nicht allgemein bekannt geworden sind, halte ich es nicht für überflüssig, auf diese Isomerieverhältnisse trotzdem nochmals aufmerksam zu machen.

Hr. P. Jacobson hatte auch die Freundlichkeit, hervorzuheben, dass die Beschränkung der Isomerie-Möglichkeiten nicht eintritt, wenn mehrcyclischen Gebilden auch noch eine Aenderung der Configuration eintritt, und wird die Einwendungen, die er mir brieflich macht meiner Anregung entsprechend, in der nachstehenden Mittheilung zu Kenntniss der Fachgenossen bringen.

654. P. Jacobson: Bemerkungen zur Stereochemie bicyclischer Systeme.

(Eingegangen am 28. October 1902).

In der vorstehenden Mittheilung erörtert Hr. Skraup die Isomeriemöglichkeiten bei bicyclischen Systemen unter der Voraussetzung, dass für das bicyclische System selbst nur eine einzige Configuration in Betracht kommt, eine Ursache für das Auftreten von Isomerieen der nach nur durch verschiedene Stellung der Substituenten gegeben wird. Die gleiche Voraussetzung macht Hr. Aschan¹⁾ bei seinen eingehenden Betrachtungen »zur Stereochemie der Ringsysteme«, zu denen durch seine schönen Untersuchungen in der Camphergruppe veranlasst wird; er geht hierbei von der Annahme aus²⁾, »dass die Kohlenstoffatome, welche die doppel- resp. mehrfach-cyclischen Kernsysteme bilden, die der geringsten Spannung entsprechende gegenseitige Stellung einnehmen«.

Es scheint mir nicht überflüssig hervorzuheben: einerseits, dass die Resultate, zu welchen Aschan und Skraup gelangen, nur unter dieser Voraussetzung gültig sind³⁾, — andererseits, dass Erfahrungen vorliegen, welche die Berechtigung eben dieser Voraussetzung sehr zweifelhaft erscheinen lassen.

Ein einfaches Beispiel wird dies erläutern. Die monocyclische Säure von der Formel I enthält in ihrem Molekül zwei ungleichartige

¹⁾ Aschan, Acta Soc. Scient. Fennicae Tomus 21, No. 5 [1895]. — Ann. d. Chem. 316, 200 [1901].

²⁾ Ann. d. Chem. 316, 204 [1901].

³⁾ Dies wird auch von Aschan — Ann. d. Chem. 316, 207 — betont.

asymmetrische Kohlenstoffatome (*); sie kann demnach in vier verschiedenen activen Modificationen existiren, welche paarweise zusammengehören: als *d*- und *l*-*cis*-Säure einerseits, und als *d*- und *l*-*trans*-Säure andererseits. Diese Säure ist nun nichts anderes als eine methyilirte Hexahydrophthalsäure; und da Baeyer¹⁾ nachgewiesen hat, dass sowohl die *cis*- wie die *trans*-Hexahydrophthalsäure je ein Anhydrid bilden, so ist es durchaus wahrscheinlich, dass auch jeder der vier activen Methylhexahydrophthalsäuren ein selbständiges Anhydrid zukommt, d. h. dass auch die bicyclische Verbindung von der Formel II in vier activen Modificationen erhältlich sein wird.

Diese Anhydride entsprechen aber dem Typus, den Skraup in der voranstehenden Mittheilung allgemein erörtert; ihre beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome bilden die Kreuzpunkte, in denen die drei Brücken des bicyclischen Systems zusammenstossen. Trotzdem ist die Existenz von vier Formen theoretisch ableitbar; sie erfordert nur, dass der fünfgliedrige, in obiger Formel II rechts geschriebene Ring in zweierlei verschiedenen Configurationen sich an den Hexamethylenring anschliessen kann; da die Anhydrisirung der beiden Hexahydrophthalsäuren beobachtet ist, so ist im besprochenen Falle auch die Realisirbarkeit der vier Formen durchaus wahrscheinlich.

Man könnte nun als wesentlich für die Realisirbarkeit der vier Formen die Bedingung betrachten, dass der eine Theilring — wie in dem oben gewählten Beispiel — ein heterocyclischer Ring ist. Aber auch gegen diese Auffassung, welche Aschan bereits andeutet²⁾, lassen sich Erfahrungen anführen. Wir wissen ja z. B., dass solche Ringketone, welche den inneren Säureanhydriden an Zahl der Ringglieder entsprechen, im Allgemeinen darstellbar sind; so entspricht dem Bernsteinsäureanhydrid (Formel III) das Cyclopentanon (Formel IV), dem Glutarsäureanhydrid das Cyclohexanon, dem Phthalsäureanhydrid das α - und β -Hydrindon.

Sollte demnach nicht auch das bicyclische Ringketon der Formel V:

in vier activen Formen erhältlich sein, welche den vier Formen des Anhydrids von der Formel II entsprechen?

¹⁾ Ann. d. Chem. 258, 216, 219 [1890]. — Theoretisches ebenda, S. 177.
Freilich steht sowohl in diesem Falle wie auch dem von Perkin (Journ. Chem. Soc. 65, 587, 935 [1894]) untersuchten, analogen Fall der Pentamethylenedicarbonsäuren noch der Nachweis aus, dass beide Anhydride die einfache Molekularformel besitzen.

²⁾ Ann. d. Chem. 316, 207 [1901].

Theoretisch construierbar sind die vier activen Formen bei Gegenwart zweier ungleichartig asymmetrischer Kohlenstoffatome in jedem Fall. Für die Bredt'sche Campherformel (VI) leuchtet dies zu, wenn man sie aus der Formel VII eines Trimethylcyclopentanons

entstehen lässt, indem man zwei Wasserstoffatome durch die Aethylen-Brücke ersetzt. Denn dieses Trimethylcyclopentanon der Formel VII enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, existirt mithin in einer *d*- und einer *l*-Form. In jede einzelne dieser Formen kann man auf zweierlei Weise die Aethylen-Brücke einsetzen, indem man Letztere entweder zwei *cis*-Wasserstoffatome oder zwei *trans*-Wasserstoffatome vertreten lässt¹⁾.

Ganz ähnlich wie bei den gesättigten bicyclischen Verbindungen liegen die Verhältnisse bei ungesättigten monocyclischen Körpern, worauf mein Mitarbeiter C. Harries in der soeben erschienenen Lieferung des Lehrbuches von Meyer-Jacobson hinweist²⁾.

Freilich ist zuzugeben, dass manche der Ringconfigurationen, welche man zur Construction sämtlicher Formen in Betracht ziehen muss, — in unseren heutigen Modellen dargestellt — starke Spannungen aufweisen und daher vielleicht »gezwungen« erscheinen. Un-

¹⁾ Man kann natürlich auch von dem carbonylfreien Fünfring ausgehen und in diesen die Brücke —CO.CH₂— einsetzen oder in den Sechsring die Brücke —C(CH₃)₂—. Man überzeugt sich aber am Modell leicht, dass es für das Resultat gleichgültig ist, von welchem der drei Theilringe man zum Aufbau des bicyclischen Systems ausgeht; denn die anfänglich verschiedenartig aussehenden Combinationen, welche man nach den drei Verfahren erhält, lassen sich — soweit sie einander in der Anordnung entsprechen — durch Drehungen ohne Lösung einer Bindung in einander überführen. Es bleiben aber immer die vier Configurationen — *d*- und *l*-*cis*-Form und *d*- und *l*-*trans*-Form — übrig, welche in einander durch keine Drehung ohne Lösung von Bindungen zu verwandeln sind, und denen demnach selbständige Existenzfähigkeit zugeschrieben werden muss.

Für die Ueberlegungen am Modell construirt man zweckmässig zunächst die beiden Kreuzungs-Kohlenstoffatome [:CH und :C(CH₃)] und die drei Brücken [—CH₂.CH₂—, —C(CH₃)₂—, —CO.CH₂] — Letztere mit festen Verbindungsgliedern — und setzt diese 5 Theile mit Hülfe von beweglichen Gliedern (Kautschukschläuchen oder dergl.) zusammen.

²⁾ V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie Bd. II. Th. I, S. 776 (Leipzig 1902).

Derzeitigen Erfahrungen scheinen mir aber kaum ein Recht zu geben, aus diesem Umstand die Unwahrscheinlichkeit gewisser Configurationen zu folgern, sondern berechtigen uns wohl höchstens zu der Prognose, dass gewisse Configurationen labil, andere stabil sein werden, wie dies bei den *cis-trans*-isomeren Säureanhydriden beobachtet ist. Würden die Kohlenstoffatome zu cyclischen Gebilden sich nur in derjenigen Lagerung zusammenfügen, welche im Sinne unserer Modelle die geringste Spannung mit sich bringt, so müsste ja der Hexamethylenring eine der Sachse'schen spannungslosen Normalconfigurationen¹⁾ annehmen. Die Beobachtungen über Isomerie in der heute schon recht ausführlich durchgearbeiteten Hexamethylengruppe sprechen aber dafür, dass gemäss Baeyer's Auffassung die sechs Ringkohlenstoffatome in einer und derselben Ebene angeordnet sind, obwohl diese Anordnung eine gewisse Ablenkung der Valenzrichtungen erfordert. Auch darauf kann in diesem Zusammenhang hingewiesen werden, dass gerade dasjenige Kohlenstoffringssystem²⁾:

welches — im Modell dargestellt — unter allen bicyclischen Combinationen durch vollkommene Spannungslosigkeit und vollendete Symmetrie hervorragt, uns bisher weder in den Molekülen natürlicher Stoffe entgegengetreten noch vom Synthetiker verwirklicht worden ist. Der von Baeyer³⁾ 1892 angekündigte Versuch, einen Abkömmling dieses Systems nach der Gleichung:

¹⁾ H. Sachse, diese Berichte 23, 1363 [1890].

²⁾ Eine nähere Beschreibung und den Nachweis der Spannungslosigkeit findet man bei Aschan, Acta, S. 123—124 Anm. Das Modell construirt man leicht aus dem Hexamethylen-Modell in der »unsymmetrischen« Normal-Configuration Sachse's, indem man diejenigen beiden Para-Kohlenstoffatome, welche mit keinem zweiten Paare von Para-Kohlenstoffatomen in einer Ebene liegen, durch eine Zweikohlenstoffbrücke verbindet.

³⁾ Baeyer, diese Berichte 25, 2122 [1892].

zu gewinnen, scheint ergebnisslos verlaufen zu sein, sollte aber — Anbetracht der Reactionsfähigkeit des Natrium-Succinylobernsteinsäureesters und der durch mehrere Beispiele festgestellten Verwendbarkeit des Aethylenbromids für ähnliche Synthesen — zu dem gewünschten Ziele führen¹⁾, falls eine »Neigung« für das Zustandekommen der Atomanordnung besteht.

Die obigen Betrachtungen wurden veranlasst durch die Einsendung der vorstehend abgedruckten Mittheilung von Hrn. Skraup an die Redaction der »Berichte« und zunächst (zum grössten Theil wenigstens) brieflich Hrn. Skraup zur Kenntniss gebracht. Indem ich sie — obgleich selbst an der experimentellen Bearbeitung der einschlägigen Fragen nicht betheiligt — veröffentlichte, folge ich der Anregung des verehrten Collegen in der Erwägung, die Erforschung der bicyclischen Systeme könnte vielleicht durch den Hinweis gefördert werden, dass man sich nicht zu sehr durch Vorstellungen beeinflussen lassen möge, welche von vornherein die Verwirklichung gewisser Configurationen auszuschliessen scheinen.

655. W. Connstein, E. Hoyer und H. Wartenberg: Ueber fermentative Fettspaltung.

(Vorgetragen in der Sitzung am 10. November 1902 von Hrn. W. Connstein.)

Gelegentlich pflanzenphysiologischer Untersuchungen haben Green und, unabhängig von ihm, Sigmund³⁾ die Beobachtung gemacht, dass beim Zerreiben ölhaltiger Pflanzensamen mit Wasser allmählich eine Reaction auftritt, welche sie auf die Bildung freier Fettsäuren zurückführten. Die Autoren haben hieraus auf die Existenz eines fettspaltenden Ferments in den Pflanzensamen geschlossen.

Zwar sind die Schlussfolgerungen der genannten Autoren keineswegs unanfechtbar, allein, selbst zugegeben, dass ihre Theorie richtig wäre, so fällt es auf, dass die lipolytischen Effecte, welche sie beobachteten, sich in äusserst geringen Grenzen bewegten. Dies könnte man, wenn man den Green'schen Ausführungen folgt, dadurch

¹⁾ Es erscheint hierfür unwesentlich, ob der Succinylobernsteinsäure das Carboxäthyle in *cis*- oder *trans*-Stellung enthält, wenn man, den heutigen Anschauungen entsprechend, die Natrium-Verbindung von der Enol-Form ableitet, bei deren Bildung der Unterschied zwischen *cis*- und *trans*-verschwinden müsste.

²⁾ Proc. Royal Soc. 48, 370 [1890].

³⁾ Monatsh. f. Chem. 11, 272 [1890]; vergl. auch Sitzungsber. d. k. Akademie der Wissensch. in Wien. Mathem.-Naturw. Klasse Bd. C., Abth. 1. Juli 1891.