

werden konnte. Das [2-Phenyl-4-chinoly-methyl]-amin ist in Wasser wenig, gut in heißem Alkohol und Äther löslich.

Das Dichlorhydrat stellt weiße prismatische Nadeln dar, die bei 232—235° unt. Zers. schmelzen. Das Monochlorhydrat bildet lange, feine Nadeln. Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieses Salzes einen anfangs voluminösen Niederschlag, der nach einiger Zeit aus Drusen derber Nadeln besteht, Kaliumchromat undeutliche, blättrige Krystalle, Ferrocyankalium wohl ausgebildete, rhombische Plättchen. Jod-Jodkalium fällt aus der schwefelsauren Lösung der Base ein braunes Öl, das zu büschelförmig angeordneten, feinen Nadeln erstarrt.

Das Platindoppelsalz bildet, aus verd. Salzsäure umkrystallisiert, orange-farbene, glänzende Blättchen, die bei 205° grau, bei 220° schwarz werdend, bei 287° noch nicht geschmolzen sind.

0.3523 g Subst.: 0.1078 g Pt. — $C_{16}H_{16}N_2Cl_2Pt$. Ber. Pt 30.3. Gef. Pt 30.6.

Über die Derivate des [2-Phenyl-4-chinoly-methyl]-amins wird später Mitteilung gemacht werden.

Die neu hergestellten Substanzen werden einer pharmakologischen Untersuchung unterzogen, deren Ergebnis gelegentlich berichtet werden soll.

274. Jakob Meisenheimer: Über die Aufspaltung von Ringsystemen.

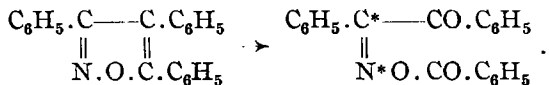
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 28. Mai 1925.)

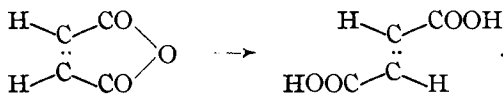
In einer kürzlich erschienenen Abhandlung machen R. Kuhn und F. Ebel eine Bemerkung¹⁾ über meine Methode zum Nachweis der Konfiguration der Oxime, die nicht unwidersprochen bleiben kann. Die genannten Herren bestreiten die Richtigkeit des Satzes: „Es ist eine selbstverständliche Forderung, daß bei der Aufspaltung eines Ringes nur ein Gebilde entstehen kann, das die beiden Sprengstücke in Nachbarstellung enthält,“ und stützen sich dabei auf Beobachtungen, die sie bei der Aufspaltung des Äthylenoxyd-Rings gemacht haben. So liefert z. B. die *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonensäure, deren Raumformel einwandfrei feststeht, bei der Aufspaltung des Dreirings reine Traubensäure, während man bei rein mechanischer Betrachtung am Modell *meso*-Weinsäure erwarten sollte. Bei der Ringöffnung tritt also die Hydroxylgruppe nicht an den Ort des Kohlenstoffatoms, an dem das Ring-Sauerstoffatom stand, sondern an die gegenüberliegende Stelle, mit andern Worten, es erfolgt eine Art von Waldenscher Umkehrung. Nach allem, was wir über Waldensche Umkehrung wissen, war eine solche in diesem Falle²⁾ vor auszusehen; die Umkehrungs-Erscheinungen treten ja mit besonderer Vorliebe gerade bei Bernsteinensäure-Derivaten auf. Daß auch bei der Öffnung des Furan-Rings in den Zuckern die Umkehrung sich einstellt, ist von vornherein weniger wahrscheinlich, aber natürlich möglich, ganz ausgeschlossen dagegen ist sie in dem Falle, den ich der Konfigurationsbestimmung der Oxime zugrunde gelegt habe, der oxydativen Aufspaltung des Isoxazol-Rings:

¹⁾ B. 58, 923 [1925].

²⁾ ebenso wie bei der Äpfel-lactonsäure von Br. Holmberg, J. pr. [2] 88, 553 [1913].



Hier werden die beiden angekreuzten Atome, welche das Zentrum der raumchemischen Betrachtung bilden, von der Reaktion überhaupt nicht berührt, es kann also an ihnen auch keine Neuordnung der Radikale erfolgen. Selbstverständlich liegt eine nachträgliche Umlagerung des Oxydationsproduktes im Bereich der Möglichkeit, aber primär, im Augenblick der Spaltung, müssen die beiden neugebildeten Carbonylgruppen in Nachbarstellung zueinander stehen. Wenn wir auch in einem solchen Falle mit einer *trans*-Sprengung nach Kuhn rechnen wollten, so müßten wir ebenso annehmen, daß das Maleinsäure-anhydrid bei der Wasseraufnahme die *trans*-Säure liefert:



Zu einer so gewaltsamen Annahme wird man sich jedoch nur dann entschließen, wenn man schwerwiegende Gründe dafür hat. Die Kuhnschen Versuche aber können nicht als solche gelten; denn sie haben mit dieser Frage gar nichts zu tun. Sie sagen überhaupt nichts aus über die Stellung der Sprengstücke zueinander, sondern nur über den Ort, an dem die sprengende Hydroxylgruppe sich in den räumlichen Aufbau um das Atom der Bruchstelle einfügt. Deshalb wird auch der eingangs zitierte Satz durch die Kuhnschen Versuche in keiner Weise erschüttert. Der Satz hat natürlich wegen der freien Drehbarkeit, die wir bei einfachen Bindungen annehmen, nur dann einen Inhalt, sagt nur dann etwas über den Bau der entstehenden Substanz aus, wenn diese eine Doppelbindung besitzt, die vorher im Ring enthalten war. In diesem Falle gilt ohne Ausnahme, daß die Sprengstücke die *cis*-Stellung zueinander einnehmen. Die Sprengstücke sind bei der Isoxazol-Ringöffnung die beiden Benzoylreste, bei der Hydratisierung des Maleinsäure-anhydrids die zwei Carboxyle, und in dem Beispiel von Kuhn ist das eine Sprengstück das Hydroxyl, welches das Sauerstoffatom des Äthylenoxyds enthält, und das andere die eine CH(OH)-Gruppe der entstehenden Weinsäure³⁾. Von *cis*- oder *trans*-Stellung dieser Stücke zu reden, hat keinen Sinn; denn sie können nur eine Lage zueinander einnehmen, sie besetzen zwei Tetraeder-Ecken am selben Kohlenstoffatom. Deshalb ist es streng genommen auch nicht korrekt, eine solche Ringöffnung als *trans*-Aufspaltung zu bezeichnen, sie ist eigentlich eine *trans*-Anlagerung, wie sie für die Öffnung des „Zweirings“ C <> C die Regel bildet; aber da es eine wirkliche *trans*-Sprengung im oben definierten Sinne nicht gibt, halte ich es für unbedenklich, den Ausdruck beizubehalten.

Ringschluß und Ringsprengung werden auch in Zukunft als wertvolle Mittel der Konfigurationsbestimmung betrachtet werden können, falls die Schließung bzw. Öffnung des Ringes nicht an dem Atom erfolgt, welches das Ziel der Beweisführung bildet.

³⁾ Das Hydroxyl dieser Gruppe allein ist kein Sprengstück des Ringes, denn es hat dem Ring vorher nicht angehört.