

Mittheilungen.

337. S. Tanatar: Trioxymaleinsäure.

(Eingegangen am 6. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In No. XII, 2293 dieser Berichte habe ich die durch Oxydation der Fumarsäure entstehende Bioxyfumarsäure und ihre Derivate beschrieben. Die Oxydation der Maleinsäure und die dabei entstehende, drei Atome Sauerstoff mehr enthaltende Säure, $C_4H_4O_7$, die ich „Trioxymaleinsäure“ nenne, wird der Gegenstand dieser Mittheilung sein.

Rohe Maleinsäure wurde durch rasche Destillation der Aepfelsäure in kleinen Retorten dargestellt. Zur Reinigung wurde die rohe, trockene Säure noch einmal destillirt. Es geht mit Maleinsäureanhydrid immer eine kleine Menge Fumarsäure über, die durch wiederholtes Lösen der Säuren in kaltem Wasser und Abdampfen beseitigt werden kann.

Die Oxydation der Maleinsäure bewirkte ich mit demselben Reagens und ebenso, wie die Oxydation der Fumarsäure; es wurde nämlich zur abgekühlten, verdünnten Lösung des maleinsauren Kalis allmählig in kleinen Portionen übermangansaures Kali in verdünnter, wässriger Lösung zugegossen. Es ist ausdrücklich zu bemerken, dass übermangansaures Kali auf Maleinsäure heftiger einwirkt, als auf Fumarsäure. Daher ist es nicht möglich, bei der Oxydation der Maleinsäure in der Kälte gesättigte Lösungen des Oxydationsmittels zu gebrauchen, sondern man muss solche Lösungen noch mit 2—3 Volumina Wasser verdünnen, sonst entsteht fast nur Oxalsäure. Ebenso muss man für gute Abkühlung und sorgfältiges Umrühren Sorge tragen. Auf ein Theil Maleinsäure gebraucht man 2— $2\frac{1}{2}$ Theile übermangansaures Kali.

Nachdem die Oxydation beendet ist, erwärmt man die Mischung auf dem Wasserbade, damit das gebildete Manganhyperoxyd sich besser absetzt, filtrirt die alkalische Lösung und säuert dann mit Essigsäure an. Es ist rathsam die Hälfte des Wassers abzudampfen, um die Lösung concentrirter zu bekommen. Wenn man jetzt zur heissen Lösung essigsauren Kalk zusetzt und nach kurzer Zeit kochend heiss filtrirt, so scheidet sich nach dem Abkühlen des Filtrates das Kalksalz der Trioxymaleinsäure in deutlich krystallinischer Form aus. Man muss bis zur vollständigen Abscheidung einige Tage warten. Auf dem Filter bleibt oxalsaurer Kalk nebst einer je nach Umständen wechselnden Menge trioxymaleinsauren Kalkes. Falls die Menge des letzteren beträchtlich sein sollte, was schon eine Calciumbestimmung zeigt, so

kocht man das Gemisch der Calciumsalze noch einmal mit dem Filtrate ab, das trioxymaleïnsauren Kalk abgeschieden hat.

Es gelingt die Trennung der beiden Säuren auch, wenn man zur kalten Lösung der Kaliumsalze essigsauren Kalk zusetzt und nach einer halben Stunde filtrirt. Es wird nämlich das Kalksalz der Trioxymaleïnsäure in der Kälte nicht gleich gefällt, sondern erst nach einigen Stunden oder nach dem Erwärmen und Erkaltenlassen. Jedenfalls lässt sich das Calciumsalz dieser Säure durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser sehr rein bekommen.

Zuerst schlug ich noch einen anderen Weg zur Abscheidung der Trioxymaleïnsäure ein, der aber nicht so sicher ist. Wenn man nach dem Absetzen des oxalsauren Kalkes in der Kälte zum Filtrate essigsaures Blei zusetzt, so fallen gleich die Bleisalze der Trioxymaleïnsäure und Maleïnsäure nieder. Aus den Bleisalzen werden durch Schwefelwasserstoff die freien Säuren abgeschieden, fast bis zur Trockne abgedampft, und die Maleïnsäure mit Aether ausgezogen.

Das Kalksalz kann auch durch Kochen mit Pottasche leicht in Kalisalz, dann in Bleisalz übergeführt und daraus die reine, freie Säure abgeschieden werden.

Die Trioxymaleïnsäure bleibt beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösungen auf dem Wasserbade als eine farblose, dickflüssige, sehr saure Flüssigkeit, die unter dem Exsiccator nach einigen Tagen theilweise erstarrt, aber nicht vollständig fest wird. Beim Trocknen im Luftbade bei 110° C. schmilzt sie zuerst zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, nachher verliert sie Wasser, bläht sich auf und stellt endlich eine weiche, teigartige, blasige Masse dar, die nach dem Erkalten fest, amorph, glasartig spröde ist und sich leicht pulvern lässt.

Bei 110° C. schmilzt dies Pulver wieder zu einer halbflüssigen Masse zusammen, bläht sich aber nicht mehr und verliert kein Wasser. Bei 180° C. fängt die Masse wieder an sich zu blähen und zer setzt sich.

Die bei 110° C. getrocknete Säure löst sich ausnehmend leicht in Wasser, schwer in heissem Alkohol und kaum in Aether. Sie bildet nicht ein in kaltem Wasser schwer lösliches, saures Kalisalz; die Lösung des neutralen Kalisalzes giebt Niederschläge nach einiger Zeit mit salpetersaurem Silber, schwefelsaurem Zink und schwefelsaurem Cadmium. In ziemlich concentrirten Lösungen des trioxymaleïnsauren Kaliums bewirkt Chlorbaryum einen Niederschlag, der in heissem Wasser löslich ist. Durch Chlorstrontium und Chlorbaryum werden die entsprechenden Salze der Trioxymaleïnsäure in der Kälte nur nach einigen Tagen oder aus concentrirten Lösungen gleich gefällt. Im letzteren Falle lösen sich die frischen Niederschläge in mehr Wasser. Beim Erwärmen fallen die Calcium- und Strontiumsalze gleich nieder und lösen sich dann theilweise (oder vollständig,

wenn man hinreichend verdünnte Flüssigkeiten anwendet) beim Kochen. Die Zusammensetzung und das Aussehen des aus heisser Lösung gefällten und aus concentrirter, kalter Lösung gefällten Kalksalzes sind dieselben. Vielleicht unterscheiden sie sich durch den Gehalt von Krystallwasser bei gewöhnlicher Temperatur, bei 100° C. aber enthalten beide gleichviel Krystallwasser.

Das saure, sowie das neutrale Kalisalz der Trioxymaleinsäure ist sehr leicht in Wasser löslich und krystallisirt nicht, sondern bleibt beim Abdampfen seiner Lösung als gummöse Masse zurück.

Das Baryumsalz ist leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt in rhombischen Prismen, die bei 110° C. kein Krystallwasser enthalten.

1) 0.559 g des bei 110° C. getrockneten Salzes gaben 0.439 g $\text{BaSO}_4 = 46.15$ pCt. Ba.

2) 1.741 g desselben Salzes hinterliessen beim Verbrennen 1.154 g $\text{BaCO}_3 = 66.28$ pCt.

3) 0.685 g desselben Salzes hinterliessen 0.453 g $\text{BaCO}_3 = 66.13$ pCt.

Trioxymaleinsaurer Baryt von der Formel $\text{C}_4\text{H}_2\text{BaO}_7$ muss 45.81 pCt. Ba enthalten und 65.88 pCt. BaCO_3 hinterlassen.

Das Calciumsalz krystallisirt auch in rhombischen Prismen, enthält aber bei 100° C. zwei Aequivalente Wasser, die erst bei 170° C. fortgehen.

1) 0.3309 g bei 170° C. getrockneten Salzes hinterliessen beim Verbrennen 0.091 g $\text{CaO} = 27.50$ pCt.

2) 0.843 g desselben Salzes hinterliessen 0.234 g $\text{CaO} = 27.59$ pCt.

3) 0.216 g desselben Salzes hinterliessen 0.0605 g $\text{CaO} = 28.0$ pCt.

4) 0.541 g desselben Salzes hinterliessen 0.152 g $\text{CaO} = 28.09$ pCt.

Trioxymaleinsaurer Kalz ($\text{C}_4\text{H}_2\text{CaO}_7$) muss theoretisch 27.72 pCt. Calciumoxyd hinterlassen. Die ersten zwei Bestimmungen sind mit dem in der Kälte gefällten Salze, die letzten zwei mit dem aus heisser Lösung gefällten ausgeführt.

Die Verbrennung desselben Salzes mit chromsaurem Blei und chromsaurem Kali gab folgende Resultate:

1) 0.2396 g Substanz gaben 0.21 g $\text{CO}_2 = 0.05727$ g C = 23.90 pCt. und 0.0308 g $\text{H}_2\text{O} = 0.003422$ g H = 1.42 pCt.

2) 0.4616 g Substanz gaben 0.401 g $\text{CO}_2 = 0.1093636$ g C = 23.09 pCt. und 0.057 g $\text{H}_2\text{O} = 0.0063333$ g H = 1.37 pCt.

| | Gefunden | | Berechnet ($\text{C}_4\text{H}_2\text{CaO}_7$) |
|---|------------|------------|--|
| | I. | II. | |
| C | 23.90 pCt. | 23.69 pCt. | 23.76 pCt. |
| H | 1.42 - | 1.37 - | 0.99 - |

Das Zinksalz der Trioxymaleinsäure ist sehr wenig in Wasser löslich und bildet durchsichtige, glänzende, gut ausgebildete, rhombische

Prismen. Bei 100° C. enthält das Salz noch zwei Moleküle Krystallwasser, die bei 165° C. fortgehen.

1) 0.519 g dieses bei 100° C. getrockneten Salzes verloren bei 165° C. 0.0719 g Wasser = 13.85 pCt.; das Salz von der Zusammensetzung $C_4 H_2 Zn O_7 + 2 H_2 O$ muss 13.68 pCt. Wasser enthalten.

2) 0.4471 g entwässerten (bei 165° C. getrockneten) Salzes ergaben 0.159 g Zinkoxyd = 35.56 pCt.; die Theorie erfordert 35.68 pCt. ZnO .

3) 0.463 g desselben, kein Krystallwasser mehr enthaltenden Salzes gaben nach der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.356 g $CO_2 = 0.0970909$ g C = 20.97 pCt. und 0.047 g $H_2 O = 0.005222$ g H = 1.12 pCt.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|------------|------------|
| C | 20.97 pCt. | 21.14 pCt. |
| H | 1.12 - | 0.88 - |

Das Silbersalz der Trioxymaleinsäure bildet einen weissen, scheinbar amorphen Niederschlag, der beträchtlich in Wasser löslich ist und am Lichte sich bald schwärzt. Bei vorsichtigem Erhitzen zersetzt er sich, ohne zu verpuffen.

1) 0.341 g bei 100° C. getrockneten Silbersales ergaben beim Verbrennen 0.1955 g reines Silber = 57.33 pCt.

2) 0.207 g desselben Salzes ergaben 0.158 g $AgCl$, was dem Gehalte von 57.43 pCt. Silber entspricht.

3) 0.57 g desselben Salzes gaben nach dem Verbrennen mit Kupferoxyd 0.253 g $CO_2 = 0.069$ g C = 12.1 pCt. und 0.059 g $H_2 O = 0.006555$ g H = 1.15 pCt.

| | Gefunden | | | Berechnet |
|----|------------|------------|--------|------------|
| | I. | II. | III. | |
| Ag | 57.33 pCt. | 57.43 pCt. | — pCt. | 57.14 pCt. |
| C | — | — | 12.1 - | 12.69 - |
| H | — | — | 1.15 - | 0.52 - |

Das Cadmiumsalz der Trioxymaleinsäure krystallisirt aus heissem Wasser auch in rhombischen Prismen. Schwefelwasserstoffgas scheidet daraus die freie Säure ab.

1) 0.742 g bei 120° C. getrockneten Salzes ergaben 0.345 g $CdO = 46.48$ pCt., die Theorie erfordert für das wasserfreie Salz 46.71 pCt. CdO .

Den Aethyläther der Trioxymaleinsäure habe ich, ebenso wie den Aether der Bioxyfumarsäure, durch Einwirken von Jodäthyl auf das Silbersalz der Säure dargestellt. Er stellt eine sehr dickflüssige (von Consistenz des Honigs), farblose, angenehm, aber schwach riechende Flüssigkeit dar, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0.653 g Aether gaben nach dem Verbrennen mit Kupferoxyd 1.039 g $CO_2 = 0.2833636$ g C = 43.39 pCt. und 0.352 g $H_2 O = 0.0391111$ g H = 5.98 pCt. H.

| | Gefunden | Berechnet für $C_4H_2(C_2H_5)_2O_7$ |
|---|------------|-------------------------------------|
| C | 43.39 pCt. | 43.63 pCt. |
| H | 5.98 - | 5.45 - |

Durch Einwirkung von Chloracetyl auf diesen Diäthyläther wurde der Diacetyläther der Trioxymaleinsäure dargestellt. Nach der zwei Stunden dauernden Einwirkung (zuletzt unter Erhitzen in zugeschmolzener Röhre) wurde der Ueberschuss von Chloracetyl abgedampft und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Das Diacetylderivat des Aethers der Trioxymaleinsäure bleibt als eine sehr dickflüssige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit zurück, die nach wochenlangem Stehen unter dem Exsiccator krystallinisch erstarrt. Die Krystallisation beginnt aus einem Punkte und verbreitet sich dann rasch über die ganze Masse. Es besteht dann die Masse aus langen, biegsamen, seidenglänzenden Nadeln. Der Schmelzpunkt des festen Diacetyläthers liegt bei $48^{\circ} C$. Nach dem Schmelzen erstarrt er nicht bald wieder. Obgleich ich den Siedepunkt dieses schönen Körpers nicht bestimmt habe, kann ich doch nach einigen Versuchen mit kleinen Quantitäten aussagen, dass er unzersetzt flüchtig ist.

Die Analyse dieses Körpers ergab folgende Resultate:

1) 0.473 g Substanz gaben nach dem Verbrennen mit chromsaurem Blei 0.821 g $CO_2 = 0.223909$ g C = 47.33 pCt. und 0.227 g $H_2O = 0.0252222$ g H = 5.33 pCt.

| | Gefunden | Berechnet für $C_4(C_2H_5)_2(C_2H_3O)_2O_7$ |
|---|------------|---|
| C | 47.33 pCt. | 47.36 pCt. |
| H | 5.33 - | 5.26 - |

Dass dieser Körper zweimal die Gruppe Acetyl enthält, wurde durch einen quantitativen Versuch ermittelt.

2.95 g Substanz wurden durch Kalilauge zersetzt, dann mit Salzsäure im Ueberschusse angesäuert und bis zur Trockne destillirt. Das Destillat wurde mit Silberoxyd gesättigt, kochend heiss filtrirt und so lange mit kochendem Wasser gewaschen, bis es kein Silbersalz mehr löste. Nach dem Abdampfen des Filtrats blieben 3.05 g eines Silbersalzes zurück, das sich als essigsäures Silber erwies. Eine Silberbestimmung in diesem Salze bestätigte es ebenfalls.

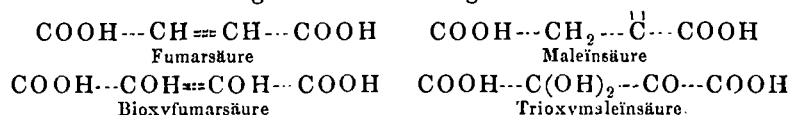
0.580 g Salz ergaben 0.376 g Silber = 64.82 pCt.; essigsäures Silber enthält theoretisch 64.67 pCt. Ag.

2.95 g Diacetyläther der Trioxymaleinsäure müssen theoretisch 3.208 g essigsäures Silber ergeben, es sind also 95.07 pCt. der theoretischen Menge erhalten.

Trioxymaleinsäure enthält also zwei Hydroxylgruppen. Dass unter gleichen Umständen Fumarsäure zwei Atome Sauerstoff, Maleinsäure dagegen drei Atome Sauerstoff fixirt, scheint dafür zu sprechen, dass Maleinsäure, wie Hr. Fittig annimmt, ein Atom Kohlenstoff mit zwei

freien Affinitäten enthält. Das Verhalten dieser Säuren bei der Oxydation spricht entschieden gegen die Vermuthung des Hrn. Anschütz, dass die Lagerungsformeln des Hrn. Fittig für diese Säuren umgetauscht werden sollen.

Wenn wir die von Fittig angenommenen Lagerungsformeln gebrauchen, so wird die Constitution der Bioxyfumarsäure und Trioxymaleinsäure durch folgende Formeln ausgedrückt:



Es stellt also die Trioxymaleinsäure ein Beispiel der Bindung von zwei Hydroxylgruppen an ein Kohlenstoffatom dar.

Gegen die Formeln des Hrn. Fittig spricht aber die Entstehung der Maleinsäure aus α -Bromacrylsäure (wie ich diese Berichte XII, 1563 beschrieben habe) und überdies der Umstand, dass die Vermuthung des Hrn. Fittig, die aus Tribrombernsteinsäure von Hrn. Bourgoïn erhaltene Bioxymaleinsäure sei Bioxyfumarsäure, sich nicht bewährt hat.

Odessa, $\frac{15.}{27.}$ Juni. Universitätslaboratorium.

338. Julius Thomsen: Ueber Constitution isomerer Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 6. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Isomerie in der Gruppe der Kohlenwasserstoffe kann nach der üblichen Theorie derselben aus zwei Ursachen entspringen, erstens aus einer verschiedenen Gruppierung der Kohlenstoffatome, zweitens aus einer ungleichen Bindung derselben.

In der Gruppe der Paraffine ist nur die erste Art von Isomerie möglich, indem alle Kohlenstoffatome sich gegenseitig nur mit einer Valenz binden, und Isomerien entstehen nur dann, wenn Kohlenstoffatome von mehr als zwei anderen derartigen Atomen gebunden werden; die Anzahl der einfach gebundenen Kohlenstoffpaare, oder der einfachen Valenzen in den Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n+2}$ ist demnach stets $n-1$.

In der Gruppe der Olefine kann aber bekanntlich auch die zweite Art von Isomerie eintreten, indem der Kohlenwasserstoff $C_n H_{2n}$ entweder n -einfache Bindungen oder $n-2$ -einfache und eine doppelte Bindung enthalten kann (wir werden nämlich hier stets die Kohlenwasserstoffe als gesättigte Verbindungen ansehen); in dem