

508. P. Walden: Ueber stereoisomere Chlorbrombernsteinsäuren. I.

(Eingegangen am 22. November.)

Der van't Hoff'schen Theorie entsprechend muss ein Körper mit zwei ungleichwerthigen asymmetrischen Kohlenstoffatomen vom Typus C(abc) — C(abd) in vier activen, sowie in zwei inactiven, jedoch spaltbaren, Formen existiren. Abgesehen von der Camphersäure, dem Borneol und deren Derivaten, ist erst neuerdings durch einige wenige Verbindungen von eindeutiger Constitution der experimentelle Nachweis für die Richtigkeit der theoretischen Forderungen erbracht worden; ich erinnere nur an die musterhaften Spaltungen Liebermann's¹⁾, wodurch für die Dibromzimmtsäuren vier active Formen und zwei spaltbare inactive erwiesen wurden, sowie an die Studien Plöchl's²⁾. — Schon vor längerer Zeit habe ich Versuche angestellt, um auf einem anderen Wege zur Verificirung der Theorie etwas beizusteuern; als Ausgangsmaterial wählte ich die von mir dargestellte *d*-Chlorbernsteinsäure³⁾, welche ein asymmetrisches C-Atom enthält; durch Einführung von Brom in das zweite Aethylenkohlenstoffatom gedachte ich dann eine Verbindung zu gewinnen, welche zwei asymmetrische, aber ungleichwerthige Kohlenstoffatome aufweisen würde. Da nach meinen Versuchen am Bernsteinsäureskelett das Chlor eine vom Brom verschiedene optische Activität bewirkt⁴⁾, diese Körper ausserdem eine erhebliche Drehung besitzen, so lag, eingedenk des Falls mit den Borneolen⁵⁾, eine günstige Gelegenheit zur Erreichung des gesteckten Zieles vor. Ich will gleich vorwegnehmen, dass die Darstellung der erwarteten activen Chlorbrombernsteinsäuren mir nicht gelungen ist, trotzdem ich sowohl die *d*-Chlorbernsteinsäure und ihr Anhydrid, als auch das *d*-Chlorbernsteinsäurechlorid unter den mannigfachsten Bedingungen bromirt habe: stets resultirte ein optisch inactives Reactionsproduct, welches, mehr oder weniger rein, den einen racemischen Typus der Chlorbrombernsteinsäure darstellte. In Folge dessen sah ich mich genöthigt, den anfänglichen Weg aufzugeben, um zum altbewährten zurückzukehren, d. h. erst die zwei inactiven Isomeren mir zu verschaffen, um alsdann zur Zerlegung dieser in die vier activen Componenten überzugehen. Die heutige Mittheilung bezweckt, den ersten Theil dieser Aufgabe zu lösen, bezw. das Verfahren anzugeben, mit Hülfe dessen ich die beiden, bisher nicht bekannten, stereoisomeren, racemischen Chlorbrombernsteinsäuren gewonnen habe.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1665, 832, 249; 27, 2041.²⁾ Diese Berichte 30, 1608.³⁾ Diese Berichte 26, 214.⁴⁾ Diese Berichte 28, 1289, 2770; Zeitschr. phys. Chem. 17, 253.⁵⁾ Vergl. auch van't Hoff, Atome im Raume, 45 (1894).

Fumaroïde Chlorbrombernsteinsäure,
HOOC . CHCl . CHBr . COOH.

Behufs Darstellung dieser Säure wurde folgendermaassen verfahren: je 10 g Chlorfumarsäure wurden in einer Druckflasche mit 35 g einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig (spec. Gewicht = 1.3) übergossen, anfänglich im Oelbade auf 125° bis zur vollzogenen Lösung, alsdann noch weitere zwei Stunden auf 135—140° erwärmt: nach dem Erkalten der Flüssigkeit findet man den Boden und die Wände der Druckflasche mit grossen Krystallen bedeckt, welche die reine fumaroïde Chlorbrombernsteinsäure darstellen, und deren Menge mindestens 8 g beträgt.

Behufs der Halogenbestimmung wurde die Probe in wässrigem Alkohol mit Natriumamalgam reducirt, die resultirende Flüssigkeit mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzt und das ausgeschiedene Chlor-Bromsilber gewogen.

Analyse: Ber. für $C_4H_4O_4BrCl$.

Procente: Cl + Br 49.89.

Gef. » » 49.44, 49.57, 49.54.

Das letztere Resultat wurde für eine aus — mit Salzsäure angesäuerter — warmer wässriger Lösung auskrystallisirte Probe erhalten. — In Bezug auf ihre Löslichkeit verhält sich diese Säure genau wie die hochschmelzende Dibrombernsteinsäure. In zugeschmolzener Capillare im Oelbad von 200° aufwärts erwärmt, schmilzt und zersetzt sich die Chlorbrombernsteinsäure bei 235—237°.

Wird die Säure mit dem anderthalbfachen Gewicht Phosphor-pentoxyd vermischt und an der Luft destillirt, so entweicht Bromwasserstoff und es geht zwischen 195—205° ein Oel über, das, in warmem Wasser gelöst, beim Krystallisiren Chlormaleïnsäure mit dem Schmp. 113—114° liefert. Beim Kochen mit dem fünffachen Gewicht Wasser tritt ebenfalls eine Halogenwasserstoffabspaltung ein: es resultirt ein bei ca. 140° schmelzendes Säuregemisch, das sich in Chlormaleïnsäure und Chlorfumarsäure zerlegen liess. — Dass die Chlorbrombernsteinsäure thatsächlich die Constitution COOH . CHCl . CHBr . COOH besitzt, wurde erwiesen, indem wir einen Ersatz der Halogene durch Hydroxyl durchführten: 10 g der Säure wurden in Methylalkohol gelöst, mit 10 g reinen, in Methylalkohol klar gelösten Kalihydrats erwärmt und bis zur Trockne verdampft; als nunmehr die restirende neutralisirte Salzmasse in Wasser aufgenommen und mit einer wässrigen Chlorcalciumlösung versetzt wurde, wurde einerseits traubensaures, andererseits mesoweinsaures Calcium im Verhältniss von 1 : 3 gewonnen; ein parallel mit der hochschmelzenden Dibrombernsteinsäure angestellter Versuch ergab auch hierin die Analogie beider Säuren.

Zur Vervollständigung der Darstellungsmethode sei angeführt, dass die Erhitzung mit Bromwasserstoff-Eisessig auch im kochenden Wasser-

bad durchgeführt wurde, jedoch mit ungünstigerem Endresultat, als bei dem obigen Verfahren; ebenfalls ungünstige Resultate lieferte die Einwirkung wässrigen Bromwasserstoffs vom spec. Gewicht 1.4—1.65, trotz verschiedentlich variirter Temperaturen, Mengen und Zeitverhältnisse: es entstand entweder nur eine geringe Menge der gewünschten Chlorbrombernsteinsäure, oder die Reaction blieb ganz aus, oder aber — bei zu intensiver Einwirkung — entstanden niedrig schmelzende Producte. — Wie schon Eingangs erwähnt wurde, erhält man ebenfalls die besprochene Säure: beim Bromiren der *d*-Chlorbernsteinsäure in wässriger Lösung bei 100°, sowie des *d*-Chlorbernsteinsäurechlorids und Anhydrids, — es entsteht jedoch sehr leicht daneben Dibrombernsteinsäure, sodass eine Reinigung der Producte sehr schwierig wird.

Chlorbrombernsteinsäurediäthylester,
 $C_2H_5OOC \cdot CHCl \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5$.

Derselbe wird erhalten, indem die Säure in Gegenwart von Aethylalkohol durch Erwärmen mit wenig concentrirter Schwefelsäure verestert wird; das Reactionsproduct wird durch Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Man kann den Ester jedoch ebenso leicht gewinnen, wenn man Chlorfumarsäurediäthylester mit rauchendem Bromwasserstoff-Eisessig in der Druckflasche auf dem Wasserbade erwärmt und alsdann mit Wasser fällt. In heissem Ligroin ist er leicht löslich, beim Erkalten scheidet er sich in büschel- und federförmig gruppirten Nadelchen aus, die (in zugeschmolzener Capillare) bei 59—60° klar herunter schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_4ClBr$.

	Procente: Cl + Br 40.17.
Gef.	» » 40.00.

Maleinoide Chlorbrombernsteinsäure,
 $HOOC \cdot CHCl \cdot CHBr \cdot COOH$.

Die Darstellung dieser Säure wurde — in Analogie mit der obigen — aus Chlormaleinsäure und Bromwasserstoff-Eisessig bei verschiedenen Temperaturen versucht: jedoch mit negativem Resultat. Auch Brommaleinsäure, mit wässriger, sowie mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure behandelt, ergab das gleiche ungünstige Resultat, indem in allen Fällen Säuregemische erhalten wurden, die zwischen 110°, bezw. 125° bis 180° herunterschmolzen.

Die Chlormaleinsäure war aus Chlormaleinsäureanhydrid gewonnen worden.

Letzteres stellte ich mir dar, indem je 50 g Chlorfumarsäure mit 50 g Phosphorpentoxyd im Halbliterkolben gut durchgemischt und über directer Flamme im Vacuum destillirt wurden: die ganze Darstellung währt nur etwa $\frac{1}{4}$ Stunde und liefert dieselben Aus-

beuten, wie das Verfahren mit Acetylchlorid, ausserdem erhält man das Anhydrid ohne fremde Beimengungen. — An dem Chlorfumarylchlorid (aus Weinsäure und Phosphorpentachlorid gewonnen), Chlorfumarsäureäthylester und den daraus derivirenden Chlormaleinsäureanhydrid und Chlormaleinsäureäthylester hatte Perkin¹⁾ eine geringe optische Activität beobachtet; wegen der Wichtigkeit dieses Falles für die Theorie hatte ich schon früher²⁾ die Chlorfumarsäure auf ihre optische Activität untersucht; da ich in der Folgezeit grosse Mengen sowohl der Chlorfumarsäure, als auch der Chlormaleinsäure verarbeitet habe, so unterliess ich nicht, nach der Ursache der von Perkin constatirten Drehung zu fahnden. Rohes Chlorfumarylchlorid vom Siedepunkt 170—185° kann eine Rechtsdrehung bis zu 1.0° pro 100 mm-Rohr besitzen: Wird nun dieses active Chlorid vorsichtig mit kaltem Wasser zersetzt, so resultirt eine ganz inactive Chlorfumarsäure; wird aus dieser Säure der Aethylester, sowie — nach dem obigen Verfahren — das Chlormaleinsäureanhydrid vom Sdp. 190—195° hergestellt, so erweisen sich beide im 200 mm-Rohr als vollständig inactiv. Es müsste demnach dem rohen und gereinigten Chlorfumarylchlorid eine active, durch Wasser inactivirbare Substanz anhaften, deren Charakter zu erforschen blieb. Beim Verarbeiten von grossen Mengen Weinsäure und bei der Trennung in zahlreiche Fractionen ist es mir gelungen, neben dem gewöhnlichen Chlorfumarylchlorid noch zwei Substanzen zu fangen, deren eine schliesslich zwischen 175—180° bei ca. 30 mm Druck siedet, im 200 mm-Rohr die Drehung $\alpha_D = +43.6^\circ$ aufweist und parallel mit dem Chlorfumarylchlorid entsteht; die andere Substanz kann durch vorsichtiges Destilliren (im Vacuum) des schwarzen Rückstandes gewonnen werden, welcher nach dem Entfernen der oben genannten beiden Producte resultirt und für gewöhnlich als kohligter Rückstand fortgeworfen wird: der Siedepunkt dieser Flüssigkeit ist ebenfalls 170—180° bei ca. 25 mm und ihre Drehung im 100 m-Rohr $\alpha_D = -56.5^\circ$. Versetzt man sowohl die rechts-, als auch die stark links-drehende Substanz mit Wasser, so resultirt eine inactive Flüssigkeit; fügt man Alkohol zu den beiden Chloriden hinzu, so resultiren nach dem Waschen mit Wasser bei der Fractionirung ebenfalls inactive Ester (Chlorfumarsäureäthylester); prüft man beide Chloride auf Phosphor, so findet man in der obigen inactiven wässrigen Lösung grosse Mengen Phosphorsäure: sie stellen daher Phosphorsäureweinsäurechloride dar, die an sich rechts- und links-drehend sind und von denen der erstere dem gewöhnlichen Chlorfumarylchlorid in wechselnden Mengen anhaftet, wodurch die Rechtsdrehung des letzteren hervorgerufen wird.

Die Brommaleinsäure, bezw. deren Anhydrid, wurde aus Dibrombernsteinsäure (50 g) und Phosphorperoxyd (25 g) beim

¹⁾ Journ. of Chem. Soc. 53, 695 ff. ²⁾ Diese Berichte 26, 210.

Destilliren an der Luft erhalten: Die 30 g übergegangener trüber Flüssigkeit wurden mit einer kleinen Menge frischen Phosphorpentoxyd versetzt und im Vacuum abdestillirt, — beim Zerlegen des Destillats mit Wasser und Krystallisirenlassen erhielt man 25–30 g reiner Bromaleinsäure.

Die Darstellung der maleinoiden Chlorbrombernsteinsäure gelang erst unter Zuhilfenahme des Maleinsäureanhydrids: Letzteres wird in wenigen Minuten erhalten, wenn man z. B. 35 g gepulverte Maleinsäure mit 45 g Phosphorpentoxyd, gut gemischt, im Vacuum aus dem Oelbade abdestillirt, wobei 28 g Anhydrid übergehen. Je 16 g Brom wurden in 60 g trockenen Chloroforms im Schiessrohr gelöst, in Eiskochsalzmischung abgekühlt und mit trockenem Chlorgas gesättigt; alsdann wurden 15 g pulverisirtes Maleinsäureanhydrid hinzugefügt, nochmal ein Chlorstrom hindurchgeleitet, das Rohr zugeschmolzen und, halb in die Eiskochsalzmischung versenkt, in das helle Sonnenlicht gestellt (Juli 1894); das obenschwimmende Maleinsäureanhydrid beginnt bald in Lösung zu geben und nach etwa 5 Stunden stellt die Reaktionsmasse eine klare hellgelbe Flüssigkeit dar. Bei vorsichtigem Oeffnen des Rohres entweicht überschüssiges Halogen und die Flüssigkeit liefert, bei Ausschluss von Feuchtigkeit und vorsichtigem Eindampfen, krystallinische Ausscheidungen, die durch Umkrystallisiren aus heissem Chloroform gereinigt werden können: die so gewonnenen, kleinen, körnigen Krystalle schmelzen bei 78°.

Analyse: Ber. für $C_4H_2O_3ClBr$.

Procente: Cl + Br 54.1.

Gef. » » 54.6.

Der Körper stellt daher das Chlorbrombernsteinsäureanhydrid $\begin{matrix} \text{CHCl.CO} \\ \text{CHBr.CO} \end{matrix} \rangle \text{O}$ dar. Es zieht leicht Feuchtigkeit an, indem es dabei allmählich, schnell jedoch beim Auflösen in kaltem Wasser, übergeht in die maleinoide Chlorbrombernsteinsäure. Diese Säure krystallisirt aus Wasser oder Essigester in kleinen tafelförmigen Gebilden, die in den gewöhnlichen Solventien leicht löslich sind und in geschlossener Capillare bei 165° schmelzen, bezw. sich zersetzen.

Beim Destilliren der Säure mit Phosphorpentoxyd tritt Halogenwasserstoffabspaltung auf, und es geht zwischen 192° und 196° ein Oel über, das mit Wasser eine krystallinische Säure vom Schmp. 105–110° (ungereinigt) regenerirt (Chlormaleinsäure). Beim andauernden Kochen mit Wasser und Eindampfen erhält man aus der Chlorbrombernsteinsäure einen bei 186–187° schmelzenden Körper (Chlorfumarsäure). Beim gelinden Erwärmen mit rauchender Chlorwasserstoffsäure geht die maleinoide Chlorbrombernsteinsäure in einen erst oberhalb 220° sich zersetzenden Körper (fumaroide Chlorbrombernsteinsäure) über.

Der Aethylester der maleinöiden Chlorbrombernsteinsäure wird aus dieser durch Einwirkung von Aethylalkohol und Schwefelsäure erhalten; er stellt eine ölige Flüssigkeit dar.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_4ClBr$.

Procente: Cl + Br 40.17.

Gef. » » 41.00.

Wenngleich durch die Darstellungsart der maleinöiden Chlorbrombernsteinsäure schon jede andere Constitution ausgeschlossen erschien, so habe ich doch noch — unter den gleichen Bedingungen, wie für die fumaröide Säure — die Umwandlung in die Traubensäure und Mesoweinsäure durchgeführt, auch hier wurden die Calciumsalze dieser Säuren isolirt, wobei wiederum das mesoweinsaure Calcium vorwaltete; zudem wurde noch die Traubensäure aus dem Calciumsalz freigemacht und durch den Zersetzungspunkt identificirt. —

Um die Uebereinstimmung dieses isomeren Säurepaares mit den bekannten, correspondirenden Dibrom- und Dichlor-Bernsteinsäuren zu illustriren, stelle ich die nachstehenden Daten einander gegenüber:

	Bernsteinsäure:					
	Dibrom-	Chlorbrom-(fumar)	Dichlor-	Isodibrom-	Chlorbrom-(malein)	Isodichlor
Schmelzpunkt	256—257 ^{0 1)}	235—237 ⁰	215 ^{0 2)}	166—167 ^{0 1)}	165 ⁰	165 ^{0 5)}
Diäthylester, Schmelzpunkt	68 ⁰	59—60 ⁰	62 ^{0 2)}	flüssig	flüssig	flüssig ³⁾
Anhydrid, Schmelzpunkt	—	—	—	42 ⁰	78 ⁰	95 ^{0 3)}
Spaltung durch Wasser	in Brommaleinsäure	in Chlorfumar- säure u. Chlormaleinsäure	in Chlorfumar- säure ⁴⁾	in Bromfumar- säure	in Chlorfumar- säure	in Chlorfumar- säure ⁴⁾
Behandlung mit Alkali	Traubensäure + Mesoweinsäure					
Behandlung mit rauch. BrH od. ClH	—	—	—	in Dibrom- ¹⁾	in Chlorbrom-(fumar)	—

Hrn. stud. Poluschin sage ich für seine eifrige und erfolgreiche Mitarbeit, die sich auf das Studium der hochschmelzenden Modification bezog, meinen herzlichsten Dank.

Riga, Polytechnikum, 6. November 1897.

¹⁾ Michaël, Journ. prakt. Chem. (2), 52, 293, 325, 324, 335.

²⁾ Kirehloff, Ann. d. Chem. 280, 212, 215.

³⁾ B. J. van der Riet, Ann. d. Chem. 280, 219, 222, 218

⁴⁾ Michaël, Journ. prakt. Chem. (2), 46, 396, 393.