

in etwas grösserer Menge dargestellt und der Reduktion mit Zinn und Salzsäure unterworfen. Das so erhaltene Homologe des Meta-Anisidins

$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \text{ (1)} \\ NH_2 \text{ (2)} \\ OCH_3 \text{ (4)} \end{array} \right.$ ist eine schön krystallisirende Base. Es bildet, aus

Wasser umkrystallisirt, seidenglänzende Nadeln von eigenthümlichem honigartigem Geruch, die bei 47° schmelzen. Der Körper ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, in heissem Wasser ziemlich-, in Aether leicht löslich. Eine Stickstoffbestimmung desselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	10.21	10.10 pCt.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

211. W. H. Perkin: Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid auf Fumarsäure.

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Im vorigen Herbste veröffentlichte ich die Resultate einiger Versuche in dieser Richtung¹⁾ und erklärte, dass bei einer Temperatur von 100° C. reines Acetylchlorid ohne Einwirkung auf Fumarsäure ist; dass jedoch beim Hinzusetzen von Eisessig zu dem Gemisch die Fumarsäure langsam gelöst wird unter Bildung von Maleinsäureanhydrid. In derselben Mittheilung zeigte ich, dass bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Aepfelsäure Acetyläpfelsäureanhydrid entsteht und dass dieser Körper bei der Destillation sich unter Bildung von Maleinsäureanhydrid und Essigsäure zersetzt.

Anschütz²⁾, der gleiche Resultate erhielt, suchte den angeführten Einfluss der Essigsäure in der Weise zu erklären, dass die Essigsäure sich zunächst der Fumarsäure addire und dass die dadurch entstehende Acetyläpfelsäure unter der Einwirkung des Acetylchlorides sich in Acetyläpfelsäureanhydrid umwandle, welches sich dann bei der Destillation in Maleinsäureanhydrid und Essigsäure spalte.

In meiner Abhandlung aber habe ich nicht gesagt, dass die Bildung des Maleinsäureanhydrides allein durch sein Vorkommen im Destillat des Einwirkungsproduktes nachgewiesen wurde, und gewiss wäre ich durch einen solchen Beweis nicht befriedigt gewesen. Das Verfahren, welches ich anwandte, war folgendes: Der Inhalt des Rohres wurde mit Wasser verdünnt — um entstandenes Maleinsäureanhydrid in Malein-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2546; Journ. Chem. Soc. 1881, 560.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2792.

säure überzuführen — und die Lösung mit Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft. Hierdurch wird Maleinsäure sehr rasch in Fumarsäure umgewandelt, die dann als schwerlösliche Verbindung leicht nachzuweisen ist. Bei Anwendung dieser Methode wurde Fumarsäure in grosser Menge erhalten. Der Destillationsprocess ergab dagegen Maleinsäureanhydrid.

Da die Bemerkungen von Anschütz über die obige Reaktion darauf abzielen, einige meiner Schlüsse in Zweifel zu ziehen, fühlte mich veranlasst, weitere Versuche über die Sache anzustellen. In erster Linie wurde, um die Unrichtigkeit der citirten Theorie darzulegen, eine Lösung von Acetyläpfelsäure mit Salzsäure eingedampft; wie erwartet, wurde keine Fumarsäure gebildet.

Anschütz¹⁾ und Bennert haben kürzlich einige neue Bemerkungen über die Einwirkung von Acetylchlorid und Eisessig auf Fumarsäure veröffentlicht und eine neue Erklärung der Reaktion vorgeschlagen. Die Resultate, welche sie beschreiben, stimmen im Allgemeinen mit den meinigen überein. Sie zeigen, dass bei der fraglichen Reaktion ausser Maleinsäureanhydrid auch Chlorbernsteinsäure gebildet wird. Dies erklären sie durch die Annahme, dass Acetylchlorid, auf Eisessig einwirkend, Salzsäure und Essigsäureanhydrid gebe und dass die so entstehende Salzsäure sich mit Fumarsäure zu Chlorbernsteinsäure verbinde, welche dann durch Acetylchlorid in Chlorbernsteinsäureanhydrid übergeführt werde. Diese Theorie giebt jedoch, wie sie selbst zugeben, keinen Aufschluss über die Entstehung des Maleinsäureanhydrides und verlangt ausserdem, dass Chlorbernsteinsäureanhydrid das Hauptprodukt der Reaktion sei.

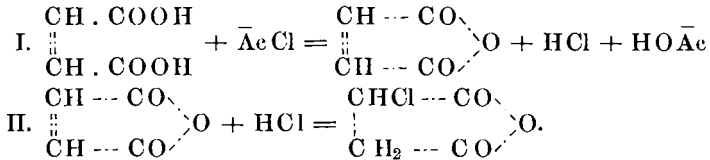
Bei den Versuchen, welche ich angestellt und mehrfach wiederholt habe, habe ich sowohl bei Anwendung meiner ursprünglichen Methode wie auch bei der Destillation unter vermindertem Drucke (10 mm Quecksilber) gefunden, dass Maleinsäure immer das Hauptprodukt der Reaktion ist, während Chlorbernsteinsäure in viel geringerer Menge auftritt.

Abweichend von den Beobachtungen Anschütz's²⁾ finde ich, dass Acetylchlorid (Siedepunkt 55—56°), mit Fumarsäure allein 7—8 Stunden auf 140° C. in zugeschmolzenem Rohre erhitzt, darauf einwirkt. Das Einwirkungsprodukt ist eine klare, kaum gefärbte Flüssigkeit, während nur geringe Spuren einer braunen Substanz an den Seiten der Röhre zu bemerken sind. Beim Destilliren der Flüssigkeit unter vermindertem Drucke wurde Maleinsäureanhydrid als Hauptprodukt und daneben Chlorbernsteinsäureanhydrid erhalten.

¹⁾ Diese Berichte XV, 640.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2792.

Aus diesen Gründen scheint es mir, dass Acetylchlorid ebenso auf Fumarsäure einwirkt wie auf andere zweibasische Säuren, indem es Wasser abspaltet und Anhydrid, in diesem Falle Maleinsäureanhydrid, bildet, während in secundärer Reaktion die aus dem Acetylchlorid abstammende Salzsäure sich dem Anhydrid addirt und dadurch Chlorbernsteinsäureanhydrid entsteht.



Auf diese Weise ist die Bildung von beiden Produkten sehr einfach zu erklären. Ich habe durch direkte Versuche gefunden, dass Maleinsäureanhydrid, mit einer gesättigten Lösung von Salzsäure in Eisessig in zugeschmolzenem Rohre auf 100^o C. erhitzt, Chlorbernsteinsäure giebt.

Die Thatsache, dass Fumarsäure (wie Anschütz und Bennert gezeigt haben), mit Salzsäure erhitzt, Chlorbernsteinsäure bildet und dass diese Säure, mit Acetylchlorid behandelt, in Chlorbernsteinsäureanhydrid übergeführt werden kann, trägt nur wenig, wenn irgend etwas, zu der Erklärung der fraglichen Reaction bei und erklärt, wie schon gesagt, gar nicht die Entstehung des Maleinsäureanhydrides.

Ich glaube, dass der Grund, weshalb die Einwirkung von Acetylchlorid auf Fumarsäure in Gegenwart von Essigsäure bei niedriger Temperatur bereits stattfindet, einfach in der auflösenden Wirkung der letzteren auf Fumarsäure zu suchen ist.