

Neben zahlreichen Anwendungen bei anderen analytischen Arbeiten eignet sich der Apparat auch ausgezeichnet als Ersatz für den Luftgasometer bei der organischen Elementaranalyse.

Die als »Gebrauchsmuster« geschützten Glasventile sowohl, wie der ganze, fertig montirte Apparat, können durch den Glasbläser Hrn. Reinhold Burger, Berlin N., Chausséeestr. 2 E, bezogen werden.

Berlin N., 12. Juni 1899. Wissenschaftl.-chem. Laboratorium.

## 278. P. Walden: Ueber die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden.

[IV. Mittheilung].

(Eingegangen am 16. Juni.)

In meinen vorangegangenen Mittheilungen<sup>1)</sup> hatte ich den Nachweis geführt, dass die in chemischer Beziehung identische Wirkung von Silberoxyd und Kalihydrat in optischer Hinsicht zu gerade entgegengesetzten Resultaten führt, indem beispielshalber die *l*-Chlorbernsteinsäure bei der Hydroxylierung mit Silberoxyd zur Linksäpfelsäure, dagegen bei der Hydroxylierung mit Kalihydrat zur Rechtsäpfelsäure führte — es trat also eine Umkehrung des optischen Charakters ein; dem Kalihydrat analog verhält sich auch Barythydrat und Ammoniak. — In weiterer Verfolgung dieser eigenartigen Thatsachen handelte es sich darum, auch die anderen Basen in den Kreis der Untersuchung hereinzuziehen und auf ihr Verhalten bei der Hydroxylierung optisch-activer Halogenverbindungen zu prüfen, denn hierdurch hoffte ich der Lösung der für mich interessanten Fragen näher zu kommen, nämlich: welches von den angewandten Hydroxylierungsmitteln wirkt normal, und wodurch wird bei dem die optische Umkehrung bewirkenden Medium der abnorme Gang verursacht?

I. Verhalten von Natronhydrat. Zu der Lösung von 14 g *l*-Chlorbernsteinsäure in 500 ccm Methylalkohol wurde eine Lösung von 19 g reinsten Natronhydrats in 500 ccm Methylalkohol gegeben; die klare Lösung besass noch nach 3-tägigem Stehen eine unveränderte Linksdrehung:  $l = 2\text{ cm}$ ,  $c = 1.4$ ,  $\alpha_D = -1.5^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -53.6^\circ$ . Als dann wurde die ganze Flüssigkeitsmenge bis zur Trockne eingedampft, mit Salzsäure zersetzt und wiederum verdampft; beim Extrahiren mit Aceton resultirten 5 g roher Säure, die noch unzersetzte *l*-Chlorbernsteinsäure enthält. In Folge dessen war die Drehung bei Zusatz von Uranyl nitrat und Kalihydrat<sup>2)</sup> geringer, und zwar betrug sie:

$$[\alpha]_D = +150^\circ.$$

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 133; 30, 2795; 30, 3146.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2892.

Wird statt der Linkssäure die *d*-Chlorbernsteinsäure in gleicher Weise mit Natronhydrat, verarbeitet, so erhält man ebenfalls Aepfelsäure gemischt mit viel *d*-Chlorbernsteinsäure, und erhält bei Zusatz von alkalischer Uranylnitratlösung eine Rechtsdrehung  $[\alpha]_D = -120^\circ$ . Da ich nun früher nachgewiesen hatte, dass sowohl die *l*-, als auch die *d*-Chlorbernsteinsäure durch alkalische Uranylnitratlösung in ihrer Drehungs-Richtung und -Grösse praktisch nicht verändert werden, während die Aepfelsäure eine enorme Steigerung ihrer Activität erfährt, so muss aus den eben mitgetheilten Daten gefolgert werden, dass bei dem Ersatz des Halogens in der *l*- resp. *d*-Chlorbernsteinsäure durch die Hydroxylgruppe mittels methylalkoholischen Natronhydrats aus der Linkschlorbernsteinsäure die Rechtsäpfelsäure und aus der Rechtschlorbernsteinsäure die Linksäpfelsäure entsteht. Die geringeren Werthe zeigen, dass die Hydroxylierung in träger und unvollkommener Weise sich vollzieht, was theilweise durch den specifischen Charakter des Natronhydrats, theilweise durch die grosse Verdünnung verursacht sein mag; letztere war jedoch nothwendig, da beim Benutzen von doppelt so concentrirten Lösungen sofortige Salzausscheidung und Bildung von viel Fumarsäure auftrat.

II. Verhalten von Lithiumhydroxyd. Die Versuche mit dieser Base konnten leider nicht in alkoholischer Lösung ausgeführt werden, da das käufliche Lithium oxydatum sich als überaus schwerlöslich in Methylalkohol erwies und andererseits das Kochen der in Methylalkohol gelösten *l*-Chlorbernsteinsäure mit dem festen Lithiumhydroxyd zu vollkommen inactiven Producten führte. Es wurden daher 15 g *l*-Chlorbernsteinsäure ( $= \frac{1}{10}$  Mol.-Gew.) in 500 ccm Wasser gelöst, mit einer Lösung von 10 g Lithiumhydroxyd ( $= \frac{4}{10}$  Mol.-Gew.) in 500 ccm Wasser versetzt und einen Tag in der Sonne stehen gelassen, die Drehung betrug  $\alpha_D = \pm 0^\circ$ ; nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad wurde zwecks Isolirung der Aepfelsäure, wie oben, verfahren; die geringe Menge extrahirter roher Säure ergab bei Gegenwart von alkoholischem Uranylnitrat eine Rechtsdrehung  $[\alpha]_D = +100^\circ$ . Hieraus ist zu folgern, dass bei der Einführung der OH-Gruppe aus der Linkschlorbernsteinsäure eine Rechtsäpfelsäure entstanden ist.

III. Verhalten von Rubidiumhydroxyd. Es wurde wiederum  $\frac{1}{10}$  Mol.-Gew. = 15 g *l*-Chlorbernsteinsäure in ca. 500 ccm käufli. Methylalkohol gelöst und mit der Lösung von  $\frac{4}{10}$  Mol.-Gew. = 41 g Rubidiumhydroxyd (Merck) in ca. 500 ccm Methylalkohol vermischt, so dass das ganze Volumen 1000 ccm betrug; die Flüssigkeit bleibt auch bei längerem Stehen klar; ihre Anfangsdrehung:  $c = 1.5$ ,  $l = 1$  dcm,  $\alpha_D = -1^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -66^\circ$ , änderte sich bei mehrstündigem Stehen nicht. Die ganze Flüssigkeitsmasse wurde auf dem Wasserbad ein-

gedampft; die restirende Salzmasse wurde nun mit Salzsäure zersetzt, wiederum bis zur Trockne verdampft und mit Aceton extrahirt. Der nach dem Verdunsten des Acetons verbleibende Rückstand wurde durch Behandeln mit Wasser und Aceton weiter gereinigt, um möglichst vollständig die Fumarsäure und das Rubidiumchlorid zu entfernen: es resultirten 5 g Aepfelsäure, die bei Anwesenheit von ammoniakalischem<sup>1)</sup> Uranylnitrat folgende Drehung ergaben:  $c = 0.5$ ,  $l = 1 \text{ cm}$ ,  $\alpha_D = + 2.2^\circ$ ,  $[\alpha]_D = + 440^\circ$ . Hiernach ist das Reactionsproduct zwischen Rubidiumhydroxyd und Linkschlorbernsteinsäure nahezu reine Rechtsäpfelsäure.

Zusammen mit den früheren Versuchen kennen wir jetzt das Verhalten von folgenden löslichen Basen in ihrer Wirkung auf die optisch-activen Halogenberusteinsäuren: Lithiumhydroxyd, Ammoniak, Natronhydrat, Kalihydrat, Rubidiumhydroxyd, Baryumhydroxyd, sie alle zeigen, sei's in wässriger, sei's in methylalkoholischer Lösung, das gleiche Verhalten, d. h. alle die genannten Basen führen bei der Hydroxylierung der optisch-activen Chlorbernsteinsäure zu Aepfelsäuren, welche die entgegengesetzte Drehungsrichtung besitzen, wie die Halogenbernsteinsäuren. Andererseits setzen sich diese Basen in den directen Gegensatz zum Silberoxyd, welches die Hydroxylierung ohne Zeichenänderung bewirkt. Von dem Gedanken ausgehend, dass das Silberoxyd bezw. die Silbersalze schwerlich ohne Analoga sein dürften, indem doch gewiss auch andere, dem Silber chemisch nahestehende Metalle in ihren unlöslichen Oxyden einen dem Silber gleichen optischen Effect bei dem Halogenansatz würden erzielen lassen, habe ich in den nachstehenden Versuchen eine grössere Zahl von Oxyden mit mehr oder weniger oder garnicht ausgeprägten basischen Eigenschaften durchmustert.

IV. Verhalten des Quecksilberoxydes. 20 g *l*-Brombernsteinsäure, gelöst in 100 ccm Wasser, wurden mit frisch bereitetem Quecksilberoxyd (aus 60 g Quecksilberchlorid gefällt und mit warmem Wasser ausgewaschen) versetzt: nach 10-stündigem Erhitzen der Reaktionsmasse wurde ein weisslicher Niederschlag erhalten, der mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde, das von Schwefelquecksilber getrennte Filtrat wurde mit der vom obigen weisslichen Reactionsproduct abgegossenen Flüssigkeit vereinigt und abermals mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Abfiltriren und Eindunsten des Filtrats resultirten 6 g Aepfelsäure, die jedoch noch Quecksilber enthielten und etwas bräunlich aussahen; ohne weitere Reinigung wurden sie unter Zusatz von alkalischer Uranylnitratlösung polarisirt und

<sup>1)</sup> Es sei betont, dass statt des Kalihydrats die äquivalente Menge wässrigen Ammoniaks angewandt werden kann, wobei durch das Uranylnitrat dieselbe Drehungssteigerung erzielt wird.

dabei folgendes Resultat erhalten:  $c = 0.7$ ,  $l = 2 \text{ cm}$ ,  $\alpha_D = -2.4^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -172^\circ$ .

V. Verhalten des Quecksilberoxyduls. 20 g (=  $\frac{1}{10}$  Mol.-Gew.) *l*-Brombernsteinsäure wurden in 500 ccm Wasser mit  $\frac{3}{10}$  Mol.-Gew. frischgefällten und sorgfältig ausgewaschenen Quecksilberoxydul während 20 Stunden auf dem Wasserbade bei  $50-60^\circ$  digerirt. Der Rückstand, sowie das Filtrat wurden alsdann durch Schwefelwasserstoff von Quecksilber befreit und in üblicher Weise eingengt und gereinigt: es wurden 7 g in Aceton lösliches Product (Aepfelsäuregemisch) erhalten.

Bei Gegenwart der alkalischen Uranylнитratlösung wurde die folgende Drehung erhalten.

$$c = 0.5, l = 100 \text{ mm}, \alpha_D = -0.65^\circ, [\alpha]_D = -130^\circ.$$

Bekanntlich zerfällt das Quecksilberoxydul sehr leicht in Quecksilberoxyd und Quecksilber, sodass in dem vorliegenden Fall die hydroxylirende Wirkung entweder durch das Gemisch von Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul, oder nur durch Quecksilberoxyd bedingt sein kann.

VI. Verhalten des Zinnoxidulhydrats. 15 g (=  $\frac{1}{10}$  Mol.-Gew.) *l*-Chlorbernsteinsäure wurden mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. frischgefällten Zinnoxidulhydrats (aus 40 g  $\text{SnCl}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$  und Kaliumcarbonat) in  $\frac{1}{2}$  L Wasser während 8 Stunden im warmen Wasserbad digerirt. Das citronengelbe Pulver, sowie die überstehende Flüssigkeit wurden einzeln und andauernd mit Schwefelwasserstoff behandelt; beide Filtrate wurden vereinigt, eingedampft und durch Wasser und Aceton gereinigt. Es resultirten 5 g rohe Aepfelsäure, die bei der Polarisation sich als rechtsdrehend erwiesen.

In Gegenwart von ammoniakalischer Uranylнитratlösung:

$$c = 1.5, l = 1 \text{ cm}, \alpha_D = +2.0^\circ, [\alpha]_D = +133^\circ.$$

VII. Verhalten des Kupferoxyds. 26 g krystallisirtes Kupfersulfat (=  $\frac{1}{10}$  Mol.-Gew.) wurden in Wasser gelöst und mit Natronhydrat heiss gefällt; nach andauerndem Waschen des Niederschlages mit Wasser wurde derselbe in 150 ccm Wasser suspendirt und mit 150 ccm der wässrigen Lösung von  $\frac{1}{10}$  Mol.-Gew. (= 15 g) *l*-Chlorbernsteinsäure vermischt. Nach mehrstündigem Digeriren auf dem Wasserbade tritt eine vollständige Lösung ein; die hellblaue Flüssigkeit wurde nun eingedampft und mit Wasser aufgenommen — um die Umsetzung möglichst vollständig zu machen, wurde das Eindampfen und Wiederauflösen einige Male wiederholt —, alsdann die klare Lösung andauernd mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach der Entfernung des Kupfers wurde das Filtrat zur Trockne eingedampft; bei der fractionirten Krystallisation wurden gewonnen: 6 g *l*-Chlorbernsteinsäure und 5 g

**Äpfelsäure.** Die Äpfelsäure erwies sich bei Zusatz der alkalischen Uranylнитratlösung als stark rechtsdrehend:

$$c = 0.5, l = 1 \text{ dcm}, \alpha_D = + 1.50, [\alpha]_D = + 300^\circ.$$

Wir erkennen, dass sich die Hydroxylierung durch das Kupferoxyd in normaler Weise vollzogen hat, und zwar ist wiederum eine Umkehr der Drehungsrichtung eingetreten; andererseits zeigt die grosse Menge zurückgewonnener unzersetzter *l*-Chlorbernsteinsäure, dass die gewählten Verhältnisse zwischen der Säure und dem Kupferoxyd abgeändert werden müssen, falls man eine möglichst vollständige Hydroxylierung erzielen will.

Der nächste Versuch wurde daher mit der doppelten Menge Kupferoxyd (= 2 Mol.-Gew., aus 50 g krystallisiertem Kupfersulfat erhalten) und der obigen Menge (15 g) *l*-Chlorbernsteinsäure (= 1 Mol.-Gew.) angestellt und in derselben Art zu Ende geführt, nur konnte hierbei, trotz zwölfstündigen Erwärmens, keine vollständige Lösung des Kupferoxyds erzielt werden. Es wurden, nach der Aceton-Extraction des Trockenrückstandes, aus dem Schwefelwasserstofffiltrate 11 g roher Säure isolirt, die jedoch noch Chlorbernsteinsäure enthielten, da aus der wässrigen Lösung der Rohsäure mittels Aether eine geringe Quantität *l*-Chlorbernsteinsäure ausgezogen werden konnte. Die Äpfelsäure besass Rechtsdrehung und zwar in alkalischer Uranylнитratlösung:

$$c = 0.7, l = 1 \text{ dcm}, \alpha_D = + 2.3^\circ, [\alpha]_D = + 330^\circ.$$

Es ergibt sich, dass bei der Einführung der Hydroxylgruppe an die Stelle des am asymmetrischen activen Kohlenstoffatom befindlichen Chlors durch das Kupferoxyd eine Umkehr der Drehungsrichtung auftritt, indem die Linkschlorbernsteinsäure in eine Rechtsäpfelsäure übergeführt wird.

**VIII. Verhalten des Thalliumhydroxyds.** Aus Thalliumsulfat (35 g) wurde durch Fällen mit der berechneten Menge Barythydrat eine Lösung von ca. 30 g Thalliumhydroxyd (TlOH) in 500 ccm Wasser hergestellt; andererseits bereitete man eine Lösung von 10 g ( $\frac{1}{20}$  Mol.-Gew.) *l*-Brombernsteinsäure in 30 ccm Wasser. Beim Vermischen beider Lösungen trat sofort eine weissliche Trübung auf; beim zweistündigen Stehen schied sich eine erhebliche Menge eines gelblichen Niederschlages (TlBr) aus, durch Einstellen in ein auf 60–80° erwärmtes Wasserbad wird die Reaction beschleunigt bzw. zu Ende geführt. Die Reaktionsmasse wurde nach 2-stündigem Erhitzen filtrirt, das Filtrat mit wässrigem Bromwasserstoff vom Thallium befreit und — nach abermaligem Filtriren — auf dem Wasserbad eingedampft. Es resultirten 7 g unreiner Säure; in wässriger Lösung war dieselbe linksdrehend:

$$c = 19, l = 200 \text{ mm}, \alpha_D = - 1.0^\circ, [\alpha]_D = - 2.6^\circ.$$

Bei Zusatz von alkalischer Uranylнитratlösung ergab sich die folgende Linksdrehung:

$$c = 1.6, l = 100 \text{ mm}, \alpha_D = -3.25^\circ, [\alpha]_D = -203^\circ.$$

Es ergibt sich hieraus, dass thatsächlich Linksäpfelsäure vorliegt, welche aus der *l*-Brombernsteinsäure durch Hydroxylierung mittels Thalliumhydroxyd entstanden ist.

IX. Verhalten von Thalliums sesquioxyd. 17 g ( $= \frac{1}{10}$  Mol.-Gew.) *l*-Brombernsteinsäure wurden in 500 ccm Wasser mit 1 Mol. Thalliumhydroxyd (aus 30 g  $\text{TiCl}_3$  durch Alkali vorsichtig gefällt) versetzt und auf dem Wasserbad bei 50–60° mehrere Stunden digerirt. Nach dem Fällen des Thallium als Chlorür, Eindampfen, Behandeln mit wenig Wasser und Aceton wurden 7 g rohe Aepfelsäure isolirt. Sowohl in concentrirter wässriger Lösung, als auch bei Zusatz von alkalischer Uranylнитratlösung, erwies sich die Säure als optisch nactiv.

X. Verhalten von Palladiumoxydulhydrat. — Aus 30 g Palladiumchlorür ( $\text{PdCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ) wurde durch Kaliumcarbonat das Palladiumoxydulhydrat gefällt und mit 17 g *l*-Brombernsteinsäure in 500 ccm Wasser versetzt. Nach etwa 12-stündigem intensivem Erhitzen in einem siedenden Wasserbad wurde die ganz dunkel gefärbte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtrirt, verdampft und in der bekannten Weise weiter behandelt.

Es wurden 3 g acetonlösliche Säure gewonnen.

Bei Zusatz von ammoniakalischer Uranylнитratlösung wurde Linksdrehung beobachtet:

$$c = 0.8, l = 100 \text{ mm}, \alpha_D = -1.0^\circ, [\alpha]_D = -125^\circ.$$

XI. Verhalten von Cadmiumhydroxyd. — 55 g Cadmiumjodid ( $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew.) wurden mit 25 g Kalihydrat gefällt und dreimal mit warmem Wasser ausgewaschen; das gesammte Cadmiumhydroxyd wurde nun mit der wässrigen Lösung von 15 g *l*-Brombernsteinsäure versetzt und die gesammte Reaktionsmasse mit Wasser auf 400 ccm aufgefüllt. Durch zehnstündiges Erwärmen im kochenden Wasserbad wurde die Reaction nach Möglichkeit gefördert; zwecks vollständiger Einwirkung wurde schliesslich die breiige Masse unter ständigem Rühren auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft. Behufs Entfernung des Cadmiums wurde der Trockenrückstand mit Wasser aufgerührt und durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff das Cadmium als Sulfid gefällt; durch Filtriren wurde das Cadmiumsulfid entfernt und das Filtrat bis zur Trockne verdampft. Der Rückstand war in Aceton vollkommen löslich, also frei von Cadmium; die Acetonlösung wurde verdunstet und hinterliess eine bräunliche Masse, die durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und Kochen mit Thierkohle entfärbt wurde. Nach Verdampfen des Wassers wurden schliess-

lich 8 g Aepfelsäure gewonnen. In wässriger Lösung war die Säure rechtsdrehend:

$$c = 40, l = 200 \text{ mm}, [\alpha]_D = + 2.25^\circ, [\alpha]_D = + 2.8^\circ.$$

Die Drehung in Gegenwart der alkalischen Uranylnitratlösung betrug für

$$c = 0.8, l = 100 \text{ mm}, [\alpha]_D = + 2.45^\circ, [\alpha]_D = + 301^\circ.$$

Demnach liegt hier eine Rechtsäpfelsäure vor, die aus der Linksbrombernsteinsäure durch Cadmiumhydroxyd gebildet worden ist.

XII. Verhalten von Bleihydroxyd. — Durch Fällen von 55 g Bleinitrat mittels Kalihydrat wurde Bleihydroxyd dargestellt, das durch andauerndes Waschen mit warmem Wasser gereinigt wurde. Alsdann wurde das feuchte Bleihydroxyd mit der wässrigen Lösung von 15 g *l*-Chlorbernsteinsäure vereinigt und die Mischung während 6 Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt; bei wiederholtem Durchschütteln war allmählich eine Reaction eingetreten, die sich äusserlich dadurch kundthut, dass das Bleihydroxyd in Lösung gegangen war, während auf dem Boden des Kolbens eine zähe Masse sich abgeschieden hatte, die in ihrem Aussehen sofort auf äpfelsaures Blei hinwies. Die klare, warme Lösung wurde abgossen und der erwähnte Niederschlag mehrmals mit warmem Wasser ausgewaschen, fein verrieben und unter Wasser mit Schwefelwasserstoff behandelt. Durch Filtration wurde das abgeschiedene Schwefelblei von der Flüssigkeit getrennt, die letztere gab nach dem Eindampfen ca. 10 g Rückstand, der zum grössten Theil in wenig Wasser unlöslich war (Fumarsäure), während 3½ g rohe Aepfelsäure extrahirt werden konnten.

Die Aepfelsäure erwies sich als rechtsdrehend, und zwar gab sie in Gegenwart der alkalischen Uranylnitratlösung die folgende Ablenkung:

$$c = 0.6, l = 100 \text{ mm}, [\alpha]_D = + 1.0^\circ, [\alpha]_D = + 170^\circ.$$

Demnach liegt (unreine) Rechtsäpfelsäure vor, die durch Hydroxylierung mittelst Bleihydroxyd aus der Linkschlorbernsteinsäure entstanden ist. In gleicher Weise verhält sich *l*-Brombernsteinsäure.

Im Vorstehenden haben wir die mannichfachsten basischen Verbindungen (Metall-Oxyde und -Hydroxyde) auf den optischen Charakter ihrer Hydroxylierungswirkung untersucht. Zum Schluss sei noch das Resultat mitgetheilt, welches bei der Einwirkung der schwächsten Base, des Wassers, auf die active Halogenbernsteinsäure erzielt wurde: die Untersuchung gerade dieses Körpers auf seine spezifische Wirkung war insofern von besonderem Interesse, als er der Begleiter der meisten anderen, basischen Oxyde war, da ja diese in wässriger Lösung zur Einwirkung gebracht wurden.

XIII. Wirkung des Wassers. — 10 g *l*-Brombernsteinsäure wurden in 500 ccm Wasser gelöst; die Anfangsdrehung von  $[\alpha]_D = -55^\circ$  nahm beim gelinden Erwärmen rasch ab, um nach längerem Stehen oder mehrstündigem Erwärmen sich der Null zu nähern. Die ganze Flüssigkeit wurde alsdann bis zur Trockne verdampft; durch Auslaugen des Trockenrückstandes mit wenig Wasser wurde die Fumarsäure (ca. 3 g) von dem löslichen Antheil geschieden und das Filtrat eingedampft: ca. 5 g Rückstand. Diese 5 g wurden mit absolutem Aether behandelt, wodurch die unzersetzte *l*-Brombernsteinsäure (3 g) von der gebildeten Aepfelsäure (2 g) geschieden wurde.

Die wässrige Lösung gab, bei Zusatz von ammoniakalischer Uranylnitratlösung, folgende Drehung:

$$c = 0.8, l = 1 \text{ dcm}, \alpha_D = -1.7^\circ, [\alpha]_D = -212^\circ.$$

Demnach war durch die Einwirkung des Wassers auf die *l*-Brombernsteinsäure Linksäpfelsäure entstanden; es sei noch besonders betont, dass die etwaige Annahme eines minimalen Alkaligehaltes in dem Wasser — als aus den Glasgefäßen durch das andauernde Kochen ausgelaugt — nicht zur Erklärung der Hydroxylierung und des optischen Charakters der entstandenen Aepfelsäure herangezogen werden kann, da sowohl Kalihydrat, als auch Natriumhydrat eine Rechtsäpfelsäure liefern müssten — die Linksäpfelsäure ist daher in dem vorliegenden Falle als ein Product der specifischen optischen Wirkung des Wassers aufzufassen. Andererseits ist bemerkenswerth, dass die *l*-Brombernsteinsäure in wässriger Lösung trotz des andauernden Kochens nur zum Theil sich zersetzt, indem gegen 30 pCt. der Säure regenerirt werden konnten.

Fassen wir nun die Resultate der Einwirkung von Hydroxyden und Oxyden auf die optisch activen Chlor- und Brom-Bernsteinsäuren zusammen: Es wurden untersucht 17 basische Oxyde, und zwar von Hydrogenium, Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Thallium, Ammonium, Silber, Kupfer, Cadmium, Baryum, Quecksilber, Blei, Zinn, Palladium. Sämmtliche Sauerstoffverbindungen ermöglichen, sei es in wässriger, sei es in methylalkoholischer Lösung, die Hydroxylierung des Chlors und Broms, wobei die sonst als Hauptreaction beobachtete Halogenwasserstoffabspaltung und Bildung ungesättigter Säuren (Fumarsäure) durch entsprechende Abänderung der Versuchsbedingungen (geringe Concentration und niedrige Temperatur) entweder auf ein Minimum, oder sehr erheblich zurückgedrängt werden kann. Hierbei resultiren durchweg (mit Ausnahme von Thallihydroxyd) optisch active Hydroxyproducte (*l*- oder *d*-Aepfelsäure) — es tritt also kein Verlust der Activität ein. Dagegen lassen die an sich optisch inactiven basischen Oxyde in stereochemischer Beziehung einen bisher nicht bekannten und nicht vorhergesehenen Unterschied erkennen: die eine Gruppe der Basen liefert Aepfelsäuren mit derselben Drehungsrich-



tung, wie die angewandte Halogenverbindung, während die andere Gruppe zu entgegengesetzt drehenden Aepfelsäuren führt. Die folgende Uebersicht giebt die erwähnten zwei Gruppen mit der durch jede Base erhaltenen Aepfelsäure und ihrer specifischen Drehung wieder:

Active Halogenbernsteinsäure (Ausgangsmaterial)	Angewandtes Hydroxy- lirungsmittel	Isolirte Aepfelsäure und deren spec. Drehung
I. <i>l</i> -Chlor-Bernsteinsäure	Ag <sub>2</sub> O	<i>l</i> -Aepfelsäure $[\alpha]_D = \text{ca.} - 460^0$
<i>l</i> -Brom-        »	H <sub>2</sub> O	<i>l</i> -        » $[\alpha]_D = - 212^0$
<i>l</i> -Brom-        »	TlOH	<i>l</i> -        » $[\alpha]_D = - 203^0$
<i>l</i> -Brom-        »	HgO	<i>l</i> -        » $[\alpha]_D = - 172^0$
<i>l</i> -Brom-        »	Hg <sub>2</sub> O	<i>l</i> -        » $[\alpha]_D = - 130^0$
<i>l</i> -Brom-        »	PdO	<i>l</i> -        » $[\alpha]_D = - 125^0$
II. <i>l</i> -Brombernsteinsäure	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>l</i> -Aepfelsäure $[\alpha]_D = \mp 0^0$
III. <i>l</i> -Chlor-Bernsteinsäure	RbOH	<i>d</i> -Aepfelsäure $[\alpha]_D = + 440^0$
<i>l</i> -Chlor-        »	KOH	<i>d</i> -        » $[\alpha]_D = + 425^0$
<i>l</i> -Chlor-        »	NH <sub>4</sub> .OH	<i>d</i> -        » $[\alpha]_D = \text{ca.} + 460^0$
<i>l</i> -Chlor-        »	CuO	<i>d</i> -        » $[\alpha]_D = + 330^0$
<i>l</i> -Brom-        »	Cd(OH) <sub>2</sub>	<i>d</i> -        » $[\alpha]_D = + 301^0$
<i>l</i> -Chlor-        »	Ba(OH) <sub>2</sub>	<i>d</i> -        » $[\alpha]_D = + 170^0$
<i>l</i> -Chlor-        »	Pb(OH) <sub>2</sub>	<i>d</i> -        » $[\alpha]_D = + 170^0$
(Brom)-		
<i>l</i> -Chlor-        »	NaOH	<i>d</i> -        » $[\alpha]_D = + 150^0$
<i>l</i> -Chlor-        »	Sn(OH) <sub>2</sub>	<i>d</i> -        » $[\alpha]_D = + 133^0$
<i>l</i> -Chlor-        »	LiOH	<i>d</i> -        » $[\alpha]_D = + 100^0$

Zur Gruppe I, d. h. zur Gruppe derjenigen basischen Oxyde, welche den Uebergang von der Halogenbernsteinsäure zur Aepfelsäure ohne Aenderung des Sinnes der optischen Activität vermitteln, gehören also die Oxyde des Silbers, Quecksilbers, Palladiums und Thalliums, sowie das Wasser. Die Umkehrung der Drehungsrichtung bewirken die basischen Oxyde bezw. Hydroxyde des Lithiums, Natriums, Kaliums, Rubidiums, Ammoniums, Baryums, Kupfers, Cadmiums, Bleis, Zinns; in der Reihe dieser Oxyde finden sich alle jene, die wir gewohnt sind als die stärksten Basen zu betrachten.

Ferner fallen uns bei der Betrachtung der Zahlen der letzten Rubrik die grossen Unterschiede in den Werthen für die specifische Drehung der Aepfelsäure auf; es findet ein Abfall statt — von dem Werthe für die reine Aepfelsäure  $[\alpha]_D = \pm 460^0$  angefangen — bis herab auf  $[\alpha]_D = \pm 100^0$ . Naturgemäss ist dieses bedingt durch die Inhomogenität des Materials, indem der activen Säure beigemischt ist eine für jede angewandte Base charakteristische Menge inactiver Säure; das Problem lässt sich demnach darauf zurückführen, dass

und warum die verschiedenen Basen je einer bestimmten Gruppe neben der Bildung des einen optischen Antipoden nach die Entstehung des andern in wechselnden Mengen aufweisen?

Hierbei können mehrere Umstände maassgebend sein. 1. Da die Entstehung inactiver Stoffe aus activen Isomeren dem Zustand des grösseren Gleichgewichts entspricht, so wird für jede Base, entsprechend den mehr oder weniger von einander abweichenden Versuchsbedingungen, eine grössere oder geringere Menge beider optischer Antipoden sich bilden. Wir haben jedoch noch ein anderes Moment zu beachten: 2. Das Hydroxylyrungsmittel, nämlich die wässrige Lösung des basischen Oxyds, besteht aus zwei wirksamen Bestandtheilen, dem Alkali und dem Wasser; im Falle der Gruppe III ist die optische Wirkung jedes dieser Stoffe einander entgegengesetzt, daher lässt sich eine Compensation der Wirkung, d. h. eine Entstehung auch des Linksisomeren neben der *d*-Aepfelsäure, erwarten, wodurch die specifische Drehung des Endproducts geringer ausfallen wird. Es lässt sich 3. jedoch leicht nachweisen, dass hierbei noch gewisse specifische Factoren der Basen mitspielen, da die letzteren in ihren Wirkungen sich nicht einfach überdecken, keine einfache Superposition zeigen, — falls sie sich algebraisch summiren würden, dürfte die Gruppe III garnicht existiren, indem die Quantität des Wassers diejenige des Alkalis bei weitem überwiegt, also aus der *l*-Brombernsteinsäure und wässrigem basischem Oxyd immer nur die *l*-Aepfelsäure sich bilden müsste. — Es konnte jedoch noch 4. vorausgesetzt werden, dass das zur Hydroxylyrung angewandte Alkali auf die aus der activen Halogensäure entstehende, active oder inactive Aepfelsäure umwandelnd reagirt, indem z. B. die durch die specifische Wirkung des Wassers gebildete *l*-Aepfelsäure in Gegenwart des Alkalis in die *d*-Aepfelsäure übergeht: Solche stereochemische Umgruppierungen mittels Alkalien sind ja in der Zuckergruppe durch die originellen Studien von Lobry de Bruyn bekannt geworden. Es konnte 5. noch die racemisirende Wirkung der Alkalien auf die entstandene active Aepfelsäure in Frage kommen, wie sie durch die Arbeiten von Hollemann und Boeseken<sup>1)</sup> dargethan worden ist.

Zur Illustration des ersten Punktes, der Rolle der Versuchsbedingungen, seien nur folgende Beispiele angeführt: *l*-Chlorbernsteinsäure, in methylalkoholischer Lösung mit 3 Mol.-Gew. Lithiumhydroxyd versetzt, — lieferte nach andauerndem Erwärmen zwecks Lösung des schwerlöslichen Alkalis — nur inactive Aepfelsäure, während in wässriger Lösung *d*-Aepfelsäure erhalten wurde; *l*-Brombernsteinsäure führte bei mehreren, länger dauernden Versuchen und bei Anwendung von Bleioxydhydrat und Bleicarbonat zu inactiver Aepfelsäure, während

<sup>1)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 17, 66, 224, 323.

bei andern Versuchsreihen (s. o.) rechtsdrehende Aepfelsäure extrahirt werden konnte; ebenso konnte mehrmals beobachtet werden, dass *l*-Chlor oder *l*-Brom-Bernsteinsäure mit Silber-Oxyd, -Carbonat oder -Nitrat, bei anscheinend gleichen Versuchsbedingungen, statt zur *l*-Aepfelsäure zu führen, die optisch inactive Säure gaben.

Um die gleichzeitige Wirkung mehrerer Alkalien zu verfolgen, d. h. um zu constatiren, ob eine Superposition bei Anwendung optisch entgegengesetzt wirkender Basen stattfindet, wurden die nachstehenden Versuche angesetzt.

XIV. Wirkung von Thalliumhydroxyd und Kaliumhydroxyd. Auf  $\frac{1}{10}$  Mol.-Gew. *l*-Brombernsteinsäure wurden  $\frac{3}{10}$  Mol.-Gew. Base in verdünnter alkoholischer Lösung zur Wirkung gebracht, indem die eine Hälfte der Base Kalihydrat, die andere Hälfte aber Thalliumhydroxydul war. Nach mehrstündigem Erwärmen wurde in der bereits skizzirten Weise die Aepfelsäure isolirt, — sie erwies sich als schwach linksdrehend, und zwar betrug bei Zusatz von ammoniakalischer Uranylnitratlösung,

$$\text{für } c = 0.7, l = 1 \text{ dcm, } \alpha_D = -0.15^\circ, [\alpha]_D = -21^\circ.$$

XV. Wirkung von Silbersalz und Kaliumhydroxyd.

20 g *l*-Brombernsteinsäure ( $= \frac{1}{10}$  Mol.-Gew.) wurden mit 12 g Kalihydrat ( $= \frac{3}{10}$  Mol.-Gew.) versetzt, die 400 ccm betragende Salzlösung wurde alsdann mit 100 ccm Silbernitratlösung ( $c = 17 \text{ g} = \frac{1}{10}$  Mol.-Gew.) vereinigt und nach mehrtägigem Stehen und häufigem Umschütteln von dem gelblichen Niederschlag durch Filtration getrennt: Der Niederschlag erwies sich als nahezu reines Silberbromid, während das Filtrat beim Einengen auf dem Wasserbad und Verarbeiten in der üblichen Weise ca. 11 g rohe Aepfelsäure ergab; dieselbe erwies sich bei Zusatz von ammoniakalischer Uranylnitratlösung als *l*-Aepfelsäure:

$$c = 0.8, l = 1 \text{ dcm, } \alpha_D = -1.80^\circ, [\alpha]_D = -225^\circ.$$

XVI. Wirkung von Silberoxyd und Ammoniak. 25 g *l*-Chlorbernsteinsäure wurden in Wasser gelöst und mit der Lösung von 4 Mol.-Gew. frisch gefälltem Silberoxyd (aus 70 g Silbernitrat) in verdünntem Ammoniak vermischt; die erhaltene klare Flüssigkeit wurde an einem dunkeln Ort und ohne Erwärmen sich selbst überlassen. Nach mehrtägigem Stehen bildeten sich in dem Kolben Krusten, und es schied sich ein schwacher Silberspiegel ab; der Niederschlag wurde durch Filtration getrennt und ergab nach der Zersetzung mit Salzsäure nur inactive Producte, während das Filtrat beim Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure und entsprechender Extraction mit Alkohol und dann mit Aceton, neben viel Fumarsäure, 2 g Aepfelsäure lieferte, welche sich als *d*-Aepfelsäure herausstellte:

$$c = 0.75, l = 1 \text{ dcm, } \alpha_D = +2.25^\circ, [\alpha]_D = +300^\circ.$$

Im Fall einer Superposition bei der Anwendung dieser optisch entgegengesetzt reagirenden Basen und unter Zugrundelegung der spezifischen Wirkung der einzelnen Basen nach den Gruppen I und III war folgendes Resultat zu erwarten:

Beispiel XIV — gleiche Mengen Thalliumhydroxydul und Kaliumhydroxyd — sollte *i*-Aepfelsäure ergeben, da eine Compensation eintreten musste; statt dessen entsteht *l*-Aepfelsäure.

Beispiel XV — 2 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd auf 1 Mol.-Gew. Silberhydroxyd — sollte *d*-Aepfelsäure liefern, da eine Uebercompensation der Silberwirkung durch das überschüssige Kalihydrat erwartet werden durfte; statt dessen entsteht *l*-Aepfelsäure.

Beispiel XVI — 4 Mol.-Gew. Silberhydroxyd und viel Ammoniak — sollte zur *d*-Aepfelsäure führen, was auch thatsächlich erhalten wurde.

Hieraus ergibt sich, dass beim Zusammenwirken mehrerer Basen der optische Charakter des resultirenden Hydroxyproductes nicht ohne Weiteres vorausbestimmt werden kann, weil der optische Effect der angewandten Hydroxylyrungs mittel sich nicht als algebraische Summe der spezifischen Wirkungen der einzelnen Basen ergibt. —

Anlässlich des 4. und 5. der oben aufgeworfenen Umstände, der etwaigen invertirenden Wirkung des überschüssigen Alkalis auf die gebildete Aepfelsäure, wurden folgende Versuche unternommen:

XVII. Wirkung von concentrirtem Kalihydrat auf *l*-Aepfelsäure. 14 g getrocknete *l*-Aepfelsäure wurden in wässriger Lösung mit 3 Mol.-Gew. Kalihydrat (17 g) versetzt und auf 45 ccm aufgefüllt. Die Anfangsdrehung betrug:  $l = 1$  dcm,  $\alpha_D = -2.2^\circ$ ,  $c = 31$ ,  $[\alpha] = -7^\circ$ ; die verkorkte Flasche wurde an einem dunkeln Orte während 16 Monaten stehen gelassen und alsdann wieder polarisirt:  $\alpha_D = -2.12^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -7^\circ$ . Demnach hatte bei dieser andauernden Einwirkung des Kalihydrats in der sehr concentrirten Lösung und ohne Temperatursteigerung keine optische Veränderung der *l*-Aepfelsäure stattgefunden.

XVIII. Wirkung von verdünntem Kalihydrat unter Erwärmen auf *l*-Aepfelsäure. 13 g *l*-Aepfelsäure wurden, wie oben, mit 17 g Kalihydrat versetzt und auf 150 ccm mit Wasser aufgefüllt; alsdann wurde die Lösung während 36 Stdn. auf  $100^\circ$  erhitzt, mit der erforderlichen Menge concentrirter Salzsäure versetzt und zur Trockne verdampft. Die durch Aceton und Alkohol extrahirte Aepfelsäure wurde zwecks weiterer Reinigung in das Bleisalz verwandelt und dieses durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die resultirende Aepfelsäure war linksdrehend, d. h. hatte bei den verschiedenen Operationen ihren optischen Charakter nicht verändert.

XIX. Wirkung von Kalihydrat auf *i*-Aepfelsäure. 6.5 g inactive Aepfelsäure wurden mit 3 Mol.-Gew. Kalihydrat (95 g) versetzt

und die 200 ccm betragende wässrige Lösung wie unter XVIII weiter behandelt. Nach dem Extrahiren mit Aceton wurden ca. 5 g Aepfelsäure zurückgewonnen, welche sich trotz zugefügter ammoniakalischer Uranylnitratlösung als optisch inactiv erwies.

Aus den Versuchen XVII bis XIX ergibt sich, dass eine etwaige Inversion der *l*-Aepfelsäure in *d*-Aepfelsäure, oder der *i*-Aepfelsäure in ihr actives Isomeres mittels Kalihydrat nicht erreicht wird, sowie dass die Behandlung der Aepfelsäure mit Salzsäure, Ueberführung in's Bleisalz und Zersetzung desselben durch Schwefelwasserstoff ebenfalls den optischen Charakter der angewandten *l*-Aepfelsäure nicht verändert, bezw. keine nennenswerthe Umwandlung in den optischen Antipoden herbeiführt.

In weiterer Verfolgung der besonderen Wirkung von Alkalien auf die optisch-activen Halogenbernsteinsäuren habe ich noch die soeben in Versuch XIX berührte Frage ausführlicher geprüft, nämlich ob die Basen, bezw. Basengemische, nicht einen directen Uebergang von optisch-inactiven (racemischen) Verbindungen zu ihren optischen Isomeren gestatten? Auf Grund des oben gegebenen Verhaltens solcher Basencombinationen gegenüber optisch-activen Halogensäuren war nicht ohne Weiteres die Möglichkeit von der Hand zu weisen, dass bei ihrer Einwirkung z. B. auf *i*-Brombernsteinsäure zuerst nur die eine Componente der Säure hydroxylirt wird, oder dass bei der Hydroxylirung der racemischen Säure überhaupt nur eine active Form sich bildet. So wenig wahrscheinlich solche Erwartungen erschienen, so mussten sie doch experimentell geprüft werden, umsomehr als ja die dargelegte Wirkung der Basen ebenfalls weder wahrscheinlich erschien, noch vorausbestimmt werden konnte.

XX. Wirkung von Kaliumhydroxyd + Thalliumhydroxydul auf *i*-Brombernsteinsäure. 20 g inactive Brombernsteinsäure wurden vorsichtig mit 2 1/2 Mol.-Gew. Kalihydrat und 1 1/2 Mol.-Gew. Thalliumhydroxydul versetzt, die gesammte Lösung betrug 500 ccm und wurde 36 Stunden auf dem Wasserbade digerirt. Alsdann wurde die Reactionsmasse in einer flachen Schale eingeeengt, mit überschüssiger Salzsäure zersetzt und in der üblichen Weise auf Aepfelsäure verarbeitet: es resultirte eine trotz Zusatz von ammoniakalischer Uranylnitratlösung optisch-inactive Aepfelsäure.

XXI. Wirkung von Ammoniak und Silberoxyd auf *i*-Brombernsteinsäure. 20 g *i*-Brombernsteinsäure wurden in 200 ccm Wasser gelöst, mit 2 Mol.-Gew. Ammoniak in 200 ccm Wasser neutralisirt und mit 1 Mol.-Gew. Silbernitrat (= 17g) versetzt. Nach mehrtägigem Stehenlassen der Flüssigkeit wurde dieselbe durch Salzsäure entsilbert, eingedampft und mit Aceton behandelt, — es wurde eine optisch-inactive Aepfelsäure erhalten.

Da die ebenbeschriebenen Versuche ein negatives Ergebniss lieferten, indem in beiden Fällen aus der inactiven Brombernsteinsäure nur inactive Aepfelsäure resultirte, so wurde schliesslich noch ein abgeänderter Versuch angestellt; bei demselben waren folgende Erwägungen maassgebend: sowohl im pflanzlichen, als auch im thierischen Organismus werden in Folge der vorherrschenden asymmetrischen Verhältnisse aus inactivem Material optisch-active Individuen synthetisirt; es erscheint daher höchstwahrscheinlich — wie van't Hoff<sup>1)</sup> es darlegt —, dass auch bei anderen unsymmetrischen Versuchsbedingungen, z. B. in activen Lösungsmitteln, eine directe Bildung activer Körper möglich sein wird. Die experimentelle Probe auf die Richtigkeit der gemachten Voraussetzung konnte sehr leicht gemacht werden, indem man die Hydroxylierung der *i*-Chlorbernsteinsäure mittels Kalihydrats in einem optisch-activen indifferenten Lösungsmittel untersuchte, — als ein solches schien der *l*-Amylalkohol sehr geeignet.

XXII. Wirkung von Kalihydrat auf *i*-Chlorbernsteinsäure in *l*-Amylalkohol. 7 g Kalihydrat (= 3 Mol.-Gew.) wurden feingepulvert und mit 50 ccm *l*-Amylalkohol versetzt; andererseits wurden 5 g *i*-Chlorbernsteinsäure in 50 ccm *l*-Amylalkohol gelöst. Nunmehr wurde die letztere Lösung unter Kühlung und Schütteln portionenweise zu der ersten Flüssigkeit gefügt und die Reaktionsmasse mehrere Tage sich selbst überlassen; nach dem Abdestilliren des Amylalkohols im Vacuum, Zersetzen des Rückstandes mit Salzsäure und Extrahiren der gebildeten Aepfelsäure durch Aceton wurde polarisirt: sowohl die Aepfelsäure als auch der in Aceton unlösliche Bestandtheil erwiesen sich bei Gegenwart alkalischer Uranylnitratlösung als vollständig inactiv. —

Dieses Ergebniss zeigt, dass auch auf dem oben geschilderten und an sich so wahrscheinlichen Wege kein directer Uebergang von einem optisch-inactiven Körper zu einem optisch-activen möglich ist. —

Nunmehr wollen wir an die Betrachtung derjenigen Factoren herantreten, welche die eigenartige optische Wirkung der verschiedenen Basen bei der Hydroxylierung der Halogenbernsteinsäuren in sichtbarer Weise beeinflussen könnten. Zu allererst wollen wir nochmals hervorheben, 1) dass diese Wirkung nicht auf einen bestimmten Sinn der Drehung gebunden ist, indem sie nicht etwa nur für die rechtsdrehenden oder nur für die linksdrehenden Halogenbernsteinsäuren, sondern gleichzeitig für beide optischen Antipoden Geltung hat; z. B. Silberoxyd giebt sowohl mit der *d*-, als auch mit der *l*-Halogensäure eine *d*- resp. *l*-Aepfelsäure, während Kalihydrat sowohl mit der *l*-, als auch mit der *d*-Halogensäure Aepfelsäure mit dem umgekehrten

<sup>1)</sup> Lagerung der Atome im Raume, p. 30 (1894).

Vorzeichen liefert; 2) dass diese Wirkung nur bei an sich optisch activen Halogensäuren und während der Hydroxylierung derselben, nicht aber auf die entstandenen Aepfelsäuren nach der Hydroxylierung beobachtet wird, dass demnach 3) die optisch inactiven Formen gegen die angewandten Basen sich optisch indifferent verhalten, also die letzteren keine optische Spaltung unter Bevorzugung etwa nur eines Antipoden ermöglichen. Hieraus ist ersichtlich, dass der Versuch zur Ermittlung der Ursachen des eigenartigen Verhaltens der Basen sich wesentlich concentriren muss auf die Zustände vor und während des Hydroxylierungsvorganges.

Da die optisch diametral verlaufende Reaction der zwei Basengruppen auf Umgruppierungen am activen asymmetrischen Kohlenstoffatom beruht, so schien es mir angezeigt, — als nächstliegende Ursache dafür — räumliche Factoren in die Discussion zu ziehen, d. h. die Volumina der reagirenden Basen. Das Atomvolumen des in der Base enthaltenen Metalls oder das Molekularvolumen des Metalloxyds konnte ja in Folge seiner Dimensionen den Austausch des Halogens in verschiedener und individueller Weise dirigiren, indem etwa Basen mit kleinem Volumen leichter und in grösserer Anzahl dem zu ersetzenden Halogenatom sich nähern konnten, wodurch eine schnelle Substitution und eine Erhaltung des Gleichgewichtes und der bisherigen Gruppierung der vier Gruppen am asymmetrischen Kohlenstoffatom stattfinden musste. Andererseits sollten dann Basen mit grossem Molekularvolumen die umgekehrte Wirkung ausüben, d. h. in Folge der ziemlich erschwerten Substitution eine Verschiebung und einen Platzwechsel der vier Gruppen bedingen und daher zu dem optischen Antipoden führen. Zur Prüfung dieser Erwägungen wurden die Atomvolumina und Molekularvolumina der in Frage kommenden Metalle und Oxyde herangezogen<sup>1)</sup>:

Atom-	}	H <sub>2</sub>	Cu	Cd	Hg	Pb	Ag <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub>	Tl	Ba	Na <sub>2</sub>	K <sub>2</sub>	Rb <sub>2</sub>
volumen	}	2	7.1	13.0	14.8	18.2	20.4	23.8	34.4	36.5	47.4	90.8	112.6
Molekular-	}	CuO	Li <sub>2</sub> O	CdO	H <sub>2</sub> O	HgO	Na <sub>2</sub> O	PbO	Ag <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	BaO	Hg <sub>2</sub> O	
volumen	}	12.3	14.4	15.7	18.0	19.3	22.2	24.0	30.8	35.4	36.5	42.4	

Wenn wir die kleinere Gruppe I der Oxyde, die den Ersatz der Halogens unter Erhaltung desselben Vorzeichens der Drehung erlauben, durchmustern, so bemerken wir ohne Weiteres, dass diese Basen — Ag<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, Tl<sub>2</sub>O, HgO, Hg<sub>2</sub>O — über die ganze Scala der Molekularvolumina vertheilt sind, statt zusammenhängend, entweder am Anfang oder am Ende der obigen Reihe zu stehen; das Gleiche gilt noch vielmehr für die Atomvolumina. Wir finden also, dass die eben dargelegten Erwägungen über die etwaige Rolle der

<sup>1)</sup> Ostwald's Lehrbuch I, 554: Landolt's Beziehungen zwischen physik. Eigensch. u.s.w. 359 ff.

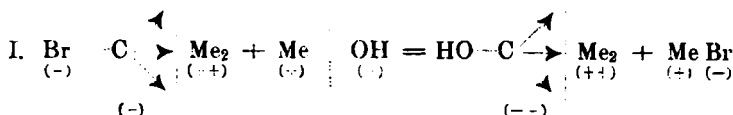
Molekularvolumina unter Zugrundelegung der obigen Zahlenwerthe keineswegs zutreffen; auf einen Umstand müssen wir jedoch hierbei hinweisen: sehen wir von dem ganz am Ende der Reihe stehenden Quecksilberoxydul ab, weil dieses schwerlich rein, sondern ein Gemisch von Metall, Oxydul und Oxyd gewesen sein wird, so bemerken wir, dass die genannten Oxyde der Gruppe I in der Mitte der obigen Reihe — wenn auch nicht unmittelbar, so doch nahe bei einander — stehen.

Da die Volumverhältnisse der reagirenden Basen kein zahlenmässig eindeutiges und charakteristisches Merkmal für die optische Verschiedenheit der Wirkungsweise der beiden Gruppe von Basen ergaben, so habe ich noch nach andern Merkmalen gesucht.

Wenn wir die in der obigen Tabelle (S. 1841) geordneten Basen auf ihre Atomigkeit und ihre Stellung im periodischen System der Elemente durchmustern, so finden wir unschwer, dass auch diese Factoren keine Charakterisirung der Basen für die beiden Gruppen erlauben: sowohl in der I. als auch in der III. Gruppe (S. 1841) finden wir ein- und zwei-atomige Basen, sowohl hier wie dort variirt die Werthigkeit der Elemente ganz regellos.

Wenn wir nun bei dem Mechanismus der Reaction etwas verweilen und in demselben nach solchen Unterscheidungsmerkmalen forschen, so können wir folgende zwei Fälle aufstellen: 1. die Einführung des Hydroxyls anstatt Chlor und Brom ist eine Ionenreaction und stellt einen directen Austausch dar, oder 2. sie ist die Folge von vorhergegangenen Additionsverbindungen, durch deren nachherigen Zerfall — indirect — ein Uebergang von der Halogenverbindung zum Hydroxykörper ermöglicht wird.

Da die halogensubstituirten Säuren, z. B. Brompropionsäure, Brombernsteinsäure u. a., mit grosser Leichtigkeit mit dem Silberion reagiren, so kann man auf eine erhebliche Dissociation dieser Säuren unter Bildung von Halogenionen schliessen<sup>1)</sup>; fügt man nun zu solchen Säuren die entsprechende Menge Base, also HO-Ionen, so tritt ein directer Austausch ein, indem aus den Metallionen und den vorhandenen oder durch die starke Ionisirungstendenz der Alkalien nach vermehrten Halogenionen, unter Verschwinden des HO-Ions, ein (praktisch) gar nicht dissociirter Stoff sich bildet, nämlich das neue Ion der Hydroxyverbindung:



<sup>1)</sup> Vergl. auch Ostwald, Wissenschaftl. Grundlagen der analyt. Chem. 143, 58 ff. (1894).



Bei einigen Basen wird das Schema insofern abgeändert, als aus den vorhandenen Ionen, neben dem Verschwinden des HO-Ions, noch eine Entfernung der Metallionen und der Halogenionen durch Bildung sehr wenig löslicher Chloride und Bromide Platz greift. In Folge dieser beiden Umstände muss nun, gemäss den bekannten Gleichgewichtsgleichungen, beim Zusammenbringen einer Halogensäure mit der erforderlichen Menge Alkali eine erhebliche Wirkung eintreten, indem (neben der Wasserbildung beim Zusammentreten des H-Ions der Säure und des HO-Ions der Base) eine Addition des HO-Ions an den organischen Säurerest, d. h. eine Hydroxylierung der Halogensäure, sowie eventuell ein Zusammentreten des Halogen- und Metall-Ions stattfinden.

In keinem Widerspruch zu dem Dargelegten befinden sich die experimentellen Ergebnisse der Hydroxylierung mit den starken Basen [ $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{RbOH}$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ ] in alkoholischen Lösungen: thatsächlich verläuft die Einführung der HO-Gruppe an Stelle des Chlors — unter Zuhülfenahme von  $\text{KOH}$ ,  $\text{RbOH}$  und anderen starken, in Methylalkohol löslichen Basen — viel glatter in methylalkoholischer, als in wässriger Lösung.

Es ist nun der Schluss naheliegend, dass alle Hydroxylierungsreactionen, insofern sie das Ergebniss des directen Austausches der fraglichen Ionen sind, glatte Phänomene darstellen, bei welchen keinerlei Verschiebungen oder stereochemische Umgruppierungen am asymmetrischen Kohlenstoffatom vorkommen werden. Daneben sind jedoch auch weniger einfache Reactionen möglich, welche erst nach vorheriger Bildung von Additionsverbindungen die Entstehung der Hydroxykörper vermitteln. Es ist ja bekannt, dass namentlich die Oxyde und Salze des Silbers und Quecksilbers <sup>1)</sup> »abnorme« Reactionen eingehen, die sie in einen directen Gegensatz zu den Oxyden und Salzen der Alkalimetalle u. a. stellen. Ferner ist bekannt, dass die Oxyde des Silbers, Quecksilbers, Kupfers, Bleis, Cadmiums u. a. in bemerkenswerthem Grade und mannigfaltiger Art die Tendenz zur Bildung von complicirten (complexen) Verbindungen äussern <sup>2)</sup>. Es ist zur Genüge durch die Erfahrung begründet, dass durch die Bildung derartiger complicirter Additionsverbindungen und den nachherigen Zerfall oder die Spaltung derselben mehr oder weniger tiefgehende Verschiebungen der Atome und Atomgruppen an dem reactionsbetheiligten C-Atom eintreten, demnach ist es an sich wahrscheinlich, dass auch in unserem speciellen Fall Configurationsänderungen am asymmetri-

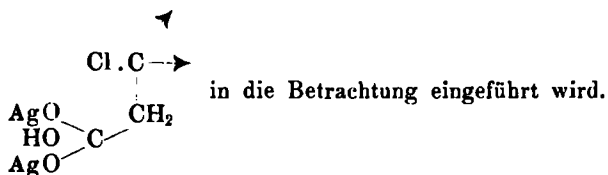
<sup>1)</sup> Vergl. u. A. die neuesten Arbeiten von: Dimroth, diese Berichte 32, 758; Hofmann, das. 32, 870; Tafel und Enoch, das. 23, 104.

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. Kahlenberg, Zeitschr. phys. Ch. 17, 577; Calame, ib. 27, 401; Bredig, ib. 13, 191.

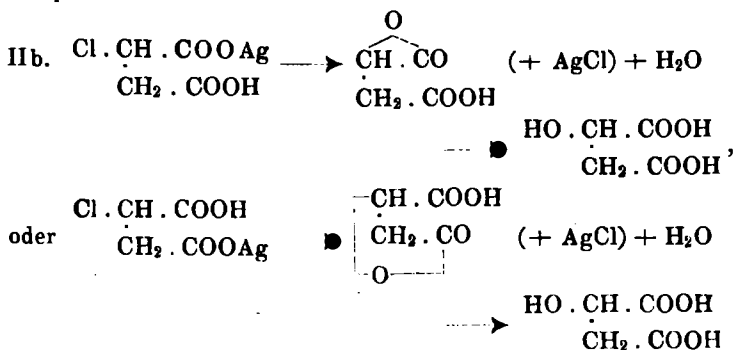


Halogenbernsteinsäuren, so wurde der obigen Betrachtung das dem Halogen benachbarte Carboxyl zu Grunde gelegt; es ist selbstverständlich, dass an den schematisirten Umwandlungen nichts Wesent-

liches geändert wird, wenn statt  $\text{Cl} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{OAg} \\ \searrow \text{OH} \\ \searrow \text{OAg} \end{matrix}$  das Scelett II a



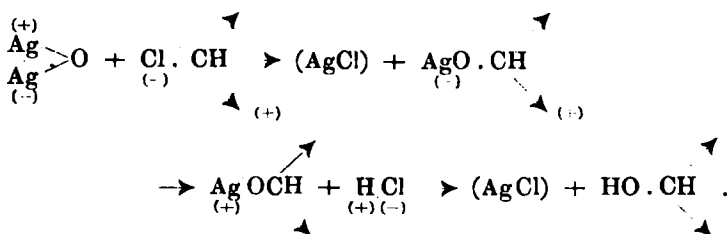
Nach dem obigen Schema sind für die Hydroxylierung der Chlorbernsteinsäure mindestens 3 Mol.-Gew. Silberhydroxyd nöthig: 2 Mol.-Gew. zum Binden der Carboxyle und 1 Mol.-Gew. für den Austausch des Halogens; thatsächlich verlaufen die Hydroxylierungsreactionen unvollständig, wenn man weniger als 3 Mol.-Gew. MeOH in Anwendung bringt (z. B. Versuch VII), und andererseits ist es gerade das nach dem Neutralisiren der Halogenbernsteinsäure durch Kaliumcarbonat zugefügte dritte Mol.-Gew. Silberhydroxyd, welches den optischen Charakter der entstehenden Aepfelsäure, daher den Vorgang der Hydroxylierung, bedingt<sup>1)</sup>. Diese Thatsachen sind es auch, welche eine Versinnbildlichung des Halogenersatzes durch das auf den ersten Blick plausible Schema:



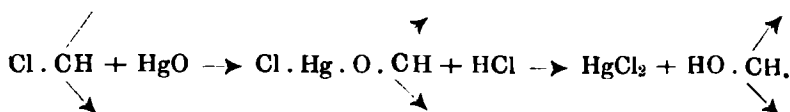
unzulässig erscheinen lassen, da nach dem letzteren bereits ein Mol.-Gew. MeOH zur vollständigen Hydroxylierung ausreichend sein müsste. Das vorhin entwickelte Schema II fusst auf der Mitwirkung der freien Carboxylgruppe; in Folge dessen dürfte die geschilderte Reaction ausbleiben oder — falls sie erzwungen wird — mit Verlust der Activität eintreten, wenn die Carboxylgruppe durch einen organi-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 133 ff.

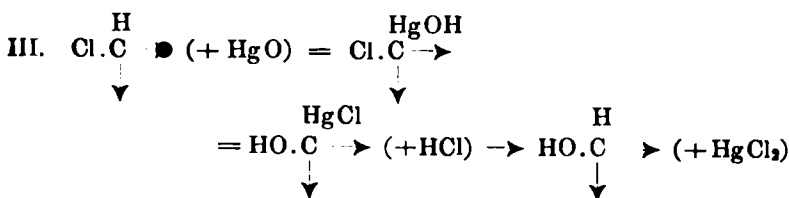
schen Rest gebunden oder überhaupt nicht vorhanden ist: thatsächlich schlugen alle seiner Zeit angestellten Versuche zur Hydroxylierung des activen Chlor- und Brom-Bernsteinsäureesters fehl<sup>1)</sup>, und ebenso vergeblich erwiesen sich meine Versuche zum Rückwärtsübergang vom activen Menthylchlorid,  $C_{10}H_{19}Cl$ , zum Menthol,  $C_{10}H_{19}.OH$ , sowie vom *l*-Amyljodid,  $CH_3(C_2H_5).CH.CH_2J$  zum *l*-Amylalkohol,  $CH_3(C_2H_5).CH.CH_2.OH$ . Es könnte das daran liegen, dass in den angeführten Beispielen die durch die Ionisationstendenz der freien Carboxylgruppe bedingte Ionisation des Halogens ausbleibt, weil die  $COOH$ -Gruppe an Alkyl gebunden oder nicht vorhanden war. Es lässt sich das Schema II auch dahin abändern, dass man schreibt:



Dass das Silberoxyd mit der Hydroxygruppe reagiren und Ionenreactionen aufweisen kann, bekunden die merkwürdigen Versuche von Purdie und seinen Schülern, wonach Silberoxyd und die Oxyssäuren oder deren Ester (Milchsäure, Aepfelsäure, Weinsäure) mit Jodalkylen unter Ersatz des Wasserstoffes der  $HO$ -Gruppe durch Alkyl in Wechselwirkung treten. Dem Silberoxyd analog lässt sich auch die Wirkung des Quecksilberoxyds symbolisiren:

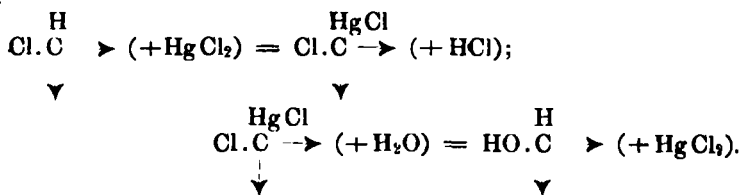


Beachtet man den Umstand, dass in dem abgehandelten Typus am asymmetrischen Kohlenstoffatom noch ein freies, reactionsfähiges, weil neben Halogen und Carboxyl belegenes Wasserstoffatom sich befindet, und dass z. B. das Quecksilberoxyd oft wasserstoffsubstituierend wirkt, so lässt sich auch ein weiteres Schema construiren:



<sup>1)</sup> s. o.

oder



Das Schema III scheint mir auch deshalb beachtenswerth zu sein, weil noch neuerdings Hofmann<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Queck-

silberoxyd auf Monochloressigsäure die Verbindung  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{Cl} \cdots \text{C} \cdot \text{COOK} \\ | \\ \text{ClHg} \end{array}$  isoliren konnte, wobei aus letzterer durch Salzsäure oder Kalilauge die Glykolsäure erhalten wurde.

Wenn wir nun die sämmtlichen, auf ihre optische Wirkung studirten Basen auf ihre Zugehörigkeit zu den oben aufgestellten zwei Reactionstypen I und II—III durchmustern, um etwa daraufhin äussere Merkmale für die beiden optisch entgegengesetzt reagirenden Basengruppen zu ermitteln, so müssen wir leider bekennen, dass auf dieser Grundlage ebenfalls keine einheitliche Scheidung und Charakterisirung der 17 basischen Oxyde möglich ist; zum Schema I (Ionenaustausch) müssen die Basen LiOH, NaOH, KOH, RbOH, NH<sub>4</sub>.OH, Ba(OH)<sub>2</sub> zugezählt werden, welche die stärksten (elektrolytisch weitgehend dissociirten) Basen repräsentiren und sämmtlich zur Basengruppe III gehören; andererseits müssen wir aber zu demselben Reactionsschema I auch die starke Base TlOH zuzählen, — trotzdem wirkt diese aber gerade optisch entgegengesetzt (Basengruppe I). Es lässt sich ferner nicht verhehlen, dass die nach ihrer stereochemischen Wirkungsweise zu den stärksten Basen gehörigen Oxyde und Hydroxyde des Kupfers, Cadmiums, Bleis und Zinns (Basengruppe III) chemisch eher dem Reactionsschema II—III, als dem Schema I einzuordnen wären: dieses Schema II—III hatten wir aber für die Basen Silber- und Quecksilber-Oxyd (und auch Wasser) aufgestellt, welche die Basengruppe I repräsentiren.

Nach allem Ausgeführten muss eingestanden werden, dass unsere Versuche zur Ermittlung charakteristischer Unterscheidungs-Merkmale für die zwei optisch diametral reagirenden Basengruppen I und III fehlgeschlagen sind: während die stereochemische Wirkungsweise jene Basen in zwei scharf geschiedene Gruppen spaltet, lassen die in den vorangeschickten Betrachtungen aufgeworfenen Momente keine der stereochemischen Gruppierung entsprechende Trennung zu. Diese eigenartigen Verhältnisse muss ich daher vorderhand ohne jegliche

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 880.

Erklärung oder Lösung belassen und kann mich nur darauf beschränken, die Beziehung der von mir aufgefundenen Phänomene zu den gegenwärtigen theoretischen Grundlagen nochmals zu skizzieren. Nach unseren, erfahrungsmässig gegebenen Kenntnissen über die optischen Isomeren stellt der racemische (inactive) Zustand den beständigsten, d. h. den schliesslichen Gleichgewichtszustand dar, dem die optischen Isomeren zustreben; theoretisch lässt sich diese Bildung des inactiven Gebildes erklären durch die Entstehung gleicher Mengen beider optischer Antipoden, da ja für beide Individuen die gleiche mechanische Symmetrie und das gleiche Streben nach Umwandlung gegeben sind<sup>1)</sup>.

Bei Umwandlungen solcher optischen Isomeren, z. B. Substitutionen am asymmetrischen Kohlenstoffatom, durch Ueberführung der HO-Gruppe in die  $C_6H_5$ -O- oder  $CH_3CO$ -O-Gruppe und ähnliche, wobei die Asymmetrie erhalten bleibt, sind daher nur folgende Fälle möglich und bisher beobachtet:

1. Der Uebergang ist ein directer, wobei die Activität und die ursprüngliche Configuration erhalten bleiben; 2. neben 1 tritt noch die theilweise Bildung des Isomeren der entgegengesetzten Configuration auf: während in dem ersten Fall ein optisch einheitlicher Körper entstand, liegt hier ein Gemisch vor, der Sinn der Drehung ist derselbe wie in 1, die Grösse der Drehung ist jedoch geringer, es ist also theilweise Racemisirung (Inactivirung) durch Temperatureinfluss und Katalysatoren eingetreten, oder 3. die unter 2 beginnende Bildung des optischen Antipoden hat ihren endlichen Gleichgewichtszustand erreicht, von beiden Configurationen liegen die gleichen Mengen vor, und wir haben vor uns ein optisch inactives racemisches Individuum oder Gemenge — vollständige Racemisirung oder Inactivirung.

Demnach musste bei den zahlreichen, von mir durchgeführten Substitutionsreactionen erwartet werden, dass die (an sich optisch inactiven und nicht asymmetrischen) basischen Agentien nur im Rahmen dieser drei möglichen Fälle den Ersatz des Halogens durch Hydroxyl vollführen würden; thatsächlich liegen zahlreiche Bestätigungen hierfür vor, daneben konnte jedoch noch ein vierter, nicht vorhergesehener Fall constatirt werden, nämlich 4. bei der Substitution am activen asymmetrischen Kohlenstoffatom trat die vollständige Umkehr der ursprünglichen Configuration ein, indem statt der Fälle 1 bis 3, als optisches Individuum der optische Antipode (in Mengen bis zu 100 pCt.) sich bildete, damit gleichsam bekundend, dass der

<sup>1)</sup> Le Bel, Bull. soc. chim. 22, 246, van 't Hoff, Lagerung der Atome 32 (1898).

Fall 3 nicht immer den Endzustand repräsentirt, sondern dass die vorhandene Tendenz zur gleichzeitigen Bildung des optisch entgegengesetzten Isomeren über die Grenze  $\leq 50$  pCt. (theilweise oder gänzlich racemisirt) hinausgehen und den Werth = 100 pCt. (vollständige Configurationsumkehr) erreichen kann.

Riga, Polytechnicum, 13. Juni 1899.

### 279. P. Walden: Ueber die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden.

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. Juni.)

In meinen früheren Mittheilungen habe ich folgende Thatsachen constatirt:

I. Die gewöhnliche *l*-Aepfelsäure und ihre Ester reagiren mit Phosphorpentachlorid und Phosphorpentabromid unter Bildung von rechtsdrehenden (daher als *d*-bezeichneten) Chlor- und Brom-Bernsteinsäuren, bezw. -Ester<sup>1)</sup>.

II. Dieselbe *l*-Aepfelsäure wird aus dem gewöhnlichen *l*-Asparagin und der *l*-Asparaginsäure durch Desamidirung mittels salpetriger Säure gewonnen<sup>2)</sup>.

III. Dieses *l*-Asparagin, bezw. die *l*-Asparaginsäure liefern ihrerseits bei der Einwirkung von Stickoxyd und Chlor, sowie von Stickoxyd und Brom, eine linksdrehende (daher *l*-) Chlorbernsteinsäure, bezw. *l*-Brombernsteinsäure<sup>3)</sup>.

IV. Bei der Rückverwandlung der optisch activen Halogenbernsteinsäuren mittels alkalischer Medien gelangt man zur optisch activen Aepfelsäure, wobei a) durch Wasser, Silberoxyd, Quecksilber-Oxyd (und -Oxydul), Thalliumoxydulhydrat und Palladiumoxydulhydrat aus der *l*-Chlor-, bezw. *l*-Brom-Bernsteinsäure die *l*-Aepfelsäure, und aus der *d*-Chlorbernsteinsäure die *d*-Aepfelsäure gebildet wird<sup>4)</sup>, dagegen b) durch Lithium-, Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Rubidium- und Baryum-Oxydhydrat, sowie durch Kupferoxyd, Cadmiumoxydhydrat, Bleioxydhydrat, Zinnoxidhydrat aus der rechtsdrehenden *d*-Chlorbernsteinsäure die *l*-Aepfelsäure und aus der linksdrehenden *l*-Chlor- und *l*-Brom-Bernsteinsäure die *d*-Aepfelsäure erhalten wird<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 213; ib. 28, 1289.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2771; cf. auch Marshall, Journ. Chem. Soc. 69, 1023.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 2769; 29, 133; cf. auch Tilden und Marshall, Journ. Chem. Soc. 69, 1023.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 29, 136; 30, 3147, sowie die IV. Mittheilung in diesem Heft der Berichte (S. 1833).

<sup>5)</sup> Diese Berichte 30, 2795, 3146, sowie die voranstehende Mittheilung.