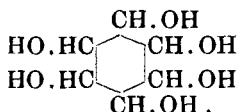


558. **Ossian Aschan: Zur Stereochemie der alicyclischen Verbindungen.**

(Eingegangen am 2. August 1902.)

Die Theorie von van 't Hoff und Le Bel enthält zwei Sätze, welche auseinander zu halten sind. Der erste giebt an, dass die Valenzrichtungen des Kohlenstoffatoms nicht in einer, sondern paarweise in zwei sich schneidenden Ebenen vertheilt sind, wie es ihre tetraëdrische Gruppierung verlangt. Nach der zweiten wäre die bei gewissen organischen Verbindungen auftretende optische Activität mit dem Vorhandensein des asymmetrischen, mit vier verschiedenen Gruppen verbundenen Kohlenstoffatoms verknüpft.

Während der erste Satz von der tetraëdrischen Gruppierung für den Ausbau der Structurlehre zur Stereochemie von fundamentaler Bedeutung gewesen ist, hat dagegen der zweite von dem asymmetrischen Kohlenstoffatom bei Weitem nicht dieselbe Bedeutung, schon aus dem Grunde, weil er sich auf die verhältnissmässig wenig zahlreichen activen Körper bezieht. Seine rein chemische Anwendbarkeit beschränkt sich, bis auf wenige Ausnahmen, auf Constitutionsbestimmungen; hierin ist die Theorie von dem asymmetrischen Kohlenstoffatom ein häufig angewandtes Hilfsmittel, besonders bei Verbindungen der aliphatischen Reihe, welche einfachere Symmetrieverhältnisse aufweisen. Sie macht die Anwendung von Modellen meistens überflüssig und dient dadurch zur Vorhersagung der optischen Activität und der Zahl der möglichen Isomeren. Da die Activität resp. Inactivität eines Körpers, dem genialen Gedanken Pasteur's gemäss, schliesslich auf der Asymmetrie resp. Symmetrie des betreffenden Moleküles beruht, so ist der zweite Satz der Theorie von van 't Hoff und Le Bel nur dann zweckmässig, wenn es sich zeigen würde, einerseits, dass das asymmetrische Kohlenstoffatom immer Asymmetrie erzeugt, und andererseits, dass jedes asymmetrische Molekül wenigstens ein asymmetrisches, mit vier verschiedenen Gruppen verbundenes Kohlenstoffatom enthält. Die Inactivität der Körper vom Mesoweinsäure-Typus schränkt die erste Bedingung ein. Für die zweite sind die Ausnahmen bisher nicht discutirt worden, wenigstens nicht in dem Sinne, dass sie die Theorie wesentlich beeinträchtigen resp. aufheben. Eine Ausnahme der letzteren Art bildet z. B. der Inosit:



welcher bekanntlich in zwei activen Modificationen auftritt, obwohl jedes darin enthaltene Kohlenstoffatom mit zwei structurell gleichen

Gruppen, nämlich den beiden gleichen Ringelementen verbunden ist. Ueber die Existenz und Configuration der beiden activen Inosite giebt uns die Theorie von dem asymmetrischen Kohlenstoffatom keine Kunde. Darüber, sowie über die Vorhersagung der übrigen sieben inactiven Modificationen des Inosits erhalten wir nur unter Beachtung der Symmetrieverhältnisse des Moleküls im Sinne Pasteur's Aufschluss.

Dieser Fall ist keineswegs der einzige, in welchem diese Theorie versagt; Aehnliches kommt auch bei anderen Gebilden vor, welche, wie der Inosit, eine mehrfache Symmetrie in der Formel aufweisen. In der letzten Zeit mit einer Zusammenstellung über die Chemie der alicyclischen Verbindungen beschäftigt, habe ich auch die Stereochemie derselben etwas eingehender behandelt. Im Folgenden werden einige neue Gesichtspunkte aus diesem Gebiete, welche u. a. auch die obigen Gesichtspunkte betreffen und vielleicht Beachtung verdienen, kurz vorgeführt. Es mag die Bemerkung vorausgeschickt werden, dass es möglich ist, die stereomeren Formen der alicyclischen Reihe, auch die optisch activen, ohne Benutzung der Vorstellung von dem asymmetrischen Kohlenstoffatom darzustellen. Dieser Begriff findet im Folgenden nur dann Erwähnung, wenn es sich um die Darlegung seiner Unzulänglichkeit handelt.

Bei den meisten complicirter gebauten Körpern der alicyclischen Reihe ist die Anwendung von Modellen¹⁾ ziemlich unbequem. Ich sah mich daher nach einem Hilfsmittel um, welches gestatten würde, die verschiedenen Stereoisomeren auf dem Papier darzustellen, was mir auch gelang. Folgende graphische Methode gründet sich auf die mit den Thatsachen übereinstimmende Voraussetzung, dass die Ringatome der Polymethylensysteme in einer Ebene liegen.

Denkt man sich die Ebene des Kohlenstoffringes einer alicyclischen Verbindung vertical gegen die Ebene des Papiers stehend, so kann jene, falls die Ringatome in einer Ebene liegen (siehe oben), durch eine gerade Linie dargestellt werden. Man zählt nun die Substituenten, wie gewöhnlich, in der Richtung des Uhrzeigers, bezeichnet sie mit Buchstaben und schreibt sie, je nachdem sie oberhalb oder unterhalb der Ringebene liegen, über oder unter die projicirte Linie auf. Dabei muss eine eventuelle Symmetrie in der Structurformel beachtet werden und zum Ausdruck kommen. Die Wasserstoffatome an den substituirtten C-Atomen, sowie die unsubstituirtten

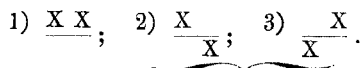
¹⁾ Wenn es sich um die Benutzung von Modellen handelt, haben sich die von P. Jacobson erfundenen, welche von der Firma L. Desaga in Heidelberg zu billigen Preisen geliefert werden, am besten bewährt; zwei Kästchen von diesen Modellen liefern ein genügendes Material, um selbst die complicirtesten Verbindungen zu veranschaulichen.

Methylengruppen werden gewöhnlich fortgelassen; stehen aber zwei oder mehrere, innerhalb der Totalformel symmetrisch gelegene Gruppen zu einer weiteren unsymmetrisch, so wird eine der Methylengruppen durch einen verticalen Strich bezeichnet, um die Asymmetrie des Körpers anzugeben. Zu beachten ist, dass nur diejenigen Formen einer gewissen Structur identisch sind, welche entweder direct oder nach einer Drehung um 180° in der Ebene des Papiers zur Deckung gebracht werden können. Nur unter Berücksichtigung dieses Umstandes können die Formeln statt der Modelle benutzt werden.

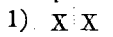
1. Monocyclische gesättigte Verbindungen.

Folgende Beispiele mögen das Gesagte erläutern:

I. Trimethylencarbonsäure, $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ · Mögliche Formen ($\text{CO}_2\text{H} = \text{X}$):



Man findet an diesen Formeln gleich, welche Formeln inactiv, welche activ sind. Durch das Schema 1) kann eine Symmetrieebene gelegt werden, welche auf dem Papier als eine punktirte Linie auftritt:

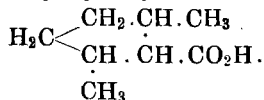


Dies ist bei 2) und 3) nicht möglich; an diesen beiden Formen beobachtet man aber gleich, dass sie Spiegelbilder sind:

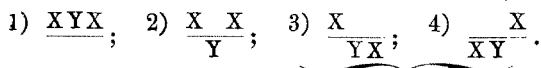


Die für die Trimethylencarbonsäure gegebenen Formelbilder sind anwendbar auch für die 1.2-Dicarbonsäuren der anderen Polymethylensysteme, für die 1.3-Dicarbonsäuren des Penta-, Hexa- und Heptamethylens und für die 1.4-Dicarbonsäure des Heptamethylens, ferner für die übrigen gleich constituirten Biderivate dieser Kohlenwasserstoffe, wie die Alkohole, Chloride, Amine etc.

II. Ein complicirteres Beispiel bilden die von J. Wislicenus ¹⁾ dargestellten 2.5-Dimethylcyclopentan-1-carbonsäuren:

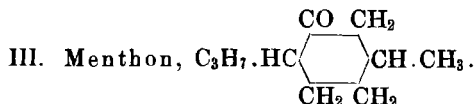


Vier Formen sind möglich ($\text{CH}_3 = \text{X}$; $\text{CO}_2\text{H} = \text{Y}$):

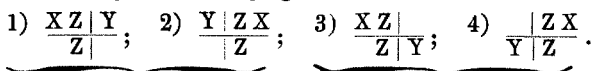


¹⁾ Diese Berichte 34, 2565 [1901].

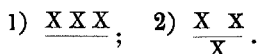
Auch hier sieht man gleich, dass die Formen 1) und 2) inactiv, 3) und 4) activ sein müssen. Eine von den synthetisch dargestellten Säuren müsste spaltbar sein, nämlich die *trans*-Form (Schmp. 49—50°).



Hier stehen zwei an demselben Kohlenstoffatom haftende Substituenten ($\text{CO} = \text{C}(\text{Z})_2$) zu den beiden übrigen symmetrisch gestellten Substituenten ($\text{C}_3\text{H}_7 = \text{X}$; $\text{CH}_3 = \text{Y}$) unsymmetrisch; eine Methylengruppe wird daher durch einen verticalen Strich vermerkt. Vier active Formen sind möglich, die paarweise Spiegelbilder darstellen:

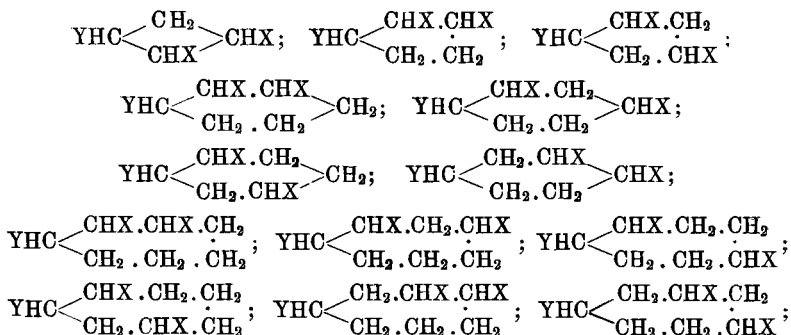


IV. Einen interessanten Fall bieten die 1.2.3-Trimethylen-dicarbonensäure, $\text{C}_3\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$ und andere alicyclische Verbindungen mit drei symmetrisch gestellten Substituenten (Hexahydromesitylen, Cyclohexan-1.3.5-triol etc.) dar. Obwohl sie eigentlich dem Trioxyglutarsäuretypus angehören und andererseits vergleichbar sind mit der Hexahydrophthalsäure, welche optisch active Formen erzeugt, treten hier nur zwei inactive Formen auf:

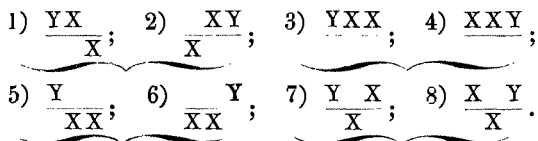


Unter den zahlreichen Combinationen, welche die monocyclischen Verbindungen bilden können, erlaube ich mir, um nicht allzu viel Platz in Anspruch zu nehmen, nur noch zwei Beispiele zur Erläuterung der Anwendbarkeit dieser graphischen Methode anzuführen.

Das eine zeigt, wie viele Verbindungsformen durch einen einzigen Formeltypus ausgedrückt werden können. Folgende Polymethylenverbindungen mit zwei gleichen (X) und einem ungleichen Substituenten (Y):

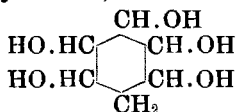


lassen sich auf folgende acht active Formen zurückführen:

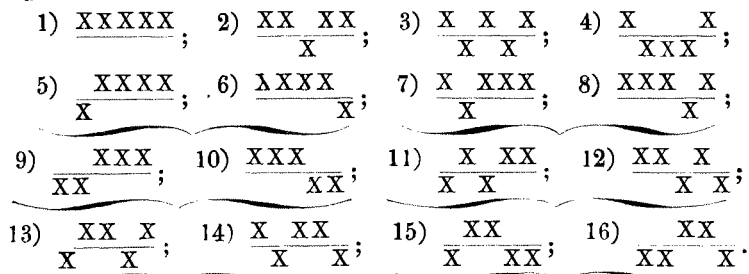


Unter den bekannten Verbindungen gehören hierher z. B. die β -Bromderivate der Hexahydro-Terephtalsäure und -Phtalsäure, das Dibromid der Δ^2 -Tetrabenzoëssäure etc.

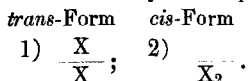
Wie unschwer es gelingt, ohne Anwendung der Theorie von dem asymmetrischen Kohlenstoffatom, welche hier versagt, die Zahl der activen und inactiven Formen, sowie deren Configuration zu bestimmen, zeigt das Beispiel des Quercits, welchem die Constitutionsformel



beigelegt wird. Von demselben sind 4 inactive und 12 active Formen möglich (OH = X):



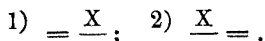
Die Anwendung der oben erläuterten Bezeichnungsweise bietet einige Schwierigkeiten nur bei denjenigen Verbindungen, welche den Fünf-, Sechs- oder Sieben-Ring enthalten und eine mehrfache Symmetrie aufweisen, besonders wenn derselbe Substituent an sämtlichen Ringkohlenstoffatomen vorhanden ist, wie bei dem Inosit. Einfachere Fälle dieser Art lassen sich indessen gut veranschaulichen, z. B. die beiden inactiven Formen der Hexahydroterephtalsäure:



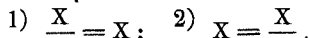
2. Monocyclische ungesättigte Verbindungen.

Etwas modificirt, lässt sich die erläuterte graphische Bezeichnung auch für ungesättigte alicyclische Körper anwenden; man hat nur die Doppelbindung in die Formelbilder einzuführen. Folgende Beispiele seien angeführt:

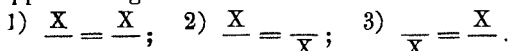
Δ^2 -Tetrahydrobenzoësäure tritt in zwei activen Formen auf:



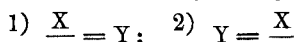
Δ^1 -Tetrahydroterephthalsäure bildet zwei active Formen:



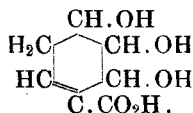
Die Δ^2 -Tetrahydroterephthalsäure mit einer symmetrisch gelegenen Doppelbindung bildet eine inactive und zwei active Formen:



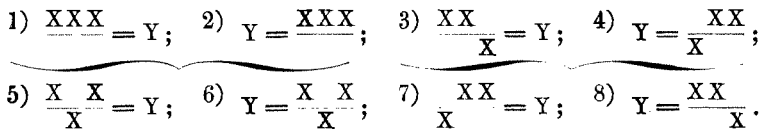
Die beiden Limonene resp. Dipentene könnten durch folgende Formelbilder veranschaulicht werden ($-\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} = \text{X}; \text{CH}_3 = \text{Y}$):



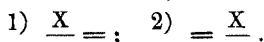
Um ein Beispiel von complicirteren ungesättigten Verbindungen anzuführen, wähle ich die Shikimisäure:



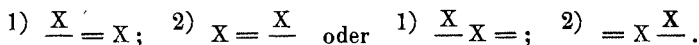
Sie vermag acht Formen zu bilden, die alle activ sind:



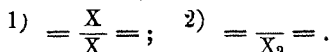
Bei Verbindungen mit zwei Doppelbindungen brauchen beide überhaupt nicht angeführt werden; eine genügt gewöhnlich. Die $\Delta^{2,4}$ -Dihydrobenzoësäure würde zwei active Formen geben:



Die $\Delta^{2,4}$ -Tetrahydroptalsäure giebt zwei active Formen:



Wenn eine mehrfache Symmetrie vorhanden ist, wie in der $\Delta^{2,5}$ -Dihydroterephthalsäure, müssen beide Doppelbindungen zum Ausdruck kommen; jene bildet zwei inactive Formen:



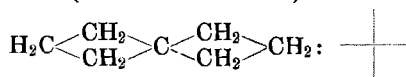
Im Allgemeinen sind die Schwierigkeiten, in den speciellen Fällen den richtigen Ausdruck zu finden, soweit meine Erfahrungen reichen, leicht zu überwinden, wenn man nur die eventuell auftretenden Symmetrieverhältnisse in der Structurformel berücksichtigt.

3. Dicyclische Verbindungen.

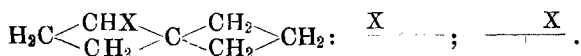
Auch die stereomeren Formen dicyclischer Systeme — polycyclische Systeme kommen bis auf Weiteres nicht in Betracht — lassen sich durch ähnliche Formelbilder veranschaulichen. Hier sind zwar die Verhältnisse dadurch complicirter, dass auf Grund der Spannungsverhältnisse sämtliche mögliche Formen nicht immer zum Vorschein kommen, wie z. B. beim Campher, der nur in zwei activen Modificationen auftritt, obwohl deren vier theoretisch ableitbar sind. Eine eingehendere Behandlung dieser speciellen Frage verschiebe ich auf eine ausführlichere Arbeit.

Das Hauptprincip für die graphische Darstellung ist hier dasselbe wie bei den monocyclischen Systemen. Während aber die Ringebene bei diesen durch eine gerade Linie dargestellt wird, tritt sie bei den dicyclischen Systemen entweder als zwei sich schneidende Linien, eine gebrochene Linie oder drei in einem Punkte zusammenlaufenden Linien auf, je nachdem ein, zwei oder drei Kohlenstoffatome den beiden Ringsystemen gemeinsam sind. Folgende wenige Beispiele mögen dies erläutern:

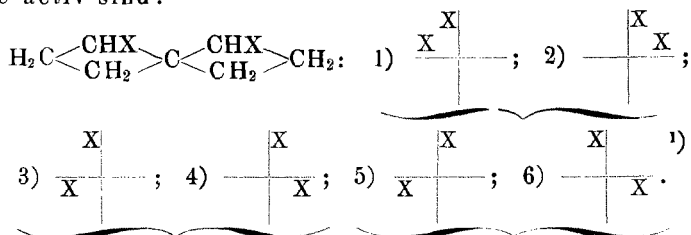
Nehmen wir den (bisher unbekannt) Fall



vor, so wird die Ringebene durch zwei sich schneidende Linien (rechts oben) dargestellt. Führen wir einen Substituenten (X) in unsymmetrischer Lage ein, so treten zwei active Formen auf:



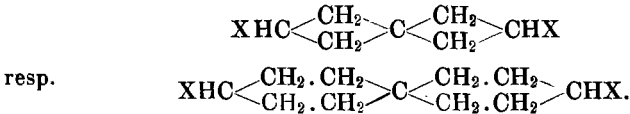
Bei $\frac{1}{2}$ zwei Substituenten in unsymmetrischer Lage erscheinen nicht, wie bei den monocyclischen Gebilden, eine inactive und zwei active Formen, sondern es müssen sechs Formen auftreten, die alle activ sind:



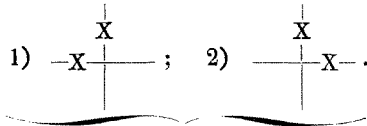
1) Beim Aufsuchen der verschiedenen Formen ist, besonders bei den Gebilden mit zwei verschiedenen Ringen, zu beachten, dass dasselbe Ringsystem immer in derselben Stellung, entweder vertical oder horizontal, resp. dem Beobachter zugewendet oder abgewendet, gedacht wird.

Uebrigens kommen, so weit meine Erfahrungen reichen, bei den dicyclischen Systemen mit einem gemeinsamen Kohlenstoffatom niemals inactive Formen zum Vorschein.

Die Zahl der Formen des zuletzt erwähnten Typus lässt sich nicht aus der Theorie von dem asymmetrischen Kohlenstoffatom herleiten. Ebenso wenig die des folgenden Falles, welcher das Ditetramethylen resp. Dihexamethylen mit zwei symmetrisch gelegenen Substituenten darstellt:

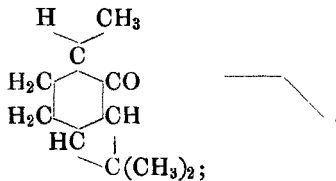


In diesen Gebilden ist kein asymmetrisches C-Atom vorhanden; doch lassen die Symmetrieverhältnisse ersehen, dass zwei optisch active Spiegelbildisomere auftreten müssen, die in folgender Weise bildlich erscheinen:

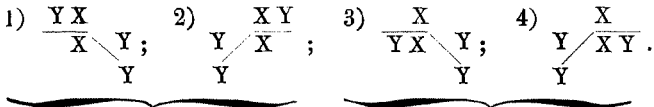


Ich möchte die HHrn. Synthetiker auf diese Fälle aufmerksam machen, weil sie besonders geeignet sind, die Irrthümlichkeit des Dogmas darzuthun, dass in jedem activen Körper wenigstens ein asymmetrisches C-Atom vorhanden sein muss.

Sind zwei Kohlenstoffatome beiden Ringen gemeinsam, wie im Caron¹⁾



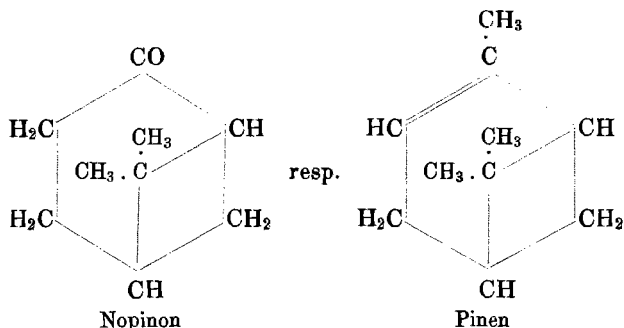
so tritt die Ringebene als eine gebrochene Linie (wie oben rechts) auf. Caron tritt in vier activen Formen auf (O = XX; CH₃ = Y):



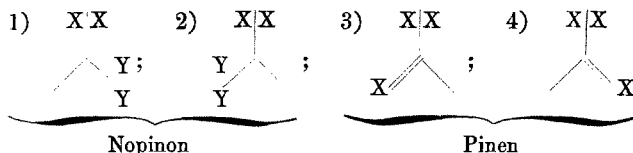
Bei den dicyclischen Systemen, welche drei oder vier Kohlenstoffatome der beiden Ringe gemeinsam enthalten, wird die Ringebene im

¹⁾ Vergl. v. Baeyer, diese Berichte 29, 6 [1896].

Plane durch drei in einem Punkte zusammenlaufende Linien dargestellt. Für Nopinon und Pinen von der Structur



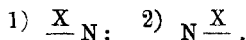
erhält man für die in diesen Fällen auftretenden beiden activen Formen die Ausdrücke:



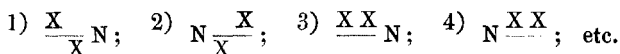
Anmerkung. Die erläuterte Bezeichnungsweise lässt sich auch zur Veranschaulichung der stereomeren Formen bei heterocyclischen Verbindungen Anwendung finden.

Beispiele:

Die α -Alkylpiperidine bilden zwei active Modificationen:

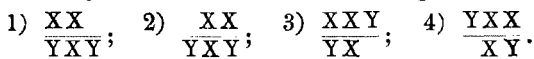


Pyrrolin- α - β -dicarbonsäure tritt in vier activen Formen auf:



Zum Schluss erlaube ich mir, auf die Bezeichnung der verschiedenen stereomeren Formen einzugehen.

Die obigen Betrachtungen zeigen, dass bei den alicyclischen Verbindungen die optische Isomerie mit geometrischer Isomerie häufig verbunden ist. Die Camphersäuren, $\text{C}_9\text{H}_8(\text{CH}_3)_3(\text{CO}_2\text{H})_2$, bieten hierfür das bestbekannte Beispiel. Bezeichnet man hierin die Methylene mit X, die Carboxyle mit Y, so erhält man folgende Formen:



d- und *l*-Camphersäure *d*- und *l*-Isocamphersäure

Man sieht, dass die beiden Camphersäuren die *cis*-Formen, die beiden Isocamphersäuren die *trans*-Form darstellen.

Es ist in Anbetracht dessen nöthig, die Begriffe optische Isomerie und geometrische Isomerie etwas schärfer zu unterscheiden als bisher.

Als optisch isomer dürften nur diejenigen Formen bezeichnet werden, welche Spiegelbildisomerie aufweisen, in Uebereinstimmung mit der Definition, welche der hervorragende Denker auf dem Gebiete der Raumchemie, J. H. van 't Hoff, für diese Art von Stereoisomerie gegeben hat¹⁾. Im Einklang hiermit wäre die *d*-Camphersäure mit *l*-Camphersäure, nicht aber mit *d*- und *l*-Isocamphersäure, die *d*-Weinsäure mit der *l*-Weinsäure, nicht aber mit Mesoweinsäure optisch isomer.

Wie soll aber die Isomerieart aufgefasst werden, welche z. B. zwischen der Mesoweinsäure und den activen Weinsäuren besteht? Ich möchte vorschlagen, den Begriff geometrische Isomerie auch auf Körper dieser Art anzuwenden. Unter geometrischer Isomerie wäre daher zu verstehen die Isomerie bei allen denjenigen stereomeren Formen, activen wie inactiven, welche eine Ungleichheit sämmtlicher physikalischer Eigenschaften zeigen, und zwar nicht nur in der alicyclischen, sondern auch in der aliphatischen Reihe, welche letztere Verbindungen bisher schlechterdings raumisomer genannt worden sind. Die activen und inactiven Weinsäuren, die anti- und para-Dialkylbernsteinsäuren, die verschiedenen nicht optisch isomeren Formen der Trioxylglutarsäure, ferner die Schleimsäure, die Zuckersäuren, Mannozuckersäuren, Taloschleimsäuren wären unter einander geometrisch isomer. Ebenso der Dulcit, die Mannite und Sorbite, die Glucosen, Mannosen und Gulosen etc. Diese Körper sind nämlich unter einander nicht optisch isomer im Sinne van 't Hoff's; wenn man sie nicht als geometrisch isomer bezeichnet, wäre es nöthig, eine neue Bezeichnung einzuführen. Diese Auffassung ist bei den alicyclischen Verbindungen gewissermaassen selbstverständlich, nicht aber bei den aliphatischen. Der auf der ungleichen Structur des Kernes beruhende principielle Unterschied zwischen den beiden Klassen ist nur gradueller Art, da man bei den Fettkörpern, in Folge der intramolekularen Attraction zwischen den Atomen resp. Gruppen, eine gewisse »bevorzugte Stellung« annehmen muss, weil die Zahl der Isomeren sonst abnorm würde. Auch in den Verbindungen mit offener Kette ist also das Gerüst der Kohlenstoffatome gewissermaassen fixirt, daher verschwindet der factische Unterschied zwischen denselben und den alicyclischen Verbindungen fast völlig.

¹⁾ Die Lagerung der Atome im Raume. 2. Aufl. S. 7 [1894].

Vielleicht wäre es angezeigt, für die Isomerieart bei den Aethylen-derivaten des Fumarsäure-Maleinsäure-Typus, welche bisher die geometrische Isomerie par excellence repräsentirt haben und wegen der Symmetrie niemals optische Isomerie aufweisen, eine bestimmte Bezeichnung in Anwendung zu bringen. Dazu eignet sich nach einem Vorschlage meines Collegen E. Hjelt am besten der Ausdruck »aliphatische *cis-trans*-Isomerie«, obwohl er etwas lang ist.

Helsingfors, Universitetets Kemiska Laboratorium.

559. Gösta Hartwall: Zur Kenntniss der optischen Doppelisomerie¹⁾.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. October 1902.)

Im Hinblick auf eine vor einiger Zeit erschienene Abhandlung von Minguin und de Bollemant²⁾, sowie eine Notiz in der »Chemiker-Zeitung« über die Sitzung der »Société chimique de Paris, Section de Nancy« vom 28. Mai 1902, sehe ich mich genöthigt, folgende Mittheilung über eine zur Zeit noch nicht abgeschlossene Arbeit zu machen.

Durch 24-stündiges Erhitzen im Einschmelzrohre auf 100° von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Citraconsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. *l*-Borneol wurden die sauren Borneolester dieser Säure dargestellt. Die Ausbeute betrug 85—90 pCt. der berechneten Menge. Das durch Ausfällen mit Schwefelsäure aus 5-procentiger Sodalösung erhaltene Rohproduct wurde aus mittlerem Lignoïn fractionirt krystallisirt, wodurch zwei saure Ester von einander getrennt werden konnten. Der Eine, der, aus Alkohol krystallisirt, in grossen, wasserhellen Krystallen vom Schmp. 150.5° erscheint, zeigt die spezifische Drehung³⁾

$$[\alpha]_D^{17.5} = - 39.97^{\circ} \quad (p = 15.013, d = 0.8299 \text{ in absolutem Alkohol}),$$

$$[\alpha]_D^{18} = - 39.93^{\circ} \quad (p = 15.011, d = 0.8298 \text{ in absolutem Alkohol}).$$

Die gleichzeitig mit dieser entstandene, in Lignoïn leichter lösliche Estersäure krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in vierseitigen, blatt-

¹⁾ Die Benennung von Aschan: Ann. d. Chem. 316, 102.

²⁾ Compt. rend. 134, 608—610.

³⁾ Sämmtliche Drehungsbestimmungen sind mit einem Schmidt & Haensch'schen Saccharimeter ausgeführt und mit Hülfe des Reductionsfactors 0.3468 auf gelbes Licht und Kreisgrade umgerechnet.