

0.1707 g Sbst.: 0.5854 g CO₂, 0.1039 g H₂O.

C₂₂H₁₈. Ber. C 93.55, H 6.45. Gef. C 93.53, H 6.81.

Diese Substanz ist offenbar nichts anderes als α, β -Di- $[\beta'$ -naphthyl]-äthan, welches nach Friedmann¹⁰⁾ bei 182° schmilzt.

Die ätherische Schicht wurde mit Kalilauge gewaschen und dann mit CaCl₂ getrocknet; hiernach wurde der Äther abgetrieben, der Rückstand in Benzin aufgelöst und die erhaltene Lösung mit Claisenscher Mischung ausgeschüttelt. Aus der Benzin-Lösung wurde durch Destillation β -Methylnaphthalin (ca. 1.3 g), aus der Claisenschen Lösung in kleiner Menge (ca. 0.2 g) ein Krypto-phenol erhalten. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol bildete dieses Krypto-phenol farblose Blättchen vom Schmp. 129–130°. Nach seiner Bildungsweise sollte es das α -[2-Oxyphenyl]- β - $[\beta'$ -naphthyl]-äthan, (OH)C₆H₄.CH₂.CH₂.C₁₀H₇, sein; die kleine Menge des erhaltenen Produktes reichte jedoch leider für eine nähere Untersuchung nicht aus. Aus der wäßrig-alkalischen Schicht wurde *o*-Kresol (ca. 3.1 g) isoliert.

402. Richard Kuhn und Robert Zell: Über die Isomerie der Chlor-äpfelsäuren. (Zur Stereochemie des tetraedrigen Kohlenstoffatoms, IV.)¹⁾

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

(Eingegangen am 15. September 1926.)

Die optischen Antipoden der *trans*-Äthylenoxyd- α, β -dicarbonsäure sind erstmals durch Spaltung der *rac.* Verbindung mit Hilfe von Morphin erhalten worden²⁾. Leichter zugänglich wird die linksdrehende Komponente durch folgendes Verfahren, das sich die natürliche optische Aktivität der *Rechts*-Weinsäure zunutze macht. Monoacetyl-*d*-weinsäure-dimethylester gibt mit Thionylchlorid in Pyridin-Lösung³⁾ ein Gemenge zweier isomerer Acetyl-chlor-äpfelsäure-dimethylester, die bei der Behandlung mit Alkali je 2 Mol. Methylalkohol, 1 Mol. Essigsäure und 1 Mol. Chlorwasserstoff abspalten und dabei etwa 4% der inaktiven *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure neben 96% linksdrehender *trans*-Säure liefern. Die Trennung erfolgt durch saure Verseifung der Acetyl-chlor-äpfelsäure-ester und daran anschließende fraktionierte Abspaltung von Salzsäure durch Alkali. Die Fraktionierung wird durch die größere Haftfestigkeit des Halogenwasserstoffs in der Chlor-äpfelsäure II²⁾ ermöglicht. Das entstehende Gemisch von (–)Glycid-dicarbonsäure und Chlor-äpfelsäure II zerlegt man durch Darstellung der Bariumsalze, von denen das Glycidsäure-Salz sehr schwer, das Chlor-äpfelsäure-Salz sehr leicht löslich ist.

Bei der Anlagerung von HCl an (–)Glycid-dicarbonsäure entsteht in quantitativer Ausbeute die linksdrehende Form der Chlor-äpfelsäure I, die mit Alkali die berechnete Menge (–)Glycid-dicarbonsäure in einheitlicher Form zurückliefert. Beim Ersatz des Halogens durch Wasserstoff entsteht *d*-Äpfelsäure, beim Verkochen mit Wasser *d*-Weinsäure, der nur wenig

¹⁰⁾ B. 49, 1354 [1916].

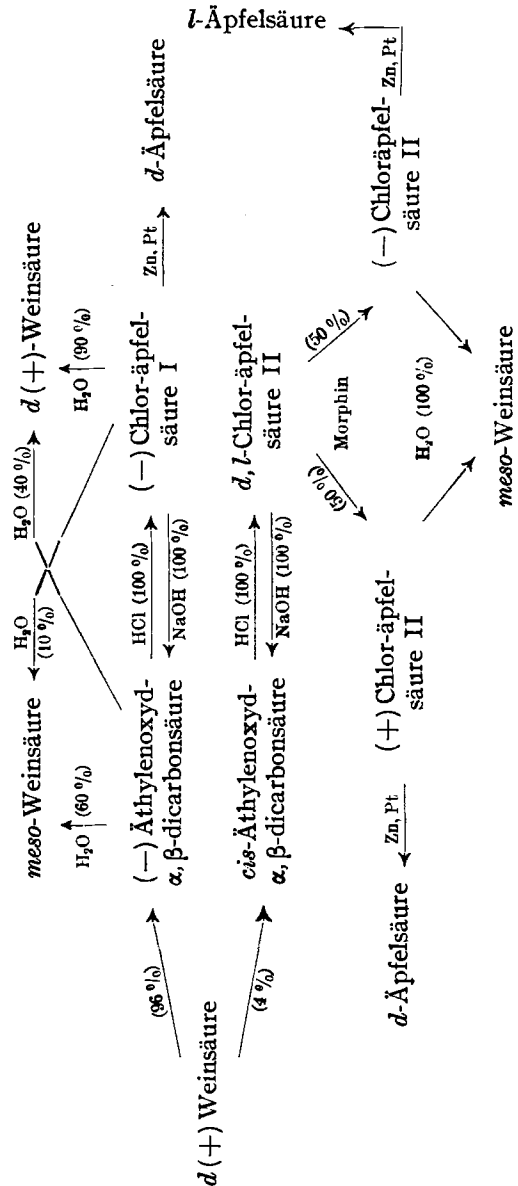
¹⁾ III. Mitteilung: B. 59, 479 [1926]. ²⁾ B. 58, 919 [1925].

³⁾ Nach K. Freudenberg und F. Brauns, B. 55, 1339 [1922].

meso-Weinsäure beigemischt ist. Die Rückverwandlung der (–)Chlor-äpfelsäure I in *d*(+)-Weinsäure sichert die von K. Freudenberg und F. Brauns³⁾ nachgewiesene konfigurative Beziehung der *d*-Äpfelsäure zur *d*-Weinsäure.

Auf anderem Wege als wir, nämlich durch Fraktionierung der Brucin-Salze, glauben A. Sonn und W. Rosinsky⁴⁾ die optischen Antipoden der Chlor-äpfelsäure von W. Lossen⁵⁾ (I) erhalten zu haben. Schmelzpunkt und Drehungsvermögen unserer Präparate weichen von den Angaben Sonns und Rosinskys sehr stark ab, und wir können keine der von diesen Autoren beschriebenen Umsetzungen bestätigen. Die linksdrehende Chlor-äpfelsäure I gibt bei der Reduktion mit Zink-Platin nicht *l*-, sondern *d*-Äpfelsäure, und die Einwirkung von Wasser in der Siedehitze führt, entgegen den Beobachtungen von A. Sonn und W. Rosinsky, unter Umkehr des Drehungssinnes zur *Rechts*-Weinsäure. Unerklärlich ist ferner die von Sonn und Rosinsky beschriebene Bildung von *l*-Weinsäure aus (–)Chlor-äpfelsäure I mit Silberoxyd. Denn dieses bewirkt unter den angegebenen Bedingungen nicht Ersatz von Chlor durch Hydroxyl, sondern Abspaltung von Chlorwasserstoff, also Bildung von (–)Glycid-dicarbon säure, aus der durch Hydrolyse *d*(+)-Weinsäure neben viel *meso*-Weinsäure, nicht aber *l*(–)-Weinsäure in reinem Zustande hervorgeht.

Die Angaben über Drehungsvermögen und Schmelzpunkt erwecken den Anschein, als ob die (+)Chlor-äpfelsäure I von A. Sonn und W. Rosinsky stark mit (+)Glycid-dicarbon säure verunreinigt gewesen sei, die bei der



⁴⁾ B. 58, 1688 [1925].

⁵⁾ A. 348, 273 [1906].

Zerlegung des Brucin-Salzes mit Alkali entstanden ist. Die angeführten Unstimmigkeiten müssen aber noch andere Ursachen haben, da der Drehungssinn der aktiven Chlor-äpfelsäuren I mit dem der zugehörigen *trans*-Äthylenoxyd-dicarbonsäuren übereinstimmt.

Als letzte fehlende Formen der Chlor-äpfelsäuren haben wir die optisch aktiven Komponenten der Chlor-äpfelsäure II von R. Kuhn und F. Ebel²⁾ durch Fraktionierung der Morphin-Salze dargestellt. Der Schmelzpunkt (166—167⁰ unt. Zers.) stimmt zufällig mit dem der aktiven Chlor-äpfelsäuren I (165—166⁰ unt. Zers.) überein, und in mehreren Lösungsmitteln sind sogar die α_D -Werte für (–)Chlor-äpfelsäure I und für (–)Chlor-äpfelsäure II nahezu dieselben. Die Verschiedenheit beider Verbindungen ergibt sich aus dem völlig abweichenden Verhalten bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff, bei der Hydrolyse und bei der Reduktion.

Mit etwas mehr als 3 Molen Alkali in wäßriger Lösung behandelt, verschwindet das Drehungsvermögen der aktiven Chlor-äpfelsäuren II unter Bildung von *cis*-Glycid-dicarbonsäure vollständig. Dasselbe findet beim Verköchen mit Wasser statt, wobei ausschließlich *meso*-Weinsäure entsteht, deren Bildung aus *d, l*-Chlor-äpfelsäure II schon R. Kuhn und F. Ebel²⁾ beschrieben haben. Beim Ersatz des Chlors durch Wasserstoff erhält man aus (–)Chlor-äpfelsäure II *l*-Äpfelsäure, während die äußerlich zum Verwechseln ähnliche (–)Chlor-äpfelsäure I *d*-Äpfelsäure liefert.

Daraus folgt, das optische Superpositionsprinzip auch nur in roher Annäherung als richtig vorausgesetzt, für die Isomerie der Chlor-äpfelsäuren: Über den Drehungssinn entscheidet die Stellung des Chloratoms. Die (+)Chlor-äpfelsäure II entspricht in der einen Hälfte des Moleküls der *d*(+)-Weinsäure, in der anderen der (+)Dichlor-bernsteinsäure. Die (+)Chlor-äpfelsäure I ist entsprechend aus *l*(–)-Weinsäure und (+)Dichlor-bernsteinsäure zusammengesetzt zu denken. Es bleibt zu prüfen, ob der räumliche Anordnungssinn der Substituenten in der (+)Dioxy- und in der (+)Dichlor-bernsteinsäure derselbe ist.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat durch bereitwillige Zuwendung von Mitteln die vorliegende Untersuchung sehr gefördert.

Beschreibung der Versuche.

(–)*trans*-Äthylenoxyd- α, β -dicarbonsäure.

170 g Chlor-acetyl-äpfelsäure-dimethylester (Sdp. 140⁰ bei 10 mm) werden nach K. Freudenberg und F. Brauns zunächst mit methylalkoholischer und dann mit starker wäßriger Salzsäure verseift⁶⁾. Man setzt unter Eiskühlung so lange Natronlauge zu, bis deutlich alkalische Reaktion auch bei mehrstündigem Stehen nicht mehr verschwindet. Beim Zusatz von 250—300 g Bariumchlorid in konzentrierter wäßriger Lösung fallen 170 g glycidisches Barium feinkristallin aus, das nach eintägigem Stehen abgesaugt und zur vollständigen Entfernung von Bariumchlorid sehr gründlich mit Wasser gewaschen wird. Das getrocknete Salz wird nach den Angaben von R. Kuhn und F. Ebel⁷⁾ zerlegt, die Rohsäure aus reinem Äther im Soxhlet umkristallisiert. Zur Analyse wurde in Äther gelöst und bis zur beginnenden

⁶⁾ Es gelingt auch, durch 1-tägiges Schütteln mit überschüssiger 2-n. Natronlauge bei Zimmer-Temperatur in einem Schritt zu den Glycidsäuren zu gelangen.

⁷⁾ B. 58, 919 [1925], und zwar S. 926.

Trübung mit Petroläther (30—50⁰) versetzt. Beim langsamen Eindunsten scheidet sich die aktive Dicarbonsäure in klaren, abgestumpften Bipyramiden an den Gefäßwänden aus. Schmp. 180⁰ (korr., unt. Zers.). Misch-Schmp. mit dem optischen Antipoden⁷⁾ 203⁰ (unkorr.).

$$[\alpha]_D^{18} = (-1.90^{\circ} \times 100) : (1 \times 1.894) = -100^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

Ausbeute 30 g. Die Löslichkeit in Äther ist größer als bei der Racem-säure.

Das primäre Kaliumsalz fällt aus der konzentrierten wäßrigen Lösung der Säure bei Zusatz der berechneten Menge Kalilauge in feinen Prismen aus, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

0.1404 g Subst. (lufttrocken): 0.0131 g H₂O, 0.0649 g K₂SO₄.

C₄H₃O₆K + H₂O. Ber. H₂O 9.57, K 20.79. Gef. H₂O 9.33, K 20.74.

Das Calciumsalz enthält im Gegensatz zu denjenigen der *d,l*-Säure und der *cis*-Glycid-dicarbonsäure, die mit 2 H₂O krystallisieren, nur 1 Mol. Krystallwasser, das bei 120⁰ noch nicht vollständig entweicht. Das Salz scheidet sich bei starkem Eindunsten der wäßrigen Lösung in derben Prismen aus.

0.3109 g Subst. (lufttrocken): 0.2252 g CaSO₄.

C₄H₂O₆Ca + H₂O. Ber. Ca 21.31. Gef. Ca 21.32.

Auch durch Analyse des Bariumsalzes läßt sich die aktive Äthylenoxyd-dicarbonsäure von der racemischen und von der *cis*-Säure unterscheiden. Denn es fällt aus verd. Lösung bei Zusatz von Bariumchlorid und etwas Ammoniak in der Kälte in derben, wasser-freien Krystallen aus, während die Barium-Salze der anderen Glycid-dicarbonsäuren unter diesen Bedingungen 2 Mol. Wasser festhalten.

0.2585 g Subst. (lufttrocken) verlieren bei 110⁰ in 6 Stdn. 0.0029 g H₂O. — 0.2556 g Subst. (gewichtskonstant): 0.2223 g BaSO₄.

C₄H₂O₆Ba. Ber. Ba 51.38. Gef. Ba 51.18.

Das Drehungsvermögen des primären Kaliumsalzes stimmt in verdünnter wäßriger Lösung mit dem der freien Säure überein:

$$[\alpha]_D^{18} = (-1.05^{\circ} \times 100) : (2.11 \times 0.5) = -100^{\circ} \text{ (ber. auf C}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{).}$$

Die Aktivität des sekundären Ions ist etwas geringer:

$$[\alpha]_D^{18} = (-2.12^{\circ} \times 100) : (1.092 \times 2) = -97.1^{\circ} \text{ (ber. auf C}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{).}$$

Aus der Mutterlauge des (–) *trans*-glycid-dicarbonsäuren Bariums, das vom Chlor-acetyl-äpfelsäure-dimethylester ausgehend erhalten wurde, schieden sich auf Zusatz von überschüssiger Lauge im Laufe von einigen Tagen 6 g Bariumsalz der *cis*-Glycid-dicarbonsäure in großen Krystallen aus. Die daraus gewonnene freie Säure war optisch inaktiv und schmolz bei 148⁰. Der Misch-Schmelzpunkt mit *cis*-Glycid-dicarbonsäure aus Fumarsäure lag bei der gleichen Temperatur. Dadurch wird, da die Chlorwasserstoff-Abspaltung aus den Chlor-äpfelsäuren stereochemisch einheitlich verläuft, die Vermutung von K. Freudenberg und F. Brauns⁸⁾ als richtig erwiesen, daß beim Ersatz der OH-Gruppe im Monoacetyl-weinsäure-dimethylester durch Chlor mit Thionylchlorid und Pyridin nach G. Darzens teilweise Umkehr eintritt. Das Mengenverhältnis der Isomeren beträgt etwa 25 : 1 zugunsten des Derivates der linksdrehenden Chlor-äpfelsäure I. Der die *cis*-Glycid-dicarbonsäure liefernde, nur in geringer Menge entstehende Chlor-acetyl-äpfelsäure-dimethylester ist der rechtsdrehenden Chlor-äpfelsäure II zuzuordnen.

⁸⁾ B. 55, 1339 [1922], und zwar S. 1350.

Hydrolyse der (–)*trans*-Äthylenoxyd-dicarbonssäure.

a) In saurer Lösung: 0.589 g Dicarbonssäure ($[\alpha]^{20} = -100^{\circ}$) wurden mit 80 g Wasser 36 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, dann stark eingengt und auf 25 ccm gebracht:

$$[\alpha]_D^{20} = (+0.32^{\circ} \times 100) : (2.68 \times 2) = +5.9^{\circ} \text{ (auf Weinsäure berechnet).}$$

Daraus ergibt sich bei Vernachlässigung der zu Acetaldehyd führenden Nebenreaktion Bildung von *d*-Weinsäure entsprechend 39% d. Th. Da nach R. Kuhn und F. Ebel die *rac. trans*-Säure 37% Traubensäure und 63% *meso*-Weinsäure liefert, folgt, daß aus der aktiven Säure neben *meso*-Weinsäure nur *d*-Weinsäure, nicht aber Traubensäure, in größerer Menge entsteht.

b) In alkalischer Lösung geht die Hydrolyse wesentlich langsamer vor sich, liefert aber ebenfalls *d*-Weinsäure neben der *meso*-Form.

Als 0.53 g (–)Glycid-dicarbonssäure mit 2 g KOH in 80 ccm Wasser gekocht wurden, zeigte die Lösung nach 50 Stdn. noch immer Linksdrehung: $\alpha = -0.12^{\circ}$ (nach dem Einengen auf 25 ccm im 2-dm-Rohr). Nach Zusatz von überschüssigem Ammonium-molybdat wurden $+0.50^{\circ}$ abgelesen.

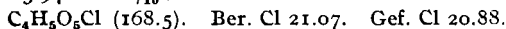
Das Drehungsvermögen der aktiven Glycidsäure erleidet durch Ammonium-molybdat keinerlei Änderung:

$$[\alpha]_D^{18} = (-0.84 \times 100) : (0.42 \times 2) = -100^{\circ} \text{ (in 10-proz. Ammonium-molybdat-Lösung).}$$

(–)Chlor-äpfelsäure I.

10 g (–)*trans*-Glycid-dicarbonssäure werden in 400–500 ccm trocknen Äther, der bei -10° mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, eingetragen. Man läßt unter Druck und gelegentlichem Umschütteln bei Zimmer-Temperatur stehen, bis alles in Lösung gegangen ist. Darauf wird im Vakuum zur Trockne verdampft und die in dicken Krusten ausgeschiedene Säure zur Reinigung aus Äther-Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 165–166^o (unkorr., unt. Zers.). Die Ausbeute ist die berechnete. A. Sonn und W. Rosinsky⁹⁾ geben als Schmp. 153^o an.

0.0670 g Sbst.: 3.94 ccm n_{10} -Silbernitrat nach Volhard.



Die Substanz ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester und Aceton, schwerlöslich in Petroläther und Chloroform.

$$[\alpha]_D^{18} = (-0.25^{\circ} \times 100) : (1.556 \times 2) = -8.0^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

$$[\alpha]_D^{22} = (-0.49^{\circ} \times 100) : (3.34 \times 2) = -7.3^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

$$[\alpha]_D^{22} = (-1.66^{\circ} \times 100) : (2.67 \times 2) = -31.1^{\circ} \text{ (in Äthylacetat).}$$

$$[\alpha]_D^{22} = (-0.64^{\circ} \times 100) : (2.78 \times 2) = -11.5^{\circ} \text{ (in 96-proz. Alkohol).}$$

A. Sonn und W. Rosinsky⁹⁾ fanden für den optischen Antipoden, der Glycid-säure enthalten haben dürfte, $[\alpha]^{20} = +1.4^{\circ}$ ($c = 5\%$ in Wasser).

Primäres Kaliumsalz: Man trägt in eine konz. Lösung der Chlor-äpfelsäure die berechnete Menge Kaliumbicarbonat ein. Beim Eindunsten erhält man lange, dicke Prismen ohne Krystallwasser.

0.2387 g Sbst. (lufttrocken) verlieren bei 110° 0.0030 g H₂O. — 0.2357 g Sbst. (gewichtskonstant): 0.0983 g K₂SO₄.



Bariumsalz: Durch Schütteln der wäßrigen Lösung mit überschüssigem Bariumcarbonat. In Wasser leicht lösliche, große Platten, die 3 Mol. Krystallwasser enthalten, wie das Salz der Racemensäure.

⁹⁾ B. 58, 1688 [1925].

0.2690 g Sbst. (lufttrocken): 0.1751 g BaSO₄.

C₄H₃O₆ClBa + 3H₂O. Ber. Ba 38.39. Gef. Ba 38.32.

Das Calciumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser und wurde nicht krystallisiert erhalten.

Der Dimethylester der (—)-Chlor-äpfelsäure I, nach E. Fischer und A. Speyer¹⁰⁾ bereitet, geht als farb- und geruchloses Öl bei 140° unter 14¹/₂ mm über.

C₈H₉O₅Cl. n_D²⁰ = 1.4594; d₄²⁰ = 1.3598. — Ber. M_D 39.61. Gef. M_D 39.54.

[α]_D²² = (—14.98°):(1.3587 × 0.5) = —22.05°.

Der Diäthylester siedet bei 147° (11 mm).

C₈H₁₃O₅Cl. n_D²⁰ = 1.4524; d₄²⁰ = 1.2366. — Ber. M_D 48.84. Gef. M_D 49.02.

[α]_D²⁵ = (—41.49°):(1.2334 × 2) = —16.82°.

Den Beweis für die optische Reinheit der (—)Chlor-äpfelsäure I vom Schmp. 165—166° erbringen wir durch Rückverwandlung in (—)trans-Äthylenoxyd-dicarbonensäure, die quantitativ und ohne Racemisierung vonstatten geht.

0.3112 g (—)Chlor-äpfelsäure I wurden mit 10 ccm n₁-Natronlauge auf 50 ccm gebracht:

[α]_D¹⁸ = (—0.97° × 100):(0.4876 × 2) = —99.5°.

0.1672 g (—)Chlor-äpfelsäure I, in 5 ccm Wasser gelöst und mit 6.5 ccm n₁-Natronlauge versetzt:

[α]_D²² = (—2.20° × 100):(0.113 × 2) = —97.3°.

Beide Werte sind nach etwa 2-stdg. Stehen bestimmt und auf freie Glycid-dicarbonensäure umgerechnet.

Beim Schütteln mit Silberoxyd in wäßriger Lösung entsteht ebenfalls (—)Glycid-dicarbonensäure.

5 g Chlor-äpfelsäure I wurden in etwa 60 ccm Wasser gelöst und mit 20 g frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt. Nach 2-tägigem Stehen filtrierten wir ab und brachten das Filtrat auf 100 ccm.

α_D¹⁸ = —0.28° (im 2-dm-Rohr).

10 ccm dieser Lösung verbrauchten 2.30 ccm n₁₀-Ammoniumrhodanid nach Volhard, entsprechend einem Gehalt von 0.15% Glycidsäure in Form des sekundären Silberosalzes:

[α]_D¹⁸ = (—0.28° × 100):(0.15 × 2) = —93.3°.

Die Silber-Rückstände lösten wir in eisgekühlter, verd. Salpetersäure, um alles Silber mit der eben erforderlichen Menge verd. Salzsäure genau auszufällen. Das Filtrat wurde auf glycidsaures Barium verarbeitet (5 g), aus dem die freie Säure vom Schmp. 178° (unkorr.) und [α]_D = (—1.56° × 100):(1.56 × 1) = —100° (in Wasser) hervorging.

Hydrolyse der (—)Chlor-äpfelsäure I.

2 g linksdrehende Säure werden mit 70 ccm Wasser 48 Stdn. verkocht: [α]_D¹⁸ = (+0.48° × 70):(1.78 × 2) = +9.44° (auf Weinsäure ber.). Die Analyse des in üblicher Weise bereiteten Ca-Salzes¹¹⁾ stimmt auf traubensaures bzw. d-weinsaures Calcium.

0.2346 g, 0.1513 g Sbst. (lufttrocken): 0.1236 g, 0.0789 g CaSO₄.

C₄H₄O₆Ca + 4H₂O. Ber. Ca 15.41. Gef. Ca 15.51, 15.35.

Nach W. Lossen entstehen bei der Hydrolyse der d,l-Chlor-äpfelsäure I Traubensäure und meso-Weinsäure im Verhältnis 9 : 1, was innerhalb der

¹⁰⁾ B. 28, 3252 [1895].

¹¹⁾ Etwa unveränderte Chlor-äpfelsäure bleibt bei der Fällung des Ca-Salzes in Lösung.

Fehlergrenze der indirekten Analyse des Calciumsalz-Gemisches mit obigen Zahlen in Einklang steht.

Reduktion der (–)Chlor-äpfelsäure I zu *d*-Äpfelsäure.

Diese erfolgte nach W. Lossens¹²⁾ Angaben für die Racemsäure. Das ausgeschiedene Zinkmalat (4 g aus 5 g Chlor-äpfelsäure) wurde aus Wasser umkrystallisiert und bei 110° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.0846 g Sbst.: 0.0350 g ZnO (nach R. Willstätter und A. Pfannenstiel¹³⁾).

$C_4H_4O_6Zn$. Ber. Zn 33.12. Gef. Zn 33.24.

0.3723 g Sbst. in 10 ccm verd. Salzsäure gelöst:

$$[\alpha]_D^{18} = (+0.06^\circ \times 100) : (2.5 \times 1) = +2.4^\circ \text{ (ber. auf freie Äpfelsäure).}$$

Durch Zerlegen des Zinksalzes mit Schwefelwasserstoff erhielten wir die freie *d*-Äpfelsäure, die nach 1-maligem Umkrystallisieren bei 94–95° schmolz.

$[\alpha]_D^{20} = (+4.17^\circ \times 100) : (0.5113 \times 2) = +407.6^\circ$ (Theorie + 475°).

(0.1278 g Säure in 25 ccm H₂O gelöst + 4 Mol. Kalilauge + 3 Mol. Uranylнитrat nach der Vorschrift von P. Walden¹⁴⁾).

Zerlegung der Chlor-äpfelsäure II in optische Antipoden.

Für die Spaltung sind Cinchonin, Cinchonidin und Brucin in wäßriger und alkoholischer Lösung nicht geeignet. Aus 96-proz. Alkohol fällt das Strychnin-Salz der (+)Säure als Gallerte zuerst aus. Besser ist es, die primären Morphin-Salze zu fraktionieren.

9.0 g wasser-freies Morphin ($\frac{1}{2}$ Mol.) werden bei 70° in 400 ccm 96-proz. Alkohol gelöst und auf einmal mit einer warmen Lösung von 10 g *d,l*-Chlor-äpfelsäure II (Schmp. 151°) in 20 ccm Alkohol versetzt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Min. fällt, noch in der Wärme, das Morphin-Salz der Rechtssäure in harten, weißen Kryställchen aus. Dreimal mit viel Alkohol ausgekocht, beträgt das Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_D^{20} = (-1.99^\circ \times 100) : (1.37 \times 2) = -72.6^\circ \text{ (in Wasser).}$$

13.5 g feingepulvertes Morphin-Salz rührt man in kleinen Anteilen in einen mit wenig Wasser bereiteten Brei von etwa 25 g Kaliumbisulfat¹⁵⁾ ein und gibt nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. so viel entwässertes Natriumsulfat zu, bis der Brei steif ist. Nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd wird fein gemahlen und im Soxhlet unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit Äther extrahiert. Man gewinnt 3 g rohe Säure, die durch fraktioniertes Lösen in reinem Äther und durch fraktioniertes Fällen der ätherischen Lösungen mit Petroläther (30–50°) gereinigt wird. Bei der Fraktionierung geht beigemengte Racemsäure zuerst in den Äther. In anderen Solvenzien ist die Löslichkeit für *d,l*- und Rechtssäure sehr ähnlich. Aus Essigester erhält man sehr schöne, regelmäßige, vierseitige Pyramiden. Schmp. 166–167° (unkorr., unt. Zers.).

10.869 mg Sbst. verbrauchen 6.688 ccm 0.009734-n. Silbernitrat nach Volhard.

$C_4H_6O_6Cl$ (168.5). Ber. Cl 21.07. Gef. Cl 21.26.

$$[\alpha]_D^{20} = (+0.23^\circ \times 100) : (2.46 \times 1) = +9.35 \pm 1.5^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Bei 40-stdg. Kochen der wäßrigen Lösung verschwindet das Drehungsvermögen gänzlich. Nach dem Einengen fällt auf Zusatz von Calciumchlorid

¹²⁾ A. 348, 261 [1906], und zwar S. 280.

¹³⁾ A. 358, 205 [1907], und zwar S. 250. ¹⁴⁾ B. 30, 2889 [1897].

¹⁵⁾ K. Freudenberg, B. 47, 2027, und zwar S. 2035 [1914].

und Ammoniak *meso*-weinsaures Calcium in den für diese Substanz charakteristischen, regelmäßigen, nahezu quadratischen Krystallen aus.

0.1946 g Sbst. (lufttrocken): 0.1090 g CaSO_4 ,
 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ca 16.51. Gef. Ca 16.49.

(–)Chlor-äpfelsäure II¹⁶⁾.

Die alkohol. Mutterlauge des Morphin-Salzes hinterläßt beim Eindampfen im Vakuum einen Sirup, der in der angegebenen Weise mit Kaliumbisulfat zerlegt und wie bei der Rechtssäure weiterverarbeitet wird. Nach wiederholter Fraktionierung mit Äther-Petroläther erhält man 2 g reine (–)Chlor-äpfelsäure II (aus 5 g Rohprodukt), die wie der Antipode bei 166–167° (unkorr., unt. Zers.) schmilzt und im Gemisch mit der gleichen Menge des Antipoden den von R. Kuhn und F. Ebel angegebenen Schmp. 151° (unkorr.) der *d,l*-Chlor-äpfelsäure II zeigt.

Die Substanz besitzt sonderbarerweise in Wasser keine und in Essigester nur sehr schwache Rotationsdispersion. In Alkohol ist die Dispersion stärker, aber trotzdem viel niedriger als die der (–)Chlor-äpfelsäure I.

(–)Chlor-äpfelsäure II → *l*-Äpfelsäure.

0.25 g (–)Chlor-äpfelsäure II wurden in wenig Wasser gelöst und ein mit Platindraht unwickelter Zinkstab eingetaucht. Nach 4 Tagen war alles Chlor ionogen in Lösung. Wir brachten mit etwas Uranylнитrat und Kalilauge auf 10 ccm und fanden im 0.6892-dm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{20} = (-4.80^\circ \times 100) : (1.9 \times 0.6892) = -366^\circ.$$

Rotationsdispersion der isomeren (–)Chlor-äpfelsäuren I und II. (Die Zahlen bedeuten spez. Drehvermögen bei 22°; die Ablesungen sind teils im 2-dm-Rohr, teils in einem 0.6892-dm-Rohr gemacht.)

- (–)Chlor-äpfelsäure I: A. 0.301 g in 9 ccm Wasser.
 B. 0.2501 g in 9 ccm 96-proz. Alkohol.
 C. 0.2407 g in 9 ccm Äthylacetat.
 D. 0.3558 g in 8 ccm Chloroform + 1.5 ccm Methanol.
- (–)Chlor-äpfelsäure II: A. 0.1663 g in 3 ccm Wasser.
 B. 0.2217 g in 3 ccm 96-proz. Alkohol.
 C. 0.2436 g in 9 ccm Äthylacetat.

Wellenlänge [Å.-E.]	(–)Chlor-äpfelsäure I.				(–)Chlor-äpfelsäure II.		
	A	B	C	D	A	B	C
6386	– 5.8	– 9.2	– 24.9	– 18.0	– 6.3	– 9.4	– 5.0
5889	– 7.3	– 11.5	– 31.0	– 22.8	– 7.3	– 11.2	– 5.9
5267	– 8.8	– 14.4	– 39.3	– 28.5	– 7.3	– 12.6	– 5.9
4933	– 11.1	– 17.1	– 45.6	– 33.6	– 7.3	– 13.4	– 5.6

¹⁶⁾ Die isomeren Chlor-äpfelsäuren II sind nur bis zur Konstanz des Schmelzpunktes gereinigt.