

Die nach Zerstörung der Diazverbindung erhaltene, Sulfanilsäure und *p*-Phenol-sulfonsäure enthaltende Lösung kann nunmehr nach den oben erwähnten Methoden auf Nitrat und Hydroxylamin geprüft werden. Sind sehr große Mengen von Nitrit zugegen, und wünscht man nur auf Nitrat zu prüfen, so entfernt man vorteilhaft die Hauptmenge von Nitrit durch Erhitzen mit Ammoniumcarbonat und zerstört darauf den Rest nach dem Abkühlen durch Behandlung mit Sulfanilsäure und Essigsäure.

Empfindlichkeit der Reaktionen.

Es gelingt mit Hilfe des Grießschen Reagens, noch 0.001 mg Nitrit im Liter nachzuweisen. Nach der beschriebenen Methode liefert eine Lösung, die noch 1 mg Nitrat im Liter enthält, noch sichere Ergebnisse. Da der Azofarbstoff durch Zink und Essigsäure reduziert wird, so ist die Empfindlichkeit geringer als nach der Methode von Hahn (0.1 mg/l). Hydroxylamin läßt sich nach der beschriebenen Methode noch bei einer Konzentration von 0.01 mg/l mit Sicherheit nachweisen, und bei einiger Übung lassen sich noch 0.003 mg/l deutlich erkennen.

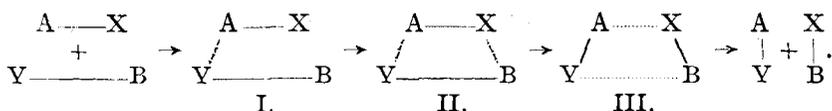
Zum Schluß möchte ich Hrn. Prof. Dr. Fr. Weis für das Interesse, das er mir bei der Ausführung dieser Arbeit erwies, danken.

19. Bror Holmberg:

Stereochemische Studien, XI.: Die Reaktions-Distanzen der Anionen.

(Eingegangen am 30. November 1925.)

Während man sich ohne Schwierigkeit einen doppelten Umtausch vorstellen kann, dessen erste Phase in einer Radikal- oder Ionen-Dissoziation besteht, ist dies nicht der Fall, wenn eine etwaige Dissoziation als ausgeschlossen erscheint, wie die vielen Vorschläge, den Mechanismus organisch-chemischer Reaktionen zu erklären, bezeugen. Einen Gedanken von Kekulé und Michael¹⁾ etwas weiter ausbauend, habe ich mir die durch die folgenden Formeln verdeutlichte Vorstellung über den intimeren Verlauf solcher Reaktionen gemacht:

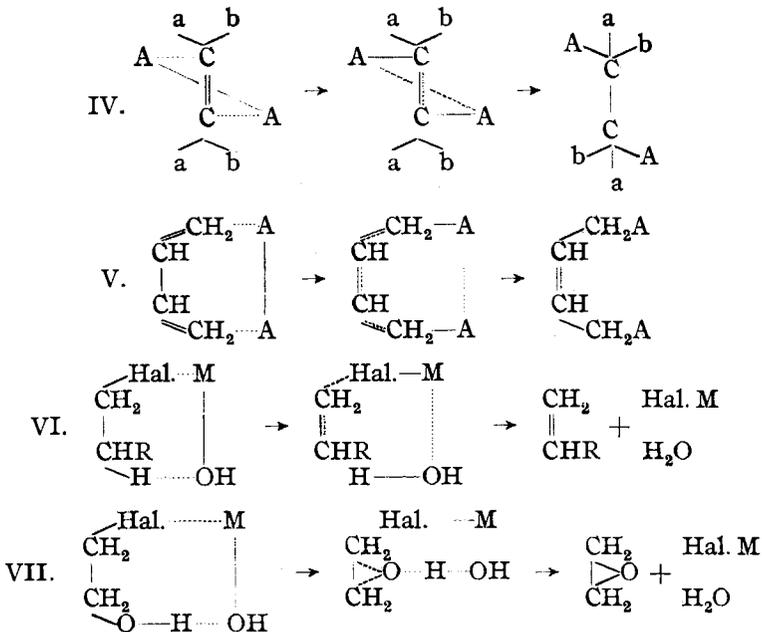


Wenn die Umsetzung dem Zeitgesetz für bimolekulare Reaktionen gehorcht, werden die Zwischenstufen unmeßbar schnell durchlaufen, und von einer Isolierung oder einem sonstigen, direkten Nachweis einer Additionsverbindung kann in solchen Fällen keine Rede sein; die Formeln I—III stellen dann nichts anderes als willkürlich ausgewählte Momente eines kontinuierlichen Vorgangs dar. Im übrigen bin ich mir wohl bewußt, daß diese Formeln mehrere schwache Punkte enthalten, aber da sie die Neuerung darbieten, daß den Molekeln AX und BY wenigstens im Augenblick der Umsetzung verschieden große intramolekulare Abstände, die ich als Reaktions-

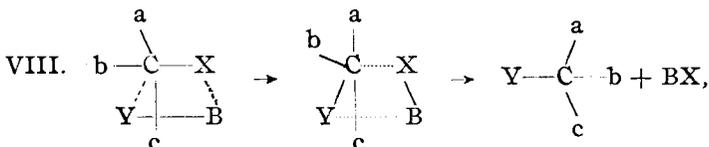
¹⁾ B. 34, 4028 [1901]; J. pr. [2] 68, 487 [1903].

Distanzen (abgekürzt R.-D.) $A \leftrightarrow X$ und $B \leftrightarrow Y$ bezeichnen möchte, zugeschrieben werden, so scheint mir eine Prüfung lohnend, ob sie einige praktische Folgerungen zulassen.

Die erste Frage wird dann, ob man sich überhaupt eine Vorstellung über die relativen Reaktions-Distanzen einiger Verbindungen verschaffen kann, und dies scheint mir in der Tat nicht ganz unmöglich zu sein. Wenn sich z. B. ein Stoff A_2 unter *trans*-Anlagerung an eine doppelte Kohlenstoff-Bindung addiert (IV) oder sich in 1.4- statt in 1.2-Stellung an ein System von konjugierten Doppelbindungen anlagert (V), so sehe ich darin ein Zeichen dafür, daß die R.-D. $A \leftrightarrow A$ größer als die R.-D. $C \leftrightarrow C$ ist, und wenn eine Base mit einem Haloid-ester eine ungesättigte Verbindung (VI) oder mit einem Chlorhydrin ein Äthylen-oxyd gibt (VII), so dürfte daraus hervorgehen, daß $M \leftrightarrow OH$ größer als $C \leftrightarrow Hal$ ist. Die letzten Glieder der obigen Formelreihe sind dann in diesen Fällen durch die folgenden zu ersetzen.



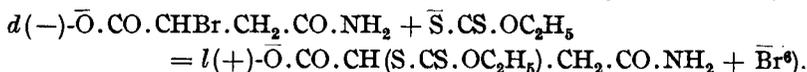
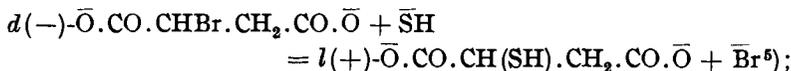
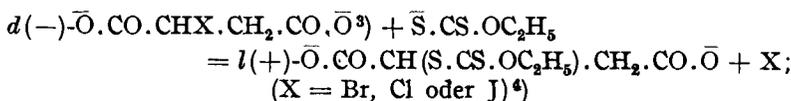
Wenn sich eine Verbindung $abcCX$ mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom an einer bimolekularen Reaktion mit einem Stoff BY beteiligt und hierbei die R.-D. $C \leftrightarrow X$ kleiner als $B \leftrightarrow Y$ ist, so kann der Verlauf gemäß VIII formuliert werden:



und die Umsetzung erfolgt somit unter Waldenscher Umkehrung. Nun spielen sich die durch die Formelreihen VI und VII dargestellten Reaktionen

oft sehr leicht ab, und demgemäß dürften Basen oder vielleicht ganz allgemein Elektrolyte oder heteropolare Verbindungen große Reaktions-Distanzen aufweisen; dasselbe muß offenbar auch bei den entsprechenden Anionen der Fall sein, wo die R.-D. durch $E \leftarrow \rightarrow OH$ usw. (mit E statt der negativen elektrischen Ladung) wiedergegeben werden kann²⁾.

Aus den eben angestellten Überlegungen geht hervor, daß im allgemeinen eine sterische Umstellung zu erwarten ist, wenn eine bimolekulare Reaktion zwischen einem asymmetrischen Kohlenstoffsystem und einem Anion verläuft. Einige Belege für die Richtigkeit dieser Folgerung lassen sich auch angeben; für den Ersatz eines an asymmetrischen Kohlenstoff gebundenen Halogens durch Hydroxyl kann ich allerdings noch kein hinreichend beweiskräftiges Beispiel nennen, aber es lassen sich verschiedene derartige Reaktionen mit schwefelhaltigen Anionen anführen, z. B.:



In diesen Beispielen sind ausschließlich Ionen geschrieben worden; daß es aber für den sterischen Effekt dieser direkten Substitutionen⁷⁾ ohne Belang ist, ob Ionen oder elektrisch neutrale Moleküle⁸⁾ mitwirken, ergab sich aus dem näheren kinetischen und stereochemisch-präparativen Studium dieser Reaktionen⁹⁾. Da es sich jedoch hierbei bisher durchgehends um wäßrige Lösungen handelte, habe ich jetzt die früheren Ergebnisse durch Umsetzung von aktivem Brom-bernsteinsäure-äthylester mit Kaliumxanthogenat sowohl in wäßriger als auch in absol.-alkoholischer Lösung sichern können, denn in beiden Fällen erhielt ich stark aktive Xanthogen-bernsteinsäure-ester von der dem benutzten Brom-bernsteinsäure-ester entgegengesetzten Konfiguration und Drehungsrichtung; also z. B.:

²⁾ Um zunächst zu untersuchen, wie weit man kommen kann, wenn man sich mehr auf rein organisch-chemischem Boden bewegt, lasse ich vorläufig die sich hier darbietende Möglichkeit, elektronen-theoretische Gesichtspunkte heranzuziehen, beiseite.

³⁾ In bezug auf die benutzten Konfigurationsbezeichnungen siehe B. 58, 1824 [1925].

⁴⁾ J. pr. [2] 88, 590 [1913]; B. 47, 167 [1914]; Arkiv för kemi, mineralogi och geologi 6, Nr. 8 [1916].

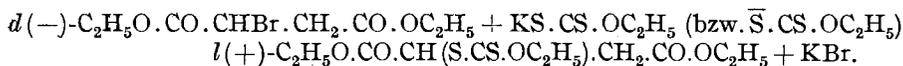
⁵⁾ Arkiv för kemi usw. 6, Nr. 1 [1915] und 6, Nr. 8, 46 [1916].

⁶⁾ J. pr. [2] 88, 600 [1913]; Arkiv för kemi usw. 6, Nr. 17 [1917].

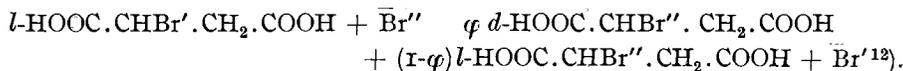
⁷⁾ bei den Halogen-bernsteinsäuren wegen der Kation-Katalyse nicht aber für die Brutto-Geschwindigkeit der Umsetzung und daher auch nicht für den stereochemischen Charakter des Endproduktes; denn es werden auch Xanthogen- und Mercapto-bernsteinsäuren durch Addition von Xanthogenat bzw. Sulfhydrat an primär entstandene $d(+)$ -Lacton-äpfelsäure gebildet, und zwar entstehen dabei die $d(-)$ -Formen.

⁸⁾ Auf die Stereochemie der Ionen-Aktivitäten hoffe ich später an Hand geeigneter Versuche zurückkommen zu können.

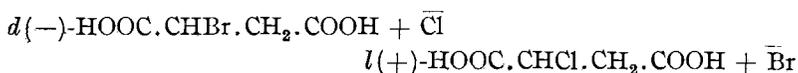
⁹⁾ siehe besonders Arkiv för kemi usw. 6, Nr. 8, S. 33 [1916] und Nr. 17, S. 21 [1917].



Ein anderes Beispiel hierhergehöriger Reaktionen könnte die Racemisierung der aktiven Brom-¹⁰⁾ oder Jod-bernsteinsäure¹¹⁾ bei Gegenwart der entsprechenden Haloïdsalze darbieten, die ich seinerzeit bei der erstgenannten Säure folgendermaßen formulierte:

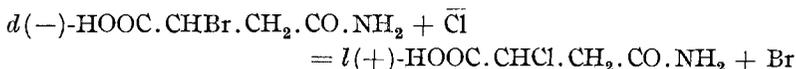


Da aber diese Formulierung vielleicht etwas abenteuerlich erscheinen mag¹³⁾, habe ich unlängst versucht, ihre Berechtigung durch Darstellung der antipodischen Form einer halogensubstituierten Säure aus einer anderen mit anderem Halogen zu beweisen. Ich brachte Jodide auf die *d*(-)-Brom-bernsteinsäure oder deren Salze zur Einwirkung, erhielt aber zu meiner Enttäuschung hierbei unter verschiedenen Verhältnissen in wäßrigen Lösungen stets mehr oder weniger racemische *d*(-) -Jod-bernsteinsäure¹⁴⁾, und mit Natriumjodid in Aceton entstand ein völlig inaktives Produkt¹⁵⁾. Nach inzwischen verbesserter Kenntnis der Bildung und Eigenschaften der Lacton-äpfelsäure fiel aber jedenfalls die Notwendigkeit weg, eine direkte Substitution des Broms durch Jod ohne Umstellung anzunehmen¹⁶⁾, und als ich jetzt statt der Jodide Chloride mit der *d*(-)-Brom-bernsteinsäure umsetzte, gelang es mir ohne Schwierigkeit, den Verlauf:



zu realisieren und demgemäß eine rechtsdrehende Chlor-bernsteinsäure in der angegebenen Weise darzustellen. Da andererseits die aus derselben *d*(-)-Brom-bernsteinsäure entstehende *d*(+)-Lacton-äpfelsäure durch Addition von Chloriden in die *d*(-) -Chlor-bernsteinsäure übergeht¹⁷⁾, so kann man aus derselben aktiven Brom-bernsteinsäure sowohl rechts- wie linksdrehende Chlor-bernsteinsäure bereiten.

Auch die Reaktion:



hat sich tatsächlich als realisierbar erwiesen; da aber die Isolierung der rechtsdrehenden Chlor-succinamidsäure auf Schwierigkeiten stößt, weil das Reaktionsprodukt wegen gleichzeitiger Hydrolyse der Amidgruppe wenig einheitlich ist, so habe ich vorläufig nicht diese Säure in reiner Form dargestellt, sondern ihre Entstehung durch Umsetzen des Reaktionsproduktes mit Kaliumxanthogenat zu einer linksdrehenden Xanthogen-succinamidsäure bewiesen:

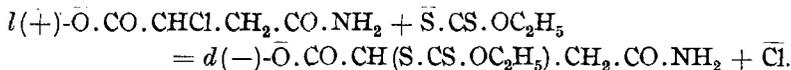
¹⁰⁾ J. pr. [2] 88, 576 [1913]. ¹¹⁾ Arkiv för kemi usw. 6, Nr. 23 [1917].

¹²⁾ J. pr. [2] 88, 584 [1913]. — Gemäß den jetzt entwickelten Anschauungen ist φ 1 zu setzen.

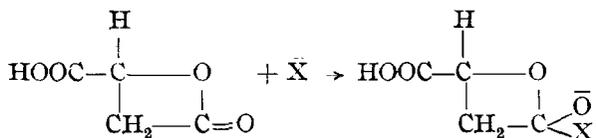
¹³⁾ vergl. G. v. Hevesy und L. Zechmeister, B. 53, 410 [1920].

¹⁴⁾ J. pr. [2] 88, 585 [1913]. ¹⁵⁾ A. Westerlund, B. 48, 1179 [1915].

¹⁶⁾ Arkiv för kemi usw. 6, Nr. 23, S. 2 [1917]. ¹⁷⁾ J. pr. [2] 88, 571 [1913].



Es liegen also schon einige Beispiele für die praktische Verwendbarkeit des Begriffes der „Reaktions-Distanzen“ vor, da auch der sterische Verlauf einiger vorher nicht studierter Umsetzungen prognostiziert werden konnte; hinzufügen möchte ich bei dieser Gelegenheit nur, daß das Schema VIII natürlich durch interradikal wirkende, anziehende oder abstoßende Kräfte modifiziert werden kann. Über die Wirkungsweise solcher Kräfte sind wir nur sehr wenig orientiert, aber wenn sie sich so deutlich geltend machen, daß es zur Bildung einer wirklichen Additionsverbindung kommt oder wenigstens zu einer Anheftung im Sinne E. Fischers¹⁸⁾, dann kann man unter Heranziehung unserer Erfahrungen über strukturchemische Ringsysteme manchmal einiges voraussagen, wie ich dies schon bei der Reaktion des *l*(+)-Dimethylamidocarbothion-äpfelsäure-äthylesters mit der Brom-essigsäure¹⁹⁾ versucht habe. Dies wird umso mehr der Fall sein, wenn ein heraustretendes Radikal schon dem sich umwandelnden Molekül an und für sich gehört, wie z. B. das Halogen beim Übergang einer Halogen-bernsteinsäure in die Lacton-äpfelsäure²⁰⁾; daß diese Säure sich ihrerseits mit Anionen ohne sterische Umstellung umsetzt, dürfte auf einer ähnlichen Ursache beruhen, denn in ihr befindet sich ja die ungesättigte Carbonylgruppe, welche eine Anheftung erlaubt:



Daß das Radikal X nicht in das (HOOC)(H)(CH₂)-Feld des asymmetrischen Kohlenstoffatoms hinübergreifen kann, dürfte wohl plausibel genug erscheinen.

Beschreibung der Versuche.

1. Optisch-aktive Xanthogen-bernsteinsäure-äthylester.

a) Optisch-aktive Äthylester der Brom-bernsteinsäure.

Durch Umsetzen des Äthylesters der *l*(-)-Äpfelsäure mit Phosphor-pentabromid in Chloroform erhielt P. Walden²¹⁾ einen Brom-bernsteinsäure-äthylester vom Sdp.₂₈₋₃₀ 143°, d_4^{20} 1.3550 und $[\alpha]_D + 40.96^\circ$, während wir in meinem Praktikanten-Laboratorium aus denselben Ausgangsmaterialien, aber mit trockenem Äther als Lösungsmittel einen Ester vom Sdp.₁₀ 123 125° und $[\alpha]_D + 46.6^\circ$ gewonnen haben. Andererseits erhielt ich selber vor kurzem²²⁾ aus einer sterisch nicht ganz einheitlichen *d*(-)-Brom-bernsteinsäure beim Erhitzen mit absol. Alkohol und wenig konz. Schwefelsäure einen Ester vom Sdp.₁₂₋₁₄ 125 126°, $d_4^{20} = 1.350$ und $[\alpha]_D = 31.0^\circ$, und als ich jetzt 50 g einer 94-proz. aktive Säure enthaltenden *d*(-)-Brom-bernsteinsäure in 200 ccm absol. Alkohol aufnahm, die Lösung unter Eiskühlung mit trockenem Chlorwasserstoff sättigte und sie dann nach

¹⁸⁾ A. 381, 123 [1911] und 386, 374 [1912]. ¹⁹⁾ B. 58, 1822 [1925].

²⁰⁾ J. pr. [2] 88, 574 [1913]. ²¹⁾ Ph. Ch. 17, 257 [1895]; B. 28, 1291 [1895].

²²⁾ B. 58, 1831 [1925].

2-tägigem Aufbewahren im Eisschrank mit Eis und hiernach mit Wasser versetzte, kam ich zu einem Ester, welcher nach dem Waschen mit Wasser, Sodalösung und nochmals mit Wasser und nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium 52 g wog und $0.5 \alpha_D = -33.8^{\circ}$ zeigte. Unter 18 mm Druck destillierte dieser Ester fast ohne Vorlauf und Rückstand bei 132° bis 133° und zeigte dann $d_4^{20} = 1.360$, $n_D^{20} = 1.4539$ und $0.5 \alpha_D^{20} = -32.8^{\circ}$, woraus $[\alpha]_D^{20} = -48.2^{\circ}$.

0.2272 g Sbst.: 0.1675 g AgBr²³⁾.

$C_8H_{13}O_4Br$ (253.0). Ber. Br 31.59. Gef. Br 31.37.

b) Esterifizierung aktiver Xanthogen-bernsteinsäure.

Von einer $d(-)$ -Xanthogen-bernsteinsäure, welche für 0.5 g in 10 ccm Essigester $[\alpha]_D = -70.3^{\circ}$ zeigte und dementsprechend²⁴⁾ 69.3% reine $d(-)$ -Form enthielt, wurden 10 g mit 5 g Schwefelsäure in 30 ccm absol. Alkohol 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde Wasser zugefügt, wobei ein schwach gelbliches Öl ausgefällt wurde, welches nach dem Waschen und Trocknen wie oben²⁵⁾ 10 g wog und $d_4^{20} = 1.173$ und $n_D^{20} = 1.5077$ zeigte.

0.1877 g Sbst.: 0.2971 g BaSO₄. — $C_{11}H_{18}O_8S_2$ (294.3). Ber. S 21.79. Gef. S 21.75.

Das Drehungsvermögen betrug $0.5 \alpha_D^{20} = -31.24^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = -53.3^{\circ}$, woraus sich als Minimalwert für die reine $d(-)$ -Form $[\alpha]_D^{20} = -76.9^{\circ}$ und $[M]_D^{20} = -226^{\circ}$ ergibt; aus den Drehungsrichtungen geht hervor, daß aktive Xanthogen-bernsteinsäure und der zugehörige Äthylester in demselben Sinne drehen.

c) Optisch-aktive Brom-bernsteinsäure-äthylester und Kaliumxanthogenat.

Bei einem ersten Versuch wurden 13 g des $l(+)$ -Brom-bernsteinsäure-äthylesters vom $[\alpha]_D^{20} = +46.6^{\circ}$ einer heißen Lösung von 8 g Kaliumxanthogenat in 50 ccm absol. Alkohol hinzugesetzt, wobei sich sogleich Bromkalium abzuscheiden begann. Am folgenden Tage wurden mit Wasser 13 g eines schwach gelblichen Öles ausgefällt, welches sich nach dem Waschen und Trocknen wie gewöhnlich als stöchiometrisch ziemlich reiner $d(-)$ -Xanthogen-bernsteinsäure-äthylester erwies: $d_4^{20} = 1.176$, $n_D^{20} = 1.5068$, S gef. 21.10% und $0.5 \alpha_D^{20} = -31.62^{\circ}$, woraus $[\alpha]_D^{20} = -53.8^{\circ}$.

Andererseits wurden 13 g des $d(-)$ -Brom-bernsteinsäure-äthylesters vom $[\alpha]_D^{20} = -48.2^{\circ}$ vier Tage bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von 7 g Kaliumxanthogenat in 150 ccm Wasser geschüttelt; da die wäßrige Lösung dann nur eine schwache Fällung mit Kupfersulfat gab, wurden noch 3 g Xanthogenat hinzugefügt und das Schütteln noch zwei Tage fortgesetzt. Der entstandene $l(+)$ -Xanthogen-bernsteinsäure-äthylester wurde dann abgetrennt und wie üblich gewaschen und getrocknet, wonach er 14 g wog, $d_4^{20} = 1.177$ und $n_D^{20} = 1.5077$ zeigte und 21.34% S enthielt.

Die Drehungsbestimmung ergab: $0.5 \alpha_D^{20} = +36.60^{\circ}$, woraus $[\alpha]_D^{20} = +62.2^{\circ}$, und für das Verhältnis $[\alpha]_{\text{Xanthogen-ester}} : [\alpha]_{\text{Brom-ester}}$ erhält man

²³⁾ Sämtliche Elementaranalysen verdanke ich Hrn. Privatdoz. Dr. S. Kallenberg.

²⁴⁾ B. 47, 167 [1914].

²⁵⁾ Wegen der Gefahr einer Racemisierung oder sogar tiefer gehender Zersetzungen wurden die verschiedenen Präparate von Xanthogen-bernsteinsäure-äthylestern nicht destilliert.

hier den Wert 1,29, während sich aus dem Alkohol-Versuch für dasselbe Verhältnis 1,15 ergibt. Beide Werte sind allerdings wegen mangelnder Reinheit der Xanthogen-ester unsicher; da sie aber jedenfalls einigermaßen miteinander übereinstimmen, dürfte eine Racemisierung bei den Umsetzungen der Brom-bernsteinsäure-ester mit dem Xanthogenat unter den verschiedenen Bedingungen kaum eingetreten und in beiden Fällen die Reaktion unter vollständiger Umstellung verlaufen sein. Die Gehalte der benutzten Brom-bernsteinsäure-ester an Racem-Ester berechnen sich aus dem Alkohol-Versuch zu 30% und aus dem Wasser-Versuch zu 20%; dies sind Werte, die ganz annehmbar erscheinen, die aber wegen der Möglichkeit einer Racemisierung während der Esterifizierung der *d*(-)-Xanthogen-bernsteinsäure an Zuverlässigkeit noch verlieren.

2. *l*(+)-Chlor-bernsteinsäure aus *d*(-)-Brom-bernsteinsäure.

a) Vorversuche.

Versuch 1. 4,0 g *d*(-)-Brom-bernsteinsäure wurden mit 5,8 g Soda in 50 ccm Wasser neutralisiert, mit 6 g Natriumchlorid versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach verschiedenen Zeiten wurden Proben herausgenommen, auf Zimmertemperatur gebracht, polarimetrisch untersucht und dann zur Hauptportion zurückgegeben. Die Drehungsbestimmungen ergaben:

Minuten	0	15	25	45	75	120	200
$2 \alpha_D \dots$	-5,71°	-1,50°	-1,30°	-1,08°	-0,75°	-0,56°	-0,38°

Nach der letzten Drehungsbestimmung wurde die Lösung mit 3 g Schwefelsäure versetzt und mit Äther extrahiert, wonach der Äther beim freiwilligen Verdunsten nur einen sehr unbedeutenden, klebrigen Rückstand hinterließ.

Versuch 2. Wie Versuch 1, aber ohne Soda.

Minuten	2	15	40	70	120	200
$2 \alpha_D \dots$	-6,49°	-3,44°	-0,42°	+0,04°	+0,16°	+0,06°

Bei der Äther-Extraktion wurden hier 2,2 g einer weißen, krystallinischen Säure vom Schmp. 158—159° (unter Aufschäumen), Äquiv.-Gew. 75,2 (ber. für Chlor-bernsteinsäure 76,2) und $[\alpha]_D = +1,8^\circ$ in Essigester bei $c=6$ erhalten.

Versuch 3. 4,0 g *d*(-)-Brom-bernsteinsäure wurden mit 50 ccm 2-n. Chlorwasserstoffsäure usw. wie oben erhitzt.

Minuten	2	15	40	60	100	160	220
$2 \alpha_D \dots$	-6,70°	-4,74°	-1,00°	+0,16°	+0,77°	+0,73°	+0,60°

Beim Abkühlen der letzten Probe schied sich ein weißes Pulver aus, das vor der Drehungsbestimmung abfiltriert wurde. Aus der gesamten Reaktionslösung wurden 0,2 g eines solchen Pulvers erhalten, das sich als reine Fumarsäure erwies (Äquiv.-Gew. ber. 58,0, gef. 58,1). Aus dem Filtrat wurden mit Äther 2 g einer rechtsdrehenden, nur mit Spuren Fumarsäure verunreinigten Chlor-bernsteinsäure erhalten: Schmp. 161—162° unter Gasentwicklung, Äquiv.-Gew. ber. 76,2, gef. 75,7 und Cl ber. 23,25%, gef. 22,09%. Für 0,6 g in 10 ccm Essigester wurde $[\alpha]_D = +18,4^\circ$ gefunden.

Zwecks besserer Übersichtlichkeit sind die Messungen in Bild 1 graphisch dargestellt.

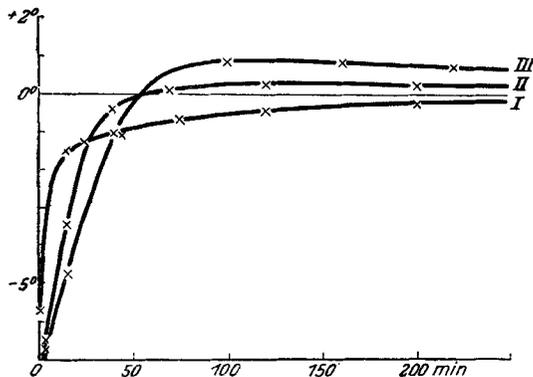
Bei Versuch 1 hat man es offenbar fast nur mit der Hydrolyse der Brom-bernsteinsäure zu Äpfelsäure zu tun, bei Versuch 3 aber hauptsächlich mit

der Substitution des Broms durch Chlor unter gleichzeitiger Umstellung²⁶⁾, wobei Racemisierungen noch vorhandener *d*(-)-Brom-bernsteinsäure durch abgespaltenes Brom-Ion und entstandener *l*(+)-Chlor-bernsteinsäure durch das Chlor-Ion an der verhältnismäßig niedrigen Drehung dieser Säure schuld sind. Versuch 2 schließlich stellt ein Mittelding zwischen den beiden anderen Versuchen dar. Diese Deutung der Kurven wird auch durch die Ergebnisse der Äther-Extraktionen bestätigt. Die Aktivität der bei Versuch 3 erhaltenen Chlor-bernsteinsäure entspricht einem Gehalt des Präparates an 67% *l*(+)- und 33% *d*(-)-Form, da das Drehungsvermögen der reinen *d*(-)-Chlor-bernsteinsäure für 0.6 g in 10 ccm Essigester $[\alpha]_D -55.7^{\circ}$ beträgt²⁷⁾.

b) Stereochemisch-präparative Versuche.

Um möglicherweise eine reinere *l*(+)-Chlor-bernsteinsäure zu erhalten, wurde Versuch 3 wiederholt, das Erhitzen aber nach 2 Stdn. abgebrochen. Die Äther-Extraktion ergab dann 2.5 g einer Säure vom Schmp. 161–162° unter Gasentwicklung, Äquiv.-Gew. 75.3, Cl 21.43% und $[\alpha]_D +20.8^{\circ}$.

Fig. 1.



- I. *d*(-)-Brom-bernsteinsäures Natrium
0.4 Mol./L. NaCl 2 Mol./L.
II. *d*(-)-Brom-bernsteinsäure
0.4 Mol./L. NaCl 2 Mol./L.
III. *d*(-)-Brom-bernsteinsäure
0.4 Mol./L. HCl 2 Mol./L.

fumarsäure-haltig waren, aber größtenteils aus an der *l*(+)-Form angereicherter Chlor-bernsteinsäure bestanden: Schmp. 176–177° unter Aufschäumen, Äquiv.-Gew. 75.6, Cl 22.00% und für 0.6392 g Sbst. in Essigester zu 10.04 ccm: $\alpha_D = +3.02^{\circ}$, $\alpha_{1D} +47.4^{\circ}$.

Die Mutterlauge hinterließ beim freiwilligen Eindunsten eine stöchiometrisch fast reine, aber an aktiver Form ärmere Chlor-bernsteinsäure vom Schmp. 154–155° unter Aufschäumen.

²⁶⁾ Daß der Hauptvorgang bei Versuch 1 ein anderer war als in Versuch 3, geht schon aus den Geschwindigkeitsverhältnissen hervor; denn für die Chlor-Substitution ist zu erwarten (vergl. Ph. Ch. 97, 134 [1921]), daß sie schneller in saurer als in neutraler Lösung verläuft.

²⁷⁾ Arkiv för kemi usw. 6, Nr. 8, S. 8 [1916].

Aus dem Chlor-Gehalt berechnet sich die vorhandene Fumarsäure zu 7.8%, und mit Rücksicht darauf ergibt sich für die Chlor-bernsteinsäure die Zusammensetzung 70% *l*(+)- und 30% *d*(-)-Form, bzw. 40% *l*(+)- und 60% *racem.*-Form.

Zur Reinigung wurden 6 g in der beschriebenen Weise gewonnener Säure (Präparat A) in gelinder Wärme in 50 ccm Essigester gelöst, wonach beim Erkalten 0.3 g Fumarsäure auskristallisierten. Das Filtrat von dieser Säure wurde mit 50 ccm Benzol versetzt und schied dann bis zum folgenden Tag 1.0 g krystallinische Krusten ab, die noch etwas

0.6332 g Sbst. in Essigester zu 10.04 ccm: $\alpha_D + 1.13^0$, $[\alpha]_D = +17.9^0$.

0.1662 g Sbst.: 19.10 ccm 0.1131-n. Baryt. — 0.2042 g Sbst.: 0.1893 g AgCl.

$C_4H_5O_4Cl$ (152.5). Ber. Äquiv.-Gew. 76.25, Cl 23.25. Gef. Äquiv.-Gew. 76.9, Cl 22.93.

Beim Umsetzen der rohen *l*(+)-Chlor-bernsteinsäure, Präparat A, mit Kaliumxanthogenat in verdünnter wäßriger Lösung wurde eine rechtsdrehende Xanthogen-bernsteinsäure erhalten. Dabei wurden 1.55 g der Chlor-bernsteinsäure mit Natronlauge neutralisiert, die Lösung mit Wasser auf 100 ccm Volumen aufgefüllt und mit 1.6 g Kaliumxanthogenat versetzt. Nach zwei Wochen langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Reaktionsgemisch mit 5 g Schwefelsäure sauer gemacht und die dabei entstandene Emulsion mit Äther extrahiert. Beim freiwilligen Verdunsten des Äthers blieben 1.3 g einer schwach gelblichen Xanthogen-bernsteinsäure zurück, welche $[\alpha]_D = +26.2^0$ für 0.5 g in 10 ccm Essigester zeigte. Nach Umkrystallisieren aus Wasser, in welchem die aktiven Formen leichter als die Racem-Form löslich sind²⁸⁾, ergab das Rohprodukt eine Säure vom Schmp. 148—149⁰, Äquiv.-Gew. ber. 119.1, gef. 118.4, und $[\alpha]_D = +10.2^0$ in Essigester, während ich vor längerer Zeit aus reiner *d*(-)-Chlor-bernsteinsäure unter denselben Bedingungen eine rohe Xanthogen-bernsteinsäure von $[\alpha]_D = 90.5^0$, nach dem Umkrystallisieren -93.6^0 , erhielt²⁹⁾, und die *d*(-)-Brom-bernsteinsäure ebenfalls in hinreichend verdünnten Lösungen mit Kaliumxanthogenat linksdrehende Xanthogen-bernsteinsäure erzeugt³⁰⁾.

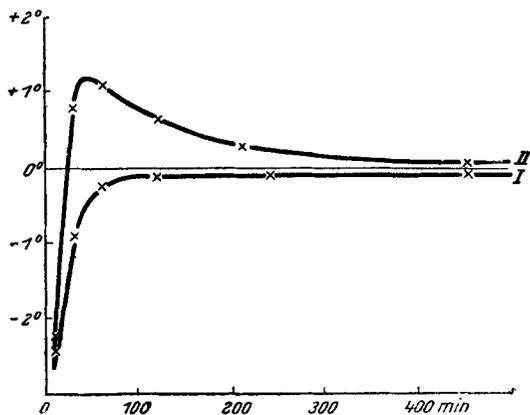
3. *d*(-)-Brom-succinamidsäure und Chlornatrium.

Bei einem ersten Versuch wurden 9.8 g *d*(-)-Brom-succinamidsäure mit 7.2 g Soda in 85 ccm Wasser neutralisiert und mit 14.6 g Chlornatrium auf dem Wasserbad erhitzt. Nach verschiedenen Zeiten zeigte das Reaktionsgemisch:

Minuten	15	30	60	120	240	450
$2 \alpha_D \dots$	-2.49 ⁰	-0.89 ⁰	-0.23 ⁰	-0.10 ⁰	-0.09 ⁰	-0.08 ⁰ .

Andererseits wurden 9.8 g derselben Säure ohne Neutralisation mit 14.6 g Chlornatrium in 90 ccm Wasser in derselben Weise behandelt:

Fig. 2.



- I. *d*(-)-Brom-succinamidsaures Natrium
0.5 Mol./L. NaCl 2.5 Mol./L.
II. *d*(-)-Brom-succinamidsäure
0.5 Mol./L. NaCl 2.5 Mol./L.

²⁸⁾ B. 47, 167 [1914].

²⁹⁾ Arkiv för kemi usw. 6, Nr. 8, S. 43 [1916].

³⁰⁾ J. pr. [2], 88, 590 [1913]; B. 47, 167 [1914]; Arkiv för kemi usw. 6, Nr. 8, S. 33 [1916].

Minuten	15	30	60	120	210	450
$2 \alpha_D \dots$	-2.19	+0.82°	+1.08°	+0.64°	+0.28°	+0.08°.

Aus der graphischen Darstellung der Drehungsbestimmungen (vergl. Bild 2) geht hervor, daß die Verhältnisse hier etwa wie bei den entsprechenden Versuchen mit der *d*(-)-Brom-bernsteinsäure liegen; da sie aber durch die Möglichkeit einer Hydrolyse der Amidogruppe der Halogen-succinamidsäuren noch komplizierter werden, wurde von der Reindarstellung einer im zweiten Versuch augenscheinlich entstandenen *l*(+)-Chlor-succinamidsäure abgesehen und stattdessen bei einem zweiten, ähnlichen Versuch das Reaktionsgemisch nach 45 Min. auf dem Wasserbad abgekühlt und mit 7.2 g Soda und dann mit 8 g Kaliumxanthogenat versetzt. Am folgenden Tage wurde die getrübe Lösung filtriert und mit 5 g Schwefelsäure in 25 ccm Wasser versetzt, wobei ein stark nach freier Xanthogensäure riechendes Öl ausgeschieden wurde. Dieses Öl erstarrte im offenen Becherglas allmählich zu 1.5 g einer unreinen, krystallinischen Xanthogen-succinamidsäure, die bei ca. 120° schmolz und $[\alpha]_D = -2^\circ$ für 0.5 g in 10 ccm Aceton zeigte. Bei einem neuen Versuch wurde in derselben Weise verfahren, das Reaktionsgemisch aber erst nach 10 Tagen sauer gemacht, wobei 4 g rohe Säure von $[\alpha]_D = -12^\circ$ gewonnen wurden. Durch Ausfällen einer Lösung dieses Rohproduktes in Aceton mit Benzol wurde in kleiner Menge eine Xanthogen-succinamidsäure vom Schmp. 124–125° unter Gasentwicklung erhalten, welche bei der Analyse ergab:

0.2049 g Sbst.: 7.72 ccm 0.1131-n. Baryt. — 0.2181 g Sbst.: 11.00 ccm N (22°, 772 mm).

$C_7H_{11}O_4NS_2$ (237.2). Ber. Äquiv.-Gew. 237.2, N 5.90. Gef. Äquiv.-Gew. 234.7, N 5.78.

0.5289 g Sbst. in Aceton zu 10.04 ccm: $\alpha_D = -0.40^\circ$, $[\alpha]_D = -7.6^\circ$.

Zur Kontrolle³¹⁾ wurden 9.8 g *d*(-)-Brom-succinamidsäure mit 7.2 g Soda in 90 ccm Wasser neutralisiert und dann mit 14.6 g Chlornatrium und 8 g Kaliumxanthogenat versetzt, wonach am folgenden Tage mit Schwefelsäure 10 g *l*(+)-Xanthogen-succinamidsäure erhalten wurden. Diese Säure schmolz bei 127–128° unter Aufschäumen, zeigte das Äquiv.-Gew. 236.8 und $[\alpha]_D = +52.1^\circ$ für 0.5 g in 10 ccm Aceton. Beim Abbrechen des Erhitzens der *d*(-)-Brom-succinamidsäure mit Chlornatrium dürfte somit das anwesende Gemisch von Halogen-succinamidsäuren aus ca. 60% *l*(+)- und 40% *d*(-)-Formen bestanden haben.

Stockholm, Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule,
November 1925.

³¹⁾ vergl. J. pr. [2] 88, 600 [1913] und Arkiv för kemi usw. 6, Nr. 17 [1917].