

rung des Pinens stimmt vollkommen überein mit der von mir angegebenen¹⁰⁾. Die Bromierung des Pinens mit Bromdampf entspricht ebenfalls genau der von mir beschriebenen Methode¹¹⁾. Endlich sind krystallisierte Chlorderivate des Pinens bei Versuchen zur Abwehr von chlor-haltigen Gaskampfstoffen, mittels Terpentinsöls erhalten worden¹²⁾. Die Versuchsdaten über diese Verbindungen wird, wie ich hoffe, Hr. S. Saprykin hier veröffentlichen.

28. Januar 1928.

**79. Richard Kuhn und Theodor Wagner-Jauregg:
Über die Anzahl der isomeren Chlor-äpfelsäuren.
(Zur Stereochemie des tetraedrischen Kohlenstoffatoms, VII.)¹⁾**

[Aus d. Laborat. für allgem. u. analyt. Chemie d. Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich.]
(Eingegangen am 31. Januar 1928.)

Nach der Theorie von J. H. van't Hoff und A. Le Bel sind von einer Verbindung, die 2 ungleiche asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, 2 racemische und 4 optisch-aktive Formen zu erwarten. Von den Chlor-äpfelsäuren sollten jedoch nach den Angaben der Literatur neben den beiden Racematen 6 optisch-aktive Formen existieren.

Optische Antipoden der Chlor-äpfelsäure I von W. Lossen haben einerseits A. Sonn und W. Rosinsky²⁾ durch Spaltung mit Brucin erhalten. R. Kuhn und R. Zell³⁾ gewannen andererseits eine optisch-aktive Chlor-äpfelsäure durch Addition von Chlorwasserstoff an (–)-Äthylendioxyd-dicarbonensäure. Diese hätte mit einer der beiden Säuren von A. Sonn und W. Rosinsky identisch sein sollen, weil die *d,l*-Äthylendioxyd-dicarbonensäure durch Anlagerung von Salzsäure in Chlor-äpfelsäure I übergeht. Das war aber nicht der Fall, wie aus der folgenden Gegenüberstellung hervorgeht:

Autoren	Schmp. (°)	[α] _D ²⁰ i. Wasser (°)	Gibt durch	
			Hydrolyse:	Reduktion:
A. Sonn und W. Rosinsky ..	153	+ 14.0	<i>d</i> -Weinsäure	<i>d</i> -Äpfelsäure
R. Kuhn und R. Zell	165–166	– 7.5	„	„

Demnach würden sich von der Chlor-äpfelsäure I zwei Paare von optischen Antipoden ableiten, und von den rechtsdrehenden Komponenten würde die eine durch Hydrolyse *d*-Weinsäure, die andere aber *l*-Weinsäure liefern.

Da Isomerien, die auf Einschränkung der freien Drehbarkeit einer C-C-Bindung beruhen, in der Tat vorkommen⁴⁾, haben wir die Angaben von

¹⁰⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **20**, 141, 148 [1888]; B. **21**, Ref. 439, 440 [1888]; Jahresber. Chem. **1889**, 756.

¹¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **19**, 619 [1887]; C. **1890**, I 14; Jahresber. Chem. **1890**, 879.

¹²⁾ Otčet Imp. Jurjevskago Univ. za **1915**, 36, 52.

¹⁾ VI. Mitteilung: B. **60**, 1565 [1927].

²⁾ B. **58** 1688 [1925].

³⁾ B. **59**, 2514 [1926].

⁴⁾ Bei *o*-substituierten Diphensäuren.

A. Sonn und W. Rosinsky einer Nachprüfung unterzogen, obwohl die Voraussetzungen für eine Isomerie der angedeuteten Art durchaus nicht gegeben schienen. Die Klarlegung der Isomerie-Verhältnisse war unentbehrlich mit Rücksicht auf das Ziel der folgenden Abhandlungen, in denen wir die Chlor-äpfelsäuren zur Lösung des Problems der Waldenschen Umkehrung heranziehen.

Wir haben gefunden, daß bei Spaltung der Chlor-äpfelsäure I mit Brucin unter den Bedingungen von Sonn und Rosinsky aus dem schwerer löslichen Alkaloidsalz eine rechtsdrehende Chlor-äpfelsäure erhalten wird, die nach allen Eigenschaften den Antipoden der von R. Kuhn und R. Zell beschriebenen linksdrehenden Chlor-äpfelsäure darstellt. Die Angaben von Sonn und Rosinsky konnten in keiner Hinsicht bestätigt werden.

Die überzähligen Chlor-äpfelsäuren teilen damit das Schicksal, das der Crassulaceen-Äpfelsäure beschieden war⁵⁾.

Beschreibung der Versuche.

Die auf 65° erwärmte Lösung von 19.5 g Chlor-äpfelsäure (Schmp. 145°) in 150 ccm Wasser wurde mit einer auf 60° erwärmten Lösung von 30.4 g wasserfreiem Brucin in 225 ccm Alkohol + 750 ccm Wasser versetzt. Das nach einiger Zeit auskrystallisierte Brucin-Salz wog nach dem Trocknen über CaCl₂ 33 g und schmolz bei 190° unt. Zers. Aus dem Filtrat schieden sich beim Stehen über Nacht noch weitere 3.5 g ab.

Zur Gewinnung der aktiven Chlor-äpfelsäure aus dem Brucin-Salz eigneten sich das Schütteln des Salzes mit feuchtem, HCl-haltigem Äther, sowie die Zersetzung durch Kaliumbisulfat⁶⁾. Letztere Methode lieferte die (+)-Chlor-äpfelsäure I in sehr reiner Form. Aus 31.3 g Brucin-Salz (bei 110° getrocknet) erhielten wir 4.8 g (+)-Chlor-äpfelsäure. Aus den Mutterlaugen schieden sich beim Stehen über Nacht noch weitere 3.5 g ab. Zur Reinigung wurde auf Ton abgepreßt, in Äther (absol.) gelöst und bis zur eben beginnenden Trübung mit Benzin versetzt. Ausbeute 2.5 g vom Zers.-Pkt. 166—167°.

$$[\alpha]_D^{19} \text{ in Wasser} = +0.48^{\circ} \times 100/3.730 \times 1.894 = +6.80^{\circ} \quad (c = 3.73);$$

$$[\alpha]_D^{19} \text{ in Wasser} = +0.25^{\circ} \times 100/1.865 \times 1.894 = +7.07^{\circ} \quad (c = 1.87).$$

0.2096 g (+)-Chlor-äpfelsäure wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit $n/1$ -NaOH auf 25 ccm gebracht. Nach 3-stdg. Stehen wurden 20 ccm der Lösung angesäuert und mit $n/10$ -AgNO₃ nach Volhard titriert.

0.1677 g Sbst.: 9.70 ccm $n/10$ -AgNO₃. — C₄H₅O₅Cl (168.5). Ber. Cl 21.07. Gef. Cl 20.50.

Überführung der (+)-Chlor-äpfelsäure I in (+)-*trans*-Äthylenoxyd- α , β -dicarbonsäure.

Die zur eben angeführten Chlor-Bestimmung verwendete Lösung wurde vor dem Ansäuern polarisiert. $[\alpha]_D^{20} \text{ in Wasser} = (+1.29^{\circ} \times 100/0.8384 \times 2) \times 168.5/132.0 = +98.3^{\circ}$ (auf Äthylenoxyd-dicarbonsäure ber.). Nach

⁵⁾ H. Franzen und R. Ostertag, B. 55, 2995 [1922].

⁶⁾ K. Freudenberg, B. 47, 2027 [1914], u. zw. S. 2035. — Verfärrt man zur Freilegung der Säure wie Sonn und Rosinsky, indem man das Brucin-Salz mit verd. Natronlauge schüttelt, so bildet sich durch HCl-Abspaltung die aktive *trans*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure, deren Bariunnsalz dann beim Schütteln mit HCl-haltigem Äther wieder in Chlor-äpfelsäure verwandelt wird.

R. Kuhn und R. Zell³⁾ ist für das sekundäre Ion der (-)-*trans*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure $[\alpha]_D^{18} = -97.1^0$. Durch den quantitativen Übergang unserer aktiven Chlor-äpfelsäure in aktive *trans*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure ist ihre optische Reinheit bewiesen.

Umwandlung der (+)-Chlor-äpfelsäure I in *l*-Weinsäure.

1.3056 g (+)-Chlor-äpfelsäure wurden in 35 ccm Wasser gelöst und 15 Stdn., nach Zugabe von 20 ccm Wasser noch weitere 50 Stdn., unter Rückfluß gekocht. Nach dem Verdünnen auf 100 ccm fanden wir: $[\alpha]_D^{18.5} = (-0.16^0 \times 100/1.3056 \times 2) \times 168.5/150.1 = -6.87^0$ in Wasser (auf Weinsäure ber.). $[\alpha]_D$ der Weinsäure beträgt für diese Konzentration etwa 13.5⁰; durch Erhitzen mit Mineralsäuren wird aber das spez. Drehungsvermögen erniedrigt⁷⁾.

Nach Sonn und Rosinsky war an dieser Stelle *d*-Weinsäure zu erwarten.

Untersuchung der leichter löslichen Fraktionen.

Aus der Äther-Benzin-Mutterlauge fielen bei längerem Stehen noch 1.3 g Krystalle vom Schmp. 151⁰ aus. Diese Fraktion zeigte mithin den von Sonn und Rosinsky angegebenen Schmelzpunkt. Sie stellte aber, wie aus den optischen Daten ersichtlich, ein Gemisch der *rac.* und der (+)-Chlor-äpfelsäure I dar.

$[\alpha]_D^{18.5} = +0.17^0 \times 100/2.4618 \times 2 = +3.45^0$ (entsprechend einem Gehalt von 49.3% optisch-aktiver Säure).

0.2462 g + 5 ccm *n*/₁-NaOH wurden mit Wasser zu 25 ccm aufgefüllt und 24 Stdn. stehen gelassen. 20 ccm dienen zur Titration nach Volhard.

0.1970 g Sbst.: 11.36 ccm *n*/₁₀-AgNO₃. — C₄H₅O₅Cl. Ber. Cl 21.07. Gef. Cl 20.45.

Die zur Chlor-Bestimmung angesetzte Lösung wurde vor dem Ansäuern polarisiert:

$[\alpha]_D^{18} = (+0.77^0 \times 100/0.9848 \times 2) \times 168.5/132.0 = +49.9^0$ (entsprechend einem Gehalt von 50.8% an aktiver Verbindung).

Umwandlung in *l*-Weinsäure: 0.8616 g der Chlor-äpfelsäure wurden in 50 ccm Wasser 88 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Wir fanden:

$[\alpha]_D^{20} = (-0.12^0 \times 100/1.7332 \times 2) \times 168.5/150.1 = -3.92^0$ (auf Weinsäure ber.).

80. Richard Kuhn und Theodor Wagner-Jauregg: Die Konfiguration der Chlor-äpfelsäuren. (Zur Stereochemie des tetraedrischen Kohlenstoffatoms, VIII. ¹⁾).

[Aus d. Laborat. für allgem. u. analyt. Chemie d. Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich.]
(Eingegangen am 31. Januar 1928.)

Die beiden bekannten Chlor-äpfelsäuren leiten sich ab von der *meso*-Weinsäure und von der Traubensäure durch Ersatz je einer OH-Gruppe gegen Chlor. Eine Entscheidung über die Konfiguration ist durch Spal-

⁷⁾ H. Landolt, B. 13, 2329 [1880].

¹⁾ VII. Mitt. voranstehend.