

Entfernung der letzten Spuren desselben durch schnelles Durchleiten von Luft, analysirt:

$(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$. Ber. NH_3 10.75, H_2O_2 32.27.
Gef. » 10.4. » 31.9.

In anderen Fällen haben wir nur die Verhältnisse zwischen Ammoniak und Wasserstoffhyperoxyd bestimmt:

Gef.: 1. H_2O_2 0.4620 g. Gef.: 2. H_2O_2 0.0786 g.
 NH_3 0.1506 ». NH_3 0.0255 ».

Die angeführten Ergebnisse weisen auf folgende Zusammensetzung hin: $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2$, obgleich die Menge des Krystallwassers nicht immer constant bleibt.

Wie man aus der angeführten Analyse und aus den Thatsachen, auf welche schon hingewiesen wurde, ersehen kann, existirt das Ammoniumhyperoxyd in Verbindung mit Wasserstoffhyperoxyd; nichtsdestoweniger hat die Verbindung beider Hyperoxyde im angegebenen Verhältnisse die Neigung, langsam unter Entwicklung von Ammoniak zu dissociiren.

Gegenwärtig sind wir mit dem weiteren Studium dieser Verbindung beschäftigt.

Odessa, Universität.

554. P. Walden: Ueber die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. December.)

Nachdem ich in meiner ersten Mittheilung¹⁾ die umwandelnde Wirkung des Phosphorpentachlorids (und -bromids) constatirt hatte, alsdann in der zweiten Abhandlung²⁾ die Inversion mit Hilfe des Ammoniaks (und der Amine) bei weiterem Abbau des Zwischenproductes nachgewiesen worden ist, soll durch die gegenwärtige Arbeit eine weitere und, wie mir scheint, die einfachste Methode mitgetheilt werden, durch welche es gelingt, aus ein und demselben activen Halogenderivat, durch den gleichen Substitutionsvorgang (directer Ersatz des Halogens durch die Hydroxylgruppe) und durch ganz analog gebaute Agentien (Silber-Oxyd und -Carbonat, sowie Kalihydrat), ohne die Bildung von Zwischenproducten sowohl das rechts-, als auch das links-drehende Hydroxyderivat zu gewinnen.

¹⁾ Diese Berichte 29, 133.

²⁾ Diese Berichte 30, 2795.

Bereits früher (cf. die erste Mittheilung)¹⁾ wurden die Resultate der Einwirkung von Silberoxyd und Silbersalzen auf *l*-Brombernsteinsäure — wobei *l*-Aepfelsäure resultirte — und auf *d*-Chlorbernsteinsäure — welche *d*-Aepfelsäure lieferte — mitgetheilt. In weiterer Verfolgung dieser Substitutionsvorgänge habe ich auch noch die Einwirkung von Silbercarbonat auf die wässrigen Lösungen sowohl der *l*-Brombernsteinsäure, als auch der *d*-Chlorbernsteinsäure studirt. In allen Fällen resultirten Aepfelsäuren, deren Drehungsrichtung in Acetonlösung, oder in Gegenwart der alkalischen Uranlösung²⁾, oder in Form der Ester dieselbe war, wie bei der activen Halogenverbindung. So lieferte z. B. *l*-Brombernsteinsäure in wässriger Lösung, mit 1—2 Mol. Silbercarbonat versetzt und eingedampft, nach dem Behandeln mit Salzsäure, Filtriren und Einengen eine *l*-Aepfelsäure, deren Drehungsgrösse und Drehungsrichtung durch alkalische Uransalzlösung in gleicher Weise, wie bei der natürlichen *l*-Aepfelsäure, beeinflusst wurde. Andererseits wurde aus *d*-Chlorbernsteinsäure, in derselben Weise, durch Silbercarbonat eine Aepfelsäure gewonnen, die beim Verestern mit Methylalkohol und bei der Behandlung mit Acetylchlorid einen Acetyläpfelsäuredimethylester lieferte, dessen Drehung im 10 mm Rohr $\alpha_D = + 23^\circ$ betrug, während für den *l*-Acetyläpfelsäuredimethylester als höchster Werth $\alpha_D = - 27.45^\circ$ ermittelt wurde³⁾.

Ferner wurde durch Parallelversuche constatirt, dass *l*-Acetyläpfelsäureester beim Verseifen mit alkoholischem Kali rückwärts *l*-Aepfelsäure regeneriren lässt, — es konnte daher bei der Acetylirung keine Inversion stattgefunden haben; es stellt daher die aus der *d*-Chlorbernsteinsäure mit Hilfe des Silber-Carbonats (-Nitrats, -Oxyds) gewonnene Aepfelsäure die Rechtsform dar.

Es ergibt sich daher, dass bei der Substituierung des Halogens (Chlors oder Broms) durch Hydroxyl in Gegenwart der Verbindungen des Silbers eine Oxysäure von gleicher Drehungsrichtung, wie das Ausgangsmaterial, entsteht.

Zu ganz andern Resultaten gelangt man, wenn man den Ersatz des Halogens mit Kalihydrat (in wässriger oder alkoholischer Lösung) durchführt; gewöhnlich wird angenommen, dass bei der Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Halogenverbindungen, z. B. Monohalogenfettsäuren, eine Halogenwasserstoffabspaltung auftritt, wodurch ein Uebergang von den gesättigten zu den ungesättigten Säuren ermöglicht wird. Es gilt dies jedoch nur unter bestimmten Bedingun-

¹⁾ l. c. p. 136.

²⁾ Diese Berichte 80, 2889.

³⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 17, 256.

gen, die wesentlich von der Concentration der Reaktionsmasse abhängen. Wurden etwa 5 g *d*-Chlorbernsteinsäure in ca. 10 g absoluten Alkohols gelöst und mit einer Lösung von 4 Molekülen (7 g) Kalihydrat in 30 g Alkohol mehrere Stunden bei 60° digerirt, so resultirt eine vollkommen inactive Lösung, und aus der Reaktionsmasse konnten 3 g Fumarsäure isolirt werden, die ebenfalls vollkommen inactiv war. Die gleiche Reaction wurde mit *l*-Brombernsteinsäure durchgeführt, nur wurde bei noch geringerer Temperatur gearbeitet: 5 g der *l*-Säure wurden in 15 g gewöhnlichem Alkohol gelöst und mit 7 g Kalihydrat, in 10 ccm Aethylalkohol gelöst, versetzt; nach 4-stündigem Digeriren bei 30–45° wurde filtrirt; das Filtrat erwies sich als vollkommen inactiv, und aus dem Niederschlag wurden 2 g Fumarsäure gewonnen, die ebenfalls als absolut inactiv sich erwies¹⁾.

Anschliessend hieran sei mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von 4-procentigem Natriumamalgam auf *l*-Brombernsteinsäure in alkoholischer Lösung, ohne äussere Wärmezufuhr, ein Ersatz des Broms durch Wasserstoff stattfindet, wobei vollkommen inactive, bei 185–186° schmelzende Bernsteinsäure sich bildet²⁾.

Wird die Concentration des alkoholischen Kalis herabgesetzt und die Einwirkung bei etwa 60–70° vorgenommen, so gelangt man — neben der oben skizzirten Halogenwasserstoffabspaltung — noch zur Substituierung des Halogens durch den Hydroxylrest.

Von der reinen *d*-Chlorbernsteinsäure wurden 15 g in 120 ccm Methylalkohol gelöst; zu dieser Lösung wurden 20 g reinstes Kalihydrat, gelöst in 180 ccm Methylalkohol, hinzugefügt; bei der Polarisation gab die klare Flüssigkeit eine Rechtsdrehung $[\alpha]_D = +30^\circ$. Wird nun die Lösung in einem Erlenmeyer oder in einer flachen Schale auf dem Wasserbad allmählig erwärmt, so tritt schon nach wenigen Minuten eine krystallinische Ausscheidung auf, während die Rechtsdrehung abnimmt, um bei weiter fortschreitender Salzausscheidung und Erwärmung in eine Linksdrehung umzuschlagen. Beim Verdampfen in der Schale bleibt ein weisses Salzgemisch zurück, das mit Salzsäure übergossen und wieder zur Trockne verdampft wurde; zieht man nun diesen Rückstand mit heissem Aceton aus, so geht in dieses Lösungsmittel nahezu reine Aepfelsäure über — in einer Menge von 7 g —, während beim Aufnehmen des in Aceton Unge- lösten mit Wasser etwa 5 g gewöhnliche inactive Fumarsäure erhalten werden.

¹⁾ Vergl. auch Van't Hoff, Lagerung der Atome etc. p. 3, wo infolge eines Druckfehlers Brom- statt Chlor-Bernsteinsäure steht.

²⁾ Vergl. auch Van't Hoff, l. c. p. 16.

Welche Aepfelsäure war nun entstanden? Nach den oben geschilderten Ergebnissen der Substitution mittels Silberoxyd konnte eine *d*-Aepfelsäure vermuthet werden; doch, wie schon erwähnt wurde, ging die anfängliche Rechtsdrehung des Reaktionsgemisches allmählich durch Null in eine schwache Linksdrehung über, — es musste daher bei der Einwirkung von Alkali ein anderes optisches Individuum sich gebildet haben. Zur Charakterisirung der optischen Eigenschaften dieser Aepfelsäure wurde die Drehung in Gegenwart der alkalischen Uransalzlösung vorgenommen; 0.12 g der nicht absolut reinen Säure wurden mit 2 ccm Kalihydrat ($c = 10$) und 2 ccm Uranyl-nitratlösung ($c = 50$) versetzt, mit Wasser auf 20 ccm aufgefüllt und unter Erwärmen klar gelöst; bei der Polarisation ergab sich:

für $c = 0.6$, $l = 2$ dcm $\alpha_D = -5.20^\circ$, also $[\alpha]_D = -433^\circ$.

Natürliche, also *l*-Aepfelsäure, ergab, parallel gemessen, unter denselben Bedingungen:

für $c = 0.65$, $l = 2$ dcm $\alpha_D = -6.10^\circ$, also $[\alpha]_D = -470^{(1)}$.

Demnach ist die obige Aepfelsäure — *l*-Aepfelsäure, welche aus der *d*-Chlorbernsteinsäure durch alkoholisches Kalihydrat entstanden ist. —

Es galt nun auch den Gegenbeweis zu erbringen, d. h. dass aus der *l*-Chlorbernsteinsäure durch die gleiche Substitution die *d*-Aepfelsäure gebildet wird.

Es wurden 15 g ($= \frac{M}{10}$) reiner *l*-Chlorbernsteinsäure in 130 ccm Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 20 g reinsten Kalihydrats in ca. 190 ccm Methylalkohol vermischt: durch Filtration wurde eine geringe flockige Ausscheidung beseitigt; die klare Flüssigkeit wurde polarisirt: da

$c = 4.7$, $l = 1$ dcm, $\alpha_D = -1.2^\circ$ betrug, so ist $[\alpha]_D = -25.5^\circ$.

Beim Erwärmen in einer flachen Schale auf dem Wasserbad trat hier alsbald eine Ausscheidung ein, während entnommene Proben der Flüssigkeit eine Abnahme der Drehung erkennen liessen. Die ganze Reaktionsmasse wurde vorsichtig concentrirt, um das heftige Stossen (von dem ausgeschiedenen Niederschlag herrührend) zu beseitigen, mit 10 ccm Wasser versetzt und bis zur Trockne eingedampft. Wurde nun weiter die trockne Masse mit concentrirter Salzsäure übergossen, abermals eingedampft und — wie oben — mit Aceton, bezw. Wasser extrahirt, so wurden etwa 6 g Fumarsäure (inactiv) und 6 g Aepfelsäure abgeschieden. Behufs Entscheidung des optischen Charakters

¹⁾ Diese Berichte 30, 2890.

wurde diese Säure in Gegenwart der alkalischen Uranylsalzlösung polarisirt:

$c = 0.5$, Alkali- und Uran-Menge wie in den vorigen Fällen, $l = 2$ dcm
 $\alpha_D = + 4.25^\circ$, $[\alpha]_D = + 425^\circ$.

Es liegt daher hier der (nahezu reine) optische Antipode der vorigen Aepfelsäure, d. h. die *d*-Aepfelsäure vor, die ihrerseits aus der *l*-Chlorbernsteinsäure durch directe Substitution entstanden ist.

Die etwas niedrigeren Drehungswerthe für die Antipoden erklären sich durch Beimengungen von Fumarsäure, welche nicht ganz leicht zu entfernen ist; für den vorliegenden Zweck war diese kleine Verunreinigung belanglos, da es mir nur galt, die Natur der entstandenen Producte festzustellen.

Ein anderer Reactionsverlauf ist unter den eingehaltenen Vorsichtsmaassregeln ohne Zwang nicht denkbar; Verunreinigungen activer Natur, wie z. B. noch unersetzte active Halogensäuren, sind bei dem eingeschlagenen Modus der Drehungsermittlung ohne Bedeutung, da nach meinen früheren Bestimmungen¹⁾ solche Körper der Uranylsalzlösung gegenüber sich gerade entgegengesetzt der Aepfelsäure verhalten, und nur die Aepfelsäure allein jene enorme Steigerung der Drehungswerthe durch das Uranylsalz erfährt. Ich habe daher bei der Identificirung der obigen Aepfelsäure keine Zuflucht zu der Elementar-Analyse genommen, sondern den Identitätsbeweis auf Grund der Uebereinstimmung chemischer Eigenschaften, sowie des überaus prägnanten optischen Verhaltens meiner Säuren mit der natürlichen Aepfelsäure geführt.

In gleicher Weise, wie die alkoholische, wirkt auch die wässrige Kalilauge; zur gleichen Umwandlung der Antipoden führt auch die Anwendung wässrigen Baryhydrats: indessen ist in beiden Fällen die Isolirung der Aepfelsäure eine weniger bequeme, da die Ausbeuten sehr gering sind.

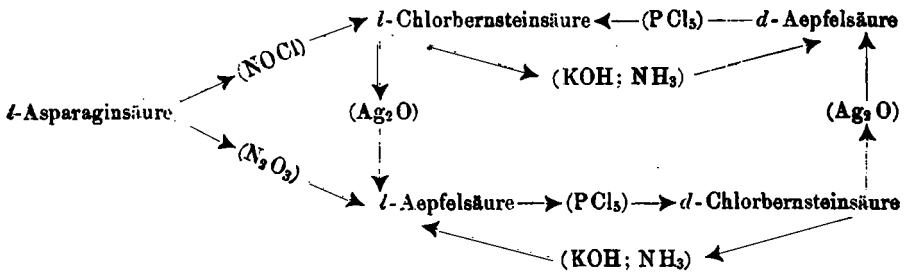
Dass die *l*-Brombernsteinsäure durch methylalkoholisches Kalihydrat in gleicher Weise, wie die *l*-Chlorbernsteinsäuren, umgewandelt wird, habe ich ebenfalls constatiren können. Die in Angriff genommenen, molekular bemessenen Mengen, die Arbeitsart, sowie der Verlauf der Reaction entsprachen den bei den Chlorbernsteinsäuren ermittelten und geschilderten, ebenfalls gleichartig mit den früheren waren die Mengenverhältnisse zwischen der inactiven Fumarsäure und der *d*-Aepfelsäure. Die gleiche Inversion gelang, wenn die *l*-Brombernsteinsäure mit wässriger Kalilauge behandelt wurde.

Als Schlussresumé ergibt sich Folgendes: 1. in chemischer Beziehung ist die Wirkung des Silberoxyds (Silbercarbonats) iden-

¹⁾ Diese Berichte 30, 2892 ff.

tisch mit der des Kalihydrats, indem in beiden Fällen ein Ersatz des Halogens durch Hydroxyl stattfindet, dagegen ist 2. diese Wirkung gerade entgegengesetzt in Bezug auf das nachherige polarimetrische Verhalten der resultirenden Oxysäure, indem 3. die Drehungsrichtung nicht geändert erscheint, d. h. die der activen Halogensäure ist, wenn durch Silberoxyd hydroxyliert ward, dagegen 4. sich umkehrt, wenn die Einführung der Hydroxyle durch Kalihydrat geschah.

Schematisch lassen sich die von mir entdeckten Umwandlungsreactionen der optischen Antipoden durch das nachstehende Bild darstellen:



Zum Schluss gestatte ich mir noch, Hrn. stud. Sliosberg für seine Mitwirkung meinen herzlichsten Dank zu wiederholen. —

Riga, Polytechnicum. 6. December 1897.

555. P. Walden: Ueber das optische Verhalten des Tannins.
(Eingegangen am 28. December).

Durch F. Günther ist (1895) das bisher für optisch inactiv gehaltene Tannin als eine stark rechtsdrehende Verbindung erkannt worden¹⁾; es muss daher auf Grund der Le Bel-van't Hoff'schen Theorie für die Tanninmolekel mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom gefordert werden; andererseits jedoch enthält die von H. Schiff entwickelte und allgemein angenommene Formel für das Tannin kein solches Kohlenstoffatom. Dieser Widerspruch legt nun folgende Fragen nahe:

1. Ist jene Tanninformel falsch und lässt sich dann eine andere, der optischen Activität Rechnung tragende Configuration ermitteln?
2. Ist die Formel richtig oder lässt sich keine andere mit asymmetrischem Kohlenstoff ausgestattete ermitteln, also giebt es denn Substanzen, die auch bei Abwesenheit des asymmetrischen Kohlen-

¹⁾ Ber. pharm. Ges. 5; 179, 297 (1895); Chem. Centralbl. 1896, I, 154.