

Fall 3 nicht immer den Endzustand repräsentirt, sondern dass die vorhandene Tendenz zur gleichzeitigen Bildung des optisch entgegengesetzten Isomeren über die Grenze ≤ 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. -Etern¹⁾.

II. Dieselbe *l*-Aepfelsäure wird aus dem gewöhnlichen *l*-Asparagin und der *l*-Asparaginsäure durch Desamidirung mittels salpetriger Säure gewonnen²⁾.

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*-Brombernsteinsäure³⁾.

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 wird⁴⁾, 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 wird⁵⁾.

¹⁾ Diese Berichte 26, 213; ib. 28, 1289.

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

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

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

⁵⁾ Diese Berichte 30, 2795, 3146, sowie die voranstehende Mittheilung.

V. In Folge dessen ist ein optischer Kreisprocess ermöglicht, d. h. ein directer Uebergang von einem optischen Isomeren zu seinem Antipoden¹⁾. Diese eigenthümlichen Verwandlungen zeigen ferner: dass man, von einem und demselben optisch activen Individuum ausgehend, direct die beiden optischen Antipoden seines Hydroxy- oder Halogen-Derivates herstellen kann, indem a) nach Reactionen I–III aus der *l*-Asparaginsäure sowohl die *l*-, als auch *d*-Chlor- (bezw. Brom-) Bernsteinsäure gewonnen wird; — b) die Reactionen IV repräsentiren dagegen die Umkehrung von a), d. h. sie vermitteln den directen Uebergang von jeder der 4 activen Chlor- und Brom-Bernsteinsäuren zu den beiden activen Aepfelsäuren.

Schliesslich legen uns die skizzirten Uebergänge noch die Nothwendigkeit nahe, die Frage nach der Bezeichnung der verschiedenen Abkömmlinge als *d*- (dextogyr) oder *l*- (laevogyr), — entsprechend sowohl ihrer Drehungsrichtung, als auch ihren Rückverwandlungsproducten — zu discutiren. Wenn z. B. die *l*-Aepfelsäure durch Phosphorpentachlorid in rechtsdrehende Chlorbersteinsäure übergeführt, diese aber durch Kalihydrat in die *l*-Aepfelsäure, durch Silberoxyd in die *d*-Aepfelsäure zurückverwandelt wird, welche Bezeichnung sollen wir dann jenem Zwischenproduct — der rechtsdrehenden Chlorbersteinsäure — geben u. s. w.? Es ist einleuchtend, dass unter Zugrundelegung der Drehungsrichtung die Säure nur als *d*-Chlorbersteinsäure, dagegen unter Berücksichtigung ihrer Entstehung und Rückverwandlung durch Kaliumhydrat als *l*-Chlorbersteinsäure, bezw. (durch Silberoxyd) als *d*-Chlorbersteinsäure bezeichnet werden muss. Es ist dann noch die andere, damit verknüpfte Frage zu discutiren: durch welche von den geschilderten Reactionen oder Reagentien wird die constatirte optische Inversion — Umkehr der ursprünglichen Configuration — veranlasst, d. h. welche Reagentien sind dann als optisch normal, welche dagegen als optisch anormal zu bezeichnen? Die nachfolgenden Darlegungen bezwecken, diese in meinen bisherigen Arbeiten absichtlich offen gelassene Lücke auszufüllen; sie sind inzwischen möglich geworden, da das Thatfachenmaterial gewachsen ist, sie sind aber dadurch auch nothwendig geworden, weil in Folge der neuen Thatfachen sowohl Verwechselungen in der Bezeichnung und Systematisirung der gewonnenen Verbindungen vorkommen können, als auch nicht ganz zutreffende Auffassungen über die eigentlichen Inversionsreactionen vorkommen.

Sämmtliche stereochemischen Uebergänge in den von mir studirten Reactionen nehmen ihren Anfang von der gewöhnlichen natürlichen Aepfelsäure und kehren zu derselben wieder zurück; es erscheint daher natürlich, vorerst die optische Bezeichnung dieser Säure zu klären

¹⁾ Diese Berichte 30, 3151; cf. auch Armstrong, Journ. Chem. Soc. 69, 1399. Frankland, ib. 71, 706; 73, 181.

und festzulegen. Nachdem schon Pasteur auf Grund der Drehungsrichtung der natürlichen Vogelbeerenäpfelsäure in wässrigen Lösungen dieselbe als linksdrehend bezeichnet hatte, war diese Bezeichnung lange Zeit hindurch die herrschende, bis durch die umfassenden Studien Schneider's die Frage wieder zur Discussion gestellt wurde; als Resultat ergab sich der Vorschlag Landolt's, die Säure als rechtsdrehend, als *d*-Aepfelsäure aufzufassen (1880). Die weitere optische Untersuchung der Aepfelsäure in organischen Lösungsmitteln führte indessen zu der Pasteur'schen Bezeichnungsweise zurück, — auf Grund der Linksdrehung der Aceton- und Alkohol-Lösungen habe ich (1893) die Säure wiederum als *l*-Aepfelsäure aufgeführt, und in Landolt's klassischem Werk (1898) findet sich die gleiche Bezeichnungsweise zu Grunde gelegt. Zwecks Vermeidung von Missverständnissen wollen wir vor der Hand an dieser Bezeichnung festhalten, wobei hier schon bemerkt werden soll, dass diese *l*-Aepfelsäure in freiem Zustande Rechtsdrehung besitzt, was in einer weiteren Mittheilung ausführlich belegt werden wird. Für die Bezeichnung der Derivate dieser *l*-Aepfelsäure wollen wir zwei naheliegende Principien maassgebend sein lassen:

A. Sämmtliche aus der *l*-Aepfelsäure direct erhaltenen Derivate sollen als Links-Verbindungen bezeichnet werden (*l*).

B. Reactionen und Reagentien, welche aus den unter A bezeichneten Abkömmlingen die *l*-Aepfelsäure regeneriren, sollen als normale aufgefasst werden, während im umgekehrten Fall wir es mit anormal wirkenden Reagentien zu thun haben, welche zu der *d*-Aepfelsäure führen.

A. Das erste Princip setzt keineswegs voraus, dass die Derivate der *l*-Aepfelsäure sämmtlich linksdrehend sind: ich erinnere nur an die ganz analogen Verhältnisse beim *l*-Amylalkohol, dessen Ester durchweg rechtsdrehend sind ¹⁾, an die *d*-Milchsäure und ihre linksdrehenden Ester ²⁾, an die *d*-Glycerinsäure und deren linksdrehende Ester ³⁾, an die *d*-Weinsäure, deren Ester rechtsdrehend sind, während die *d*-Diacetylweinsäure und ihr Dimethylester, sowie die Dibenzoylweinsäure und ihre Ester Linksdrehung zeigen (Pictet und Freundler). Ferner sei verwiesen auf die *d*-Glucose und deren linksdrehendes Oxim, Phenylhydrazon, Anilid u. A., sowie auf die linksdrehende *d*-Fructose und *d*-Mannoctose (Fischer).

Im Einklang mit diesen Thatfachen zeigen nun die directen Derivate der *l*-Aepfelsäure neben der vorwaltenden Linksdrehung, in einzelnen Fällen auch Rechtsdrehung, und zwar:

¹⁾ Vergl. z. B. meine Arbeiten: Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 642; 17, 705; 20, 378, 573.

²⁾ z. B. Walker, Journ. Chem. Soc. 67, 916.

³⁾ z. B. Frankland u. Mac Gregor, Journ. Chem. Soc. 63, 511, 1410.

1. $l\text{-}\begin{array}{c} \text{CH(OH) \cdot COOR} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOR} \end{array}$, R bedeutet Methyl bis Capryl, sämtliche Ester sind linksdrehend ¹⁾.

2. $l\text{-}\begin{array}{c} \text{CH(OH) \cdot CO \cdot NR}'_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO \cdot NR}'_2 \end{array}$, R' bedeutet Wasserstoff bis Naphthyl: sämtliche Amide sind linksdrehend ²⁾.

3. $l\text{-}\begin{array}{c} \text{CH(O \cdot COR) \cdot COOR} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOR} \end{array}$, R bedeutet Methyl bis Isovaleryl: sämtliche acidoxylirten Ester sind linksdrehend ³⁾.

4. $l\text{-}\begin{array}{c} \text{CH(OR) \cdot COOR} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOR} \end{array}$, R bedeutet: CH₃, C₂H₅, iso-C₃H₇ und iso-C₄H₉: sämtliche Ester der Methoxy-, Aethoxy-, Isopropoxy- und Isobutoxy-Bernsteinsäure sind, wie das Ausgangsmaterial (*l*-Aepfelsäureester), linksdrehend ⁴⁾.

5. $l\text{-}\begin{array}{c} \text{CH(O \cdot O \cdot NO}_2\text{) \cdot COOR} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOR} \end{array}$: Die Ester der Nitroäpfelsäure sind linksdrehend ⁵⁾.

6. $l\text{-}\begin{array}{c} \text{CH(Cl) \cdot COOR} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOR} \end{array}$: Die aus den *l*-Aepfelsäureestern durch Phosphorpentachlorid erhaltenen *l*-Chlorbernsteinsäureester besitzen durchweg die Rechtsdrehung, ebenso die freie Säure, ihr Anhydrid und Chlorid ⁶⁾.

7. $l\text{-}\begin{array}{c} \text{CH(Br)COOR} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOR} \end{array}$: die durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die *l*-Aepfelsäureester gewonnene *l*-Brombernsteinsäureester sind sämtlich rechtsdrehend.

Die Verbindungen 6 und 7 sind früher auf Grund ihrer Rechtsdrehung als *d*-Verbindungen aufgeführt worden, welche Bezeichnungsweise nach dem Dargelegten zurechtzustellen ist.

Wie aus diesen 7 Gruppen zu ersehen ist, stellen die *l*-Halogenbernsteinsäuren 6 und 7 die einzigen Beispiele von rechtsdrehenden Derivaten der *l*-Aepfelsäure dar. Dass diese Thatsachen jedoch nicht vereinzelt stehen, sei durch die nachstehenden Hinweise belegt:

¹⁾ Anschütz und Reitter, Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 493; Walden, ebenda 17, 248; Frankland und Wharton, Journ. Chem. Soc. 75, 337; Purdie und Williamson, ebenda 69, 818.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 248. Guye, Chem. Centralbl. 1899, I, 467.

³⁾ Walden, Zeitschr. physik. Chem. 17, 248.

⁴⁾ Purdie und Lander, Journ. Chem. Soc. 78, 301, 875; 75, 153.

⁵⁾ Walden, nach noch nicht veröffentlichten Untersuchungen.

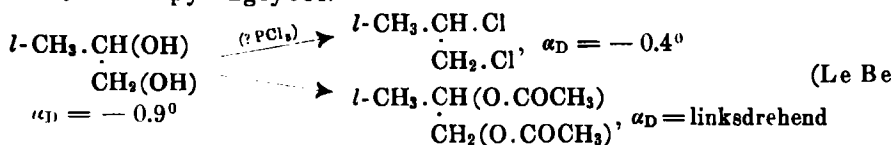
⁶⁾ Walden, diese Berichte 26, 213; 28, 1289. Zeitschr. physik. Chem. 17, 253.

1. *l*-Mandelsäure:
 $l\text{-C}_6\text{H}_5\text{.CH(OH).COOCH}_3$
 $[\alpha]_D = -110.20$
 $\xrightarrow{(PCl_5)}$
 $l\text{-C}_6\text{H}_5\text{CHCl.COOCH}_3$, $[\alpha]_D = +25.67^0$ (Walden).
2. *d*-Weinsäure:
 $CH(OH).COOC_2H_5$
 $\xrightarrow{(PCl_5)}$
 $d\text{-CH(OH).COOC}_2\text{H}_5$, $[\alpha]_D = -10.77^{0.1}$
 $\xrightarrow{\quad}$
 $CH(O.COCH_3).COOC_2H_5$, $[\alpha]_D = +3.07^0$ (Walden).
 $\xrightarrow{\quad}$
 $d\text{-CHCl.COO C}_2\text{H}_5$
3. *d*-Milchsäure:
 $d\text{-CH}_3\text{.CH(OH).COOCH}_3$
 $\xrightarrow{(PCl_5)}$
 $d\text{-CH}_3\text{.CH(Cl).COOCH}_3$, $[\alpha]_D = +27^0$ (Walden).
 $\xrightarrow{\quad}$
 $d\text{-CH}_3\text{.CH(O.COCH}_3\text{).COOCH}_3$, $[\alpha]_D = \text{ca. } -51^0$ Walker, Le Bel).
 $[\alpha]_D$ bezieht sich auf $l = 100 \text{ mm}$
4. α -Oxybuttersäure:
 $l\text{-CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH(OH).COOC}_4\text{H}_9$ (iso)
 $[\alpha]_D = -7.7^0$
 $\xrightarrow{(PCl_5)}$
 $l\text{-CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH(Br).COOC}_4\text{H}_9$, $[\alpha]_D = +6.7^0$ (Guye und Jordan).
 $\xrightarrow{\quad}$
 $l\text{-CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH(O.COCH}_3\text{).COOC}_4\text{H}_9$, $[\alpha]_D = -27.9^0$
5. *l*-Methylpropylcarbinol:
 $l\text{-CH}_3\text{.CH(C}_3\text{H}_7\text{).OH}$
 $\xrightarrow{(PCl_5, \text{ad. HCl})}$
 $l\text{-CH}_3\text{.CH(C}_3\text{H}_7\text{).Cl}$, $[\alpha]_D = +17.0^0$ (Le Bel).
 $\xrightarrow{\quad}$
 $l\text{-CH}_3\text{.CH(C}_3\text{H}_7\text{).(O.COCH}_3\text{)}$, $[\alpha]_D = -3.6^0$
6. *d*-Methylamylcarbinol:
 $d\text{-CH}_3\text{.CH(C}_8\text{H}_{17}\text{).OH}$
 $\xrightarrow{(HCl)}$
 $d\text{-CH}_3\text{.CH(C}_8\text{H}_{17}\text{).Cl}$, $[\alpha]_D = -1.55^0$ (Le Bel).
 $\xrightarrow{\quad}$
 $d\text{-CH}_3\text{.CH(C}_8\text{H}_{17}\text{).(O.COCH}_3\text{)}$, $[\alpha]_D = +0.35^0$
7. *l*-Methyläthylcarbinol:
 $l\text{-CH}_3\text{.CH(C}_2\text{H}_5\text{).OH}$
 $\xrightarrow{(PCl_5)}$
 $l\text{-CH}_3\text{.CH(C}_2\text{H}_5\text{).Cl}$, $[\alpha]_D = \text{schwach rechts}$ (Le Bel).
 $\xrightarrow{\quad}$
 $l\text{-CH}_3\text{.CH(C}_2\text{H}_5\text{).(O.COCH}_3\text{)}$, $[\alpha]_D = -0.5^0$

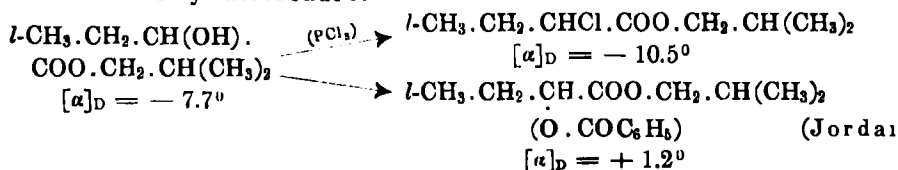
¹⁾ In meinen früheren Arbeiten haben die Typen 1 und 2 auf Grund ihrer Drehungsrichtung das umgekehrte Vorzeichen erhalten, was nunmehr corrigirt werden muss.

Diese zahlreichen Fälle thun dar, dass der Zeichenwechsel beim Uebergang von den linksdrehenden *l*-Aepfelsäureestern zum linksdrehenden Acidoxyläpfelsäureester und zu den rechtsdrehenden *l*-Halogenbernsteinsäureestern eine sehr häufige Erscheinung auch bei andern activen Oxyverbindungen repräsentirt; sämtliche, oben angeführte Typen haben mit der *l*-Aepfelsäure das gemein, dass der Ersatz der HO-Gruppe direct am activen asymmetrischen C-Atom stattfindet¹⁾. Der in allen Beispielen auftretende Wechsel der Drehungsrichtung von der Hydroxy- und Acidoxy-Verbindung zu den Halogenderivaten kann jedoch nicht als ein allgemein gültiges Gesetz angesprochen werden, wie die folgenden Beispiele zeigen:

8. *l*-Propylenglycol:

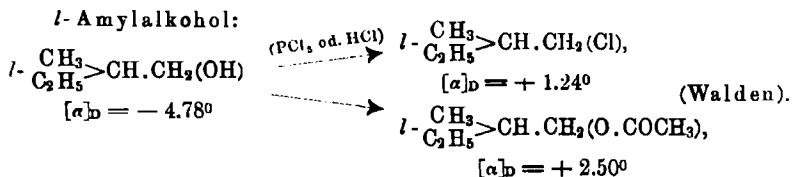


9. *l*- α -Oxybuttersäure:



Trotz des Ersatzes der Hydroxylgruppe durch Chlor (mittels PCl_5) wird die Linksdrehung erhalten, während umgekehrt die Einführung des Benzoylrestes einen Zeichenwechsel hervorbringt. Diese Fälle sind noch in anderer Beziehung maassgebend: obgleich die Chlorirung unter Anwendung von Phosphorpentachlorid geschah, ist keine Inversion der Drehungsrichtung eingetreten (Beispiel 8

¹⁾ Es sei noch besonders betont, dass in allen Fällen die Brom- und Jod-Derivate optisch ein den Chlorverbindungen analoges Verhalten zeigen, d. h. ebenfalls einen Zeichenwechsel zeigen. Die Beispiele 1–7 unterscheiden sich von dem Typus des *l*-Amylalkohols, weil in diesem die Substitutionen nicht direct am activen asymmetrischen C-Atom eingreifen: in Folge dessen bewirken sie ein ganz anderes optisches Bild, z. B.



und 9), im Gegensatz hierzu tritt auch in einzelnen Fällen Inversion ein bei Anwendung von HCl als Chlorierungsmittel (Beispiel 5. und 6), schliesslich beweist der Fall 5, dass PCl_3 und HCl optisch gleich wirken können.

B. Wenn wir die Nutzenanwendung des zweiten Principis machen sollen, so haben wir die Eingangs citirten Reactionen IV zu trennen, erstens: in normal verlaufende, welche aus der rechtsdrehenden *l*-Chlor- und *l*-Brom-Bernsteinsäure die ursprüngliche (linksdrehende) *l*-Äpfelsäure regeneriren lassen; zu diesen Reagentien gehören die unter IVb aufgeführten basischen Oxyde und Hydroxyde des Lithiums, Natriums, Kaliums, Rubidiums, Ammoniums, Baryums, Kupfers, Cadmiums, Bleis und Zinns, und zweitens: in anormal verlaufende, da diese Reactionen aus den nämlichen rechtsdrehenden *l*-Halogenbernsteinsäuren den optischen Antipoden — die *d*-Äpfelsäure — liefern; zu dieser Gruppe gehören die Eingangs unter IVa genannten Hydroxylierungsmittel: Wasser, Silberoxyd, Quecksilber-Oxyd (und -Oxydul), Thallium- und Palladiumoxydulhydrat.

Diese — auf Grundlage der obigen Principien — vollzogene Scheidung der Hydroxylierungsmittel in optisch normal und anormal reagirende wird auch durch längstbekannte chemische That-sachen gestützt. Es sei nur an die verschiedene Wirkungsart der Cyanide, Nitrite, Cyanate, Sulfit des Kaliums einerseits, des Silbers andererseits erinnert; ferner sei unter Anderem auf die in stereo-chemischer Hinsicht verschiedene Wirkungsweise des Silberoxyds im Gegensatz zu Kalium- und Baryum-Hydroxyd hingewiesen¹⁾. Schliesslich sei auch der in meiner vorangehenden Mittheilung gemachten Schematisirung des Hydroxylierungsmechanismus gedacht, nach welchem die Wirkung derjenigen Basen — deren typischer Repräsentant das Kalihydrat ist —, als Ionenreaction, also einfach verlaufend, während die der anderen Basengruppe — mit dem Silberoxyd an der Spitze — als Resultat von Additions- und Umgruppierungs-Processen erscheint.

Nach dem Dargelegten ist, ausgehend von der *l*-Äpfelsäure, der directe Uebergang in die rechtsdrehende *l*-Halogenbernsteinsäure (mittels PCl_3 und PBr_3) und von dieser rückwärts — unter Anwendung der Basengruppe IVb — zur *l*-Äpfelsäure ein optisch normaler Process, der unter Erhaltung der stereochemischen Configuration verläuft: eine Umkehr der letzteren, d. h. die Bildung des optischen Antipoden, tritt nur bei Anwendung der (optisch) anormal reagirenden Basen IVa ein.

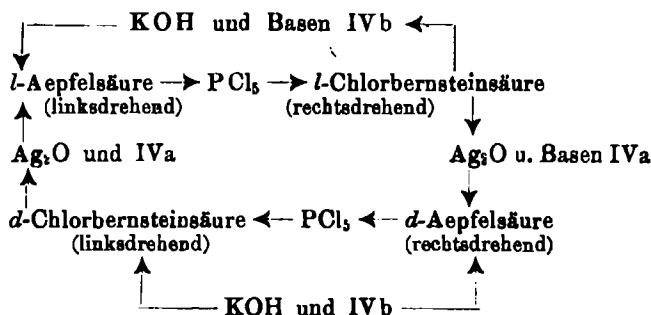
Die activen Halogenbernsteinsäuren werden jedoch noch auf einem anderen Wege und aus einem anderen Material erhalten: nach der

¹⁾ Albitzky, Journ. der russ. physiko-chem. Gesellsch. 31, 99.

Eingangs unter III erwähnten Methode lässt sich auch aus der Asparaginsäure eine linksdrehende Halogenbernsteinsäure gewinnen. Da nun experimentell nachgewiesen wurde, dass die *d*-Aepfelsäure durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid dieselbe linksdrehende Chlorbernsteinsäure liefert, welcher auf Grund ihres Uebergangs (mittels Kalihydrat) in die *d*-Aepfelsäure und der obigen Principien die Bezeichnung einer *d*-Chlorbernsteinsäure zukommt, so muss auch jene aus der activen Asparaginsäure (durch Nitrosylchlorid) erhaltliche linksdrehende Halogensäure als *d*-Chlorbernsteinsäure bezeichnet werden; da ferner der *l*-Asparaginsäure auf Grund ihres Uebergangs in *l*-Aepfelsäure (durch salpetrige Säure) gewöhnlich die *l*-Configuration zuerkannt wird, so resultirt, dass die Reaction mittels Nitrosylchlorid (und -Bromid) optisch anormal verläuft, eine Umkehr der Configuration und die Bildung des optischen Antipoden (*d*-Aepfelsäure) veranlasst.

Es sei jedoch bemerkt, dass auch eine andere Formulierung offen gelassen werden muss: schreibt man der gewöhnlichen Asparaginsäure, auf Grund der von Marshall¹⁾ und Cook²⁾ für wässrige Lösungen nachgewiesenen Rechtsdrehung, die Rechtsconfiguration zu, d. h. fasst man sie als eine *d*-Asparaginsäure auf, dann verläuft die Einwirkung von Nitrosylchlorid und -Bromid optisch normal, da hierbei die linksdrehende *d*-Chlor-Bernsteinsäure (resp. Brom-) und aus dieser durch Kali (und Basen IVb) die *d*-Aepfelsäure sich bildet; alsdann muss die Einwirkung von salpetriger Säure auf die gewöhnliche (*d*-)Asparaginsäure als stereochemisch anormal bezeichnet werden, weil dabei die *l*-Aepfelsäure entsteht. Die Frage konnte bisher nicht experimentell entschieden werden, da leider alle Wege zur Verwirklichung (Umkehr) der Reaction: Asparaginsäure \rightleftharpoons Chlorbernsteinsäure fehlschlügen.

Unter Zugrundelegung der eben ausgeführten Momente muss in dem von mir entdeckten optischen Kreisprocess die nachstehende Bezeichnungsweise angewandt werden:



¹⁾ Journ. Chem. Soc. 69, 1023.

²⁾ Diese Berichte 30, 294.

Wie aus diesem Schema zu ersehen ist, sind optisch (stereochemisch) normal:

1. Die Reaction des Phosphor-Pentachlorids und -Pentabromids auf die Aepfelsäure und ihre Ester,

2. die Reaction der Basen IVb (siehe die Aufzählung im Eingang dieser Arbeit).

Stereochemisch abnormal wirken hiernach die basischen Oxyde IVa.

Unter Hinzuziehung der *l*-Asparaginsäure hätten wir, nach dem oben Dargelegten, noch eine weitere optisch anormale Reaction zu constatiren, nämlich für die Umwandlung der *l*-Asparaginsäure in die linksdrehende *d*-Chlorbernsteinsäure (resp. *d*-Brombernsteinsäure): die Einwirkung des Nitrosyl-Chlorids (resp. -Bromids), oder vice versa — für eine *d*-Asparaginsäure (rechtsdrehend): die Wirkung der salpetrigen Säure, wobei *l*-Aepfelsäure sich bildet. —

C. Wollte man die von mir oben aufgestellten beiden Principien A und B nicht anerkennen und statt dessen für die Bezeichnung und den stereochemischen Zusammenhang der abgehandelten Körper ein anderes, rein physikalisches Moment, und zwar die Drehungsrichtung, maassgebend sein lassen, dann würde man folgende Verhältnisse erhalten:

I. *l*-Aepfelsäure giebt mit Phosphorpenta-Chlorid und -Bromid rechtsdrehende, daher *d*-Chlor- (und Brom-) Bernsteinsäure, — es tritt also hierbei eine optische Inversion (Configurationsumkehr) ein.

II. Diese *d*-Halogenbernsteinsäuren liefern mit Silberoxyd und den Basen IVa die *d*-Aepfelsäure, — die Reaction verläuft daher normal.

III. Diese *d*-Halogenbernsteinsäuren liefern mit Kalihydrat (und den Basen IVb) die *l*-Aepfelsäure, — die Reaction ist anormal, da eine optische Inversion stattfindet.

IV. Die rechtsdrehende, daher *d*-Asparaginsäure giebt mit Nitrosyl-Chlorid (und -Bromid) die linksdrehende, daher *l*-Chlor (Brom)-Bernsteinsäure, daher ist die Reaction anormal und mit einer Inversion verbunden.

IVa. Diese *l*-Halogenbernsteinsäuren führen bei Einwirkung von Silberoxyd (und Basen IVa) zur *l*-Aepfelsäure (daher normal), während Kalihydrat (und Basen IVb) die *d*-Aepfelsäure regenerirt (daher anormal).

V. Dieselbe *d*-Asparaginsäure wird durch salpetrige Säure in *l*-Aepfelsäure umgewandelt, was wiederum eine optische Inversion bedeutet.

Wir sehen also, dass bei Zugrundelegung des eben erwähnten Princip C in unserem Kreisprocess optisch anormal reagiren: Phosphorpenta-Chlorid und -Bromid (sowie nach S. 1859 auch Salzsäure), Kalihydrat und die Basen IVb, Nitrosyl-Chlorid und -Bromid,

sowie viertens die salpetrige Säure; alle vier Reactionen verursachen optische Inversion (Umkehr der Drehungsrichtung = Umkehr der Configuration); als optisch normale Reaction erscheint hiernach einzig und allein der Hydroxylierungsprocess mittels Silberoxyd und der Basegruppe IVa. —

Da die geschilderten optischen Uebergänge von mir stufenweise aufgefunden worden sind, in Folge dessen zuerst nur die Reactionen mit Phosphorpenta-Chlorid (und -Bromid) und die Rückwärtshydroxylierung mit Silberoxyd entdeckt wurden, so lag es nahe, gerade in der Chlorirungsreaction mit Phosphorpenta-Chlorid (und -Bromid) eine thermochemische Inversion zu erblicken. Diese Ansicht ist von zahlreichen hervorragenden Spezialisten getheilt und zu weiteren Speculationen herangezogen worden¹⁾. Nach all dem, was inzwischen zur Klärung dieses optischen Kreisprocesses von mir erbracht worden ist, ist mir diese Ansicht nunmehr wenig wahrscheinlich. Die oben unter A und B gemachte erste Grundlage für die Ableitung des genetischen Zusammenhangs der fraglichen Körper führt nur zu zwei optisch normalen Processen, die zuletzt discutierte Annahme C ergibt jedoch vier, mit Configurationsumkehr verknüpfte Reactionen, — die erste stützt sich auf zahlreiche analoge Aenderungen in dem Vorzeichen der Rotation beim Intactbleiben der Configuration und berücksichtigt den realen Zusammenhang der fraglichen Derivate, die letzte ruht jedoch nur auf dem (oft von der Temperatur, der Lichtart, dem Lösungsmittel und der Concentration abhängigen) Vorzeichen der Drehung. Wenn ausserdem unter den möglichen hypothetischen Grundlagen diejenige am ehesten den Stempel der Wahrscheinlichkeit verdient, welche die wenigsten Complicationen und Ausnahmen zeitigt, so dürfte die Entscheidung wohl unschwer und nur bei der ersten von den beiden discutierten Grundlagen stehen bleiben müssen, weil diese der allgemein üblichen Auffassung entlehnt ist und die erörterten Thatsachen bis auf einen geringen Rest in den Rahmen der gegebenen Theorien bringen lässt.

Riga, Polytechnicum, ^{1.}_{13.} Juni 1899.

¹⁾ Ich verweise nur auf Armstrong, Journ. chem. Soc. 69, 1399; Winther, Chem. Centralbl. 1896, II, 22; Frankland, Journ. chem. Soc. 73, 182; vergl. auch Purdie, Journ. Chem. Soc. 69, 837 f.; E. Fischer, diese Berichte 29, 1379.