

bei 25° $2 \alpha_D = -1.29^{\circ}$; 2.00 ccm der Lösung verbrauchten dann 15.46 ccm derselben Lauge. Nach dem Aufbewahren mit Äther ausgezogene Säure schmolz unt. Zers. bei $177-178^{\circ}$ und besaß das Äquiv.-Gew. 76.0 und $[\alpha]_D = -52.7^{\circ}$ (für 0.6 g in 10 ccm Essigester). Im Vergleich mit den aktiven Brom-⁹⁾ und Jod-bernsteinsäuren¹⁰⁾ wird also die Chlor-bernsteinsäure nur sehr langsam von dem entsprechenden Halogen-Ion racemisiert.

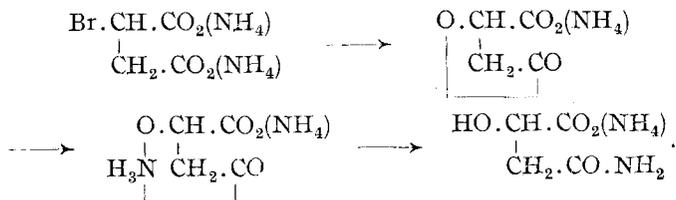
Da die Einwirkung von Alkalien auf die Salze der Chlor-bernsteinsäure ziemlich langsam verläuft, gestalteten sich die kinetischen Messungen sehr einfach. Abgewogene Portionen der Säure wurden mit den erforderlichen Mengen Wasser und Natron- oder Barytlauge (im letzteren Falle in zwei Serien auch mit Bariumnitrat) versetzt, worauf nach gewünschten Zeiten bei 25.0° die unverbrauchte Base durch Titrieren mit 0.1-n. Salzsäure und Phenol-phthalein bestimmt wurde. Bei den Natron-Versuchen wurde dann kohlen-saures Wasser zugesetzt und das anwesende, von der Salzsäure und der zerlegten Chlor-bernsteinsäure stammende Chlor-Ion nach Mohr bestimmt.

Stockholm, Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, August 1927.

390. Bror Holmberg: Stereochemische Studien, XVI.: Die Hydrolyse der Monohalogen-bernsteinsäuren.

(Eingegangen am 18. August 1927.)

In der theoretischen Diskussion, mit welcher er seine Versuche über die von ihm entdeckten, antipodischen Übergänge optisch-aktiver Amino-, Oxy- und Halogen-bernsteinsäuren ineinander abschloß, erörterte P. Walden¹⁾ u. a. auch die Möglichkeit, daß die Hydrolyse der Chlor-bernsteinsäure als Silbersalz über ein α - oder β -Lacton verläuft, und etwa gleichzeitig schlug sein Schüler O. Lutz²⁾ für die Einwirkung von Ammoniak auf die Brom-bernsteinsäure die folgende Reaktionsfolge vor:



Derselbe Verfasser bemerkte, daß die Bildung einer intermediären β -Lactonsäure auch bei der Umsetzung jener Säure mit Alkalien angenommen werden kann, und als ich später fand, daß die Brom-bernsteinsäure in ursprünglich neutraler Lösung bedeutend schneller Brom-Ion abspaltet, als sie die Acidität der Lösung vermehrt, deutete ich dieses Verhalten in derselben Weise³⁾. Diese Auffassung wurde durch die auch mit den Chlor- und Jod-bernsteinsäuren⁴⁾ fortgesetzten Versuche bestätigt, und zum Schluß konnte

⁹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **88**, 576 [1913].

¹⁰⁾ A. Westerlund, B. **48**, 1179 [1915]; B. Holmberg, Ark. Kemi, Mineral. Geol. **6**, Nr. 23, S. 21 [1917].

¹⁾ B. **32**, 1851 [1899].

²⁾ C. **1900**, II 1009.

³⁾ B. **45**, 1713 [1912].

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **87**, 465, **88**, 551 [1913]; Ark. Kemi, Mineral. Geol. **6**, Nr. 8 [1916] und Nr. 23 [1917].

ich sogar das Silbersalz der inaktiven Lacton-äpfelsäure und diese Säure selber in reinem, krystallisiertem Zustande isolieren, während sich die aus den linksdrehenden Halogen-bernsteinsäuren entstehende Lactonsäure nur als Sirup vom $[\alpha]_D = \text{ca.} + 40^{\circ}$ (in wäßriger Lösung) isolieren ließ⁵⁾.

Mit der Lacton-äpfelsäure konnten mehrere wichtige Reaktionen durchgeführt werden, wie die Verseifung oder Hydrolyse zu Äpfelsäure, die Addition von Ammoniak zu β -Malamidsäure, von Chlor-, Brom- und Jod-Ionen zu den entsprechenden Monohalogen-bernsteinsäuren und von Xanthogenat- oder Sulfhydryl-Ionen zu Xanthogen- bzw. Mercapto-bernsteinsäure⁶⁾. Da die Einwirkung von Ammoniak auf die (+)-Lacton-äpfelsäure die Bildung von $d(+)$ - β -Malamidsäure zur Folge hat, so ergibt sich hieraus die d -Konfiguration für jene Säure, und da die (alkalische) Verseifung dieser mithin als $d(+)$ -Form zu bezeichnenden Lacton-äpfelsäure zu $d(+)$ -Äpfelsäure führt, so verläuft die Einwirkung des Hydroxyl-Ions auf die Lacton-äpfelsäure ohne sterische Umstellung. Aus Analogiegründen darf man dann schließen, daß auch die Addition von anderen Anionen ohne Umstellung vor sich gehen wird, und da sämtliche, in dieser Weise aus der $d(+)$ -Lacton-äpfelsäure entstehenden, halogen- und schwefel-substituierten Bernsteinsäuren linksdrehend sind, so hat man diese Säuren als $d(-)$ -Formen zu bezeichnen⁷⁾. Dies bedeutet umgekehrt, daß auch der Übergang einer aktiven Halogen-bernsteinsäure in die entgegengesetzt drehende Lacton-äpfelsäure ohne Umstellung erfolgt, was ebenfalls in Übereinstimmung mit gewissen theoretischen Vorstellungen über die sterischen Verhältnisse bei dieser Reaktion steht⁸⁾.

Während, wie oben gesagt⁹⁾, die Verseifung der $d(+)$ -Lacton-äpfelsäure mit Basen zu rechtsdrehender Äpfelsäure führt, erhält man bei ihrer Hydrolyse in mehr oder weniger sauren Lösungen linksdrehende Äpfelsäure⁹⁾; diese Reaktion ist also von einer sterischen Umstellung begleitet. In Zusammenhang hiermit steht, daß die in geringen Mengen bei alkalischen Zersetzungen der $d(-)$ -Monohalogen-bernsteinsäuren entstehende Äpfelsäure stets rechtsdrehend ist, während die aus denselben Säuren in sauren Systemen gebildete Äpfelsäure gewöhnlich Linksdrehung zeigt. Dies geht sowohl aus den klassischen Versuchen von Walden, wie aus den früher von mir ausgeführten hervor, und dasselbe zeigen die jetzt zur Vervollständigung besonders mit der $d(-)$ -Chlor-bernsteinsäure neu angestellten Versuche I—14 (S. 2205/7).

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle 1 zusammengestellt, in welcher H_2Cl_2 die $d(-)$ -Chlor-bernsteinsäure, H_2Br_2 die $d(-)$ -Brom-bernsteinsäure, $\text{UO}_2 \cdot [\alpha]_D$ das spez. Drehungsvermögen der erhaltenen Äpfelsäure¹⁰⁾ bedeutet, und die übrigen Bezeichnungen ohne weiteres verständlich sein dürften.

⁵⁾ Ark. Kemi, Mineral. Geol. **6**, Nr. 23, 10 [1917]; Svensk Kemisk Tidskrift **30**, 193 [1918].

⁶⁾ Außer den in den beiden voranstehenden Anmerkungen zitierten Abhandlungen siehe auch B. **47**, 167 [1914] und Ark. Kemi, Mineral. Geol. **6**, Nr. 1 [1915].

⁷⁾ Hierfür habe ich auch andere theoretische und experimentelle Gründe anführen können, vergl. B. **58**, 1822 [1925], **59**, 125 [1926].

⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **88**, 574 [1913]; B. **59**, 129 [1926].

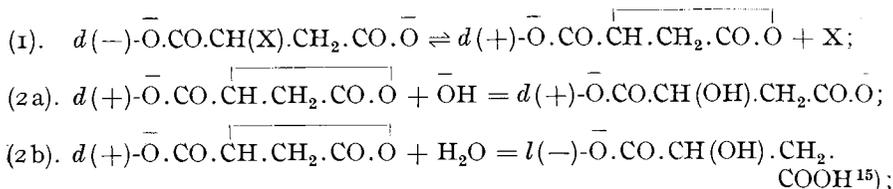
⁹⁾ siehe auch die Versuche 46 und 47 (S. 2209/10).

¹⁰⁾ In mit 4 Molen Ammoniak und 1 Mol. Uranylнитrat pro Mol. Äpfelsäure versetzten Lösungen gemäß P. Walden, B. **30**, 2889 [1897]. — Bei den von mir gewählten Konzentrationen findet man für reine $l(-)$ -Äpfelsäure $\text{UO}_2 \cdot [\alpha]_D = -436^{\circ}$, vergl. Journ. prakt. Chem. [2] **88**, 564 [1913]; dieser Wert wurde bei den Berechnungen der stereochemischen Zusammensetzung teilweise racemischer Produkte verwendet.

Tabelle 1.

Vers.-Nr.	Reaktionsbedingungen	UO ₂ -[α] _D	% d(+)-Form	% l(-)-Form
1	Na ₂ Cl _s in überwiegend schwach alkalischer Lösung bei 25°	+ 265°	80.4	19.6
2	Ungefähr wie in 1, aber Lösung niemals sauer und auf dem Wasserbad	+ 336°	88.5	11.5
3	Wie in 1, aber stärker alkalisch	+ 324°	87.2	12.8
4	„ „ 2, „ „ „	+ 370°	92.4	7.6
6	„ „ 4, „ „ „	+ 377°	93.2	6.8
7	„ „ 6, „ „ „	+ 368°	92.2	7.8
8	Na ₂ Cl _s in überwiegend schwach saurer Lösung bei 25°	— 139°	34.1	65.9
9	Na ₂ Brs, sonst wie in 8	— 150°	32.8	67.2
10	Ungefähr wie in 8, aber Wasserbad	— 218°	25.0	75.0
11	Na ₂ Cl _s sich selbst auf dem Wasserbade überlassen	— 220°	24.8	75.2
12	Na ₂ Brs, sonst wie in 11	— 209°	26.0	74.0
13	NaHCl _s , „ „ „ 11	— 133°	34.7	65.2
14	H ₂ Cl _s , „ „ „ 11	— 20°	47.7	52.3

Daß sterische Umstellung bei der Hydrolyse der Lacton-äpfelsäure eintritt, erschien indessen etwas überraschend, weil dies bei der Hydrolyse von Carbonsäure-estern, wie der Acetyl-mandelsäure¹¹⁾ und der Acetyl-äpfelsäure¹²⁾, nicht zu konstatieren war. Diese Schwierigkeit verschwand jedoch, als eine kinetische Untersuchung zeigte, daß die Hydrolyse bei der Lacton-äpfelsäure¹³⁾, ähnlich wie bei anderen β-Lactonen¹⁴⁾, aber in Gegensatz zu den Verhältnissen bei den übrigen Lactonen und bei den offenen Carbonsäure-estern, im allgemeinen ohne nennenswerte Mitwirkung des Wasserstoff-Ions verläuft. Da außerdem gewisse Andeutungen dafür vorliegen (siehe die Versuche 11—14), daß die aus der d(+)-Lacton-äpfelsäure entstehende Äpfelsäure um so weniger stark linksdrehend wird, je saurer die Lösung ist, so ergibt sich das folgende Schema als den sterischen Verhältnissen bei dem Übergang einer d(-)-Halogen-bernsteinsäure in Äpfelsäure entsprechend:



¹¹⁾ Al. Mc Kenzie und H. Humphries, Journ. chem. Soc. London **95**, 1105 [1909].

¹²⁾ B. Holmberg, B. **45**, 2997 [1912]; vergl. auch E. Fischer, A. **394**, 360 [1912], sowie K. Freudenberg und A. Noë, B. **58**, 2408 [1925].

¹³⁾ Svensk Kemisk Tidskrift **30**, 190 [1918].

¹⁴⁾ nach Hj. Johansson, Lunds Universitets Årsskrift, N. F., Avd. 2, Bd. **12**, Nr. 8 [1916].

¹⁵⁾ Ganz ausgeschlossen ist es vielleicht nicht, vergl. Svensk Kemisk Tidskrift **39**, 17 [1927], daß hierbei auch etwas d(+)-Äpfelsäure gebildet wird.

zweibasischen Säuren erklären. Außerdem hat der Austausch des Natrium-Ions gegen das kation-katalytisch viel wirksamere Calcium-Ion oder der Chlor-bernsteinsäure gegen die Brom-bernsteinsäure keinen innerhalb der Versuchsfehler²⁴⁾ merkbaren Effekt gehabt. Aus dem letzteren Umstand geht übrigens besonders deutlich hervor, daß die Reaktionen in ihren letzten Phasen identisch verlaufen sind, was ja auch die Gleichung (1) nicht nur erklärt, sondern direkt erfordert.

Tabelle 2.

Vers.-Nr.	Zusammensetzung der Lösung	UO ₂ -[α] _D	% <i>d</i> (+)-Form	% <i>l</i> (-)-Form
15	[Na ₂ Cl ₂] = 0.25	— 185 ⁰	28.8	71.2
16	[Na ₂ Brs] = 0.25	— 197 ⁰	27.4	72.6
17	[CaCl ₂] = 0.25	— 180 ⁰	29.4	70.6
18	[CaBrs] = 0.25	— 189 ⁰	28.3	71.7
11	[Na ₂ Cl ₂] = 0.5	— 220 ⁰	24.8	75.2
19	„ = 0.5, [NaCl] = 0.25	— 228 ⁰	23.9	76.1
12	[Na ₂ Brs] = 0.5	— 209 ⁰	26.0	74.0
20	„ = 0.5, [NaBr] = 0.25	— 214 ⁰	25.5	74.5
21	[CaCl ₂] = 0.5	— 194 ⁰	27.7	72.3
22	[CaBrs] = 0.5	— 196 ⁰	27.5	72.5
23	[Na ₂ Cl ₂] = 1.0	— 242 ⁰	22.3	77.7
24	[Na ₂ Brs] = 1.0 ²⁵⁾	— 241 ⁰	22.4	77.6

Die Gleichungen (2a) und (2b) machen aber scheinbar einige der Waldenschen Befunde unbegreiflich; denn in seinen Systemen mit Hydroxyden von Schwermetallen, wie von zweiwertigem Zinn, Blei, Cadmium und Kupfer, als Basen können nicht gut die Konzentrationen des Hydroxyl-Ions solche Beträge erreicht haben, daß die Reaktion (2a) dominierend gewesen ist, und gänzlich ausgeschlossen ist dies bei einem Versuch mit äquimolekularen Mengen *d*(-)-Chlor-bernsteinsäure und Kupferoxyd²⁶⁾, bei welchem jedoch rechtsdrehende Äpfelsäure erhalten wurde. Die Wasserstoff-Ion-Konzentration kann auch nicht groß genug gewesen sein, um auf Grund der Gleichung (2c) an der Rechtsdrehung schuld zu sein; statt des Wasserstoff-Ions können hier aber die Metall-Ionen infolge von Komplex-Katalyse¹⁶⁾ die Hydrolyse der *d*(+)-Lacton-äpfelsäure zu *d*(+)-Äpfelsäure bewirkt haben. Dies stimmt ja auch damit überein, daß von den Kationen der vier genannten Basen wenigstens das Blei- und das Kupfer-Ion notorisch zur Komplexbildung mit Oxy-säuren geeignet sind. Weitere Stützen für diese Auffassung liefern die in der Tabelle 3 zusammengestellten Ergebnisse der Versuche 25—45:

²⁴⁾ Diese sind allerdings aus verschiedenen Gründen nicht unbeträchtlich, aber da alle Versuche von mir selber und in möglichst gleichartiger Weise ausgeführt wurden, so dürften die Zahlen der Tabelle wenigstens untereinander gut vergleichbar sein.

²⁵⁾ Wegen der Schwerlöslichkeit der betreffenden Calciumsalze konnten keine Versuche mit ihnen bei dieser Konzentration angestellt werden; es ist deshalb nicht ausgeschlossen, daß die tatsächlichen Konzentrationen bei den Versuchen 21 und 22 infolge Ausfällung der Halogen-succinate kleiner als 0.5 Mol. im Liter gewesen sind.

²⁶⁾ B. 32, 1836 [1899].

Tabelle 3.

Vers.- Nr.	Zusammensetzung der Reaktionsgemische	UO ₂ -[α] _D	% <i>d</i> (+)- Form	% <i>l</i> (-)- Form
25	[MgCl ₂] = 0.2	— 151 ⁰	32.7	67.3
26	[MgBr ₂] = 0.2	— 155 ⁰	32.2	67.8
27	[BeCl ₂] = 0.2	— 40.6 ⁰	45.3	54.7
28	[BeBr ₂] = 0.2	— 36.4 ⁰	45.8	54.2
29	[Na ₂ Cl ₂] = 0.5, [Al ₂ (SO ₄) ₃] = 0.1	+ 19.7 ⁰	52.3	47.7
30	[Na ₂ Br ₂] = 0.5, „ = 0.1	+ 6.4 ⁰	50.7	49.3
31	[H ₂ Cl ₂] = 0.4, [CuSO ₄] = 0.2	— 26.2 ⁰	47.0	53.0
32	[H ₂ Br ₂] = 0.4, „ = 0.2	— 19.7 ⁰	47.7	52.3
33	[CuHCl ₂] = 0.4	+ 22.0 ⁰	52.5	47.5
34	[CuHBr ₂] = 0.4	+ 8.6 ⁰	51.0	49.0
12	[Na ₂ Br ₂] = 0.5	— 209 ⁰	26.0	74.0
35	„ = 0.5, [CuSO ₄] = 0.025	+ 6.7 ⁰	50.8	49.2
36	„ = 0.5, „ = 0.125	+ 94.2 ⁰	60.8	39.2
37	„ = 0.5, „ = 0.625	+ 49.9 ⁰	55.7	44.3
38	[CuBr ₂] = 0.1	+ 198 ⁰	72.7	27.3
39	[CuCl ₂] = 0.2	+ 225 ⁰	75.8	24.2
40	[CuBr ₂] = 0.2	+ 158 ⁰	68.1	31.9
41	[CuCl ₂] = 0.4	+ 207 ⁰	73.7	26.3
42	„ = 0.2, CuO fest 0.5 Mol.	+ 286 ⁰	82.8	17.2
43	[CuBr ₂] = 0.2, „ „ 0.5 „	+ 197 ⁰	72.6	27.4
44	[CuCl ₂] = 0.2, „ „ 1.0 „	+ 277 ⁰	81.8	18.2
45	[CuBr ₂] = 0.2, „ „ 1.0 „	+ 243 ⁰	77.9	22.1

Wie ersichtlich, begünstigt das Cupri-Ion die Bildung der *d*(+)-Äpfelsäure in so wirksamer Weise, daß diese Wirkung selbst in zweifellos sauren Lösungen merklich ist; aber auch die als Komplexbildner mit Oxy-säuren bekannten Beryllium- und Aluminium-Ionen lassen eine ähnliche Wirkung deutlich erkennen, während erwartungsgemäß das Magnesium-Ion sich nicht nennenswert von dem Calcium-Ion (siehe Tabelle 2) verschieden gezeigt hat. Daß der sterische Einfluß jener Ionen in Zusammenhang mit einer katalytischen Wirkung steht, geht aus der Parallelität zwischen den sterischen Verhältnissen hier und den kinetischen in der Mitteilung XIV¹⁶⁾ hervor, und daß es die Lacton-äpfelsäure ist, welche von dieser Katalyse betroffen wird, ergibt sich sowohl aus der Tabelle 8 dieser Mitteilung, wie aus den Versuchen 46—49 (S. 2209/10). Bei diesen Versuchen wurden nämlich identische Lösungen des Natriumsalzes der *d*(+)-Lacton-äpfelsäure entweder für sich oder nach Zusatz von Natron, Kupfersulfat oder Cadmiumsulfat erhitzt, wobei in der ersten, allmählich sauer werdenden Lösung eine linksdrehende Äpfelsäure entstand, während das Alkali und das Kupfersulfat die Bildung einer rechtsdrehenden und das Cadmiumsulfat die einer inaktiven Äpfelsäure verursachten.

In Übereinstimmung mit dem Einfluß des Cupri-Ions auf die Hydrolyse der Lacton-äpfelsäure wurde auch bei der Verseifung der *l*(-)-Acetyl-äpfelsäure mittels Kupferoxyds (Versuche 50 und 51) keine Umstellung beobachtet, sondern die *l*(-)-Äpfelsäure dabei zurückgewonnen.

Seit den Versuchen Waldens hat das Silber-Ion bei fast allen Untersuchungen über die sterischen Verhältnisse bei der Hydrolyse halogen-sub-

stituierter Säuren eine besondere Rolle gespielt. Bei meinen früheren Versuchen mit Halogen-bernsteinsäuren und Silberoxyd habe ich jedoch keinen anderen Einfluß des Silber-Ions konstatieren können, als eine starke Beschleunigung der Lactonisierung. Von einem etwas anderen Ausgangspunkt habe ich mich betreffs der Ursache dieser Beschleunigung der Ansicht von Euler und von Biilmann angeschlossen²⁷⁾, gemäß welcher zuerst ein organisches Kation mit positiv geladenem Kohlenstoff entsteht. Das Salz einer Halogen-bernsteinsäure wird dabei ein Zwitter-Ion $\bar{O}.CO.\overset{+}{C}H.CH_2.CO.\bar{O}$ geben, welches dann wohl momentan in das einwertige Anion der Lacton-äpfelsäure übergehen dürfte, während das entsprechende Kation bei einer freien Halogen-bernsteinsäure die Zusammensetzung $HO.CO.\overset{+}{C}H.CH_2.COOH$ zeigen muß. Von einem solchen Ion dürfte man erwarten können, daß es so langsam in Lacton-äpfelsäure (und Wasserstoff-Ion) übergeht, daß es auch in merkbarer Menge sich mit dem Wasser direkt zu Äpfelsäure und Wasserstoff-Ion umsetzen wird. Diese Umsetzung sollte unter sterischer Umstellung verlaufen²⁷⁾, und in Übereinstimmung hiermit geben die freien *d*(-)-Halogen-bernsteinsäuren bei Gegenwart von Silbernitrat stark linksdrehende Äpfelsäure, während ihre sauren oder neutralen Salze unter denselben Bedingungen sich nicht wesentlich anders als bei Abwesenheit des Silber-Ions verhalten, wie ein Vergleich zwischen den einander entsprechenden Zahlen der Tabellen 1 und 4 zeigt²⁸⁾.

Tabelle 4.

Vers.-Nr.	Zusammensetzung der Reaktionsgemische	UO ₂ -[α] _D	% <i>d</i> (+)-Form	% <i>l</i> (-)-Form
52	0.02 Mol. H ₂ Cl ₂ , 0.2 Mol. AgNO ₃ und 100 ccm Wasser	— 233°	23.3	76.7
53	Wie in 52, aber mit H ₂ Brs	— 240°	22.5	77.5
54	NaHCl ₂ , sonst wie in 52	— 137°	34.3	65.7
55	Wie in 54, aber mit NaHBrs	— 196°	27.5	72.5
56	Na ₂ Cl ₂ , sonst wie in 52	— 167°	30.8	69.2
57	Wie in 56, aber mit Na ₂ Brs	— 153°	32.4	67.6

Dank den Entdeckungen der Lacton-äpfelsäure, der reinen Wasser-Hydrolyse der β-Lactone und der Komplex-Katalyse scheinen mir somit die Verhältnisse bei den Übergängen der aktiven Monohalogen-bernsteinsäuren in Äpfelsäuren so ziemlich aufgeklärt zu sein. Leider haben die unbequemen analytischen Eigenschaften vieler der beteiligten Stoffe und die oft unvermeidliche Heterogenität der Reaktionsgemische eine streng exakte Prüfung der aufgestellten Formeln unmöglich gemacht; diese Schwierigkeit habe ich jedoch durch Anstellung um so zahlreicherer, qualitativer und quasi-quantitativer Versuche zu umgehen versucht. Was zum Schluß die Gesichtspunkte allgemeinerer Natur betrifft, welche sich aus meinen Beschäftigungen mit den hierhergehörigen Fragen ergeben haben, so begnüge ich mich mit einem

²⁷⁾ B. 59, 1571 [1926].

²⁸⁾ Zu bemerken ist, daß die Konzentrationen der Halogen-succinat-Ionen bei den Silber-Versuchen wegen der Schwerlöslichkeit der Silber-Halogen-succinate nur sehr klein gewesen sind.

Hinweis auf meine schon zitierten Berichte-Abhandlungen der späteren Jahre²⁹⁾ und, wie ich hoffe, auch auf allmählich erscheinende, weitere Mitteilungen.

Beschreibung der Versuche.

1. Arbeitsmaterialien.

Die zu den folgenden Versuchen benutzte *d*(-)-Chlor-bernsteinsäure wurde nach der in der voranstehenden Mitteilung gegebenen Vorschrift dargestellt und die *d*(-)-Brom-bernsteinsäure in analoger Weise aus je 15 g Asparaginsäure, 40 g Bromnatrium, 100 ccm 2-*n*. Bromwasserstoffsäure, 12–14 g Natriumnitrit usw. bereitet. Direkt konnten dabei 14 g praktisch reine Säure vom Äquiv.-Gew. 98.6 (ber. 98.5) und $[\alpha]_D = -75.0^{\circ}$ (für 0.6 g in 10 ccm Essigester) abgesaugt werden, während dann die Extraktion mit Äther noch 6–7 g Säure vom $[\alpha]_D = -67.5^{\circ}$ ergab. Nach Lösen von 27 g des direkt ausgeschiedenen Rohprodukts in 40 ccm heißem Wasser krystallisierten beim Abkühlen der Lösung mit Eis 23 g Säure heraus; bei nochmaligem Umkrystallisieren in derselben Weise blieben die Eigenschaften des Präparates unverändert. Diese reine *d*(-)-Brom-bernsteinsäure schmolz beim schnellen Erhitzen unt. Zers. bei 177–178°; sie zeigte das Äquiv.-Gew. 98.6 und das Drehungsvermögen:

0.6263 g Sbst., in Essigester zu 10.04 ccm gelöst: $\alpha_D = -4.73^{\circ}$, $[\alpha]_D = -75.8^{\circ}$, $[M]_D = -149.4^{\circ}$. — 0.6036 g Sbst., in absol. Alkohol zu 10.04 ccm gelöst: $\alpha_D = -3.91^{\circ}$, $[\alpha]_D = -65.0^{\circ}$, $[M]_D = -128.1^{\circ}$. — 0.6149 g Sbst., in Aceton zu 10.04 ccm gelöst: $\alpha_D = -4.50^{\circ}$, $[\alpha]_D = -73.5^{\circ}$, $[M]_D = -144.7^{\circ}$. — 0.6009 g Sbst., in Wasser zu 10.04 ccm gelöst: $\alpha_D = -2.62^{\circ}$, $[\alpha]_D = -43.8^{\circ}$, $[M]_D = -86.2^{\circ}$. — 0.6023 g Sbst., als saures Na-Salz in Wasser zu 10.04 ccm gelöst: $\alpha_D = -2.26^{\circ}$, $[\alpha]_D = -37.7^{\circ}$ und $[M]_D = -74.2^{\circ}$. — 0.6090 g Sbst., als neutrales Na-Salz in Wasser zu 10.04 ccm gelöst: $\alpha_D = -2.55^{\circ}$, $[\alpha]_D = -42.0^{\circ}$ und $[M]_D = -82.8^{\circ}$.

Durch Umkrystallisieren der durch Extraktion isolierten Säure zuerst aus der Mutterlauge des vorigen Präparates und dann aus reinem Wasser wurde ebenfalls ein reines Produkt erhalten.

Die zu den Versuchen 50 und 51 verwendeten Acetyl-äpfelsäuren waren dieselben Präparate, welche zu den kinetischen Messungen in Mitteilung XIV¹⁶⁾ benutzt wurden.

2. Stereochemische Versuche.

Versuch 1: 4.0 g *d*(-)-Chlor-bernsteinsäure wurden mit 46.9 ccm 1.12-*n*. Natronlauge neutralisiert, mit noch 2.30 ccm derselben Lauge versetzt und dann nach gewissen Zeiten bei 25° wieder in analoger Weise behandelt:

Zeit in Stunden	46	72	96	144	187	235	307	450
Lauge zur Neutralisation .	0.42	0.25	0.09	0.35	0.15	0.05	0.05	0.05
Lauge im Überschuß	2.26	2.25	2.30	2.20	2.15	2.10	2.05	2.20

Die Lösung wurde mit 30 ccm 2-*n*. Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade stark eingedunstet; nach dem Erkalten konnten dann 0.85 g Fumarsäure abfiltriert werden. Das Filtrat wurde mit 39 ccm Natronlauge neutralisiert, mit 4 g Chlorcalcium in 40 ccm Wasser versetzt und auf dem Wasserbade stark eingedunstet, wonach 2.8 g Calciummalat abgesaugt

²⁹⁾ siehe auch Svensk Kemisk Tidskrift **39**, 1 [1927].

werden konnten. Dies Salz enthielt in luft-trockner Form 21.18% Ca; als 2.35 g dieses Salzes durch Erwärmen mit 24.0 (ber. 24.4) ccm 1.02-*n*. Schwefelsäure zersetzt, der Gips in der Hitze abgenutscht und das Filtrat auf dem Wasserbade fast zur Trockne eingedunstet worden war, gab der Rückstand beim Behandeln mit Aceton nur eine unbedeutende Menge von ungelösten Salzen. Die Aceton-Lösung lieferte beim freiwilligen Verdunsten des Acetons eine Äpfelsäure, welche direkt in 20 ccm Wasser gelöst wurde, wonach 2.00 ccm der Lösung 19.52 ccm 0.1038-*n*. Baryt verbrauchten, 0.1358 g Säure entsprechend. 4.00 ccm der Lösung wurden mit 8.11 ccm 1-*n*. Ammoniak, 2.53 ccm 0.8-*m*. Uranyl-nitrat-Lösung und Wasser zu 20.0 ccm verdünnt, wonach das Gemisch³⁰⁾ $\alpha_D = +3.60^\circ$, $UO_2\text{-}[\alpha]_D = +265^\circ$ zeigte.

Versuch 2: Analog Versuch 1; die Lösung wurde aber auf dem Wasserbade erhitzt und die Lauge in Portionen von je 1 ccm hinzugesetzt in dem Maße wie der Phenolphthalein-Umschlag zu verblassen begann. Calciummalat 3.8 g mit 21.43% Ca und Äpfelsäure (nach dem Trocknen über Schwefelsäure) vom Schmp. 100—105°, Äquiv.-Gew. 67.5 (ber. 67.0) und $UO_2\text{-}[\alpha]_D = +336^\circ$.

Versuch 3: Wie Versuch 1, die Lauge aber in Portionen von 3—4 ccm zugefügt. Fumarsäure 1.6 g, 21.23% Ca enthaltendes Malat 1.6 g und Äpfelsäure von $UO_2\text{-}[\alpha]_D = +324^\circ$.

Versuch 4: Wie Versuch 2, die Lauge aber in Portionen von 5 ccm zugesetzt. Fumarsäure 0.5 g, 21.15% Ca enthaltendes Malat 3.4 g und Äpfelsäure von $UO_2\text{-}[\alpha]_D = +370^\circ$.

Versuch 5: Wie Versuch 1 oder 3, die Lösung aber sogleich mit 23 ccm überschüssiger Lauge versetzt. Fumarsäure 2.6 g (ber. 3.1 g) und Malat in zu kleiner Ausbeute, als daß die weitere Verarbeitung gelohnt hätte.

Versuch 6: Wie Versuch 4, die Lauge aber in zwei Portionen zu je 12 ccm zugefügt. Fumarsäure 1.1 g, 21.43% Ca enthaltendes Malat 2.8 g und Äpfelsäure von $UO_2\text{-}[\alpha]_D = +377^\circ$.

Versuch 7: Wie Versuch 4 oder 6, sogleich aber 25 ccm überschüssige Lauge zugesetzt. Fumarsäure 1.7 g, 21.81% Ca enthaltendes Malat 1.9 g und Äpfelsäure von $UO_2\text{-}[\alpha]_D = +368^\circ$.

Versuch 8: 4.0 g *d*(—)-Chlor-bernsteinsäure wurden mit 46.85 ccm 1.12-*n*. Natronlauge neutralisiert und die Lösung dann nach gewissen Zeiten bei 25° wieder mit derselben Lauge neutral gemacht (wegen allmählich eingetretener Verfärbung dürfte etwas zu viel Lauge hinzugesetzt worden sein):

Zeit in Stdn.	19	46	73	96	144	192	217	480
ccm Lauge	0.73	1.17	1.10	0.85	1.45	1.15	1.00	1.95
Zeit in Stdn.	624	787	1006	1296	1500	2500	3300	
ccm Lauge	0.95	0.80	0.75	0.70	0.65	0.85	0.50	

Die Lösung wurde dann mit 30 ccm 2-*n*. Salzsäure versetzt, mit Äther extrahiert und im übrigen wie in Versuch 1 weiter verarbeitet. Malat mit 20.67% Ca 3.4 g und Äpfelsäure von $UO_2\text{-}[\alpha]_D = -139^\circ$.

Versuch 9: Wie Versuch 8, aber mit *d*(—)-Brom-bernsteinsäure. Malat mit 20.94% Ca 3.6 g und Äpfelsäure von $UO_2\text{-}[\alpha]_D = -150^\circ$.

³⁰⁾ Hier wie bei den meisten übrigen Versuchen erstarrte die Lösung binnen kurzer Zeit zu einer gallert-artigen Masse, welche jedoch immer ein klares Filtrat gab. Das Filtrieren ging gewöhnlich langsam von statten; vom Monat März ab mußte dabei im Dunkelzimmer gearbeitet werden, weil die Lösungen sich sonst wegen der Einwirkung des Tageslichtes stark verfärbten und grünbraun bis braunschwarz wurden.

Versuch 10: Wie Versuch 8, aber Erhitzen der Lösung auf dem Wasserbade:

Zeit in Stdn.	1	2	4	8	16	32	65
ccm Lauge	16.30	0.80	0.90	0.95	1.00	1.05	0.90

Calciummalat 3.9 g mit 20.37% Ca und Äpfelsäure von $\text{UO}_2\text{-}[\alpha]_D = -218^\circ$.

Versuch 11: 3.8 g *d*(-)-Chlor-bernsteinsäure wurden mit 7.2 g Soda in 45 ccm Wasser neutralisiert und am Luft-Kühler 66 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung wurde dann mit 20.3 ccm 1.12-n. Natronlauge neutralisiert, mit 4 g Chlorcalcium in 40 ccm Wasser versetzt und stark auf dem Wasserbade eingedunstet. Dabei schieden sich 4.0 g Malat mit 21.07% Ca aus; die aus letzterem isolierte Äpfelsäure zeigte $\text{UO}_2\text{-}[\alpha]_D = -220^\circ$.

Versuch 12: Wie Versuch 11, aber mit *d*(-)-Brom-bernsteinsäure. Malat 4.05 g mit 20.98% Ca und Äpfelsäure von $\text{UO}_2\text{-}[\alpha]_D = -209^\circ$.

Versuch 13: Wie Versuch 11, aber die Säure nur zur Hälfte neutralisiert. Nach Zusatz von Salzsäure und Eindunsten wurden 0.3 g Fumarsäure erhalten; das Filtrat gab dann beim Verarbeiten in der gewöhnlichen Weise 3.0 g 18.55% Ca enthaltendes Malat. Die daraus isolierte Äpfelsäure wurde über Schwefelsäure getrocknet; sie zeigte dann den Schmp. ca. 120° bis 125°, das Äquiv.-Gew. 67.7 und $\text{UO}_2\text{-}[\alpha]_D = -133^\circ$.

Versuch 14: Eine Lösung von 8 g *d*(-)-Chlor-bernsteinsäure in 100 ccm Wasser wurde wie in Versuch 13 während 200 Stdn. erhitzt, wobei sich reichliche Mengen von Fumarsäure bildeten. Das Filtrat wurde mit Äther extrahiert und dann wie üblich weiter verarbeitet, wobei 2.2 g 21.38% Ca enthaltendes Malat gewonnen wurden; die daraus isolierte und über Schwefelsäure getrocknete Äpfelsäure zeigte den Schmp. ca. 120–125°, das Äquiv.-Gew. 68.1 und $\text{UO}_2\text{-}[\alpha]_D = -19.6^\circ$, korrr. -20.0° .

Versuch 15: Wie Versuch 11, Volumen aber 100 ccm. Malat 4.0 g mit 20.96% Ca und Äpfelsäure von $\text{UO}_2\text{-}[\alpha]_D = -183^\circ$.

Versuch 16: Wie Versuch 15, aber mit *d*(-)-Brom-bernsteinsäure. Malat 4.2 g mit 21.00% Ca und Äpfelsäure von $\text{UO}_2\text{-}[\alpha]_D = -197^\circ$.

Versuch 17: Wie Versuch 11, aber mit 2.5 g Calciumcarbonat statt der Soda und Wasser 98 ccm. Das ausgeschiedene Pulver wurde mit 10 ccm 2-n. Salzsäure in Lösung gebracht, das Gemisch rückwärts mit Natronlauge neutralisiert, mit 1 g Chlorcalcium versetzt und wie üblich weiter verarbeitet, wobei 4.2 g Malat mit 21.00% Ca und eine Äpfelsäure von $\text{UO}_2\text{-}[\alpha]_D = -180^\circ$ erhalten wurden.

Versuch 18: Wie Versuch 17, aber mit *d*(-)-Brom-bernsteinsäure. Malat 4.0 g mit 20.92% Ca und Äpfelsäure von $\text{UO}_2\text{-}[\alpha]_D = -189^\circ$.

Versuch 19: Wie Versuch 11, die Lösung aber auch 0.25-n. in Bezug auf das Kochsalz. Malat 3.9 g mit 20.69% Ca und Äpfelsäure von $\text{UO}_2\text{-}[\alpha]_D = -228^\circ$.

Versuch 20: Wie Versuch 12, die Lösung aber auch 0.25-n. in Bezug auf Bromnatrium. Malat 4.1 g mit 21.06% Ca und Äpfelsäure von $\text{UO}_2\text{-}[\alpha]_D = -214^\circ$.

Versuch 21: Wie Versuch 17, aber 48 ccm Wasser³¹⁾. Malat 3.9 g mit 20.98% Ca und Äpfelsäure vom Schmp. ca. 115–120°, Äquiv.-Gew. 67.3 und $\text{UO}_2\text{-}[\alpha]_D = -194^\circ$.

³¹⁾ Bei einem Versuch mit nur 23 ccm Wasser gab die Lösung sogleich beim Erwärmen eine reichliche Fällung, welche sich als fast wasser-freies *d*(-)-chlor-bernsteinsaures Calcium erwies: 0.5549 g an der Luft getrocknetes Salz verloren bei

Versuch 22: Wie Versuch 21, aber mit *d*(-)-Brom-bernsteinsäure. Malat: 3.9 g mit 21.07% Ca und Äpfelsäure von $UO_2-[\alpha]_D = -196^\circ$.

Versuch 23: Wie Versuch 11 oder 15, aber 25 ccm Wasser. Malat 3.8 g mit 21.17% Ca und Äpfelsäure von $UO_2-[\alpha]_D = -242^\circ$.

Versuch 24: Wie Versuch 23, aber mit *d*(-)-Brom-bernsteinsäure. Malat: 3.8 g mit 20.58% Ca und Äpfelsäure von $UO_2-[\alpha]_D = -241^\circ$.

Versuch 25: Eine Lösung von 0.02 Mol. = 5.0 g Magnesiumsulfat wurde mit Soda-Lösung versetzt, die Fällung nach einigen Tagen abfiltriert, mit Wasser gewaschen und dann mit 0.02 Mol. = 3.05 g *d*(-)-Chlor-bernsteinsäure und Wasser bis zu 100 ccm versetzt. Die dabei entstandene Lösung wurde wie üblich 48 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, dann mit 15 ccm 3-n. Schwefelsäure vermischt, auf dem Wasserbade fast zur Trockne eingedunstet und der Rückstand mit Aceton behandelt. Die dabei ungelöst gebliebenen Salze wurden abfiltriert; das Aceton wurde abdestilliert, der neue Rückstand in Wasser gelöst, genau mit Chlorbarium von Schwefelsäure befreit und das Filtrat vom Bariumsulfat wie gewöhnlich auf Calciummalat verarbeitet. Dabei wurden 2.9 g Malat mit 20.87% Ca und daraus eine Äpfelsäure von $UO_2-[\alpha]_D = -151^\circ$ erhalten.

Versuch 26: Wie Versuch 25, aber mit *d*(-)-Brom-bernsteinsäure. Malat: 3.2 g mit 20.96% Ca und Äpfelsäure von $UO_2-[\alpha]_D = -155^\circ$.

Versuch 27: Wie Versuch 25, aber mit 20 ccm einer 1-molaren Lösung von Berylliumnitrat statt des Magnesiumsulfats. Malat 2.6 g mit 20.62% Ca und Äpfelsäure von $UO_2-[\alpha]_D = -40.6^\circ$.

Versuch 28: Wie Versuch 27, aber mit *d*(-)-Brom-bernsteinsäure. Malat: 2.7 g mit 20.16% Ca und Äpfelsäure von $UO_2-[\alpha]_D = -36.4^\circ$.

Versuch 29: 3.05 g *d*(-)-Chlor-bernsteinsäure wurden mit 38.7 ccm 1.03-n. Natronlauge neutralisiert, mit 2.5 g Aluminiumsulfat „Kahlbaum“ versetzt und 60 Stdn. auf dem Wasserbade am Luft-Kühler erhitzt. Dabei entstand zuerst eine voluminöse, feinkörnige Fällung, welche aber nach etwa 1 Stde. wieder in Lösung gegangen war; beim Verarbeiten der erhitzten Lösung wie im Versuch 25 wurden 3.1 g Malat mit 20.85% Ca erhalten, und die daraus isolierte Äpfelsäure zeigte $UO_2-[\alpha]_D = +19.7^\circ$.

Versuch 30: Wie Versuch 29, aber mit *d*(-)-Brom-bernsteinsäure. Malat: 3.3 g mit 20.71% Ca und Äpfelsäure von $UO_2-[\alpha]_D = +6.4^\circ$.

Versuch 31: 0.02 Mol. = 3.05 g *d*(-)-Chlor-bernsteinsäure und 0.01 Mol. = 2.5 g Kupfersulfat wurden zusammen in 49 ccm Wasser gelöst und am Luft-Kühler 48 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, wonach beim Erkalten 0.5 g Fumarsäure auskristallisierten. Nach Absaugen dieser Säure wurde das Filtrat noch 12 Stdn. erhitzt; da hierbei keine Fumarsäure mehr entstand, wurde das Kupfer mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat eingedunstet. Hierbei wurden noch 0.25 g Fumarsäure gewonnen. Dann wurde die Schwefelsäure mittels Chlorbariums entfernt. Das Filtrat vom Barium-

125° 0.0062 g = 1.12% an Gewicht, und von dem so getrockneten Salz gaben dann 0.2877 g Sbst. 0.2057 g $CaSO_4$: ber. Ca 21.03%, gef. Ca 21.05%.

Bei einem anderen Versuch wurde die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, wobei sie bis zum nächsten Tag 1.8 g kristallinisches, stärker wasserhaltiges Salz ausschied: 0.5034 g an der Luft getrocknetes Salz verloren bei 125° 0.0552 g = 10.97% an Gewicht; von dem so getrockneten Salz gaben 0.2911 g Sbst. 0.2072 g $CaSO_4$, Ca = 20.95% und 0.2283 g Sbst. 0.1702 g $AgCl$; ber. Cl 18.61%, gef. Cl 18.44%.

sulfat wurde in gewöhnlicher Weise weiter verarbeitet, wobei 1.7 g Malat mit 20.70 % Ca erhalten wurden; die daraus isolierte Äpfelsäure zeigte $UO_2-[\alpha]_D = -26.2^{\circ}$.

Versuch 32: Wie Versuch 31, aber mit *d*(-)-Brom-bernsteinsäure. Fumarsäure 1.0 g und Malat mit 21.28 % Ca 1.6 g. Die daraus isolierte Äpfelsäure zeigte $UO_2-[\alpha]_D = -19.7^{\circ}$.

Versuch 33: 0.01 Mol. = 2.5 g Kupfersulfat wurden in Wasser gelöst und in der Hitze mit Natronlauge gefällt, wonach das Kupferoxyd durch Dekantieren gründlich mit Wasser gewaschen wurde. 0.02 Mol. = 3.05 g *d*(-)-Chlor-bernsteinsäure und Wasser bis zu 50 ccm wurden dann zugefügt und das Gemisch am Luft-Kühler und unter anfangs häufigem Umschütteln 60 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Verarbeiten gab die Lösung 2.9 g Malat mit 20.87 % Ca; die daraus isolierte Äpfelsäure zeigte $UO_2-[\alpha]_D = +22^{\circ}$.

Versuch 34: Wie Versuch 33, aber mit *d*(-)-Brom-bernsteinsäure. Malat 2.7 g mit 21.12 % Ca und Äpfelsäure von $UO_2-[\alpha]_D = +8.6^{\circ}$.

Versuch 35: 3.9 g *d*(-)-Brom-bernsteinsäure wurden mit Natronlauge neutralisiert, mit 0.25 g Kupfersulfat und mit Wasser bis zu einem Volumen von 40 ccm versetzt und die Lösung 48 Stdn. am Luft-Kühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Fällung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff usw. wurden dann 3.3 g 20.81 % Ca enthaltendes Malat erhalten; die daraus isolierte Äpfelsäure zeigte $UO_2-[\alpha]_D = +6.7^{\circ}$.

Versuch 36: Wie Versuch 35, aber Kupfersulfat 1.25 g. Malat 3.2 g mit 20.99 % Ca und Äpfelsäure von $UO_2-[\alpha]_D = +94.2^{\circ}$.

Versuch 37: Wie Versuch 35, aber Kupfersulfat 6.25 g. Nach Erkalten der erhitzten Lösung konnten 0.1 g Fumarsäure abgesaugt werden. Vor dem Neutralisieren des Filtrats vom Bariumsulfat wurde der größte Teil des Chlorwasserstoffs durch Eindampfen auf dem Wasserbade, Zusetzen von Wasser und wiederholtes Eindunsten entfernt. Malat 2.4 g mit 20.77 % Ca und Äpfelsäure von $UO_2-[\alpha]_D = +49.9^{\circ}$.

Versuch 38: Wie in Versuch 33 aus 0.02 Mol. = 5.0 g Kupfersulfat bereitetes Kupferoxyd wurde mit 0.02 Mol. = 3.9 g *d*(-)-Brom-bernsteinsäure und Wasser bis zu 200 ccm versetzt, wonach das Gemisch wie im Versuch 33 erhitzt und weiter verarbeitet wurde. Malat 3.2 g mit 21.08 % Ca und Äpfelsäure von $UO_2-[\alpha]_D = +198^{\circ}$.

Versuch 39: Wie Versuch 38, aber mit *d*(-)-Chlor-bernsteinsäure und Wasser zu 100 ccm. Malat 2.9 g mit 21.27 % Ca und Äpfelsäure von $UO_2-[\alpha]_D = +225^{\circ}$.

Versuch 40: Wie Versuch 39, aber mit *d*(-)-Brom-bernsteinsäure. Malat 3.0 g mit 21.13 % Ca und Äpfelsäure von $UO_2-[\alpha]_D = +158^{\circ}$.

Versuch 41: Wie Versuch 39, aber Wasser zu 50 ccm. Malat 2.8 g mit 21.25 % Ca und Äpfelsäure von $UO_2-[\alpha]_D = +207^{\circ}$.

Versuch 42: Wie Versuch 39, aber Oxyd aus 0.03 Mol. = 7.5 g Kupfersulfat und Erhitzen während 12 Stdn. und unter Turbinieren. Aus der dann homogenen Lösung wurden 3.0 g Malat mit 21.21 % Ca erhalten; die daraus isolierte Äpfelsäure zeigte $UO_2-[\alpha]_D = +286^{\circ}$.

Versuch 43: Wie Versuch 42, aber mit *d*(-)-Brom-bernsteinsäure. Malat 2.8 g mit 21.27 % Ca und Äpfelsäure von $UO_2-[\alpha]_D = +197^{\circ}$.

Versuch 44: Wie Versuch 42, aber Oxyd aus 0.04 Mol. = 10.0 g Kupfersulfat und 24-stdg. Erhitzen, wonach nur unbedeutende Mengen des Oxyds noch ungelöst waren. Malat mit 21.20 % Ca 3.1 g und Äpfelsäure von $UO_2-[\alpha]_D = +277^{\circ}$.

Versuch 45: Wie Versuch 44, aber mit *d*(-)-Brom-bernsteinsäure. Malat 3.2 g mit 20.98 % Ca und Äpfelsäure von $UO_2-[\alpha]_D = +243^{\circ}$.

Versuch 46: 20.0 g *d*(-)-Brom-bernsteinsäure wurden mit 196.5 ccm 1.03-n. Natronlauge neutralisiert und nach passenden Zeiten bei

25° mit den der Gleichung³²⁾ $0.217 = \frac{1}{0.4343 t} \log \frac{97.6}{97.6-x}$ entsprechenden Mengen 1.04-n. Silbernitrat-Lösung versetzt:

Zeit in Stdn.	0.5	1	1.5	2.5	3.5	5	7	9	10.5
ccm Ag-I.sg.	10.0	9.0	8.1	13.8	11.0	12.7	11.6	7.6	(13.8)

Nach noch 2 Stdn. wurde das Bromsilber abgenutscht und das Filtrat mit 22.0 ccm 1.03-n. Natronlauge neutralisiert, wonach 43.5 ccm 1.04-n. Silbernitrat-Lösung zugefügt wurden. Die dabei entstandene Fällung von Silbermalat wurde abgesaugt, das Filtrat mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und eine kleine Quantität dabei ausgeschiedenen Silberoxyds ebenfalls abfiltriert, wonach das 320 ccm betragende Filtrat in 4 gleiche Teile geteilt wurde. Der eine Teil der so dargestellten Lactomalat-Lösung wurde am folgenden Tage 12 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und dann mit ein wenig Chlornatrium versetzt. Nach Abfiltrieren einer Spur von Silberfällungen wurde die Lösung mit 11.6 ccm 1.03-n. Natronlauge neutralisiert, mit Chlorcalcium versetzt usw., wobei sie 2.8 g 20.86% Ca enthaltendes Malat lieferte; die aus diesem isolierte Äpfelsäure zeigte $UO_2[\alpha]_D = -92^\circ$.

Versuch 47: Ein anderer Teil der obigen Lactomalat-Lösung wurde mit 40 ccm 1-n. Natronlauge versetzt und nach Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur bis zum folgenden Tage 12 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, wonach er in der gewöhnlichen Weise verarbeitet wurde. Dabei wurden 2.5 g 21.14% Ca enthaltendes Malat erhalten; die aus letzterem isolierte Äpfelsäure zeigte $UO_2[\alpha]_D = +208^\circ$.

Versuch 48: Der dritte Teil der obigen Lactomalat-Lösung wurde mit 2.5 g Kupfersulfat versetzt und dann wie im Versuch 46 erhitzt. Nach Ausfällung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff und der Schwefelsäure mit Chlorbarium usw. wurden zum Schluß 2.8 g Malat mit 21.00% Ca erhalten; die daraus isolierte Äpfelsäure zeigte $UO_2[\alpha]_D = +105^\circ$.

Versuch 49: Der vierte Teil der Lactomalat-Lösung wurde mit 2.6 g Cadmiumsulfat versetzt und dann wie im Versuch 48 behandelt. Malat 2.9 g mit 20.68% Ca und Äpfelsäure von $UO_2[\alpha]_D = \pm 0.0^\circ$.

Versuch 50: 0.02 Mol. = 3.5 g *l*(-)-Acetyl-äpfelsäure wurden mit dem Kupferoxyd aus 0.03 Mol. = 7.5 g Kupfersulfat und mit 120 ccm Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, wobei nach etwa 45 Min. alles Oxyd in Lösung gegangen war. Nach weiteren 30 Min. wurde die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das Kupfersulfid abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbade etwas eingedunstet, dann mit 68 ccm 1.03-n. Natronlauge neutralisiert, mit 3 g Chlorcalcium in 30 ccm Wasser versetzt und auf dem Wasserbade stark eingeeengt, wobei 3.7 g Malat mit 21.30% Ca gewonnen wurden. Die daraus isolierte Äpfelsäure zeigte $UO_2[\alpha]_D = -403^\circ$, während die reine *l*(-)-Äpfelsäure unter denselben Verhältnissen $UO_2[\alpha]_D = -436^\circ$ zeigt.

Versuch 51: Wie Versuch 50, aber statt reiner *l*(-)-Säure wurde ein Gemisch von 0.7 g *l*(-)- und 2.8 g *d*, *l*-Acetyl-äpfelsäure genommen. Malat 3.7 g mit 21.09% Ca und Äpfelsäure von $UO_2[\alpha]_D = -51.4^\circ$, was der Zusammensetzung 44% *d*(+)- und 56% *l*(-)-Säure entspricht, während die benutzte Acetyl-äpfelsäure 40% *d*(+)- und 60% *l*(-)-Form enthielt.

Versuch 52: 0.02 Mol. = 3.05 g einer *d*(-)-Chlor-bernsteinsäure wurden in 80 ccm Wasser gelöst, mit 19.3 ccm 1.04-n. Silbernitrat-Lösung

³²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 88, 554 [1913].

versetzt und am Luft-Kühler 60 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen Chlorsilbers wurde das Filtrat mit Natronlauge neutralisiert und mit Chlorcalcium versetzt usw., wobei 3,0 g Malat mit 21,08% Ca erhalten wurden; die aus dem Ca-Salz isolierte Äpfelsäure zeigte $UO_2\text{-}[\alpha]_D = -233^0$.

Versuch 53: Wie Versuch 52, aber mit *d*(-)-Brom-bernsteinsäure und einer Erhitzungszeit von 5 Stdn. Malat 3,15 g mit 21,12% Ca und Äpfelsäure von $UO_2\text{-}[\alpha]_D = -240^0$.

Versuch 54: Wie Versuch 52, die Säure aber zur Hälfte mit 2,9 g Soda neutralisiert und nur 9-stdg. Erhitzen. Bei dem Zusatz der Silber-Lösung entstand eine kräftige Fällung von weißem, krystallinischem Silber-Chlor-succinat, welches dann schnell verschwand und durch Bromsilber ersetzt wurde. Malat 3,2 g mit 20,72% Ca und Äpfelsäure von $UO_2\text{-}[\alpha]_D = -137^0$.

Versuch 55: Wie Versuch 54, aber mit *d*(-)-Brom-bernsteinsäure und einer Erhitzungszeit von 4 Stdn. Malat 3,2 g mit 20,98% Ca und Äpfelsäure von $UO_2\text{-}[\alpha]_D = -196^0$.

Versuch 56: Wie Versuch 52 oder 54, die Säure aber vollständig mit 5,7 g Soda neutralisiert. Die Silber-Lösung gab eine sehr kräftige Fällung, welche beim Erhitzen schnell in Chlorsilber überging. Erhitzt wurde 5 Stdn. Malat 3,3 g mit 20,92% Ca und Äpfelsäure von $UO_2\text{-}[\alpha]_D = -167^0$.

Versuch 57: Wie Versuch 56, aber mit *d*(-)-Brom-bernsteinsäure. Malat 3,3 g mit 20,99% Ca und Äpfelsäure von $UO_2\text{-}[\alpha]_D = -153^0$.

Stockholm, Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, August 1927.

391. Bruno Emmert und Friedrich Brandl: Über innere Komplexsalze des α -[α' -Pyridyl]-pyrrols und Picolinsäure-amids.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 7. September 1927.)

Im Ätiophyllin steht nach den grundlegenden Arbeiten Willstätters, das Magnesium zwischen vier Pyrrol-Stickstoff-Atomen. Von diesen sind zwei sekundär. Sie sind unter Ersatz ihrer Wasserstoff-Atome mit dem Magnesium-Atom durch Hauptvalenzen verbunden. Zwei weitere Stickstoff-Atome sind durch Umlagerung der Pyrrolkerne in die Methylenform tertiär und binden das Magnesium durch Nebervalenz. Vom rein komplex-chemischen Standpunkt aus betrachtet, mußten voraussichtlich ähnliche Verbindungen entstehen, wenn die beiden letzteren Pyrrolkerne durch Pyridinkerne ersetzt wurden. Wir legten uns daher die Frage vor, ob das α -[α' -Pyridyl]-pyrrol (I) nicht besonders zur Bildung innerkomplexer Salze geeignet ist.

Das Pyridyl-pyrrol ist nach den Vorschriften von Tschitschibabin und Bylinkin¹⁾, sowie von Wibaut und Dingemans²⁾ ziemlich leicht zugänglich. Wir stellten es anfänglich nach einer etwas anderen Methode her, nämlich durch Einwirkung von α -Chlor-pyridin auf Pyrrol-Kalium, wobei zunächst das *N*-[α -Pyridyl]-pyrrol (II) entstand, dessen Pyrrolkern durch Überhitzen — ähnlich wie von Tschitschibabin angegeben — in α -Stellung gedreht wurde (I).

¹⁾ B. 56, 1745 [1923]. ²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 42, 1033 [1923].