

237. W. Marckwald und L. Karczag: Über die optisch-aktiven Monomethylester der Weinsäuren.

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. April 1909.)

Die Theorie läßt die Existenz von zwei Paaren optisch-aktiver Monomethylester der Weinsäuren voraussehen. Die *d*- und *l*-Weinsäure liefern die Methylestersäuren von der Konfiguration:



Ferner leitet sich aber auch von der *l*-Weinsäure ein Paar optisch-aktiver Methylestersäuren ab, deren Konfiguration durch die Formeln



wiedergegeben wird. Die Darstellung der letzteren Verbindung haben wir uns, weil sie einen stereochemisch interessanten Fall darstellen, zur Aufgabe gestellt. Bevor wir über die Lösung der Aufgabe berichten, wollen wir indessen die bisher veröffentlichten Daten über die Eigenschaften des *d*-Weinsäuremethylesters in einigen Punkten ergänzen und berichtigen.

d-Weinsäure-monomethylester

ist zuerst von Guérin ¹⁾ durch Kochen von Weinsäure mit Methylalkohol dargestellt worden. Das Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ wurde von Fayollat ¹⁾ und Walden ²⁾ übereinstimmend zu $+18^\circ$ ermittelt, obwohl der erstere Autor von einem sirupösen, der letztere von einem krystallisierten Produkt (Schmp. $75-76^\circ$) ausging. Wir sind bei der Darstellung den Angaben Guérins im wesentlichen gefolgt und erhielten einen Sirup, der nur schwer zur Krystallisation gebracht werden konnte. Er enthält nämlich neben der Estersäure sehr beträchtliche Mengen unveresterter Säure und des Neutraesters. Erst nachdem wir einen Teil der Rohsäure in das krystallisierte Bariumsalz umgewandelt und dieses mit der berechneten Menge Schwefelsäure zer-

¹⁾ Ann. d. Chem. **22**, 248 [1837].

²⁾ Compt. rend. **117**, 630 [1893].

³⁾ Diese Berichte **30**, 2891 [1897].

setzt hatten, erhielten wir aus dem Filtrat vom Bariumsulfat im Exsiccator leicht Krystalle der Methylweinsäure. Diese wurden zum Impfen der Hauptmenge benutzt, die nun zu einem Krystallbrei erstarrte. Die Rohsäure läßt sich aus Aceton oder Essigäther umkrystallisieren, wird aber ganz rein und in schön ausgebildeten, rhombischen Krystallen nur aus Wasser erhalten, in dem sie sehr leicht löslich ist. Die Krystalle wurden von Hrn. Dr. Tannhäuser¹⁾ gemessen. Sie schmelzen bei 76° und enthalten ein Molekül Krystallwasser, das sich durch direkte Bestimmung nicht ermitteln ließ.

0.2080 g Sbst.: 0.2536 g CO₂, 0.1071 g H₂O. — 0.6729 g Sbst. verbrauchten bei der Titration 36.96 cem $\frac{1}{10}$ -n. Lauge.]

C₃H₈O₆ + H₂O. Ber. C 33.0, H 5.5, M 182.1.

Gef. » 33.2, » 5.7, » 182.1.

Der Krystallwassergehalt war den oben genannten Autoren entgangen. So erklärt sich vielleicht die sonst nicht recht verständliche und jedenfalls durch unsere Versuche nicht bestätigte Angabe Waldens²⁾, daß die Säure sich alkalimetrisch nicht bestimmen lasse.

Das Drehungsvermögen der Säure in wäßriger Lösung ist sowohl hinsichtlich des Einflusses der Konzentration, wie auch hinsichtlich der Rotationsdispersion eingehend studiert worden. Die Dissertation des einen von uns³⁾ enthält Zusammenstellungen über die Ergebnisse dieser Untersuchungen. Hier möge es genügen, einige Werte des spezifischen Drehungsvermögens in der üblichen Formulierung mitzuteilen:

$$[c = 35] [\alpha]_D^{16.5} = +14.56^\circ; \quad (c = 21) [\alpha]_D^{17.5} = +16.05^\circ;$$

$$(c = 10.5) [\alpha]_D^{15.5} = +18.41^\circ; \quad (c = 6.3) [\alpha]_D^{18} = +18.71^\circ.$$

Zur näheren Charakterisierung der Säure wurde noch das leicht lösliche, gut krystallisierende Calciumsalz dargestellt. Es enthält 5 Mol. Krystallwasser, die es bei Zimmertemperatur im Vakuumexsiccator vollständig abgibt.

0.1990 g Sbst.: 0.0242 g Ca O. — 0.2485 g Sbst.: 0.0486 g H₂O.

Ca(C₃H₇O₆)₂ + 5H₂O. Ber. Ca 8.77, H₂O 19.73.

Gef. » 8.69, » 19.56.

Von den optischen Daten seien die folgenden angeführt:

$$(c = 22.5) [\alpha]_D^{20} = +17.80^\circ; \quad (c = 10.1) [\alpha]_D^{20} = +18.56^\circ;$$

$$(c = 5.06) [\alpha]_D^{20} = +17.32^\circ.$$

Auf die Darstellung der entsprechenden *l*-Weinsäurederivate haben wir verzichtet, weil deren Untersuchung ja nichts Neues bieten konnte.

¹⁾ Ztschr. für Krystallogr. **45**, 183 [1908].

²⁾ Ztschr. für physikal. Chem. **8**, 474 [1891].

³⁾ L. Karczag, Beiträge zur Kenntnis der Methylweinsäuren, Inaugural-Dissertation, Berlin 1908.

Wir wandten uns nunmehr der *i*-Weinsäure zu. Um zu einer bequemerem Nomenklatur für die im Folgenden zu besprechenden Verbindungen zu gelangen, wollen wir uns des alten Namens Mesoweinsäure für die konfigurationsinaktive Säure bedienen.

r-Mesoweinsäure-monomethylester.

Bei der Darstellung der Mesoweinsäure sind wir der Vorschrift Winthers¹⁾ gefolgt. Nur ganz reine Säure gelangte zur Veresterung. Diese erfolgte durch 6—7-stündiges Kochen der Säure mit dem gleichen Gewicht Methylalkohol am Rückflußkühler. Nach dem Verjagen des Alkohols auf dem Dampfbade hinterblieb ein Sirup, der aus einem Gemenge von unveresterter Säure, dem Mono- und dem Dimethylester bestand. Zur Trennung dieser Stoffe wurde die verdünnte, wäßrige Lösung mit Calciumcarbonat neutralisiert. Dabei scheidet sich *i*-weinsäures Calcium unlöslich ab. Aus der Lösung krystallisiert nach starker Konzentration das *r*-methylmesoweinsäure Calcium nach dem Erkalten ziemlich vollständig aus, löst sich bei Zimmertemperatur in etwa 18 Teilen, sehr leicht in heißem Wasser und enthält 3 Mol. Krystallwasser, die sich bei 118° nicht ganz ohne Zersetzung des Salzes austreiben lassen. (Der Gewichtsverlust betrug 13.40% anstatt 12.89%.)

0.2931 g Sbst.: 0.0393 g CaO.

Ca(C₅H₇O₆)₂ + 3H₂O. Ber. Ca 9.52. Gef. Ca 9.55.

Aus dem Calciumsalz wurde die Säure durch Umsetzung mit der berechneten Menge Oxalsäure gewonnen. Sie krystallisiert aus der konzentrierten, wäßrigen Lösung bei längerem Stehen im Exsiccator aus, ist sehr leicht in Wasser löslich, läßt sich aber gut daraus umkrystallisieren und ist in reinem Zustande nicht hygroskopisch. Sie schmilzt bei 82° und krystallisiert wasserfrei. Dies wurde durch eine Titration der Säure mit $\frac{1}{10}$ -n. Barytlösung festgestellt.

0.2698 g Sbst.: 16.69 ccm $\frac{1}{10}$ -n.

C₅H₈O₆. Ber. M 164.1. Gef. M 161.6.

Aus der Mutterlauge vom Calciumsalz der Estersäure krystallisiert bei weiterem Einengen der neutrale

Mesoweinsäure-dimethylester

in glänzenden Nadeln aus. Er ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich und schmilzt, aus Chloroform umkrystallisiert, bei 111°.

¹⁾ Ztschr. für physikal. Chem. **56**, 507 [1906].

Die Verbindung ist schon früher von Anschütz¹⁾ dargestellt, aber nicht beschrieben worden.

0.2023 g Sbst.: 0.2982 g CO₂, 0.1033 g H₂O.

C₁H₁₀O₆. Ber. C 40.45, H 5.62.

Gef. » 40.20, » 5.67.

d- und *l*-Mesoweinsäure-monomethylester.

Die Spaltung der racemischen Estersäure in die optisch-aktiven Bestandteile gelingt sehr leicht über die Strychninsalze. Man geht am bequemsten direkt vom racemischen Calciumsalz aus; dessen warme, ziemlich konzentrierte Lösung wird mit der äquivalenten Menge Strychninoxalat, gleichfalls in heißer, konzentrierter, wäßriger Lösung, versetzt und vom Calciumoxalat abfiltriert. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das sehr schwer lösliche Strychninsalz des linksdrehenden Mesoweinsäure-monomethylesters fast quantitativ ab und ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser völlig rein. Es schmilzt bei 118—119°. Aus der Mutterlauge gewinnt man nach starker Konzentration das leicht lösliche Strychninsalz der entgegengesetzt aktiven Säure, das nach dem Umkrystallisieren bei 97° schmilzt. Beide Salze wurden durch Zusatz von Ammoniak zur wäßrigen Lösung in die Ammoniums Salze umgewandelt. Dabei läßt sich allerdings eine geringe Verseifung der Estersäure nicht völlig vermeiden. Die Lösung der Ammoniums Salze hinterläßt nach dem Abfiltrieren vom Strychnin und Abdampfen in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle, die in Methylalkohol unlöslich sind und durch Waschen mit diesem gereinigt wurden. Die Bestimmung des Ammoniumgehaltes des rechtsdrehenden Salzes zeigte, daß das Salz durch Neutralsalz verunreinigt war.

0.2945 g Sbst.: 0.0305 g NH₃.

C₅H₇O₆.NH₄. Ber. NH₃ 9.4. Gef. NH₃ 10.4.

Die optischen Konstanten des Salzes wurden bestimmt. Auch bezüglich dieser sei auf die oben zitierte Dissertation verwiesen. Hier seien nur folgende Werte angeführt:

(*c* = 30) $[\alpha]_D^{21} = +13.28^\circ$; (*c* = 12) $[\alpha]_D^{21} = +17.08^\circ$;

(*c* = 6) $[\alpha]_D^{21} = +18.09^\circ$.

Das in gleicher Weise bereitete linksdrehende Salz zeigte für *c* = 6, $[\alpha]_D = -20.83^\circ$.

Aus den Ammoniums Salzen wurden durch doppelte Umsetzung mit Calciumchlorid die Calciumsalze gewonnen. Beim Vermischen der

¹⁾ Diese Berichte 21, 518 [1888].

heißen, konzentrierten Lösungen fällt ein geringer Niederschlag von *i*-weinsäurem Calcium nieder. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das in kaltem Wasser schwer lösliche Calciumsalz der optisch-aktiven Mesoweinsäure-methylestersäure in weißen Krystallen aus. Die aktiven Calciumsalze unterscheiden sich von dem oben beschriebenen Racemsalze durch einen höheren Gehalt an Krystallwasser, der sich direkt nicht bestimmen ließ, weil sich das Salz bei höherer Temperatur zersetzt. Die Kalkbestimmungen lassen aber über die Zusammensetzung der Salze keinen Zweifel.

0.2241 g Sbst.: 0.0284 g CaO. — 0.2077 g Sbst.: 0.0266 g CaO.

$\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_6)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ca 9.13. Gef. Ca 9.05, 9.14.

Da die Salze bei Zimmertemperatur die 15-fache Menge Wasser zur Lösung brauchen, so konnte das Drehungsvermögen nur bei großer Verdünnung bestimmt werden. Das eine Salz zeigte für $c = 6$

$$\alpha_D = +48', [\alpha]_D = +6.7^\circ,$$

das andere Salz für $c = 5$

$$\alpha_D = -44', [\alpha]_D = -7.3^\circ.$$

Aus dem rechtsdrehenden Calciumsalz wurde durch Umsetzung mit Oxalsäure, wie es bei der racemischen Säure beschrieben ist, die freie Säure dargestellt. Die Lösung lieferte nach dem Konzentrieren einen Sirup, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Er wurde in Wasser gelöst, die Konzentration der Lösung alkalimetrisch ermittelt und das Drehungsvermögen bestimmt. Dabei erwies sich die Lösung als linksdrehend. Für $c = 9.2^\circ$, $T = 17^\circ$ wurde beobachtet $\alpha_D = -1.00^\circ$, also

$$[\alpha]_D = -5.43^\circ.$$

Aus der Lösung wurde durch Neutralisation mit Ammoniak das rechtsdrehende Ammoniumsalz zurückgewonnen. Wurde die Lösung mit einem Überschuß von Alkali aufgeköcht, so wurde sie selbstverständlich infolge der Verseifung der Estersäure unter Rückbildung der *i*-Weinsäure inaktiv.

Welche von den beiden in der Einleitung angeführten sterischen Konfigurationen dem einen oder dem anderen der beiden optisch-aktiven Mesoweinsäure-monomethylester zukommt, bleibt eine offene Frage.