

lösliche Dipententetrabromid auskristallisiert<sup>1)</sup>. Es kann übrigens keinem Zweifel unterliegen, dass das Dipententetrabromid eine racemische Verbindung ist, wie es Wallach auch stets ansah.

Zum Schluss darf ich noch darauf hinweisen, dass aus der grossen Temperaturerniedrigung, die beim Vermischen von *d*- und *l*-Coniin entsteht, mit Sicherheit auf die racemische Natur des synthetischen Coniins geschlossen werden kann.

Hrn. Dr. Klingenstein, der mich bei den Versuchen bestens unterstützte, sage ich herzlichen Dank.

#### 410. A. Ladenburg: Ueber molekulare Symmetrie und Asymmetrie.

(Eingegangen am 7. August.)

Seit die Lehre von dem asymmetrischen Kohlenstoff die Grundlage eines erheblich anwachsenden Wissenszweigs geworden ist, müssen von dem Chemiker Kenntnisse über stereometrische Verhältnisse gefordert werden, die er seit Abgang von der Schule event. schon vergessen hat. So mag es kommen, dass hinsichtlich dieser Dinge Irrthümer vorkommen, die z. Th. nicht ganz unerheblich sind. Auf einen solchen möchte ich hier hinweisen.

Vielfach ist die Ansicht verbreitet, dass ein Körper oder ein Molekül Enantimorphie zeige, sobald es keine Symmetrieebene besitzt, und doch ist dieser Satz nicht richtig.

Zweifellos ist ein Körper (Molekül) mit seinem Spiegelbild identisch, d. h. er kann nicht in enantimorphen Formen auftreten, wenn er eine Symmetrieebene aufweist. Eine Symmetrieebene theilt eben bekanntlich einen Körper in 2 Hälften, von denen die eine Hälfte das Spiegelbild der andern ist.

Doch giebt es auch Körper, die keine Symmetrieebene besitzen und doch mit ihrem Spiegelbild identisch sind. Der Fall ist nicht häufig, er findet sich aber z. B. bei den Diazipiperazinen realisiert<sup>2)</sup>.

Von diesen haben einige die Formel  $\text{PN} \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{CHR} \\ \text{CHR} \cdot \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{NP}$ . Offenbar können sie in 2 Formen auftreten, die meist als *cis-trans*-Isomerie bezeichnet wird. Keine dieser beiden Formen (vergl. Fig. 1 und 2) besitzt eine Symmetrieebene; sie sollten sich also beide in 2 optisch

<sup>1)</sup> Wie mir Hr. Prof. Wallach mittheilt, hat er schon früher denselben Versuch mit demselben Erfolg ausgeführt.

<sup>2)</sup> Vergl. Bischoff, Diese Berichte 23, 1977; 25, 2950.

Isomere spalten lassen, so dass im Ganzen 4 Isomere eines solchen Körpers zu erwarten wären<sup>1)</sup>.

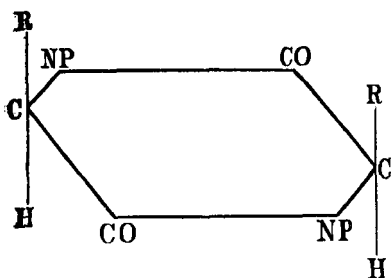


Fig. 1.

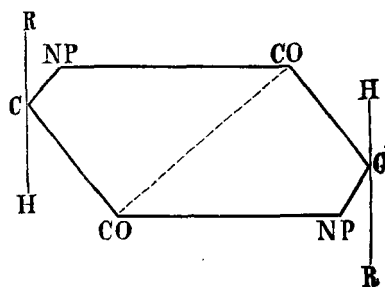


Fig. 2.

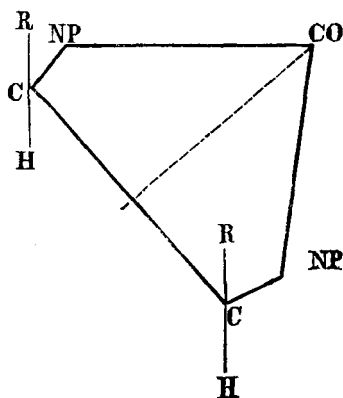


Fig. 3.

Andrerseits hat die Formel  $\text{PN} \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{CHR} \\ \text{CHR} \cdot \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{NP}$  2 gleiche asymmetrische Kohlenstoffatome. Es dürften also wie bei der Weinsäure nur 3 isomere Formen, von denen 2 activ sind, auftreten.

Dieser eigenthümliche Widerspruch hat mich veranlasst, der Sache näher zu treten. Die Lösung des Widerspruchs habe ich in dem Satze gefunden, dass auch Moleküle, die eine Pseudosymmetrieebene besitzen, mit ihrem Spiegelbild identisch sind. Unter Pseudosymmetrieebene verstehe ich eine Ebene, die das Molekül in 2 Hälften theilt, sodass die eine Hälfte durch Drehung zum Spiegelbild der anderen Hälfte wird.

<sup>1)</sup> Vergl. auch van't Hoff: Die Lagerung der Atome im Raum, 2te Auflage S. 87.

Fig. 2 hat eine solche Pseudosymmetrieebene, die durch die Punkte CO . CO hindurchgeht. Schneidet man die Figur in dieser Richtung entzwei, dreht die eine Hälfte und legt sie wieder an, so erhält man Fig. 3, die nun aus 2 symmetrischen Hälften besteht. Auch kann man sich durch ein Modell leicht überzeugen, dass Fig. 2 mit ihrem Spiegelbild identisch ist<sup>1)</sup>.

Bei diesen Betrachtungen ist auf die Asymmetrie des Stickstoffs keine Rücksicht genommen. Würde ein Körper der bezeichneten Art in mehr als 2 optisch activen Formen auftreten, so müssten darin neue Beweise für die Asymmetrie des Stickstoffs gefunden werden.

#### 411. G. Werner: Ueber einige neue Derivate des *m*-Oxybenzaldehyds.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 7. August.)

Auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Ladenburg habe ich es unternommen, die Einwirkung von fetten und fettaromatischen Säuren auf *m*-Oxybenzaldehyd näher zu untersuchen. Tiemann und Ludwig<sup>2)</sup> hatten den Aldehyd mit essigsaurem Natrium condensirt, wobei sie die Acetmetacumarsäure erhielten. Ich wollte diese Untersuchung auf eine Anzahl anderer Säuren ausdehnen.

Den zu diesen Versuchen nöthigen Aldehyd erhielt ich aus den Höchster Farbwerken, denen ich dafür meinen besten Dank ausspreche.

Ich liess zuerst auf den Aldehyd Bernsteinsäure einwirken, konnte aber kein günstiges Resultat erbalten.

Molekulare Theile von *m*-Oxybenzaldehyd, sorgfältig getrocknetem bernsteinsaurem Natrium und die vierfache Menge Essigsäureanhydrid wurden in einem mit Rückflusskühler versehenem Kolben 4—5 Stunden im Sieden erhalten. Das Reactionsproduct wurde, ehe es erstarrte, in heisses Wasser eingetragen, worauf sich ein fester, brauner Körper abschied. Derselbe wurde mit kohlensaurem Natrium gekocht und die abfiltrirte hellbraune Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt. Der sich abscheidende eisenoxydhydratähnliche Niederschlag konnte aus keinem Lösungsmittel, weder aus Alkohol noch Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform umkrystallisirt werden. Ich änderte die Reactionsbedin-

<sup>1)</sup> In der Krystallographie sind ähnliche Erscheinungen unter dem Namen »Zwillingsbildung« längst bekannt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 2043.