

## 487. P. Walden und O. Lutz: Ueber die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden.

[II. Mittheilung<sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 16. November.)

Vor einiger Zeit hatte der Eine von uns über eine eigenthümliche optische Inversion berichtet, die es ermöglichte, direct von einem Antipoden zum entgegengesetzt drehenden überzugehen, somit einen optischen Kreisprocess durchzuführen. Zum Schluss wurde die Ansicht ausgesprochen, dass es gelingen werde, auch mit Hilfe anderer Agentien den gleichen Vorgang zu verwirklichen.

In Verfolgung dieser Frage haben wir das Studium der Einwirkung von Ammoniak auf die activen Chlor- und Brom-Bernsteinsäuren<sup>2)</sup> wieder aufgenommen, was der Eine von uns früher nur orientirend durchgeführt hatte. Die nunmehr zeitlich und quantitativ erfolgten Versuche ergaben das nachstehende merkwürdige Resultat.

Lässt man auf die *l*-Brom- (oder Chlor-) bernsteinsäure in methylalkoholischer Lösung Ammoniak einwirken und verfolgt die Reaction mit Zubillfenahme des Polarisationsapparates, so sieht man allmählich die Linksdrehung abnehmen und durch Null in eine erhebliche Rechtsdrehung übergehen. Am besten verfährt man in der Weise, dass man 50 g *l*-Brombernsteinsäure in wenig Methylalkohol löst und 200 g einer ca. 12-proc. Lösung von Ammoniakgas in Methylalkohol vorsichtig hinzufügt; das verkorkte Gefäss wird nun, zur Beschleunigung der Reaction, in ein auf 40—45° erwärmtes Wasserbad gesteckt und durch Ermittlung der Drehungsänderung an herausgenommenen Proben der allmähliche Fortgang der Reaction verfolgt; ist eine Vermehrung der Rechtsdrehung nicht mehr zu constatiren, was im Allgemeinen nach 10—12 Stunden eintritt, so entfernt man das Gefäss aus dem Wasserbad. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der Reactionsflüssigkeit tropfenförmige, strahlig krystallinisch erstarrende Gebilde aus, die den Boden mit einer dicken Kruste bedecken: sie wiegen 26 g und lassen sich durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit ammoniakalischem Methylalkohol von geringen bromhaltigen Beimengungen trennen. Aus beiden Mutterlaugen lässt sich leicht durch Eindampfen im Vacuumexsiccator eine weitere Menge — etwa 4 g — desselben Productes isoliren, demnach insgesamt 80 pCt.

Analyse: Ber. für  $C_4H_{10}O_4N_2$ .

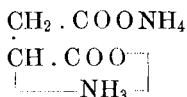
Procente: C 32.00, H 6.66.

Gef. » » 32.60, » 6.83.

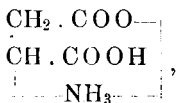
<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 29, 133 ff. (1896).<sup>2)</sup> l. c. sowie diese Berichte 28, 1287 ff., 2766 ff.

Beim Reinigen und Trocknen der Verbindung tritt ein kleiner Ammoniakverlust ein, infolge dessen der Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch ausfällt. Dieser in Wasser ungewein leicht lösliche Körper hat den Schmp. 122–124°; er ist rechtsdrehend:

in Wasser . . . . . c == 20,  $[\alpha]_D = + 27.6^{\circ}$ ,  
c + 5 bis 1.25,  $[\alpha]_D = + 29.2^{\circ}$ ,  
in 75 pCt. Methylalkohol c == 1.25,  $[\alpha]_D = + 40.8^{\circ}$ ,  
und stellt das Salz



dar. — Wird dieses Ammonsalz in wässriger Lösung mit verdünnter Salzsäure zusammengebracht, Molekül auf Molekül, so resultirt Chlorammonium und die freie Aminosäure,



welche mit Ammoniak das ursprüngliche Salz regeneriren lässt.

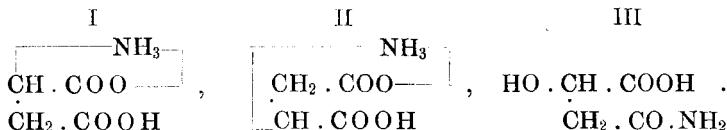
Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ .

Procente: C 36.00, H 5.26, N 10.52.  
 Gef.    »    » 35.83, » 5.17, » 10.40.  
        »    » 35.88, » 5.34, » —

Diese neue Säure ist in Alkohol und Aether praktisch unlöslich, dagegen lässt sie sich durch Auflösen in warmem Wasser und Abkühlen der Lösung in kleinen glänzenden Krystallen oder grossen Blättchen gewinnen; sie schmilzt durchschnittlich bei 148°, ist in kochendem Wasser und kalter verdünnter Salzsäure beständig, lässt sich mit verdünntem Barythydrat unter Anwendung von Phenolphthaleïn scharf als eine einbasische Säure titriren, und ist ebenfalls rechtsdrehend:

in Wasser . . . . . c = 3,  $[\alpha]_D = + 9.7^{\circ}$ .

Für die Constitution dieser Säure waren folgende Gesichtspunkte maassgebend: da sie von der Halogenbernsteinsäure sich ableitet und — wie nachher gezeigt werden wird — leicht Aepfelsäure liefert, so konnten nur einfache Formelbilder in Frage kommen; es lag daher die Möglichkeit für die folgenden drei Verbindungen vor:



Dem gewöhnlichen Asparagin kommt nach Piutti die Constitution  $\text{CO} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$  zu; dasselbe liefert den Körper

$\text{CO NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH Br} \cdot \text{COOH}$  <sup>1)</sup>. Lässt man nun auf dieses *l*-Brombernsteinsäureamid alkoholisches Ammoniak in Methylalkohol (Walden) oder Aethylalkohol (Piutti) <sup>2)</sup> einwirken, so resultiren nahezu quantitativ inactive Producte, vornehmlich fumaraminsaures Ammon; hält man dieses Resultat neben das oben beschriebene, so wird man die Schlussfolgerung billigen, dass nur dann der dargelegte Reactionsverlauf mit activen Endproducten resultiren kann, wenn das vom Brom entfernte und nicht das benachbarte Carboxyl noch frei ist. Hiernach würde also die Formel I auszuschliessen sein.

Die Formel III gehört einem Aepfelsäuremonoamid an; falls diese Auffassung berechtigt wäre, so durfte ein tertiäres Amin, mit *l*-Brombernsteinsäure in analoger Weise zur Einwirkung gebracht, nicht den gleichen Reactionsverlauf mit dem gleichen Endproduct — Aepfelsäure — liefern; statt dessen reagirte aber Triäthylamin ebenso wie Ammoniak. Demnach ist also auch das Schema III zu verwerfen, wonach nur noch die Formulirung II übrig bleibt und von uns für die Säure in Vorschlag gebracht wird.

Wird nun diese *d*-Aminobernsteinsäure, sowie ihr Ammonsalz mit überschüssigem Barythydrat in wässriger Lösung gekocht, so tritt Ammoniakabspaltung ein, und es resultirt ein in charakteristischen warzenförmigen Krusten sich abscheidendes wasserfreies Baryumsalz.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{Ba}$ .

Procente: Ba 50.92.

Gef. » » 51.11.

Es liegt das äpfelsaure Baryum vor; aus 10 g des Ammonsalzes der *d*-Aminobernsteinsäure resultirten 15 g reines wasserfreies Baryummalat, d. h. 87 pCt., während bei Einwirkung von 15 g Triäthylamin auf 10 g *l*-Brombernsteinsäure in Methylalkohol, bei nachherigem Verjagen des letzteren und Kochen mit Barythydrat, 62 pCt. äpfelsaures Baryum gewonnen wurden. Wenn man, behufs Freimachung der Aepfelsäure, das Baryumsalz mit Schwefelsäure kocht, den Ueberschuss derselben mit Barythydrat genau ausfällt und alsdann das Filtrat auf dem Wasserbade eindunstet, so erhält man 87 pCt. roher Aepfelsäure, die durch Aceton gereinigt wird.

Zum genauen Vergleich dieser Säure, von der noch das Bleisalz, richtige Resultate liefernd, analysirt wurde, unterwarfen wir die gewöhnliche *l*-Aepfelsäure der gleichen Behandlung mit Barythydrat, stellten das *l*-äpfelsaure Baryum wasserfrei dar und isolirten hieraus die *l*-Aepfelsäure in derselben Weise wie oben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2770.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2069.

Die optische Untersuchung beider Derivate ergab das folgende Resultat:

I. *l*-Aepfelsaures Baryum (aus natürlicher Aepfelsäure), 4 g<sup>r</sup> des getrockneten wasserfreien Salzes wurden mit 6 ccm concentrirter Salzsäure und Wasser übergossen, unter Erwärmen gelöst und mit Wasser auf 20 ccm verdünnt,  $c = 20$ .

$$[\alpha]_D = + 7.1^\circ, [\alpha] \text{ hellblau} = + 11.3^\circ.$$

Ia. Die aus I freigemachte *l*-Aepfelsäure wurde in Aceton gelöst.  
 $c = 10, [\alpha]_D = - 9.8^\circ.$

II. Aepfelsaures Baryum, aus *d*-Aminobernsteinsäure gewonnen, genau wie unter I gelöst,  $c = 20$ .

$$[\alpha]_D = - 7.0^\circ, [\alpha] \text{ hellblau} = - 11.4^\circ.$$

Iia. Die aus II isolirte Aepfelsäure, in Aceton gelöst, gab für:  
 $c = 9.4, [\alpha]_D = + 9.3^\circ.$

Demnach liegt in der aus der *d*-Aminobernsteinsäure hergestellten Säure die *d*-Aepfelsäure vor.

Wurden gleiche Mengen der gewöhnlichen *l*-Aepfelsäure und der eben beschriebenen *d*-Aepfelsäure gemischt und in Wasser gelöst, so resultirte eine optisch inactive Lösung, aus der die bei ca. 125° schmelzende, bezw. erweichende, synthetische, racemische Aepfelsäure erhalten wurde; sowohl die natürliche, als auch die *d*-, sowie diese synthetische inactive Säure gaben beim Titiren mit Barythydrat und Phenolphthaleïn denselben Titer.

Es sei noch bemerkt, dass die *d*-Chlorbernsteinsäure analog reagirt, wie die *l*-Chlor- und *l*-Brom-Bernsteinsäure, nur dass hier die linksdrehenden Isomeren entstehen; in gleicher Weise haben wir auch die Reactionsproducte verschiedener Amine untersucht und isolirt, worüber später berichtet werden wird.

Aus der *l*-Brom-, bezw. *l*-Chlor-Bernsteinsäure lässt sich mittels Silberoxyd die *l*-Aepfelsäure gewinnen<sup>1)</sup>, unter Zuhilfenahme des Ammoniaks, bezw. der *d*-Aminobernsteinsäure, lässt sich dieselbe Halogenbernsteinsäure in die optischen Antipoden, in die *d*-Aepfelsäure umwandeln.

Riga, Polytechnikum, 27. October 1897.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 135 u. f.