

Wenge, Walter, Chemiker am agric.-chem. Institut in
Leipzig, an der ersten Bürgerschule 4 (durch R. Schmidt
u. E. Haussmann);

Buss, August, Hädgestr. 6,	} Rostock (durch A. Michaelis und A. Töhl);
Steinkopf, Otto, Grubenstr. 15,	
Kunkel, Franz, Hädgestr. 1,	
Schall, Adolf, am Theodor-Platz 2,	
Passon, Franz, Burgwall 14,	
Strebel, Otto, Friedrichstr. 17,	

Für die Bibliothek sind eingegangen:

762. Tiemann-Gärtner's Handbuch der Untersuchung und Beurtheilung der Wässer. Bearbeitet von G. Walter und A. Gärtner. 4. Aufl. Braunschweig 1895.
763. Hinrichs, Gustavus. The principles of chemistry and molecular mechanics. Davenport, Iowa, U. S. 1895. (Von Hrn. Dr. F. Flügel.)
764. Smolka, Al. Lehrbuch der anorganischen Chemie für gewerbliche Lehranstalten. Leipzig und Wien 1895.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
W. Will.

Mittheilungen.

545. P. Walden: Weiteres über optisch active Halogenverbindungen.

(Eingegangen am 1. November; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

I. Unlängst hatte ich in diesen Berichten¹⁾ eine kurze Mittheilung veröffentlicht, in welcher mehrere neue optisch active Chlor- und Bromverbindungen beschrieben wurden; in einer gedrängten Einleitung versuchte ich die Beweggründe für die Ausführung dieser Versuche klarzulegen; der Schwerpunkt meiner Studie sollte in dem Nachweis liegen, dass gewisse, bisher als Ausnahmen von der Allgemeingiltigkeit der van't Hoff-Lebel'schen Theorie betrachtete Fälle nur scheinbare sind, bezw. dass es allgemein gelingt, die Hydroxylgruppe am optisch activen asymmetrischen Kohlenstoff durch Halogene zu ersetzen, ohne dass die Activität dadurch verloren geht. — Zu dieser Mittheilung hat sich Le Bel genöthigt gesehen, einen Zusatz zu veröffentlichen²⁾,

¹⁾ Diese Berichte 28, 1287.

²⁾ Diese Berichte 28, 1923.

welchem ich einige Bemerkungen entgegenstellen möchte. Hr. Le Bel will in meiner Studie den Hinweis auf eine experimentelle Arbeit von ihm¹⁾ vermisst haben, in welcher »die Frage über active Halogenderivate schon behandelt und selbst theilweise dieselben Stoffe bearbeitet worden sind.« — Es bedarf meinerseits wohl keines ausführlichen Beweises, dass active Halogenverbindungen auch schon vor der Arbeit Le Bel's bekannt waren, sei es, dass dieselben durch Ersatz der Hydroxylgruppe z. B. in gewissen Alkoholen, oder durch Spaltung racemischer Halogensäuren (Erlenmeyer, Liebermann, L. Meyer jr. u. a.) gewonnen worden waren; die Arbeit Le Bel's bot somit kein Novum dar. Alle diese theoretisch wichtigen Fälle in meiner kurzen Studie anzuführen, verbot mir einmal schon die Raumfrage, dann aber der Umstand, dass sie mit dem von mir erstrebten Nachweis, betreffend alle Ausnahmen, garnicht in directer Beziehung standen. Was nun die von Le Bel und mir gemeinsam behandelten Stoffe betrifft, so sind diese: die Fleischmilchsäure und Weinsäure; von der ersteren Säure hat Le Bel aber gar nicht ein halogenhaltiges Derivat erhalten, — und in meiner Arbeit anzuführen, dass Le Bel den Milchsäuremethylester dargestellt hat, hielt ich wirklich für überflüssig, umsomehr, als ja von ihm selbst auch alle früheren Arbeiten über die Fleischmilchsäure und deren Aethylester (Klimenko) ignoriert werden. Was die Weinsäure anlangt, so erlaube ich mir Le Bel an eine Arbeit von mir zu erinnern, die bereits im Jahre 1893²⁾ veröffentlicht wurde; in derselben habe ich die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Weinsäure und Aepfelsäure beschrieben, — am Schluss theilte ich mit, dass ich die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid und -bromid auch auf die Ester beider Säuren untersucht habe und demnächst Näheres darüber mittheilen werde. Ein halbes Jahr später erscheint jene Untersuchung von Le Bel (loc. cit.), in welcher ebenfalls active Halogenderivate und zum Theil der Weinsäureester abgehandelt werden, — vergeblich sucht man aber daselbst einen Hinweis auf meine frühere Mittheilung. Mir scheint daher, dass eher ich, keinesfalls aber Le Bel (loc. cit.) den Vorwurf erheben darf: »gerade deswegen und auch ohnedies sollten die früher gemachten Beobachtungen angegeben werden«; meinerseits bitte ich, mir das in Angriff genommene Arbeitsgebiet zu überlassen.

II. In meiner letzten Arbeit verblieb als einziger noch nicht widerlegter Ausnahmefall die active Isopropylphenylglycol-säure, für welche Fileti, selbst bei 20—45°, eine vollständige Racemisirung in die inactive Isopropylphenylchloroessigsäure nachgewiesen hatte. Durch die besondere Liebenswürdigkeit von Prof. Fileti bin ich nun in den Stand gesetzt worden, aus den mir gütigst

¹⁾ Bullet. de la soc. chim. 9, 674.

²⁾ Diese Berichte 26, 210.

überlassenen kleinen Proben der Alkaloïdsalze der *d*- und *l*-Isopropylphenylglycolsäure diese zu isoliren und mit Phosphorpentachlorid zu verarbeiten. Je 3 g beider Säuren wurden mit je 7 g Phosphorpentachlorid in analoger Weise, wie bei der Mandelsäure (loc. cit.) beschrieben ist, behandelt; das resultirende Isopropylphenylchloroessigsäurechlorid wurde bei ca. 50 mm Druck bei ca. 165° abdestillirt und mit kaltem Wasser digerirt, — bald erstarrte das Oel zu weissen Krystallen, die durch Aufstreichen auf eine Thonplatte und nachheriges Krystallisiren aus Ligroïnäther gereinigt wurden.

Die aus der *d*-Phenylisopropylglycolsäure erhaltene Chlorverbindung erwies sich in Acetonlösung ($c = 6.66$) und in Schwefelkohlenstoff als inactiv und identisch mit der Fileti'schen Isopropylphenylchloroessigsäure vom Schmp. 82°. Als dagegen beim Arbeiten mit dem *l*-Antipoden grössere Vorsichtsmaassregeln (geringere Erhitzungsdauer und niedrigere Temperatur bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid) beobachtet wurden, resultirte eine rechtsdrehende Isopropylphenylchloroessigsäure, deren Schmelzpunkt bei 75—76° (also niedriger als für die racemische Säure) gefunden wurde. In Benzollösung, $c = 3.0$, betrug die spec. Drehung $[\alpha]_D = +23.3^\circ$.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die activen Isopropylphenylglycolsäuren bei dem Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor thatsächlich sich sehr leicht racemisiren, leichter z. B. als die Phenylglycolsäure, dass es aber trotzdem gelingt, diese Substitution unter Bewahrung der optischen Activität durchzuführen; wenn auch der obige geringe Werth für die spec. Drehung darauf hinweist, dass dem gewonnenen Halogenderivat racemische Säure beigemischt ist, so beweist doch der Umstand, dass überhaupt eine active Halogensäure erhalten worden ist, wiederum die Richtigkeit und Allgemeingiltigkeit der Grundannahme von van't Hoff. Damit sind nun alle bisher beobachteten Ausnahmen und Einschränkungen als nicht existirend, nur als scheinbare, von den Versuchsbedingungen abhängige, beseitigt worden.

III. Bei der Wiedergabe (l. c.) der Versuchsergebnisse in Betreff der Substitution von Brom an Stelle der Hydroxylgruppe in der freien, activen Aepfelsäure hatte ich des negativen Resultats gedacht, indem statt der gesuchten activen nur die inactive Brombernsteinsäure isolirt werden konnte. Da es mich nun interessirte, nicht allein die activen Brombernsteinsäureester ¹⁾, sondern auch die freie Säure zu fassen, so habe ich statt der Aepfelsäure einen anderen, ihr nahestehenden Körper, nämlich das Asparagin, in das active Bromderivat überzuführen versucht. Der Versuch ist gelungen, jedoch mit einem anderen als dem erwarteten Resultat.

¹⁾ Vergl. auch Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 245.

Nach den klassischen Versuchen von Piria¹⁾ liefert Asparagin und Asparaginsäure bei der Einwirkung von salpetriger Säure die gewöhnliche Aepfelsäure; die Wiederholung dieser Versuche durch Pasteur²⁾ ergab genau das gleiche Resultat; schliesslich bestätigt auch Piutti³⁾ in Anlass der Entdeckung der optischen Antipoden der gewöhnlichen Asparaginsäure (bezw. des Asparagics) diese Thatsache. Da ich nun für diese gewöhnliche Aepfelsäure nachgewiesen hatte⁴⁾, dass sie bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid rechtsdrehende Chlorbernsteinsäure und deren Ester, bei der Einwirkung von Phosphor-pentabromid rechtsdrehende Ester der Brombernsteinsäure liefert, so durfte ich bestimmt erwarten, dass auch das Asparagin, welches diese gewöhnliche Aepfelsäure liefert, ebenfalls nur rechtsdrehende Brombernsteinsäure geben würde. Statt dessen erhielt ich eine linksdrehende Brombernsteinsäure. Während ich noch mit der Aufklärung dieser unerwarteten Erscheinung beschäftigt war, erschien eine Mittheilung von Tilden und Marshall⁵⁾, welche bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Asparagin und Asparaginsäure ebenfalls eine linksdrehende Chlorbernsteinsäure, den optischen Antipoden zu meiner Rechts-Säure, gewonnen haben. Der Widerspruch, welcher in diesen beiden Thatsachen liegt, hat mich veranlasst, meine Versuche mannigfach zu verändern, wiederholt die Rückverwandlung des Asparagins in Aepfelsäure durchzuführen und auch die dabei isolirte Aepfelsäure mit Phosphorpentachlorid zu behandeln.

Der Ersatz der Amidogruppen durch Brom bezw. Hydroxyl wurde folgendermaassen bewerkstelligt:

Pulverisirtes Asparagin wurde in wenig Schwefelsäure gelöst, dazu eine bestimmte Menge Bromkalium gegeben und alsdann freies Brom hinzugegeben, beim Schütteln löst sich sehr bald alles Brom in der Flüssigkeit auf; nunmehr wurde längere Zeit ein Strom von Stickoxyd (aus Kupferspänen und verdünnter Salpetersäure erzeugt) hindurchgeleitet: sofort tritt reichliche Stickstoffausscheidung auf und die Substitution beginnt. Um ein Beispiel über die gewählten Mengenverhältnisse zu geben, führe ich von den sehr zahlreichen Versuchen die folgenden an: 45 g Asparagin werden gelöst in 60 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 4), dazu werden 40 g Bromkalium, in 50 ccm Wasser gelöst, und 40 g Brom hinzugegossen; ohne äussere Kühlung wird nun etwa 2 Stunden Stickoxyd hineingeleitet, bald tritt Schäumen und nach einiger Zeit eine reich-

¹⁾ Ann. d. Chem. 68, 349.

²⁾ Ann. d. Chem. 82, 330; Ann. chim. et phys. (3) 34, 46.

³⁾ Diese Berichte 19, 1693.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 214; 28, 1289; Zeitschr. phys. Chem. 17, 253.

⁵⁾ Journ. Chem. Soc. 1895, 494.

liche Ausscheidung von Krystallen ein. Diese Krystalle wurden abgeseigt und wogen 39 g; sind schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, in absolutem Alkohol und Essigsäureäthylester, beim Krystallisiren aus heissem Wasser erhält man sie in grossen, wohl ausgebildeten Formen.

Analyse: Ber. für $C_4H_5BrO_3N$.

Procente: C 24.49, H 3.06, Br 40.82, N 7.14.

Gef. » » 24.34, » 3.23, » 41.07, » 6.75.

Demnach stellen sie das Brombernsteinsäuremonoamid, $HOOC \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CONH_2$, dar; der Schmelzpunkt liegt bei 146° , wobei der Körper zu einer trüben Masse zusammensintert. Die Verbindung ist linksdrehend:

in absol. Alkohol $c = 6.66$, $[\alpha]_D = -67.12^\circ$,

in 20proc. wässr. Schwefelsäure $c = 3.0$, $[\alpha]_D = -44.3^\circ$,

in Essigester $c = 6.66$, $[\alpha]_D = -67.57^\circ$.

In wässriger Lösung giebt die Verbindung mit Silbernitrat nur beim Kochen eine Halogenreaction; sie ist leicht und unzersetzt löslich in alkalischem, schwer in säurehaltigem Wasser.

Die Einführung des Broms an Stelle der Amidogruppe lässt sich ebenso leicht ermöglichen und die Endproducte sind dieselben, wenn man — statt wie oben mit Bromkalium und Schwefelsäure — mit wässriger Bromwasserstoffsäure (als Lösungsmittel für das Asparagin und Brom) arbeitet.

Wird nun das *l*-Brombernsteinsäureamid seinerseits in Säuren (Schwefelsäure, Bromwasserstoff) oder in Kalilauge gelöst und unter Zusatz von etwas Brom mit Stickoxyd weiter behandelt, so lässt sich der Ersatz der zweiten Amidogruppe durch Hydroxyl durchführen: Beim Extrahiren der Flüssigkeit mit absolutem Aether erhält man nahezu die dem angewandten Amid gleiche Gewichtsmenge von Krystallen der Brombernsteinsäure. Indessen enthält die letztere, neben der activen Säure, wechselnde Mengen der racemisirten Brombernsteinsäure; man trennt sie mit Leichtigkeit durch Umkrystallisiren aus Wasser, da die active Brombernsteinsäure als die schwerer lösliche sich zuerst ausscheidet.

Analyse: Ber. für $C_4H_5BrO_4$.

Procente: C 24.36, H 2.54, Br 40.61.

Gef. » » 23.93, » 2.60, » 40.49.

Es liegt daher Brombernsteinsäure vor; der Schmelzpunkt derselben ist 173° , wobei Zersetzung (Bläschenbildung) eintritt. — Die lange schon bekannte inactive Brombernsteinsäure schmilzt bei 160° . Diese neue Brombernsteinsäure ist linksdrehend:

in Essigsäureäthylester $c = 6.66$ bis 5.33 , $[\alpha]_D = -72.7^\circ$ bis 72.6° ,

in absol. Aether $c = 5.33$, $[\alpha]_D = -67.92^\circ$.

Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, Essigsäureester, Aether, jedoch schwerer als die correspondirende inactive Säure. Sie krystallisirt aus Wasser und Essigester in langgestreckten Prismen.

Beim Behandeln der *l*-Brombernsteinsäure mit Methylalkohol und concentrirter Schwefelsäure erhält man den *l*-Brombernsteinsäuredimethylester, welcher bei 130° (22 mm Druck) siedet; im 50 mm-Rohr beträgt seine Drehung $\alpha_D = -46^\circ$, während für den reinsten *d*-Brombernsteinsäuredimethylester der Siedepunkt bei 126° (18 mm Druck) und $\alpha_D = +48.30^\circ$ ermittelt worden ist¹⁾; die geringere Drehung des *l*-Esters erklärt sich durch die grosse Tendenz dieser Ester, selbst beim Destilliren im luftverdünnten Raum unter Bromwasserstoffverlust in den inactiven Fumarsäuredimethylester überzugehen, welcher bei einer ähnlichen Temperatur überdestillirt.

Nach all diesem liegt hier also der optische Antipode zu der aus der gewöhnlichen Aepfelsäure mittels Phosphorpentabromids gewonnenen *d*-Brombernsteinsäure (bezw. deren Estern) vor. Da nun das Asparagin auf Grund der oben citirten Arbeiten ebenfalls die gewöhnliche Aepfelsäure liefert, so erschien mir die Thatsache, dass aus ein und demselben activen Körper (Asparagin) — je nach der Arbeitsart — bald die eine, bald die andere optisch entgegengesetzte Modification entsteht, ganz unglaublich; in Folge dessen unternahm ich eine Revision bezw. eine Wiederholung der Versuche von Piria und Pasteur.

Umwandlung des Asparagins in Aepfelsäure. 25 g pulv. Asparagin wurden in 50 ccm verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung etwa 7 Stunden hindurch im warmen Wasserbade mit Stickoxyd unter häufigem Schütteln behandelt; als keine weitere Stickstoffausscheidung wahrnehmbar war, wurde die Flüssigkeit mit Kalihydrat neutralisirt und mit Bleiacetatlösung gefällt. Der mit warmem Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde nun in Wasser suspendirt, während 4 Stunden wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet und abfiltrirt; das im Vacuum bis zum Syrup eingedampfte Filtrat wurde in heissem Aceton gelöst, von den ungelösten (Bleisalz) Flocken durch Filtration geschieden und im Vacuumexsiccator zur Krystallisation gebracht. Es resultirten 10 g trockener Aepfelsäure von folgendem Drehungsvermögen:

1. in gewöhnlichem Aceton: $c = 13.3$, $l = 200$ mm, $\alpha_D = -1.42$; $[\alpha]_D = -5.34^\circ$.

Zur Controlle wurde gewöhnliche käufliche Aepfelsäure parallel untersucht:

2. in gewöhnlichem Aceton: $c = 13.3$, $l = 200$ mm, $\alpha_D = -1.33^\circ$; $[\alpha]_D = -5.0^\circ$.

¹⁾ Durch ein Versehen ist (l. c.) für die spec. Drehung dieses Esters ein kleinerer Werth mitgetheilt worden; er beträgt $[\alpha]_D = +63.42^\circ$.

Demnach erweist sich die aus dem Asparagin gewonnene Aepfelsäure thatsächlich als optisch identisch mit der gewöhnlichen Aepfelsäure.

Ferner habe ich aus der Asparaginsäure die zugehörige Aepfelsäure auf dem gleichen Wege isolirt und folgende optische Eigenschaften constatirt:

1. in kalt gesättigter wässriger Borsäurelösung: $c = 6.66$, $[\alpha]_D = -4.95^\circ$.

2. in kalt gesättigter wässriger Boraxlösung: $c = 6.66$, $[\alpha]_D = -10.0^\circ$.

Parallel gemessene käufliche Aepfelsäure ergab folgende Werthe:

3. in Borsäurelösung bei $c = 6.66$, $[\alpha]_D = -4.95^\circ$.

4. in Boraxlösung bei $c = 6.66$, $[\alpha]_D = -9.5^\circ$.

Auch diese beiden Säuren erweisen sich daher optisch als identisch: sowohl gewöhnliches Asparagin, als Asparaginsäure geben *l*-Aepfelsäure.

Nunmehr habe ich die aus Asparagin erhaltene, optisch mit der gewöhnlichen Aepfelsäure identische Säure mit Phosphorpentachlorid behandelt und daraus in früher beschriebener Weise eine Chlorbernsteinsäure dargestellt: ihr Schmelzpunkt lag bei 174° , ihre Drehung betrug in Essigesterlösung $[\alpha]_D = +51.75$. Demnach war sie identisch mit der aus der gewöhnlichen Aepfelsäure gewonnenen *d*-Chlorbernsteinsäure: es ist also die aus Asparagin durch Desamidirung erhältliche Aepfelsäure in optischer und chemischer Beziehung identisch mit der längst bekannten *l*-Aepfelsäure, wie das Piria, L. Pasteur und Piutti schon ausgesprochen hatten. — Ich habe nun auch die Versuche von Tilden und Marshall (l. c.) wiederholt: aus Asparagin resultirt eine Chlorbernsteinsäure, die den Schmelzpunkt $173-175^\circ$ und in Essigester eine specifische Drehung $[\alpha]_D = -52.12^\circ$ besass, welche demnach unzweifelhaft den optischen Antipoden zu der soeben beschriebenen Säure darstellt.

Halten wir nun die sämtlichen gewonnenen Resultate beisammen, so ergibt sich die folgende eigenthümliche Thatsache:

Das gewöhnliche optisch linksdrehende Asparagin giebt in nahezu quantitativer Ausbeute eine ebenfalls linksdrehende Brombernsteinsäure (bezw. deren Monoamid und Ester), ist also ein einheitlicher Körper; dasselbe Asparagin liefert aber, nach vorheriger Umwandlung in Aepfelsäure und unter Anwendung eines andern Agens, auch die rechtsdrehende Brombernsteinsäure (bezw. deren Ester), — das Gleiche gilt auch für die Chlorverbindungen; ausgehend von einem einheitlichen, optisch activen und mit nur einem asymmetrischen Kohlenstoffatom begabten Körper sind wir daher im Stande, unter Anwendung von optisch inactiven,

chemisch verschieden wirkenden Agentien, bei relativ niedrigen Temperaturen zweierlei active Substitutionsproducte, d. h. die beiden optischen Antipoden zu gewinnen.

Die Versuche werden fortgesetzt und soll bald Weiteres mitgetheilt werden.

Riga, 14. October 1895. Polytechnicum.

546. Victor Meyer: Zur Esterbildung aromatischer Säuren.
(Eingegangen am 30. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Die Bedeutung, welche die Esterificirung aromatischer Säuren neuerdings für die Ermittlung ihrer Constitution sowie für die Trennung und Reinigung derselben gewonnen hat, macht es nothwendig, einige Erfahrungen bezüglich der Ausführung der Reaction, welche ich im Laufe der Untersuchung gemacht habe, mitzutheilen.

Im Ganzen zeigen die Benzoësäure und ihre einfachen Substitutionsproducte bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure in der früher von mir genau beschriebenen Weise ¹⁾ ein ganz gleichartiges Verhalten. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, arbeite ich stets bei 0°, was besonders bei den schwer esterificirbaren, aber doch nicht ganz unangreifbaren Säuren von Wichtigkeit ist. So liefern die Säuren meist eine sehr gute Ausbeute an rohem Ester, dessen Menge bei vorsichtigem Arbeiten leicht auf 90—97 pCt. gesteigert werden kann. Dies setzt aber voraus, dass die Säuren in Alkohol und namentlich in salzsäurehaltigem Alkohol löslich sind. Manche genügen dieser Bedingung nicht und werden, selbst wenn sie in Alkohol leicht löslich sind, durch Salzsäuregas aus dieser Lösung gefällt. In solchen Fällen geht die Esterificirung nicht so einfach von statten und man ist dann genöthigt, einen sehr grossen Ueberschuss von Alkohol anzuwenden, wodurch die Gewinnung des Esters erschwert wird. Die grössten Schwierigkeiten bieten natürlich die ganz unlöslichen Säuren, so z. B. die Terephtalsäure, welche ich bei 0° in methylalkoholischer Suspension 16 Stunden lang einem starken Salzsäurestrom aussetzte, ohne mehr als 16 pCt. esterificiren zu können. In der Hitze geht die Reaction zwar leicht und quantitativ vor sich, allein bei Anwendung dieses Verfahrens würde der wesentliche Unterschied im Verhalten der Säuren, welchen ich neulich ausführlich untersucht und beschrieben habe ²⁾ nicht zur Erkenntniss gelangen. Die Anwendung eines Salzsäurestromes und einer kochenden Lösung oder Suspension ist für die Untersuchungen zwar zulässig, allein das, was ein solcher

¹⁾ Diese Berichte 27, 510.

²⁾ Diese Berichte 28, 1260.