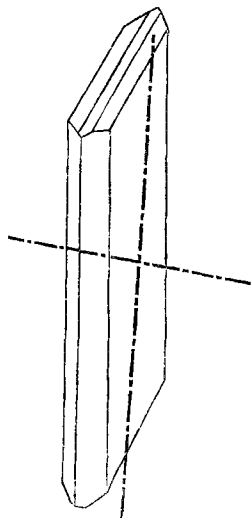


messen. Nach seinen Mittheilungen bilden die Krystalle dünne,



schmale Tafeln, welche bis zu 13 mm Kantenlänge messen. Das vorherrschende Flächenpaar wird von Säulenflächen, und am Ende von einem schief aufgesetzten pyramidalen Flächenpaar begrenzt. Das andere Ende ist stets abgebrochen. Die Bestimmung der Auslöschungsschiefe unter dem Polarisationsmikroskop ergab im Durchschnitt mehrerer Messungen einen Winkel von $13^{\circ} 50'$ mit den Säulenkanten. In der nebenstehenden Figur ist durch die gestrichelt punktirten Linien die Lage der optischen Elasticitätsaxen gegenüber den kristallographischen Elementen angedeutet. Axenaustritt ist durch das vorherrschende Flächenpaar nicht wahrzunehmen; ebensowenig ergaben Spaltungsblättchen, hierauf untersucht, ein positives Resultat. — Der Prismenwinkel

konnte am Reflexionsgoniometer mit grosser Schärfe zu $110^{\circ} 11'$ gemessen werden; der Winkel der Pyramidenflächen dagegen, wegen unvollkommener Spiegelung, nur angenähert zu $125^{\circ} 1'$. Die schmale abstumpfende Fläche der Pyramidenpolkante ist dieser gerade aufgesetzt, was den monosymmetrischen Charakter des Krystallsystems bestätigt. — Die Neigung der Pyramidenpolkante zur Säulenkante beträgt etwa 66° . — Zur Anfertigung von Präparaten für die genauere Erforschung der optischen Verhältnisse waren die Krystalle nicht geeignet; jedenfalls aber liegt die optische Axenebene senkrecht zum vorherrschenden Flächenpaar.

Braunschweig. Technische Hochschule. Laboratorium für analyt. u. techn. Chemie.

42. P. Walden: Ueber die vermeintliche optische Activität der Chlorfumarsäure und über optisch active Halogenbernsteinsäure.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Nach der van 't Hoff'schen Betrachtungsweise ist bei organischen Körpern optische Activität nur möglich beim Vorhandensein eines »asymmetrischen« Kohlenstoffatoms; mit dem Verlust der Asymmetrie des Kohlenstoffs, sowie mit dem Uebergang der einfachen in eine Doppelbindung ist daher auch ein Verlust der Activität verbunden.

Andrerseits hat neuerdings Le Bel¹⁾ Anschauungen veröffentlicht, durch die er, im Gegensatz zu van't Hoff, auch für ungesättigte Verbindungen das Drehvermögen als möglich hinstellt, welche Ansicht er durch die Entstehung optisch activer Producte aus Citracon- und Mesaconsäure bei Pilzwucherungen gestützt findet. — Als eine scheinbare und weitere Stütze dieser Le Bel'schen Annahme kann auch die von Perkin²⁾ beobachtete optische Activität der Chlorfumar- und Chlormaleinsäure dienen; derselbe giebt an, dass die Aethylester dieser Säuren eine schwache Rechtsdrehung (z. B. + 6') besitzen. Im Hinblick auf die weittragende Bedeutung einer solchen Thatsache erlaube ich mir, einige Beobachtungen mitzutheilen, die an der freien, unter verschiedenen Bedingungen dargestellten Chlorfumar-säure ausgeführt wurden.

Zur Darstellung der Chlorfumarsäure wurde zuerst genau nach Perkin und Duppa³⁾ gearbeitet, indem die entsprechenden Mengen Weinsäure und Phosphorpentachlorid allmählich bis auf 120° erhitzt wurden; die resultirende Säure zeigte alle Eigenschaften der von Kauder⁴⁾ zuerst als Chlorfumarsäure gekennzeichneten Verbindung vom Schmelzpunkt 188—89°; auf ihre optische Activität geprüft, zeigte sie in 20 proc. Acetonlösung in einem grossen Laurent'schen Apparat vollständige Inactivität.

In der Meinung, dass die Activität vielleicht durch das Arbeiten bei 100° übersteigenden Temperaturen zerstört worden ist, oder dass die von Perkin beobachtete Drehung von einer Spur etwa gebildeter activer, aber leicht zersetzlicher Dichlorbernstensäure herrührte, habe ich zweitens die Versuche bei niedrigeren Temperaturen angestellt.

110 g Weinsäure und 500 g Phosphorpentachlorid wurden in fein gepulvertem Zustande zusammengebracht; die anfängliche schwache Salzsäureentwicklung wird nach etwa einer halben Stunde in Folge der Reactionswärme intensiver und die Masse flüssiger, wobei die Temperatur bis auf 50—60° steigt; um die ganze Masse zu verflüssigen und die Reaction zu beenden, bedarf es noch eines etwa einstündigen Erwärmens auf dem Wasserbad bis 60°. Die Reactionsflüssigkeit wird nun zur Entfernung des Phosphoroxychlorids im Vacuum (b = 10 mm) auf dem Wasserbad destillirt, — das Thermometer in der Capillaren zeigt während des Uebergehens von Phosphoroxychlorid die Temperatur 45—52°; die Menge des überdestillirenden wird nach einigen Stunden ganz gering und das Ende wird durch ein Sinken des Thermometers angezeigt. Die abgekühlte restirende schwere Flüssigkeit wurde nun portionenweise in kaltes Wasser ge-

1) Bull. soc. chim. 8, 613, 1892.

2) Journ. Chem. Soc. 1888, 695; Jahresb. 1888, 1830.

3) Ann. d. Chem. 115, 105; Jahresb. 1860, 252.

4) Journ. f. prakt. Chem. (2) 31, 28 ff.

gossen, wobei Acht gegeben wurde, dass die Reactionstemperatur 60° nicht überstieg, und die nun homogene wässrige Lösung bis zur Erschöpfung mit Aether extrahirt. Aus dem Aetherextract wurden so insgesamt 38 g weisser, kystallinischer Säure (R) gewonnen, deren Schmelzpunkt zwischen 175 — 182° lag. Behufs Reinigung der Rohsäure wurde sie wiederholt mit Aether und Benzol behandelt und derart in drei Fractionen zerlegt: 1) eine Säure vom Schmelzpunkt 188 — 189° (uncorr.), 2) eine Säure, die bei 165° unter Zersetzung zu schmelzen begann und bei 170° im Capillarröhrchen geschmolzen war, und 3) eine Säure, die bei 175 — 180° schmolz. Die Analysenresultate der Säure 1) waren:

Ber. für $C_4H_3ClO_4$ Proc.: C 31.89, H 1.99; gef. Proc.: C 31.55, H 2.09. demnach war der Körper reine Chlorfumarsäure $HOOC \cdot CH : CCl \cdot COOH$.

Die Säure 2) als die niedrigstschmelzende Fraction gab für C = 28.60 und H = 2.36 pCt., während für Dichlorbernsteinsäure $HOOC \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot COOH$ sich berechnet: C = 25.67 und H = 2.14 pCt.; der Körper 2) scheint demnach ein Gemisch von Chlorfumarsäure und Dichlorbernsteinsäure zu sein, welches trotz aller darauf verwandten Mühe nicht zu trennen war; endlich Probe 3) erwies sich ähnlich 2) mit noch grösserem Gehalt an Säure 1).

Die Prüfung auf optische Activität ergab Folgendes:

a) Die Rohsäure (R) gab in 40 pCt. Essigäthylesterlösung keine Ablenkung des polarisirten Lichtstrahles;

b) die Chlorfumarsäure (1) gab in Wasser, $c = 20$, keine Drehung und verhielt sich vollständig gleich einem mit Wasser gefüllten und parallel untersuchten Rohr;

c) die Mischsäure (2) war in 8 procentiger wässriger Lösung ebenfalls inactiv, gleichwie

d) die Säure 3) in 12procentiger Essigesterlösung.

Es sind demnach auch die bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Weinsäure bei Temperaturen nicht über 60° entstehenden Säuren, d. h. die in der Hauptmenge entstehende Chlorfumarsäure und auch die sich primär bildende, leicht zersetzliche Dichlorbernsteinsäure, inactiv.

Dagegen konnte ich unter Umständen für sämmtliche Producte eine winzige Drehung von ca. $15'$ erhalten, wenn die Deckplatten der Polarisationsröhren stark angeschraubt wurden, in Folge dessen sie doppeltbrechend geworden waren: eine Erscheinung, auf die schon Scheibler¹⁾ und Landolt²⁾ als auf einen sehr tückischen Fehler hingewiesen haben und der nach diesen Forschern selbst eine Grösse von 1.75 Kreisgraden am Laurent'schen Apparat erreichen kann.

¹⁾ Diese Berichte 1, 268.

²⁾ Diese Berichte 19, 158.

Da nun einerseits die von Perkin an seinen Präparaten beobachteten Drehungen innerhalb der Fehlergrenzen liegen, welche der erwähnte Umstand verursachen kann, andererseits die von mir sowohl bei höherer, als auch bei verhältnissmässig niedriger Temperatur erhaltenen Producte selbst in sehr concentrirten Lösungen und verschiedenen Lösungsmitteln sich als durchaus inactiv erwiesen haben, so darf man wohl die Annahme, dass die Chlorfumarsäure an sich optisch activ sei, als irrthümlich aus den Annalen der Wissenschaft streichen und damit einen scheinbaren Widerspruch gegen die van't Hoff'sche Hypothese beseitigen; da die Monochlormaleinsäure Perkin's aus der Monochlorfumarsäure erhalten wurde, so darf das für die letztere Gesagte aus naheliegenden Gründen auch auf jene Säure übertragen werden.

Van't Hoff hatte zuerst (1874) den Vorbehalt gemacht, dass unter Umständen die Verschiedenheit der vier an dem »asymmetrischen« Kohlenstoffatom befindlichen Gruppen allein nicht genügen könnte zur Erzeugung der optischen Activität, sondern dass auch noch die Natur der Gruppen in Betracht kommen könnte; später (Dix années, p. 49) kommt er jedoch in Anbetracht des Thatsachenmaterials zu der Ueberzeugung, dass diese Einschränkung unnütz sei und dass ohne Unterschied Drehung erzeugen können sowohl Carboxyl, Wasserstoff, Hydroxyl, Amidoradical, wie Halogen. Dementgegen kommt Easterfield¹⁾, auf Grund seiner negativen Versuche zur Erzeugung activer Phenylbrom- und Phenylchloroessigsäuren aus activer Mandelsäure, selbst bei niedrigen Temperaturen, zu der Ansicht, dass eine solche Generalisation nicht durchweg zulässig und es nicht immer möglich sei, »so stark negative Radicale, wie Chlor und Brom, durch Substitution in eine asymmetrische active Gruppe ohne Zerstörung der Activität der Molekel einzuführen;« E. Fischer²⁾ weist ebenfalls auf diese Thatsache hin und betont, »dass gerade bei den Halogenderivaten die Asymmetrie des Kohlenstoffs am allerwenigsten zu beobachten ist. Wir finden im Gegentheil, dass die Asymmetrie scheinbar verschwindet, wenn z. B. Hydroxyl durch Halogen ersetzt wird.« Als weitere Illustration dieser gewiss bemerkenswerthen Erscheinung dienen die Versuche von Kekulé³⁾, der aus activer Aepfelsäure durch Bromwasserstoff nicht active, sondern inactive Brombernsteinsäure erhielt, — sowie die interessanten Untersuchungen von Fileti⁴⁾, der sowohl aus rechts-, wie linksdrehender Isopropylphenylglycolsäure durch Einwirkung von Salzsäure, selbst

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 59, 71 (1891).

²⁾ Diese Berichte 24, 2687.

³⁾ Ann. d. Chem. 130, 21.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. (2) 46, 562; Gazz. chim. 22, vol. II, 405.

bei Temperaturen von 20—22° und 40—45°, in beiden Fällen inactive Isopropylphenylchloroessigsäure gewann. Andererseits hatten auch meine obigen Versuche gezeigt, dass aus der Weinsäure durch Phosphorpentachlorid höchst wahrscheinlich auch Dichlorbernsteinsäure entsteht, die jedoch ebenfalls als inactiv sich erwies.

Thatsächlich ist die Zahl der durch Ersatz von Hydroxyl durch Halogen entstandenen activen Verbindungen äusserst gering, so dass unfreiwillig Bedenken an der Allgemeingiltigkeit der obigen van't Hoff'schen These aufkommen, — jede Thatsache, die nun beim Ersatz des Hydroxyls durch Chlor keine Asymmetrieänderung, sondern weitere optische Activität des Endproducts zur Folge hat, verdient daher von diesem Gesichtspunkte aus einige Beachtung. — Es ist mir gelungen, aus der gewöhnlichen activen Aepfelsäure durch Chlorsubstitution eine ebenfalls active Chlorbernsteinsäure zu gewinnen.

100 g im Vacuum getrockneter, pulverisirter activer Aepfelsäure (Schmp. 95—103°) wurden mit 500 g pulverisirtem Phosphorpentachlorid zusammengebracht; die Reaction tritt ohne äussere Wärmezufuhr ein, hört indessen auf, wenn die Masse eine breiige Consistenz erlangt hat; alsdann wird der Kolben auf dem Wasserbad unter häufigem Durchschütteln gelinde erwärmt, wobei das Reactionsgemisch schliesslich zum grössten Theil flüssig wird. Um nun endlich eine bessere Berührung des noch restirenden festen Phosphorpentachlorids mit der überstehenden Masse zu ermöglichen, wurde das gleiche Volumen Chloroform hinzugegeben, dabei ging alles in Lösung und eine Salzsäureentwicklung trat auf; unter Erwärmen auf dem Wasserbad hörte bald jede sichtbare Reaction auf und das Chloroform wurde nun abdestillirt. Das im Kolben verbliebene ölarartige Reactionsproduct wurde alsdann portionenweise in kaltes Wasser eingetragen, wobei die Zersetzungstemperatur nicht über 55° stieg; die resultirende klare Lösung gab nach dem Abkühlen 12 g einer weissen krystallinischen Ausscheidung (I), die sich als reine Fumarsäure erwies; die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun mit Aether bis zur Erschöpfung extrahirt, der Aether abdestillirt und im Rückstande 40 g eines weissen festen Körpers (II) erhalten; die an Aether nichts mehr abgebende wässrige Lösung wurde darauf auf dem Wasserbade stark concentrirt, wobei schon in der Hitze eine Krystallpulverausscheidung bemerkbar wurde. Nach dem Erkalten wurde filtrirt und so noch etwa 10 g eines Körpers erhalten, welcher sich aber als identisch mit (I), d. h. ebenfalls als reine Fumarsäure erwies. Im ganzen wurden demnach aus 100 g angewandter Aepfelsäure an festem Reactionsproduct gewonnen 62 g.

Der aus dem Aetherextract gewonnene Körper II wurde nun behufs weiterer Reinigung mit wenig kaltem Aceton und viel Benzol behandelt, aus denen derselbe in kleinen Kryställchen herausfiel.

Die Analyse dieser Verbindung ergab:

Ber. für $C_4H_5ClO_4$ Proc.: C 31.48, H 3.3, Cl 23.3; gef. Proc.: C 31.1, H 3.4, Cl 23.0.

Der vorliegende Körper ist demnach eine Chlorbernsteinsäure; dieselbe ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton, löslich in Benzol und Chloroform; rasch erhitzt, schmilzt sie bei 174° unter starker Gasausscheidung (Chlorwasserstoff) und der nachbleibende erstarrte Körper zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern beginnt oberhalb 200° zu sublimiren und löst sich sehr schwer in Wasser (Fumarsäure).

Die in der Literatur bekannte Chlorbernsteinsäure unterscheidet sich von dieser Säure nicht allein durch ihren niedrigeren Schmelzpunkt¹⁾ (151.5 — 152°), sondern auch durch ihre Inaktivität.

Die Daten der optischen Drehung dieser neuer Chlorbernsteinsäure sind:

Wasser: $t=21^\circ$. $c=16$ $c=6.4$ $c=3.2$
 $(\alpha)_D = +20.6$ $(\alpha)_D = +20.8$ $(\alpha)_D = +21.3^\circ$.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aepfelsäure ist schon früher von Perkin und Duppa²⁾ Gegenstand eingehenden Studiums gewesen; diese Forscher arbeiteten bei Temperaturen über 100° und erhielten als Endproduct reines Fumarylchlorid, bezw. nur Fumarsäure.

Aus meinen Versuchen folgt indessen, dass — unter günstig gewählten Bedingungen — die betreffende Reaction in normaler Weise verläuft, d. h. Ersatz des Hydroxyls durch Chlor stattfindet, wobei keine oder nur unbedeutende Salzsäureabspaltung zu constatiren ist; es konnte in der Hauptmenge ($\frac{2}{3}$ des Reactionsproducts) die erwartete und zwar active Chlorbernsteinsäure aus der activen Aepfelsäure gewonnen werden. Auf Grund der Kekulé'schen Versuche konnte man leicht und verallgemeinernd schliessen, dass die Aepfelsäure überhaupt bei der Halogensubstitution inactivirt werde, es ist indessen dies nur unter bestimmten Umständen der Fall, sodass in dieser Beziehung die Aepfelsäure keine Ausnahmestellung gegenüber der van't Hoff'schen These einnimmt.

Ich habe auch die Einwirkung von Phosphorpentabromid auf die Weinsäure und Aepfelsäure untersucht und hoffe darüber, wie über die analoge Reaction auf die Ester beider Säuren, bald Näheres berichten zu können.

Riga, Polytechnikum 4./16. Januar 1893.

¹⁾ Anschütz und Bennert, diese Berichte 15, 642.

²⁾ Ann. d. Chem. 112, 26.