

Vielleicht wäre es angezeigt, für die Isomerieart bei den Aethylen-derivaten des Fumarsäure-Maleinsäure-Typus, welche bisher die geometrische Isomerie par excellence repräsentirt haben und wegen der Symmetrie niemals optische Isomerie aufweisen, eine bestimmte Bezeichnung in Anwendung zu bringen. Dazu eignet sich nach einem Vorschlage meines Collegen E. Hjelt am besten der Ausdruck »aliphatische *cis-trans*-Isomerie«, obwohl er etwas lang ist.

Helsingfors, Universitetets Kemiska Laboratorium.

559. Gösta Hartwall: Zur Kenntniss der optischen Doppelisomerie¹⁾.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. October 1902.)

Im Hinblick auf eine vor einiger Zeit erschienene Abhandlung von Minguin und de Bollemant²⁾, sowie eine Notiz in der »Chemiker-Zeitung« über die Sitzung der »Société chimique de Paris, Section de Nancy« vom 28. Mai 1902, sehe ich mich genöthigt, folgende Mittheilung über eine zur Zeit noch nicht abgeschlossene Arbeit zu machen.

Durch 24-stündiges Erhitzen im Einschmelzrohre auf 100° von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Citraconsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. *l*-Borneol wurden die sauren Borneolester dieser Säure dargestellt. Die Ausbeute betrug 85—90 pCt. der berechneten Menge. Das durch Ausfällen mit Schwefelsäure aus 5-procentiger Sodalösung erhaltene Rohproduct wurde aus mittlerem Lignoïn fractionirt krystallisirt, wodurch zwei saure Ester von einander getrennt werden konnten. Der Eine, der, aus Alkohol krystallisirt, in grossen, wasserhellen Krystallen vom Schmp. 150.5° erscheint, zeigt die spezifische Drehung³⁾

$$[\alpha]_D^{17.5} = - 39.97^{\circ} \quad (p = 15.013, d = 0.8299 \text{ in absolutem Alkohol}),$$

$$[\alpha]_D^{18} = - 39.93^{\circ} \quad (p = 15.011, d = 0.8298 \text{ in absolutem Alkohol}).$$

Die gleichzeitig mit dieser entstandene, in Lignoïn leichter lösliche Estersäure krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in vierseitigen, blatt-

¹⁾ Die Benennung von Aschan: Ann. d. Chem. 316, 102.

²⁾ Compt. rend. 134, 608—610.

³⁾ Sämmtliche Drehungsbestimmungen sind mit einem Schmidt & Haensch'schen Saccharimeter ausgeführt und mit Hülfe des Reductionsfactors 0.3468 auf gelbes Licht und Kreisgrade umgerechnet.

förmigen oder in prismatischen Krystallen vom Schmp. 82.5°. Die spezifische Drehung dieser Säure ist zu

$$[\alpha]_D^{22} = -43.44^\circ \quad (\rho = 11.579, \quad d = 0.8206 \text{ in absolutem Alkohol}),$$

$$[\alpha]_D^{20.5} = -43.27^\circ \quad (\rho = 14.974, \quad d = 0.8297 \text{ in absolutem Alkohol}),$$

bestimmt worden. Dass eine Umlagerung der Citraconsäure bei der Reaction nicht stattgefunden hat, beweist die Analyse des durch Verseifung mit Baryhydrat entstandenen Baryumsalzes. Das *l*-Borneol hatte ebenfalls nichts von seiner Activität verloren. Die diesbezüglichen Bestimmungen sind sowohl mit der bei 150.5°, als der bei 82.5° schmelzenden Verbindung ausgeführt. Die Reinheit derselben ist durch Titration mit Kaliumhydroxyd, sowie durch die Analyse bewiesen.

Die optischen Antipoden dieser Säuren habe ich aus synthetisch dargestelltem *d*-Borneol in analoger Weise erhalten. Ihre Drehungsconstanten sind:

$$\text{(für die bei 150.5° schmelzende Säure)} \quad [\alpha]_D^{21.5} = +39.83^\circ \quad (\rho = 14.998, \\ d = 0.8273 \text{ in absolutem Alkohol}),$$

$$\text{(für die bei 82.5° schmelzende Säure)} \quad [\alpha]_D^{19.5} = +43.53^\circ \quad (\rho = 15.015, \\ d = 0.8299 \text{ in absolutem Alkohol}).$$

Durch 48-stündiges Erhitzen einer feingepulverten Mischung von 1 Mol.-Gew. Mесаconsäure und 1 Mol.-Gew. *l*-Borneol im zugeschmolzenen Rohre auf 135° entstehen Estersäuren in ca. 50-procentiger Ausbeute. Die fractionirte Krystallisation aus niedrigsiedendem Ligroin gab eine bei 116.5° schmelzende, in säulenförmigen, zu concentrischen Aggregaten angeordneten Krystallen ausgebildete Säure. Sie ist titirt und analysirt worden. Die Analyse des durch Verseifung dargestellten Baryumsalzes zeigt die Zusammensetzung des mesaconsauren Baryums. Das aus der Estersäure wiedergewonnene Borneol besass seine unveränderte ursprüngliche Drehung.

Die spezifische Drehung der Säure ist:

$$[\alpha]_D^{21} = -45.14^\circ \quad (\rho = 15.042, \quad d = 0.8295 \text{ in absolutem Alkohol}),$$

$$[\alpha]_D^{20} = -45.13^\circ \quad (\rho = 15.007, \quad d = 0.8321 \text{ in Alkohol gelöst}).$$

Der zweite saure Ester der Mесаconsäure entsteht bei dem Prozesse augenscheinlich ebenfalls; er ist zur Zeit noch nicht in reinem Zustande erhalten worden.

Die genauere Untersuchung dieser Verbindungen behalte ich mir vor.

Helsingfors, im August, chem. Laboratorium der Universität.