

Versuchs in größerer Verdünnung blieb die Lösung trotz mehrtägigen Stehens klar. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein Niederschlag aus, der nach einiger Zeit filtrierbar war. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus einer geringen Menge 70—80-proz. Alkohols lag der Schmelzpunkt der derben, flachen Krystalle konstant bei 123—125°, war jedoch nicht ganz scharf. Ein Gemisch dieses Oxims mit dem alten schmolz bei 112—114°. Die Löslichkeitsverhältnisse der Substanz sind ähnlich wie die des Isomeren.

0.0490 g Sbst.: 4.2 ccm N (17°, 746 mm). —  $C_{14}H_{14}O_3N_2S$ . Ber. N 9.7. Gef. N 9.7.

*O*-Acetyl-*N*-[*p*'-toluol-sulfuryl]-*o*-amino-benzaldoxim.

Man kochte das Oxim vom Schmp. 136° 2 Min. mit Essigsäure-anhydrid und goß dann in Wasser. Nach mehrstündigem Stehen schied sich das Acetyl-derivat in derben Krystallen aus. Glasglänzende, flache Plättchen aus wenig absol. Alkohol oder Ligroin oder einem Gemisch von Benzol und Petroläther. Schmp. 101—102.5°. Der Körper ist im allgemeinen weit löslicher als die entsprechende *ortho*-Verbindung; denn er wird von Benzol und Aceton leicht, von Alkohol, Äther und Eisessig ziemlich leicht aufgenommen; schwer löslich ist er in Ligroin.

0.0940 g Sbst.: 6.95 ccm N (19°, 745 mm). —  $C_{16}H_{16}O_4N_2S$ . Ber. N 8.4. Gef. N 8.3.

1-[*p*-Toluol-sulfuryl]-indazol.

Diesen Körper erhält man, wenn man die eben beschriebene Substanz in der gleichen Weise mit Soda oder Natronlauge behandelt, wie für das *ortho*-Derivat angegeben wurde. Die Reaktionsprodukte schmolzen nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 103—104° und gaben mit einem aus Indazol gewonnenen Präparat, das bei 104—105° schmolz, keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Auch in ihren sonstigen Eigenschaften stimmten die Proben überein.

Marburg, Chemisches Institut.

**381. Richard Kuhn und Friedrich Ebel: Über die Aufspaltung von Ringsystemen.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften in München.]  
(Eingegangen am 6. Juli 1925.)

Hr. Prof. J. Meisenheimer hatte die Freundlichkeit, uns seine gleichnamige Arbeit<sup>1)</sup> als Manuskript zuzusenden. Wir gestatten uns dazu folgende Bemerkungen:

War der Übergang von *cis*-Äthylenoxyd- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure in Traubensäure vorauszusehen? Keine der zahlreichen Theorien, welche das Wesen der Waldenschen Umkehrung erklären wollen, läßt voraussehen, ob in einem bestimmten Fall Konfigurationswechsel eintreten wird oder nicht. Für alle bisherigen Erklärungsversuche trifft das Urteil P. Waldens<sup>2)</sup> zu, daß sie nicht imstande sind, Tatsachen vorauszusagen. Der Ansicht, daß Umkehr-Erscheinungen mit besonderer Vorliebe gerade bei Bernsteinensäure-Derivaten auftreten, pflichten wir nicht bei. Die

<sup>1)</sup> B. 58, 1491 [1925].

<sup>2)</sup> Öptische Umkehr-Erscheinungen, Braunschweig 1919, S. 112 ff.

Umkehr-Erscheinungen sind zwar von P. Walden in der Bernsteinsäure-Reihe entdeckt und hier besonders eingehend untersucht worden. Sie sind jedoch seitdem bei so vielen anderen Körperklassen aufgefunden worden, daß die Richtigkeit des Satzes immer klarer zu Tage tritt: „...daß die Waldensche Umkehrung ein normaler Vorgang ist und im allgemeinen ebenso leicht erfolgen kann wie ihr Gegenteil“<sup>3)</sup>.

Es ist bisher mit rein chemischen Methoden noch in keinem Fall der Nachweis gelungen, ob bei einer einzelnen Reaktion Konfigurationswechsel eintritt oder nicht<sup>4)</sup>. Zur Überführung einer optisch-aktiven Verbindung in ihr Spiegelbild sind nämlich immer zwei Umsetzungen nötig, und es ist nicht möglich zu entscheiden, bei welcher von beiden sich die Umgruppierung vollzogen hat. Wenn also auch bei Abkömmlingen der Bernsteinsäure zahlreiche Umkehr-Erscheinungen beschrieben sind, so steht doch fest, daß von allen Reaktionen, die zum Nachweis dieser Umkehr-Erscheinungen nötig waren, nur 50 % unter Umkehr, die übrigen aber unter Beibehaltung der Konfiguration verlaufen sein müssen. Wie sich diese 50 % auf die einzelnen Reaktionen verteilen, entzieht sich vorerst unserer Kenntnis. Unter diesen Umständen läßt sich von vornherein nicht entscheiden, ob bei der Hydrolyse der *cis*-Glycid-dicarbonensäure Traubensäure oder *meso*-Weinsäure auftreten wird.

Versucht man trotzdem im vorliegenden Fall, über den stereochemischen Verlauf der Reaktion eine Voraussage zu machen, so würde diese entgegen der Ansicht von J. Meisenheimer zugunsten eines „normalen“ Reaktionsverlaufes ausfallen. Bei der Hydrolyse unserer Glycidsäure handelt es sich nämlich um den Platz, den die hinzutretende OH-Gruppe am einen der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome einnimmt, und es ist bekannt, daß bei der Addition von OH-Gruppen, z. B. an Äthylen-Bindungen, die Reaktion so verläuft, wie es auf Grund der geometrischen Betrachtungen am Modell zu erwarten ist: Maleinsäure geht in *meso*-Weinsäure, Fumarsäure in Traubensäure über<sup>5)</sup>. Die Ergebnisse von A. Michael über *trans*-Anlagerung an Äthylenkörper, auf die Meisenheimer anspielt, beziehen sich vor allem auf die Addition von Halogenen und Halogenwasserstoffen, während die Addition von OH-Gruppen mit solcher Regelmäßigkeit „normal“ verläuft, daß sie noch A. Werner in seinem Lehrbuch der Stereochemie<sup>6)</sup> als Mittel zur Konfigurationsbestimmung empfiehlt.

<sup>3)</sup> E. Fischer, A. 381, 123, und zwar S. 127 [1911].

<sup>4)</sup> In neuerer Zeit haben C. S. Hudson, Am. Soc. 31, 66 [1909], 37, 1264 [1915], 38, 1566, 1867 [1916]; P. A. Levene, J. biol. Chem. 23, 145 [1915], 26, 355, 367 [1916], 31, 623 [1917], 48, 197 [1921]; Bio. Z. 124, 38 [1921]; G. W. Clough, Soc. 113, 526 [1918]; K. Freudenberg, B. 56, 193 [1923], 57, 1547 [1924], Versuche in Angriff genommen, aus physikalischen Konstanten (Berechnung des Drehungsvermögens von Verbindungen mit mehreren asymmetrischen C-Atomen, Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Konzentration, Temperatur und vom Gehalt an Neutralsalzen, Rotationsdispersion usw.) die Konfiguration zu erschließen.

<sup>5)</sup> Chr. van Loon (Dissertat., Delft 1919, S. 69; C. 1920, I 331) nimmt an, daß bei der Oxydation von Äthylen-Bindungen durch Kaliumpermanganat an beiden C-Atomen gleichzeitig Konfigurationswechsel eintritt. Vergleiche dagegen J. Böeseken und C. de Graff, R. 41, 199 [1922].

<sup>6)</sup> Jena 1904, S. 202 ff.

Im Gegensatz zu den Waldenschen Umkehr-Erscheinungen im engeren Sinne, bei denen für die mit Konfigurationswechsel verknüpfte Umsetzung immer zwei Reaktionen zur Wahl stehen, ist es bei der Hydrolyse der *cis*-Glycid-dicarbonensäure möglich gewesen, die Änderung der Konfiguration in einer einzigen Reaktion nachzuweisen.

Kann eine Neuordnung von Radikalen stattfinden, wenn diejenigen Atome, welche das Zentrum der raumchemischen Betrachtung bilden, von der Reaktion überhaupt nicht berührt werden? Die Annahme, daß dies „ganz ausgeschlossen“ sei, steht in Widerspruch zu vielen Beobachtungen, von denen wir einige bereits in unserer ersten Abhandlung<sup>7)</sup> angeführt haben. Da Hr. Prof. Meisenheimer auf diese Beispiele nicht eingeht, möchten wir sie hier etwas ausführlicher erörtern und durch weitere Beobachtungen ergänzen.

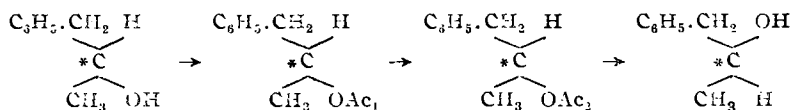
H. Phillips<sup>8)</sup> hat gezeigt, daß optische Umkehr auch dann eintreten kann, wenn die Substitution nicht unmittelbar am asymmetrischen Kohlenstoffatom Platz greift, und P. Walden<sup>9)</sup> hat erst in letzter Zeit wiederholt auf die Bedeutung dieses Befundes hingewiesen<sup>10)</sup>.

Nach K. v. Auwers<sup>11)</sup> lassen sich Imide der racemischen, symmetrischen Dialkyl-bernsteinsäuren (I) mit alkoholischem Alkali zu den *meso*-Amidsäuren (II) verseifen:

<sup>7)</sup> B. **58**, 919, und zwar S. 925 [1925].      <sup>8)</sup> Soc. **123**, 44 [1923].

<sup>9)</sup> B. **58**, 237, und zwar S. 260 [1925]; Naturw. **13**, 359 [1925].

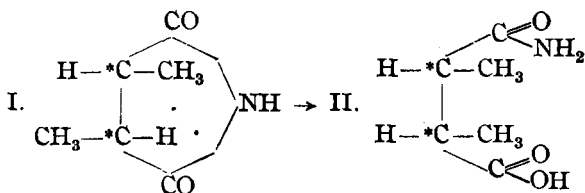
<sup>10)</sup> Es ist nicht möglich, an dieser Stelle die theoretischen Betrachtungen von H. Phillips näher zu besprechen. Unabhängig von der Frage nach dem Mechanismus der betreffenden Reaktionen ergibt sich aus den Beobachtungen von H. Phillips ein Bedenken gegen die Methode, nach der z. B. K. Freudenberg über die sterische Zugehörigkeit von  $\alpha$ -Oxy-säuren zu entscheiden versucht hat. H. Phillips verwandelt *d*-Benzyl-methyl-carbinol durch Acylieren und Wiederverseifen in den optischen Antipoden:



K. Freudenberg und F. Brauns, B. **55**, 1339 [1922], schützen bei der Umwandlung von *d*-Weinsäure in *d*-Äpfelsäure die eine alkoholische OH-Gruppe durch Acetylierung. Nach erfolgter Chlorierung des Monoacetyl-*d*-weinsäure-dimylesters wird der Essigsäure-Rest wieder abgespalten. Diese Reaktionen schließen nach der Ansicht von Freudenberg und Brauns eine Waldensche Umkehrung aus. Die Versuche von Phillips zeigen indessen, daß Acylierungs-Reaktionen durchaus nicht so harmlos zu verlaufen brauchen, wie vielfach angenommen wird. Sehr treffend wird neuerdings von B. Helferich, G. Sprock und E. Besler, B. **58**, 868 [1925], die Möglichkeit derartiger Umlagerungen bei der Konfigurationsbetrachtung des von ihnen erhaltenen *d*-Glucose-5,6-dichlorhydrins erwogen.

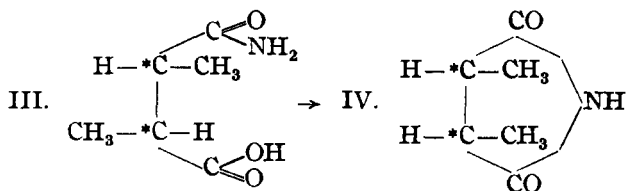
Um Mißverständnissen vorzubeugen: Wir behaupten nicht, daß die derzeit geltenden Konfigurationsformeln der Oxy-säuren, die Zuckerformeln E. Fischers, die von J. Meisenheimer abgeleiteten Formeln der Oxime usw. falsch sind. Wir betonen nur, daß die Voraussetzungen, die den einzelnen Konfigurationsbetrachtungen zugrunde liegen, nicht uneingeschränkt gelten. Die Frage nach dem räumlichen Bau der angeführten Verbindungen kann also nicht als erledigt gelten, und sie bedarf von neuen, unabhängigen Gesichtspunkten aus einer erneuten Bearbeitung.

<sup>11)</sup> A. **309**, 316 [1899].



Die primär zu erwartende *rac.* Amidsäure ist unter den Versuchsbedingungen stabil. Durch hochkonzentrierte, wäßrige Laugen findet zwar eine Umlagerung statt. Diese verläuft jedoch im umgekehrten Sinne: *meso*-Amidsäure  $\rightarrow$  *rac.* Amidsäure.

Aus den *rac.* Amidsäuren (III) erhält man bei der Wasser-Abspaltung mit Acetylchlorid die Imide der *meso*-Säuren (IV), während dieselben Ver-



bindungen bei der Wasser-Abspaltung durch Erhitzen in die *rac.* Imide übergehen.

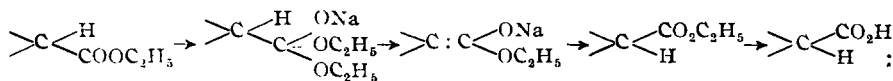
Auf dem Gebiete der Terpene<sup>12)</sup>, sowie der Truxill- und Truxinsäuren<sup>13)</sup> sind viele Fälle bekannt, in denen bei der Verseifung von Amiden, Aniliden und Estern unter milden Bedingungen nicht die zugrundeliegenden, sondern stereoisomere Carbonsäuren erhalten werden<sup>14)</sup>.

Bei der Zerlegung von maleinsäurem Kupfer und anderen Schwermetallsalzen der Maleinsäure durch Schwefelwasserstoff erhält man neben Maleinsäure wechselnde Mengen Fumarsäure<sup>15)</sup>. Maleinsäure selbst wird durch Schwefelwasserstoff nicht im geringsten umgelagert, auch dann nicht, wenn gleichzeitig beigemengte Schwermetallsalze, z. B.  $\text{CuCO}_3$ , durch Schwefelwasserstoff zerlegt werden. Diese von Zd. H. Skraup auf „Resonanzwirkung“ zurückgeführten Erscheinungen sprechen für eine Umlagerung labiler,

<sup>12)</sup> K. von Auwers, a. a. O., und zwar S. 341.

<sup>13)</sup> R. Stoermer und F. Bachér, B. 57, 15 [1924]; R. Stoermer und P. Klockmann, B. 58, 1164 [1925].

<sup>14)</sup> Man muß natürlich annehmen, daß diejenigen Atome, die formell als Zentrum der Umlagerung erscheinen, in allen angeführten Fällen irgendwie in Mitleidenschaft gezogen werden — auch dann, wenn dies auf Grund der Formelgleichungen nicht unmittelbar ersichtlich ist. Es ist nun bemerkenswert, daß man bei einigen Beispielen aus der alicyclischen Reihe versucht hat, eine solche Beeinflussung auch formelmäßig auszudrücken, z. B.:

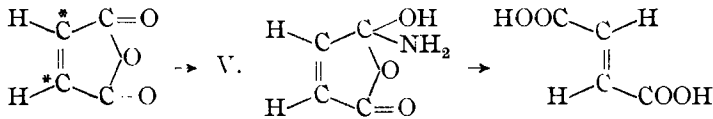


vergl. hierzu O. Aschan, A. 387, 16 [1912]; E. Mohr, J. pr. [2] 85, 334 [1912]; W. Hückel und E. Goth, B. 58, 447 [1925]; A. McKenzie und I. A. Smith, B. 58, 894 [1925], dort weitere Literatur.

<sup>15)</sup> Zd. H. Skraup, M. 12, 108 [1891]. Analoge Umwandlungen von Citraconin in Mesaconsäure hat R. Franz, M. 15, 209 [1894], beschrieben.

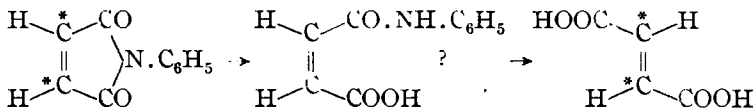
zwischen durch auftretender Maleinsäure-Moleküle in Fumarsäure im Sinne einer sekundären Umlagerung erster Art<sup>16)</sup>.

Maleinsäure-anhydrid addiert 1 Mol. Ammoniak unter Bildung eines lockeren Additionsproduktes, der Malein-amidsäure, der nach R. Anschütz<sup>17)</sup> Formel V zukommt<sup>18)</sup>. Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali entsteht quantitativ Fumarsäure, während bei der Einwirkung von



wäßrigem Alkali Maleinsäure entsteht. Maleinsäure selbst wird unter denselben Bedingungen von alkoholischem Kali nicht verändert.

Malein-anil<sup>19)</sup> geht bei der Einwirkung von Alkalien in Malein-anilidsäure<sup>20)</sup> über, die auch aus Maleinsäure-anhydrid mit Anilin in ätherischer Lösung bei 0° entsteht<sup>21)</sup>. Durch alkoholisches Kali wird sie in Anilin und Fumarsäure zerlegt:



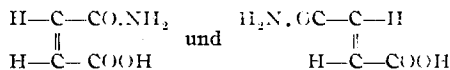
Mesacon-anilidsäure<sup>22)</sup> entsteht sowohl aus Citracon-anil bei viertelstündigem Kochen mit verdünntem, wäßrigem Ammoniak<sup>23)</sup>, als auch aus Citraconsäure-anhydrid und Anilin in der Kälte<sup>24)</sup>. Die Mesacon-anilidsäure liefert nicht nur bei saurer, sondern auch bei alkalischer Verseifung ausschließlich Mesaconsäure<sup>25)</sup>. Werden jedoch mesacon-anilidsäure Salze mit Wasser gekocht, so erhält man Salze der Citraconsäure<sup>26)</sup>.

In allen angeführten Beispielen ist eine unmittelbare Beteiligung der angekreuzten Atome an der Reaktion aus den Formeln nicht ohne weiteres ersichtlich. Trotzdem findet — bald teilweise, bald quantitativ — eine

<sup>16)</sup> R. Kuhn und F. Ebel, B. 58, 919, und zwar S. 924 [1925].

<sup>17)</sup> A. 259, 137 [1890].

<sup>18)</sup> Für die Malein-amidsäure kämen noch die Formeln in Betracht:



Doch ändert das nichts an der Tatsache, daß die Maleinsäure in Fumarsäure übergeführt werden kann mittels Reaktionen, die sich nicht unmittelbar an den angekreuzten Atomen abspielen.

<sup>19)</sup> R. Anschütz und Qu. Wirtz, A. 239, 144 [1887].

<sup>20)</sup> Betr. d. Nomenklatur s. R. Anschütz, A. 259, 137, und zwar S. 141 [1890].

<sup>21)</sup> A. 239, 161, und zwar S. 178 [1887].

<sup>22)</sup> Betr. der Nomenklatur s. R. Anschütz und F. Reuter, A. 254, 129, und zwar S. 132.

<sup>23)</sup> J. Gottlieb, A. 77, 265 [1851], 85, 17, und zwar 21 [1853].

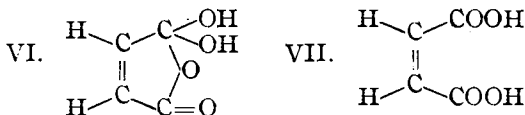
<sup>24)</sup> R. Anschütz und F. Reuter, A. 254, 129, und zwar 135 [1889].

<sup>25)</sup> Es ist möglich, aber nicht notwendig, daß bei der sauren Verseifung eine nachträgliche Umlagerung primär entstandener Citraconsäure stattfindet. Citraconsäure geht nämlich bei der Behandlung mit Säuren in Mesaconsäure über. Bei der alkalischen Hydrolyse kommt jedoch eine sekundäre Umlagerung zweiter Art nicht in Betracht.

<sup>26)</sup> J. Gottlieb, a. a. O.

Umgruppierung der Substituenten statt, ohne daß wir imstande sind, die Umgruppierung durch Anstellung von Stabilitätsversuchen zu erkennen. Im besonderen genügt die Aufspaltung des Maleinsäure-anhydrids über Maleinamidsäure zu Fumarsäure, sowie die Aufspaltung des Malein- und Citraconanils zu Fumar- bzw. Mesaconsäure den Anforderungen, die J. Meisenheimer an eine einwandfreie Konfigurations-Bestimmung durch Ringaufspaltung gestellt hat: 1. Die Reaktionen spielen sich nicht in unmittelbarer Nähe jener Atome ab, die das Ziel der Beweisführung bilden. 2. Es sind ausrichtende Doppelbindungen vorhanden, die bei der Öffnung des Ringes erhalten bleiben. 3. Eine Umlagerung der modellmäßig zu erwartenden Reaktionsprodukte läßt sich unter den Bedingungen des Versuchs nicht nachweisen<sup>27)</sup>. Trotzdem kommen die Sprengstücke<sup>28)</sup> nicht in Nachbarstellung zu stehen.

Die chemischen Methoden zur Konfigurationsbestimmung von Fumar- und Maleinsäure führen also zu Widersprüchen. Auf Grund der Hydrolyse des Maleinsäure-anhydrids ergibt sich für die Maleinsäure die *cis*-Konfiguration, während aus der Aufspaltung des Malein-anils die *cis*-Konfiguration der Fumarsäure folgt. Diesen Widerspruch hat schon R. Anschütz empfunden, der 13 Jahre nach van 't Hoff und Le Bel schreibt<sup>29)</sup>: „Ich wage sogar zu behaupten, daß man auf Grund der früheren Ansichten über die Isomerie von Fumar- und Maleinsäure . . . die Bildung der Fumarsäure aus Malein-anil gar nicht oder nur mit Hilfe wenig wahrscheinlicher Annahmen einzusehen vermag.“ Die grundlegenden Beobachtungen von R. Anschütz haben keine Beachtung gefunden. Vermutlich deshalb, weil er den Schluß zog, daß der Maleinsäure die Formel VI zukommt, der Fumarsäure dagegen diejenige (VII), die van 't Hoff der Maleinsäure zugeschrieben hatte<sup>30)</sup>. Der andere Schluß, den wir heute ziehen müssen, *trans*-Aufspaltung,



erschien ihm offenbar so gewagt, daß er lieber die *cis-trans*-Isomerie von Fumar- und Maleinsäure leugnete.

<sup>27)</sup> Wenn Meisenheimer in bezug auf die Aufspaltung des Triphenyl-isoxazols schreibt: „Selbstverständlich liegt eine nachträgliche Umlagerung im Bereiche der Möglichkeit . . .“, so denkt er offenbar an eine sekundäre Umlagerung zweiter Art. Im Falle einer sekundären Umlagerung erster Art wäre ja von vornherein seine Beweisführung hinfällig. Wir halten eine sekundäre Umlagerung erster Art nicht für ausgeschlossen und können daher den Stabilitätsversuchen, die mit  $\alpha$ -Benzil-monoxim (über dessen Konstitution vergleiche B. 57, 276 [1921]) angestellt wurden, keine entscheidende Bedeutung zumessen.

<sup>28)</sup> Wir geben zu, daß bei der Definition des Wortes „Sprengstück“, die Meisenheimer in seiner Mitteilung gibt, die bei der Hydrolyse der *cis*-Glycid-dicarbonensäure gewonnenen Erkenntnisse nicht als Widerlegung des Satzes gelten können: „Es ist eine selbstverständliche Forderung . . .“ (Meisenheimer). Wir heben jedoch hervor, daß diese Definition von „Sprengstück“ nicht die einzig mögliche ist, und daß sie in den früheren Abhandlungen Meisenheimers nicht vorkommt. Auf die Frage nach einer geeigneten Definition möchten wir jedoch nicht näher eingehen.

<sup>29)</sup> R. Anschütz, A. 239, 161, und zwar S. 183 [1887].

<sup>30)</sup> Brief an Buys-Ballot (Utrecht, Nov. 1875; vergl. Biographie von E. Cohen, S. 113).

In folgerichtiger Fortführung der eben angestellten Überlegungen muß allerdings festgestellt werden, daß man nicht mit Bestimmtheit weiß, welche der angeführten Reaktionen *cis*-, welche *trans*-Sprengungen sind. Die in Betracht kommenden Raumformeln sind ja auf Grund von Ringschließung und Ringöffnung abgeleitet worden, und es geht nicht an, die so gewonnenen Formeln zum Ausgangspunkt einer Beweisführung zu machen, die sich wiederum auf Ringschließung und Ringöffnung erstreckt. Dies wäre nur dann statthaft, wenn die geometrischen Formeln auf Grund andersartiger Betrachtungen feststünden. Das ist aber nicht der Fall<sup>31)</sup>. Wir können daher den strengen Beweis für die Unzulänglichkeit chemischer Konfigurationsbestimmung nur dadurch erbringen, daß wir zeigen, wie ein- und dieselbe Methode in ihrer Anwendung auf ein und dasselbe System einander widersprechende Ergebnisse zeitigt. Es ist dies derselbe Weg, auf dem A. Michael<sup>32)</sup> die alte van't-Hoff-Wislicenusche Lehre von der *cis*-Addition und *cis*-Abspaltung widerlegt hat.

Im Gegensatz zur voranstehenden indirekten Beweisführung muß ein direkter Nachweis der Unsicherheit chemischer Methoden seinen Ausgang nehmen von Formeln, die auf nicht-chemischem Wege festgestellt worden sind. Ein einwandfreies, hierher gehöriges Beispiel glauben wir in der Hydrolyse der *cis*-Glycid-dicarbonensäure zu Traubensäure gefunden zu haben. Hier ist die Konfiguration des Ausgangs- und Endproduktes ausschließlich auf Grund der Symmetrie bzw. Asymmetrie der Moleküle erwiesen, wie sie sich in der optischen Aktivität offenbart.

Das Ergebnis der indirekten Beweisführung bestärkt uns in der früher ausgesprochenen Ansicht, daß man nicht nur bei Oxyden, sondern ganz allgemein mit der *trans*-Sprengung von Ringen zu rechnen hat. Die Annahmen Meisenheimers könnten erst dann eine Grundlage für Konfigurationsbestimmungen abgeben, wenn es gelingen sollte, die in dieser Abhandlung angeführten Reaktionen experimentell zu widerlegen.

---

<sup>31)</sup> In bezug auf die quantitative Deutung der Dissoziationskonstanten von *Li*-carbonsäuren vergl. N. Bjerrum, Ph. Ch. **106**, 220 [1923].

<sup>32)</sup> siehe besonders J. pr. [2] **46**, 209 [1892], [2] **52**, 289 [1895].