

vermuthen, dass gewisse Ester, z. B. die Verbindungen der Kiesel-, Bor- oder Phosphorsäure, leichter reagiren werden, wie die Phenole selbst.

Wir haben zunächst die aromatischen Phosphorsäureäther in Untersuchung gezogen. Diese Substanzen sind, wie es scheint, bis jetzt fast nur durch Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Phenole dargestellt worden, und liegen über die Brauchbarkeit speciell des Phosphoroxychlorids so gut wie noch keine Angaben vor.

Wie nun unsere Versuche zeigen, können die aromatischen Phosphorsäureäther gerade unter Anwendung des Phosphoroxychlorids besonders leicht erlangt werden. Derart bekommt man beim Erhitzen u. s. w. von etwas überschüssigem Benzolphenol mit Phosphoroxychlorid reichlich bis zu 80 Procent von der theoretischen Menge an reinem Triphenylphosphat. Auch die Ausbeute an Trinaphtyl- und Trikresylphosphat ( $\beta$ -Naphtol resp. Parakresol) lässt wenig zu wünschen übrig. Die Reinheit der genannten Ester haben wir durch die Analyse sicher gestellt, auch stimmten die Eigenschaften im Ganzen zu bekannten Angaben — ausgenommen, dass unser Trikresylphosphat nicht bei 68—69° (A. Wolkow), sondern bei 78° schmolz.

Ueber die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf andere, so namentlich mehrwerthige Phenole, sowie auch über die Reaktionsverhältnisse der wichtigsten neutralen und sauren Phosphorsäureäther (überhaupt Phenolester) hoffen wir später zu referiren und wünschen jetzt nur, uns dieses Gebiet vorbehalten zu haben.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. Merz.

---

**135. R. Anschütz und C. Bennert: Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid und Eisessig auf Fumarsäure und über die Zersetzungen der monosubstituirten Bernsteinsäureanhydride.**

(Eingegangen am 15. März.)

Die Thatsache, dass Fumarsäure mit essigsäurehaltigem Acetylchlorid erhitzt bei der Destillation Maleinsäureanhydrid ergibt, wurde in einer kürzlich erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> von dem einen von uns im Anschluss an das dort beschriebene Acetyläpfelsäureanhydrid folgendermassen interpretirt: »Essigsäurehaltiges Acetylchlorid wird so auf Fumarsäure wirken, dass zunächst sich analog der Beobachtung von Jungfleisch (Addition von Wasser an Fumarsäure) Essigsäure an die Fumarsäure addirt und die Acetylverbindung der inaktiven

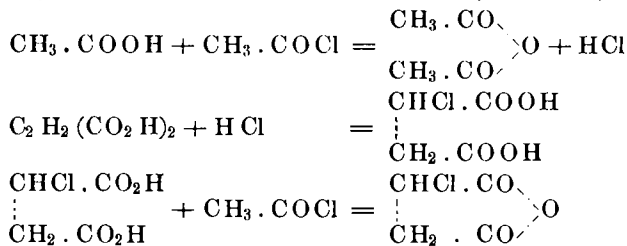
---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2789.

Aepfelsäure als primäres Produkt entsteht. Aus der inaktiven Acetyläpfelsäure wird durch Acetylchlorid das Anhydrid der inaktiven Acetyläpfelsäure, welches bei der Destillation in Essigsäure und Maleinsäureanhydrid zerfällt.«

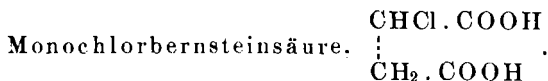
Eine experimentelle Prüfung dieser Ansicht hat zu nachstehenden Ergebnissen geführt. Unterwirft man die klare, leicht hellgelb gefärbte Flüssigkeit, welche bei der zwölfstündigen Einwirkung von Acetylchlorid<sup>1)</sup> (14 g) und Eisessig (28 g) auf Fumarsäure (10 g) resultirt, direkt der Destillation unter gewöhnlichem Druck, so destillirt schliesslich Maleinsäureanhydrid über, indem sich während des Fraktionirens eine lebhaft Salzsäureabspaltung bemerklich macht. Führt man dagegen die Destillation unter vermindertem Druck (11—12 mm Quecksilber) aus, so gehen erst Acetylchlorid, Essigsäure, Essigsäureanhydrid über, dann bei 80° anfangend Maleinsäureanhydrid, das Thermometer steigt, bis bei 125—126° eine farblose Flüssigkeit destillirt, welche nach längerem Stehen unter Erwärmung fest wird. Da das Anhydrid der Acetyläpfelsäure aus Linksäpfelsäure unter 14 mm Quecksilberdruck erst bei 160—162° siedet, so war es von vornherein sehr unwahrscheinlich, dass in dem unter gleichen Bedingungen bei etwa 130° siedenden Körper das erwartete Anhydrid einer inaktiven Acetyläpfelsäure vorlag. In der That erwies sich der Körper als chlorhaltig und Elementaranalysen, sowie Chlorbestimmungen deuteten auf Monochlorbernsteinsäureanhydrid.

Die Bildung dieser Substanz aus Fumarsäure, Acetylchlorid und Eisessig ist leicht verständlich. Acetylchlorid und Eisessig wirken beim Kochen bekanntlich so aufeinander ein, dass unter Salzsäureabspaltung Essigsäureanhydrid entsteht. Die Salzsäure addirt sich an Fumarsäure und macht daraus Monochlorbernsteinsäure. Letztere wird von Acetylchlorid in Monochlorbernsteinsäureanhydrid übergeführt.

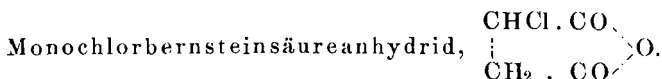


Bei der im Folgenden beschriebenen schrittweisen Verfolgung dieses Processes erhält man Monochlorbernsteinsäure, ihr Anhydrid und aus diesem Maleinsäureanhydrid.

<sup>1)</sup> Es ist rätlich, ein von Phosphorverbindungen freies Acetylchlorid anzuwenden.

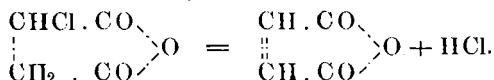


Wenn man Fumarsäure mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig in eine Röhre einschliesst und im Wasserbad unter oft wiederholtem Umschütteln 12 bis 14 Stunden erhitzt, so addirt sich die Salzsäure der Fumarsäure. Hat man den nöthigen Ueberschuss von Eisessig und Chlorwasserstoff angewandt, so löst sich alle Fumarsäure auf und beim Erkalten krystallisirt bereits ein Theil der Monochlorbernsteinsäure aus. Die Mutterlaugen werden durch Destillation im Vacuum bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Die Monochlorbernsteinsäure ist leicht löslich in Wasser und heissem Eisessig, schwerer löst sie sich in kaltem Eisessig, sehr schwer in Chloroform. Sie schmilzt, aus Eisessig oder Wasser umkrystallisirt, bei 151.5—152°.



Kocht man Monochlorbernsteinsäure mit Acetylchlorid, so findet keine Einwirkung statt. schliesst man dagegen beide Substanzen in eine Röhre ein und erwärmt im Wasserbad, so ist nach zweistündigem Erhitzen klare Lösung erfolgt und bei der Destillation im luftverdünnten Raum erhält man fast quantitativ Monochlorbernsteinsäureanhydrid. Das so dargestellte Monochlorbernsteinsäureanhydrid bleibt oft tagelang im Zustand der Ueberschmelzung und wird dann allmählich fest. Das feste Anhydrid löst sich leicht in warmem Chloroform und zeigt schon bei 38° Spuren von beginnender Schmelzung, die Hauptmasse schmilzt langsam zwischen 40—41°. Unter 14—15 mm Quecksilberdruck siedet es bei 130—131°, unter 11—12 mm bei 125—126°. Mit Wasser vereinigt es sich zu Monochlorbernsteinsäure.

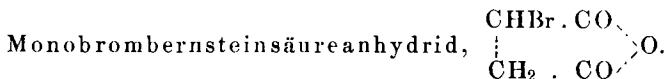
Am wichtigsten ist das Verhalten des Monochlorbernsteinsäureanhydrids beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck, wobei es sich quantitativ in Maleinsäureanhydrid und Salzsäure zersetzt:



Durch diese letztere Reaktion erklärt sich das Auftreten von Maleinsäureanhydrid und Salzsäure bei der Destillation des Einwirkungsproduktes von Acetylchlorid und Eisessig auf Fumarsäure unter gewöhnlichem Druck.

Nur ein Punkt bleibt noch aufzuhellen. Bei zwei Versuchen (mit 30 g und 50 g Fumarsäure) wurde jedes Mal bei der Rektification des klaren Einwirkungsproduktes von Acetylchlorid und Eisessig auf Fumarsäure unter vermindertem Druck, ohne dass eine Abspaltung von

Salzsäure zu bemerken war, Maleinsäureanhydrid in nicht unbeträchtlicher Menge als Vorlauf des Monochlorbernsteinsäureanhydrids erhalten. Da nun bei der Rektifikation unter vermindertem Druck des mit Acetylchlorid aus Monochlorbernsteinsäure bereiteten Monochlorbernsteinsäureanhydrids keine Spur Maleinsäureanhydrid entstand, so kann man nicht wohl annehmen, dass das Maleinsäureanhydrid des Vorlaufes aus zersetztem Monochlorbernsteinsäureanhydrid her stammt.



Die zu der Darstellung des Anhydrids verwendete Monobrombernsteinsäure wurde erhalten durch zweistündiges Erhitzen von Fumarsäure mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im Wasserbad. Man concentrirt die Mutterlauge der beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle von Monobrombernsteinsäure durch Destillation unter vermindertem Druck und gewinnt auf diese Art rasch und bequem reine Monobrombernsteinsäure (Schmelzp. 160°). Auch auf Monobrombernsteinsäure wirkt Acetylchlorid beim Kochen nicht ein, wohl aber beim zweistündigen Erhitzen beider Substanzen im Wasserbad im geschlossenen Rohr. Unterwirft man den klaren Röhreninhalt der fractionirten Destillation unter vermindertem Druck (11 mm Quecksilber), so erhält man eine bei 137° constant siedende farblose Flüssigkeit, die wochenlang im Zustande der Überschmelzung bleibt und auf folgende Weise in den festen Aggregatzustand übergeführt wurde: Der eine von uns hatte früher mitgetheilt<sup>1)</sup>, dass Citraconsäureanhydrid durch ein Krystallfragment von Itaconsäureanhydrid in den festen Aggregatzustand versetzt werden kann, wenn man ersteres vorher in einer Kältemischung abgekühlt hat. Bringt man in auf — 18° abgekühltes und dabei zähflüssig gewordenes Monobrombernsteinsäureanhydrid etwas festes Monochlorbernsteinsäureanhydrid, so wird ersteres allmählich gleichfalls fest. Das feste Monobrombernsteinsäureanhydrid zeigte bei 26° Spuren beginnender Schmelzung, die Hauptmasse schmolz langsam bei 30—31°.

Mit Wasser zusammengebracht geht das Monobrombernsteinsäureanhydrid in die Säure über; für sich unter gewöhnlichem Druck destillirt, spaltet es sich quantitativ in Maleinsäureanhydrid und Bromwasserstoff.

Versuche über Addition der in Eisessig gelösten Halogenwasserstoffsäuren an Maleinsäureanhydrid behalten wir uns vor.

Aus den früher beschriebenen Beobachtungen und den im Vorstehenden angeführten Erfahrungen ergibt sich, dass Acetyläpfelsäureanhydrid, Monochlorbernsteinsäureanhydrid und Monobrombernstein-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2788.

säureanhydrid bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Maleinsäureanhydrid einerseits und Eisessig, resp. Chlorwasserstoff, resp. Bromwasserstoff andererseits zerfallen. Es scheint folglich eine Eigenschaft der Anhydride aller monosubstituirten Bernsteinsäuren zu sein bei der Destillation Maleinsäureanhydrid zu liefern.

### 136. O. Wallach: Ueber Oxaline und Glyoxaline.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. März.)

In der letzten Mittheilung über die Oxaline ist angegeben worden<sup>1)</sup>, dass bei der Zersetzung des Oxaläthylins,  $C_6H_{10}N_2$ , durch glühenden Kalk Aethylen und eine mit dem Oxalmethylin isomere Base der Formel  $C_4H_6N_2$  auftritt. Ich hatte an diese Beobachtung die Erwartung geknüpft, es würde bei der Zerlegung des Oxalmethylins eine Base  $C_3H_4N_2$ , d. h. Glyoxalin sich bilden. Statt dessen war aber dieselbe bei 136—137° schmelzende, bei 266° siedende Base  $C_4H_6N_2$ , welche aus Oxaläthylin entsteht, aufgefunden worden. Ich schloss die Mittheilung dieser Thatsache mit den Worten:

»Wir wollen die bei 136—137° schmelzende Base  $C_4H_6N_2$  einstweilen als Paraoxalmethylin bezeichnen. Es ist nun interessant, dass noch eine Base von der einfachen Formel  $C_4H_6N_2$  bekannt, wenn auch bis jetzt hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften kaum untersucht ist, nämlich das Methylglyoxalin. Diese Beziehung, sowie Erwägungen, auf die an dieser Stelle nicht eingegangen werden kann, hatten uns anfangs hoffen lassen, unter den Spaltungsprodukten des Oxalmethylins dem Glyoxalin selbst zu begegnen. Jedenfalls ist es für uns nöthig, das Methylglyoxalin darzustellen und mit dem Oxalmethylin und Paraoxalmethylin zu vergleichen. Die nöthigen Vorarbeiten sind bereits in Angriff genommen.«

Während ich noch mit dem Gegenstande beschäftigt war, erschien nun eine sehr interessante Arbeit von H. Goldschmidt«. Derselbe berichtet durch Destillation von Dimethylglyoxalinoxidhydrat Methylglyoxalin erhalten zu haben und hebt hervor, dass diese Base grosse Aehnlichkeit mit dem von mir beschriebenen Oxalmethylin zeige. Ob beide Körper wirklich identisch seien, blieb noch unentschieden. Da nun Hr. Goldschmidt die Freundlichkeit hatte mir mitzuthemen, dass er den Gegenstand nicht weiter zu verfolgen beabsichtige, habe

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 424.