

### 176. Richard Kuhn und Friedrich Ebel: Über neuartige Umkehr-Erscheinungen. Zur Stereochemie des tetraedr. Kohlenstoffatoms (I.).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 11. März 1925.)

Nach W. Lossen<sup>1)</sup> entsteht bei der Anlagerung von unterchloriger Säure an Fumar- und Maleinsäure stets ein und dieselbe Mono-Chlor-äpfelsäure. Theoretisch sind jedoch zwei stereoisomere *d, l*-Chlor-äpfelsäuren denkbar, von denen die eine aus Fumar-, die andere aus Maleinsäure entstehen könnte. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, beide Chlor-äpfelsäuren zu gewinnen, um von diesen aus durch Abspaltung von Chlorwasserstoff zur *trans*- und *cis*-Äthylenoxyd- $\alpha, \beta$ -dicarbonsäure zu gelangen, deren nähere Untersuchung uns in stereochemischer Hinsicht wichtig erschien. Bei der Wahl des Systems waren die folgenden Gesichtspunkte leitend: Die Möglichkeit einer einwandfreien Konfigurationsbestimmung durch Spaltung in optische Antipoden, die darauf beruht, daß der Glycidring als Dreiring notwendigerweise eben ist; der leichte Übergang in die stereochemisch besonders gut bekannte Gruppe der Weinsäuren; die Notwendigkeit von Modellversuchen mit sauerstoff-haltigen Ringen für die Chemie der Kohlenhydrate.

Bezüglich der Anlagerung von unterchloriger Säure an Maleinsäure können wir die Angaben Lossens bestätigen. Es entsteht nur eine Chlor-äpfelsäure (Schmp. 145<sup>0</sup><sup>1a)</sup>), die in alkalischer Lösung Salzsäure abspaltet und quantitativ in Fumaryl-glycidsäure übergeht. Diese konnten wir mit Morphin in alkohol. Lösung in die optischen Antipoden spalten. Sie stellt somit die *trans*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure dar.

Bei der Fumarsäure verläuft jedoch die Reaktion mit unterchloriger Säure entgegen den Angaben von W. Lossen und H. D. Dakin<sup>2)</sup> nicht einheitlich. In der Mutterlauge des *trans*-glycid-dicarbonsäuren Bariums ist die gesuchte zweite Chlor-äpfelsäure vorhanden. Sie spaltet bei verstärkter Einwirkung von Alkali gleichfalls Halogenwasserstoff ab und geht dabei in die bisher unbekannte *cis*-Äthylenoxyd- $\alpha, \beta$ -dicarbonsäure<sup>3)</sup> (Schmp. 149<sup>0</sup>) über.

Die *cis*-Säure schmilzt 60<sup>0</sup> niedriger als die *trans*-Säure und ist im Gegensatz zu dieser in Äther spielend löslich. Wir haben uns auf den verschiedensten Wegen, aber bisher erfolglos bemüht, ein Anhydrid der *cis*-Säure zu gewinnen. Bei der Anlagerung von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff entstehen in quantitativer Ausbeute die bisher fehlenden Formen der Chlor- bzw. Brom-äpfelsäure (Schmp. 153.5<sup>0</sup> bzw. 136<sup>0</sup>, korr.), die infolge der Leichtlöslichkeit ihrer Bariumsalze nicht unmittelbar aus dem Reaktionsgemisch der Fumarsäure isoliert werden konnten. Merkwürdigerweise zeigen

<sup>1)</sup> A. 348, 273 [1906].

<sup>1a)</sup> Die Schmelzpunkte sind, wenn nichts weiter angegeben, korrigiert.

<sup>2)</sup> J. Biol. Chem. 48, 273 [1921].

<sup>3)</sup> Diese müßte man in Analogie zur Fumaryl-glycidsäure als Maleinyl-glycidsäure bezeichnen. Beide Namen sind jedoch aufzugeben. Denn abgesehen von der unschönen Wortbildung tragen sie den genetischen Beziehungen in keiner Weise Rechnung. Die *cis*-Säure entsteht nur aus Fumar- und nicht aus Maleinsäure.

die beiden isomeren Brom-äpfelsäuren denselben Schmelzpunkt. Der außerordentlich große Unterschied der Geschwindigkeiten, mit denen beide Säuren in alkalischer Lösung Bromwasserstoff abspalten, zeigt jedoch, daß es sich um verschiedene Körper handelt. Ganz gewaltig ist auch der Unterschied bei den entsprechenden Chlor-äpfelsäuren, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

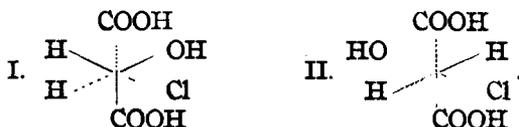
Halbwertszeiten der Halogenwasserstoff-Abspaltung;

0.5-proz. Lösungen mit 4.8 Äquivalenten NaOH bei 0°.

Brom-äpfelsäure I (Lossen; Schmp. 136°) weniger als	0.5 Min.
Chlor-äpfelsäure I (Schmp. 145°) . . . . .	18 „
Brom-äpfelsäure II (Schmp. 136°) . . . . .	600 „
Chlor-äpfelsäure II (Schmp. 153.5°) etwa . . . . .	200000 „

Auf die ungleiche Haftfestigkeit des Halogenwasserstoffs gründet sich ein analytisches Verfahren zur Bestimmung der Halogen-äpfelsäuren nebeneinander, das wir im Versuchsteil beschreiben.

Es liegt nahe, auf Grund des verschiedenen Verhaltens gegen Alkali über die Konfiguration der Halogen-äpfelsäuren zu entscheiden. Angenommen, daß die Anlagerung von Halogenwasserstoff an die Glycidsäuren zu Verbindungen führt, bei denen Hydroxyl und Halogen zunächst benachbart stehen, und daß die Carboxyle als stark negative Gruppen eine größtmögliche Entfernung voneinander im Molekül anstreben: dann muß aus der *trans*-Äthylenoxyd-dicarbonensäure eine Chlor-äpfelsäure von der Konfiguration I entstehen, während die Anlagerung von Chlorwasserstoff an die *cis*-Glycidsäure zu II führt.



Das Molekül I, das die reagierenden Gruppen in Nachbarstellung enthält, würde dann in Übereinstimmung mit der Erfahrung leicht Halogenwasserstoff abspalten, II infolge der *trans*-Stellung von Halogen und Hydroxyl schwer. Diese Schlußfolgerung erscheint uns aber durchaus nicht zwingend. Nach den Untersuchungen von A. Michael<sup>4)</sup> über die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Äthan- und Äthylenkörpern sind es gerade die *trans*-Verbindungen, die besonders leicht reagieren. Und so könnte es auch bei den Halogen-äpfelsäuren sein.

Die Beziehungen der Äthylenoxyd-dicarbonensäuren zu den Weinsäuren.

Beim Verkochen der *trans*-Glycidsäure in wäßriger Lösung entsteht, wie schon Lossen gezeigt hat, ein Gemenge von Traubensäure und Meso-weinsäure. Wir fanden bei quantitativer Durchführung des Versuchs<sup>5)</sup> 37% Traubensäure und 63% Meso-weinsäure. Ein überraschendes Ergebnis lieferte nun die Verkochung der *cis*-Säure. Dabei entsteht sowohl in wäßriger wie in alkalischer Lösung reine Traubensäure. Diesem Ergebnis steht die einheitliche HOCl-Anlagerung an Maleinsäure zur Seite:

<sup>4)</sup> J. pr. [2] 52, 289, und zwar S. 305 [1895].

<sup>5)</sup> Aus den Angaben Lossens, a. a. O., S. 305, lassen sich keine Verhältniszahlen berechnen.

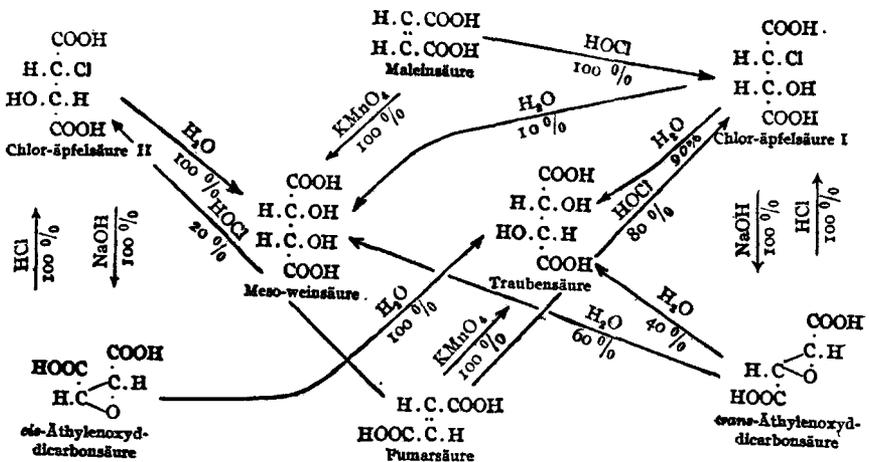
In den von uns untersuchten Fällen addieren die *cis*-Verbindungen einheitlich, die *trans*-Verbindungen gemischt.

Der einheitliche Übergang der *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure in Traubensäure ist noch in anderer Hinsicht höchst bemerkenswert. Auf Grund der landläufigen stereochemischen Vorstellungen müßte nämlich die *cis*-Glycid-säure in Meso-weinsäure übergehen. Diese entsteht aber auch nicht spurenweise. Die Sprengstücke des Ringes kommen also nicht in Nachbarstellung zu stehen.

Ringbildung und Ringöffnung, auf denen ein großer Teil unserer räumlichen Formelbilder ruht, sind nicht untrüglich. Als unbedingt zuverlässige Grundlage stereochemischer Betrachtungen kann nach unseren heutigen Auffassungen nur noch die molekulare Asymmetrie gewisser Gebilde gelten, wie sie sich durch die Existenz optischer Antipoden zu erkennen gibt.

Lossens Chlor-äpfelsäure (Schmp. 145°) gibt beim Erhitzen mit Wasser ein Gemenge von Traubensäure und Meso-weinsäure. Wiederholt man den Versuch mit der Chlor-äpfelsäure II vom Schmp. 153.5°, so erhält man ausschließlich Meso-weinsäure. Wir haben es somit in der Hand, die *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure einerseits direkt in Traubensäure, andererseits auf dem Umwege über die Chlor-äpfelsäure II quantitativ in Meso-weinsäure zu verwandeln.

Die so festgestellten Übergänge in der Weinsäure-Gruppe kommen im beigefügten Schema zum Ausdruck.



Über die Oxydation von Äthylen-Derivaten durch Kaliumpermanganat.

Nach den Vorstellungen von A. Werner<sup>6)</sup> und P. Pfeiffer<sup>7)</sup> verlaufen Anlagerungen an Äthylen-Bindungen derart, daß die hinzugetretenen Gruppen *trans*-Stellung einnehmen. Eine nicht zu erklärende Ausnahme hiervon bildet die Oxydation von Fumar- und Maleinsäure durch

<sup>6)</sup> Lehrb. d. Stereochemie, S. 202 ff. [1904].

<sup>7)</sup> Ph. Ch. 48, 40 [1904].

Permanganat<sup>8)</sup>, die zu Traubensäure bzw. Meso-weinsäure führt und damit einer Anlagerung von 2 OH-Gruppen in *cis*-Stellung gleichkommt. Zur Überbrückung dieses Gegensatzes nimmt P. Pfeiffer — und auch A. Werner — an, daß z. B. aus Maleinsäure zunächst *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure entsteht, die weiterhin unter einfacher Ringöffnung in Meso-weinsäure übergeht. Der quantitative Übergang der *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure in Traubensäure lehrt, daß der Erklärungsversuch von Pfeiffer nicht zu Recht besteht. Wenn wirklich die Permanganat-Reaktion über ein 1.2-Oxyd verläuft<sup>9)</sup>, dann muß die *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure durch Sauerstoff-Anlagerung aus der *trans*-Äthylen-dicarbonsäure (Fumar-säure) entstehen.

Der quantitative Übergang der *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure in Traubensäure lehrt weiterhin, daß die von S. Nametkin<sup>10)</sup> in jüngster Zeit durchgeführten Konfigurationsbetrachtungen bei cyclischen 1.2-Diolen jeder Begründung entbehren. Die Bildung eines 1.2-Diols aus dem zugehörigen Oxyd bürgt nicht für die *cis*-Stellung der Hydroxylgruppen.

Von anderen Beobachtungen ausgehend, ist bereits J. Böeseken<sup>11)</sup> den Schlußfolgerungen Nametkins entgegengetreten. Die aus den Oxyden entstehenden cyclischen 1.2-Diole (Cyclopentandiol, Cyclohexandiol, Hydrindiol usw.) stellen nach Böeseken *trans*-Verbindungen dar, da sie in optische Antipoden spaltbar sind. Als zwingender Beweis für die *trans*-Stellung der Hydroxylgruppen erscheint uns aber bei diesen Körpern die Existenz spiegelbildlich isomerer Formen nicht. Bei unebener Konfiguration des Polymethylenringes sind auch spaltbare *cis*-Diole denkbar, wenn man nicht mit H. G. Derx<sup>12)</sup> und J. Böeseken<sup>13)</sup> wellenförmige Bewegungen des Ringsystems annimmt. Immerhin erblicken wir in der Spaltbarkeit im Verein mit dem Verhalten gegen Borsäure und Aceton<sup>14)</sup> eine genügende Stütze für die von Böeseken und seinen Mitarbeitern aufgestellten Formeln. Aber auch dann läßt sich noch nicht auf eine *trans*-Aufspaltung des Oxydringes schließen, da schon von den Oxyden selbst unabhängig von der Konfiguration des Sechsrings *cis-trans*-isomere Formen gleich gut denkbar sind.

Für die Anwendung der Schwingungshypothese auf die Oxyde scheint uns vorerst jedweder experimentelle Anhaltspunkt zu fehlen. Die aus der unebenen Beschaffenheit der Polymethylenringe sich ergebenden Unsicherheiten fallen beim Übergang der *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure in Traubensäure fort. Das einzige in Betracht kommende Ringsystem, nämlich der Oxydring, ist, da es sich um einen Dreiring handelt, zweifellos eben. Wir glauben mithin, zum ersten Male die quantitative *trans*-Aufspaltung eines Ringsystems einwandfrei bewiesen zu haben.

<sup>8)</sup> Auch durch Kaliumchlorat und Osmium nach K. A. Hofmann, O. Ehrhart und O. Schneider, B. 46, 1657 [1913]. Wir haben in Anlehnung an A. Saytzeff, J. pr. [2] 33, 300 [1886], und A. Albitzky, B. 33, 2909 [1900]; JK. 34, 810 [1902]; C. 1903, I 319, versucht durch Änderung des Oxydationsmittels die Reaktion in anderem Sinne zu leiten (Carosche Säure, Benzopersäure und Bleitetracetat). Unsere Versuche mit Fumar- und Maleinsäure sowie deren Estern, die wir nicht als abschließend betrachten, sind bisher erfolglos geblieben.

<sup>9)</sup> was wir vorerst für unbewiesen halten. <sup>10)</sup> J. pr. [2] 108, 46 [1923/24].

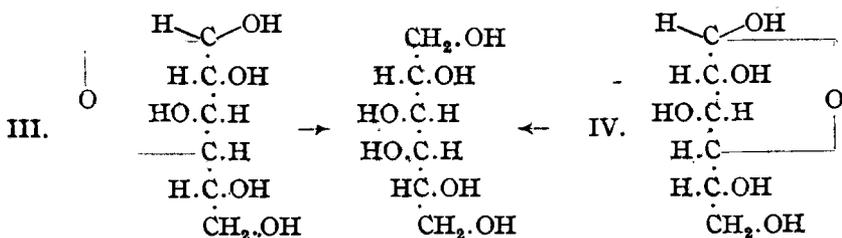
<sup>11)</sup> B. 56, 2409 [1923]. <sup>12)</sup> R. 41, 321 [1922].

<sup>13)</sup> B. 56, 2411 [1923]. <sup>14)</sup> R. 40, 566 [1921].

## Zur Konfiguration der Zuckerarten.

Die Zuckerformeln E. Fischers stützen sich auf Reaktionen, bei denen, wie wir heute wissen, eine Öffnung von Sauerstoffringen stattfindet, z. B. Reduktion, Oxydation, Osazonbildung usw. Man betrachtet es als selbstverständlich, daß die Sauerstoff-Brücken auf jene Seite des Formelbildes zu schreiben sind, auf der bei E. Fischer, der noch mit freien Aldehyd- und Ketongruppen rechnete, das entsprechende Hydroxyl stand. Unsere Beobachtungen lehren, daß diese Annahme nicht uneingeschränkt gilt: Die bei der Ringöffnung entstehenden OH-Gruppen brauchen nicht *cis*-Stellung einzunehmen.

Man hat mit der Möglichkeit zu rechnen, daß z. B. der zum inaktiven Dulcitol reduzierbaren und zur inaktiven Schleimsäure oxydierbaren (1.4)-Galaktose<sup>15)</sup> nicht Formel III, sondern Formel IV zukommt.



Im Falle III hätten wir eine *cis*-, im Falle IV eine *trans*-Öffnung vor uns.

Ähnliches gilt für alle anderen einfachen und höheren Zuckerarten und deren Derivate, soweit in ihnen Sauerstoffringe vorkommen.

Bemerkung über die Beckmannsche Umlagerung  
und über die Stereochemie der Oxime.

Auf Grund der oxydativen Aufspaltung des Triphenyl-isoxazols zum Benzoyl- $\beta$ -benzil-monoxim sieht sich J. Meisenheimer<sup>16)</sup> veranlaßt, dem  $\beta$ -Benzil-monoxim entgegen der früher üblichen Auffassung die *syn*-Formel zuzuschreiben. Daraus wird der Schluß abgeleitet, daß sich die Beckmannsche Umlagerung nicht zwischen benachbarten, sondern zwischen den in *anti*-Stellung befindlichen Gruppen abspielt. Den Ausgangspunkt der Beweisführung bildet der Satz<sup>17)</sup>: „Es ist eine selbstverständliche Forderung, daß bei der Aufspaltung eines Ringes nur ein Gebilde entstehen kann, das die beiden Sprengstücke in Nachbarstellung enthält“. Diese weit verbreitete Auffassung wird durch unsere Beobachtungen widerlegt. Wir sind der Ansicht, daß man nicht nur bei Oxyden, sondern ganz allgemein mit der *trans*-Sprengung von Ringen zu rechnen hat.

Das Beispiel der *d*-Äpfel-lactonsäure.

Eine freilich nicht quantitative *trans*-Aufspaltung eines Ringsystems hat wohl als erster Br. Holmberg<sup>18)</sup> beobachtet. Die rechtsdrehende Äpfel-lactonsäure liefert bei der Verseifung in saurer Lösung einen Überschuß an *l*-, bei der Verseifung in alkalischer Lösung einen Überschuß an

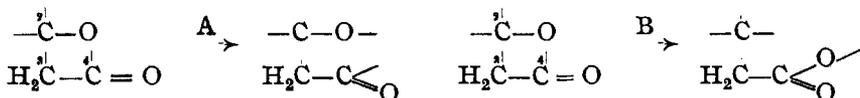
<sup>15)</sup> Über (1.4)- und (1.5)-oxydische Formen der Galaktose vergl. W. N. Haworth, D. A. Ruell und G. C. Westgarth, Soc. 125, 2468 [1924].

<sup>16)</sup> B. 54, 3206 [1921].

<sup>17)</sup> a. a. O., S. 3207.

<sup>18)</sup> J. pr. [2] 88, 553 [1913].

*d*-Äpfelsäure. Holmberg, der seine Äpfel-lactonsäure sterisch der *d*-Äpfel-säure zuordnet, nimmt an, daß der Konfigurationswechsel in saurer Lösung stattfindet. Ein Beweis für diese Annahme liegt nicht vor. Es läßt sich nur sagen, daß entweder in saurer oder in alkalischer Lösung die Ringspaltung vorwiegend anomal verlaufen sein muß. Den Befund Holmbergs glauben wir dahin deuten zu können<sup>19)</sup>, daß im einen Fall die Öffnung des Lactonringes hauptsächlich zwischen Carbonyl und Sauerstoffatom erfolgt, während im zweiten Fall der COO-Rest abgelöst wird und eine Substitution am asymmetrischen C-Atom 2 vor sich geht, die zur optischen Umkehr führt:



Sekundäre Umwandlungen erster und zweiter Art.

Ist das Entstehen von Traubensäure aus *cis*-Glycid-dicarbonensäure auf eine sekundäre Umlagerung primär entstandener Meso-weinsäure zurückzuführen? In geometrischem Sinne ist ja die *cis*-Glycid-dicarbonensäure der Meso-weinsäure zuzuordnen. Es läßt sich experimentell zeigen, daß eine Umwandlung fertiger Meso-weinsäure-Moleküle nicht in Betracht kommt. Die Meso-weinsäure ist unter den Bedingungen des Versuchs vollkommen stabil.

Beim Verkochen der *trans*-Glycid-dicarbonensäure entstehen beide Weinsäuren. Geometrisch ist hier nur die Bildung von Traubensäure voraus-zusehen.

Maleinsäure reagiert mit unterchloriger Säure ausschließlich unter Bildung von Chlor-äpfelsäure I. Dementsprechend könnte man erwarten, daß Fumarsäure nur Chlor-äpfelsäure II liefert. Tatsächlich entstehen aber beide Chlor-äpfelsäuren nebeneinander. Eine geometrische Zuordnung ist hier nicht möglich, da über die Konfiguration der Halogen-äpfelsäuren nichts bekannt ist. Eine Umlagerung der Reaktions-Ausgangs- und -Endprodukte läßt sich nicht nachweisen. Für die Ausgangsprodukte kommt unter dem Einfluß des Chlorwassers nur ein Übergang der Maleinsäure in Fumarsäure in Betracht. Fände diese Umlagerung tatsächlich statt, dann müßte auch aus der Maleinsäure ein Gemenge der Chlor-äpfelsäuren entstehen. Das ist aber nicht der Fall. Für die Reaktions-Endprodukte kommt nur eine Umwandlung von Chlor-äpfelsäure II in Chlor-äpfelsäure I in Frage, da im Falle der Maleinsäure nur Chlor-äpfelsäure I entsteht. Es zeigt sich jedoch, daß Chlor-äpfelsäure II unter den Versuchsbedingungen vollkommen beständig ist. Es bleiben die beiden folgenden Möglichkeiten offen: Entweder die Reaktionen verlaufen von vornherein gemischt, oder es tritt eine Umlagerung von Molekülen ein, die ihre endgültige Stabilität noch nicht erreicht haben.

Wir definieren: Sekundäre Umwandlungen erster Art sind solche, bei denen instabile, während der Reaktion auftretende Molekül-gattungen eine Umlagerung erleiden, welche unter denselben äußeren Bedingungen am fertigen Molekül nicht stattfindet. Sekundäre Umwandlungen zweiter Art

<sup>19)</sup> vergl. dagegen A. Skrabal, E. Brunner und H. Airoidi, Ph. Ch. **111**, 109, und zwar S. 127 [1924].

betreffen die fertig gebildeten Moleküle der Reaktions-Endprodukte und lassen sich durch Anstellung von Kontrollversuchen mit diesen nachweisen.

Daraus folgt unmittelbar, daß dem Ergebnis von Stabilitätsversuchen bei Konfigurationsbestimmungen nur bedingter Wert beigemessen werden darf. Angenommen, die Konfiguration der Weinsäuren sei uns nicht bekannt; dann müßten wir auf Grund der Wasseranlagerung an die *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonssäure im Verein mit der Stabilität der Weinsäuren schließen, daß die Traubensäure die unspaltbare Form der Dioxy-bernsteinsäuren ist. Man erkennt, daß entweder unsere, auf Grund der Vorstellung vom asymmetrischen C-Atom abgeleiteten Formeln der Äthylenoxyd-dicarbonssäuren oder der Weinsäuren falsch sind, oder daß der Reaktionsverlauf anomal ist, etwa im Sinne einer sekundären Umwandlung erster Art. Wir geben der letzteren Möglichkeit entschieden den Vorzug und schließen, daß die derzeitigen chemischen Methoden der Konfigurationsforschung unzulänglich sind.

Wenn z. B. K. v. Auwers<sup>20)</sup> die  $\gamma,\gamma,\gamma$ -Trichlor-crotonsäure zu Fumarsäure verseift und außerdem zeigt, daß Maleinsäure unter den Versuchsbedingungen beständig ist, so gefügt dies nicht, um der Trichlor-crotonsäure die *trans*-Konfiguration zuzuschreiben. Es ist denkbar, daß eine sekundäre Umwandlung erster Art stattfindet. Beispiele für derartige Umwandlungen erblicken wir im Übergang von Campher-anilidsäure in Iso-campher-säure<sup>21)</sup>, im Übergang von Malein-amidsäure in Fumarsäure<sup>22)</sup>, in der Verseifung des *peri*-Truxillsäure-esters zu *epi*-Truxillsäure<sup>23)</sup> und in der sauren bzw. alkalischen Hydrolyse der Äpfel-lactonsäure.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die gütige Gewährung von Mitteln. Hrn. Oberstudiendirektor Dr. K. Wimmer, der in freundlichster Weise das Laboratorium der Ober-Realschule Kaiserslautern während der Ferien zur Verfügung stellte, sagen wir auch an dieser Stelle ergebenen Dank.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung der

*trans*- und *cis*-Äthylenoxyd- $\alpha,\beta$ -dicarbonssäure<sup>24)</sup>.



116 g Fumarsäure (1 Mol.) werden in 1500 ccm Wasser, die 80 g reines Natriumhydroxyd enthalten, gelöst und im Laufe einer Viertelstunde unter ständigem Umrühren in 16 l Chlorwasser eingetragen. Das verwendete Chlorwasser soll 71 g Chlor enthalten (2 Äqu.). Als Reaktionsgefäß dient eine 20—25 l fassende Flasche, die durch einen mit Glashahn versehenen Gummistopfen verschlossen wird. Eingeschliffene Glasstopfen sind zu vermeiden, da bei der Reaktion, die wir im Dunkeln bei Zimmertemperatur vor sich gehen lassen, starker Überdruck entsteht. Die gelbe Farbe des Chlors verschwindet sehr rasch, doch sind die letzten Spuren desselben erst nach eintägigem Stehen verschwunden.

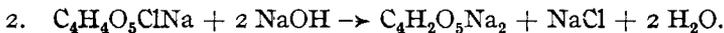
<sup>20)</sup> K. v. Auwers und H. Wissebach, B. 56, 715, 731 [1923].

<sup>21)</sup> K. v. Auwers, A. 309, 316 [1899].

<sup>22)</sup> R. Anschütz, A. 259, 137 [1890].

<sup>23)</sup> R. Stoermer und F. Bachér, B. 57, 15 [1924].

<sup>24)</sup> vergl. die älteren Verfahren von W. Lossen, A. 348, 261, und zwar S. 273 und 299 [1906], sowie H. D. Dakin, J. Biol. Chem. 48, 273 [1921].



Nach 24 Stdn. versetzen wir das Gemisch der Chlor-äpfelsäuren, die in Form der Mononatriumsalze vorliegen, mit 80 g Natriumhydroxyd (2 Mole). Dabei tritt starker Geruch nach Chloroform auf<sup>25)</sup>. Nach einem Tage ist die Chlorwasserstoff-Abspaltung aus der Chlor-äpfelsäure I beendet; die Flüssigkeit reagiert neutral<sup>26)</sup>. Die entstandene *trans*-Glycidsäure wird als Bariumsalz gefällt, indem man 263 g feinst zerriebenes Bariumchlorid (2 H<sub>2</sub>O enthaltend; 1.08 Mole) zugibt und sofort  $\frac{3}{4}$  Stdn. kräftig schüttelt. Nach zweitägigem Stehen wird der feinpulverige Niederschlag aufs Filter gebracht, mit wenig kaltem Wasser gründlich gewaschen und bei 30–35° getrocknet. Die Trocknung nimmt 8 Tage in Anspruch. Man erhält 200 bis 220 g Bariumsalz<sup>27)</sup> (65–72 % d. Th.).

#### *d,l-trans*-Äthylenoxyd-dicarbonensäure.

200 g Bariumsalz, durch ein engmaschiges Sieb getrieben, werden in 600 ccm feuchtem Äther aufgeschlämmt, bei 0° mit einer Lösung von 80 g konz. Schwefelsäure ( $d = 1.84$ ) in 150 ccm Äther versetzt und 3 Stdn. kräftig geschüttelt. Die Hauptmenge der freien Glycidsäure ist im Äther enthalten. Die vom Bariumsulfat zurückgehaltenen Anteile werden durch Extraktion im Soxhlet gewonnen. Zur Reinigung wird im Soxhlet aus Äther umkrystallisiert. Ausbeute 35 g<sup>28)</sup> (40% d. Th., ber. auf Ba-Salz; 27% ber. auf Fumarsäure). Schmp. 209° (korr.).

7.07 mg Sbst.: 9.43 mg CO<sub>2</sub>, 2.03 mg H<sub>2</sub>O (nach F. Pregl).

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (132.0). Ber. C 36.36, H 3.03. Gef. C 36.39, H 3.21.

Die Löslichkeitsigenschaften sind die von W. Lossen angegebenen.

#### *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonensäure.

In der Mutterlauge des *trans*-glycidsäuren Bariums ist die Gesamtmenge der Chlor-äpfelsäure II enthalten, die wir durch Zusatz von weiteren 20 g Natriumhydroxyd in die *cis*-Glycid-dicarbonensäure überführen, deren Bariumsalz sich im Laufe von 6 Tagen in großen Krystallen an den Gefäßwänden absetzt. Ausbeute 150 g aus 350 g Fumarsäure (17% d. Th.). Die Zersetzung des Bariumsalzes, in derselben Weise wie bei der *trans*-Säure vorgenommen, liefert 55 g Rohsäure. Sie wird in wenig Äther gelöst, wobei etwas *trans*-Säure zurückbleibt. Die ätherische Lösung versetzen wir bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther vom Sdp. 30–50°. Beim langsamen Verdunsten des Äthers krystallisieren 32 g reine *cis*-Glycidsäure aus. Schmp. 149° (korr.).

0.1957 g Sbst.: 0.2614 g CO<sub>2</sub>, 0.0564 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (132.0). Ber. C 36.36, H 3.03. Gef. C 36.43, H 3.22.

Der Geschmack ist wie bei der *trans*-Glycidsäure rein sauer; der zwischen Fumar- und Maleinsäure bestehende Unterschied ist verloren gegangen.

<sup>25)</sup> Vermutlich wird ein Teil der Glycidsäure in Acetaldehyd und Kohlensäure gespalten und der Aldehyd in Chloroform verwandelt.

<sup>26)</sup> Da die Chlor-äpfelsäure II unter diesen Bedingungen noch nicht Salzsäure abspaltet, sollte die Lösung noch alkalisch reagieren. Die entsprechende Menge Natriumhydroxyd wird aber offenbar in Nebenreaktionen verbraucht.

<sup>27)</sup> C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Ba + 2 H<sub>2</sub>O.

<sup>28)</sup> Nimmt man die Zerlegung des Bariumsalzes mit trockenem Äther unter Zusatz von entwässertem Natriumsulfat nach Lossen vor, so erhält man nur etwa 20 g Säure.

Die neue Dicarbonsäure ist spielend löslich in Wasser, Alkohol und Essigester, etwas weniger leicht in Aceton, praktisch unlöslich in Petroläther, Benzol, Toluol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt die Säure zunächst als Sirup zurück, der im Laufe einer halben Stunde zu großen quadratischen Krystallen erstarrt (Unterschied von der *trans*-Säure, die sofort in prismatischen Krystallen erscheint). Ganz anderen Habitus haben die aus Äther-Petroläther anschießenden Krystalle: lange, federförmige Gebilde.

Daß die Verbindung keine freie Hydroxylgruppe enthält, geht aus ihrem Verhalten gegen siedendes Acetylchlorid und siedendes Essigsäure-anhydrid hervor. Sie kann daraus genau so wie die *trans*-Säure unverändert umkrystallisiert werden.

**Primäres Kaliumsalz:** Durch Vermischen der berechneten Mengen Dicarbonsäure und Kaliumhydroxyd in wäßriger Lösung erhält man mehrere Zentimeter lange Krystalle, die 1 Mol. Wasser enthalten.

0.1903 g Sbst. (lufttrocken): 0.0863 g  $K_2SO_4$ .

$C_4H_5O_6K + H_2O$ . Ber. K 20.8. Gef. K 20.4.

**Calciumsalz:** Es wird dargestellt durch Schütteln der in Wasser gelösten Säure mit überschüssigem Calciumcarbonat, Abfiltrieren und Eindunstenlassen. Leicht löslich in Wasser. 2  $H_2O$  enthaltend wie das Calciumsalz der *trans*-Säure.

0.1344 g Sbst. (lufttrocken): 0.0885 g  $CaSO_4$ .

$C_4H_2O_6Ca + 2 H_2O$ . Ber. Ca 19.34. Gef. Ca 19.41.

**Bariumsalz:** Die wäßrige Lösung der Säure wird mit einer konz. Lösung von Chlorbarium versetzt und schwach ammoniakalisch gemacht. Große, derbe Krystalle, die 2 Mole Krystallwasser enthalten.

0.2183 g Sbst.: 0.0259 g  $H_2O$ . — 0.2044 g Sbst.: 0.1546 g  $BaSO_4$ .

$C_4H_2O_6Ba + 2 H_2O$ . Ber.  $H_2O$  11.86, Ba 45.4. Gef.  $H_2O$  11.85, Ba 44.3.

**Silbersalz:** Aus der Lösung der Säure in Methylalkohol mit methylalkoholischem Silbernitrat. Rein weiß, unlöslich in Wasser, lichtempfindlich.

0.1420 g Sbst. verbrauchten 8.03 ccm 0.10278-n.  $NH_4CNS$  nach Volhard.

$C_4H_2O_6Ag_2$ . Ber. Ag 62.7. Gef. Ag 62.5.

### Einheitlicher Verlauf der HCl-Abspaltung aus Chlor-äpfelsäure I.

12 g Chlor-äpfelsäure vom Schmp. 143° wurden mit 206 ccm 1.042-n. Kaliumhydroxyd (3 Äqu.) und 1080 ccm Wasser bei Zimmertemperatur 2 Tage stehen gelassen. Auf Zusatz eines geringen Überschusses von Chlorbarium fielen 18 g glycid-dicarbonsaurer Baryt aus (84% d. Th.), aus dem durch Zerlegen mit ätherischer Schwefelsäure nur reine *trans*-Säure erhalten werden konnte. Das Filtrat des Bariumsalzes lieferte, mit weiteren 60 ccm  $n_{1/1}$ -Lauge versetzt, selbst bei zweiwöchigem Stehen keinen Niederschlag mehr.

### Anlagerung von HOCl an Maleinsäure.

80 g Maleinsäure wurden in der oben für Fumarsäure angegebenen Weise verarbeitet. Nach 22-stdg. Einwirkung des Chlorwassers wurde die Lösung mit 60 g Natriumhydroxyd, nach weiteren 2 Tagen mit 170 g krystallwasserhaltigem Bariumchlorid versetzt, wobei 105 g Bariumsalz der *trans*-Glycidsäure ausfielen. Die in der Mutterlauge noch vorhandene Chlor-äpfelsäure wurde mit 20 g Natriumhydroxyd (einem geringen Überschuß) in Glycidsäure übergeführt, deren Bariumsalz bei mehrtägigem

Stehen feinpulvrig ausfiel. Ausbeute 45 g. Diese zweite Fraktion des Bariumsalzes, in der üblichen Weise mit Schwefelsäure zersetzt, lieferte nur *trans*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure vom Schmp. 209°. Die ätherische Mutterlauge hinterließ beim Abdampfen nur 0.2 g hellbraune, schmierige Krystalle, die neben viel *trans*-Säure vielleicht Spuren von *cis*-Säure enthielten. Insgesamt wurden 150 g *trans*-glycidsaures Barium (75% d. Th.) erhalten.

### Spaltung der *trans*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure in die optischen Antipoden.

Mit Strychnin in wäßriger und mit Brucin in alkoholischer Lösung konnte keine Fraktionierung erzielt werden. Dagegen führte die Anwendung von Cinchonin und weit besser noch die von Morphin in absol. alkoholischer Lösung zum Ziel. Wir beschreiben hier die Trennung der primären Morphinsalze.

10 g reine *trans*-Säure und 23 g Morphin (1 H<sub>2</sub>O enthaltend) werden in 900 ccm absol. Äthylalkohol in der Hitze gelöst. Beim langsamen Erkalten fallen 19.5 g *d-trans*-glycid-dicarbonsaures Morphin aus, die erst mit absol. Alkohol, dann mit Äther sorgfältig gewaschen werden. Nach zweimaligem Auskochen mit absol. Alkohol zeigt die Substanz Schmp. 180° (unter Zersetzung).

$$[\alpha]_D^{20} = (-1.92^\circ \times 100)/(0.50 \times 5.00) = -76.8^\circ.$$

Die alkoholische Mutterlauge des *d*-Salzes hinterläßt beim langsamen Eindunsten einen farblosen Sirup. Zur Isolierung des *l*-Salzes wird die eingeeengte alkohol. Lösung mit Äther versetzt. Ausbeute 11.4 g. Es gelang aber nicht auf diesem Wege, ein ganz reines Produkt zu erhalten.

### Rechtsdrehende Säure.

**Diammoniumsalz:** 0.82 g *d*-Morphinsalz werden in Wasser gelöst und unter Zusatz von 8.30 ccm  $n/2$ -Ammoniak auf 25 ccm gebracht. Man läßt 4 Stdn. bei 0° stehen und filtriert vom Alkaloid ab. Die Lösung des sekundären Ammoniumsalzes, die frei von Morphin ist (mit Phosphorwolframsäure geprüft), zeigt

$$[\alpha]_D^{20} = (+0.26^\circ \times 417 \times 100)/(0.50 \times 4 \times 132 \times 0.82) = +50.1^\circ \text{ 28a).}$$

Ein noch weitergehend fraktioniertes Morphinsalz ergab, in derselben Weise mit Ammoniak zerlegt, für das spezifische Drehungsvermögen der freien Säure in Form des Diammoniumsalzes übereinstimmend  $[\alpha]_D^{20} = +50.1^\circ$ .

**Freie Säure:** 16 g +-Morphinsalz wurden in wenig Wasser gelöst und mit einem sehr geringen Überschuß von Ammoniak zersetzt. Das morphinfreie Filtrat gibt mit konz. Chlorbarium-Lösung einen weißen Niederschlag von +-äthylenoxyd-dicarbonsaurem Barium. Die Ausbeute (4.56 g) läßt zu wünschen übrig, da das Bariumsalz der +-Säure wesentlich leichter löslich ist, als das der *d,l*-Säure. Die Zerlegung des +-Bariumsalzes mit ätherischer Schwefelsäure lieferte uns in geringer Menge ein racemisiertes Produkt. Bessere Ergebnisse wurden erzielt, als wir das Barium in wäßriger Lösung mit der genau berechneten Schwefelsäuremenge ausfällten. Das SO<sub>4</sub>''- und Ba''-freie Filtrat zeigte

$$[\alpha]_D^{20} = (+6.95^\circ \times 100)/(2 \times 10) = +34.8^\circ.$$

28a) auf freie Säure berechnet.

Die Reindarstellung der rechtsdrehenden *trans*-Glycid-dicarbon säure gelang erst, als wir das Morphinsalz mit feuchtem Kaliumbisulfat zersetzten<sup>28b)</sup>. Der entstandene Brei wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und im Soxhlet mit Äther extrahiert. Da kein optisch-reines Morphinsalz zur Verfügung stand, wurde ein Gemenge von *d,l*- und von  $\pm$ -Säure erhalten. Durch fraktionierte Krystallisation aus Äther-Petroläther, worin die *d,l*-Säure wesentlich schwerer löslich ist, läßt sich die rechtsdrehende Säure frei von Racemkörpern gewinnen. Schmp. 180° (korr.; unter Zersetzung).

9.378 mg Sbst.: 12.46 mg CO<sub>2</sub>, 2.58 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (132). Ber. C 36.36, H 3.03. Gef. C 36.24, H 3.06.

$[\alpha]_D^{18} = (+1.89^{\circ} \times 100)/(1.00 \times 1.894) = +100^{\circ}$  (in Wasser).

Die linksdrehende Säure, von Hrn. Robert Zell<sup>28c)</sup> aus *d*-Weinsäure dargestellt, schmilzt gleichfalls bei 180° und zeigt unter denselben Bedingungen  $[\alpha]_D^{18} = -100^{\circ}$ . Der Schmp. eines Gemisches gleicher Teile *d*- und *l*-Säure liegt bei 209° (korr.) in Übereinstimmung mit demjenigen der *d,l-trans*-Äthylenoxyd- $\alpha,\beta$ -dicarbon säure.

Zahlreiche Versuche, die *cis*-Säure mit Hilfe von Alkaloiden zu spalten, schlugen fehl. Das primäre Morphinsalz der *cis*-Äthylenoxyd- $\alpha,\beta$ -dicarbon säure schmilzt bei 180° (unkorr.; unter Zersetzung).

$[\alpha]_D^{20} = (-2.02^{\circ} \times 100)/(0.50 \times 5.00) = -80.8^{\circ}$ .

### Chlor-äpfelsäure II.

10 g *cis*-Glycid-dicarbon säure werden in einer zur Lösung nicht zureichenden Menge konz. Salzsäure (z. B. 60 ccm) aufgeschlämmt. Man leitet unter Kühlung mit Eis-Kochsalz so lange Chlorwasserstoff ein, bis alles in Lösung gegangen ist, und läßt unter Druck 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum weitgehend eingeeengt und über Ätzkali und Phosphorpentoxyd zur Trockene gebracht. Das schön krystallisierte Rohprodukt wird mit Äther aufgenommen und bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther (Sdp. 70–90°) versetzt. Beim Abdampfen des Äthers fällt die neue Chlor-äpfelsäure ganz rein und krystallisiert aus. Ausbeute über 95% d. Th. Schmp. 153.5° (korr.).

11.99 mg Sbst.: 12.52 mg CO<sub>2</sub>, 3.21 mg H<sub>2</sub>O (nach Pregl). — 0.1668 g Sbst.: 0.0902 g AgCl (nach Carius) — 0.1721 g Sbst. entsprechen 9.92 ccm 0.10278-n. Ammoniumrhodanid (nach Volhard).

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>Cl (168.5). Ber. C 28.49, H 2.98, Cl 21.07. Gef. C 28.49, H 2.98, Cl 20.91, 21.03.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester und Aceton; sehr schwer löslich in Ligroin, Benzol, Toluol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

### Quantitative Bestimmung der beiden Chlor-äpfelsäuren nebeneinander.

Aus den weiter unten beschriebenen kinetischen Messungen geht hervor, daß die neue Chlor-äpfelsäure in alkalischer Lösung viel langsamer Chlorwasserstoff abspaltet als die Lossensche Säure. Darauf gründet sich das folgende Verfahren zur Analyse von Gemischen der beiden Säuren.

<sup>28b)</sup> vergl. K. Freudenberg, B. 47, 2027, und zwar 2035 [1914].

<sup>28c)</sup> noch unveröffentlichte Versuche.

Etwa 1 g Säure-Gemisch wird mit Wasser und 4.5 Äquivalenten halogenfreier Natronlauge im Meßkölbchen auf 100 ccm gebracht. Nach einstündigem Stehen bei 20° hat die Chlor-äpfelsäure I alles Chlor in ionisierter Form abgespalten<sup>29)</sup>, während die Chlor-äpfelsäure II noch unangegriffen ist. Man titriert deshalb nach Ablauf dieser Zeit in einer Probe von 20 ccm das Chlor-Ion nach Volhard und berechnet daraus den Gehalt an Säure I. Eine zweite Probe zersetzt man mit 5—20 ccm  $n/1$ -NaOH, kocht 15 Min. und bestimmt nunmehr das Gesamt-Chlor. Die Differenz beider Bestimmungen entspricht der vorhandenen Menge Chlor-äpfelsäure II.

Chlor-Ion in $\frac{1}{5}$ der Gesamtmenge; ausgedrückt in ccm 0.10073-n. $\text{NH}_4\text{CNS}$ .		Chlor-äpfelsäure I Schmp. 143°		Chlor-äpfelsäure II Schmp. 153.5°	
Chlor-äpfelsäure I	Chlor-äpfelsäure I + II	angew.	gef.	angew.	gef.
5.89	11.77	0.4961	0.5000	0.5041	0.4997
10.42	11.66	0.8938	0.8843	0.0978	0.1057

Beständigkeit der Chlor-äpfelsäure II gegen Chlorwasser.

0.8 g Chlor-äpfelsäure II (Schmp. 153.5°) wurden mit 2 Äqu. Natronlauge neutralisiert und mit verd. Chlorwasser auf etwa 200 ccm gebracht. Nach 2-tägigem Stehen wurde das freie Chlor und die unterchlorige Säure im Luftstrom abgeblasen. Wir bestimmten dann das Chlor-Ion sowie die durch Alkali in der Kälte und in der Hitze abspaltbaren Chlorwasserstoffmengen in je 10 ccm des Reaktionsgemisches.

Gef.: Chlor-Ion = 4.33 ccm, Gesamtchlor = 7.77 ccm, Chlor-Ion + leicht abspaltbares Chlor = 4.35 ccm 0.10073-n. Ammoniumrhodanid. Daraus berechnen sich für Chlor-äpfelsäure I 0.02 ccm, für Chlor-äpfelsäure II 3.44 ccm  $\text{NH}_4\text{CNS}$ .

### Brom-äpfelsäure II.

Die Darstellung gleicht derjenigen der Chlor-äpfelsäure II. Die Brom-äpfelsäure krystallisiert erheblich schwieriger als die Chlorverbindung. Man entfärbt das Rohprodukt in siedendem Äthylacetat durch Tierkohle. Die Essigesterlösung hinterläßt beim Einengen einen bald erstarrenden Sirup, der zweimal mit Chloroform ausgekocht wird. Weiße Krystalle. Schmp. 136° (korr.). Die Ausbeute entspricht der Berechnung.

11.164 mg Sbst.: 9.20 mg  $\text{CO}_2$ , 2.37 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 42.49 mg Sbst. entspr. 19.69 ccm 0.010073-n. Rhodanammonium (nach Volhard).

$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{Br}$  (213). Ber. C 22.54, H 2.37, Br 37.51. Gef. C 22.48, H 2.38, Br 37.34.

Löslichkeitsverhältnisse wie bei Brom-äpfelsäure I.

### Kinetik der Halogen-äpfelsäuren<sup>30)</sup>.

In den folgenden Tabellen bedeutet t die Reaktionsdauer in Minuten, x die abgespaltene Halogenmenge (ausgedrückt in ccm  $n/10$ -Rhodanammonium) und p den Umsatz in Prozenten. Alle Versuche (mit Ausnahme von Vers. 4) wurden bei 0° ausgeführt. Zur Titration dienten je 10 ccm Reaktionsgemisch, die wir zur angegebenen Zeit in überschüssige verd. Salpetersäure einlaufen ließen.

<sup>29)</sup> Bei größeren Mengen Chlor-äpfelsäure I empfiehlt es sich, 2 Stdn. zu warten.

<sup>30)</sup> Die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Chlor-äpfelsäure I hat schon L. Smith, Ph. Ch. 81, 357 [1913], vom Standpunkte der Kationen-Katalyse aus untersucht.

1. Chlor-äpfelsäure I.  
0.4684 g Säure + 6.51 ccm *n*-NaOH  
(2.34 Äqu.) auf 100 ccm

t	x	p
3.5	0.06	2.2
12.5	0.16	5.9
30	0.25	9.2
98	0.40	14.8
1440	0.77	28.5
∞ (ber.)	0.92	34.2

2. Chlor-äpfelsäure I.  
0.4513 g + 8.01 ccm *n*-NaOH  
(3 Äqu.) auf 100 ccm

t	x	p
5.5	0.26	9.6
9.5	0.45	17.3
25	0.72	27.6
65	0.97	37.2
1200	2.30	88.4
∞ (ber.)	2.60	100.0

3. Chlor-äpfelsäure I.  
0.4411 g + 12.49 ccm *n*-NaOH  
(4.8 Äqu.) auf 100 ccm

t	x	p
10	0.92	36.1
15	1.13	44.4
25	1.46	57.3
40	1.85	72.6
70	2.13	83.6
135	2.43	95.4
960	2.55	100.0
∞ (ber.)	2.55	100.0

4. Chlor-äpfelsäure II.  
0.4485 g + 12.76 ccm *n*-NaOH  
(4.8 Äqu.) auf 100 ccm;  
bis zu 150 Min. bei 0°, dann bei 20°.

t	x	p
6	0.00	0.0
150	0.02	0.8
1080	0.08	3.1
7200	0.21	8.1
15000	0.40	15.5
43000	1.11	43.2
∞ (ber.)	2.57	100.0

5. Brom-äpfelsäure I.  
0.5228 g + 11.76 ccm *n*-NaOH  
(4.8 Äqu.) zu 100 ccm.

t	x	p
2.0	2.36	98.3
4.0	2.40	100.0
6.0	2.40	100.0
8.0	2.40	100.0
∞ (ber.)	2.40	100.0

6. Brom-äpfelsäure II.  
0.4970 g + 11.24 ccm *n*-NaOH  
(4.8 Äqu.) zu 100 ccm.

t	x	p
15	0.20	8.5
45	0.30	12.8
300	0.66	28.1
600	1.08	46.1
1440	2.30	98.3
∞ (ber.)	2.34	100.0

## Hydrolyse der Glycidsäuren.

### I. *d, l*-trans-Säure.

a) In saurer Lösung: 1.5 g Säure werden mit 150 ccm Wasser 24 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Es entweicht Acetaldehyd, der in Eiswasser aufgefangen wird. Er wurde erkannt an seinem Geruch und der Farbreaktion mit Diäthylamin und Nitroprussidnatrium. Die auf dem Wasserbad zur Trockene gebrachte Lösung hinterließ 1.55 g schwach bräunlichen Sirup, aus dem sich bei längerem Stehen Krystalle von Traubensäure ausschieden. Die mikroskopische Untersuchung der Kalksalze<sup>21)</sup> ergab das Vorliegen eines Gemenges von Meso-weinsäure und Traubensäure.

Analyse der Kalksalze. 0.3521 g Sbst.: 0.0856 g H<sub>2</sub>O bei 190°; H<sub>2</sub>O = 24.3 % [meso-weinsaures Ca 22.3 %, traubensaures Ca 27.7 %].

Meso-weinsäure und Traubensäure waren im Verhältnis 1.7:1 entstanden.

b) In alkalischer Lösung: 1.5 g *trans*-Säure, 34 ccm *n*-Natronlauge (3 Äqu.) wurden mit Wasser zu 200 ccm verdünnt und 72 Stdn. gekocht. Die Lösung wurde mit Essigsäure schwach angesäuert, mit Bleiacetat gefällt

<sup>21)</sup> nach A. F. Holleman, R. 17, 83 [1898].

und die Bleisalze mit Schwefelwasserstoff zerlegt<sup>32)</sup>. Beim Eindampfen des blei-freien Filtrats hinterblieb ein sirupöser Rückstand, der genau wie beim Verkochen in saurer Lösung bald erstarrte. Die Kalksalz-Reaktion zeigte in wunderbarer Ausbildung die Formen des meso-weinsauren und traubensauren Calciums nebeneinander, und zwar im nämlichen Mengenverhältnis wie beim Verkochungsversuch in saurer Lösung.

### 2. *cis*-Säure.

a) In saurer Lösung: 1.5 g Säure vom Schmp. 149° werden, in 150 ccm Wasser gelöst, 24 Stdn. gekocht. Es entwickelt sich wie bei der *trans*-Säure Acetaldehyd. Auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, hinterbleibt reine Traubensäure, die sofort den richtigen Schmp. 205° (korr.) zeigt und sich, mit reiner Traubensäure gemischt, bei derselben Temperatur verflüssigt. Ausbeute 1.61 g (85% d. Th.). Die mikroskopische Untersuchung des Calciumsalzes bestätigt die Abwesenheit von Meso-weinsäure<sup>33)</sup>.

b) In alkalischer Lösung: Die Reaktion wurde genau wie bei der *trans*-Säure angestellt. Die erhaltene Weinsäure schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren bei 205° (korr.; Misch-Schmp. mit Traubensäure 205°). Die Mutterlauge dieser Krystalle wurde auf Calciumsalz verarbeitet, dessen mikroskopisches Bild höchstens Spuren von meso-weinsaurem Calcium erkennen ließ.

### 3. Rechtsdrehende *trans*-Säure.

2 g *trans*-Säure ( $[\alpha]_D^{20} = +34.8^\circ$ ) wurden in 1-proz. wäßriger Lösung 48 Stdn. rückfließend gekocht. Die auf 20 ccm eingeeengte Flüssigkeit zeigte im 2-dm-Rohr  $\alpha_D = -0.09^\circ$ . Auf Zusatz von etwa 10 ccm konz. Ammoniummolybdat-Lösung fiel die Drehung auf  $\alpha_D = -2.20^\circ$ .

### Verkochung der Chlor-äpfelsäure II.

0.5 g Säure vom Schmp. 153.5° werden mit 80 ccm Wasser 24 Stdn. gekocht. Beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt ein Sirup, der auch bei längerem Stehen keine Krystalle abscheidet. Die Analyse des Calciumsalzes ergibt die für meso-weinsaures Calcium verlangten Zahlen.

21.683 mg Subst. (lufttrocken): 12.162 mg CaSO<sub>4</sub>.

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Ca + 3 H<sub>2</sub>O. Ber. Ca 16.51. Gef. Ca 16.54.

Die mikroskopische Untersuchung bestätigt die Abwesenheit von Traubensäure.

<sup>32)</sup> unter Beachtung der von Chr. Winther angegebenen Vorsichtsmaßregeln, Ph. Ch. 56, 465 [1906].

<sup>33)</sup> Um die Reaktion empfindlicher zu gestalten, wurde zunächst die Hauptmenge der Traubensäure als primäres Kaliumsalz ausgefällt; vergl. A. F. Holleman, a. a. O.