumlichen Lagerungen der Atome. Auf Grund der strukturellen Grundformeln lassen sich in der Regel eine größere Anzahl von Raumformeln aufstellen, und es ist eine der Hauptaufgaben der Stereochemie, dasjenige experimentelle Material zusammenzutragen, welches es ermöglichen soll, zu entscheiden, welche Raumformel in jedem gegebenen Falle die größte Wahrscheinlichkeit hat. Wir werden der wichtigen Strukturgrundlage bei räumlichen Betrachtungen niemals entbehren können, um so weniger, als es im Wesen der Strukturformeln liegt, nicht nur viele Fragen stereochemischer Art in sich einzuschließen, sondern auch dieselben zum Teil zu lösen; hieraus ergibt sich, daß eine scharfe Grenze zwischen Strukturchemie und Raumchemie nicht gezogen werden kann. Die Stereoformeln sind nichts weiter als vervollkommnete Strukturformeln, und sie haben den Zweck, das in den Strukturformeln entworfene Bild der Atombeziehungen durch Berücksichtigung räumlicher Verhältnisse vollständiger zu gestalten, als es unter alleiniger Verwendung der die Atombindungen markierenden Striche geschehen kann.

Die Chemie steht heute noch auf dem Standpunkte, Stereoformeln nur dann in die Diskussion zu ziehen, wenn die gewöhnlichen Strukturformeln für die Erklärung bestimmter Forschungsergebnisse nicht mehr

genügen. Daß hierbei die auffälligsten Erscheinungen, wie z. B. das Auftreten von Isomerien, in erster Linie Berücksichtigung gefunden haben, ist um so verständlicher, als die Isomerieerscheinungen infolge ihres ausgeprägten Charakters mannigfachere Angriffspunkte für die wissenschaftliche Untersuchung bieten als andere, weniger aus dem Rahmen des Gewöhnlichen hervortretende Erscheinungen; erst nach und nach ist man dazu gelangt, auch subtilere Eigenschaften mit der räumlichen Stellung der Atome in den Molekülen in Beziehung zu bringen.

Die heute in hoher Blüte stehende stereochemische Entwickelung muß es uns zum Schluß möglich machen, sämtliche Strukturformeln so in den Raum zu übersetzen, daß die Raumformeln in jedem einzelnen Falle ein Bild von den beständigen mittleren Gleichgewichtslagen der Atome in den Molekülen ergeben und die Abhängigkeit der Eigenschaften von dieser räumlichen Lagerung abzulesen gestatten. Daß wir davon heute noch sehr weit entfernt sind, braucht kaum hervorgehoben zu werden, fehlt doch noch für die Verbindungen vieler Elemente die notwendige strukturelle Grundlage, von der aus die stereochemische Behandlung erfolgen könnte. Immerhin ist doch schon vieles erreicht worden, und die nächste Zukunft ist gewiß berufen, große Fortschritte auf stereochemischem Gebiete zu zeitigen, denn die stereochemische Forschung, die vor elf Jahren nur den Kohlenstoff berücksichtigte, hat seit dieser Zeit die Verbindungen von nicht weniger als sechs anderen Elementen in den Kreis ihrer Betrachtungen gezogen.

2. Einteilung der stereochemischen Probleme.

Vergegenwärtigen wir uns ein Molekül, in dem die Atome stabile räumliche Lagerungen einnehmen, so werden sich bei dieser Betrachtung verschiedenartige Probleme ergeben.

a) Stereochemische Statik. Wir können uns z. B. das Molekül als fertiges Gebilde denken und diejenigen Fragen zu ergründen suchen, die sich auf die Art des Molekülbaues beziehen. Denjenigen Teil der Stereochemie, der sich mit der Beantwortung von Fragen über den räumlichen Bau der Moleküle befaßt, wollen wir als „Stereochemische Statik“ bezeichnen. Die zugehörigen Forschungen beschäftigen sich mit der Feststellung der Raumformeln der Verbindungen. Das beim gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse wichtigste Kapitel der stereochemischen Statik behandelt die Erklärung von Isomerieerscheinungen durch Raumformeln und die hervorragende Wichtigkeit dieses Kapitels hatte zur Folge, daß es bis heute als fast alleiniger Inhalt der stereochemischen Lehrbücher figurierte und mit dem allgemeinen Titel „Stereochemie“ bezeichnet wurde; wir umgrenzen es als „Stereoisomerie“.

b) Stereochemische Dynamik. Ganz anderer Art sind die Probleme, die sich ergeben, wenn wir den Erscheinungen nachgehen, welche sich infolge des Einflusses der räumlichen Lagerung der Atome bei Umformungen im Molekülbau zeigen, d. h. wenn wir die Abhängigkeit der chemischen Reaktionen von der räumlichen Stellung der Atome in Betracht ziehen. Die Fragen, die hierbei zu beantworten sind, gehören dem Gebiete der „Stereochemischen Dynamik“ an. Auch in der stereochemischen Dynamik können bestimmte, nahe verwandte Probleme zu größeren Gruppen zusammengefaßt werden, so z. B.

a) diejenigen, die Bezug haben auf die Kennzeichnung der Abhängigkeit des Verlaufs chemischer Reaktionen von der räumlichen Stellung der Atome in den Molekülen strukturell verschiedener Verbindungen, und b) diejenigen, welche dieselben Fragen bei strukturell identischen, aber räumlich verschieden gestalteten Molekülen erörtern.

Wenn wir das Entwickelte zusammenfassen, so könnten wir somit folgende Einteilung der stereochemischen Probleme aufstellen:

A. Stereochemische Statik.
   1) Die Raumformeln von Verbindungen ohne Stereoisomerie.
   2) Die Raumformeln stereoisomerer Verbindungen.

B. Stereochemische Dynamik.
   1) Ueber die Abhängigkeit chemischer Reaktionen von räumlichen Verhältnissen, die durch den strukturellen Bau bedingt werden.
   2) Ueber die Abhängigkeit chemischer Reaktionen von der verschiedenen räumlichen Lagerung der Gruppen in den Molekülen stereoisomerer Verbindungen.

c) Anordnung des Stoffes. Die stereochemisehen Tatsachen sind noch zu wenig zahlreich, als daß es ratsam oder auch nur möglich wäre, die Betrachtung schon auf Grund einer solchen Einteilung des Stoffes durchzuführen.

Wir werden deshalb darauf verzichten, nach dieser streng logischen Einteilung vorzugehen und werden den Stoff in anderer Weise anordnen. Die im folgenden getroffene Einteilung des Materials ist die folgende: Das Ganze zerfällt in zwei Teile; im ersten wird eine zusammenfassende Betrachtung der Stereoisomeren, in Bezug auf alle raumchemischen Fragen gegeben, und im zweiten Teil werden diejenigen raumchemischen Betrachtungen zusammengefaßt, welche sich auf Verbindungen beziehen, die nicht in stereoisomeren Formen auftreten. Dieser Einteilung des Stoffes entspricht die Einteilung des Buches in zwei Abschnitte, die folgende Titel führen:

1) Die Chemie der stereoisomeren Verbindungen (Stereoisomerie).
2) Die Stereochemie der Verbindungen, die nicht raumisomer sind.