

140. V. Anna Rao und P. C. Guha: Untersuchungen über die Waldensche Umkehrung, II. Mitteil.: Die gegenseitige Umwandlung von Weinsäuren mittels der Waldenschen Umkehrung: Versuche, meso-Weinsäure in aktive Weinsäuren umzuwandeln.

[Aus d. Abteil. für organ. Chemie im Indian Institute of Science, Bangalore.]
(Eingegangen am 1. Februar 1934.)

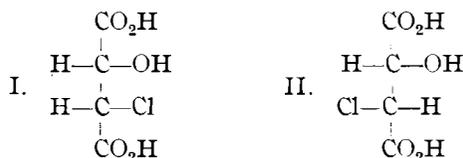
Die gegenseitige Umwandlung der optischen Isomeren der Weinsäure mittels der Waldenschen Umkehrung ist noch nicht systematisch untersucht worden. Die Schwierigkeit des Problems wird klar im Hinblick auf die Tatsache, daß es sechs theoretisch mögliche stereoisomere Monochlor-äpfelsäuren und vier Dichlor-bernsteinsäuren gibt, von denen sich jede einzelne bei der Halogenierung von Weinsäuren bilden kann. Einer der ersten Versuche in dieser Richtung scheint von Frankland und Lea¹⁾ gemacht worden zu sein, die den *l*-Dichlor-bernsteinsäure-äthylester durch Einwirkung von SOCl₂ auf *d*-Weinsäure-äthylester gewannen. Aus denselben Reagenzien erhielten Mc Kenzie und Barrow²⁾ den stark linksdrehenden Schweflig-

säure-ester des Weinsäure-äthylesters, $\text{SO} \begin{matrix} \diagup \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$. Diese beiden

Ergebnisse scheinen sich zu widersprechen. Die Bildung von *d*-Weinsäure bei der Einwirkung von Natronlauge auf diesen Schwefligsäure-ester führte die Autoren zu dem Schluß, daß es nicht möglich sei, auf diese Weise eine Waldensche Umkehrung zu bewirken. Mc Kenzies³⁾ Versuche, eine aktive Form der Weinsäure aus aktiver Dichlor-bernsteinsäure zu gewinnen, blieben ebenfalls erfolglos.

Bei der Hydroxylierung von β -Chlor-*d,l*-äpfelsäure durch Wasser zu einem Gemisch von *meso*-Weinsäure und Traubensäure⁴⁾ und bei der Halogenierung von *d*-Weinsäure-äthylester zu *l*-Chlor-äpfelsäure-äthylester mittels PCl₅⁵⁾ erfolgt offenbar Waldensche Umkehrung an einem der asymmetrischen Zentren der Ausgangs-Substanzen.

Sonn und Rosinsky⁶⁾ berichteten, daß bei der Hydroxylierung von *l*-Chlor-äpfelsäure *l*-Weinsäure entsteht. Ihre Ergebnisse wurden indessen von Kuhn und Zell⁷⁾, sowie von Kuhn und Th. Wagner-Jauregg⁸⁾ widerlegt, die fanden, daß aktive Chlor-äpfelsäure (I) mit Silberoxyd oder Wasser eine aktive Weinsäure mit der entgegengesetzten Drehung, neben geringen Mengen der *meso*-Form, liefert⁹⁾.



¹⁾ Journ. chem. Soc. London **103**, 713 [1913].

²⁾ Journ. chem. Soc. London **99**, 1910 [1911].

³⁾ Journ. chem. Soc. London **101**, 1199 [1912].

⁴⁾ Lossen, A. **348**, 273 [1906].

⁵⁾ Walden, B. **28**, 1287 [1895].

⁶⁾ B. **58**, 1688 [1925].

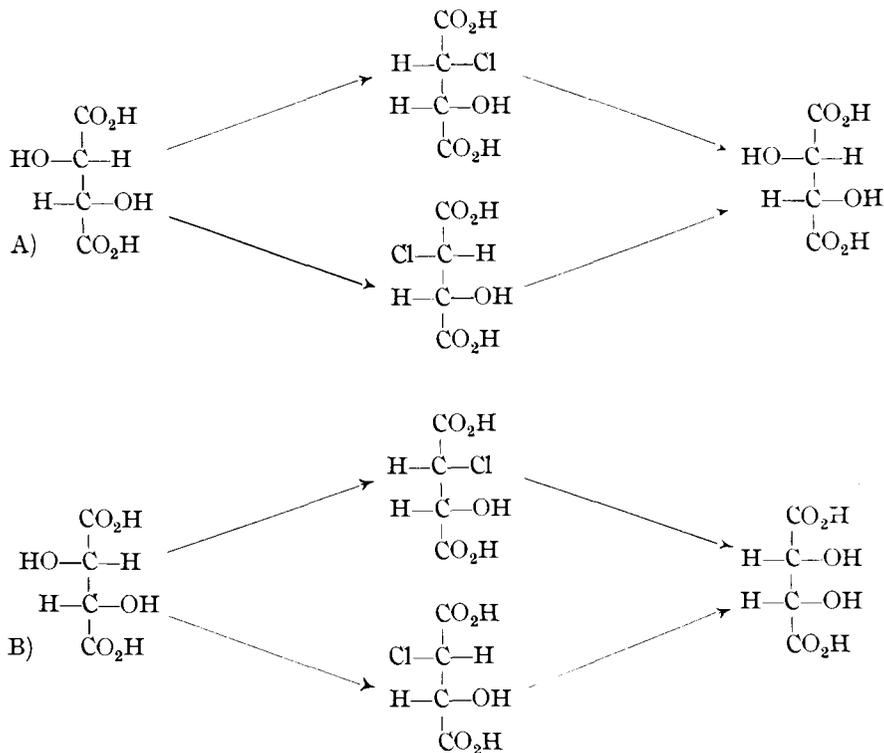
⁷⁾ B. **59**, 2514 [1926].

⁸⁾ B. **61**, 481 [1928].

⁹⁾ Die Unrichtigkeit von Sonn und Rosinskys Ergebnissen vom theoretischen Standpunkt aus wird weiter unten bewiesen.

Kuhn und Mitarbeiter zeigten ferner, daß es möglich ist, von der *d*-Weinsäure ausgehend, *l*-Chlor-äpfelsäure (I) zu erhalten, die entweder *d*-Weinsäure oder *meso*-Weinsäure, je nachdem Wasser oder Kalilauge als hydroxylierendes Agens angewandt wird, liefert. Chlor-äpfelsäure (II) (*d*, *l*, oder *d,l*) ergibt bei der Hydroxylierung mit Hilfe von Wasser nur *meso*-Weinsäure¹⁰). Ebenfalls wurde nachgewiesen, daß *d*-Weinsäure-äthylester bei der Einwirkung von Thionylchlorid und Pyridin¹¹) *l*-Dichlor-bernsteinsäure-äthylester liefert. Die experimentellen Bedingungen, unter denen a) *d*-Weinsäure in das *l*-Enantiomorphe umgewandelt wird und b) *meso*-Weinsäure eine aktive Form liefert, scheinen noch nicht untersucht worden zu sein.

Die Umwandlung von *d*-Weinsäure in *l*-Weinsäure durch aufeinanderfolgende Halogenierung und Hydroxylierung über ein Monochlor-Derivat scheint theoretisch unrichtig bzw. nicht möglich zu sein, da hierbei eines der asymmetrischen Zentren unberührt bleibt; denn die ursprüngliche *d*-Säure wird wiederhergestellt, ob nun Konfigurations-Änderung in beiden Operationen oder in gar keiner erfolgt (Schema A); wenn andererseits Konfigurations-Änderung nur bei einer Operation erfolgt (Schema B), muß *meso*-Weinsäure gebildet werden:

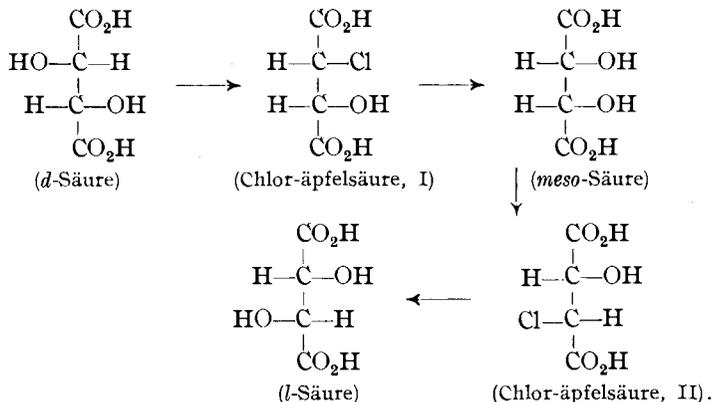


¹⁰) Kuhn u. Zell, loc. cit.

¹¹) Kuhn u. Th. Wagner-Jauregg, B. 61, 504 [1928].

Aus diesen Formelbildern ergibt sich, daß die Ergebnisse von Sonn und Rosinsky, auf die vorher Bezug genommen wurde, theoretisch nicht möglich sind.

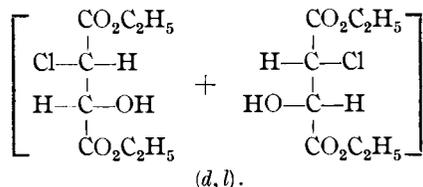
Um *l*-Weinsäure aus der *d*-Form über ein Monochlor-Derivat zu erhalten, bleibt mithin nur eine Möglichkeit, nämlich eine Konfigurations-Änderung zuerst an dem einen der asymmetrischen Zentren, dann an dem anderen vorzunehmen:



Dies kann nur durchgeführt werden, wenn man eine Methode auffindet, durch welche *meso*-Weinsäure mittels der Waldenschen Umkehrung in eine aktive Weinsäure umgewandelt werden kann.

Wir haben jetzt Versuche unternommen, *meso*-Weinsäure über ein Monochlor-Derivat in eine aktive Form der Weinsäure und *d*-Weinsäure in ihre *l*-Form über ein Dichlor-Derivat umzuwandeln.

Die Halogenierung von *meso*-Weinsäure-diäthylester mit PCl_5 liefert einen Chlor-äpfelsäure-diäthylester (Ber. Cl 16.55. Gef. Cl 16.7) von derselben Konfiguration wie die von Kuhn¹²⁾ aus Fumarsäure erhaltene Chlor-äpfelsäure (II). Dies wurde aus der Tatsache geschlossen, daß der Ester bei der Hydrolyse mit Silberoxyd fast ausschließlich *meso*-Weinsäure liefert, während *d,l*-Chlor-äpfelsäure (I) ein Gemisch von *meso*-Weinsäure und Traubensäure ergibt. Daher kann der Chlor-äpfelsäure-äthylester (II) durch folgendes Formelbild dargestellt werden:



Die Stellung des Chloratoms entspricht hier nicht der des Hydroxyls in der *meso*-Weinsäure, was beweist, daß eine Waldensche Umkehrung stattgefunden hat. Da die Synthese eines optisch aktiven Stoffes aus einer

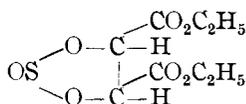
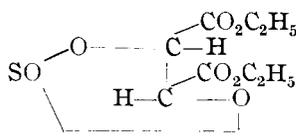
¹²⁾ B. 58, 925 [1925].

inaktiven Verbindung unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht möglich ist, läßt sich die direkte Bildung eines aktiven Chlor-äpfelsäure-äthylesters aus *meso*-Weinsäure-äthylester durch Einwirkung von PCl_5 nicht erwarten. Die experimentellen Ergebnisse stimmen auch mit diesen Vermutungen überein.

l-Chlor-äpfelsäure (II)¹³⁾ liefert mit Bleihydroxyd ausschließlich *meso*-Weinsäure, während sie mit Kaliumhydroxyd eine sehr geringe Menge *l*-Weinsäure ergibt.

Die Einwirkung von Thionylchlorid auf *meso*-Weinsäure-diäthylester und die darauffolgende Hydrolyse des Schwefligsäure-esters (III) durch angesäuertes Wasser bzw. Natriumhydroxyd sind mit dem Ergebnis untersucht worden, daß beim ersten Versuch *meso*-Weinsäure unverändert wiedergewonnen wurde, während beim zweiten neben *meso*-Weinsäure eine geringe Menge Traubensäure isoliert wurde. Das Schwefligsäure-Derivat des *d*-Weinsäure-äthylesters (IV) liefert bei der Hydrolyse mit angesäuertem Wasser *d*-Weinsäure.

Aus der Tatsache, daß *d*-Weinsäure-äthylester einen sehr stark linksdrehenden Schwefligsäure-ester liefert, der bei der Hydrolyse mit Natriumhydroxyd *d*-Weinsäure ergibt, folgern Mc Kenzie und Barrow: „Versuche, die optisch aktiven Weinsäuren mittels SOCl_2 ineinander überzuführen, hatten keinen Erfolg“ (loc. cit.). Zunächst ist es sehr unwahrscheinlich, daß die Waldensche Umkehrung bei Prozessen, wie es die Esterifizierung und die Hydrolyse sind, stattfinden sollte (die Bildung des Schwefligsäure-esters ist einer Esterifizierung sehr viel ähnlicher); zweitens beweist McKenzie Versuch nicht entscheidend, daß die Waldensche Umkehrung in diesem Falle nicht möglich ist; denn er hat nur die aufeinanderfolgende Einwirkung von Thionylchlorid und Natriumhydroxyd untersucht — eine Arbeitsweise, die bisher noch nicht dafür bekannt ist, daß sie den optischen Antipoden einer Oxy-carbonsäure entstehen läßt. Um zu beweisen, daß keine Waldensche Umkehrung stattfindet, sollte die hydrolytische Wirkung zweier Reagenzien von im allgemeinen entgegengesetztem Verhalten¹⁴⁾, wie z. B. Kaliumhydroxyd und Wasser, verglichen werden. Unsere experimentellen Ergebnisse zeigen jedoch, daß sie sich hier ähnlich verhalten¹⁵⁾, und daher scheint es, daß der Übergang des Weinsäure-äthylesters in sein Schwefligsäure-Derivat und darauffolgend in Weinsäure in keiner dieser Phasen eine Konfigurations-Änderung bedingt. Daher können die beiden Schwefligsäure-ester folgendermaßen dargestellt werden:

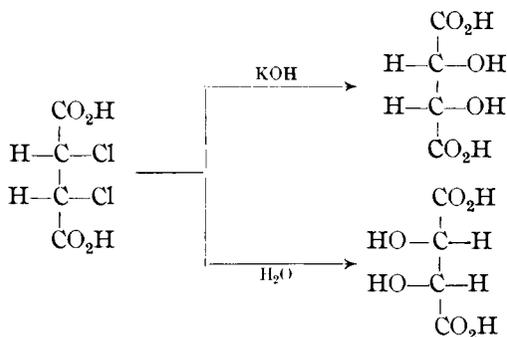
(III) (*meso*)(IV) (*linksdrehend*)

¹³⁾ Kuhn u. Zell, B. 59, 2514 [1926].

¹⁴⁾ C. L. Horton, Chem. News 108, 37 [1913].

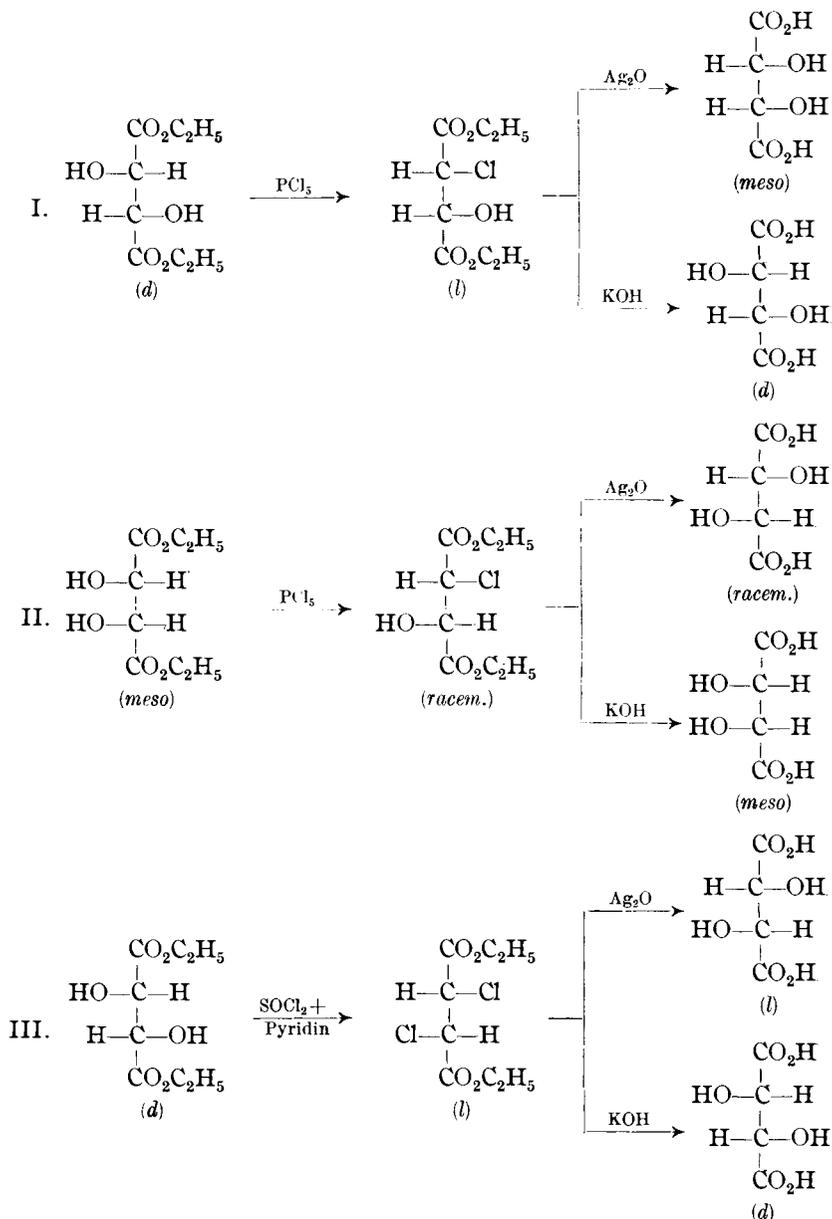
¹⁵⁾ Die Entstehung geringer Mengen von Traubensäure ist sehr wahrscheinlich auf die Einwirkung von Alkali auf die bei der Reaktion entstandene freie Säure zurückzuführen.

meso-Weinsäure wird aus (*meso*-)-Dichlor-bernsteinsäure-di-äthylester entweder mit Kaliumhydroxyd oder mit angesäuertem Wasser erhalten. Die Bildung von *meso*-Weinsäure in beiden Fällen mit Reagenzien von entgegengesetztem optischen Verhalten kann nur mit der Annahme erklärt werden, daß der Ersatz von Chlor durch Hydroxyl in dem einen Falle keine Konfigurations-Änderung bewirkt hat, während er es in dem anderen Falle tat:



Bei der aktiven *iso*-Dichlor-bernsteinsäure ist das Ergebnis anders. *l*-*iso*-Dichlor-bernsteinsäure und ihr Äthylester ergeben beide bei der Hydroxylierung mit Kalilauge *d*-Weinsäure; erstere indessen liefert bei der Hydroxylierung mit Silberoxyd eine sehr geringe Menge *l*-Weinsäure. Die Versuche von McKenzie (l. c.) erbrachten keinen eindeutigen Beweis dafür, daß in diesem Falle Waldensche Umkehrung erfolgt ist. Der Autor bemerkt, daß bei der Hydroxylierung von *l*-*iso*-Dichlor-bernsteinsäure mit Wasser, das Produkt eine sehr schwache Linksdrehung zeigt, die bei Zusatz von Alkali in Rechtsdrehung übergeht; daher kann hieraus kein verlässlicher Schluß gezogen werden. Eine einleuchtende Erklärung scheint die zu sein, daß noch eine geringe Menge nicht hydrolysierter *l*-*iso*-Dichlor-bernsteinsäure zugegen war, die bei Zusatz des Ätzkalis in *d*-Weinsäure überging. Wenn indessen Silberoxyd das hydrolysierende Agens war, so zeigte das Reaktionsprodukt schwache Linksdrehung, die bei Zusatz von Alkali unverändert blieb. Das Reaktionsprodukt enthält augenscheinlich geringe Mengen *l*-Weinsäure im Gemisch mit einer im Verhältnis dazu viel größeren Menge Traubensäure.

Es wäre von Interesse, an dieser Stelle über das Verhältnis der obigen Versuchsreihen, sowie der Versuche von R. Kuhn und Mitarbeitern zu Hortons Verallgemeinerung betreffs der Bedeutung der Anzahl freier Carboxylgruppen bei der Waldenschen Umkehrung einiges zu bemerken. Bei allen diesen Versuchen ist das entgegengesetzte Verhalten von Silberoxyd und von Kaliumhydroxyd bei Hydroxylierungen deutlich zu erkennen, und Hortons Verallgemeinerung gilt nur in diesem Umfange. Danach sollten die Reaktionen so verlaufen:



Aber die experimentellen Ergebnisse widersprechen in I) und II) diesen Voraussetzungen, während sie in III) mit ihnen übereinstimmen.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *meso*-Weinsäure-diäthylester: Bildung von Chlor-äpfelsäure-diäthylester (II). Zu einem Gemisch von 20 g *meso*-Weinsäure-äthylester und 150 ccm Chloro-

form wurden im Verlauf von $\frac{1}{2}$ Stde. 40 g Phosphorpentachlorid hinzugefügt; das Reaktionsgemisch wurde auf $65-70^{\circ}$ erwärmt und etwa 6 Stdn. auf dieser Temperatur gehalten, worauf die Reaktion beendet war. Nach dem Erkalten wurde Wasser zugesetzt, um das Phosphoroxychlorid und einen Überschuß von Phosphorpentachlorid zu entfernen. Die abgetrennte Chloroform-Schicht wurde mit Wasser ausgewaschen, über wasser-freiem Magnesiumsulfat getrocknet, das Chloroform verjagt und das zurückbleibende ölige Produkt unter 13 mm Druck destilliert; die bei $147-150^{\circ}$ übergehende Fraktion wurde gesammelt. Ausbeute 7.2 g. Sie war optisch inaktiv.

Hydroxylierung von Chlor-äpfelsäure-diäthylester (II) durch (a) Silberoxyd: Zu einem Gemisch des obigen Esters (5 g), Wasser (150 ccm) und Kaliumcarbonat (5 g) wurde eine Lösung von Silbernitrat (10 g) in Wasser (150 ccm) hinzugefügt und unter Rückfluß 6 Stdn. gekocht. Das Filtrat gab nach dem Einengen auf etwa 50 ccm auf Zusatz von Bleiacetat-Lösung und Zufügen von verd. Essigsäure und Alkohol einen Niederschlag von Bleitartrat. Die aus der wäßrigen Suspension des Bleisalzes durch Einleiten von Schwefelwasserstoff erhaltene freie Säure lieferte Barium-meso-tartrat, entspr. 2.3 g meso-Weinsäure.

Die Bestimmung der meso- und racem. (oder rechtsdrehenden) Weinsäuren wurde nach der folgenden Methode ausgeführt: Das Gemisch der Säuren wird in wäßriger Lösung bis auf ein geeignetes Volumen verdünnt (oder eingedampft) und in zwei gleiche Teile geteilt. Ein Teil wird mit Kaliumhydroxyd genau neutralisiert und dann zusammen mit einer 50-proz. Lösung von Alkohol in Eisessig (3:1 Vol.) zu der anderen Hälfte hinzugefügt, worauf das Gemisch etwa 1 Tag sich selbst überlassen wird. Das ausgefallene saure *d,l*-Kaliumtartrat wird abfiltriert, getrocknet und gewogen. Die meso-Säure wird aus dem Filtrat als Barium- oder als Bleisalz gefällt, abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Analysen von Gemischen von racem. und meso-Weinsäure zeigten, daß diese Methode ziemlich zuverlässig ist, da der Fehler in keinem Fall mehr als 1-2% beträgt.

Versuch einer Hydroxylierung von Chlor-äpfelsäure-diäthylester (II) durch (b) Bleihydroxyd: Ein Gemisch von Bleihydroxyd (aus 20 g Bleinitrat) und 400 ccm Wasser wurde zu 5 g Chlor-äpfelsäure-äthylester hinzugefügt und 14 Stdn., ohne daß eine merkliche Reaktion eintrat, auf dem Wasserbade erhitzt (beim Erkalten schied sich aus dem Filtrat kein Bleichlorid ab).

2. Hydroxylierung von *l*-Chlor-äpfelsäure (II) durch (a) Bleihydroxyd: Ein Gemisch von *l*-Chlor-äpfelsäure (II) (4 g), frisch gefälltem Bleihydroxyd (aus 16 g Bleinitrat) und Wasser (250 ccm) wurde 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Entfernen des Bleis, teils als Chlorid, teils als Sulfid, und des Schwefelwasserstoffs durch Kochen, wurde das Gemisch der Weinsäuren analysiert, wobei sich keine racem. Säure fand. Die Ausbeute an Barium-meso-tartrat entsprach 2.1 g meso-Weinsäure.

Hydroxylierung von *l*-Chlor-äpfelsäure (II) durch (b) Kaliumhydroxyd: Bildung von meso-Weinsäure. Zu 6 g *l*-Chlor-äpfelsäure (II) wurden 7 g Kaliumhydroxyd, in 200 ccm 80-proz. Alkohol gelöst, hinzugefügt und das Ganze 2 Tage sich selbst überlassen. Das Gemisch der Weinsäuren lieferte Barium-meso-tartrat, 2.8 g Säure entsprechend, und nur eine geringe Menge saures Kaliumracemat. Das Produkt zeigte schwache Linksdrehung (-0.11°).

3. Einwirkung von Thionylchlorid auf *meso*-Weinsäure-diäthylester: Bildung des Schwefligsäure-esters (III). 9 g SOCl_2 wurden zu 10.8 g *meso*-Weinsäure-diäthylester hinzugefügt und das Gemisch 10 Tage bei Zimmer-Temperatur sich selbst überlassen, wobei man die Luft-Feuchtigkeit sorgfältig fernhielt. Nach dem Verjagen des Thionylchlorid-Überschusses durch Destillieren unter vermindertem Druck auf dem Wasserbade lieferte der Rückstand eine bei 166° unter 9 mm Druck siedende Fraktion; Ausbeute 11.8 g = 89.4% d. Th. Die farblose, optisch inaktive, ölige Flüssigkeit zeigte die Dichte $d^{20} = 1.324$ und $d^{25} = 1.323$ (ber. S 13.30, gef. S 12.21).

Hydrolyse des Schwefligsäure-esters (III) durch (a) angesäuertes Wasser: Bildung von *meso*-Weinsäure. Der Ester (5 g) wurde 4 Stdn. mit 200 ccm Wasser, das 5 ccm konz. Salzsäure enthielt, unter Rückfluß gekocht. In der erhaltenen Lösung konnte bei der Analyse keine Traubensäure nachgewiesen werden; sie lieferte jedoch 7.5 g Blei-*meso*-tartrat.

Hydrolyse des Schwefligsäure-esters (III) durch (b) Kaliumhydroxyd: Der Ester (8 g) wurde mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd (9 g) in Wasser (200 ccm) 4 Stdn. zum Sieden erhitzt und das Produkt durch Kochen mit überschüssiger Salzsäure von Kaliumsulfid befreit. Die Analyse ergab saures Kaliumracemat (0.8 g) und Blei-*meso*-tartrat (4.2 g).

4. Hydrolyse des Schwefligsäure-esters des *d*-Weinsäure-diäthylesters (IV) durch angesäuertes Wasser: Der nach der Methode von McKenzie und Barrow¹⁶⁾ hergestellte Ester wurde mit 150 ccm Wasser, das 3 ccm konz. Salzsäure enthielt, 4 Stdn. gekocht. Das aus dem Gemisch nach der üblichen Methode erhaltene saure Kaliumtartrat war fast vollständig die *d*-Form. Das aus dem sauren Kaliumtartrat erhaltene normale Salz zeigte $\alpha_D = +4.01^\circ$ in einem 2-dm-Rohr, entspr. $[\alpha]_D^{23} = 23.9^\circ$ ($c = 8.4$).

5. Darstellung von *meso*-Dichlor-bernsteinsäure-äthylester aus *meso*-Weinsäure-äthylester über den Chlor-äpfelsäure-äthylester (II). Der Ester II (Sdp.₉ $145-147^\circ$) wurde nach der Methode von Kuhn und Th. Wagner-Jauregg¹⁷⁾ zur Darstellung des Chlor-äpfelsäure-äthylesters (I) aus *meso*-Weinsäure-äthylester durch Einwirkung von Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin hergestellt. 15 g des Esters wurden dann mit 6 g Pyridin und 9.1 g Thionylchlorid versetzt. Nachdem die anfangs heftige Reaktion sich gemäßigt hatte, wurde das Gemisch unter Rückfluß 10 Stdn. auf 70° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgewaschen, mit Chloroform extrahiert, mit wasser-freiem Natriumsulfat getrocknet und das Chloroform verjagt. Der Rückstand wurde unter vermindertem Druck destilliert, das Destillat durch Schütteln mit Quecksilber in Alkohol gereinigt und schließlich unter 10 mm Druck destilliert, wobei eine dicke, hellgelbe Flüssigkeit bei $119-121^\circ$ überging. Ausbeute 5.0 g.

Hydroxylierung des *meso*-Dichlor-bernsteinsäure-äthylesters durch (a) Silberoxyd: Zu einem Gemisch von Kaliumcarbonat (8 g) und Silbernitrat (16 g in 200 ccm Wasser) wurde der Ester (4 g) hinzugefügt

¹⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **99**, 1910 [1911].

¹⁷⁾ B. **61**, 513 [1928].

und das Ganze 6 Stdn. gekocht. Das Produkt ergab nach Entfernung des Silbers 4,5 g Blei-*meso*-tartrat, jedoch keine Spur von Traubensäure.

Hydroxylierung von *meso*-Dichlor-bernsteinsäure-diäthylester durch (b) Kaliumhydroxyd: 4 g des Esters wurden zu einer Lösung von Kaliumhydroxyd (4 g) in verd. Alkohol (200 ccm) hinzugefügt und 2 Tage sich selbst überlassen. Das Reaktionsprodukt enthielt Blei-*meso*-tartrat (4,9 g) und saures Kaliumracemat (0,3 g).

6. Hydroxylierung von *l*-*iso*-Dichlor-bernsteinsäure-äthylester durch Kaliumhydroxyd: Das Ausgangsmaterial wurde ähnlich wie IV (a) aus *d*-Weinsäure-äthylester gewonnen. 4 g des Esters wurden dann mit Kaliumhydroxyd (4,5 g) vermischt, in Alkohol gelöst (150 ccm 70-proz.) und das Gemisch 3 Tage sich selbst überlassen. Das Reaktionsprodukt enthielt keine *meso*-Weinsäure. Die Ausbeute an saurem *d*-Kaliumtartrat war 2,2 g. Die Drehung $[\alpha]_D = 20,6^{\circ}$ des aus dem sauren Salz erhaltenen normalen Kaliumsalzes zeigt dessen Verunreinigung mit geringen Mengen sauren Kaliumracemats, da für reines Kaliumtartrat $[\alpha]_D = 26,84^{\circ}$ ist.

Hydroxylierung von *l*-*iso*-Dichlor-bernsteinsäure durch Silberoxyd: Die chlorierte Säure wurde nach der Methode von McKenzie¹⁸⁾ hergestellt und zeigte $[\alpha]_D^{25} = -118,2^{\circ}$. Zu der *l*-*iso*-Dichlor-bernsteinsäure (4 g) wurde frisch gefälltes Silberoxyd (6,1 g), in Wasser (150 ccm) suspendiert, hinzugefügt und das Gemisch 4 Stdn. gekocht. Nach Entfernung des Silbers wurde das saure Filtrat eingengt und überschüssiges Alkali zugesetzt. Die ganze Lösung wurde in ein 2-dm-Rohr übergeführt, in welchem es eine Drehung von $-0,12^{\circ}$ zeigte, wodurch die Anwesenheit geringer Mengen von *l*-Weinsäure erwiesen war.

Zusammenfassung.

Aus den obigen Versuchen geht hervor, daß *d*-Weinsäure durch die Waldensche Umkehrung über das Dichlor-Derivat in geringe Mengen von *l*-Weinsäure umgewandelt werden kann, nicht aber über das Monochlor-Derivat, welches nur die *meso*-Form oder die ursprüngliche *d*-Form liefert. Es ist jedoch gelungen, *meso*-Weinsäure-äthylester in Chlor-äpfelsäure-äthylester (II) und *l*-Chlor-äpfelsäure (II) mittels Kaliumhydroxyds in *l*-Weinsäure umzuwandeln, was offenbar eine indirekte Methode zur Umwandlung von *meso*-Weinsäure in *l*-Weinsäure ist. Keine Waldensche Umkehrung findet statt, wenn die Weinsäuren in die entsprechenden Schwefligsäure-ester übergeführt und diese Ester dann hydrolysiert werden. Das entgegengesetzte Verhalten von Silberoxyd und Kaliumhydroxyd bei den Hydroxylierungs-Prozessen kommt deutlich zum Ausdruck, doch steht die Richtung, in der die Reaktionen verlaufen, nicht ganz im Einklang mit Hortons Verallgemeinerung betreffs der Rolle, welche die Anzahl der freien Carboxylgruppen bei der Waldenschen Umkehrung spielt.

¹⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **101**, 1199 [1912].