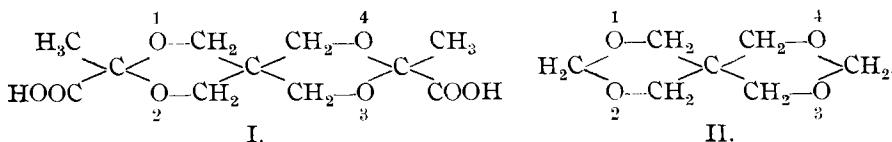


386. J. Kenner: Bemerkung zu der Abhandlung von J. Böeseken und B. B. C. Felix: Über die Konfiguration des Penterythrits, II. Mitteilung: Die optisch-aktiven Di-brenztraubensäure-penterythrite.

(Eingegangen am 10. Oktober 1928.)

In obengenannter Mitteilung¹⁾ haben die HHrn. Böeseken und Felix über die Spaltung des Di-brenztraubensäure-penterythrits in optisch-aktive Komponenten berichtet und daraus den Schluß gezogen: „Mit dieser Spaltung haben wir die tetraedrische Konfiguration des Penterythrits, wenigstens in alkoholischer Lösung, erwiesen; damit erübrigts es sich, pyramidale Moleküle neben tetraedrischen anzunehmen, solange keine cyclischen *cis-trans*-isomeren Di-aldehyd- oder Di-keton-äther abgeschieden worden sind.“

Für ihre Schlußfolgerung bedienten sich die Verfasser mithin des gewöhnlichen Verfahrens der Stereochemie, dem das bisher allgemein anerkannte Prinzip zugrunde liegt, daß die räumlichen Konfigurationen sämtlicher Verbindungen eines Elementes in Bezug hierauf einander ähnlich sind. Nach der von Weissenberg vertretenen Anschauung²⁾ wird jedoch die pyramidale Konfiguration des Penterythrits durch das Bestreben des Moleküls, die Gleichwertigkeit der vier $\text{CH}_2(\text{OH})$ -Gruppen zu erhalten, bedingt. Dann wären in einem pyramidalem Molekül von Di-brenztraubensäure-penterythrit (I) die CH_2O -Gruppen 1 und 3 einander gleichwertig, aber von den ebenfalls unter sich gleichwertigen Gruppen 2 und 4 verschiedenwertig. Dasselbe gilt für die hypothetische Verbindung (II), jedoch wäre bei dieser Gleichwertigkeit durch ein tetraedrisches Molekül erreicht, und eine solche Konfiguration würde für diese Verbindung daher durch die Weissenbergsche



Anschaung verlangt. Von diesem Standpunkt aus ist die von Böeseken und Felix befürwortete tetraedrische Konfiguration wohl eher als eine pyramidale und die entsprechende *cis-trans*-Isomerie für den Di-brenztraubensäure-penterythrit zu erwarten. Obwohl es berechtigt erscheint, den Übergang von einer eventuell existierenden pyramidalen zur tetraedrischen Konfiguration eher vor als nach der Kondensation des Penterythrits mit der Brenztraubensäure anzunehmen, und man daher aus den Versuchen von Böeseken und Felix das Bestehen tetraedrischer Moleküle des Penterythrits folgern kann, ist es immerhin möglich, daß diese nur einen kleinen Prozentsatz der ganzen Menge ausmachen.

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich, daß das Weißenbergsche Prinzip durch chemische Methoden, wie sie von Böeseken und Felix angewandt worden sind, überhaupt nicht zu prüfen ist. Scheinbar sind die einzigen Mittel hierzu das röntgenographische Verfahren und andere physikalische Methoden zur Untersuchung des Penterythrits selbst und ähnlicher

¹⁾ B. 61, 1855 [1928].

²⁾ B. 59, 1526 [1926].

Verbindungen vom Typus C_2 , zurzeit aber herrscht leider keineswegs Übereinstimmung hinsichtlich der Bewertung der auf diesen Wegen erzielten Ergebnisse³).

Anmerkung bei der Korrektur: Es sei daher ausdrücklich betont, daß der Zweck dieser Bemerkung nicht etwa eine Verteidigung oder Befürwortung der einen oder der anderen Konfiguration ist, sondern nur auf eine interessante Einschränkung der chemischen Methoden aufmerksam machen soll.

Municipal College of Technology, Manchester.

387. E. Wedekind und G. L. Maiser:

Umlagerungs-Geschwindigkeiten von Stereoisomeren, welche zugleich ein asymmetrisches Stickstoff- und Kohlenstoffatom enthalten, eine Parallele zur echten Autoracemisation stickstoff-aktiver Ammoniumsalze (56. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom¹).

[Aus d. Chem. Institut d. Foistl. Hochschule Hann.-Münden.]
(Eingegangen am 30. Oktober 1928.)

Vor einer längeren Reihe von Jahren zeigten E. und O. Wedekind²), daß der *N* - Äthyl - tetrahydro - isochinoliniumjodid - essigsäure-*l*-menthylester in zwei stereoisomeren Formen von verschiedener Löslichkeit, Drehung, Schmelzpunkt usw. auftritt, die den theoretisch vorauszusehenden Symbolen (+ -) und (— —) entsprechen. E. Wedekind und F. Ney³) haben dann etwas später eine homologe Reihe von Salzen der genannten Art dargestellt und die Stabilitäts-Verhältnisse der isomeren Salzpaare qualitativ untersucht. Das Anfangsglied dieser Reihe, der *N* - Methyl - tetrahydro - isochinoliniumjodid - essigsäure-*l*-menthylester, existiert nur in einer Form (das zu erwartende Isomere ist infolge der großen Beweglichkeit der Methylgruppe als äußerst unbeständig anzusehen). Die Isomerie tritt erst bei den Homologen auf. Von diesen sind der *N* - Äthyl - tetrahydro - isochinoliniumjodid - essigsäure-*l*-menthylester und das *N*-Propyl-Derivat annähernd gleich beständig, da keine Umlagerungs-Erscheinungen festgestellt werden konnten. Erst bei dem Isopropyl-Derivat traten Stabilitäts-Unterschiede deutlich hervor, die auch bei den höheren Homologen, den *N*-Butyl-, Isobutyl-, Isoamyl- usw. Salzen, mehr oder weniger stark bemerkbar waren. Diese Beobachtungen hatten seinerzeit zu der Erkenntnis geführt, daß erst mit Verzweigung der Kette bzw. mit merklicher Erhöhung des Gruppengewichts die Beständigkeit der einen Modifikation erheblich sinkt. Obwohl schon damals erkannt wurde, daß die Umlagerungs-Geschwindigkeit in die stabilen Formen von der Natur der benutzten Lösungsmittel abhängt, so waren doch noch

¹) vergl. Hendricks, Ztschr. Kryst. **66**, 131 [1927]; Hettich, Schleede und Schneider, Naturwiss. **16**, 547 [1928]; Lonsdale, Phil. Mag. [VII] **6**, 433 [1928].

²) Die letzte (55.) Mitteilung, s. B. **61**, 1364ff. [1928].

³) vergl. B. **41**, 456ff. [1908].

³) vergl. B. **42**, 2130ff. [1909] und B. **45**, 1298ff. [1912].