

## 27. Bror Holmberg: Über die stereoisomeren Formen der Xanthogen-bernsteinsäure.

(Eingegangen am 7. Januar 1914.)

Um ein für das Eindringen in die Stereochemie der geschwefelten Bernsteinsäuren geeignetes Ausgangsmaterial zu erhalten, setzte ich vor einigen Jahren *l*-brom-bernsteinsaures Natrium mit Kaliumxanthogenat um. Die erhaltene Xanthogen-bernsteinsäure war aber fast völlig optisch inaktiv und zeigte auch in ihrem sonstigen Verhalten so große Übereinstimmung mit aus inaktiver Brom-bernsteinsäure bereiteter Xanthogen-bernsteinsäure<sup>1)</sup>, daß sie mit größter Wahrscheinlichkeit aus fast reiner Racemssäure bestand. Später gewonnene Erfahrungen über die Bedeutung verschiedener Kationen für die Kinetik derartiger Umsetzungen<sup>2)</sup> veranlaßten mich vor kurzem<sup>3)</sup>, das Studium der Reaktion zwischen Xanthogenaten<sup>4)</sup> und Salzen von aktiver Brom-bernsteinsäure wieder aufzunehmen, und es wurden dabei ziemlich unerwartete Verhältnisse gefunden, indem durch Variierung scheinbar ganz unwesentlicher Versuchsbedingungen die Drehungsrichtung der entstehenden Xanthogen-bernsteinsäuren umgekehrt werden konnte. Auch hier unten werden zwei Beispiele hiervon gegeben, indem ich aus derselben *l*-Brom-bernsteinsäure und demselben Kaliumxanthogenat ohne Zuhilfenahme anderer aktiver Stoffe, sowohl eine Xanthogen-bernsteinsäure von  $[\alpha]_D^{25} = +68.4^\circ$  (84 % *d*- und 16 % *l*-Säure entsprechend), als auch eine Säure von  $[\alpha]_D = -94.8^\circ$  (= 3% *d*- und 97% *l*-Säure) darstellen konnte.

Bevor diese Versuche in rationeller Weise fortgesetzt und einer eingehenderen theoretischen Bearbeitung unterzogen werden können, müssen die kinetischen Verhältnisse bei der Umsetzung möglichst klar gestellt werden und die wichtigsten Eigenschaften der reinen, aktiven Xanthogen-bernsteinsäuren bekannt sein. Da ich jetzt mit der Erledigung der letzteren dieser Aufgaben fertig bin, gestatte ich mir, hiermit etwas darüber zu berichten. Der kinetische Teil der Untersuchung, sowie die Darstellung anderer aktiver, schwefelhaltiger Derivate der Bernsteinsäure aus den jetzt bequem zugänglichen aktiven Xanthogen-bernsteinsäuren ist noch im Gang.

<sup>1)</sup> Zuerst von E. Billmann, A. 339, 370 [1905], dargestellt.

<sup>2)</sup> Letzte Mitteilung Ph. Ch. 84, 451 [1913].

<sup>3)</sup> J. pr. [2] 88, 590 [1913].

<sup>4)</sup> Auch andre Sulfosalze werden untersucht.

<sup>5)</sup> Wo nichts anderes gesagt wird, beziehen sich die Drehungen auf 5—7-prozentige Lösungen in Essigester bei 16—18°.

## 1. Vorversuche.

Von einigen mehr oder weniger erfolgreichen Vorversuchen beschreibe ich nur die folgenden, welche von Bedeutung für die Planierung der endgültigen Versuche waren.

2.7 g Xanthogen-bernsteinsäure von  $[\alpha]_D = +34.6^\circ$  wurden in 10 g gelinde erwärmtem Essigester gelöst, wonach 80 g Benzol zugesetzt wurden. Nach einigen Tagen waren 1.1 g Säure als sehr schwach gelbliche, krystallinische Aggregate ausgeschieden. Das Drehungsvermögen dieser Fraktion war  $[\alpha]_D = +6.3^\circ$ . Etwas effloreszierte Substanz zeigte  $[\alpha]_D = +39^\circ$  und die nach Abdunsten des Essigesters und des Benzols zurückgewonnene Säure zeigte  $[\alpha]_D = +47.2^\circ$ . — In Essigester + Benzol sowohl als in Wasser (siehe unten) ist also die racemische Säure weniger löslich als die aktiven Komponenten.

5.6 g inaktive Xanthogen-bernsteinsäure wurden mit 49 ccm 1-n. Kalilauge neutralisiert und dann mit 25 ccm einer 1-molaren Lösung von saurem schwefelsaurem *d*-Phenäthylamin<sup>1)</sup> versetzt, wobei ein farbloses Öl ausgefällt wurde. Ein Tropfen von diesem Öl wurde auf einem Uhrglas ein paar Stunden im Exsiccator aufbewahrt und dann mit einem Glasstab gerieben, wobei es erstarrte. Nach Impfen der Hauptportion mit dem krystallisierten Salz wurden 4.1 g weißes, grobkrystallinisches Salz erhalten, welches nach Lösen in 30 ccm 3-n. Chlorwasserstoffsäure 1.6 g Xanthogen-bernsteinsäure als sehr schwach gelbliches, krystallinisches Pulver ergab. Schmelzpunkt<sup>2)</sup> dieser Säure 142—143° und  $[\alpha]_D = -48.3^\circ$ . Aus der Mutterlauge dieses Salzes wurden mittels Chlorwasserstoffsäure 1.6 g Xanthogen-bernsteinsäure ausgefällt, welche den Schmelzpunkt 144—145° und  $[\alpha]_D = +34.4^\circ$  zeigten. Mittels der sauren Salze der aktiven Formen des Phenäthylamins ist es also möglich, aktive Xanthogen-bernsteinsäuren aus der racemischen Säure darzustellen, und dabei sind die Salze von Basen und Säuren entgegengesetzter Drehungsrichtungen die schwerlöslicheren. Da aber die Spaltung offenbar ziemlich unvollkommen ist, so wurden in den späteren Versuchen schon stark aktive, aus *l*-Brom-bernsteinsäure dargestellte Säuren verwendet.

2. Darstellung von reiner *l*-Xanthogen-bernsteinsäure.

30 g *l*-Brom-bernsteinsäure wurden in 1500 ccm Wasser gelöst und mit 550 ccm verdünnter Kalilauge neutralisiert, wonach 24 g Kaliumxanthogenat in fester Form zugesetzt wurden. Am folgenden Tag

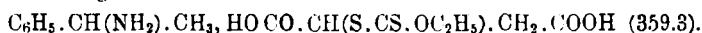
<sup>1)</sup> J. M. Lovén, J. pr. [2] 72, 307 [1905].

<sup>2)</sup> Bei allen Schmelzpunktsbestimmungen war das Bad auf ca. 125° vorgewärmt, weil durch hinreichend langsames Erhitzen die Schmelzpunkte der aktiven Säuren stark erhöht werden konnten, vergleiche Kapitel 5.

wurden 50 g Strontiumbromid auch in fester Form zugesetzt. Bald nach dem Auflösen dieses Salzes begann sich ein anderes, weißes grobkristallinisches Strontiumsalz auszuschcheiden, welches am nächsten Tag abgesaugt und dann in einem Scheidetrichter mit 100 ccm 5-n. Chlorwasserstoffsäure und 75 ccm Äther geschüttelt wurde. Das Salz löste sich dabei leicht und der allergrößte Teil der freigemachten Xanthogen-bernsteinsäure wurde von dem Äther aufgenommen. Nach noch einer Extraktion mit derselben Menge Äther<sup>1)</sup> wurden zusammen 19 g Xanthogen-bernsteinsäure vom Schmelzpunkt 129—131°, Äquivalentgewicht 119.4 (ber. 119.1) und  $[\alpha]_D = -94.8^\circ$  erhalten.

Die erhaltene, stark linksdrehende Säure wurde in 140 ccm Wasser mit 22.8 g Soda neutralisiert und dann mit einer Lösung von 9.7 g *d*-Phenäthylamin in 77.4 ccm 2.07-n. Schwefelsäure versetzt, wobei ein farbloses, zähes Öl ausgefällt wurde. Ein Tropfen von dem ausgeschiedenen Sirup wurde auf einem Uhrglas mittels Filtrierpapier von anhaftender Wasserlösung befreit, wonach beim Reiben mit einem Glasstab eine weiße, kristallinische Masse erhalten wurde. Die Hauptportion wurde mit dem erstarrten Präparat geimpft und dann während einer halben Stunde tüchtig umgerührt, wobei das Öl vollständig in eine voluminöse, weiße Krystallmasse umgewandelt wurde. Nach noch zwei Stunden wurde das Salz, 23.5 g, abgesaugt und die Mutterlauge mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und mit Äther extrahiert, wobei 2.6 g Xanthogen-bernsteinsäure vom Schmp. ca. 134°, Äquivalentgewicht 120.6 und  $[\alpha]_D = -67^\circ$  erhalten wurden. — Das auskristallisierte saure Salz von *d*-Phenäthylamin mit *l*-Xanthogen-bernsteinsäure schmolz bei 117—118° zu einer trüben Schmelze, welche bei einer um ca. 2° höheren Temperatur klar wurde, aber fast gleichzeitig begann Zersetzung unter Gasentwicklung.

0.2862 g Subst.: 10.05 ccm N (22°, 750 mm). — 0.3576 g Salz verbrauchten beim Titrieren mit 0.1079-n. Baryt und Lackmus (Umschlag ziemlich scharf) 9.10 ccm Lauge.



Ber. N 3.91. Gef. N 3.91.

Äquiv.-Gew. Ber. 359.3. Gef. 364.

22.5 g Salz wurden in 50 ccm 2.5-n. Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung mit 75 + 50 ccm Äther extrahiert, wobei 15.5 g Xanthogen-bernsteinsäure vom Schmp. 128—130°, Äquivalentgewicht 119.9 und  $[\alpha]_D^{16} = -98^\circ$  erhalten wurden. 5.7 g von dieser Säure wurden von neuem ganz wie oben mit *d*-Phenäthylamin behandelt. Aus der Mutter-

<sup>1)</sup> Um eventuelle Racemisierungen zu vermeiden, habe ich den Äther stets bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet.

lauge nach dem sauren Phenäthylamin-Salz wurden 0.75 g Xanthogenbernstensäure vom Schmp. 128—130° und  $[\alpha]_D^{16} = -95^\circ$  erhalten, während die aus dem Salz isolierte Säure den Schmp. 130—132° und  $[\alpha]_D^{16} = -98.1^\circ$  zeigte. Es war also nicht möglich, die Aktivität der Säure in dieser Weise mehr zu erhöhen<sup>1)</sup>, und es handelte sich jetzt darum, die Säure stofflich rein zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden 13 g Säure von  $[\alpha]_D = -98^\circ$  in 10 g heißem Essigester gelöst und dann 100 g Benzol zugefügt. Nach 24 Stunden an einem kühlen Ort hatten sich 4.7 g sehr schwach gelbliche Aggregate von kleinen Krystallen ausgeschieden. Schmp. 130—131°.

0.5253 g Säure, in Essigester zu 10.00 ccm gelöst, zeigten<sup>2)</sup>  $\alpha_D^{17} = -5^\circ 20'$ ;  $[\alpha]_D^{17} = -101.5^\circ$ .

Beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge wurden 8.2 g nicht ganz reine Säure zurückgewonnen, welche den Schmp. 128—130° und  $[\alpha]_D^{17} = -97^\circ$  zeigten.

Von der zuerst auskrystallisierten Säure ( $[\alpha]_D^{17} = -101.5^\circ$ ) wurden 4.5 g in 4 g heißem Essigester gelöst und dann 75 g Benzol zugesetzt. Die wie oben auskrystallisierte Säure, 2.8 g, zeigte den Schmp. 130—131°.

0.2024 g Stbst.: 0.3945 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2064 g Säure verbrauchten zum Neutralisieren 16.07 ccm 0.1079-n. Baryt.

HOCO.CH(S.CS<sub>2</sub>.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.COOH (238.2).

Ber. S 26.92. Gef. S 26.76.

Äquiv.-Gew. Ber. 119.1. Gef. 119.0.

0.5476 g Säure, in Essigester zu 10.00 ccm gelöst, zeigten  $\alpha_D^{17} = -5^\circ 34'$ ;  $[\alpha]_D^{17} = -101.6^\circ$ .

Die aus der Mutterlauge beim Eintrocknen gewönnene Säure, 1.7 g, zeigte den Schmp. 130—131° und  $[\alpha]_D^{17} = -101.3^\circ$ .

Da also gezeigt ist, daß weder durch fortgesetzte Spaltungsversuche mit Phenäthylamin noch durch wiederholte Umkrystallisationen aus Essigester + Benzol eine Säure mit höherer Aktivität als  $[\alpha]_D^{17} = -101.6^\circ$  erhalten werden kann, so erscheint es berechtigt, diese Säure als reine Linksform zu proklamieren.

Von den bei den letzten Umkrystallisationen abgefallenen weniger reinen Säureportionen wurden 10 g in 50 g warmem Wasser gelöst. Die Lösung wurde schnell abgekühlt und mit Krystallen geimpft,

<sup>1)</sup> Daß die aus der Mutterlauge isolierte Säure ein etwas kleineres Drehungsvermögen als die Säure aus dem Salz besaß, dürfte auf einer geringen Racemisierung (siehe Kap. 5) beruhen.

<sup>2)</sup>  $\alpha_D$ , bedeutet die in 1-dm-Rohr und  $2.2 \alpha_D$  in 2.2-dm-Rohr abgelesene Drehung.

welche sich bei freiwilligem Eindunsten eines Tropfens der Lösung an der Luft ausgeschieden hatten. ] Danach krystallisierten 8 g Säure vom Schmp. 130.5—131.5°, Äquivalentgewicht 119.3 und  $[\alpha]_D^{17} = -100.5^\circ$ . Diese Säure, welche also ca. 1% Racemsäure enthielt, wurde zu einigen Racemisierungsversuchen (Kap. 5) verwendet.

### 3. Darstellung von reiner *d*-Xanthogen-bernsteinsäure.

30 g *l*-Brom-bernsteinsäure wurden mit Strontiumhydrat in 150 ccm Wasser neutralisiert, und nach Auflösen von 37 g Strontiumbromid wurden 50 g Kaliumxanthogenat in fester Form zugefügt. Während der Neutralisation und der ersten Stunde nach dem Zusatz des Xanthogenates wurde das Gemisch mit Eis gekühlt. Am folgenden Tage wurde das ausgeschiedene Strontiumsalz abgesaugt und die gebildete Xanthogen-bernsteinsäure daraus wie oben freige-  
macht und isoliert. Ausbeute 33 g. Die erhaltene Säure schmolz unscharf bei 135°, zeigte das Äquivalentgewicht 118.1 und  $[\alpha]_D^{16} = +68.4^\circ$ .

26.4 g von dieser Säure wurden mit 31.7 g Soda in 210 ccm Wasser neutralisiert, wonach eine Lösung von 13.4 g *l*-Phenäthylamin in 107 ccm 2.07-*n*. Schwefelsäure zugesetzt wurde. Wie oben beschrieben ist, wurde das zuerst ausgefällte, zähe Öl zum Krystallisieren gebracht, wobei 29.5 g festes Salz erhalten wurden. Schmp. 112—113° zu einer trüben Schmelze.

0.3693 g Salz verbrauchten beim Titrieren mit 0.1079-*n*. Baryt und Lackmus 9.58 ccm Lauge, entsprechend dem Äquivalentgewicht 357, berechnet 359.3.

Aus 29 g Salz wurden 18.5 g Säure gewonnen. Diese Säure zeigte den Schmp. 126—128°, das Äquivalentgewicht 121.5 und  $[\alpha]_D = +92^\circ$ . Aus 17.3 g von dieser Säure und 8.8 g *l*-Phenäthylamin wurde ganz wie oben das saure Salz von neuem dargestellt. Aus dem krystallisierten Salz (Schmp. jetzt 117—118°) wurden 14 g Xanthogen-bernsteinsäure von  $[\alpha]_D = +99.2^\circ$  erhalten. 10 g von dieser Säure wurden in 8 g heißem Essigester gelöst, wonach 75 g Benzol zugefügt wurden. Wie bei der *l*-Säure krystallisierten 5.4 g reine *d*-Xanthogen-bernsteinsäure vom Schmp. 130—131° aus.

0.2209 g Sbst.: 0.2868 g CO<sub>2</sub>, 0.0840 g H<sub>2</sub>O. — 0.2223 g Säure verbrauchten zur Neutralisierung 17.37 ccm 0.1079-*n*. Baryt.

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>S<sub>3</sub> (238.2). Ber. C 35.26, H 4.23.

Gef. » 35.41, » 4.25.

Äquiv.-Gew. Ber. 119.1. Gef. 118.9.

0.5060 g Säure in Essigester zu 10.00 ccm gelöst zeigten  $\alpha_D^{17} = +5^\circ 8'$   
 $[\alpha]_D^{17} = +101.4^\circ$ .

0.5380 g Säure in Essigester zu 20.00 ccm gelöst zeigten  $2.2 \alpha_D^{17} = + 6^\circ 1'$ ;  $[\alpha]_D^{17} = + 101.7^\circ$ .

0.5196 g Säure in absolutem (Kalk-)Alkohol zu 10.00 ccm gelöst zeigten  $\alpha_D^{17} = + 4^\circ 18'$ ;  $[\alpha]_D^{17} = + 82.8^\circ$ . Die Lösung wurde während 24 Stunden in zugeschmolzenem Glasrohr bei  $25^\circ$  aufbewahrt und zeigte dann  $\alpha_D^{17} = + 4^\circ 17'$  und 2 ccm verbrauchten zur Neutralisierung 8.06, ber. 8.08 ccm, 0.1079-n. Baryt; sie hatte sich also nicht merkbar verändert.

8.7 g aus den letzten Mutterlaugen regenerierte, nicht ganz reine Säure wurden in 50 g warmem Wasser gelöst. Nach Filtrieren wurde die Lösung schnell abgekühlt, wonach 6.7 g *d*-Säure, welche ca. 1% Racemensäure enthielt, wie in dem entsprechenden Versuch oben in kristallisierter Form erhalten wurden.

0.6476 g in Essigester zu 10.00 ccm gelöst zeigten  $\alpha_D^{17} = + 6^\circ 30'$ ;  $[\alpha]_D^{17} = + 100.4^\circ$ . Nach 6 Tagen in zugeschmolzenem Rohr bei  $25^\circ$  war die Lösung nicht verändert, denn es wurde dann  $\alpha_D^{17} = + 6^\circ 31'$  gefunden.

1.0143 g von dieser Säure wurden in warmem Wasser gelöst; die Lösung wurde möglichst schnell abgekühlt und zu 20.00 ccm verdünnt. Diese (übersättigte) Lösung zeigte  $\alpha_D^{17} = + 3^\circ 25'$ , woraus sich für reine *d*-Säure  $[\alpha]_D^{17} = + 68.1^\circ$  berechnet.

Aus den in Zusammenhang mit den Löslichkeitsbestimmungen und den Racemisierungsversuchen unten gemachten Drehungsbestimmungen ergeben sich die folgenden Drehungen<sup>1)</sup> für reine, aktive Xanthogen-bernsteinsäuren in Wasser unter verschiedenen Bedingungen gelöst:

1.001 g *l*-Säure in 0.215-n. Chlorwasserstoffsäure zu 50 ccm:  $2.2 \alpha_D^{17} = - 3^\circ 9'$ ;  $[\alpha]_D^{17} = - 71.5^\circ$ .

1.010 g *l*-Säure in 0.1075-n. Chlorwasserstoffsäure zu 50 ccm:  $2.2 \alpha_D^{17} = - 3^\circ 12'$ ;  $[\alpha]_D^{17} = - 72.0^\circ$ .

1.100 g *d*-Säure in Wasser zu 50 ccm:  $2.2 \alpha_D^{17} = + 3^\circ 15'$ ;  $[\alpha]_D^{17} = + 67.1^\circ$ .

1.002 g *l*-Säure in Wasser zu 50 ccm:  $2.2 \alpha_D^{17} = - 2^\circ 57'$ ;  $[\alpha]_D^{17} = - 66.9^\circ$ .

1.012 g *l*-Säure zur Hälfte mit Kali neutralisiert und zu 50 ccm verdünnt:  $2.2 \alpha_D^{17} = - 1^\circ 38'$ ;  $[\alpha]_D^{17} = - 36.7^\circ$ .

1.002 g *l*-Säure zur Hälfte mit Kali neutralisiert und zu 25 ccm verdünnt:  $2.2 \alpha_D^{17} = - 2^\circ 46'$ ;  $[\alpha]_D^{17} = - 31.4^\circ$ .

1.005 g *l*-Säure genau mit Kali neutralisiert und zu 50 ccm verdünnt:  $2.2 \alpha_D^{17} = - 0^\circ 8'$ ;  $[\alpha]_D^{17} = - 3^\circ$ .

<sup>1)</sup> Infolge von Racemisierung während des Auflörens sind möglicherweise diese Werte der Drehungen in wäßrigen Lösungen eine Spur zu klein, was besonders zutreffen dürfte, wenn die Säure zur Hälfte neutralisiert wurde.

Hieraus geht deutlich hervor, daß der undissoziierten Säure das größte Drehungsvermögen zukommt, während die einwertigen Anionen bedeutend schwächer und das zweiwertige Anion nur sehr wenig drehen.

#### 4. Löslichkeitsbestimmungen.

Die aktiven Formen der Xanthogen-bernsteinsäure schmelzen niedriger (130—131°) als die Racemsäure (148—149°) und sind auch, wie oben bemerkt, in Essigester + Benzol am leichtesten löslich. Aus den folgenden Bestimmungen ergibt sich dasselbe Verhältnis für die Löslichkeiten in Wasser bei + 25.0°.

Pulverisierte *d*-Säure wurde 24 Stunden mit Wasser geschüttelt. 10.00 ccm der Lösung verbrauchten zur Neutralisierung 18.78 ccm 0.1079-*n*. Baryt, 0.241 g Säure entsprechend. — 20.00 ccm der Lösung wurden nach Erkalten mit Wasser zu 22 ccm verdünnt und zeigten dann  $2.2 \alpha_D^{17} = + 3^\circ 15'$ . Nach 24 Stunden bei 25° zeigte dieselbe Lösung  $2.2 \alpha_D^{17} = + 3^\circ 5'$ ; sie war nicht sichtbar verändert, aber ein deutlicher Geruch nach organischen Schwefelverbindungen, auch Schwefelwasserstoff, war bemerkbar und Bleiacetat-Papier wurde von der Luft in dem Gefäß bräunlich gefärbt. — Der nach der Probenahme bei der Titrierung abfiltrierte Bodenkörper war unverändert und zeigte wie vorher  $[\alpha]_D^{17} = + 101.7^\circ$ .

Pulverisierte *l*-Säure wurde 4 Stunden mit Wasser geschüttelt. 10.00 ccm der Lösung verbrauchten 18.70 ccm Baryt, = 0,240 g Säure.

Zuerst aus Wasser und dann aus Essigester + Benzol umkrystallisierte Racemsäure vom Schmp. 148—149° und Äquivalentgewicht 119.0 wurde pulverisiert und 14 Stunden mit Wasser geschüttelt, wonach 10.00 ccm Lösung 6.41 ccm Baryt verbrauchten, 0.082 g Säure entsprechend.

#### 5. Racemisierungsversuche.

Mehrere im Laufe der Untersuchung gemachte Beobachtungen haben gezeigt, daß die aktiven Xanthogen-bernsteinsäuren sich in wäßrigen Lösungen besonders bei höheren Temperaturen ziemlich leicht racemisieren. Für die Beurteilung der stereochemischen Zusammensetzung der Xanthogen-bernsteinsäuren unmittelbar nach ihrer Bildung aus *l*-brom-bernsteinsäuren Salzen und Xanthogenaten ist es daher notwendig zu wissen, unter welchen Umständen diese Racemisierung zu berücksichtigen ist, und zu diesem Zweck wurden die folgenden Versuche angestellt.

Versuch 1. 2 g *d*-Säure von  $[\alpha]_D^{17} = + 100.4^\circ$  wurden in 20 g Wasser während 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung war dann schwach opaleszierend und zeigte einen deutlichen, unangenehmen Geruch nach organischen Schwefelverbindungen. Beim Erkalten krystallisierten 1.5 g fast ganz reine Racemsäure aus. Schmp. 147—148°; Äquivalentgewicht 119.3 und  $[\alpha]_D^{17} = + 3^\circ$ .

Versuch 2. 1.005 g *l*-Säure von  $[\alpha]_D^{17} = -100.5^\circ$  wurden genau mit 1-n. Kali neutralisiert und mit Wasser zu 50 ccm verdünnt. Die Lösung, welche  $2.2 \alpha_D^{17} = -0^\circ 8'$  zeigte, wurde 51 Stunden bei  $35.0^\circ$  aufbewahrt. Sie war dann schwach sauer, aber 0.2 ccm 1-n. Kali genügten, um sie neutral zu machen. Nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wurde die Xanthogen-bernsteinsäure mit Äther extrahiert und zeigte sich dann fast unverändert, indem der Schmp.  $129-130^\circ$ , das Äquivalentgewicht 118.3 und  $[\alpha]_D^{17} = -99.7^\circ$  gefunden wurden.

Versuch 3. 0.506 g derselben *l*-Säure wurden mit 1-n. Kali neutralisiert. Nach Zusatz von derselben Menge Säure und Wasser zu 50 ccm zeigte die Lösung  $2.2 \alpha_D^{17} = -1^\circ 37'$ . Die Lösung wurde dann bei  $35.0^\circ$  aufbewahrt, und nach gewissen Zeiten, *t* in Stunden, wurden Proben herausgenommen und schnell auf Zimmertemperatur gebracht, wonach das Drehungsvermögen bestimmt wurde.  $k = \frac{1}{0.4343 t} \log \frac{\alpha_0}{\alpha_t}$ .

<i>t</i>	0	27	54	118
$-2.2 \alpha_D^{17}$	$1^\circ 37'$	$0^\circ 45'$	$0^\circ 13'$	$\pm 0^\circ 0'$
<i>k</i>	—	0.028	—	—

Nach 118 Stunden verbrauchten 10.00 ccm Lösung 8.16 (ber. 7.87) ccm 0.1079-n. Baryt. Chlorwasserstoffsäure wurde jetzt zugefügt und die Lösung einmal mit dem gleichen Volumen Äther extrahiert. Die zurückgewonnene Säure schmolz bei  $143-144^\circ$  und zeigte das Äquivalentgewicht 116.2 und  $[\alpha]_D^{17} = -6^\circ$ ; sie war also fast vollständig racemisch, aber auch etwas von Zersetzungsprodukten verunreinigt.

Versuch 4. Wie Versuch 3, aber Säure  $2 \times 0.5006$  g und Volumen 25 ccm.

<i>t</i>	0	10	22	46	93
$-2.2 \alpha_D^{17}$	$2^\circ 44'$	$1^\circ 55'$	$1^\circ 30'$	$0^\circ 50'$	$0^\circ 19'$
<i>k</i>	—	0.035	0.027	0.026	0.023

Versuch 5. 1.002 g derselben Säure in Wasser zu 50 ccm, sonst wie im vorigen Versuch.

<i>t</i>	0	25	52	96
$-2.2 \alpha_D^{17}$	$2^\circ 55'$	$2^\circ 36'$	$2^\circ 15'$	$1^\circ 40'$
<i>k</i>	—	0.0046	0.0050	0.0058

Nach 168 Stunden konnte die Lösung nicht mehr auf Zimmertemperatur abgekühlt werden, ohne daß Säure auszukristallisieren begann. Mit Äther wurde dann eine Xanthogen-bernsteinsäure extrahiert, welche bei  $139-141^\circ$  schmolz, das Äquivalentgewicht 118.2 und  $[\alpha]_D^{17} = -38^\circ$  zeigte.

Versuch 6. 1.010 g derselben Säure in 0.1075-n. Chlorwasserstoffsäure zu 50 ccm. Im übrigen wie im vorigen Versuch.

<i>t</i>	0	25	95	167
$-2.2 \alpha_D^{17}$	$3^\circ 10'$	$3^\circ 9'$	$2^\circ 55'$	$2^\circ 39'$



Nach 167 Stunden wurde durch Ätherextraktion eine Säure gewonnen, welche den Schmp. 128–130°, das Äquivalentgewicht 118.7 und  $[\alpha]_D^{17} = -80^\circ$  zeigte.

Versuch 7. 1.001 g derselben Säure in 0.215-n. Chlorwasserstoffsäure zu 50 ccm. Sonst wie oben.

t	0	48	95	167
$-2.2 \alpha_D^{17}$	3° 7'	3° 4'	3° 2'	2° 58'

Diese Versuche haben also das praktische Resultat gegeben, daß man bei niedriger Temperatur keine Racemisierung zu befürchten braucht, wenn nur nicht die aktiven Xanthogen-bernsteinsäuren zu lange in schwach sauren Lösungen stehen bleiben. In theoretischer Hinsicht sind die Ergebnisse weniger durchsichtig. Es scheint freilich bestimmt hervorzugehen, daß vorzugsweise ein einwertiges Anion racemisiert wird, aber es ist daher nicht ausgeschlossen, daß nicht das Wasserstoffion auch eine direkte Rolle bei dem Vorgang spielt. Möglich ist ja auch, daß die in allen Lösungen allmählich gebildeten Zersetzungsprodukte, welche sich durch einen mehr und mehr bemerkbaren Geruch nach Schwefelwasserstoff, durch die Ergebnisse der Titrieranalysen und die weniger gute Gültigkeit des dem Vorgang  $l$ -Säure  $\rightleftharpoons$   $d$ -Säure entsprechenden Zeitgesetzes verraten, irgend einen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Racemisierung ausüben können.

Wie oben bemerkt, gelingt es durch hinreichend langsames Erhitzen, die Schmelzpunkte der aktiven Xanthogen-bernsteinsäuren beträchtlich zu erhöhen, so daß fast der Schmelzpunkt der racemischen Säure erreicht werden kann. Diese Beobachtung veranlaßte mich, den folgenden Versuch anzustellen: 0.6 g reine, lufttrockne  $d$ -Xanthogen-bernsteinsäure wurden in mit Glaspfropfen geschlossenem Rohr während 3 Stunden bei ca. 105° gehalten. Die Substanz war dann etwas zusammengebacken und roch schwach nach Zersetzungsprodukten. Schmp. 139–141°, Äquivalentgewicht 119.7 und  $[\alpha]_D^{17} = +56.8^\circ$ . Sie war also beinahe zur Hälfte racemisiert. Zahlreiche Versuche in zugeschmolzenen Röhren, und mit in verschiedener Weise vorbehandelten Säuren (auch über Phosphorsäureanhydrid getrockneten) gaben als Resultat, daß die Racemisierung kaum bemerkbar ist, wenn die Temperatur nicht wenigstens zu oder etwas über 100° gesteigert wird, und daß sie wahrscheinlich in ursächlichem Zusammenhang mit spurenweisen Zersetzungen steht. Ich wage also nicht, sie bestimmt als durch die Temperatursteigerung allein verursachte Racemisierung in fester Form zu rubrizieren.

## 6. Zusammenfassung.

Aus *l*-brom-bernsteinsäurem Kalium und reaktionsäquivalenter Menge Kaliumxanthogenat in verdünnter, wäßriger Lösung wurde eine Xanthogen-bernsteinsäure dargestellt, welche aus 3 % *d*- und 97 % *l*-Säure bestand. Aus *l*-brom-bernsteinsäurem Strontium und Kaliumxanthogenat im Überschuß in konzentrierter Lösung und bei Gegenwart von etwas Strontiumbromid wurde eine Xanthogen-bernsteinsäure erhalten, welche aus 84 % *d*- und 16 % *l*-Säure bestand.

Mittels der sauren Salze mit den aktiven Phenäthylaminen konnten die reinen aktiven Formen der Xanthogen-bernsteinsäure dargestellt werden. Die Salze von Säure und Base entgegengesetzter Drehungsrichtung sind die schwerlöslicheren.

In Essigester wurden für Lösungen, welche 0.3—0.6 g in 10 ccm Lösung enthielten,  $[\alpha]_D^{17} = \pm 101.5^\circ$ ,  $[M]_D^{17} = \pm 241.8^\circ$ , gefunden. In Alkohol wurde für 0.5 g in 10 ccm  $[\alpha]_D^{17} = +82.8^\circ$  beobachtet. In wäßriger Lösung ist das Drehungsvermögen der undissoziierten Säure bei mittleren Konzentrationen ungefähr  $[\alpha]_D^{17} = \pm 72^\circ$ , während das saure Kaliumsalz nur ein ca. halb so großes und das neutrale Salz ein sehr kleines,  $[\alpha]_D^{17} = \pm 3^\circ$ , Drehungsvermögen besitzt.

Die aktiven Säuren schmelzen bei 130—131°, und ihre gesättigten Wasser-Lösungen enthalten bei 25.0° 24.1 g im Liter. Die racemische Säure schmilzt bei 148—149°, und die bei 25.0° gesättigte Lösung enthält 8.2 g Säure im Liter.

Beim Erhitzen in Wasser-Lösung (und für sich auf wenigstens 100°) racemisieren sich die aktiven Xanthogen-bernsteinsäuren schnell. Bei 35° gemachte Messungen in Wasser-Lösungen zeigten, daß besonders zur Hälfte neutralisierte Säure schnell inaktiv wird, während vollständige Neutralisierung sowie Zusatz von einer starken Säure die Geschwindigkeit der Racemisierung herabsetzen. Zur gleichen Zeit finden spurenweise Zersetzungen statt, wodurch möglicherweise die Racemisierung beschleunigt wird.

Lund, Universität, Januar 1914.