

2-Acetyl-3-*p*-toluolsulfo-5,6-dibenzoyl-*d*-glucose-(1.4).

Der aus 2.6 g 3-Toluolsulfo-dibenzoyl-monoaceton-glucose gewonnene Bromkörper wurde in 40 ccm Aceton gelöst und mit 3 g Silbercarbonat 24 Stdn. geschüttelt. Die heiß filtrierte Lösung hinterließ beim Eindampfen im Vakuum einen sirupösen Rückstand, der aus Toluol 1.2 g Krystalle vom Schmp. 120° abschied. Durch weiteres Umkrystallisieren aus dem gleichen Solvens konnte der Schmelzpunkt nur noch um 2° erhöht werden. Hier liegt offenbar die α -Form des Glucose-Derivates vor, denn ihre Chloroform-Lösung zeigt abfallende Mutarotation.

Anfangswert $[\alpha]_D^{20} = +3.55^0$, Endwert $[\alpha]_D^{20} = -20.52^0$ ($c = 3.118$).

0.1027 g Sbst.: 0.2241 g CO₂, 0.0444 g H₂O.

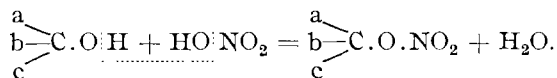
C₂₉H₂₈O₁₁S (584.3). Ber. C 59.56, H 4.83. Gef. C 59.52, H 4.83.

294. Bror Holmberg:

Stereochemische Studien, XVIII¹⁾: Zur Kenntnis der Nitro-äpfelsäuren.

(Eingegangen am 25. Juli 1928.)

Da H. Duval²⁾ die von ihm durch Behandlung augenscheinlich natürlicher Äpfelsäure mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure gewonnene Nitro-äpfelsäure nur durch Angaben des Schmelzpunktes und einiger Löslichkeits-Verhältnisse charakterisiert hat, schien es mir aus verschiedenen Gründen wünschenswert, die Eigenschaften der stereoisomeren Formen dieser Säure etwas näher kennen zu lernen. Zu diesem Zweck stellte ich daher in derselben Weise sowohl die inaktive, wie eine optisch aktive Nitro-äpfelsäure dar und fand dabei, daß die von der *l*(-)-Äpfelsäure stammende Säure ebenfalls linksdrehend und von derselben Konfiguration wie das Ausgangsmaterial ist, da sie bei Reduktionen sowohl mit Natriumamalgam wie mit Schwefelwasserstoff wieder in dieses übergeht. Dasselbe gilt auch von dem zuerst von L. Henry³⁾ in analoger Weise dargestellten und dann von P. Walden⁴⁾ gleichfalls als linksdrehend befundenen Nitrat des *l*-Äpfelsäure-diäthylesters. Da also die Esterifizierung in beiden Fällen ohne Umstellung erfolgt, so erscheint es motiviert, hier den Vorgang in folgender Weise so formulieren:



Auf Grund der Analogien, welche zwischen den Salpetersäure-estern und den Haloid- oder Schwefelsäure-estern schon nachgewiesen worden sind⁵⁾,

1) Stereochemische Studien, XVII.: Optische Spaltung und Konfiguration, Ztschr. physikal. Chem., Bredig-Heft [1928].

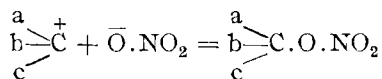
2) Bull. Soc. chim. France [3] 29, 679 [1903].

3) B. 3, 529 [1870]. 4) B. 35, 4362 [1902].

5) M. Berthelot, Ann. Chim. Phys. [3] 58, 447 [1860]; Compt. rend. Acad. Sciences 131, 519 [1900]. — J. U. Nef, A. 309, 177 [1899]. — E. Biron, C. 1901, I 365, 366. — L. Vignon und I. Bay, Compt. rend. Acad. Sciences 135, 507 [1909]. — S. C. J. Olivier und G. Berger, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 41, 637 [1922].

habe ich auch versucht, die *l*(-)-Nitro-äpfelsäure zu einigen Umsetzungen analog den Monohalogen-bernsteinsäuren zu verwenden; bei der Einwirkung von Alkalien verhielt sie sich in der Tat ähnlich wie diese Säuren, aber verschieden von den einfacheren Alkylnitraten⁶⁾, da hierbei hauptsächlich Fumarsäure gebildet wurde. Dagegen mißlangen Versuche, sie mit Jodnatrium in acetonischer oder mit Kaliumxanthogenat in wäßriger Lösung umzusetzen, und auch eine Racemisierung durch Einwirkung von Nitraten oder eine Bildung von Lacton-äpfelsäure aus den neutralen Nitro-malaten konnte nicht nachgewiesen werden. Die hydrolytische Spaltung der *l*(-)-Nitro-äpfelsäure zeigt ebenfalls keine einfachen Verhältnisse, weil sie von Autoxydationen begleitet wird, welche sogar bei der Einwirkung von Alkalien zur Bildung von Kohlensäure und anderen, noch nicht identifizierten Produkten führen. Versuche mit neutralen oder sauren Lösungen haben es jedoch wahrscheinlich gemacht, daß die Einwirkung von Wasser ähnlich wie bei der Lacton-äpfelsäure erfolgt⁷⁾, so daß die reine Wasser-Hydrolyse unter Umstellung *d*(+)-Äpfelsäure ergibt⁸⁾, während die durch das Wasserstoff- oder Cupri-Ion katalysierte Hydrolyse zur *l*(-)-Äpfelsäure führt.

Ich stellte auch einige Versuche an, um zu konfigurativen Beziehungen zwischen den aktiven Nitro-äpfelsäuren und den Monohalogen-bernsteinsäuren zu kommen⁹⁾; dabei wurde gefunden, daß es zwar nicht möglich ist, die Lacton-äpfelsäure oder die Brom-bernsteinsäure als Alkalisalz mit Nitraten umzusetzen, daß aber diese Säure bei Gegenwart von Silber-Ionen mit dem Nitrat-Ion reagieren kann. Dabei wird aus der (-)-Brom-bernsteinsäure die *l*(-)-Nitro-äpfelsäure gebildet; wenn man hierbei die auch von mir¹⁰⁾ befürwortete Bildung eines organischen Kations mit positiv geladenem Kohlenstoff annimmt, so kommt man gemäß der Formulierung:



zu der Auffassung, daß die (-)-Brom-bernsteinsäure ebenfalls der *l*-Reihe angehört. Wenn man aber das Nitrat-Ion $\bar{\text{NO}}_3$ oder $[\text{NO}_3]^-$ formuliert, gestalten sich die Verhältnisse ganz anders: wenn dann nämlich die Reaktionsdistanz¹¹⁾ $\text{C} \leftrightarrow \oplus$ kleiner als die R.-D. $\text{O} \leftrightarrow \ominus$ oder $\text{O} \leftrightarrow \text{N}$ ist (was übrigens sehr plausibel erscheint), so gelangt man zu dem gerade umgekehrten Schluß betreffs der konfigurativen Verhältnisse bei der betreffenden Umsetzung.

Diese und die folgende Untersuchung wurden mit materieller Unterstützung der Königl. Akademie der Wissenschaften in Stockholm und unter experimenteller Beihilfe der HHrn. Privatdozent Dr. S. Kallenberg und Zivilingenieur W. Rosén ausgeführt.

⁶⁾ Nef, a. a. O., S. 182.

⁷⁾ B. 60, 2198 [1927].

⁸⁾ Daß es nicht möglich gewesen ist, hierbei eine rechtsdrehende Äpfelsäure zu erhalten, sondern sich stets nur eine stark racemisierte linksdrehende Säure bildete, dürfte auf gleichzeitiger Bildung von (-)-Säure durch Reduktionsvorgänge beruhen.

⁹⁾ Auf dieselbe Frage komme ich in der auf S. 1893 folgenden Mitteilung zurück.

¹⁰⁾ B. 59, 1571 [1926], 60, 2204 [1927]. ¹¹⁾ B. 59, 125 [1926].

Beschreibung der Versuche.

1. Inaktive Nitro-äpfelsäure.

Zu einer mit Eis gekühlten Mischung von 20 g pulverisierter *d,l*-Äpfelsäure und 20 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1.45 wurden 20 g konz. Schwefelsäure gesetzt, wonach das sofort breiartig erstarrte Gemisch unter wiederholtem Durchkneten noch 1 Stde. im Kältebade verblieb. Die Masse wurde dann auf 100 g Eis gegossen; als das Eis geschmolzen und dabei der größte Teil der entstandenen *d,l*-Nitro-äpfelsäure in Lösung gegangen war, wurde das Gemisch mit 200 + 200 ccm Äther extrahiert, die ätherische Lösung 3-mal mit je 10 ccm Wasser gewaschen und schließlich mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Der Äther wurde dann im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur größtenteils abdestilliert, Benzol zugegeben und die Destillation in derselben Weise fortgesetzt, bis das Volumen der zurückgebliebenen Flüssigkeit nur noch ca. 50 ccm betrug. Hierbei schieden sich 20 g *d,l*-Nitro-äpfelsäure als weißes, grobkrystallinisches Pulver vom Schmp. 130–131° unt. Zers. ab; Äquiv.-Gew. gef. 88.7, ber. 89.5. Beim Umkrystallisieren durch Fällen mit Benzol aus konzentrierten Lösungen in absol. Äther oder Essigester wurde die Säure in Form glasklarer, flacher, fast tafelförmiger Prismen vom Schmp. 132–133° (unt. Zers.; Äquiv.-Gew. 89.3) erhalten.

Ein Versuch, durch Spaltung der *d,l*-Nitro-äpfelsäure mittels aktiven Phenäthylamins zu den optisch aktiven Formen der Säure zu kommen, gelang nicht. Hierbei wurden 4.5 g der Säure in 25 ccm Wasser mit 3 g (+)-Phenäthylamin versetzt; nach Impfen mit durch Anreiben eines Tropfens der Lösung erhaltenen Kryställchen schied die Hauptportion bis zum folgenden Tage 2.4 g flacher, wetzstein-artig zugespitzter Prismen aus, welche luft-trocken innerhalb von 3 Tagen über Schwefelsäure 10.78% (ber. für 2 H₂O 10.72%) an Gewicht verloren, dann aber langsam noch leichter wurden und sich gelblich verfärbten.

0.3737 g Stbst.: 27.60 ccm N (16°, 746 mm).

$C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2, HOOC \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot COOH + 2 H_2O = C_{12}H_{20}O_9N_2$ (336.2).
Ber. N 8.34. Gef. N 8.41.

Die aus dem Salz durch Lösen in Salzsäure, Extrahieren mit Äther und Eindunsten der mit Wasser gewaschenen und mit Chlorcalcium getrockneten Äther-Lösung im Vakuum isolierte Säure schmolz bei 130–131° unter Aufschäumen und zeigte in Essigester-Lösung kein beobachtbares Drehungsvermögen; dasselbe war der Fall mit der aus der Mutterlauge des Phenäthylamin-Salzes zurückgewonnenen Säure, welche 2.8 g wog, bei 130–131° unt. Zers. schmolz und das Äquiv.-Gew. 89.2 aufwies.

2. *l*(-)-Nitro-äpfelsäure.

Als getrocknete *l*(-)-Äpfelsäure ganz analog wie die inaktive Säure mit Salpeter-Schwefelsäure behandelt wurde, entstand eine sirupöse, schwach opaleszierende Lösung, welche 10–12 g einer ziemlich reinen *l*(-)-Nitro-äpfelsäure ergab. Das Rohprodukt schmolz bei 111–112° unt. Zers.; es zeigte das Äquiv.-Gew. 89,0–89,5 und das spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -36.9^0$ für 0.6 g in 10 ccm Aceton oder, in einem anderen Fall, $[\alpha]_D = -36.5^0$ für dieselbe Menge in 10 ccm absol. Alkohol. Nach Reinigung durch Fällen mit Benzol aus konz. Lösungen in absol. Äther, Essigester oder Aceton wurde die Säure in Gestalt kleiner, farbloser Prismen vom Schmp. 113–114° bzw. 114–115° unt. Zers.¹²⁾ und dem Äquiv.-Gew. 89.5 erhalten.

¹²⁾ Duval gibt für seine Nitro-äpfelsäure den Schmp. 115° unt. Zers. an.

Drehungsbestimmungen bei 18—20° ergaben:

0.6031 g Sbst., in absol. Alkohol zu 10.04 ccm gelöst: $\alpha_D = -2.21^0$; $[\alpha]_D = -36.8^0$;
 $[M]_D = -65.9^0$.

0.6034 g Sbst., in Aceton zu 10.04 ccm gelöst: $\alpha_D = -2.32^0$; $[\alpha]_D = -38.6^0$;
 $[M]_D = -69.1^0$.

0.6167 g Sbst., in Essigester zu 10.04 ccm gelöst: $\alpha_D = -2.63^0$; $[\alpha]_D = -42.8^0$;
 $[M]_D = -76.7^0$.

0.6034 g Sbst., in Wasser zu 10.04 ccm gelöst: $\alpha_D = -1.39^0$; $[\alpha]_D = -23.1^0$;
 $[M]_D = -41.4^0$.

0.6024 g Sbst., als saures Na-Salz in Wasser zu 10.04 ccm gelöst: $\alpha_D = -1.60^0$;
 $[\alpha]_D = -26.7^0$; $[M]_D = -47.8^0$.

0.6051 g Sbst., als neutrales Na-Salz in Wasser zu 10.04 ccm gelöst: $\alpha_D = -0.63^0$;
 $[\alpha]_D = -10.5^0$; $[M]_D = -18.7^0$.

Die polarisierte Lösung der zur Hälfte mit Natron neutralisierten Säure gab beim freiwilligen Eindunsten zum Schluß kompakte Aggregate von dicken Täfelchen oder flachen Prismen, welche über Schwefelsäure ihr Gewicht nicht veränderten und das Äquiv.-Gew. 206, ber. 201, besaßen.

Die entsprechende Lösung des neutralen Natriumsalzes gab in derselben Weise zuerst eine sirupöse und dann eine undeutlich krystallinische, feste Masse, während mit Baryt titrierte Lösungen undeutlich krystallinische Efflorescenzen neben zum Teil glasigen Bodenkrusten lieferten. Beim Versetzen einer mit 10.5 ccm 1.04-n. Natronlauge neutralisierten Lösung der Säure in 20 ccm Wasser mit 10 ccm 1.06-n. Silbernitrat-Lösung fiel ein Krystallpulver aus, welches sich bis zum folgenden Tage in 1.5 g aus kurzen Tafeln oder dicken Prismen zusammengesetzter Drusen umwandelte.

0.2746 g Sbst.: 0.1999 g AgCl. — $C_4H_3O_7NaAg_2$ (392.8). Ber. Ag 54.93. Gef. Ag 54.79.

Von dem Silbersalz wurden 1.1701 g, die 0.5332 g Säure entsprachen, mit 5.96 ccm 1.00-n. Salzsäure und Wasser zu 10.04 ccm Gesamtvolumen versetzt, wonach die am folgenden Tage abfiltrierte Lösung das $\alpha_D = -1.20^0$ zeigte, entsprechend einem $[\alpha]_D = -22.6^0$ und $[M]_D = -40.4^0$ für die freigemachte Säure.

Der Äthylester der *l*(-)-Nitro-äpfelsäure wurde durch Zusatz von 20 g *l*(-)-Äpfelsäure-diäthylester zu einem eiskalten Gemisch von 20 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1.45 und 20 g konz. Schwefelsäure dargestellt. Dabei entstand eine homogene Mischung, welche nach 1-stdg. Stehen im Kältebade auf 100 g Eis ausgegossen wurde. Das dabei abgeschiedene, farblose Öl wurde mit Wasser, Bicarbonat-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen. Mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, zeigte dieser Ester: $d_4^{20} = 1.202$ und $0.5 \alpha_D^{20} = -18.36^0$, $[\alpha]_D^{20} = -30.55^0$ und $[M]_D^{20} = -71.8^0$, während Henry $d^{18} = 1.2024$ und Walden Sdp. ca. 25 = 148—151°, $d = 1.2090$ und $[\alpha]_D = -31.24^0$ gefunden haben.

0.3330 g Sbst.: 17.30 ccm N (19°, 758 mm). — $C_4H_{13}O_7N$ (235.1). Ber. N 5.96. Gef. N 5.93.

3. Reduktion der *l*(-)-Nitro-äpfelsäure.

Eine Lösung von 4 g *l*(-)-Nitro-äpfelsäure in 100 ccm Wasser wurde unter Kühlen mit Eis und Durchleiten von Kohlensäure im Laufe von 7 Stdn. mit 200 g 2-proz. Natrium-amalgam versetzt, wobei die Wasserstoff-Entwickelung während des Zusatzes der letzten Hälfte ziemlich lebhaft war. Am folgenden Tage wurde das Bicarbonat-Krystalle enthaltende Gemisch mit 50 ccm 5-n. Salzsäure sauer gemacht und mit Äther extrahiert, wobei praktisch kein Extrakt erhalten wurde. Nach freiwilligem Eindunsten

der extrahierten Lösung bei gelinde erhöhter Temperatur, wobei reichlich Kochsalz auskristallisierte, wurde das zurückgebliebene Gemisch mit Aceton behandelt, das ungelöste Salz abfiltriert und das Filtrat nach freiwilligem Verdunsten des Acetons mit Wasser verdünnt, mit Calciumhydroxyd neutralisiert und auf dem Wasserbade stark eingedunstet. Dabei schieden sich 2.2 g Calciummalat aus, welches in lufttrockener Form 21.41% Ca enthielt. Von diesem Salz wurden 2.0 g mit 20.9 ccm 1-n. Schwefelsäure und etwas Wasser erwärmt, der ausgeschiedene Gips abfiltriert, das Filtrat eingedunstet und der Rückstand mit Aceton behandelt. Nach Abfiltrieren von etwas dabei ungelöst gebliebenem Salz und freiwilligem Verdunsten des Acetons wurde die gebildete Äpfelsäure als weiße, grobkrystallinische Masse erhalten, welche in 20 ccm Wasser gelöst wurde. Von der Lösung verbrauchten 2.00 ccm zur Neutralisation 16.94 ccm 0.1057-n. Lauge; 6.00 ccm der Lösung, 0.3599 g Äpfelsäure entsprechend, ergaben nach Zusatz von 10.43 ccm 1.03-n. Ammoniak und 3.36 ccm 0.8-m. Uranylнитrat-Lösung, mit Wasser zu 25.0 ccm verdünnt, $\alpha_D = -6.04^0$, $UO_2[\alpha]_D = -420^0$, während ich früher für reine *l*(-)-Äpfelsäure unter denselben Umständen $UO_2[\alpha]_D = -436^0$ gefunden habe¹³⁾.

Bei einem anderen Versuch wurde 2 Tage lang Schwefelwasserstoff durch eine Lösung von 4 g der *l*(-)-Nitro-äpfelsäure in 50 ccm Wasser geleitet, worauf kein Schwefel mehr abgeschieden wurde. Das Filtrat vom Schwefel gab dann bei der Extraktion mit Äther praktisch keinen Auszug und beim freiwilligen Eindunsten eine kompakte, nur schwach sirupöse Krystallmasse, die aus Ammonium-*l*-bimalat vom Schmp. 158–159⁰ (unt. Zers.) bestand.

0.2765 g Sbst. gaben bei der Destillation mit Kalilauge: H_3N , entsprechend 17.78 ccm, ber. 18.30 ccm, $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure. — 1.2954 g Salz, in Wasser zu 20.0 ccm gelöst, zeigten 2 $\alpha_D = -0.83^0$, $[\alpha]_D = -6.4^0$, während H. Großmann und I. Wieneke¹⁴⁾ für das Ammonium-*l*-bimalat bei derselben Konzentration $[\alpha]_D = -6.5^0$ gefunden haben. — 0.3472 g Salz, 0.3080 g Äpfelsäure entsprechend, zeigten, nach Zusatz von 6.70 ccm 1.03-n. H_3N und 2.87 ccm 0.8-m. Uranylнитrat-Lösung, mit Wasser auf 20.0 ccm verdünnt, $\alpha_D = -6.50^0$, was für die Säure $UO_2[\alpha]_D = -422^0$ ergibt.

Nach 4-tägiger Behandlung einer Lösung des obigen Äthylesters in Wasser-Alkohol (1:2) mit Schwefelwasserstoff wurde das Filtrat von dem abgeschiedenen Schwefel mit Salzsäure versetzt und nach teilweisem, freiwilligem Eindunsten und neuem Filtrieren mit Wasser verdünnt und mit Calciumhydroxyd wie oben behandelt. Dabei wurde ein Calciummalat mit 20.94% Ca erhalten, und die daraus isolierte Äpfelsäure zeigte, nach Zusatz von Ammoniak und Uranylнитrat wie üblich, das $UO_2[\alpha]_D = -428^0$.

4. Racemisierungs- und Hydrolyisierungs-Versuche.

Die folgende Tabelle zeigt die Drehungen im 2-dm-Rohr und die Zunahme des Verbrauches an 0.1-n. Lauge¹⁵⁾ von je 10 ccm Lösung der angeführten Zusammensetzungen (die Nitro-äpfelsäure wird mit H_3S bezeichnet) nach T-stgd. Aufbewahren bei 25⁰:

¹³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 88, 564 [1913].

¹⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. 54, 420 [1903].

¹⁵⁾ Die Minus-Zeichen geben an, daß der Laugen-Verbrauch kleiner als zu Anfang gewesen ist. Mit steigenden Umsetzungen wurden die Umschläge gegen Phenol-phthalein wegen Abspaltung von Kohlensäure mehr und mehr unscharf und verblaßten allmählich ganz.

T	[Na ₂ S]=0.1	[NaHS]=0.1	[H ₂ S]=0.1	$\frac{[H_2S]}{[HNO_3]}=0.1$ [HNO ₃]=0.02	$\frac{[H_2S]}{[HNO_3]}=0.1$ [HNO ₃]=0.05	$\frac{[H_2S]}{[HNO_3]}=0.1$ [HNO ₃]=0.1
0	2 α _D : —0.42°	—1.04°	—0.90°	—0.89°	—0.85°	—0.84°
190	„ —0.40°	—0.98°	—0.86°	—0.82°	—0.80°	—0.80°
340	„ —0.38°	—0.95°	—0.83°	—0.78°	—0.76°	—0.79°
500	ccm: 0.10	—0.09	0.00	0.00	0.10	0.22
1000	„ 0.23	—0.20	—0.10	—0.02	0.13	0.30

Konzentriertere und mit Natriumnitrat versetzte Lösungen zeigten nach T Stunden bei 25° in 1-dm-Rohr:

T	$\frac{[Na_2S]}{[NaNO_3]}=0.5$ [NaNO ₃]=2	$\frac{[NaHS]}{[NaNO_3]}=0.5$ [NaNO ₃]=2	$\frac{[H_2S]}{[NaNO_3]}=0.5$ [NaNO ₃]=2	$\frac{[H_2S]}{[HNO_3]}=0.5$ [HNO ₃]=1 [NaNO ₃]=1.5
0	—1.01°	—1.95°	—1.78°	—1.68°
240	—0.96°	—1.90°	—1.70°	—1.56°

Eine sicher nachweisbare Racemisierung findet offenbar nicht einmal in den nitrat-haltigen Lösungen statt, da die kleinen Drehungs-Abnahmen sehr wohl auf Hydrolyse-Vorgängen und anderen Zersetzungen beruhen können. Was die unter mehr oder weniger bedeutender Abspaltung von Kohlensäure stattfindenden Zersetzungen betrifft, so scheinen sie sich vorzugsweise in den weniger sauren Lösungen abzuspielen, während in den neutralen oder stärker sauren Lösungen die Hydrolyse vorherrschend sein dürfte; daß diese Deutung der wenig Auskunft gebenden Titrations richtig ist, zeigen die folgenden, bei höherer Temperatur ausgeführten, stereochemisch-präparativen Versuche.

Versuch 1: 2.5 g *l*(—)-Nitro-äpfelsäure wurden mit 1-n. Natronlauge neutralisiert und auf dem Wasserbade erhitzt, wobei während 2 Stdn. eine ziemlich lebhafte Entwicklung eines schwach nach Stickstoffoxyden riechenden und Kalkwasser trübenden Gases eintrat. Die gelb gewordene Lösung verbrauchte dann 3.9 ccm und nach weiterem 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade nur noch 0.15 ccm 1-n. Lauge; sie ergab dann nach Zusatz von 10 ccm 5-n. Salzsäure beim Extrahieren mit Äther nur sehr unbedeutende Mengen eines klebrigen Pulvers. Die extrahierte Lösung gab beim freiwilligen Eindunsten Krystalle von Kochsalz in einer sirupösen Flüssigkeit; nach Behandlung dieses Gemisches mit Aceton, freiwilligem Abdunsten des Acetons von dem Filtrat und erneuter Behandlung des Rückstandes in derselben Weise wurde eine klebrige Krystallmasse erhalten, welche nach dem Aufstreichen auf unglasiertes Porzellan 0.6 g einer stöchiometrisch fast reinen, stark racemisierten *l*(—)-Äpfelsäure lieferte. Diese Säure schmolz bei ca. 118° und zeigte das Äquiv.-Gew. 68.5, ber. 67.0; und $UO_2 \cdot [\alpha]_D = -117^\circ$, der Zusammensetzung 63.4% *l*(—)- und 36.6% *d*(+)-Äpfelsäure oder 26.8% *l*(—)- und 73.2% *rac.* Säure entsprechend.

Versuch 2: Da die sterische Zusammensetzung des bei dem vorigen Versuch erhaltenen Produktes durch das Aufstreichen auf die poröse Unterlage geändert sein konnte, wurde der Versuch mit 4 g Nitro-äpfelsäure wiederholt, wobei die Lösung nach dem Erhitzen von 7 ccm und der Äther-Extrakt des mit 15 ccm 5-n. Salzsäure versetzten Gemisches von 4 ccm 1-n. Lauge neutralisiert wurden. Die durch einmalige Behandlung des Eindunstungs-Rückstandes der extrahierten Lösung mit Aceton gewonnene, rohe und noch etwas Salz enthaltende Äpfelsäure wurde in 200 ccm Wasser gelöst, mit Calciumhydroxyd neutralisiert und auf dem Wasserbade stark eingedunstet, wobei 2.0 g 20.92% Ca enthaltendes Malat gewonnen wurden. Die daraus in üblicher Weise isolierte Äpfelsäure zeigte $UO_2 \cdot [\alpha]_D = -161^\circ$, was der Zusammensetzung 68.5% *l*(—)- und 31.5% *d*(+)-Säure bzw. 37.0% *l*(—)- und 63.0% *rac.* Säure entspricht.

Versuch 3: 4.5 g *l*(—)-Nitro-äpfelsäure wurden zur Hälfte mit 50 ccm 0.5-n. Natronlauge neutralisiert, wonach 2.00 ccm der Lösung zur Neutralisation 3.30 ccm 0.31-n. Lauge erforderten. Der Rest der Lösung entwickelte auf dem Wasserbade während

einer Stunde lebhaft ein Gas von denselben Eigenschaften wie bei den vorigen Versuchen, und nach noch einer Stunde verbrauchten 2.00 ccm der dann gelben Lösung zur Neutralisation nur 1.10 ccm 0.31-n. Lauge. Nach Zusatz von 10 ccm 5-n. Salzsäure gab der Rest des Reaktionsgemisches bei der Extraktion mit Äther ein klebriges Pulver, welches von 4 ccm 1-n. Lauge neutralisiert wurde, und dann beim Verarbeiten wie in Versuch 2 nur 0.5 g Calcium-Fällung, deren nähere Untersuchung nicht für lohnend angesehen wurde.

Versuch 4: Von einer Lösung von 4.5 g *l*(—)-Nitro-äpfelsäure in 50 ccm Wasser verbrauchten 2.00 ccm 6.40 ccm 0.31-n. Natronlauge; nach 7-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade, wobei ein kohlenensäure-haltiges Gas langsam entwickelt wurde, war der entsprechende Laugen-Verbrauch nur 4.0 ccm. Nach Zusatz von 5 ccm 5-n. Salzsäure gab der Rest des Reaktionsgemisches bei der Extraktion mit Äther eine deutlich heterogene, zum Teil in Wasser schwer lösliche (Fumarsäure) Krystallmasse, welche zum Neutralisieren 7.5 ccm 1-n. Lauge verbrauchte, und die extrahierte Lösung gab dann beim Verarbeiten wie in Versuch 3 kein Malat.

Versuch 5: Von einer Lösung von 4.5 g *l*(—)-Nitro-äpfelsäure in 50 ccm 0.5-n. Salpetersäure verbrauchten 2.00 ccm 9.55 ccm 0.31-n. Lauge; nach 3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade, wobei eine ziemlich lebhaft Gas-Entwicklung vor sich ging, war der entsprechende Verbrauch 11.20 und nach weiteren 3 Stdn. 11.25 ccm derselben Lauge. Die in diesem Falle farblose Lösung gab dann bei der Äther-Extraktion nur ein wenig Fumarsäure, während beim Verarbeiten der extrahierten Lösung wie in Versuch 2 2.7 g 20.51 % Ca enthaltendes Malat gewonnen wurden. Die daraus isolierte Äpfelsäure zeigte $UO_2\text{-}[\alpha]_D = -370.5^{\circ}$, der Zusammensetzung 92.5 % *l*(—)- und 7.5 % *d*(+)-Säure bzw. 85.0 % *l*(—)- und 15.0 % *rac.* Säure entsprechend.

Versuch 6: Aus 6.25 g oder 0.025 Mol. Kupfervitriol ausgefälltes und durch Dekantieren mit Wasser gewaschenes Kupferoxyd wurde mit 4.5 g oder 0.025 Mol. *l*(—)-Nitro-äpfelsäure und 75 ccm Wasser versetzt, wonach das Gemisch erhitzt wurde. Dabei trat eine ziemlich lebhaft Gas-Entwicklung ein, und es entstand eine blaugrüne Lösung neben kleinen Mengen eines feinkörnigen, graugrünen, auch in Säuren unlöslichen Pulvers. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt, wonach das neue Filtrat beim freiwilligen Eindunsten Fumarsäure, entsprechend 3.8 ccm 1-n. Lauge, absetzte und dann nach Zusatz von 10 ccm 2-n. Salzsäure und Wasser mit Calciumhydroxyd in üblicher Weise 1.6 g Malat ergab. Dieses Malat enthielt 20.87 % Ca und lieferte eine Äpfelsäure vom $UO_2\text{-}[\alpha]_D = -331^{\circ}$, was der Zusammensetzung 88.0 % *l*(—)- und 12.0 % *d*(+)-Säure oder 76.0 % *l*(—)- und 24.0 % *rac.* Säure entspricht.

5. Verseifungsversuche.

In einem Vorversuch wurden 39.83 ccm einer in Bezug auf Nitro-äpfelsäures Barium 0.0333-molaren und auf freien Baryt 0.0333-normalen Lösung 2 Stdn. bei 25° aufbewahrt, wobei eine Trübung von ausgeschiedenem Bariumcarbonat entstand; nach Zusatz von 20.00 ccm 0.1005-n. Salzsäure wurden dann rückwärts 7.3 ccm 0.1057-n. Baryt zum (unscharfen) Umschlag gegen Phenol-phthalein verbraucht. Hieraus berechnet sich eine Umsetzung von 6.7%, aber offenbar ist auch die alkalische Zersetzung der Nitro-äpfelsäure nicht für kinetische Bestimmungen geeignet. Bei einem präparativen Versuch wurden 7.2 g *l*(—)-Nitro-äpfelsäure mit 79,2 ccm 1.01-n. Natronlauge neutralisiert und mit noch 36.0 ccm derselben Lauge versetzt, worauf die Lösung nach 3 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur einen sehr unscharfen Umschlag mit Phenol-phthalein und 6.9 ccm 1-n. Salzsäure ergab. Dann wurden noch 10 ccm 1-n. Natronlauge zugefügt; eine Woche später gab die Lösung mit 30 ccm 5-n. Salzsäure eine merkbare Entwicklung von Kohlenensäure und eine Fällung von 2.8 g Fumarsäure, während durch Extraktion mit Äther noch 1.1 g derselben Säure gewonnen wurden. Beim Verarbeiten

der extrahierten Lösung wie in Versuch 2 wurde dann kein Malat erhalten; auch bei der analogen Behandlung des *l*(-)-Nitro-äpfelsäure-äthylesters konnte kein Malat, sondern nur etwas Fumarsäure gefaßt werden.

6. (-)-Brom-bernsteinsäure und Nitrate.

Bei der Behandlung von 5 g (-)-Brom-bernsteinsäure in 25 ccm Wasser mit 10 g Natriumnitrat bei gelinder Wärme wurde Fumarsäure in reichlicher Menge abgeschieden, und das Drehungsvermögen fiel allmählich auf Null, weshalb die weitere Verarbeitung des Gemisches unterlassen wurde. Mehrere Versuche, aus derselben Brom-bernsteinsäure hergestellte Lösungen von *d*(+)-Lacton-äpfelsäure¹⁶⁾ mit Natriumnitrat umzusetzen, gaben ebenfalls keine Anzeichen für die Bildung einer Nitro-äpfelsäure, dies war aber der Fall bei der Einwirkung von Silbernitrat auf die (-)-Brom-bernsteinsäure. Dabei wurden 5 g der Säure mit 24 ccm 1.06-*n*. Silbernitrat-Lösung gelinde erwärmt, bis die Säure in Lösung gegangen war, wobei gleichzeitig reichlich Bromsilber ausgeschieden wurde. Nach 4 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur zeigte eine abfiltrierte Probe $\alpha_D = -1.30^\circ$ und nach noch 8 Tagen $\alpha_D = -1.03^\circ$, ohne frei von Silber geworden zu sein. Das Filtrat wurde dessungeachtet mit etwas Salpetersäure versetzt und mit 50 + 50 ccm Äther extrahiert, wonach die ätherische Lösung wie oben bei der Darstellung der Nitro-äpfelsäure aus der Äpfelsäure selber eine klebrige Krystallmasse ergab. Diese wurde auf unglasiertes Porzellan aufgestrichen und hinterließ dann 0.6 g eines grobkristallinischen Pulvers vom Schmp. ca. 105–115°, Äquiv.-Gew. 90.3, Br = 13.30%, N = 5.11% und $[\alpha]_D = -43.4^\circ$ für 0.4 g in 10 ccm Aceton. Aus dem Brom- und Stickstoff-Gehalt berechnet sich die Zusammensetzung zu 32.8% Brom-bernsteinsäure und 65.3% Nitro-äpfelsäure; wird der Rest als Fumarsäure angesehen, so kommt man zu dem Äquiv.-Gew. 91.2, während man mit den für 6-proz. Aceton-Lösungen der (-)-Brom-bernsteinsäure¹⁷⁾ und der *l*(-)-Nitro-äpfelsäure geltenden Drehungswerten für das hier erhaltene Säuregemisch $[\alpha]_D = -49^\circ$ berechnet. Bei einem neuen Versuch enthielt das Reaktionsgemisch auch 10 g Natriumnitrat; das Drehungsvermögen betrug dann nach 4 Tagen $\alpha_D = -1.70^\circ$ und 8 Tage später $\alpha_D = -1.25^\circ$. Als Reaktionsprodukt wurden direkt bei dem Abtreiben des Äthers 1.5 g einer festen Substanz erhalten, welche bei 100–104° schmolz, das Äquiv.-Gew. 90.8, Br = 9.60%, N = 5.75% und $[\alpha]_D = -38.2^\circ$ für 0.6 g in 10 ccm Aceton zeigte. Die Zusammensetzung wird hier zu 23.7% Brom-bernsteinsäure, 73.4% Nitro-äpfelsäure und 2.9% Fumarsäure (Äquiv.-Gew. 90.0) und das spez. Drehungsvermögen daraus zu $[\alpha]_D = -46^\circ$ berechnet. Es kann somit als bewiesen angesehen werden, daß in beiden Fällen, obgleich mit verschiedenen Ausbeuten, *l*(-)-Nitro-äpfelsäure entstanden ist.

Stockholm, Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, Juli 1928.

¹⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 88, 554 [1913].

¹⁷⁾ B. 60, 2205 [1927].