

**387. R. Anschütz und Q. Wirtz: Ueber die Zersetzung
aromatischer Fumarsäureäther durch Hitze.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Schon seit längerer Zeit haben wir uns mit der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Maleinsäureanhydrid beschäftigt. W. H. Perkin¹⁾, der dieselbe Reaction studirte, theilte darüber Folgendes mit: »Maleinsäureanhydrid giebt beim Destilliren mit Phosphorpentachlorid, wie zu erwarten stand, Fumarsäurechlorid. Die Einwirkung vollzieht sich indessen nicht schnell, und ein grosser Theil des unveränderten Anhydrids siedet gegen Ende der Operation über.« Wir haben in der Art gearbeitet, dass wir nach vollendeter Reaction die Reactionsproducte im Vacuum destillirten, und es gelang uns, nach wiederholtem Ausfractioniren eine unter etwa 11 mm Druck bei 70—71° übergehende Flüssigkeit zu isoliren, deren Analyse auf Maleinsäurechlorid stimmende Werthe ergab. Für Fumarylchlorid beobachteten wir unter 14 mm Druck den Siedepunkt 60°.

Durch äussere Verhältnisse veranlasst, war diese Untersuchung drei Monate liegen geblieben, während dieser Zeit blieb das Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Maleinsäureanhydrid, in eine Glasröhre eingeschmolzen, sich selbst überlassen. Bei der Wiederaufnahme der Untersuchung unterwarfen wir die früher bei 70—71° unter 11 mm Druck constant überdestillirte Flüssigkeit abermals der Rectification unter stark vermindertem Druck. Jetzt fing das Chlorid unter 14 mm Druck bereits bei 60° an zu sieden, und allmählich stieg die Temperatur auf 75° am Schlusse der Destillation. Offenbar hatte dies Chlorid seine frühere Beschaffenheit geändert.

Da der Eine von uns früher²⁾ die Beobachtung gemacht hatte, dass Maleinsäure durch Acetylchlorid glatt in ihr Anhydrid verwandelt wird, also trockene Salzsäure die Maleinsäure nicht in Fumarsäure überführt, so schien es möglich, aus dem Fumarylchlorid und dem Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Maleinsäure mit Hilfe eines trocknen Alkohols zwei verschiedene Aether zu gewinnen. Die Verseifung des auf diese Weise aus dem Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Maleinsäureanhydrid vielleicht zu erhaltenden Aethers konnte dann die gewünschte Auskunft über die Natur des Chlorides geben. Diese Ueberlegung veranlasste uns, zunächst den Fumarsäurephenyläther aus Fumarylchlorid und Phenol zu bereiten,

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2548.

²⁾ Diese Berichte XII, 2281.

da das Phenol von den leicht zugänglichen Alkoholen am bequemsten völlig wasserfrei erhalten werden kann.

Der Fumarsäurephenyläther, $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_6 \text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_6 \text{H}_5 \end{array}$, krystallisirt

aus Alkohol, in dem er selbst in der Wärme schwer löslich ist, in weissen, bei $161-162^\circ$ schmelzenden Nadeln. Unterwirft man den Fumarsäurephenyläther der raschen Destillation, so geht er theilweise unzersetzt über, theilweise dagegen zerlegt er sich in Kohlensäure und Stilben, das durch Analyse, Krystallmessung und den bei 124° liegenden Schmelzpunkt, sowie die Eigenschaften seines Dibromides unzweifelhaft als solches erkannt wurde. Erhitzt man dagegen den Fumarsäurephenyläther sehr langsam, so wird er völlig zerlegt, es destillirt unter beständiger Kohlensäureabspaltung Stilben über, noch etwas verunreinigt mit einem aromatisch riechenden Oel, das wir noch nicht weiter untersucht haben.

Die in der vorhergehenden Mittheilung gegebene Interpretation dieser Reaction führt die Bildung des Stilbens aus Fumarsäurephenyläther auf die intermediäre Bildung und Zersetzung des Zimmtsäurephenyläthers zurück und es gelang in der That, ohne alle Schwierigkeit, den Zimmtsäurephenyläther in Stilben und Kohlensäure zu zerlegen. Der letzte Zweifel an der Richtigkeit dieser Auffassung der Bildung des Stilbens aus Fumarsäurephenyläther musste schwinden, wenn es gelang unter den Zersetzungsproducten des Fumarsäurephenyläthers den Zimmtsäurephenyläther aufzufinden. Wir versuchten daher die Reaction schrittweise zu verfolgen, indem wir mit dem Erhitzen des Fumarsäurephenyläthers aufhörten, sobald die Hälfte der früher beobachteten Kohlensäuremenge sich entwickelt hatte. Der Rückstand in dem Fractionskolben wurde unter vermindertem Drucke destillirt und das feste Destillat aus Alkohol umkrystallisirt. Es bestand zum grössten Theil aus Stilben, allein aus den alkoholischen Mutterlaugen des Stilbens gelang es unschwer Zimmtsäurephenyläther zu isoliren, der beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge reine Zimmtsäure ergab.

Der Fumarsäure-*p*-kresoläther, $\begin{array}{c} \text{CHCO}_2 [1] \text{C}_6 \text{H}_4 [4] \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{CHCO}_2 [1] \text{C}_6 \text{H}_4 [4] \text{CH}_3 \end{array}$,

bildet eine in Alkohol sehr schwer lösliche, ebenfalls bei 162° schmelzende Substanz, die sich beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in zwei gut krystallisirende Körper zerlegen lässt, von denen der eine in Alkohol schwer, der andere darin leicht löslich ist. Der schwer lösliche ist das bei 179° schmelzende Dimethylstilben, welches ein in Chloroform leicht, in Alkohol sehr schwer lösliches, bei $203-204^\circ$ unter Zersetzung schmelzendes Bromid liefert. In dem bei 79° schmelzenden, in silberglänzenden Schuppen krystallisirenden Körper, der

sich leicht in Alkohol löst, liegt vielleicht der Methylzimmtsäurephenyläther vor.

Aus den Fumarsäure- und Zimmtsäureäthern der einwerthigen Phenole lassen sich also Kohlenwasserstoffe, die der Stilbengruppe angehören, darstellen, und zwar ergeben die Zimmtsäureäther, natürlich mit Ausnahme des Phenyläthers, Kohlenwasserstoffe mit verschiedenen aromatischen Resten: »gemischte Stilbene«, die Fumarsäureäther Kohlenwasserstoffe mit gleichen aromatischen Resten: »symmetrische Stilbene«. Ferner bilden sich aus den Fumarsäureäthern der Phenole Phenoläther von der Zimmtsäuregruppe angehörigen Säuren.

Besonderes Interesse verdient die Bildung von Stilben aus Fumarsäurephenyläther, wie uns scheint, auch deshalb, weil durch diesen Uebergang in allerdings indirecter Weise die Hydrobenzoïne mit der Fumarsäure in nahe Beziehung gebracht werden. Es soll versucht werden, die Phenyläther der Acetylweinsäuren durch Abspaltung von Kohlensäure in die Acetyläther der Hydrobenzoïne überzuführen.

Bonn, den 12. Juli 1885.

388. R. Anschütz: Beiträge zur Kenntniss der Aepfelsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Wenn man von den bei dem Studium der Isomerie der Weinsäuren gewonnenen Gesichtspunkten aus die Isomerie der Aepfelsäuren betrachtet, so wird man zu der Annahme gedrängt, dass sehr wahrscheinlich den vier isomeren Weinsäuren vier isomere Aepfelsäuren entsprechen. Es sind in der That zwei optisch active Aepfelsäuren bekannt: die gewöhnliche oder Linksäpfelsäure, die in der Natur vorkommt und der Linksweinsäure entspricht, sowie die Rechtsäpfelsäure, die aus der Rechtsweinsäure durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure erhalten wurde. Die Traubensäure kann man in Links- und Rechtsweinsäure spalten, und es gelang Bremer¹⁾, aus der Traubensäure durch Reduction mit Jodwasserstoff bereitete inactive Aepfelsäure, die Paraäpfelsäure, in Links- und Rechtsäpfelsäure zu zerlegen. Aus der inactiven Weinsäure hat man durch Reduction noch keine Aepfelsäure darzustellen versucht. Aber ausser der Bildungsweise der Paraäpfel-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 351