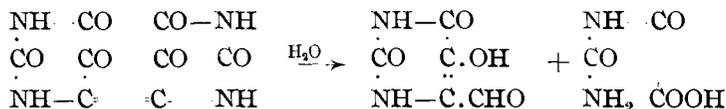


Salpetersäure, wird jedoch dabei langsam weiter oxydiert. In Bromwasser löst er sich langsam auf; wird diese Lösung mit einem Überschuß von Bariumhydroxyd behandelt, so wird eine rotviolette Fällung (Bariumdialurat) erhalten. Alkali zersetzt Urindigo momentan; neutralisiert man diese Lösung und setzt Ferrichlorid hinzu, so entsteht ein tiefblaues komplexes Ferrisalz eines 5-Oxyderivates von Uracil.

Diese Lösung enthält höchstwahrscheinlich 5-Oxy-uracil-4-aldehyd, d. h. es hat eine Hydrolyse stattgefunden, welche auch für Indigoide<sup>7)</sup> charakteristisch ist.



### 308. Adolf Sonn und Walter Rosinsky: Die Konfiguration der Äpfelsäure.

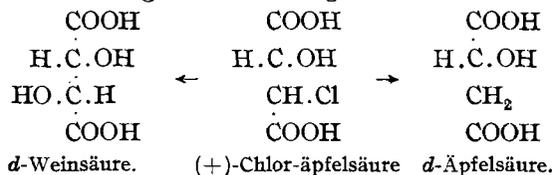
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 30. Juni 1925.)

Beim Kochen von Chlor-äpfelsäure, die durch Anlagerung von unterchloriger Säure an Fumar- oder Maleinsäure dargestellt worden war, sowie ihres sauren und neutralen Kaliumsalzes mit Wasser erhielt Lossen<sup>1)</sup> neben wenig *meso*-Weinsäure hauptsächlich Traubensäure. Es war danach als sehr wahrscheinlich anzunehmen, daß die so gewonnene Chlor-äpfelsäure ganz vorwiegend aus dem einen der theoretisch möglichen beiden Racemate bestand<sup>2)</sup>. Gelänge die Spaltung dieses Racemats, so konnte durch Umwandlung der aktiven Formen in die aktiven Wein- und Äpfelsäuren die Konfiguration der Äpfelsäure bestimmt werden.

Der Versuch zeigte, daß sich die Spaltung der Chlor-äpfelsäure mit Hilfe von Brucin durchführen ließ<sup>3)</sup>. Beim Ersatz des Chlors in der rechtsdrehenden Chlor-äpfelsäure durch die Hydroxylgruppe wurde *d*-Weinsäure, durch Reduktion der chlor-haltigen Säure in der Kälte, wie sie schon Lossen<sup>1)</sup> an dem inaktiven Material durchgeführt hatte, die rechtsdrehende Äpfelsäure erhalten.

Es ergab sich also folgende Beziehung:



<sup>7)</sup> Friedländer, M. 29, 367 [1908]; B. 41, 1035 [1908]; Friedländer, Schwenk, B. 43, 1973 [1910].

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

<sup>2)</sup> vergl. auch die nach dieser Niederschrift erschienene Arbeit von R. Kuhn und F. Ebel, B. 58, 1919 [1925].

<sup>3)</sup> Die Spaltung hat Hr. Dr. Schellenberg, dem wir auch hier für die Hilfe danken möchten, schon im Sommer-Semester 1919 ausgeführt; die Arbeit mußte damals aus äußeren Gründen abgebrochen werden.

Durch analoge Versuche mit der linksdrehenden Chlor-äpfelsäure wurde das Ergebnis bestätigt.

Kurz vor Beendigung dieser Arbeit veröffentlichten Freudenberg und Brauns<sup>4)</sup> eine Arbeit über die Konfiguration der einfachen  $\alpha$ -Oxy-säuren, worin sie die Umwandlung der *d*-Weinsäure über den Acetylchlor-äpfelsäure-dimethylester und die Chlor-äpfelsäure in *d*-Äpfelsäure beschrieben. Beide Arbeiten beweisen also die Richtigkeit der schon früher — auf Grund der von Bremer<sup>5)</sup> durchgeführten Reduktion der Weinsäure mit Jodwasserstoff — angenommenen Konfiguration der Äpfelsäure.

### Beschreibung der Versuche.

#### Spaltung der Chlor-äpfelsäure.

Zu einer auf 65° erwärmten Lösung von 13 g Chlor-äpfelsäure in 100 ccm Wasser gibt man die auf 60° vorgewärmte Lösung von 18 g Brucin in einer Mischung von 150 ccm Alkohol und 500 ccm Wasser. Der sich sofort abscheidende Niederschlag wird filtriert, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. 15 g.

Die prismatischen Krystalle des Brucinsalzes enthalten 3 Mol. Krystallwasser; beim Trocknen bei 110° beträgt der Verlust 8.43 %, berechnet waren 8.7 %. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 191—192°; es ist leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Chloroform, wenig löslich in Benzol, Äther und Petroläther. Gegen kaltes Wasser ist es recht beständig; nach 10-stdg. Stehen war noch kein Chlor nachzuweisen. Dagegen ist beim Erwärmen mit Wasser nach 3 Stdn. alles Chlor ausgetreten (ber. Cl 5.7, gef. Cl 5.6).

Eine ca. 6.5-proz. Lösung in frisch destilliertem Pyridin zeigte  $\alpha_{11}^{18} = -0.72^\circ$  ( $\pm 0.01$ ) gegenüber der Drehung einer Lösung von Brucin von der gleichen Konzentration von  $\alpha_{11}^{18} = -3.45^\circ$  ( $\pm 0.01$ ).

Um die Chlor-äpfelsäure wieder frei zu machen, behandelt man das Brucinsalz mit der äquivalenten Menge verd. Natronlauge, filtriert und schüttelt das Filtrat zuerst mit Chloroform und schließlich mit Äther aus. Die wäßrige Lösung wird mit Essigsäure schwach angesäuert und mit einem Überschuß von Bariumchlorid versetzt. Beim Stehen scheidet sich das Bariumsalz bald aus (10.3 g). Aus dem Salz macht man die Säure durch Schütteln mit salzsäurehaltigem Äther frei. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther zeigte sie den Schmp. 153°.

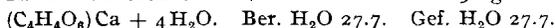
$$[\alpha]_{11}^{20} \text{ in Wasser} = (+0.36^\circ \times 2.028 \times 2) : (0.102 \times 1.023) = +14.0^\circ$$

$$\alpha_{11}^{20} \text{ in Aceton} = (+0.54^\circ \times 1.791 \times 2) : 0.119 = +16.2^\circ$$

#### Überführung der (+)-Chlor-äpfelsäure in *d*-Weinsäure.

Eine Lösung von 1.8 g (+)-Chlor-äpfelsäure in 250 ccm Wasser erhitzte man 38 Stdn. zur Rückfluß. Zur Entfernung der Salzsäure wurde etwas mehr als die berechnete Menge Silbernitrat hinzugegeben, vom Silberchlorid filtriert, das überschüssige Silber mit einigen Tropfen Salzsäure gefällt und das Filtrat nach dem Neutralisieren mit Ammoniak mit einem Überschuß von Calciumchlorid versetzt. Sehr bald schied sich *d*-weinsaures Calcium aus.

0.325 g Ca-Tartrat verloren beim Erhitzen auf 200° 0.090 g Wasser.



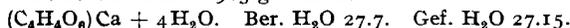
4) B. 55, 1340 [1922].

5) B. 8, 861 [1875].

Zur optischen Bestimmung wurden 0.213 g Ca-Tartrat in 2.01 g 2-n. HCl gelöst und in 5-ccm-Rohr die Drehung bestimmt.  $\alpha_D^{21} = +0.315^\circ (\pm 0.01)$ .

Bei einem zweiten Versuch wurden 1.6 g (+)-Chlor-äpfelsäure mit 0.454 g Ätzkali und 100 ccm Wasser 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und hierauf ein Überschuß von Calciumchlorid hinzugegeben.

0.348 g Ca-Tartrat verloren 0.0963 g Wasser.



Die Lösung von 0.235 g Tartrat in 1.998 g 2-n. HCl ergab im 5-ccm-Rohr die Drehung  $\alpha_D^{20} = +0.32^\circ (\pm 0.01^\circ)$ .

Zum Vergleich wurde *d*-weinsaures Calcium nach dem Verjagen des Krystallwassers in 2-n. Salzsäure gelöst und polarimetrisch untersucht. Eine Lösung von 0.2304 g Tartrat in 1.985 g 2-n. HCl zeigte im 5-ccm-Rohr  $\alpha_D^{18} = +0.33^\circ (\pm 0.015^\circ)$ .

#### Reduktion der (+)-Chlor-äpfelsäure zu *d*-Äpfelsäure.

In einer Lösung von 1.4 g (+)-Chlor-äpfelsäure in 30 ccm Wasser wurde ein mit Platindraht umwickelter Zinkstreifen eingehängt. Nach 5 Tagen war die Reduktion beendet. Das Zink fällte man durch Schwefelwasserstoff und dampfte das Filtrat unter vermindertem Druck vorsichtig ein. Rückstand 0.9 g. Zur Reinigung wurde die Säure in das Bleisalz übergeführt und daraus mit Schwefelwasserstoff die Säure wieder frei gemacht. Beim Eindampfen des Filtrats blieb ein Öl zurück, das im Exsiccator bald erstarrte. Die Äpfelsäure wurde aus einem Gemisch von Alkohol und Äther umkrystallisiert. Schmelzpunkt bei etwa  $100^\circ$ .

$$[\alpha]_D^{18} \text{ in Aceton} = (+0.14^\circ \times 1.724 \times 2) : (0.094 \times 0.8831) = +5.81^\circ (\pm 0.3^\circ).$$

$$[\alpha]_D^{18} \text{ in Aceton} = (+0.16^\circ \times 1.734 \times 2) : (0.105 \times 0.8903) = +5.97^\circ (\pm 0.2^\circ).$$

#### Umwandlung von (–)-Chlor-äpfelsäure in *l*-Weinsäure und *l*-Äpfelsäure.

Aus dem Filtrat vom Brucinsalz der (+)-Chlor-äpfelsäure entfernt man das Brucin durch Schütteln mit verd. Natronlauge und führt die Chlor-äpfelsäure in das Brucinsalz über; es fällt zumeist flockig aus, wird aber bald feinkrystallin (10.5 g). In der mit Hilfe von salzsäure-haltigem Äther aus dem Salz freigemachten Säure wurde der Chlor-Gehalt bestimmt.

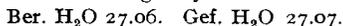
0.456 g Sbst.: 26.56 ccm  $n_{10}^20$ -AgNO<sub>3</sub>.



$$\alpha_D^{19} = (-0.45^\circ \times 1.696 \times 2) : 0.202 = -7.55^\circ.$$

Zur Überführung in *l*-Weinsäure wurde die (–)-Chlor-äpfelsäure in verd. Lösung mit Silberoxyd (3 Mol.) geschüttelt. Aus dem Filtrat isolierte man die *l*-Weinsäure als Calciumsalz.

0.377 g Ca-Tartrat enthielten 0.102 g Krystallwasser.



0.235 g Ca-Tartrat, gelöst in 1.972 g 2-n. HCl, zeigten im 5-ccm-Rohr  $\alpha_D^{18} = -0.27^\circ (\pm 0.01^\circ)$ .

Die durch Reduktion nach Lossen erhaltene Äpfelsäure ergab folgende Drehung:

$$[\alpha]_D^{19} = (-0.17^\circ \times 1.754 \times 2) : (0.116 \times 0.8935) = -5.75^\circ (\pm 0.3^\circ).$$