

629. Adolf Baeyer: Systematik und Nomenclatur bicyclischer Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 27. December.)

Da sich in der letzten Zeit das Bedürfniss nach einer allgemeinen Nomenclatur bicyclischer Gebilde herausgestellt hat, erlaube ich mir dafür folgende Vorschläge zu machen.

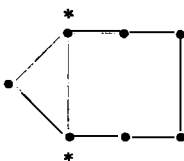
Der Theorie nach giebt es drei Klassen bicyclischer Kohlenwasserstoffe:

1. Solche, welche kein beiden Ringen gemeinschaftliches Kohlenstoffatom enthalten, z. B. Diphenyl: Biscyclane;
2. welche ein beiden Ringen gemeinschaftliches quaternäres Kohlenstoffatom enthalten: Spirocyclane, von »spira« die Brezel;
3. welche zwei oder mehr beiden Ringen gemeinschaftliche Kohlenstoffatome enthalten.

Die Nomenclatur der den beiden ersten Klassen angehörigen Kohlenwasserstoffe begegnet keinen Schwierigkeiten, es soll daher hier nur die dritte Klasse in Betracht kommen, welche Kohlenwasserstoffe aus der Terpen- und Campher-Gruppe, sowie Inden, Naphtalin u. s. w. umfasst. Ein derartiges Gebilde wird im Folgenden als ein »bicyclisches« bezeichnet werden.

Jeder bicyclische Kohlenwasserstoff enthält zwei tertiäre Kohlenstoffatome, die dreimal entweder direct oder durch zwischengelagerte Atome mit einander verbunden sind. Diese Verbindungen heissen Brücken, und werden durch die Anzahl der Kohlenstoffatome, aus denen sie bestehen, bezeichnet. Die Zahl 0 bedeutet die directe Verbindung der beiden tertiären Atome, die Zahl 1 die Zwischenlagerung eines Atoms u. s. w. Es ergibt sich daraus, dass die Constitution eines jeden bicyclischen Kohlenwasserstoffs durch die drei Zahlen ausgedrückt wird, welche die Anzahl der Brückenkohlenstoffatome bezeichnen. Diese drei Zahlen sollen die »Charakteristik« heissen, und in eine eckige Klammer eingeschlossen werden. Der Kohlenwasserstoff mit 5 Atomen Kohlenstoff wird Bicyclopentan genannt u. s. w., die Charakteristik wird in den Namen eingefügt.

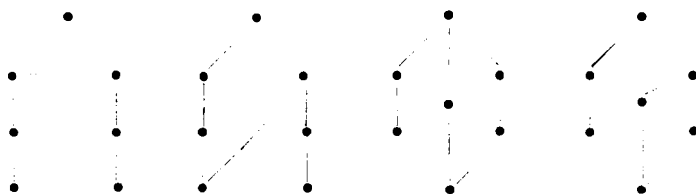
Als Beispiel mag das Norcaran von Buchner¹⁾ dienen, in welchem die beiden tertiären Kohlenstoffatome durch Sterne bezeichnet sind.



¹⁾ Diese Berichte 33, 3453.

Die eine Brücke ist direct, die Anzahl der Glieder ist also 0, die zweite Brücke besteht aus einem, die dritte aus 4 Kohlenstoffatomen, dieselben werden daher durch die Zahlen 1 und 4 ausgedrückt. Die Charakteristik des Norcarans ist daher [0, 1, 4]. Die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome ist um 2 grösser als die Quersumme der Charakteristik, weil die beiden tertiären Kohlenstoffatome noch hinzukommen. Der Name des Norcarans ist daher: Bicyclo-[0, 1, 4]-heptan.

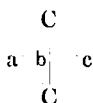
Die Formeln der vier möglichen Bicycloheptane sind folgende:



| Alter Name | Neuer Name |
|------------------|---------------------------|
| Norcaran | Bicyclo-[0, 1, 4]-heptan |
| — | Bicyclo-[0, 2, 3]-heptan |
| Norcamphan . . . | Bicyclo-[1, 2, 2]-heptan |
| Norpinan | Bicyclo-[1, 1, 3]-heptan. |

In diesem Namen sind vier Zahlen enthalten, eine ist überflüssig, da man z. B. die Anzahl der Gesamtkohlenstoffatome aus der Charakteristik ableiten kann. Indessen dürfte es sich doch der schnelleren Uebersicht halber empfehlen, auch die Gesamtzahl im Namen auszudrücken.

Will man aus der Zeichnung die Charakteristik ableiten, so braucht man nur die Glieder der drei Brücken zu zählen. Umgekehrt erhält man aus der Charakteristik die Zeichnung, wenn man die beiden tertiären Kohlenstoffatome auf das Papier bringt, und zwischen ihnen drei Brücken construirt, deren Gliederzahl der Charakteristik entspricht. Wenn a, b, c drei beliebige Reihen von Kohlenstoffatomen bedeuten, so ist daher die allgemeine Formel eines bicyclischen Systemes:



von der Gesamtzahl der Kohlenstoffatome: $a + b + c + 2$.

Dementsprechend lassen sich alle möglichen Fälle für eine bestimmte Gesamtzahl nach folgenden mathematischen Regeln ableiten:

1. Die Zahl 0 kann in der Charakteristik nur einmal vorkommen, weil zwei Nullen eine doppelte Bindung bedeuten.

2. Die höchste Zahl in der Charakteristik ist $n - 3$, weil die beiden tertiären Kohlenstoffe in derselben nicht mitgerechnet werden, und weil zwei Nullen nicht vorkommen können.

3. Die Reihenfolge der Zahlen in der Charakteristik hat keine Bedeutung.

4. Die Quersumme der Charakteristik ist $n - 2$.

5. Die grösste Zahl der Charakteristik kann nicht einen kleineren Betrag erreichen als $\frac{n-2}{3}$, wenn dies eine ganze Zahl ist. Enthält diese Zahl einen Bruch, so muss sie nach oben abgerundet werden. Für $n = 12$ ist z. B. $\frac{n-2}{3} = 3\frac{1}{3}$. Der kleinste Betrag der grössten Zahl in der Charakteristik ist daher 4.

Beispiele:

$$n = 11.$$

Quersumme 9. Grösste Zahl der Charakteristik 8. Kleinster Betrag der grössten Zahl 3.

8, 1, 0.
 7, 2, 0; 7, 1, 1.
 6, 3, 0; 6, 2, 1.
 5, 4, 0; 5, 3, 1; 5, 2, 2.
 4, 4, 1; 4, 3, 2.
 3, 3, 3.

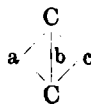
$$n = 10.$$

Quersumme 8. Grösste Zahl 7. Kleinster Betrag der grössten Zahl 3.

7, 1, 0.
 6, 2, 0; 6, 1, 1.
 5, 3, 0; 5, 2, 1.
 4, 4, 0; 4, 3, 1; 4, 2, 2.
 3, 3, 2.

Ein weiterer Vortheil der neuen Betrachtungsweise besteht darin, dass man bei der Sprengung eines Ringes die Gliederzahl des zurückbleibenden aus der Charakteristik unmittelbar ablesen kann. Dies Problem kann sogar in der grössten Allgemeinheit gelöst werden.

Geht man von der allgemeinen Form bicyclischer Systeme



aus, so sieht man, dass drei verschiedene Brücken gesprengt werden können, also auch drei verschiedene einfache Ringe zurückbleiben.

entsprechend den Paaren von intact gebliebenen Brücken: a, b; a, c; b, c. Die Anzahl der Glieder dieser drei Ringe beträgt:

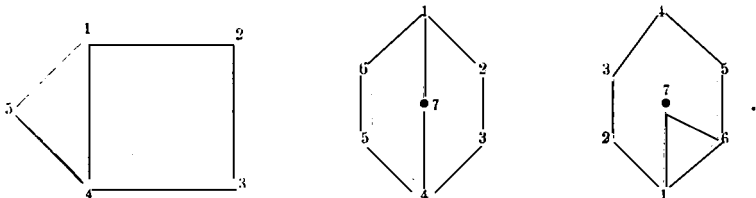
$$a + b + 2; \quad a + c + 2; \quad b + c + 2.$$

Beispiel: Sprengt man einen Ring in dem bicyclischen System von der Charakteristik [0, 2, 3], so hinterbleiben die drei Ringe $0 + 2 + 2 = 4$; $0 + 3 + 2 = 5$; $2 + 3 + 2 = 7$. Die Charakteristik ist daher ein viel bequemer Mittel für die Discussion des Verhaltens eines solchen Systems bei der Sprengung eines Ringes, als die Zeichnung es ist.

Die Numerirung bicyclischer Systeme ist ein Problem welches in allgemeiner Weise nicht befriedigend gelöst werden kann. Man vermag wohl eine Regel für alle solche Systeme aufzustellen, sprengt man aber einen Ring, so wird in vielen Fällen die Ordnung in der Numerirung gestört. Da andererseits eine allgemeine Regel für die Nomenclatur bicyclischer Ringe nothwendig ist, schlage ich vor, folgendermaassen zu verfahren:

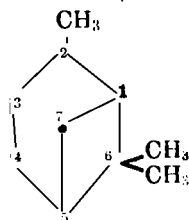
Ein tertiäres Kohlenstoffatom erhält die Nummer 1, bei der weiteren Zählung durchläuft man zuerst die längste, dann die mittlere und endlich die kürzeste Brücke unter Ueberspringung des Anfangspunktes.

Beispiele:



Die Nummer des zweiten tertiären Kohlenstoffatoms erhält man, wenn man die grösste Zahl der Charakteristik um 2 vermehrt. In zweifelhaften Fällen wählt man bei Substitutionsproducten unter den beiden tertiären Kohlenstoffatomen den Anfangspunkt der Numerirung derart aus, dass der Substituent die kleinstmögliche Zahl, wenn nur eine Substitution stattfindet, und bei zwei Substitutionen die leichtere Gruppe, die kleinere Zahl erhält.

Beispiel:



Schliesslich bemerke ich, dass ich die Frage nach der Numerierung nicht für erledigt halte, und gern einem besseren Vorschlage zustimmen würde.

Heterobicyclische Systeme können übrigens auch in Bezug auf ihre Configuration durch eine Charakteristik ausgedrückt werden. So kommt z. B. den Substanzen der Harnsäuregruppe dieselbe Charakteristik [0, 3, 4] wie dem Inden und dem Indol zu.

Auf die Nomenclatur tricyclischer Systeme lässt sich dasselbe Princip anwenden, es scheint aber heutzutage noch kein Bedürfniss dafür vorzuliegen.

630. R. Albert: Einfacher Versuch zur Veranschaulichung der Zymase-Wirkung.

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirtschaftl. Hochschule zu Berlin.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. R. Albert.)

E. Buchner¹⁾ hat kürzlich ein Verfahren mitgetheilt, nach welchem es gelingt, Hefe durch geeignetes Trocknen und darauffolgendes Erhitzen abzutöden, ohne die darin enthaltene Zymase zu zerstören. Schon vor einiger Zeit habe ich ferner in Gemeinschaft mit E. Buchner festgestellt²⁾, dass aus Hefepresssaft das Gährung erregende Enzym mittels Alkohol-Aether ausgefällt und ohne an Gährkraft einzubüssen, in eine dauernd haltbare Form übergeführt werden kann. Es war mir daher sehr wahrscheinlich, dass auch die in frischer Hefe befindliche Zymase durch eine ähnliche Behandlung fixirt werden könne. In der That gelingt es, Hefe durch Eintragen in Alkohol-Aether zu töden, ohne ihre Gährwirkung aufzuheben, und es ist dadurch ein Verfahren gegeben, welches künftig gestattet, ohne Anwendung einer hydraulischen Presse, Zymase aus Hefe zu gewinnen. Gleichzeitig ist damit ein weiterer schwerwiegender Beweis für die Enzymnatur der Zymase erbracht und voraussichtlich auch bald die Forderung C. Wehmer's³⁾ erfüllt, welcher nicht eher an einen enzymatischen Vorgang bei der alkoholischen Gährung glauben will, als bis ein im Handel erhältliches Product geschaffen ist, welches Jedem die Nachprüfung gestattet.

Experimentelles.

Frisch aus der Brauerei bezogene Hefe wird — nachdem sie mehrmals gewaschen ist — durch Coliren und Auspressen von anhaftendem Wasser möglichst befreit. 250g dieser Masse werden nun durch ein Haarsieb hin-

¹⁾ Diese Berichte 33, 3307.

²⁾ Diese Berichte 33, 266, 971.

³⁾ Chemikerzeitung, Cöthen, 24 (1900), 604.