

R. Kuhn und R. Zell<sup>3)</sup> 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 13.5<sup>0</sup>; durch Erhitzen mit Mineralsäuren wird aber das spez. Drehungsvermögen erniedrigt<sup>7)</sup>.

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. 151<sup>0</sup> 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*/<sub>1</sub>-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*/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>. — C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>Cl. 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. <sup>1)</sup>).

[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-

<sup>7)</sup> H. Landolt, B. 13, 2329 [1880].

<sup>1)</sup> VII. Mitt. voranstehend.

tung in optische Antipoden nicht zu erbringen, weil auch die der *meso*-Weinsäure entsprechende Chlor-äpfelsäure keine Symmetrie-Ebene besitzt. In der Tat ist es gelungen, beide Chlor-äpfelsäuren in optische Antipoden aufzulösen<sup>2)</sup>.

Durch chemische Überführung der Chlor-äpfelsäuren in Verbindungen, deren Konfiguration auf Grund der Spaltbarkeit feststeht, z. B. Dichlor-bernsteinsäure oder Weinsäure, läßt sich mit Rücksicht auf Umkehrungs-Erscheinungen das Problem ebenfalls nicht lösen. Man konnte zwar durch Heranziehung des Prinzips der optischen Superposition zeigen, daß die linksdrehende Chlor-äpfelsäure I aus je  $\frac{1}{2}$  Mol. rechtsdrehender Weinsäure und linksdrehender Dichlor-bernsteinsäure aufgebaut zu denken ist<sup>3)</sup>. Das ist aber für die Konfigurations-Ermittlung der Chlor-äpfelsäuren unzureichend, solange nicht feststeht, ob die Stellung der Chloratome in der rechtsdrehenden Dichlor-bernsteinsäure übereinstimmt mit der Stellung der OH-Gruppen in der rechtsdrehenden Weinsäure oder nicht. Gelingt es umgekehrt, auf irgend einem Wege die Konfiguration der Chlor-äpfelsäuren zu ermitteln, so wären damit die aktiven Dichlor-bernsteinsäuren mit den Weinsäuren stereochemisch verknüpft.

Wir haben uns für den letzteren Weg entschieden. Zu diesem Zwecke wurden möglichst verschiedene physikalische Eigenschaften der beiden *d, l*-Chlor-äpfelsäuren und ihrer Diäthylester verglichen mit den entsprechenden Konstanten der *meso*- und *racem.*-Formen der Dichlor- und Dioxy-bernsteinsäuren. Es kam darauf an, welche Cl-OH-Säure mit ihren Eigenschaften besser zwischen die beiden *meso*-Formen der Cl-Cl- und der OH-OH-Säure paßt, und ob wirklich die andere Cl-OH-Säure sich ebensogut zwischen die *rac.* Cl-Cl- und die *rac.* OH-OH-Säure einreihen läßt.

#### i. Die Schmelzpunkte der Säuren<sup>4)</sup>.

Es schmilzt von den Dioxy-bernsteinsäuren die *d, l*-Form höher als die *meso*-Form, während für die Dichlor-bernsteinsäuren das Umgekehrte zutrifft. Zwischen den Chlor-oxy-bernsteinsäuren ist der Unterschied nur gering. Die Schmelzpunkts-Unterschiede zwischen den *racem.* und *meso*-Formen  $\Delta_{r-m}$  ändern sich beim Übergang von der OH-OH- zur Cl-OH- und von der Cl-OH- zur Cl-Cl-Säure gleich stark, wenn man der Cl-OH-Säure (I) jenen räumlichen Bau zuordnet, bei dem eine OH-Gruppe der *meso*-Weinsäure durch Chlor vertreten wird.

Tabelle I.

Schmelzpunkte der Dioxy-, Chlor-oxy- und Dichlor-bernsteinsäuren.

	<i>racem.</i>	<i>meso</i> -	$\Delta_{r-m}$
OH-OH-Bernsteinsäure . . . . .	205 <sup>0</sup>	140 <sup>0</sup>	+65 <sup>0</sup> } 53 <sup>0</sup>
Cl-OH- „ . . . . .	157 <sup>0</sup> (II)	145 <sup>0</sup> (I)	+12 <sup>0</sup> } 53 <sup>0</sup>
Cl-Cl- „ . . . . .	173 <sup>0</sup>	215 <sup>0</sup>	-42 <sup>0</sup> } 54 <sup>0</sup>

<sup>2)</sup> R. Kuhn und F. Ebel, B. 58, 919 [1925]; R. Kuhn und R. Zell, B. 59, 2514 [1926]; R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg, voranstehend Mitteilung.

<sup>3)</sup> R. Kuhn und R. Zell, a. a. O. <sup>2)</sup>, u. zw. S. 25 6.

<sup>4)</sup> F. Ebel, Molekulare Geometrie und Reaktionsverlauf. Dissertat., Univ. München 1925. S. 23.

Würde man umgekehrt die Chlor-äpfelsäure II zwischen die *meso*-Dioxy- und *meso*-Dichlor-bernsteinsäure stellen, so würden die Änderungen der Schmelzpunkts-Differenzen  $77^{\circ}$  und  $30^{\circ}$  betragen.

## 2. Die Siedepunkte der Ester.

*meso*-Weinsäure- und *meso*-Dichlor-bernsteinsäure-diäthylester siedend niedriger als die entsprechenden *rac.* Ester. Unter der Annahme, daß der Unterschied zwischen den Chlor-oxy-bernsteinsäure-estern im gleichen Sinne liegt, folgt für die Chlor-äpfelsäure I wiederum die *meso*-Anordnung der Substituenten.

Tabelle 2.

Siedepunkte<sup>5)</sup> der Dioxy-, Chlor-oxy- und Dichlor-bernsteinsäure-diäthylester.

Ester der	<i>racem.</i> Form	<i>meso</i> -Form
OH-OH-Bernsteinsäure . . . . .	158 <sup>0</sup> (14 mm)	157.5 <sup>0</sup> (14 mm)
Cl-OH- „ . . . . .	153.5 <sup>0</sup> (14 mm) (II)	151.5 <sup>0</sup> (14 mm) (I)
Cl-Cl- „ . . . . .	129.5 <sup>0</sup> (12.5 mm)	125.5 <sup>0</sup> (12.5 mm)

Bei den Estern (Dimethyl- und Diäthyl-) der Dimethyl- und Diäthyl-bernsteinsäuren findet man gleichfalls für die *rac.* Verbindungen den höheren Siedepunkt<sup>6)</sup>.

## 3. Brechungsindices der Ester.

Da die Ester bei Zimmer-Temperatur teils flüssig, teils fest sind, wurden die Brechungsindices wie auch die im nächsten Absatz angeführten Dichten bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur des höchstschmelzenden Esters bestimmt.

Tabelle 3.

Brechungsindices der Diäthylester substituierter Bernsteinsäuren bei 64.5<sup>0</sup>.

Diäthylester der	<i>racem.</i> Form	<i>meso</i> -Form
OH-OH-Bernsteinsäure . . . . .	1.4246	1.4315
Cl-OH- „ . . . . .	1.4305 (II)	1.4321 (I)
Cl-Cl- „ . . . . .	1.4296	1.4266

Von den OH-OH-Estern hat somit die *meso*-Form, von den Cl-Cl-Estern die *racem.* Form den höheren Brechungsindex. Für die Richtigkeit der Einordnung der Cl-OH-Ester in der Weise, wie dies in Tabelle 3 geschehen ist, scheint die Tatsache zu sprechen, daß in diesem Falle die Brechungsindices beider Cl-OH-Ester größer sind, sowohl als der des dazu gehörigen OH-OH- wie auch der des zugehörigen Cl-Cl-Esters. Würde die Einordnung in anderer Weise geschehen, so stünde der Brechungsindex des Cl-OH-II-Esters zwischen den Werten der entsprechenden OH-OH- und Cl-Cl-Ester, während der Brechungsindex des Cl-OH-I-Esters größer als jener der beiden zugehörigen OH-OH- und Cl-Cl-Ester wäre. Das Dispersionsvermögen der beiden Chlor-äpfelsäure-ester (Tab. 10) stimmt untereinander und mit dem der Dioxy- und Dichlor-ester sehr nahe überein.

<sup>5)</sup> Alle Siedepunkte wurden unter gleichartigen Bedingungen mit demselben abgekürzten Thermometer bestimmt.

<sup>6)</sup> Beilstein-Handbuch, 4. Aufl., II. Bd., S. 667f. und 702f.

## 4. Molekularvolumina der Ester.

Tabelle 4.

Spez. Gewicht und Mol.-Vol. der Diäthylester bei 99°.

	Mol.-Gew.	$d_4^{99}$	Mol.-Vol.	$\Delta_{r-m}$
<i>rac.</i> OH-OH .....	206.11	1.1246	183.3	+ 1.7
<i>meso</i> -OH-OH .....	206.11	1.1350	181.6	
Cl-OH II .....	224.56	1.1496	195.3	+ 1.0
Cl-OH I .....	224.56	1.1560	194.3	
<i>rac.</i> Cl-Cl .....	243.01	1.1636	208.9	- 2.6
<i>meso</i> -Cl-Cl .....	243.01	1.1490	211.5	

Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, daß von den Weinsäure-estern die *meso*-Form, von den Dichlor-bernsteinsäure-estern dagegen die *rac.* Form größere Dichte besitzt. Die Zahlen der letzten Spalte sind wohl keine einfachen Funktionen des Molekülbaues, da die Ester in flüssigem Zustande in verschiedenem, noch nicht näher bekanntem Maße assoziiert sind, die Hydroxylgruppen enthaltenden Ester vermutlich viel stärker als die der Dichlorbernsteinsäuren, wie es auch die Gefrierpunkts-Erniedrigungen der Lösungen in Benzol zeigen (vergl. Absatz 5).

Von den Estern (Dimethyl- und Di-*akt.*-amyl-) der Dimethyl- und Diäthyl-bernsteinsäuren zeigen die *rac.* Verbindungen größere Dichte als die *meso*-Formen<sup>7)</sup>.

## 5. Assoziation der Ester in Benzol-Lösung.

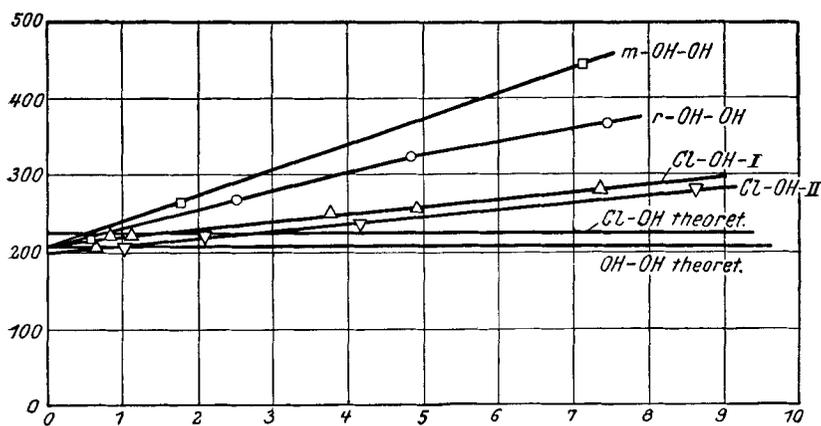
Durch Bestimmung der Gefrierpunkts-Erniedrigung haben wir gefunden, daß die Diäthylester der beiden Dichlor-bernsteinsäuren bis zu einer Konzentration von etwa 3% das einfache Molekulargewicht aufweisen. Bei den Estern der Chlor-äpfelsäuren nimmt aber das Molekulargewicht mit steigender Konzentration beträchtlich zu. In 7-proz. Lösung wird etwa das 1.25-fache des theoretischen Wertes beobachtet. Die Assoziation wächst bei den Estern der Cl-OH-I-Säure und Cl-OH-II-Säure in genau gleicher Weise. Bei den Estern der Traubensäure<sup>8)</sup> und *meso*-Weinsäure ist die Assoziation viel stärker, und hier ergibt sich auch ein bedeutender Unterschied zwischen den beiden Isomeren (Fig. 1). In 7-proz. benzolischer Lösung findet man für *meso*-Weinsäure-diäthylester etwa das doppelte Molekulargewicht wie in großer Verdünnung.

<sup>7)</sup> Sie gleichen den Dichlor-bernsteinsäure-estern vermutlich deshalb, weil sie frei von Hydroxylgruppen sind, welche die Assoziation zu begünstigen scheinen. Wahrscheinlich ist  $\Delta_{r-m}$  in Tab. 4 für die Chlor-äpfelsäure-ester infolge der Anwesenheit freier Hydroxylgruppen positiv wie bei den Weinsäure-estern.

<sup>8)</sup> Die Assoziation des *d*-Weinsäure-diäthylesters haben schon P. Walden, B. **39**, 666 [1906], und T. S. Patterson, B. **38**, 4092 [1905], gemessen. Die Assoziation ist gleich derjenigen des von uns gemessenen Traubensäure-esters. Die Chlor-äpfelsäure-ester sind sehr angenähert gleich assoziiert wie der von den genannten Autoren gemessene Äpfelsäure-ester. Brom-bernsteinsäure-ester ist nach P. Walden im flüssigen Zustande nicht assoziiert, wie aus den Temperatur-Koeffizienten der Oberflächenspannung (E ö t v ö s) folgt.

Die Versuche ergeben, daß nur die OH-haltigen Verbindungen Assoziation aufweisen. Da aber zwischen den Estern der beiden Chlor-äpfelsäuren keine Unterschiede aufgefunden wurden, ist eine stereochemische Zuordnung nicht möglich.

Fig. 1..



Abzissen: Konzentration der Benzol-Lösung in %.

Ordinaten: Gefundene Molekulargewichte.

Die horizontalen Geraden geben das einfache Molekulargewicht an.

## 6. Löslichkeit der Säuren.

Die Chlor-äpfelsäuren sind in Wasser viel leichter löslich als die symmetrisch gebauten Dioxy- und Dichlor-bernsteinsäuren. Die Löslichkeit der Chlor-äpfelsäuren I und II stimmt in Wasser von 0° genau überein. Daher läßt sich eine stereochemische Zuordnung nicht vornehmen. Es ist auffallend, daß die Unterschiede der molaren Löslichkeit zwischen den isomeren Dioxy- und den isomeren Dichlor-bernsteinsäuren nahezu gleich sind, aber entgegengesetztes Vorzeichen besitzen.

Tabelle 5.

Löslichkeiten der Dioxy-, Chlor-oxy- und Dichlor-bernsteinsäuren in Wasser bei 0°.

Säure	g/100 ccm Lösung	Mole/100 ccm Lösung
<i>racem.</i> OH-OH .....	8.26	0.055
<i>meso</i> -OH-OH .....	50.7	0.34
Cl-OH II .....	85.2	0.51
Cl-OH I .....	85.0	0.51
<i>racem.</i> Cl-Cl .....	64.0	0.34
<i>meso</i> -Cl-Cl .....	12.0	0.064

## 7. Adsorptions-Verhalten der Säuren.

Aus wäßriger Lösung werden durch Carbo medicinalis E. Merck am besten adsorbiert die Dichlor-bernsteinsäuren (59–60%), dann folgen die Chlor-äpfelsäuren (49–50.5%) und endlich Traubensäure und *meso*-Weinsäure (42 bzw. 40.5%). Die Reihenfolge der Adsorbierbarkeit ist von derjenigen

der Löslichkeit gänzlich verschieden. Die Hydroxylgruppen scheinen der Adsorbierbarkeit entgegen zu wirken. Die Unterschiede zwischen den Isomeren sind zu gering, um sie in Beziehung zur Konfiguration setzen zu können.

Tabelle 6.

Adsorption der Dioxy-, Chlor-oxy-, Dichlor- und Dibrom-bernsteinsäuren aus wäßriger Lösung an Kohle.

Säure	5 ccm d. Lösung verbrauchen ccm 0.1-n. NaOH zur Neu- tralisation			adsorb. %	t (°)	Tierkohle g	ge- schüttelt Stdn.
	vor der Adsorpt.	nach der Adsorpt.	d. Ads. entspr.				
<i>r</i> -OH-OH .	32.88	19.04	13.84	42.2	21.5	1.00	2
<i>m</i> -OH-OH .	32.98	19.60	13.38	40.6	21	1.00	2
OH-Cl II	32.90	16.23	16.67	50.6	22	1.00	2 <sup>1/4</sup>
OH-Cl I.	32.88	16.73	16.15	49.1	22	1.00	2
OH-Cl I.	32.88	16.62	16.26	49.4	22	1.00	4 <sup>1/8</sup>
<i>r</i> -Cl-Cl ...	33.02	13.33	19.69	59.4	21	1.00	2
<i>m</i> -Cl-Cl ...	32.80	13.18	19.62	59.8	21	1.00	2
<i>m</i> -Cl-Cl ...	6.04	2.14	3.90	64.6	21.5	0.25	2
<i>r</i> -Br-Br ...	6.15	2.25	3.90	63.4	23.5	0.25	2
<i>m</i> -Br-Br ..	6.11	1.74	4.37	71.6	23.5	0.25	2
<i>m</i> -Cl-Cl ...	6.13	0.41	5.72	93.4	Zimmer- tem- peratur	1.00	4
<i>r</i> -Br-Br ..	6.15	0.62	5.53	90.0		1.00	4
<i>m</i> -Br-Br ..	6.11	0.50	5.61	91.7		1.00	4

Je 10 ccm der Lösungen vom angegebenen Titer wurden mit der angegebenen Menge Carbo medicinalis Merck, die aus der letzten Spalte ersichtliche Zeit geschüttelt. Nach dem Zentrifugieren wurden 5 ccm der Lösung titriert.

Nach 2-stdg. Schütteln ist das Adsorptions-Gleichgewicht praktisch eingestellt, wie aus den beiden Versuchen mit der Chlor-äpfelsäure I ersichtlich ist, wobei das eine Mal 2, das andere Mal 4<sup>1/4</sup> Stdn. geschüttelt wurde.

### 8. Dipolmomente der Ester.

Hr. Dr. H. Sack hat am Institut von Hrn. Prof. P. Scherrer die Dipolmomente der Dioxy-, Chlor-oxy- und Dichlor-bernsteinsäure-diäthylester in Benzol-Lösung gemessen. Die Unterschiede zwischen den Isomeren sind mit Rücksicht auf die beträchtliche Abhängigkeit der Dipolmomente von der Konzentration, welche bei den chlor-haltigen Verbindungen zutage tritt, nicht unmittelbar für die Erkennung der konfigurativen Zusammenhänge verwendbar.

Hr. Dr. Sack, der die Versuche bei Hrn. Prof. P. Debye in Leipzig fortsetzt, gedenkt, über die Ergebnisse an anderer Stelle zu berichten.

### 9. Dissoziationskonstanten der Säuren.

Tabelle 7.

Dissoziationskonstanten der Dioxy-, Chlor-oxy- und Dichlor-bernsteinsäuren.

Säure	$K_1 \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^4$	$K_1/K_2$	$K_1/K_{2,m}; K_1/K_{2,r}$
<i>racem.</i> OH-OH .....	1.1 <sub>7</sub>	0.58 <sub>9</sub>	20	2.4
<i>meso</i> -OH-OH .....	0.77 <sub>5</sub>	0.16 <sub>9</sub>	48	
Cl-OH II .....	6.3 <sub>5</sub>	2.6 <sub>3</sub>	24	2.0
Cl-OH I .....	4.9 <sub>6</sub>	1.0 <sub>1</sub>	48	
<i>racem.</i> Cl-Cl .....	37.2	18.0	21	1.8
<i>meso</i> -Cl-Cl .....	36.1	9.40	38	

Nach Tabelle 7 sind die Quotienten  $K_1/K_2$  für die *meso*-Dioxy- und *meso*-Dichlor-säuren etwa doppelt so groß wie für die isomeren *racem.* Säuren. Für die Chlor-oxy-säuren ergeben sich Quotienten, die sich ebenfalls wie 1 : 2 verhalten. Den größeren  $K_1:K_2$ -Wert zeigt die Chlor-äpfelsäure I, der wir demgemäß die *meso*-Konfiguration zuschreiben.

Daß bei *meso*-disubstituierten Bernsteinsäuren das Verhältnis  $K_1:K_2$  größer ist, als bei den entsprechenden *racem.* Verbindungen, fanden wir bei den Diphenyl-bersteinsäuren bestätigt (Tab. 8). Es liegt aber keine allgemein gültige Gesetzmäßigkeit vor. Bei den Dibrom-bersteinsäuren ist der Quotient  $K_1:K_2$  für die *racem.* Säure größer (51) als für die *meso*-Säure (15). Es ist recht bemerkenswert, daß das Verhältnis der Dissoziationskonstanten durch Chlor und Brom in entgegengesetztem Sinne beeinflusst wird. Die Chlor-brom-bersteinsäuren nehmen in gewissem Sinne eine Mittelstellung ein, indem die *rac.* Cl-Br-Verbindung ( $K_1:K_2 = 20$ ) mit der *rac.* Dichlor-säure ( $K_1:K_2 = 21$ ), und die *meso*-Cl-Br-Verbindung ( $K_1:K_2 = 15$ ) mit der *meso*-Dibrom-säure ( $K_1:K_2 = 15$ ) übereinstimmt.

Tabelle 8.

Dissoziationskonstanten der Dihalogen- und der Diphenyl-bersteinsäuren.				
Säure	$K_1 \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^4$	$K_1/K_2$	$K_1/K_{2m} : K_1/K_{2r}$
<i>racem.</i> Br Br- . . . . .	41.5	8.17	51	0.29
<i>meso</i> -Br-Br . . . . .	35.7	23.9	15	
<i>racem.</i> Cl-Br <sup>9)</sup> . . . . .	35	17	20	0.75
<i>meso</i> -Cl-Br <sup>9)</sup> . . . . .	37	25	15	
<i>racem.</i> Cl-Cl- . . . . .	37.2	18.0	21	1.8
<i>meso</i> -Cl-Cl- . . . . .	36.1	9.40	38	
<i>racem.</i> Diphenyl- . . . . .	0.010 <sub>5</sub> <sup>10)</sup>	0.0013 <sub>2</sub> <sup>10)</sup>	80 <sup>10)</sup> (38 ber. für H <sub>2</sub> O <sup>11)</sup>	1.3
<i>meso</i> -Diphenyl- . . . . .	0.014 <sub>0</sub> <sup>10)</sup>	0.0012 <sub>4</sub> <sup>10)</sup>	113 <sup>10)</sup> (49 .. .. 11)	

Die Dissoziationskonstanten der Weinsäuren, der Dichlor- und der Dibrom-bersteinsäuren hat schon B. Holmberg<sup>12)</sup> durch Leitfähigkeits-Messung ermittelt. Die Übereinstimmung seiner Werte mit denjenigen, die wir potentiometrisch in Gegenwart von KCl gefunden haben, ist wenig befriedigend. Abgesehen von den Dichlor-bersteinsäuren, sind aber die Verhältnisse  $K_1:K_2$  für die Isomeren-Paare ähnlich wie bei uns.

Auf eine Erklärung der Dissoziations-Quotienten aus Molekülmodellen im Sinne von N. Bjerrum gehen wir nicht ein. Die Verhältnisse sind viel verwickelter als bei unsubstituierten Dicarbonsäuren. Es hat den Anschein, als ob bei der stufenweisen Ionisierung der räumliche Bau der disubstituierten Bernsteinsäuren Veränderungen erleidet<sup>13)</sup>, die von der besonderen Natur und gegenseitigen Stellung der Substituenten in hohem Maße abhängen und es nicht gestatten, von einer bestimmten Entfernung der Carboxyle schlechtweg zu sprechen.

<sup>9)</sup> Konfigurations-Bezeichnung nach P. Walden, B. **30**, 2888 [1897].

<sup>10)</sup> In 50-proz. Methylalkohol.

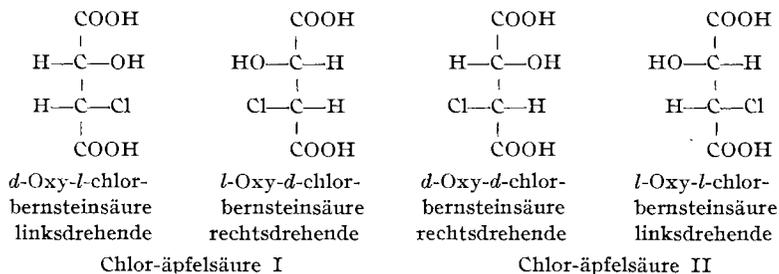
<sup>11)</sup> Umrechnung nach L. Ebert, B. **58**, 175 [1925], demzufolge  $n \cdot D = \text{konst.}$ , unabhängig vom Lösungsmittel; worin  $n = \log K_1 - \log K_2 - 0.60$  und  $D = \text{Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels}$ .

<sup>12)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **84**, 166 [1911].

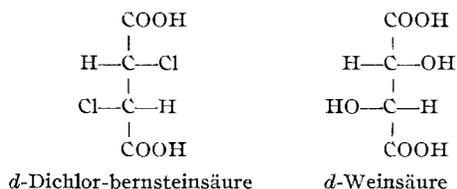
<sup>13)</sup> Diese sind mit Rücksicht auf die freie Drehbarkeit der C-C-Bindung auch aus energetischen Gründen zu erwarten.

Das Ergebnis, zu dem der Vergleich der Dissoziationskonstanten führt, halten wir für entscheidend. Es steht in Übereinstimmung mit den Schlußfolgerungen, die sich aus dem Vergleich anderer physikalischer Konstanten (Schmelzpunkte der Säuren und Siedepunkte der Ester) ergeben haben: Die Chlor-äpfelsäure von W. Lossen entspricht der *meso*-Weinsäure, die Chlor-äpfelsäure von R. Kuhn und F. Ebel der Traubensäure.

Nachdem für die aktiven Chlor-äpfelsäuren die räumliche Lage der Hydroxylgruppen feststeht<sup>3)</sup>, lassen sich für alle Chlor-äpfelsäuren die Projektionsformeln im Sinne E. Fischers angeben:



Die Chlor-äpfelsäure I bezeichnen wir nunmehr als *d,l-meso*-Chlor-äpfelsäure, der Chlor-äpfelsäure II geben wir den Namen *d,l-rac.*-Chlor-äpfelsäure. Zur Nomenklatur der optischen Komponenten, die sich unter den obigen Formelbildern findet, ist zu bemerken, daß wir der *d*-Dichlor- und *d*-Dioxy-bernsteinsäure in Anlehnung an die Vorschläge von A. Wohl und K. Freudenberg<sup>14)</sup> analoge Projektionsformeln zuerteilen:



Die rechtsdrehende Chlor-äpfelsäure I ist, wie das Formelbild zeigt, aus je  $\frac{1}{2}$  Mol. *l*-Weinsäure und *d*-Dichlor-bernsteinsäure zusammengesetzt. Sie erhält demgemäß die Bezeichnung *l*-Oxy-*d*-chlor-bernsteinsäure. In entsprechender Weise sind die rationellen Namen für die übrigen optisch aktiven Chlor-äpfelsäuren abgeleitet.

In der auf S. 504 folgenden Abhandlung wird gezeigt, daß die *d*-Dichlor-bernsteinsäure rechtsdrehend ist. Daraus folgt bei Betrachtung der Projektionsformeln, daß der Drehungssinn der Chlor-äpfelsäuren durch die Stellung des Chloratoms bedingt wird, ein Schluß, der auf Grund des optischen Superpositions-Prinzipes schon von R. Kuhn und R. Zell<sup>3)</sup> gezogen wurde und der hier auf unabhängigen Wege Bestätigung findet.

<sup>14)</sup> B. 56, 309 [1923].

**Beschreibung der Versuche.**

## I. Physikalische Messungen.

## a) Brechungsindices und Dispersionen

wurden im Abbe-Refraktometer mit heizbarem Prisma gemessen. Die Brechungsindices sind in Tabelle 3 zusammengestellt, die Dispersionen in Tabelle 10.

Tabelle 10.

Dispersionen  $n_F - n_C$  der Dioxy-, Chlor-oxy- und Dichlor-bernsteinsäure-diäthylester bei 64,5° und 20°.

Säure	$n_F - n_C$		Temp.-Quot. 20
	bei 64,5°	bei 19,5—20°	$\frac{n_F - n_C^{20}}{n_F - n_C^{64,5}}$
<i>rac.</i> OH-OH .....	0.0069	0.0076	1.10
<i>meso</i> -OH-OH .....	0.0076	—	—
Cl-OH II .....	0.0075	0.0082	1.10
Cl-OH I .....	0.0074	0.0079	1.07
<i>rac.</i> Cl-Cl .....	0.0076	0.0081	1.06
<i>meso</i> -Cl-Cl .....	0.0076	—	—

## b) Dichte-Bestimmung bei 99°.

Zur Bestimmung des spezif. Gewichtes der Ester bei der Temperatur des siedenden Wassers diente ein Pyknometer von der in Fig. 2 abgebildeten Form. Dieses wurde mit der Flüssigkeit fast vollständig gefüllt und in das Einsatzrohr eines Thermostaten gebracht, dessen Einrichtung aus Fig. 3 zu ersehen ist. Die kristallisierten Ester wurden in geschmolzenem Zustande eingefüllt.

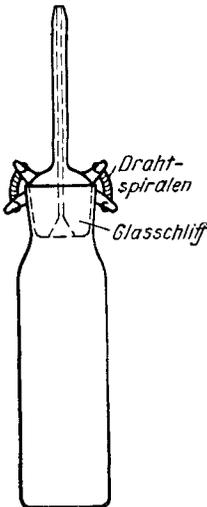


Fig. 2.

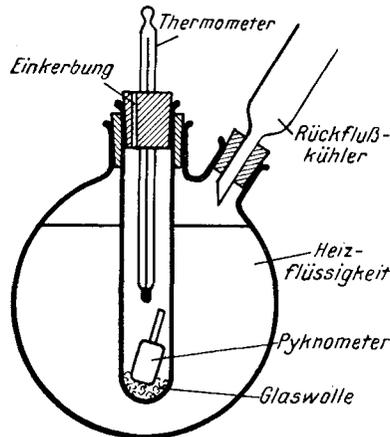


Fig. 3.

Die Flüssigkeit dehnt sich beim Erwärmen aus, füllt das Röhrchen des Pyknometers vollständig, und der Überschub fließt ab. Nachdem die gewünschte Temperatur sich eingestellt hat, wird das Pyknometer mit einem geeigneten Häkchen aus dem Thermostaten herausgezogen, gereinigt, abkühlen gelassen und gewogen.

Aus Tabelle 4 sind die Ergebnisse ersichtlich.

## c) Assoziation der Ester in Benzol.

Tabelle II.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen.

Nr.	Diäthylester der	Sbst. g	Benzol g	$\Delta$ (°)	Mol.-Gew.		Proz.- Gehalt d. Lsg.
					Gef.	Ber.	
1	Traubensäure .....	0.667	25.8	0.488	270	206.1	2.52
2	„	1.33	26.2	0.806	322	206.1	4.85
3	„	8.80	109	1.120	368	206.1	7.47
1	meso-Weinsäure .....	0.699	126	0.132	214	206.1	0.552
2	„	2.10	115	0.356	261	206.1	1.79
3	„	8.38	109	0.877	447	206.1	7.14
1	Chlor-äpfelsäure II.....	0.553	52.1	0.263	206	224.6	1.05
2	„	0.553	25.8	0.496	220	224.6	2.10
3	„	4.76	109	0.942	236	204.6	4.18
4	„	2.39	25.4	1.717	280	224.6	8.62
1	Chlor-äpfelsäure I.....	0.353	57.6	0.148	211	224.6	0.609
2	„	0.2370	26.94	0.205	218.9	224.6	0.872
3	„	1.41	115	0.288	218	224.6	1.21
4	„	1.0575	26.94	0.794	252.1	224.6	3.78
5	„	5.65	109	1.030	256	224.6	4.93
6	„	2.1513	26.94	1.423	286.2	224.6	7.39
1	rac. Dichlor-bernsteinsäure .	3.50	109	0.708	231	243.0	3.11
1	meso-Dichlor-bernsteinsäure	0.2445	31.25	0.171	233.3	243.0	0.788

## d) Bestimmung der Löslichkeit.

Es wurden in kleinen Präparaten-Röhrchen wenige ccm einer bei Zimmer-Temperatur gesättigten oder übersättigten Lösung bereitet. Nach mehrstündigem Stehen in Eis-Wasser wurde mit einem scharfen Glasstabe zur Aufhebung der Übersättigung einige Minuten gekratzt, wonach die Lösungen noch einige Stunden bei 0° stehen blieben. Zur Klärung der Lösungen wurden die Gläschen in geeigneter Weise in einem größeren, mit Eis und Wasser gefüllten Zentrifugen-Becher befestigt und zentrifugiert. Je 1 ccm der klaren Lösung wurde mit 0.2-n. carbonat-freier Natronlauge titriert. Der Verbrauch an Lauge bewegte sich zwischen 5.86 und 53.73 ccm.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt, deren letzte Spalte die molaren Löslichkeiten angibt.

## e) Dissoziationskonstanten.

Die Messung der Dissoziationskonstanten von Säuren nach verschiedenen Methoden liefert zum Teil erheblich abweichende Werte. Beispielsweise liegen die für die 2. Dissoziationskonstante der Weinsäure gefundenen Werte<sup>15)</sup> zwischen  $2.7 \times 10^{-5}$  und  $7.5 \times 10^{-5}$ . Um vergleichbare Konstanten zu erhalten, haben wir sämtliche Säuren nach derselben Methode gemessen und unter Zugrundelegung der gleichen Berechnungsweise  $K_1$  und  $K_2$  ermittelt.

<sup>15)</sup> Th. Paul, Ztschr. physikal. Chem. **110**, 417 [1924].

Erste Dissoziationskonstanten.

Bei stärkeren zweibasischen Säuren, deren K<sub>2</sub> im Verhältnis zu K<sub>1</sub> groß ist, müssen die von den primären Ionen gebildeten H<sup>+</sup>-Ionen schon bei Berechnung der ersten Dissoziationskonstante Berücksichtigung finden.

An Stelle der für mittelstarke Säuren üblichen Gleichung<sup>16)</sup>

-log K<sub>1</sub> = -log a<sub>H</sub> - log f<sub>HX</sub> - log (b + [H<sup>+</sup>]) / (a - [H<sup>+</sup>]) ..... (I)

in der diesem Umstande nicht Rechnung getragen ist, verwenden wir bei den disubstituierten Bernsteinsäuren eine genauere, die sich auf Grund folgender Überlegungen ableiten läßt:

1. In dem Gemisch von freier Säure und primärem Salz, das zur Messung der H<sup>+</sup>-Ionen-Aktivität a<sub>H</sub> dient, muß die Summe der molaren Konzentrationen der freien Säure [XH<sub>2</sub>] der primären Ionen [XH<sup>-</sup>] und der sekundären Ionen [X<sup>=</sup>] gleich sein der aus den Einwägen errechneten Konzentrationen an freier Säure a und primärem Salz b:

[XH<sub>2</sub>] + [XH<sup>-</sup>] + [X<sup>=</sup>] = a + b ..... (2)

2. Das Gesetz der Elektroneutralität verlangt:

[H<sup>+</sup>] + [K<sup>+</sup>] = [XH<sup>-</sup>] + 2 [X<sup>=</sup>] ..... (3)

wobei [K<sup>+</sup>] = b, weil das eingewogene Salz hinsichtlich des Metall-Ions als praktisch vollkommen dissoziiert betrachtet wird.

3. Für die Dissoziation in zweiter Stufe gilt:

K<sub>2</sub> = (a<sub>H</sub> · [X<sup>=</sup>] · f<sub>X<sup>=</sup></sub>) / ([XH<sup>-</sup>] · f<sub>HX<sup>-</sup></sub>) ..... (4)

Aus (2), (3) und (4) lassen sich die 3 Unbekannten [XH<sub>2</sub>], [XH<sup>-</sup>] und [X<sup>=</sup>] berechnen. Wir setzen:

[H<sup>+</sup>] = a<sub>H</sub> / f<sub>H</sub> (5) (f<sub>H</sub> = Akt.-Koeffiz. der H<sup>+</sup>-Ionen) und

(K<sub>2</sub> · f<sub>HX<sup>-</sup></sub>) / f<sub>X<sup>=</sup></sub> = K<sub>2r</sub> (6) (K<sub>2r</sub> = reduzierte zweite Dissoziationskonstante),

so daß man erhält:

[XH<sub>2</sub>] = a + b - (a<sub>H</sub> + b · f<sub>H</sub>) · (a<sub>H</sub> + K<sub>2r</sub>) / (f<sub>H</sub> · (a<sub>H</sub> + 2 K<sub>2r</sub>)) ..... (7)

[XH<sup>-</sup>] = (a<sub>H</sub> · (a<sub>H</sub> + b · f<sub>H</sub>)) / (f<sub>H</sub> · (a<sub>H</sub> + 2 K<sub>2r</sub>)) ..... (8)

[X<sup>=</sup>] = (K<sub>2r</sub> · (a<sub>H</sub> + b · f<sub>H</sub>)) / (f<sub>H</sub> · (a<sub>H</sub> + 2 K<sub>2r</sub>)) ..... (9)

Durch Einsetzen dieser Werte in die Definitions-Gleichung:

K<sub>1</sub> = (a<sub>H</sub> · [XH<sup>-</sup>] · f<sub>HX<sup>-</sup></sub>) / [XH<sub>2</sub>] ..... (10)

Logarithmieren und Gleichsetzen von a = b (Anwendung äquimolarer Mischungen) ergibt sich:

-log K<sub>1</sub> = -log a<sub>H</sub> - log f<sub>HX<sup>-</sup></sub> - log (a<sub>H</sub> · (a<sub>H</sub> + b · f<sub>H</sub>)) / (b · f<sub>H</sub> · (3 K<sub>2r</sub> + a<sub>H</sub>) - a<sub>H</sub> (a<sub>H</sub> + K<sub>2r</sub>)) ... (11)

<sup>16)</sup> K<sub>1</sub> = r. Dissoziationskonstante, a<sub>H</sub> = die potentiometrisch gemessene Aktivität der Wasserstoff-Ionen, [H<sup>+</sup>] = die Wasserstoff-Ionen-Konzentration, a = die molare Konzentration der freien Säure, b = die molare Konzentration des primären Salzes, f<sub>HX<sup>-</sup></sub> = der Aktivitäts-Koeffizient des primären Ions.

Die genaue Ermittlung von  $K_1$  nach (II) setzt die Kenntnis von  $K_2$  voraus. Da aber  $K_2$  nur in einem Korrektionsglied auftritt, genügt es, einen Schätzwert<sup>17)</sup> einzusetzen, der sich aus den gleichzeitig ausgeführten potentiometrischen Messungen von  $K_2$  mit äquimolaren Gemischen der primären und sekundären Salze ergibt.

Nach Gleichung (II) sind alle 1. Dissoziationskonstanten der vorliegenden Abhandlung berechnet. Für die Weinsäuren und Diphenyl-bernsteinsäuren stimmt das Ergebnis mit den nach der vereinfachten Gleichung (I) gewonnenen Zahlen überein. Bei den halogen-substituierten Bernsteinsäuren wird aber der Unterschied zwischen (II) und (I) sehr bedeutend.

Die wesentlichste Unsicherheit der nach (II) erhaltenen Resultate entspricht der ungenauen Kenntnis der Aktivitäts-Koeffizienten. Wir benutzen zu ihrer Ermittlung die von N. Bjerrum<sup>18)</sup> angegebene Näherungsformel:

$$\log f = -n\beta(\alpha_1 + 2\alpha_2) \cdot \sqrt[3]{c_{\text{Ion}}^-} \dots \dots \dots (12)$$

Darin ist:

- $n$  = Anzahl der Ladungen des Ions,
- $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  = Bruchteile der gesamten Ionen-Normalität, die auf einwertige bzw. zweiwertige Ionen entfallen,
- $c_{\text{Ion}} = [\text{H}^+] + b$  = Summe der Konzentrationen aller positiven oder negativen Ionen (in Äquivalenten ausgedrückt),
- $\beta$  = Aktivitäts-Konstante.
- $\beta$  wechselt von Ion zu Ion. Wir nahmen an:
  - $\beta_{\text{H}} = 0.2$  für das Wasserstoff-Ion,
  - $\beta_1 = 0.3$  für die primären Anionen,
  - $\beta_2 = 0.4$  für die zweiwertigen Ionen der Säuren.

Für die Messungen in 50-proz. Methylalkohol (Diphenyl-bernsteinsäuren) ergeben sich die Aktivitäts-Konstanten aus obigen durch Multiplikation mit 81 : 61 (Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten)<sup>19)</sup>.

### Zweite Dissoziationskonstanten.

Zur Berechnung von  $K_2$  diene die bekannte Gleichung<sup>20)</sup>:

$$-\log K_2 = -\log a_{\text{H}} - \log \frac{c + [\text{H}^+]}{b - [\text{H}^+]} - \log \left\{ 1 + \frac{\left( 2 + \frac{b - [\text{H}^+]}{c + [\text{H}^+]} \right) \cdot a_{\text{H}} \cdot f_{\text{HX}}}{K_1} \right\} + \\ + (2\beta_2 - \beta_1) \cdot (\alpha_1 + 2\alpha_2) \cdot \sqrt[3]{b + 2c + [\text{H}^+]} \dots \dots \dots (13)$$

Die Genauigkeit von  $-\log K_1$  schätzen wir unter Berücksichtigung der Unsicherheit in den Aktivitäts-Koeffizienten auf  $\pm 2-4\%$  für die stärksten von uns gemessenen Säuren, bei denen die prozentualen Fehler am größten sind. Die Genauigkeit von  $-\log K_2$  dürfte annähernd gleich groß sein.

Die Darstellung der Lösungen und die Potentialmessung (Chinhydron-Elektroden) wurde in der von R. Kuhn und A. Wassermann<sup>21)</sup> beschriebenen

<sup>17)</sup> Für diese Schätzung von  $K_2$  wurde der 1. Näherungswert für  $K_1$  in Gleichung (13) eingesetzt. Die dadurch bedingte Unsicherheit ist äußerst gering.

<sup>18)</sup> E. Larsson, Ztschr. anorgan. Chem. **125**, 281 [1922], **140**, 292 [1924].

<sup>19)</sup> vergl. dazu E. Hückel, Physikal. Ztschr. **26**, 93 [1925]; dort weitere Literatur.

<sup>20)</sup> Wir bezeichnen mit  $b$  die Konzentration des primären, mit  $c$  die des sekundären Salzes. <sup>21)</sup> Helv. chim. Acta **11**, 12, 35 [1928].

nen Weise vorgenommen. Dort findet man auch die Überlegungen, welche uns zum Neutralsalz-Zusatz (KCl) bei allen Messungen veranlaßten.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 12—35 zusammengestellt.

Tabelle 12.

1. Dissoziationskonstante der *d*-Weinsäure in Wasser(t = 16.8°; log K<sub>1</sub> = 0.067—3; K<sub>1</sub> = **0.00117**).

KCl (molar)	a = b	E <sup>22)</sup>	—log a <sub>H</sub>	—log f <sub>HX</sub>	—log $\frac{b + [H^+]}{a - [H^+]}$	—log K <sub>1</sub>
0.039	0.0318	291.9	2.848	0.125	—0.046	2.927
0.031	0.0254	290.5	2.873	0.115	—0.055	2.933
0.025	0.0203	289.5	2.889	0.107	—0.064	2.932
0.020	0.0163	288.1	2.913	0.100	—0.075	2.938
0.016	0.0130	287.2	2.930	0.093	—0.090	2.933
						—log K <sub>1</sub> = <b>2.933</b>

Tabelle 13.

2. Dissoziationskonstante der *d*-Weinsäure in Wasser(t = 17.6°; log K<sub>2</sub> = 0.773—5; K<sub>2</sub> = **0.0000592**; K<sub>1</sub>/K<sub>2</sub> = **20**).

KCl (molar)	b = c	E	—log a <sub>H</sub>	3. Gl. <sup>23)</sup>	4. Gl. <sup>24)</sup>	—log $\frac{c + [H^+]}{b - [H^+]}$	—log K <sub>2</sub>
0.156	0.0149	223.2	4.028	—0.065	0.314	—0.012	4.265
0.125	0.0119	223.4	4.024	—0.07	0.292	—0.015	4.231
0.100	0.00954	222.6	4.038	—0.07	0.266	—0.016	4.218
0.080	0.00763	222.5	4.040	—0.07	0.252	—0.018	4.204
0.064	0.00610	220.3	4.079	—0.075	0.232	—0.020	4.216
						—log K <sub>2</sub> = <b>4.227<sup>25)</sup></b>	

Tabelle 14.

1. Dissoziationskonstante der *meso*-Weinsäure in Wasser(t = 18.6°; KCl-Konzentration konstant gleich 0.137-molar; log K<sub>1</sub> = 0.889—4; K<sub>1</sub> = **0.000775**).

a = b	E	—log a <sub>H</sub>	—log f <sub>HX</sub> <sup>—</sup>	—log $\frac{b + [H^+]}{a - [H^+]}$	—log K <sub>1</sub>
0.0267	282.2	2.996	0.168	—0.042	3.122
0.0214	282.2	2.996	0.159	—0.053	3.102
0.0171	280.4	3.027	0.157	—0.061	3.123
0.0137	281.2	3.011	0.156	—0.083	3.123
0.0109	279.2	3.043	0.155	—0.095	3.084
					—log K <sub>1</sub> = <b>3.111</b>

<sup>22)</sup> E ist die gemessene Spannung in Millivolt (Mittelwert aus je 2 Bestimmungen).

<sup>23)</sup> 3. Glied =  $-\log \left\{ 1 + \frac{b - [H^+]}{c + [H^+]} \cdot \frac{a_H \cdot f_{HX^-}}{K_1} \right\}$ .

<sup>24)</sup> 4. Glied =  $(2 \beta_2 - \beta_1) \cdot (\alpha_1 + 2 \alpha_2) \cdot \sqrt[3]{b + 2c + [H^+]}$ .

<sup>25)</sup> E. Larsson, loc. cit.<sup>18)</sup> S. 291, findet in KCl-freier Lösung —log K<sub>2</sub> = 4.39.

Tabelle 15.

2. Dissoziationskonstante der *meso*-Weinsäure in Wasser  
( $t = 18.8^\circ$ ; KCl-Konzentration konstant gleich 0.156-molar;  $\log K_2 = 0.205 - 5$ ;  
 $K_2 = 0.0000160$ ;  $K_1/K_2 = 48$ ).

b = c	E	$-\log a_H$	$-\log \frac{c + [H^+]}{b - [H^+]}$	3. Gl.	4. Gl.	$-\log K_2$
0.0134	198.4	4.443	-0.000	-0.037	0.387	4.793
0.0107	196.5	4.469	-0.002	-0.037	0.382	4.814
0.00855	198.0	4.450	-0.004	-0.037	0.378	4.787
0.00683	197.6	4.455	-0.006	-0.037	0.374	4.792
0.00546	197.2	4.462	-0.008	-0.037	0.371	4.788
						$-\log K_2 = 4.795$

Tabelle 16.

1. Dissoziationskonstante der Chlor-äpfelsäure II in Wasser  
( $t = 17.0^\circ$ ; KCl-Konzentration konstant gleich 0.117-molar;  $\log K_1 = 0.803 - 3$ ;  
 $K_1 = 0.00635$ ).

a = b	E	$-\log a_{II}$	$-\log f_{II} X^-$	III <sup>26)</sup>	$-\log K_1$
0.0134	321.9	2.319	0.154	-0.264	2.209
0.0107	319.7	2.358	0.153	-0.310	2.201
0.00860	317.4	2.407	0.152	-0.341	2.218
0.00688	315.1	2.437	0.151	-0.427	2.161
					$-\log K_1 = 2.197$

Tabelle 17.

2. Dissoziationskonstante der Chlor-äpfelsäure II in Wasser  
( $t = 16.8^\circ$ ; KCl-Konzentration ist konstant gleich 0.117-molar;  $\log K_2 = 0.424 - 4$ ;  
 $K_2 = 0.000265$ ;  $K_1/K_2 = 24$ ).

b = c	E	$-\log a_H$	$-\log \frac{c + [H^+]}{b - [H^+]}$	3. Gl.	4. Gl.	$-\log K_2$
0.0134	260.7	3.390	-0.029	-0.053	0.293	3.061
0.0101	260.2	3.399	-0.044	-0.049	0.282	3.588
0.00755	260.0	3.402	-0.059	-0.049	0.275	3.569
0.00566	258.5	3.428	-0.074	-0.049	0.268	3.573
0.00425	258.1	3.430	-0.096	-0.045	0.261	3.550
						$-\log K_2 = 3.576$

Tabelle 18.

1. Dissoziationskonstante der Chlor-äpfelsäure I in Wasser  
( $t = 18.7^\circ$ ;  $\log K_1 = 0.690 - 3$ ;  $K_1 = 0.00490$ ).

KCl	a = b	E	$-\log a_H$	$-\log f_{HX}^-$	III <sup>27)</sup>	$-\log K_1$
0.175	0.0249	320.9	2.324	0.177	-0.161	2.340
0.140	0.0199	320.0	2.340	0.164	-0.22	2.280
0.112	0.0159	316.3	2.404	0.153	-0.23	2.327
0.090	0.0127	314.5	2.429	0.142	-0.28	2.291
						$-\log K_1 = 2.310$

<sup>26)</sup> III =  $-\log \frac{a_H \cdot (a_H + b \cdot f_H)}{b \cdot f_H (3 K_{2r} + a_H) - a_H \cdot (a_H + K_{2r})}$ ; es wurde  $-\log K_2$  zu 3.58 geschätzt.  
<sup>27)</sup> Es wurde  $-\log K_2 = 4.00$  geschätzt.

Tabelle 19.

2. Dissoziationskonstante der Chlor-äpfelsäure I in Wasser  
( $t = 18.5^{\circ}$ ; KCl-Konzentration konstant gleich 0.175-molar;  $\log K_2 = 0.006 - 4$ ;  
 $K_2 = 0.000101$ ;  $K_1/K_2 = 48$ ).

b = c	E	$-\log a_{II}$	$-\log \frac{c + [H^+]}{b - [H^+]}$	3. Gl.	4. Gl.	$-\log K_2$
0.0125	232.5	3.762	-0.014	-0.029	0.321	4.040
0.00997	234.3	3.730	-0.021	-0.029	0.314	3.994
0.00797	233.0	3.753	-0.027	-0.029	0.308	4.005
0.00638	234.5	3.724	-0.034	-0.029	0.302	3.963
0.00511	233.5	3.742	-0.041	-0.029	0.298	3.970
						$-\log K_2 = 3.994$

Tabelle 20.

1. Dissoziationskonstante der *rac.* Dichlor-bernsteinsäure in Wasser  
( $t = 16.0^{\circ}$ ; KCl-Konzentration ist konstant gleich 0.117-molar;  $\log K_1 = 0.571 - 2$ ;  
 $K_1 = 0.0372$ ).

a = b	E	$-\log a_{II}$	$-\log f_{HX^-}$	III <sup>28)</sup>	$-\log K_1$
0.0301	354.6	1.735	0.165	-0.466	1.434
0.0241	351.6	1.788	0.162	-0.519	1.431
0.0154	345.0	1.900	0.157	-0.634	1.423
					$-\log K_1 = 1.429$

Tabelle 21.

2. Dissoziationskonstante der *rac.* Dichlor-bernsteinsäure in Wasser  
( $t = 16.7^{\circ}$ ; KCl-Konzentration konstant gleich 0.125-molar;  $\log K_2 = 0.256 - 3$ ;  
 $K_2 = 0.00180$ ;  $K_1/K_2 = 21$ ).

b = c	E	$-\log a_{II}$	$-\log \frac{c + [H^+]}{b - [H^+]}$	3. Gl.	4. Gl.	$-\log K_2$
0.0144	300.4	2.672	-0.171	-0.049	0.300	2.752
0.0115	299.1	2.694	-0.198	-0.045	0.291	2.742
0.00919	297.1	2.729	-0.234	-0.041	0.284	2.738
						$-\log K_2 = 2.744$

Tabelle 22.

1. Dissoziationskonstante der *meso.* Dichlor-bernsteinsäure  
in Wasser

( $t = 20.2^{\circ}$ ; KCl-Konzentration konstant gleich 0.117-molar;  $\log K_1 = 0.557 - 2$ ;  
 $K_1 = 0.0361$ ).

a = b	E	$-\log a_{II}$	$-\log f_{HX^-}$	III <sup>29)</sup>	$-\log K_1$
0.0374	352.3	1.746	0.167	-0.428	1.485
0.0299	349.6	1.793	0.164	-0.489	1.468
0.0239	347.1	1.838	0.161	-0.568	1.431
0.0192	344.3	1.884	0.159	-0.656	1.387
					$-\log K_1 = 1.443$

<sup>28)</sup> Mit  $-\log K_2 = 2.75$  berechnet.

<sup>29)</sup>  $-\log K_2$  zu 3.04 geschätzt.

Tabelle 23.

2. Dissoziationskonstante der *meso*-Dichlor-bernsteinsäure in Wasser(t = 17.8°; KCl-Konzentration konstant gleich 0.010-molar; log K<sub>2</sub> = 0.973—4; K<sub>2</sub> = **0.000940**; K<sub>1</sub>/K<sub>2</sub> = 38).

b = c	E	—log a <sub>H</sub>	—log $\frac{c + [H^+]}{b - [H^+]}$	3. Gl.	4. Gl.	—log K <sub>2</sub>
0.0150	296.0	2.767	—0.122	0.037	0.245	2.975
0.0120	291.1	2.853	—0.124	—0.029	0.228	3.052
0.00958	291.1	2.853	—0.157	—0.029	0.216	3.040
0.00767	290.1	2.869	—0.188	—0.029	0.202	3.042
						—log K <sub>2</sub> = <b>3.027</b>

Tabelle 24.

1. Dissoziationskonstante der *rac.* Chlor-brom-bernsteinsäure in Wasser<sup>30)</sup>(t = 20°; KCl-Konzentration konstant gleich 0.117-molar; log K<sub>1</sub> = 0.54<sub>9</sub>—2; K<sub>1</sub> = **0.035**).

a = b	E	—log a <sub>II</sub>	—log f <sub>HX</sub> <sup>—</sup>	III	—log K <sub>1</sub>
0.0447	358.4	1.646	0.17	—0.31	1.50 <sub>6</sub>
0.0357	354.3	1.717	0.17	—0.42	1.46 <sub>7</sub>
0.0229	348.0	1.825	0.16	—0.57	1.41 <sub>5</sub>
0.0183	344.6	1.884	0.16	—0.63	1.41 <sub>4</sub>
					—log K <sub>1</sub> = <b>1.45<sub>1</sub></b>

Tabelle 25.

2. Dissoziationskonstante der *rac.* Chlor-brom-bernsteinsäure in Wasser<sup>30)</sup>(t = 20.1°; KCl-Konzentration konstant gleich 0.117-molar; log K<sub>2</sub> = 0.23<sub>9</sub>—3; K<sub>2</sub> = **0.0017**; K<sub>1</sub>/K<sub>2</sub> = 20).

b = c	E	—log a <sub>I</sub>	—log $\frac{c + [H^+]}{b - [H^+]}$	3. Gl.	4. Gl.	—log K <sub>2</sub>
0.0130	297.2	2.697	—0.18	—0.04	0.29	2.76 <sub>7</sub>
0.0104	294.7	2.740	—0.22	—0.04	0.28	2.76 <sub>0</sub>
0.00829	293.4	2.762	—0.24	—0.03	0.28	2.77 <sub>2</sub>
0.00663	291.5	2.795	—0.28	—0.03	0.27	2.75 <sub>5</sub>
0.00530	288.8	2.841	—0.33	—0.02	0.26	2.75 <sub>5</sub>
						—log K <sub>2</sub> = <b>2.76<sub>1</sub></b>

Tabelle 26.

1. Dissoziationskonstante der *meso*-Chlor-brom-bernsteinsäure in Wasser<sup>30)</sup>(t = 19.2°; [KCl] konstant gleich 0.117-molar; log K<sub>1</sub> = 0.56<sub>7</sub>—2; K<sub>1</sub> = **0.037**).

a = b	E	—log a <sub>II</sub>	—log f <sub>HX</sub> <sup>—</sup>	III	—log K <sub>1</sub>
0.0431	361.1	1.600	0.17	—0.29	1.48 <sub>0</sub>
0.0345	358.1	1.652	0.17	—0.38	1.44 <sub>2</sub>
0.0276	354.6	1.713	0.17	—0.46	1.42 <sub>3</sub>
0.0221	351.7	1.763	0.16	—0.52	1.40 <sub>3</sub>
0.0177	347.9	1.828	0.16	—0.57	1.41 <sub>8</sub>
					—log K <sub>1</sub> = <b>1.43<sub>3</sub></b>

<sup>30)</sup> Die Korrektionsglieder wurden erhalten durch Vergleich entsprechender Glieder der bei ähnlichen Konzentrationen und Wasserstoff-Ionen-Aktivitäten erhaltenen Werte der Dichlor- und Dibrom-bernsteinsäuren.

Tabelle 27.

2. Dissoziationskonstante der *meso*-Chlor-brom-bernsteinsäure in Wasser<sup>30)</sup>(t = 19.5°; [KCl] konstant gleich 0.117-molar; log K<sub>2</sub> = 0.391—3; K<sub>2</sub> = **0.0025**;  
K<sub>1</sub>/K<sub>2</sub> = **15**).

b = c	E	—log a <sub>II</sub>	—log $\frac{c + [H^+]}{b - [H^+]}$	3. Gl.	4. Gl.	—log K <sub>2</sub>
0.0118	302.8	2.608	—0.24	—0.05	0.29	2.60 <sub>8</sub>
0.00945	300.5	2.648	—0.27	—0.05	0.28	2.60 <sub>8</sub>
0.00756	296.4	2.699	—0.31	—0.04	0.28	2.6 <sub>2</sub> <sub>9</sub>
0.00605	295.5	2.734	—0.35	—0.04	0.27	2.61 <sub>4</sub>
0.00484	294.8	2.746	—0.39	—0.03	0.26	2.5 <sub>8</sub> <sub>8</sub>
						—log K <sub>2</sub> = <b>2.60<sub>9</sub></b>

Tabelle 28.

1. Dissoziationskonstante der *rac*. Dibrom-bernsteinsäure in Wasser(t = 17.8°; KCl-Konzentration konstant gleich 0.117-molar; log K<sub>1</sub> = 0.618—2;  
K<sub>1</sub> = **0.0415**).

a = b	E	—log a <sub>II</sub>	—log f <sub>HX<sup>-</sup></sub>	III <sup>31)</sup>	—log K <sub>1</sub>
0.0413	356.0	1.706	0.162	—0.449	1.369
0.0330	353.2	1.755	0.159	—0.512	1.402
0.0264	350.3	1.805	0.157	—0.578	1.384
0.0211	346.9	1.864	0.155	—0.640	1.379
0.0169	343.2	1.925	0.153	—0.700	1.378
					—log K <sub>1</sub> = <b>1.382</b>

Tabelle 29.

2. Dissoziationskonstante der *rac*. Dibrom-bernsteinsäure in Wasser(t = 17.9°; KCl-Konzentration konstant gleich 0.117-molar; log K<sub>2</sub> = 0.912—4;  
K<sub>2</sub> = **0.000817**; K<sub>1</sub>/K<sub>2</sub> = **51**).

b = c	E	—log a <sub>II</sub>	—log $\frac{c + [H^+]}{b - [H^+]}$	3. Gl.	4. Gl.	—log K <sub>2</sub>
0.0206	288.0	2.882	—0.074	—0.025	0.314	3.097
0.0165	287.0	2.899	—0.090	—0.024	0.303	3.088
0.0132	285.5	2.925	—0.106	—0.023	0.294	3.090
0.0106	284.4	2.941	—0.123	—0.022	0.284	3.080
0.00845	282.6	2.972	—0.143	—0.021	0.277	3.085
						—log K <sub>2</sub> = <b>3.088</b>

Tabelle 30.

1. Dissoziationskonstante der *meso*-Dibrom-bernsteinsäure in Wasser(t = 16.9°; KCl-Konzentration konstant gleich 0.117-molar; log K<sub>1</sub> = 0.553—2;  
K<sub>1</sub> = **0.0357**).

a = b	E	—log a <sub>II</sub>	—log f <sub>HX<sup>-</sup></sub>	III <sup>32)</sup>	—log K <sub>1</sub>
0.0335	356.6	1.701	0.168	—0.389	1.480
0.0268	353.9	1.742	0.164	—0.462	1.444
0.0215	351.0	1.793	0.162	—0.520	1.435
0.0172	347.8	1.848	0.159	—0.578	1.429
					—log K <sub>1</sub> = <b>1.447</b>

<sup>31)</sup> —log K<sub>2</sub> zu 3.09 geschätzt.<sup>32)</sup> —log K<sub>2</sub> zu 2.63 geschätzt.

Tabelle 31.

2. Dissoziationskonstante der *meso*-Dibrom-bernsteinsäure in Wasser(t = 19.5°; KCl-Konzentration konstant gleich 0.117-molar; log K<sub>2</sub> = 0.378—3; K<sub>2</sub> = 0.00239; K<sub>1</sub>/K<sub>2</sub> = 15).

b = c	E	—log a <sub>H</sub>	—log $\frac{c + [H^+]}{b - [H^+]}$	3. Gl.	4. Gl.	—log K <sub>2</sub>
0.0128	303.0	2.606	—0.222	—0.053	0.288	2.619
0.0102	301.0	2.640	—0.263	—0.049	0.280	2.608
0.00816	298.3	2.687	—0.292	—0.041	0.275	2.629
0.00653	295.7	2.732	—0.330	—0.037	0.268	2.633
0.00522	293.3	2.773	—0.378	—0.033	0.258	2.620
						—log K <sub>2</sub> = <b>2.622</b>

Tabelle 32.

1. Dissoziationskonstante der *rac.* Diphenyl-bernsteinsäure in 50-proz. Methylalkohol(t = 20.0°; KCl-Konzentration konstant gleich 0.117-molar; log K<sub>1</sub> = 0.020—5; K<sub>1</sub> = 0.000105).

a = b	E	—log a <sub>H</sub>	—log f <sub>HX</sub> <sup>—</sup>	—log $\frac{b + [H^+]}{a + [H^+]}$	—log K <sub>1</sub>	
0.00708	188.8	4.776	0.199	kann	4.975	
0.00567	187.4	4.801	0.199	ver-	5.000	
0.00453	187.7	4.795	0.198	nach-	4.993	
0.00363	188.6	4.780	0.197	lässigt	4.977	
0.00290	190.0	4.756	0.197	werden	4.955	
						—log K <sub>1</sub> = <b>4.980</b>

Tabelle 33.

2. Dissoziationskonstante der *rac.* Diphenyl-bernsteinsäure in 50-proz. Methylalkohol(t = 20.5°; KCl-Konzentration konstant gleich 0.117-molar; log K<sub>2</sub> = 0.119—7; K<sub>2</sub> = 0.00000132; K<sub>1</sub>/K<sub>2</sub> = 80).

b = c	E	—log a <sub>H</sub>	—log $\frac{c + [H^+]}{b - [H^+]}$	4. Gl.	—log K <sub>2</sub>	
0.0104	87.2	6.514	kann	0.384	6.898	
0.00831	87.3	6.512	ver-	0.373	6.885	
0.00665	86.7	6.522	nach-	0.364	6.886	
0.00532	87.5	6.509	lässigt	0.357	6.866	
0.00426	87.0	6.517	werden	0.353	6.870	
						—log K <sub>2</sub> = <b>6.881</b>

Tabelle 34.

1. Dissoziationskonstante der *meso*-Diphenyl-bernsteinsäure in 50-proz. Methylalkohol(t = 18.3°; KCl-Konzentration konstant gleich 0.117-molar; log K<sub>1</sub> = 0.145—5; K<sub>1</sub> = 0.000140).

a = b	E	—log a <sub>H</sub>	—log f <sub>HX</sub> <sup>—</sup>	—log $\frac{b + [H^+]}{a - [H^+]}$	—log K <sub>1</sub>	
0.00117	192.7	4.742	0.196	—0.015	4.923	
0.000939	195.0	4.698	0.196	—0.025	4.869	
0.000751	195.2	4.695	0.196	—0.031	4.860	
0.000601	196.3	4.676	0.196	—0.041	4.831	
0.000481	197.5	4.652	0.196	—0.055	4.793	
						—log K <sub>1</sub> = <b>4.855</b>

Tabelle 35.

2. Dissoziationskonstante der *meso*-Diphenyl-bernsteinsäure in 50-proz. Methylalkohol

( $t = 19.6^\circ$ ; KCl-Konzentration konstant gleich 0.117-molar;  $\log K_2 = 0.093 - 7$ ;  
 $K_2 = 0.00000124$ ;  $K_1/K_2 = 113$ ).

b = c	E	$-\log a_H$	$-\log \frac{c + [H^+]}{b - [H^+]}$	4. Gl.	$-\log K_2$
0.0112	86.2	6.557	kann	0.384	6.935
0.00894	84.7	6.577	ver-	0.373	6.950
0.00715	86.5	6.546	nach-	0.364	6.910
0.00572	87.2	6.531	lässt	0.357	6.888
0.00458	89.0	6.500	werden	0.353	6.853
					$-\log K_2 = 6.907$

## II. Präparate.

## a) Darstellung der Säuren.

Die Darstellung der beiden Chlor-äpfelsäuren erfolgte durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an *trans*- und *cis*-Äthylenoxyd-dicarbon-säure<sup>33)</sup>. Die HCl-Anlagerung kann mit theoretischer Ausbeute entweder in wäßriger<sup>2)</sup> oder in ätherischer Lösung vorgenommen werden<sup>34)</sup>. Zur Reinigung wurde in Äther (absol.) gelöst, bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther versetzt und zur Krystallisation einige Zeit stehen gelassen. Auch Umkrystallisation aus Eisessig mit nachfolgender Äther-Petroläther-Umfällung ist zur Reinigung geeignet.

Schmp. der *d, l*-racem.-Chlor-äpfelsäure:  $157^\circ$  (korr.; unter geringer Zersetzung).

Schmp. der *d, l*-meso-Chlor-äpfelsäure:  $144.5 - 145.5^\circ$  (korr.; unter geringer Zersetzung).

Die Darstellung der *rac.* Dichlor-bernsteinsäure wurde nach A. Michael und G. Tissot<sup>35)</sup> vorgenommen. Die Anlagerung des Chlors an das Maleinsäure-anhydrid erfolgt nur bei gutem Sonnenlicht, am besten im Sommer. Durch schwaches Sonnenlicht konnte die Reaktion auch im Quarzgefäß nicht eingeleitet werden. Es empfiehlt sich, mit einem geringen Überschuß von Chlor zu arbeiten, da anderenfalls unveränderte Maleinsäure die gebildete Dichlor-bernsteinsäure verunreinigt und sich nur schwer von ihr trennen läßt.

Schmp.  $170 - 172^\circ$  (korr.; unter starker Zersetzung).

Zur Darstellung der *meso*-Dichlor-bernsteinsäure wurde Chlor an Natrium-maleinat in gesättigter Kochsalz-Lösung nach E. M. Terry und L. Eichelberger<sup>36)</sup> angelagert.

<sup>33)</sup> Darstellung nach R. Kuhn und F. Ebel, loc. cit. <sup>2)</sup>, S. 929, durch Anlagerung von HOCl an fumarsaures Natrium mit darauffolgender fraktionierter HCl-Abspaltung aus den gebildeten Chlor-äpfelsäuren. In einem Versuch haben wir HOBr an Stelle von HOCl addiert. Die Ausbeute an *cis*-Äthylenoxyd-dicarbon-säure war in diesem Falle schlechter.

<sup>34)</sup> R. Kuhn und R. Zell, loc. cit. <sup>2)</sup>, S. 2518.

<sup>35)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **46**, 393 [1892].

<sup>36)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 1067 [1925].

25 g Maleinsäure-anhydrid werden in 200 ccm Wasser gelöst, mit Natriumhydroxyd (20.4 g) neutralisiert und mit 120 g Natriumchlorid auf insgesamt 360 ccm gebracht. Beim Zusatz des Natriumchlorids fällt ein Teil des Maleinats aus. Dessen ungeachtet leitet man bei Zimmer-Temperatur im diffusen Tageslicht mehrere Stunden Chlor ein, bis nichts mehr aufgenommen wird. Das ist nach einer Gewichtszunahme von 12 g (ber. 16.3 g) der Fall. Man säuert mit HCl an, filtriert von überschüssigem Kochsalz ab, wäscht mit wenig Wasser nach und schüttelt 2-mal mit je dem halben Volumen Äther aus. Die Ausbeute ist, bezogen auf die aufgenommene Chlormenge, fast theoretisch bzw. auf die angewandte Menge Maleinsäure etwa 65% der Theorie.

Aus Wasser umkrystallisiert, schmolz die Säure im zugeschmolzenen Röhren bei 220° (korr.; unter starker Zersetzung).

0.1507 g Subst. verbrauchen zur Neutralisation 16.05 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

$C_4H_4O_4Cl_2$ . Ber. Äquiv.-Gew. 93.48. Gef. Äquiv.-Gew. 93.90.

0.1507 g Subst., in Wasser zu 16 ccm gelöst, mit 1.5 g KOH  $4\frac{1}{2}$  Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Ansäuern wurden bei Titration nach Volhard verbraucht: 16.01 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

$C_4H_4O_4Cl_2$ . Ber. Cl 37.93. Gef. Cl 37.67.

Die Darstellung der niedrigschmelzenden Chlor-brom-bernsteinsäure (*d,l-rac.*-Form) erfolgte nach P. Walden<sup>37)</sup>. Das Gemisch von Maleinsäure-anhydrid und Chlor-Brom in Chloroform wurde nicht im Sonnenlicht, sondern mit einer hochkerzigen Halbwattlampe 22 Stdn. bestrahlt. Es bildete sich dabei eine geringe Menge Fumarsäure, von der sich die Chlor-brom-bernsteinsäure durch Auskochen mit Chloroform trennen läßt. Die rohe Säure wurde einmal aus Essigester umkrystallisiert und einmal aus Äther mit Benzin umgefällt. Schmp. 162° (korr.) unter Zersetzung.

0.1610 g Subst. wurden mit 10 ccm Wasser, 10 ccm Alkohol und 1.3 g KOH  $1\frac{1}{2}$  Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Ansäuern wurde nach Volhard titriert<sup>38)</sup>.

Ber. 13.91 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. Gef. 14.23 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

0.1916 g Subst.: 17.07 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

$C_4H_4O_4ClBr$ . Ber. Äquiv.-Gew. 115.7. Gef. Äquiv.-Gew. 112.3.

Die nach P. Walden<sup>37)</sup> aus Chlor-fumarsäure durch Addition von HBr in Eisessig gewonnene hochschmelzende Chlor-brom-bernsteinsäure (*d,l-meso*-Form) wurde aus salzsäure-haltigem Wasser umkrystallisiert, Zers.-Pkt. 214.5° (korr.) im zugeschmolzenen Röhren.

Die *rac.* Dibrom-bernsteinsäure wurde nach A. Michael<sup>39)</sup> durch Addition von Brom an Maleinsäure-anhydrid im Sonnenlicht gewonnen. Neben der *rac.* entsteht auch die *meso*-Form in geringer Menge<sup>40)</sup>, die sich durch fraktionierte Krystallisation aus Essigester abtrennen läßt. Schmp. 169–170° (korr.).

0.3585 g Subst. verbrauchen zur Neutralisation 25.65 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

$C_4H_4O_4Br_2$ . Ber. Äquiv.-Gew. 137.9. Gef. Äquiv.-Gew. 139.8.

<sup>37)</sup> B. 30, 2883 [1897].

<sup>38)</sup> Der gleichen Methode bedienten wir uns auch im Folgenden zur Halogen-Bestimmung in den Halogen-bernsteinsäuren.

<sup>39)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 52, 292 [1895].

<sup>40)</sup> Wie bei der analogen Cl-Anlagerung B. Holmberg beobachtete (Svensk Kemisk Tidskrift, 1912, Nr. 5).

Die bei H. Siegfried (Zofingen, Schweiz) käufliche *meso*-Dibrombernsteinsäure wurde aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 257° (korr.) im zugeschmolzenen Röhrchen.

0.2028 g Sbst. verbrauchen zur Neutralisation 14.72 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

$C_4H_4O_4Br_2$ . Ber. Äquiv.-Gew. 137.9. Gef. Äquiv.-Gew. 137.8.

Die *rac.* Diphenyl-bernsteinsäure wurde erhalten durch Hydrolyse des Anhydrids der *meso*-Säure<sup>41)</sup>. Sie schmilzt, 2-mal aus  $H_2O$  umkrystallisiert, bei 187° (korr.), wird wieder fest und schmilzt nochmals bei 229° (korr.).

Die Darstellung der *meso*-Diphenyl-bernsteinsäure erfolgte nach A. Lapworth und J. A. McRae<sup>42)</sup> durch Hydrolyse des Diphenyl-bernsteinsäurenitrils. Schmp. 237° (korr.).

### B. Darstellung der Ester.

Zur Veresterung wurde die Lösung der Säuren in absol. Alkohol mit HCl gesättigt und über Nacht stehen gelassen. Oder es wurden die Säuren nach E. Fischer und A. Speyer<sup>43)</sup> mit 1–3% HCl enthaltendem Alkohol einige Stunden lang gekocht. Das erste Verfahren lieferte meist etwas bessere Ausbeuten als das zweite. Die Aufarbeitung erfolgte in der üblichen Weise.

Traubensäure-diäthylester: Verestert wurde nach E. Fischer und A. Speyer durch  $5\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von Traubensäure mit HCl-haltigem Alkohol. Sdp.<sub>14</sub> 158° (korr.).

$n_D^{17.5} = 1.4449$ ;  $n_D^{19.5} = 1.4438$ . — Ber.  $M_D$  45.50. Gef.  $M_D$  45.48<sup>44)</sup>.  
 $n_F - n_G$  (19.5°) = 0.0076.

*meso*-Weinsäure-diäthylester: Darstellung nach der Methode von E. Fischer und A. Speyer (3% HCl enthaltender Alkohol; 4 Stdn. gekocht). Zur Reinigung wurde mit Äther-Benzin umgefällt, aus  $CS_2$  umkrystallisiert und im Vakuum destilliert. Schmp. 55°. Sdp.<sub>13.5</sub> 156.5° (korr.).

Noch nicht beschrieben war der *d, l-rac.*-Chlor-äpfelsäure-diäthylester. Aus 12 g der Säure erhielten wir 7.5 g reinen Ester. Er stellt ein farbloses, fast geruchloses Öl dar, das sich in Wasser erst nach einigem Stehen etwas löst. Sdp.<sub>14.5</sub> 154° (korr.).

$d_4^{22.5} = 1.2321$ ;  $n_D^{17.5} = 1.4509$ ;  $n_D^{19.5} = 1.4507$ . —  $C_6H_{13}O_5Cl$ . Ber.  $M_D$  48.84. Gef.  $M_D$  49.04.

Ebenfalls noch nicht dargestellt war der *d, l-meso*-Chlor-äpfelsäure-diäthylester. Es wurden 20 g *trans*-Äthylenoxyd-dicarbonensäure mit 100 ccm absol. Alkohol versetzt, Chlorwasserstoff eingeleitet, bis nur mehr ganz geringe Mengen der Säure ungelöst waren, und über Nacht stehen gelassen. Man saugte trockne Luft durch die Flüssigkeit, um den größten Teil des Chlorwasserstoffs zu entfernen. Der Alkohol wurde bei Wasserbad-Temperatur im Vakuum verdampft und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Ausbeute 17.8 g farbloses Öl vom Sdp.<sub>14</sub> 151–152° (korr.).

$d_4^{22} = 1.2387$ ;  $n_D^{17.5} = 1.4524$ ;  $n_D^{19.5} = 1.4517$ . —  $C_6H_{13}O_5Cl$ . Ber.  $M_D$  48.84. Gef.  $M_D$  48.88.  
 $n_F - n_D$  (19.5°) = 0.0079.

<sup>41)</sup> Genaue Vorschrift siehe bei E. Berner: A contribution to the thermochemistry of organic compounds, S. 120 [Oslo, 1926].

<sup>42)</sup> Journ. chem. Soc. London **121**, 1709 [1922]. — Siehe auch loc. cit. <sup>41)</sup>.

<sup>43)</sup> B. **28**, 3252 [1895].

<sup>44)</sup> Der Berechnung wurde die Dichte des *d*-Weinsäure-diäthylesters,  $d^{20} = 1.2036$  (Chr. Winther, Ztschr. physikal. Chem. **41**, 174 [1902]) zugrunde gelegt. Der aktive Ester besitzt nach Perkin, Journ. chem. Soc. London **51**, 364, dasselbe spezif. Gewicht wie der Traubensäure-ester.

0.2159 g Sbst. mit 47.50 ccm  $n_{10}$ -NaOH 8 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, neutralisierten 28.40 ccm der Lauge.

$C_8H_{13}O_5Cl$ . Ber. Äquiv.-Gew. 112.3. Gef. Äquiv.-Gew. 114.0.

Auch den *d, l-meso*-Chlor-äpfelsäure-dimethylester haben wir direkt aus *trans*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure durch Anlagerung von Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung erhalten. 42 g Säure wurden in 60 ccm absol. Methylalkohol gelöst und in die Lösung HCl eingeleitet. Bald war diese fast gänzlich von radialfaserigen Krystall-Aggregaten erfüllt. Es wurden noch weitere 50 ccm  $CH_3.OH$  zugegeben und mit HCl bei 0° gesättigt 24 Stdn. stehen gelassen. Aufarbeitung wie beim Diäthylester beschrieben. Ausbeute 49.5 g = 79% d. Th. Sdp.<sub>12</sub> 140.5—141.5° (korr.).

Der *rac.* Dichlor-bernsteinsäure-diäthylester war als zersetzliches Öl beschrieben<sup>45)</sup>. Wir erhielten aus 10 g *rac.* Dichlor-bernsteinsäure 9 g Ester als farbloses, angenehm ester-artig riechendes, in reinem Zustande durchaus beständiges Öl. Er ist im Vakuum mit Alkohol-Dämpfen in geringem Maße flüchtig.

Sdp.<sub>16</sub> 132° (korr.);  $d_4^{77} = 1.1963$ ;  $n_D^{17.5} = 1.4521$ ;  $n_D^{20} = 1.4512$ ;  $n_F - n_C (20°) = 0.0081$ .  
0.1274 g Sbst.: 10.44 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. —  $C_8H_{12}O_4Cl_2$ . Ber. Cl 29.19. Gef. Cl 29.06.

Die Darstellung des *meso*-Dichlor-bernsteinsäure-diäthylesters erfolgte nach Kirchhoff<sup>46)</sup>. Schmp. 63°, Sdp.<sub>12.5</sub> 125.5° (korr.).

### 81. Richard Kuhn und Theodor Wagner-Jauregg: In welcher Reaktionsphase findet bei der Waldenschen Umkehrung die Umgruppierung der Substituenten statt? (Zur Stereochemie des tetraedrischen Kohlenstoffatoms, IX.<sup>1)</sup>)

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

„Da zum Nachweis einer Waldenschen Umkehrung stets zwei verschiedene Substitutionen notwendig sind, so bleibt es unentschieden, bei welchem Vorgang der Wechsel der Konfiguration erfolgt“. Mit diesen Worten hat E. Fischer<sup>2)</sup> das ungelöste Hauptproblem der Substitutionsvorgänge an asymmetrischen Kohlenstoffatomen umrissen, das seinen Versuchen Einhalt gebot.

Die vielfältigen Theorien und Erklärungsversuche, die P. Walden in seinem Buche über „Optische Umkehr-Erscheinungen“<sup>3)</sup> kritisch beleuchtet, entbehrten eines sicheren Bodens und ließen sich nicht kontrollieren, solange es unmöglich war anzugeben, in welcher der beiden aufeinander folgenden Reaktionsphasen die Umgruppierung der Substituenten vor sich ging. Die Unterscheidung normaler Substitutions-Reaktionen, d. h. solcher, die ohne Änderung der Konfiguration verlaufen, und anomaler, bei denen Umgruppierung stattfindet, stützte sich auf Vermutungen und hypothetische Annahmen, die zu widersprechenden Schlußfolgerungen geführt haben.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß der erwünschte Einblick durch chemische Umsetzungen allein nicht zu gewinnen ist, und man hat bereits versucht,

<sup>45)</sup> van der Riet, A. **280**, 221 [1894].

<sup>46)</sup> A. **280**, 214 [1894].

<sup>1)</sup> VIII. Mitteilung; Voranstehende Arbeit.

<sup>2)</sup> A. **381**, 134 [1911], **394**, 357 [1912]; A. McKenzie und G. W. Clough, Journ. chem. Soc. London **103**, 693 [1913].

<sup>3)</sup> Braunschweig 1919.