

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.₁₂ 140.5—141.5° (korr.).

Der *rac.* Dichlor-bernsteinsäure-diäthylester war als zersetzliches Öl beschrieben⁴⁵⁾. 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.₁₆ 132° (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} -AgNO₃. — $C_8H_{12}O_4Cl_2$. Ber. Cl 29.19. Gef. Cl 29.06.

Die Darstellung des *meso*-Dichlor-bernsteinsäure-diäthylesters erfolgte nach Kirchhoff⁴⁶⁾. Schmp. 63°, Sdp._{12.5} 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.¹⁾)

[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. Fischer²⁾ 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“³⁾ 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,

⁴⁵⁾ van der Riet, A. **280**, 221 [1894].

⁴⁶⁾ A. **280**, 214 [1894].

¹⁾ VIII. Mitteilung; Voranstehende Arbeit.

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

³⁾ Braunschweig 1919.

auf physikalischem Wege die Frage zu lösen. G. W. Clough⁴⁾ stellte das Postulat auf, daß optisch aktive Körper von gleichartiger Konfiguration durch gleichsinnige Änderungen der Temperatur, des Lösungsmittels, der Konzentration, durch Zusatz von Salzen usw. gleichartige Änderungen des Drehungsvermögens erfahren. Danach wäre es sehr einfach, in jedem Falle anzugeben, ob etwa beim Ersatz einer OH-Gruppe durch Chlor das Halogen an die Stelle des Hydroxyls tritt oder nicht. Auf diesem Wege hat man in der Tat schon eine größere Zahl stereochemischer Zuordnungen versucht. Das grundlegende Postulat ist aber in keiner Weise theoretisch gesichert und aus den derzeitigen physikalischen Vorstellungen über die Ursache des natürlichen Drehungsvermögens⁵⁾ nicht ableitbar. Es führt denn auch zu inneren Widersprüchen, da das Drehungsvermögen konfiguratив zweifellos zusammengehöriger Verbindungen durch gleichsinnige Änderungen des Moleküls oder der äußeren Bedingungen sich in entgegengesetztem Sinne verschieben kann. Wie K. Freudenberg⁶⁾ hervorhebt, sind gleichartige Bedingungen für optische Vergleiche nicht leicht zu verwirklichen. Innerhalb welcher Grenzen die Gedanken G. W. Cloughs zu Recht bestehen bleiben werden, entzieht sich noch unserer Kenntnis.

Im klassischen Beispiel der optischen Kreisprozesse, der Überführung der *l*-Äpfelsäure in *d*-Äpfelsäure, sollte nach G. W. Clough bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Äpfelsäure das Chlor an die Stelle der OH-Gruppe zu stehen kommen und erst bei der anschließenden Umsetzung der Chlor-bernsteinsäure mit Silberoxyd Konfigurationswechsel erfolgen. Die vorliegende Untersuchung führt zum entgegengesetzten Ergebnis.

Es hat den Anschein, als ob das Drehungsvermögen unter Berücksichtigung seiner Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren im Sinne von Clough und von Freudenberg die einzige Handhabe böte, um zwischen *d*- und *l*-Konfiguration eines Stoffes zu entscheiden, der unter Substitution an einem asymm. C-Atom aus einer Verbindung von bekanntem räumlichen Bau hervorgeht. Denn die beiden Anordnungen, zwischen denen zu entscheiden ist, entsprechen zwei Stoffen, die im gelösten und im gasförmigen Zustande hinsichtlich aller physikalischer Eigenschaften mit alleiniger Ausnahme des Drehungsvermögens übereinstimmen und die Unterschiede, die sie im kristallisierten Zustande aufweisen, konnten bisher auch unter Heranziehung der Röntgen-Strahlen noch nicht zur Entscheidung zwischen *d*- und *l*-Anordnung verwendet werden.

Dennoch besteht die Möglichkeit, unabhängig von optischen Vergleichen die Frage zu lösen, die P. Waldens Entdeckung vor 32 Jahren aufgeworfen hat.

Der im Folgenden angegebene Weg besteht darin, ein zweites asymmetrisches Kohlenstoffatom mit der Verbindung unbekannter Konfiguration zu verknüpfen, so daß zwei nicht spiegelbildliche Substanzen erhalten werden, die in einer größeren Zahl physikalischer Eigenschaften differieren, und der schließlichen Entfernung des asym-

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **107**, 1509 [1915], **113**, 526 [1918]; vergl. a. ¹⁴⁾.

⁵⁾ M. Born, Physikal. Ztschr. **16**, 251 [1915]; A. Landé, Ann. Physik **56**, 225 [1918]; C. W. Oseen, Ann. Physik **48**, 1 [1915].

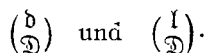
⁶⁾ K. Freudenberg und L. Markert, B. **60**, 2447 [1927].

metrischen Hilfsatomes. Dieser Weg ist in gewissem Sinne vergleichbar der von L. Pasteur angegebenen Methode zur Spaltung von Racematen mit Hilfe anderer optisch-aktiver Verbindungen.

In beiden Fällen wird die Unterscheidbarkeit durch Heranziehung eines zweiten asymmetrischen Gebildes ermöglicht. Dem asymmetrischen Kohlenstoffatom kommt man am besten mit seinesgleichen bei.

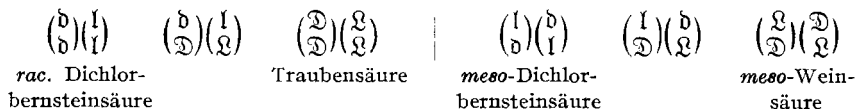
Gegeben sei die *d*-(+)-Äpfelsäure \mathfrak{D} , auf welche nach Übereinkunft alle Raumformeln bezogen werden sollen⁷⁾. Wir ersetzen die OH-Gruppe durch Chlor und fragen, ob die erhaltene Chlor-bernsteinsäure dieselbe Konfiguration \mathfrak{b} oder die spiegelbildliche \mathfrak{l} besitzt⁸⁾. In folgenden Schritten kann man zur Antwort gelangen:

1. Wir denken uns in die beiden Chlor-bernsteinsäuren \mathfrak{b} und \mathfrak{l} noch die OH-Gruppe der Rechts-äpfelsäure \mathfrak{D} eingeführt. Die entstehenden Chlor-äpfelsäuren erhalten die Symbole:



Sie lassen sich durch Schmp., Sdp. der Ester usw. unterscheiden. Daß beide hinsichtlich der Stellung der OH-Gruppen wirklich übereinstimmen, kann experimentell bewiesen werden durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff, wobei sie unter Austritt des Chlors in dieselbe *d*-(+)-Äpfelsäure übergehen.

2. Von den beiden Chlor-äpfelsäuren muß die erste in der Gesamtheit ihrer physikalischen Eigenschaften zwischen *d*-Weinsäure $\left(\begin{array}{c} \mathfrak{D} \\ \mathfrak{D} \end{array} \right)$ und *d*-Dichlor-bernsteinsäure $\left(\begin{array}{c} \mathfrak{b} \\ \mathfrak{b} \end{array} \right)$ liegen, die zweite zwischen *meso*-Weinsäure $\left(\begin{array}{c} \mathfrak{g} \\ \mathfrak{D} \end{array} \right)$ und *meso*-Dichlor-bernsteinsäure $\left(\begin{array}{c} \mathfrak{l} \\ \mathfrak{b} \end{array} \right)$. Zur Prüfung sind auch die *rac.* Formen der Chlor-äpfelsäuren geeignet:



Das ordnende Prinzip ist, daß auf der linken Seite des Schemas nur Molekülkategorien vorkommen, in denen OH und Cl immer gleiche Orientierung besitzen. Auf der rechten Seite sind dagegen diese Gruppen in jedem Molekül entgegengesetzt orientiert. Man erkennt, daß die Einordnung der Chlor-äpfelsäuren einsinnig durchführbar ist. Diejenige Chlor-äpfelsäure, die sich mit ihren Konstanten zwischen die *rac.* Formen der *symm.* Disubstitutionsprodukte einfügt, wird die Konfiguration $\left(\begin{array}{c} \mathfrak{b} \\ \mathfrak{D} \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \mathfrak{l} \\ \mathfrak{g} \end{array} \right)$ besitzen, die andere $\left(\begin{array}{c} \mathfrak{l} \\ \mathfrak{D} \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \mathfrak{b} \\ \mathfrak{g} \end{array} \right)$ sein.

3. Man führt die inaktiven Chlor-äpfelsäuren, deren Konfiguration nunmehr ermittelt ist, durch Ersatz von OH gegen Cl in Dichlor-bernsteinsäuren über. Ob hierbei Waldensche Umkehrung stattfindet oder nicht,

⁷⁾ A. Wohl und K. Freudenberg, B. **56**, 309 [1923].

⁸⁾ \mathfrak{D} , \mathfrak{g} , \mathfrak{b} und \mathfrak{l} bedeuten die Stellung der Substituenten OH bzw. Cl und nicht den Drehsinn der betreffenden Verbindungen.

läßt sich jetzt unmittelbar angeben, weil der Bau der Dichlor-bernsteinsäuren durch Spaltung der *rac.* Form feststeht.

4. *d*(+)-Weinsäure wird in 2 Stufen, über eine Chlor-äpfelsäure bekannter Konfiguration, in Dichlor-bernsteinsäure verwandelt. Da nach 3 der Reaktionsverlauf für die zweite Phase bekannt ist, läßt er sich auch für die Umwandlung der Weinsäure in Chlor-äpfelsäure angeben, woraus weiter der Bau der erhaltenen Dichlor-bernsteinsäure folgt.

5. Die aktiven Weinsäuren und Dichlor-bernsteinsäuren werden mit den aktiven Äpfelsäuren und Monochlor-bernsteinsäuren verknüpft (Reduktion, optische Superposition, optische Vergleiche der Ester usw.).

Was die experimentelle Durchführung der einzelnen Schritte betrifft, so haben wir über den Bau der inaktiven Chlor-äpfelsäuren in der voranstehenden Abhandlung berichtet.

Die Stellung der OH-Gruppen in den aktiven Chlor-äpfelsäuren war durch Reduktion zu den entsprechenden Äpfelsäuren bereits bekannt⁹⁾. Da eine von den aktiven Chlor-äpfelsäuren aus *d*-Weinsäure erhältlich ist, und das dabei für eine OH-Gruppe eintretende Cl-Atom bei der darauffolgenden Reduktion zu *d*-Äpfelsäure wieder eliminiert wird, war auch schon die *d*-Konfiguration der rechtsdrehenden Äpfelsäure erwiesen¹⁰⁾.

Die Umwandlung von *d*-Weinsäure in *d*-Oxy-*l*-chlor-bernsteinsäure war bisher nur auf dem Umweg über den Monoacetyl-*d*-weinsäure-dimethylester¹⁰⁾ bzw. auf dem Umweg über die (–)-Äthylenoxyd-dicarbonensäure durchgeführt. Es ist uns gelungen, *d*-Weinsäure-diäthylester in einer Operation durch Einwirkung von 1 Mol. Thionylchlorid in Pyridin nach der Methode von G. Darzens¹¹⁾ in *d*-Oxy-*l*-chlor-bernsteinsäure-diäthylester zu verwandeln und so die früheren Ergebnisse zu sichern. Den *d,l*-*meso*-Chlor-äpfelsäure-dimethylester, der die Racemform der eben genannten Verbindung darstellt, konnten wir weiterhin durch Einwirkung eines zweiten Mols Thionylchlorid in den schön krystallisierenden *rac.* Dichlor-bernsteinsäure-dimethylester (Schmp. 42–43⁰) verwandeln. Geht man von *d*(+)-Weinsäure-dimethylester aus, so wird bei Einwirkung von 2 Mol. Thionylchlorid, wie wir in Übereinstimmung mit G. Darzens und Séjourné¹²⁾ fanden, der gleichfalls schön krystallisierende (–)-Dichlor-bernsteinsäure-dimethylester (Schmp. 62–63⁰) erhalten. Diese Reaktion verläuft, wie durch die stufenweise Durchführung bewiesen ist, über den *meso*-Chlor-äpfelsäure-ester. Daraus folgt, daß bei der Umwandlung von *d*(+)-Weinsäure-ester in (–)-Dichlor-bernsteinsäure-ester doppelte Umkehrung stattfindet. Die linksdrehende Dichlor-bernsteinsäure trägt die Chloratome an derselben Stelle, welche die OH-Gruppen im Molekül der *l*(–)-Weinsäure einnehmen. Sie ist als *l*(–)-Dichlor-bernsteinsäure zu bezeichnen.

Um den Kreis der Beweisführung zu schließen, war noch von den Dichlor-bernsteinsäuren zu den Monochlor-bernsteinsäuren eine Brücke zu schlagen. Ein Vergleich des Drehungsvermögens der beiden Säuren

⁹⁾ R. Kuhn und R. Zell, B. **59**, 2518 [1926].

¹⁰⁾ K. Freudenberg und F. Brauns, B. **55**, 1339 [1922].

¹¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 1314, 1601 [1911].

¹²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 1615 [1912].

und ihrer Dimethyl- und Diäthylester¹³⁾ in verschiedenen Lösungsmitteln (Tab. 2, S. 517) und bei verschiedenen Temperaturen (Tab. 3, S. 518) führt übereinstimmend mit der Anwendung des Prinzips der optischen Superposition zu dem Ergebnis, daß (—)-Dichlor- und (—)-Monochlor-bernsteinsäure gleiche Konfiguration besitzen. Das molare Drehungsvermögen des *l*-(—)-Dichlor-bernsteinsäure-diäthylesters ist fast genau das Doppelte des (—)-Chlor-bernsteinsäure-diäthylesters (Tab. 4, S. 518). Die linksdrehende Monochlorverbindung ist *l*-(—)-Chlor-bernsteinsäure.

Der letzte Schritt könnte prinzipiell auch ohne optische Vergleiche durchgeführt werden. Es würde genügen, durch Reduktion eine aktive Dichlor-bernsteinsäure in Monochlor-bernsteinsäure zu verwandeln. Leider gelang es nicht, diese Reaktion zu verwirklichen. Bei der katalytischen Hydrierung von *l*-(—)-Dichlor-bernsteinsäure-dimethylester mit Palladium-Bariumsulfat in Methylalkohol unter Zusatz von Natriumacetat, die sehr glatt von statten ging, war nach Verbrauch von 1 Mol. Wasserstoff die Hälfte des angewandten Dichlor-bernsteinsäure-esters noch unverändert. Es wurden also beide Chloratome durch den katalytisch erregten Wasserstoff gleichzeitig abgespalten, eine Beobachtung, die sich mit Erfahrungen von K. W. Rosenmund und F. Zetzsch¹⁵⁾ bei der Hydrierung von *meso*-Dibrom-bernsteinsäure deckt. Immerhin besteht die Aussicht, die partielle Reduktion unter anderen Bedingungen noch zu erzielen oder aber auf indirektem chemischem Wege den Zusammenhang zwischen Mono- und Dichlor-bernsteinsäuren herzustellen, etwa mit Hilfe der Chlor-brom-bernsteinsäuren.

In der I., IV., VII. und VIII. Abhandlung¹⁶⁾ dieser Untersuchungsreihe sind die Voraussetzungen geschaffen worden für die sterische Zuordnung einer größeren Zahl aliphatischer Oxy- und Chlorverbindungen. Sie finden in der vorliegenden Arbeit ihren Abschluß. Das Ziel, das erreicht ist, besteht in der Klarlegung des klassischen Kreisprozesses zwischen *d*- und *l*-Äpfelsäure:

¹³⁾ Den Diäthylester der (—)-Dichlor-bernsteinsäure erhielten wir aus dem Dimethylester durch Umestern mit HCl-haltigem, 99-proz. Äthylalkohol in der Kälte.

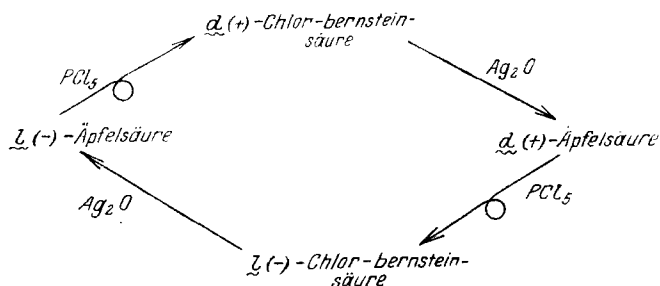
¹⁴⁾ Daß dieses Verfahren zulässig ist, zeigt der Vergleich von Abkömmlingen der Äpfelsäure mit den entsprechenden Derivaten der Weinsäure (Diäthyl-weinsäure-diäthylester, Dimethyl-weinsäure-dimethylester, Tab. 4, S. 518), wo die konfigurativen Zusammenhänge auch durch chemische Übergänge ermittelt sind (loc. cit. ¹⁰⁾). Auch hier läßt sich die spezifische Drehung der Verbindung mit 2, aus jener der entsprechenden Verbindung mit 1 asymmetrischen C-Atom bis auf wenige Prozente genau berechnen.

Das Prinzip ist nicht anwendbar auf Stoffe, die in Lösung Assoziation zeigen (Weinsäure-ester, Monomethyl-monoacetyl-weinsäure-dimethylester, Diacetyl-weinsäure-ester). Es ist anzunehmen, daß das Postulat von G. W. Clough⁴⁾ für Verbindungen, welche die gleichen oder verwandte (Halogene) Substituenten besitzen, Gültigkeit hat. Daß es in seiner allgemeinen Formulierung zu weit geht, zeigt unsere Untersuchung. Man hätte schon aus der Tatsache, daß von den Dioxy-bernsteinsäuren die *rac.* Form, von den Dichlor-bernsteinsäuren aber die *meso*-Form schwerer löslich ist und höher schmilzt, ersehen können, daß die physikalischen Eigenschaften stereoisomerer Verbindungen durch Chlor und Hydroxyl in entgegengesetztem Sinne beeinflußt werden können.

¹⁵⁾ B. 51, 578 [1918].

¹⁶⁾ B. 58, 919 [1925], 59, 2514 [1926] und die beiden voranstehenden Arbeiten.

Schema I.

Der optische Kreisprozeß zwischen *d*- und *l*-Äpfelsäure.

Es findet somit bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids¹⁷⁾ Umkehrung statt, während sich der Ersatz der Chloratome durch Hydroxyl bei der Einwirkung des Ag_2O ohne Umgruppierung abspielt.

Von den vielen Betrachtungen, die über den Ersatz von Hydroxylgruppen durch Chlor an asymm. C-Atomen angestellt wurden, erweisen sich am vorliegenden Beispiel als zutreffend die Vermutungen von H. E. Armstrong¹⁸⁾, E. Biilman¹⁹⁾ und von P. F. Frankland²⁰⁾, während jene von J. Gadamers²¹⁾ mit unserem Ergebnis nicht übereinstimmen.

Von den Abhandlungen der letzten Jahre, die sich mit der Konfiguration der Halogen-fettsäuren befassen, stehen zwei hinsichtlich des Baues der aktiven Chlor-bernsteinsäuren im Widerspruch zum vorliegenden Ergebnis, während zwei weitere für die Beziehung der Milchsäuren zu den α -Halogenpropionsäuren dasselbe ergeben, was aus unseren Beobachtungen für die Beziehungen der Äpfelsäuren zu den Chlor-bernsteinsäuren folgt, daß nämlich beim Ersatz von OH gegen Cl durch PCl_5 Umkehrung stattfindet.

Unstimmigkeit besteht, wie schon erwähnt, mit den optischen Vergleichen G. W. Cloughs, der die rechtsdrehende Chlor-bernsteinsäure der *l*-Reihe zuordnet, ferner mit B. Holmberg²²⁾, der diese Säure ebenfalls als *l*-(+)-Chlor-bernsteinsäure bezeichnet. Während die Resultate von Clough mit Rücksicht auf das zugrundeliegende Prinzip sehr fragwürdig erscheinen, hat Holmberg die Zuordnung willkürlich vorgenommen²³⁾. Alle Konfigurations-Bezeichnungen aktiver substituierter Bernsteinsäuren, die Holmberg daran anknüpft, sind zu überprüfen.

Die Untersuchungen in der Milchsäure-Reihe, deren Ergebnisse durch vorliegende Arbeit eine Stütze erhalten, stammen von J. Kenyon, H. Phillips und H. G. Turley²⁴⁾, sowie von K. Freudenberg und L. Mar-

¹⁷⁾ Thionylchlorid wirkt in gleichem Sinne. Wir haben gefunden, daß auch Thionylbromid mit Phosphorpentabromid gleichsinnig wirkt. Der *l*-(—)-Äpfelsäure-diäthylester wird in (+)-Brom-bernsteinsäure-diäthylester verwandelt.

¹⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **69**, 1399 [1896].

¹⁹⁾ A. **388**, 338 [1911].

²⁰⁾ Journ. chem. Soc. London **103**, 713 [1911].

²¹⁾ Chem.-Ztg. **34**, 1004 [1910], **36**, 1327 [1912].

²²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **88**, 553 [1913], u. zw. S. 572 ff.; B. **58**, 1822 [1925], **59**, 125 [1926].

²³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **88**, 553 [1913], u. zw. S. 574.

²⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **127**, 399 [1925], u. zw. S. 407.

kert²⁵). In den Überlegungen der englischen Autoren ist entscheidend die Annahme, daß der linksdrehende Toluolsulfonyl-milchsäure-ester und der linksdrehende α -Brom-propionsäure-ester gleiche Konfiguration besitzen, da beide mit Kaliumacetat in denselben Acetyl-milchsäure-ester verwandelt werden. Die Begründung dieser Annahme erscheint recht anfechtbar. Die Konfiguration des (—)-Toluolsulfonyl-milchsäure-esters soll mit der des *l*(—)-Milchsäure-esters übereinstimmen, da bei seiner Darstellung mit Toluol-sulfochlorid in Pyridin, formelmäßig betrachtet, das asymmetrische Kohlenstoffatom nicht unmittelbar beteiligt ist²⁶).

K. Freudenberg und L. Markert (l. c. ⁶) haben das Drehungsvermögen von α -Brom-propionsäure-Derivaten mit dem der entsprechenden Milchsäure-Derivate verglichen, bei denen die alkoholische Hydroxylgruppe abgeschirmt war. Sie schließen, daß die (—)-Brom-propionsäure der *l*-Reihe angehört.

Daß bei OH-haltigen Verbindungen die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid nicht immer zur Umkehr führt, ist zu erwarten²⁷). Man wird noch in anderen Fällen versuchen, die Frage nach der Konfiguration auf dem angedeuteten Wege zu lösen. Aber schon eine Brücke zwischen zwei verschiedenen Klassen optisch-aktiver Körper hat allgemeinere Bedeutung, weil innerhalb jeder einzelnen Körperklasse durch chemische Übergänge viele sterische Zusammenhänge erfaßbar sind²⁸). Die räumliche Beziehung zwischen verschiedenen Körperklassen, wie wir sie in den folgenden Reaktions-Übersichten darstellen, wird zugleich die Grundlage sein für Bemühungen, das zweite, noch offene Rätsel der Waldenschen Umkehrung zu lösen: Wovon hängt der Eintritt, wovon das Ausbleiben des Konfigurationswechsels ab?

Die Chlor-äpfelsäuren haben nicht nur den Schlüssel geliefert für die Stereochemie der Substitution von OH-Gruppen durch Chlor. Sie gewähren auch Einblick in Additions- und Abspaltungs-Reaktionen an inaktiven Verbindungen, deren Mechanismus in sterischem Sinne bisher verborgen war:

Die Anlagerung von unterchloriger Säure an Maleinsäure, die einheitlich zur *d, l*-*meso*-Chlor-äpfelsäure (Chlor-äpfelsäure I) führt, stellt eine *cis*-Addition dar. An Fumarsäure addiert sich dagegen die unterchlorige Säure vorzugsweise in *trans*-Stellung, und nur 20% gehen unter *cis*-Addition in *d, l*-*rac.*-Chlor-äpfelsäure (Chlor-äpfelsäure II) über. Die Bildung von Chlor-maleinsäure aus *meso*-Chlor-äpfelsäure²⁹) erscheint als *trans*-Abspaltung von Wasser, d. h. die Abspaltung geht unter molekularer Umlagerung vor sich, nicht so, wie es die Betrachtung des Tetraeder-Modells erwarten läßt. Die Hydrolyse der *rac.* Chlor-äpfelsäure zu *meso*-Weinsäure verläuft quantitativ, die der *meso*-Chlor-äpfelsäure zu etwa 90% unter Umkehrung.

²⁵) B. 60, 2447 [1927].

²⁶) vergl. dazu R. Kuhn und F. Ebel, B. 58, 2088 [1925].

²⁷) Darauf deutet z. B. die Beobachtung, daß Phosphor-pentachlorid und Thionylchlorid auch zu spiegelbildlichen Verbindungen führen können (Beispiel: Mandelsäure-ester).

²⁸) In den Untersuchungen von K. Freudenberg, P. Karrer und P. A. Levene liegen schon reiche Erfahrungen auf diesem Gebiete vor.

²⁹) W. Lossen, A. 348, 280 [1906].

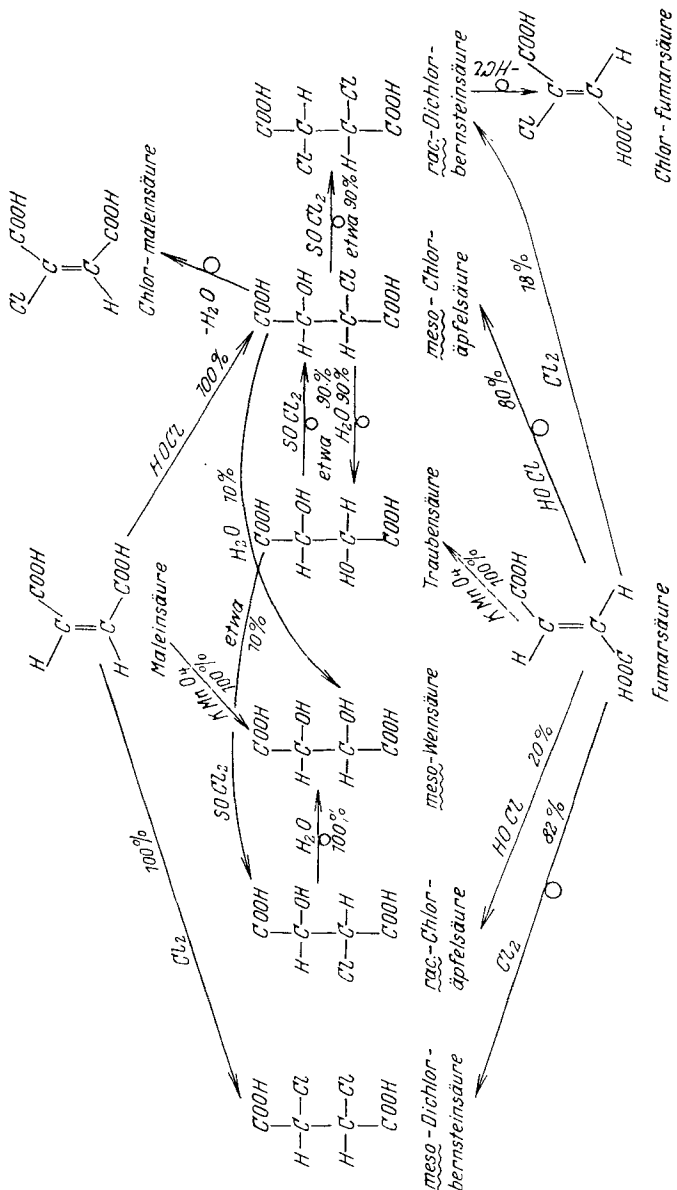
Schema II.

Die sterischen Beziehungen von Fumar- und Maleinsäure zu einigen inaktiven Disubstitutionsprodukten der Bernsteinsäure.

Im nebenstehenden Reaktions-Schema sind der Übersicht halber noch einige weitere Umsetzungen angeführt, deren stereochemischer Reaktionsverlauf schon bekannt war. Die Angaben über die Addition von Chlor an Fumar- und Maleinsäure stützen sich auf eigene Beobachtungen, die wir im Versuchsteil schildern. Sie weichen stark ab von den Angaben von E. M. Terry und L. Eichelberger³⁰⁾, nach denen unter gleichen Bedingungen sich das Chlor sowohl an Fumar- wie an Maleinsäure ausschließlich *cis*-ständig addieren sollte. Die angeführten Ausbeuten beziehen sich auf die jeweils in Reaktion getretene Menge der Äthylen-dicarbon-säuren.

Auffallend ist, daß die Addition von Chlor und von unterchloriger Säure jeweils gleichartig erfolgt: An Maleinsäure ausschließlich *cis*-ständig, an Fumarsäure zu $\frac{1}{5}$ *cis*-, zu $\frac{4}{5}$ *trans*-ständig.

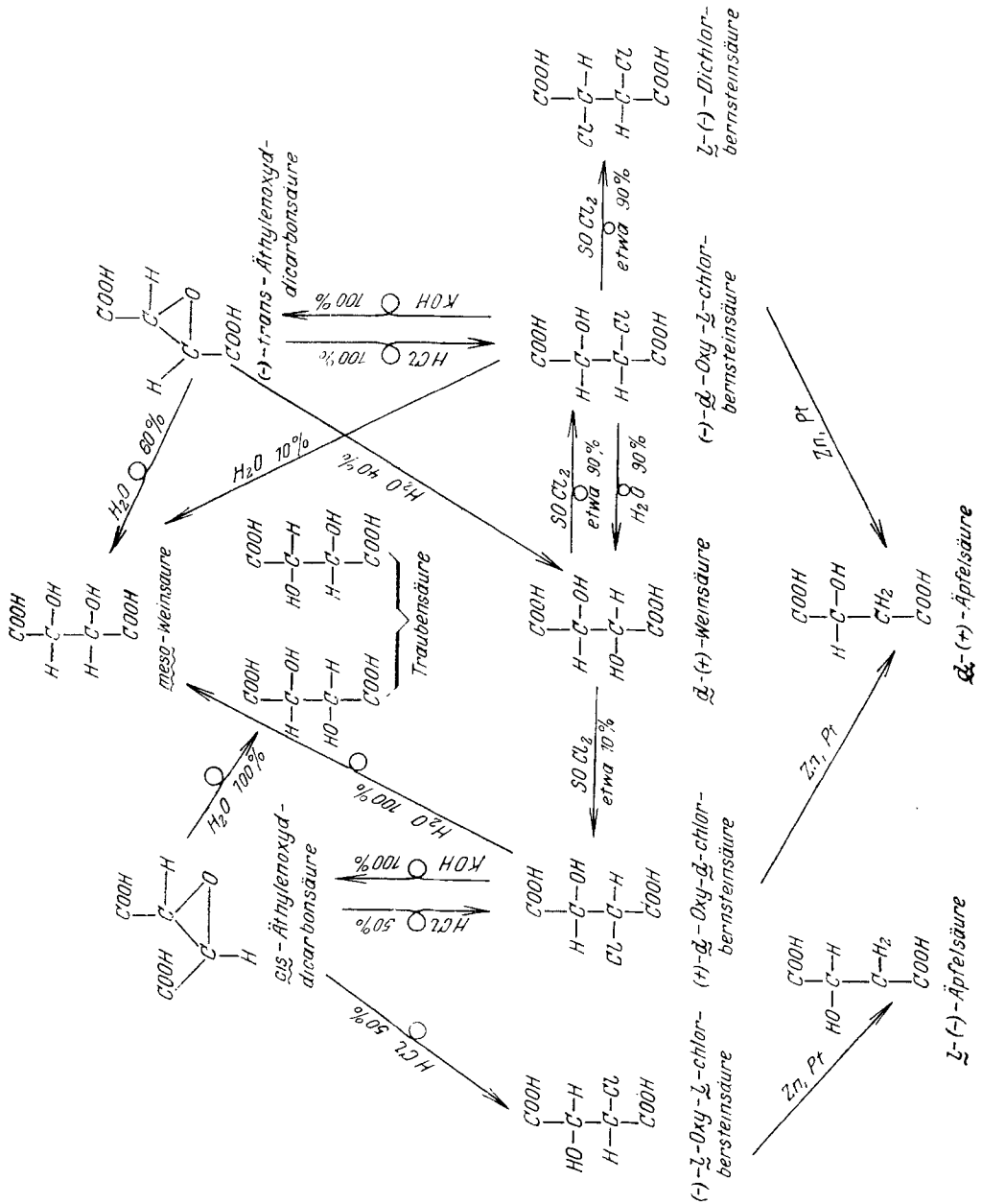
Die Übergänge von der *d*-Weinsäure zu den aktiven Chlor-äpfelsäuren, Äpfelsäuren usw. sind in Schema III wiedergegeben.



³⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 47, 1067 [1925].

Schema III.

Die Übergänge von der *d*-Weinsäure zu den aktiven Chlor-äpfelsäuren, Dichlor-bernsteinsäuren, Äthylenoxydicarbonsäuren und Äpfelsäuren.



Man erkennt, daß die Abspaltung von HCl aus den Chlor-äpfelsäuren, ebenso wie die Anlagerung von Chlorwasserstoff an die Äthylenoxyd-dicarbon-säuren quantitativ unter Umkehrung vor sich geht.

Beschreibung der Versuche.

Überführung des *d*-Weinsäure-diäthylesters in *d*-Oxy-*l*-chlor-bernsteinsäure-diäthylester.

Zu einer eisgekühlten Mischung von 20 g Weinsäure-diäthylester (1 Mol.) mit 15 ccm Chloroform + 7.7 g Pyridin (1 Mol.) wurden 11.5 g Thionylchlorid (1 Mol.) zugegeben. Die in der Kälte reichlich ausgefallenen Krystalle verschwanden, sobald die Mischung Zimmer-Temperatur annahm. In einem mit Chlorcalcium-Rohr versehenen Kolben wurde die Mischung im Ölbad allmählich auf 110° erwärmt und 20 Min. bei dieser Temperatur belassen, wobei reichlich Schwefeldioxyd und etwas Chlorwasserstoff entwichen und das Chloroform abdestillierte. Im Vakuum wurde erkalten gelassen und in Wasser gegossen. Die ölige Schicht wurde mit Chloroform aufgenommen, mit verd. Schwefelsäure, mit Wasser, mit Natriumbicarbonat-Lösung, dann nochmals mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum verjagt, der zurückbleibende Sirup unter 12.5 mm Druck destilliert. Zwischen 147.5° und 149.5° (korr.) gingen 11.6 g, zwischen 149.5° und 152.5° (korr.) 1.5 g eines leicht gelb gefärbten Sirups über. Der tiefer siedende Anteil ($\alpha_D^{20} = -72.6^\circ$ [2-dm-Rohr]) wurde zur Befreiung von kolloidal gelöstem Schwefel in 40 ccm Alkohol (96-proz.) gelöst und mit etwas Quecksilber geschüttelt. Die Lösung wurde filtriert, der Alkohol im Vakuum verdampft und der Sirup nochmals unter 14 mm Druck destilliert. Es gingen $\frac{2}{3}$ von 149.5–151.5° (korr.) (Teil A), $\frac{1}{3}$ bei 151.5–154° (korr.) über (Teil B).

Beide Fraktionen waren durch schwefelhaltige Verbindungen etwas verunreinigt; nach dem Kochen mit alkoholischer Kalilauge und Wasserstoffsuperoxyd ließ sich in der angesäuerten Lösung Schwefelsäure mit Bariumchlorid nachweisen. Offenbar ist die in geringer Menge beigemischte Verbindung der von E. Schiller²¹⁾ dargestellte Thionyl-weinsäure-ester. Wurde bei der Darstellung mehr als 1 Mol. Pyridin und Thionylchlorid verwendet, so stieg der Schwefelgehalt des gebildeten Produktes.

0.6206 g Sbst. A (0.6614 g Sbst. B) wurden mit 20 ccm n_{11} -NaOH und Wasser auf 25 ccm aufgefüllt und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Ansäuern verbrauchten 15 ccm dieser Lösung nach Volhard 1.50 ccm (2.66 ccm) n_{10} -Jod. — 0.2546 g Sbst. A: 10.60 ccm n_{10} -AgNO₃. — 0.2557 g Sbst. B: 10.10 ccm n_{10} -AgNO₃.

C₈H₁₃O₅Cl. Ber. S 0.00,

Cl 15.79.

Gef. „ 0.65 (A), 1.08 (B), „ 14.76 (A), 14.01 (B).

Aus dem Schwefelgehalt berechnet sich ein Gehalt an Thionyl-weinsäure-diäthylester von 5.08 % (A), 8.45 % (B).

$n_D^{17.5} = 1.4521$ (für A und B übereinstimmend).

Überführung in (–)-*trans*-Äthylenoxyd-dicarbon-säure.

a) Durch saure Verseifung des Esters und nachfolgende Einwirkung von Natronlauge: 0.6881 g Sbst. A + 1 ccm konz. HCl wurden 24 Std. stehen gelassen, dann mit 25 ccm n_{11} -NaOH und Wasser auf 50 ccm aufgefüllt.

²¹⁾ B. 42, 2017 [1909]; siehe auch A. McKenzie und F. Barrow, Journ. chem. Soc. London 99, 1920 [1911].

α_D nach 4 $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen = -1.32^0 (2-dm-Rohr), $[\alpha]_D^{18}$ (auf Äthylenoxyd-dicarbon-säure berechnet) = $(-132^0 \times 100/1.376 \times 2) \times 224.6/132 = -81.6^0$. Auf 100-proz. Chlor-äpfelsäure-ester umgerechnet: $[\alpha]_D^{18} = -87.2^0$ (statt -98^0).

b) Durch direkte Einwirkung von Natronlauge auf den Ester: 0.6206 g Sbst. A (0.6614 g Sbst. B) wurden mit 20 ccm $n/1$ -NaOH über Nacht stehen gelassen und dann mit Wasser auf 25 ccm aufgefüllt.

α_D nach 18-stdg. Stehen = -1.84^0 (-2.02^0) (2-dm-Rohr), $[\alpha]_D = -63.1^0$ (-65.0^0) (auf Äthylenoxyd-dicarbon-säure berechnet).

Die Lauge racemisiert offenbar den Ester teilweise vor der Verseifung und HCl-Abspaltung, wie dies von der alkalischen Verseifung des Methyl-esters der Diphenyl-bernsteinsäure³²⁾ und anderer Ester³³⁾ her bekannt ist. Durch die saure Verseifung wird bewiesen, daß von dem entstandenen Ge-misch der Chlor-äpfelsäure-ester rund 90% *d*-Oxy-*l*-chlor-bernsteinsäure-ester sind. Für dessen Reindarstellung ist die Addition von Chlorwasserstoff an ($-$)-Äthylenoxyd-dicarbon-säure nach R. Kuhn und R. Zell⁹⁾ vorzuziehen.

rac. Dichlor-bernsteinsäure-dimethylester aus *d,l*-*meso*-Chlor-äpfelsäure-dimethylester.

15 g *d,l*-*meso*-Chlor-äpfelsäure-dimethylester, mit 6.05 g Pyridin verdünnt, wurden unter Eiskühlung mit 9.1 g Thionylchlorid (1 Mol.) ver-setzt. Die Mischung wurde 10 Stdn. im Ölbad auf 70^0 erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, das ausgeschiedene Öl mit Chloroform aufgenommen und die Lösung wie im vorhergehenden Versuch gewaschen. Nach dem Verdampfen des Chloroforms im Vakuum wurde das zurückbleibende Öl unter 11 mm Druck destilliert. Sdp.₁₁ 114.5–118.5⁰ (korr.). Ausbeute 6 g eines ganz schwach gelb gefärbten Öles. Dieses wurde in einer Mischung von 20 ccm Methylalkohol und 1 ccm Wasser gelöst und mit Quecksilber geschüttelt. Nach dem Filtrieren und Abdampfen des Methylalkohols im Vakuum wurde nochmals unter 12–13 mm Druck destilliert. Sdp._{12.5} 116.5–120.5⁰ (korr.).

Das Destillat erstarrte nach dem Impfen mit ($-$)-Dichlor-bernstein-säure-dimethylester zu Krystallen, die, auf Ton abgepreßt, den Schmp. 42–43⁰ zeigten. Die Verbindung ist identisch mit dem *rac.* Dichlor-bernsteinsäure-dimethylester, den G. Darzens¹²⁾ aus Traubensäure-dimethylester ge-wonnen hat.

Thionylbromid.

Die Darstellung erfolgte nach A. Besson³⁴⁾ aus Thionylchlorid und Bromwasser-stoff. Von letzterem wurde das Dreifache der theoretischen Menge verwendet. Sdp.₄₀ = 62⁰. Der Entdecker gibt den Sdp. zu 68⁰ bei 4 mm Druck an.

Einwirkung von Thionylbromid auf *l*-Äpfelsäure-diäthylester.

In eine eisgekühlte Mischung von 15 g Äpfelsäure-diäthylester ($\alpha_D^{18.5} = -8.00^0$ [0.7-dm-Rohr]; $[\alpha]_D^{18.5} = -8.0^0/0.7 \times 1.128^{35)} = -10.12^0$) und 6.25 g Pyridin wurden 16.4 g eisgekühltes Thionylbromid (1 Mol.) portionenweise

³²⁾ H. Wren und Williams, Journ. chem. Soc. London **109**, 572 [1916].

³³⁾ A. Mc Kenzie und J. A. Smith, B. **58**, 894 [1925]; W. Hückel und E. Goth, B. **58**, 447 [1925].

³⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **122**, 320 [1896].

³⁵⁾ Der Wert für die Dichte stammt von R. Anschütz und A. Reitter, Ztschr. physikal. Chem. **16**, 495 [1895].

eingetragen. Dabei fielen reichlich orangegelbe Krystallnadeln aus. Nach 20-stdg. Stehen wurde die Mischung in Eiswasser gegossen, das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser und eiskalter Bicarbonat-Lösung bis zur neutralen Reaktion gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers im Vakuum hinterblieben 7 g eines Öls, das in 35 ccm Alkohol gelöst und mit Quecksilber geschüttelt wurde. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde im Vakuum destilliert. Sdp.₁₄₋₁₅ 129.5–131.5° (korr.).

o.1679, o.3778 g Sbst.³⁶⁾: 6.19, 13.83 ccm n_{10} -AgNO₃.

C₈H₁₃O₄Br. Ber. Br 31.59. Gef. Br 29.46, 29.26³⁶⁾.

$[\alpha]_D^{20} = +17.59/0.7 \times 1.355^{37)} = +18.56^0$.

Da für reinen Brom-bernsteinsäure-diäthylester $[\alpha]_D = +40.96^0$ angegeben wird³⁸⁾, findet bei Einwirkung von Thionylbromid offenbar starke Racemisierung statt.

Katalytische Reduktion des *l*(–)-Dichlor-bernsteinsäure-dimethylesters.

4 g Pd-BaSO₄ wurden in einer Lösung von 4 g Natriumacetat in 400 ccm absol. Methylalkohol in einer Schüttelbirne mit Wasserstoff gesättigt. Dann gaben wir 4 g *l*(–)-Dichlor-bernsteinsäure-dimethylester zu. Innerhalb 36 Min. waren die zur hälftigen Reduktion erforderlichen 460 ccm Wasserstoff (14°, 723 mm) aufgenommen. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches fanden wir etwa 2 g unveränderten Dichlor-bernsteinsäure-esters wieder.

l(–)-Dichlor-bernsteinsäure-dimethylester.

Darstellung nach Darzens und Séjourne¹²⁾. Aus 47 g *d*-Weinsäure-dimethylester wurden 19.5 g *l*(–)-Dichlor-bernsteinsäure-dimethylester erhalten. Sdp.₁₃ 117–118° (korr.). Aus Methanol umkrystallisiert: Schmp. 62–63°.

Spezif. Drehungsvermögen:

1. In CS₂ (c = 6.63) $[\alpha]_D^{21} = -15.12^0 \times 100/2 \times 6.628 = -114.1^0$
2. In CHCl₃ (c = 13.04) $[\alpha]_D^{22} = -18.14^0 \times 100/2 \times 13.039 = -69.5^0$
3. In Essigester (c = 6.75) $[\alpha]_D^{21} = -8.52^0 \times 100/2 \times 6.754 = -63.07^0$
4. In CH₃.OH (c = 6.12) $[\alpha]_D^{21} = -5.26^0 \times 100/2 \times 6.120 = -42.97^0$.

Rotationsdispersion in Chloroform-Lösung.

c = 18.1, t = 22°.

Wellenlänge in $\mu\mu$	α (2-dm-Rohr)	Dispers.-Koeff.
rot 656	–14.1	1.00
gelb 589	–18.1	1.28
grün 527	–24.2	1.72
blau 486	–28.8	2.04

Die in der letzten Spalte angegebenen Dispersionskoeffizienten bedeuten $\alpha_x : \alpha_{656}^{39)}$.

³⁶⁾ Diese Probe war noch ein zweites Mal im Vakuum fraktioniert worden.

³⁷⁾ Der Dichte-Wert stammt von P. Walden, Ztschr. physikal. Chem. **17**, 257 [1895].

³⁸⁾ P. Walden, B. **28**, 1289 [1895].

³⁹⁾ P. Walden, Ztschr. physikal. Chem. **55**, 10 [1906].

l(-)-Dichlor-bernsteinsäure-diäthylester aus dem entspr.
Dimethylester durch Umestern.

6 g Dimethylester wurden in 100 ccm 99-proz. Äthylalkohol gelöst, mit Chlorwasserstoffgas bei 0° gesättigt und 72 Stdn. stehen gelassen. Wir saugten trockne Luft zur Vertreibung des Chlorwasserstoffs durch und verdampften den Alkohol im Vakuum. Das zurückbleibende Öl wurde im Ladenburg-Kölbchen unter vermindertem Druck fraktioniert. Bei 11 mm gingen 2.5 g zwischen 124.5—127° (korr.) und 2 g zwischen 127—130° (korr.) über. Die höher siedende Fraktion ($d_4^{20} = 1.2784$) diente zur Analyse.

0.1938 g Sbst.: 16.00 ccm n_{10} -AgNO₃.

C₈H₁₂O₄Cl₂. Ber. Cl 29.19. Gef. Cl 29.28.

Spezif. Drehungsvermögen:

1. Reiner Ester $[\alpha]_D^{20} = -48.0 \times 100/0.7 \times 1.278 = -53.6^{\circ}$
2. In CS₂ (c = 5.06) $[\alpha]_D^{20} = -10.61 \times 100/2 \times 5.06 = -104.8^{\circ}$
3. In CHCl₃ (c = 5.05) $[\alpha]_D^{22.5} = -6.16 \times 100/2 \times 5.049 = -61.0^{\circ}$
4. In Alkohol (96-proz.;
c = 8.97) $[\alpha]_D^{22.5} = -8.86 \times 100/2 \times 8.968 = -49.40^{\circ}$

Rotationsdispersion des Esters.

	Wellenlänge in $\mu\mu$	α (2-dm-Rohr)	Dispers.-Koeff.
rot	656	-37.67	1.00
gelb	589	-48.00	1.27
grün	527	-63.55	1.69
blau	486	-75.5	2.00
violett	436	(-98)	(2.6)

Die Dispersionskoeffizienten der Dichlor-bernsteinsäure-ester zeigen große Ähnlichkeit mit denen der Chlor-bernsteinsäure-ester.

Bezüglich der Dispersionskoeffizienten ist der aktive *meso*-Chlor-äpfelsäure-ester den Chlor-bernsteinsäure-estern weitaus ähnlicher als den Estern der Äpfelsäure. Daraus ergibt sich, daß die Stellung des Chloratoms nicht nur über den Drehungssinn der freien Säure entscheidet⁴⁰⁾, sondern allgemein das optische Verhalten bestimmt.

Tabelle 1.

Vergleich der Dispersionskoeffizienten der Dichlor-bernsteinsäure-, Chlor-bernsteinsäure-, *meso*-Chlor-äpfelsäure- und Äpfelsäure-ester.

Ester der	Dispersionskoeffizienten				
	rot	gelb	grün	blau	violett
1. Dichlor-bernsteinsäure	1	1.27	1.71	2.02	—
2. Chlor-bernsteinsäure ⁴¹⁾	1	—	1.75	2.10	2.82
3. <i>meso</i> -Chlor-äpfelsäure ⁴²⁾	1	1.29	1.70	2.07	—
4. Äpfelsäure ⁴³⁾	1	—	1.55	1.77	2.12

⁴⁰⁾ vergl. die voranstehende Abhandlung.

⁴¹⁾ P. Walden, Ztschr. physikal. Chem. **55**, 40 [1906].

⁴²⁾ Nach der von R. Zell, Inaug.-Dissertat., Univ. München 1926, S. 42, aufgenommenen Kurve der Rotationsdispersion.

⁴³⁾ loc. cit., S. 27.

Tabelle 2.

Optischer Vergleich halogener Bernsteinsäuren und ihrer Ester⁴⁴⁾.

Substituenten	Freie Säure	Dimethylester	Diäthylester
<i>d</i> -Oxy- <i>l</i> -chlor ⁴⁵⁾ . . .	—31.1 ⁰ (Essigester) —11.5 ⁰ (Alkohol) — 8.0 ⁰ (Wasser)	— 22.1 ⁰	— 16.8 ⁰
<i>l</i> -Oxy- <i>l</i> -chlor ⁴⁵⁾ . . .	— 5.9 ⁰ (Essigester) —11.2 ⁰ (Alkohol) — 7.3 ⁰ (Wasser)		
<i>l</i> -Chlor	—56.2 ⁰ ⁴⁶⁾ (Essigester) —49.7 ⁰ (Alkohol) —21.3 ⁰ (Wasser)	— 42.3 ⁰ ⁴⁷⁾	— 32.7 ⁰ ⁴⁸⁾
<i>l</i> -Brom		— 65.5 ⁰ ⁴⁹⁾ — 77.7 ⁰ (CS ₂) — 64.7 ⁰ (C ₆ H ₆)	— 44.8 ⁰ ⁴⁹⁾ — 56.9 ⁰ (CS ₂) — 45 ⁰ (C ₆ H ₆) — 43.4 ⁰ (CHCl ₃) — 38.1 ⁰ (Ee)
	—76.8 ⁰ ⁵⁰⁾ (Essigester) —73.5 ⁰ (Aceton) —65.0 ⁰ (Alkohol)	— 63.6 ⁰ (Ee) — 55.5 ⁰ (Aceton)	— 36.3 ⁰ (C ₂ H ₅ .OH)
	—43.8 ⁰ (Wasser)	— 52.2 ⁰ (CH ₃ .OH) — 47.6 ⁰ (H.COOH)	— 25 ⁰ (H.COOH)
<i>l</i> -Chlor- <i>l</i> -chlor		—114.1 ⁰ (CS ₂) ⁵¹⁾ — 69.5 ⁰ (CHCl ₃) — 63.1 ⁰ (Ee)	— 53.6 ⁰ ⁵²⁾ —104.8 ⁰ (CS ₂) — 61.0 ⁰ (CHCl ₃)
	—80.4 ⁰ ⁵¹⁾ (Essigester) —63.5 ⁰ ⁵²⁾ (Aceton) — 3.6 ⁰ ⁵³⁾ (Wasser)	— 43.0 ⁰ (CH ₃ .OH)	— 49.4 ⁰ (C ₂ H ₅ .OH)

Tabelle 2 zeigt, daß das Drehungsvermögen von *l*-Chlor- und *l*-Dichlorbernsteinsäure sich beim Übergang zu den Dimethyl- und Diäthylestern in gleichem Sinne verschiebt. Die (—)-Brom-bernsteinsäure verhält sich ganz analog und gehört vermutlich gleichfalls der *l*-Reihe an. Eine Änderung des Lösungsmittels bewirkt bei den *l*-Halogen-bernsteinsäuren gleichsinnige Verschiebungen des Drehwertes.

Von den aktiven Chlor-äpfelsäuren schließt sich nach Tabelle 1 die eine, nämlich die linksdrehende *meso*-Form, beim Vergleich des Drehungsvermögens in Wasser und Essigester der *l*-Chlor- und *l*-Dichlor-bernsteinsäure an. Auch ist die Verschiebung des Drehungsvermögens beim Verestern mit

⁴⁴⁾ Einige der angeführten Werte sind an den optischen Antipoden bestimmt worden.

⁴⁵⁾ Alle Werte nach R. Kuhn und R. Zell, loc. cit.⁹⁾, S. 2518 und 2521.

⁴⁶⁾ Alle Werte nach B. Holmberg, B. 60, 2197 [1927].

⁴⁷⁾ P. Walden, C. 1898, II 917.

⁴⁸⁾ A. McKenzie und F. Barrow, Journ. chem. Soc. London 99, 1918 [1911].

⁴⁹⁾ Alle Werte nach P. Walden, B. 38, 400 [1905].

⁵⁰⁾ Alle Werte nach B. Holmberg, loc. cit., S. 2205.

⁵¹⁾ B. Holmberg, Svensk Kemisk Tidskrift 23, 25—29 [1912]; C. 1912, II 1618.

⁵²⁾ B. Holmberg, Archiv Kemi, Mineral. Geol. 8, 1—35 [1921]; C. 1921, I 830.

⁵³⁾ Alle Werte nach eigener Bestimmung.

Methyl- und Äthylalkohol gleichartig. Es zeigt sich auch hier der entscheidende Einfluß des Chloratoms für das optische Verhalten. Die aktiven Formen der *rac.* Chlor-äpfelsäure fallen aus dem Rahmen des Vergleichs heraus (Tabelle 2), was vermutlich mit ihrer anomalen Rotationsdispersion zusammenhängt.

Eine Abnahme des Drehungsvermögens mit Zunahme der Temperatur wurde für monohalogen-substituierte Bernsteinsäure-ester von P. Walden⁵⁴⁾ und von Ph. A. Guye und E. Aston⁵⁵⁾, für den *meso*-Chlor-äpfelsäure-ester von P. Walden⁵⁴⁾ festgestellt. Daß auch der (–)-Dichlor-bernsteinsäure-diäthylester dasselbe Verhalten zeigt, geht aus Tabelle 3 hervor.

Tabelle 3.

Abhängigkeit des Drehungsvermögens des *l*-Dichlor-bernsteinsäure-diäthylesters von der Temperatur.

Temperatur	α_D (0,7-dm-Rohr)
20°	–48.00°
35°	–47.68°
40°	–47.55°
45°	–47.48°

Tabelle 4.

Molares Drehungsvermögen einiger disubstituierter Bernsteinsäure-ester, verglichen mit den aus den monosubstituierten Verbindungen berechneten Werten.

	M_D gef. (°)	M_D ber. (°)	Δ gef.- ber. (°)	Δ in %
Chlor-bernsteinsäure-diäthylester	6 820			
Dichlor- „	13 040	13 640	–600	–4.4
Monoäthoxy- „	12 120			
Diäthoxy- „	24 420	24 240	+180	+0.7
Monomethoxy-bernsteinsäure-dimethylester	9 240			
Dimethoxy- „	17 776	18 480	–704	–3.8

Addition von Chlor an Fumar- und Maleinsäure in neutraler und saurer Lösung.

Leitet man in eine wäßrige Lösung von Dinatrium-maleinat Chlor ein, so entsteht vorwiegend Chlor-äpfelsäure und nur etwa 17% von deren Gewicht Dichlor-bernsteinsäure.

Eine Lösung von 11.6 g Maleinsäure-anhydrid in 50 ccm Wasser wurde mit 8 g NaOH neutralisiert und zu einer Lösung von 7.1 g Chlor in 835 ccm Wasser gegossen, dann im zerstreuten Tageslicht stehen gelassen. Das Chlor war sehr bald verbraucht. Nach 2¹/₂ Stdn. wurde mit 23.5 g 85-proz. Phosphorsäure angesäuert und 2-mal mit je 200 ccm Äther durchgeschüttelt. Aus der Äther-Lösung gewannen wir 1 g rohe Dichlor-bernsteinsäure.

0.1017 g Sbst.: 10.23 ccm n_{10} -AgNO₃. — C₄H₄O₄Cl₂. Ber. Cl 37.9. Gef. Cl 35.8.

Die wäßrige Lösung wurde weiterhin mit Äther im Soxhlet extrahiert, wodurch wir 2 g eines Sirups gewannen.

0.1856 g Sbst.: 17.20 ccm n_{10} -KOH, 11.03 ccm n_{10} -AgNO₃.

⁵⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. **55**, 41 [1906].

⁵⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **124**, 194 [1897].

Unter der Voraussetzung, daß der Sirup nur aus Chlor-äpfelsäure und Dichlor-bernsteinsäure bestand, berechnet sich aus diesen Analysen ein Gehalt von 0.6 g Dichlor-bernsteinsäure und 1.3 g Chlor-äpfelsäure.

Die Hauptmenge der Chlor-äpfelsäure blieb in der wäßrigen Lösung zurück. Im 117 Teil dieser Lösung bestimmten wir:

a) das Gesamtchlor:	8.48 ccm	$n_{/10}$ -AgNO ₃
b) das ionogen gebund. Chlor:	5.79 ccm	„
organ. gebund. Chlor:	2.69 ccm	$n_{/10}$ -AgNO ₃ .

Danach enthielt die Lösung noch 7.9 g Chlor-äpfelsäure. Insgesamt waren 63 % der angewandten Maleinsäure in Reaktion getreten und 9.2 g Chlor-äpfelsäure neben 1.6 g Dichlor-bernsteinsäure entstanden.

E. M. Terry und L. Eichelberger³⁰⁾ haben gezeigt, daß in gesättigter Kochsalz-Lösung die Hydrolyse des Chlor-Moleküls so weit zurückgedrängt wird, daß die Chlor-bernsteinsäure zum Hauptprodukt der oben angeführten Reaktion wird. Wir fanden, daß unter den von den Amerikanerinnen gewählten Versuchsbedingungen immerhin noch etwa 7 % Chlor-äpfelsäure entstehen (bezogen auf das Gewicht der isolierten Dichlor-bernsteinsäure); bei Anwendung von fumarsaurem Natrium 13 %.

Was die Natur der erhaltenen Dichlor-bernsteinsäuren betrifft, so können wir für die Addition von Chlor an maleinsaures Natrium die Angaben von Terry und Eichelberger bestätigen, wonach praktisch nur *meso*-Dichlor-bernsteinsäure entsteht. Es werden von der Maleinat-Lösung durchschnittlich $\frac{3}{4}$ der berechneten Chlormenge aufgenommen. Das gesamte Chlor findet man in der gebildeten Dichlor-bernsteinsäure und Chlor-äpfelsäure wieder.

Bei der Addition an fumarsaures Natrium sollte nach Terry und Eichelberger nur *rac.* Dichlor-bernsteinsäure gebildet werden. Wir erhielten jedoch in mehreren Versuchen höchstens 18 % *rac.* Dichlor-bernsteinsäure neben über 80 % *meso*-Dichlor-bernsteinsäure. (Beide Ausbeuten bezogen auf die Summe der erhaltenen Dichlor-bernsteinsäuren.) Nur 40–60 % des eingeleiteten Chlors wurden wiedergefunden, der Rest war für Nebenreaktionen verbraucht worden.

Die Versuche wurden in den Wintermonaten im Freien bei wechselnden Beleuchtungs-Verhältnissen ausgeführt. Die ursprünglich angewandte Fumarsäure enthielt erhebliche Mengen Eisen als Verunreinigung. Aber im Versuch mit ganz reiner Fumarsäure entstanden die isomeren Dichlor-bernsteinsäuren im gleichen Mengenverhältnis. Durch Zusatz von Fe(III)-Oxyd zu reiner Fumar- und Maleinsäure ließ sich keine stereochemische Beeinflussung des Reaktionsverlaufes erzielen.

Ein orientierender Versuch mit den freien Säuren zeitigte das gleiche Ergebnis wie mit den Salzen. Hier erfolgte die Chlor-Aufnahme nur im Sonnenlicht, während bei Verwendung der Salze direktes Sonnenlicht nicht nötig war. Doch beeinflusste auch im letzteren Falle die Belichtung bis zu einem gewissen Grade die Reaktionsgeschwindigkeit und die Menge des aufgenommenen Chlors. Wegen der Schwerlöslichkeit der Fumarsäure mußte man in großer Verdünnung arbeiten, um die Chlor-Aufnahme zu erleichtern.

Chlor-Anlagerung an Dinatrium-maleinat.

Ein Beispiel ist in der voranstehenden Arbeit unter „Darstellung der *meso*-Dichlor-bernsteinsäure“ gegeben (S. 501/2). Im allgemeinen wurde vor

der Aufarbeitung nicht mit Salzsäure, sondern mit Phosphorsäure angesäuert.

Die mit Äther ausgeschüttelte Lösung extrahierten wir noch über Nacht mit dem gleichen Lösungsmittel, wobei wir 5 g Sirup und daraus 2.3 g Krystalle gewannen. Diese schmolzen bei 146.5° (korr., unter geringer Zersetzung, nach vorangegangenen Erweichen).

0.1196 g Sbst.: 6.91 ccm n_{10} -AgNO₃, 14.08 ccm n_{10} -KOH.

C₄H₆O₄Cl. Ber. Cl 21.1, Äquiv.-Gew. 84.3. Gef. Cl 20.5, Äquiv.-Gew. 84.9.

Es lag nahezu reine *meso*-Chlor-äpfelsäure vor. In zwei weiteren Versuchen, ebenfalls mit je 25 g Maleinsäure-anhydrid, wurden in einem Falle 10 g, im anderen 13 g Chlor aufgenommen. Die Aufarbeitung erfolgte auf gleiche Weise wie oben angegeben, und die Reaktionsprodukte waren dieselben.

Chlor-Anlagerung an Dinatrium-fumarat.

1. 25 g Fumarsäure wurden in 320 ccm Wasser mit 17.2 g NaOH neutralisiert, die Lösung mit 128 g Kochsalz versetzt und Chlor bis zu einer Gewichtszunahme von 16.5 g (ber. 15.3 g) eingeleitet. Nach dem Ansäuern wurde filtriert und 2-mal mit je dem halben Volumen Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieben 15.3 g einer weißen Krystallmasse, deren Zersetzung bei 190° (korr., im zugeschmolzenen Röhrchen) vollständig war. 25 g Fumarsäure sollten 40.3 g Dichlor-bernsteinsäure liefern. Die Aufarbeitung der durch Ausschütteln mit Äther gewonnenen Substanz erfolgte gemeinsam mit der im nächsten Versuch analog erhaltenen Probe.

Nach dem Ausschütteln mit Äther wurde die Lösung noch 48 Stdn. im Lindschen Apparat mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung hinterließ einen Sirup, aus dem sich 2.1 g Krystalle abschieden, die bei 140.5° (korr. unter geringer Zersetzung) vollständig schmolzen.

0.1525 g Sbst.: 18.51 ccm n_{10} -KOH, 7.72 ccm n_{10} -AgNO₃.

C₄H₆O₄Cl. Ber. Äquiv.-Gew. 84.3, Cl 21.1. Gef. Äquiv.-Gew. 82.4, Cl 18.0.

Es lag stark verunreinigte Chlor-äpfelsäure vor.

2. In einem weiteren Versuch mit den unter 1. angegebenen Mengen konnte trotz 16-stdg. Chlor-Einleitens nicht mehr als 11.8 g Gewichtszunahme erzielt werden. In der gleichen Weise wie 1. aufgearbeitet, gewannen wir durch Ausschütteln mit Äther 16.7 g einer bei 197° (korr., zugeschmolz. Röhrchen) vollständig zersetzlichen Substanz. Sie wurde mit der analogen, im ersten Versuch erhaltenen Fraktion vereinigt und mit wenig Äther ausgelaugt. Von 26 g blieben 16.4 g ungelöst.

Der in Äther schwerlösliche Teil wurde mit Äther-Benzin fraktioniert. Er bestand aus ganz wenig Fumarsäure, etwa $\frac{2}{3}$ *meso*-Dichlor-bernsteinsäure vom Zers.-Pkt. 212—214° (korr.) und $\frac{1}{3}$ einer Säure, die bei 200° (korr.) vollständige Zersetzung erlitt (unreine *meso*-Dichlor-bernsteinsäure).

0.1503 g Sbst.: 16.00 ccm n_{10} -KOH.

C₄H₄O₄Cl₂. Ber. Äquiv.-Gew. 93.5. Gef. Äquiv.-Gew. 93.9.

Der in Äther leichtlösliche Teil wurde in Äther gelöst und mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt. Es krystallisierten aus: a) kleine weiße Rosetten von *meso*-Dichlor-bernsteinsäure, b) etwa gleichviel große, durchscheinende, warzenförmige Krystalle von *rac.* Dichlor-bernsteinsäure, die den richtigen Schmp. 171° (korr.) zeigten. Neben den beiden Krystallfraktionen hatte sich noch etwas farbloser Sirup abgeschieden.

0.1527 g Subst.⁵⁶⁾: 16.03 ccm n_{10} -KOH, 15.80 ccm n_{10} -AgNO₃.

C₄H₄O₄Cl₂. Ber. Äquiv.-Gew. 93.5, Cl 37.9. Gef. Äquiv.-Gew. 95.3, Cl 36.7.

Wir schätzen, daß etwa die Hälfte des in Äther leichtlöslichen Teiles *rac.* Dichlor-bernsteinsäure war, was nur etwa 18% der insgesamt gebildeten Dichlor-bernsteinsäuren ausmacht.

3. In einem Versuch mit 5.7 g Fumarsäure wurde Chlor bis zu einer Gewichtszunahme von 3.7 g eingeleitet (ber. 3.5 g). Beim Ausschütteln mit Äther wurden 5.5 g *meso*-Dichlor-bernsteinsäure erhalten, die etwas *rac.* Säure enthielt.

Addition von Chlor an Maleinsäure.

In eine mit 18 g Kochsalz versetzte Lösung von 14.4 g Maleinsäureanhydrid in 60 ccm Wasser wurde im Sonnenlicht Chlor eingeleitet. Nach einer Gewichtszunahme von 7.6 g (ber. 10 g) wurde kein Chlor mehr aufgenommen. Die Aufarbeitung erfolgte erst nach 3 Wochen. Nach dem Ansäuern schüttelten wir 2-mal mit je dem halben Vol. Äther aus. Der Äther hinterließ 20.4 g einer Substanz vom Zers.-Pkt. 207—213° (korr.). Mit wenig Äther ausgelaugt, hinterblieben 17.5 g, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 210—220° (korr.) der reinen *meso*-Dichlor-bernsteinsäure besaßen.

Der leichtlösliche Teil (2.5 g) schmolz bei 167° (korr.). Aus Essigester krystallisierte nur wenig *meso*-Dichlor-bernsteinsäure aus (Schmp. 213°, korr.). Der in der Essigester-Lösung verbliebene Anteil wurde nicht weiter untersucht.

Addition von Chlor an Fumarsäure.

16.4 g Fumarsäure wurden in 680 ccm gesättigter Kochsalz-Lösung suspendiert und Chlor im Sonnenlicht eingeleitet. Gewichtszunahme 10 g (ber. 10 g). Beim Ansäuern fielen neben viel Natriumchlorid 4.9 g unveränderte Fumarsäure aus. Dem Filtrat entzogen wir durch 2-maliges Ausschütteln mit dem halben Vol. Äther 15 g Dichlor-bernsteinsäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den der *meso*-Form eigenen Schmp. von 219—220° (korr., im zugeschmolz. Röhrchen) aufwies.

82. F. Oberhauser und W. Hensinger: Über eine aktivierte Form der Oxalsäure.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]
(Eingegangen am 11. Februar 1928.)

Die Kinetik der analytisch wichtigen Reaktion von Oxalsäure mit Permanganat ist schon mehrmals untersucht worden, zuletzt eingehendst von N. Schilow¹⁾ und A. Skrabal²⁾. Nach den umfangreichen Forschungen von Skrabal wirkt das bei der Reaktion entstehende Mangano-salz als positiver Katalysator, indem es mit dem Permanganat unter Bildung von Manganisalz, das als intermediäres Produkt auch tatsächlich nachgewiesen werden konnte, reagiert. Letzteres, mit dem Charakter eines Primäroxids, vermittelt die heftige induzierte Oxydation der Oxalsäure:

⁵⁶⁾ Zur Analyse diente ein Gemisch der Krystallisationen a und b, die sich mechanisch nur unvollkommen trennen ließen.

¹⁾ B. **36**, 2735 [1903].

²⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **42**, 1, 73 [1904].