

**563. C. A. Bischoff: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Homologen der Maleinsäuregruppe.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]  
(Eingegangen am 21. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Am Schluss seiner vor Kurzem erschienenen Abhandlung über die Amin- und Anilsäuren der Fumarsäure und Maleinsäure<sup>1)</sup> erklärt sich Hr. Anschütz nicht einverstanden mit der von mir vor einigen Monaten<sup>2)</sup> gegebenen Erklärung der Anhydrisirung der ungesättigten zweibasischen Säuren. Hieraus ergibt sich für mich eine willkommene Veranlassung, die damals in aller Kürze nur mit Bezug auf die Studien in der Bernsteinsäuregruppe gemachten Erörterungen durch Ausdehnung der Betrachtung auf die andern von Hrn. Anschütz citirten Fälle zu ergänzen.

Die Verschiedenheit der Anschauungen des Hrn. Anschütz und der meinigen kann folgendermaassen präcisirt werden:

Hr. Anschütz schreibt: »Vom Standpunkt der räumlichen Anschauung aus bleibt das Bestreben von Wasserstoff und Hydroxyl, sich mit einander zu Wasser zu verbinden, ausser Betracht (I)«.

»Von den Salzen und Aethern der fraglichen Säuren, der Pyrocinchonsäure z. B. ist offenbar nichts zu sehen (II)«.

»Nimmt im Silbersalz Ag und O-Ag, im Methyläther CH<sub>3</sub> und OCH<sub>3</sub> keinen Platz ein? Ich dachte immer, sie nähmen den Platz von H und OH im hypothetischen Säurehydrat ein (III)« und

»war der Ansicht, dass durch den Eintritt von Methyl-, Aethyl-, Phenyl- an Stelle des Aethylenwasserstoffs im Maleinsäureanhydrid die Vertheilung der Valenz eine derartige wird, dass Wasser austreten kann, während die Salze und Aether ganz beständig sind (IV)«.

Sodann giebt Hr. Anschütz eine Zusammenstellung von solchen Verbindungen, bei welchen zwei und mehr Hydroxylgruppen an ein und demselben Kohlenstoffatom gebunden sein müssten, wenn die betreffenden Hydrate existiren würden; er knüpft daran die Frage:

»Sollte es in den unbekanntenen Verbindungen (z. B. C(OH)<sub>4</sub>) den Bestandtheilen eines Moleküles Wasser immer an »Platz« fehlen, während für .OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, .C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, .OAg, .Ag der Platz vorhanden ist?« (V.)

Auf diese fünf Sätze will ich heute antworten, während ich die Besprechung der analogen Verhältnisse in stickstoffhaltigen Verbindungen, welche Herr Anschütz ebenfalls berührt, für eine spätere Mittheilung verschiebe.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 259, 145.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 3438.

In Betreff des Satzes I kann ich zunächst nicht zugeben, dass das Bestreben von Wasserstoff, sich mit Sauerstoff zu Wasser zu verbinden, bei meiner Vorstellung ausser Betracht bleibt. Ich habe dasselbe nur als ganz selbstverständlich nicht besonders betont. Da die fraglichen Hydrate in der That im nascenten Zustand, z. B. beim Ansäuern der Salze, Wasser abspalten, muss diese Verwandtschaft des Wasserstoffs zum Sauerstoff natürlich mitwirken.

Der Satz II bemängelt es, dass ich nicht meine Vorstellung über die Salze und Aether der Pyrocinchonsäure bekannt gegeben habe. Dies will ich nun thun, wodurch zugleich die Sätze III, IV und V ihre Beantwortung finden.

Um die Verhältnisse möglichst klar zu legen, will ich vom einfachsten Fall der Kohlensäure ausgehen.

I. Kohlensäureanhydrid:  
 $O : C : O$

II. Orthokohlensäureester:  

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ | \\ O \\ | \\ C_2H_5 \cdot O \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot O \cdot C_2H_5 \\ | \\ O \\ | \\ C_2H_5 \end{array}$$

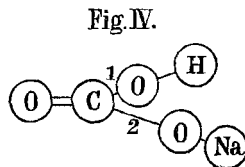
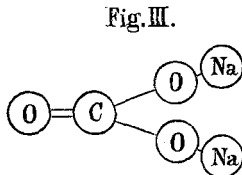
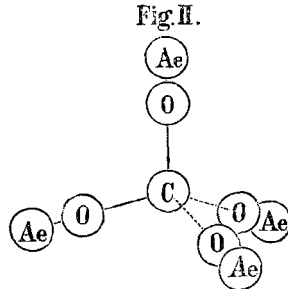
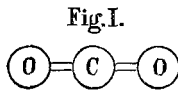
III. Kohlensaures Natrium:  

$$O = \overset{\cdot}{C} \begin{array}{l} \diagup O - Na \\ \diagdown O - Na \end{array}$$

IV. Saures kohlensaures Natrium:  

$$O = \overset{\cdot}{C} \begin{array}{l} \diagup O - H \\ \diagdown O - Na \end{array}$$

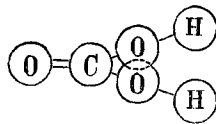
Stellt man sich diese Verbindungen durch Modelle dar, so ergeben sich folgende perspectivische Veranschaulichungen, in welchen die punktirten Linien andeuten sollen, dass die betreffenden Radicale nicht in der Ebene des Papiers liegen:



Aus den Zeichnungen ist ersichtlich, dass eben nicht, wie Herr Anschütz meint, das Metallatom und die organischen Reste denselben Platz einnehmen können, wie der Wasserstoff im hypothetischen Säurehydrat, und das ist im vollständigen Einklang mit Allem, was wir über die spezifische Verwandtschaft der betreffenden Elemente wissen.

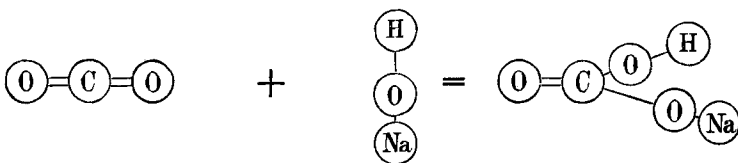
Die Verwandtschaft des Natriums zum Sauerstoff ist bekanntlich grösser als diejenige des Wasserstoffes. Das Natrium wird also den Sauerstoff näher an sich bringen und folglich weiter vom Kohlenstoff entfernen, oder mit anderen Worten, die Entfernung 2 im sauren kohlen-sauren Natrium (Fig. IV) ist grösser als die Entfernung 1; dadurch erhalten aber die Complexe OH und ONa die Möglichkeit, innerhalb der Molekel zu schwingen, ohne sich zu stossen. Ersetzen wir das Natrium durch Wasserstoff, so wird der Rest CO die so entstandene Hydroxylgruppe stärker anziehen, als die zuvor vorhandene Gruppe ONa, da die Gegenwirkung des Wasserstoffs schwächer ist, als die des Natriums. Es wird so die Entfernung 2 gleich der Entfernung 1 werden und die Sauerstoffatome collidiren bei ihren Schwingungen, stossen aneinander, oder genauer ausgedrückt, kommen innerhalb der Molekel in solche Nähe, dass nun die Verwandtschaft des Wasserstoffs zum Hydroxyl sich bethätigen kann und der Austritt von Wasser erfolgt.

Fig.V.



Bei der Salz-bildung findet das Umgekehrte statt, was aus der Zeichnung ohne Weiteres verständlich sein dürfte.

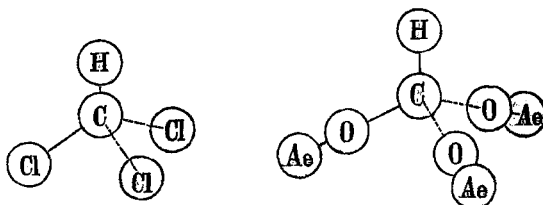
Fig.VI.



Aehnliches gilt für die Entstehung der Aether. Dieselben bilden sich z. B. aus den Halogenverbindungen. In letzteren sind die Halogenatome entsprechend der geringeren Verwandtschaft des Kohlenstoffs zu denselben entsprechend weiter vom Kohlenstoff entfernt, als die Sauerstoffatome der Kohlensäure. Geht nun z. B. Chloroform in den dreibasischen Ameisensäureäther über, so verhindern die Gruppen  $C_2H_5$  durch die von ihnen ausgehende stärkere Anziehung den Sauer-

stoff so nahe an die Kohlenstoffatome zu kommen, dass intramolekulare Stösse der Radicale  $\text{O C}_2\text{H}_5$  eintreten.

Fig. VII



Uebrigens ist zu bemerken, dass auch bei gewissen Estern derartige Stösse, namentlich bei gesteigerter Temperatur, vorkommen können, und dass dann ein Zerfall in Aether,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O C}_2\text{H}_5$ , und Säureanhydrid eintreten muss, welcher vollständig analog dem Austritt von Wasser aus den Säurehydraten ist. Ich weise hier nur auf die bei der Bestimmung der Dampfdichte der Aethylester der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure gemachten Erfahrungen hin<sup>1)</sup>. Diese Ester zeigen im Anilindampf normale Dampfdichte, dagegen im Diphenylamindampf (310<sup>0</sup>) eine nahezu vollständige Dissociation in Aether und Anhydrid.

Berechnet für Ester	Gefunden				Berechnet für V. Aether + Anhydrid
	I.	II.	III.	IV.	
6.997	4.007 <sup>2)</sup>	4.012 <sup>2)</sup>	3.771 <sup>2)</sup>	3.789 <sup>2)</sup>	3.66 <sup>1)</sup>

Auch die Existenz des Chloralhydrates gegenüber der Unbeständigkeit des Aethylidendihydrates erklärt sich so auf das Einfachste, wie denn überhaupt die Erfahrung, dass zwei Hydroxyle an einem Kohlenstoffatome beständiger gebunden sind, wenn dasselbe noch »negative« Reste (Mesoxalsäure) bindet, damit erklärt ist.

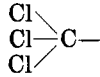


Die Methylgruppe wirkt anziehend auf die Hydroxylsauerstoffatome, nähert dieselben dadurch dem Kohlenstoffatome 2, damit vermindert sich die Entfernung der Sauerstoffatome von einander, bis zuletzt der Wasseraustritt erfolgt.

<sup>1)</sup> C. A. Bischoff und E. Voit, diese Berichte XXIII, 641.

<sup>2)</sup> N. Zelinsky und S. Krapiw, Journal der russisch. phys. chem. Gesellsch. XXII, 156 u. 160.

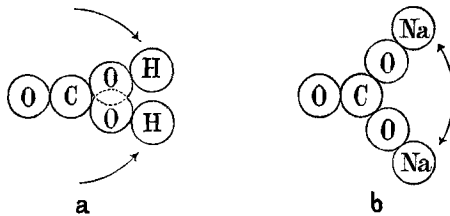
Im Chloralhydrat kann der Complex



in Folge seiner »negativen« Natur die Annäherung der Sauerstoffatome nicht so weit bringen, da er die Gegenwirkung des Hydroxylwasserstoffs nicht zu überwinden vermag. Es findet danach in den beiden Molekeln die stärkere Anziehung im Sinne der gezeichneten Pfeile statt.

Ich habe in den vorstehenden Entwicklungen der Einfachheit wegen zunächst nur die Wirkung des Ersatzes von Wasserstoff durch Metallatome oder Alkylgruppen auf die Aenderung der Entfernung der Sauerstoffatome von dem Kohlenstoffatom berücksichtigt, soweit dieselbe durch die Verlängerung der Valenzstriche ausgedrückt werden kann. Diese Beschränkung würde aber nur dann berechtigt sein, wenn sich die Aenderungen der räumlichen Abstände vollziehen würden in der Richtung der ursprünglichen Anziehung. Wie ich schon früher an anderer Stelle mitgeteilt habe, müssen wir aber auch eine Aenderung des Winkels der Anziehungsrichtungen berücksichtigen, und dies führt uns zu denselben Consequenzen, wie sie zuvor entwickelt wurden. Ein Beispiel möge dies illustriren:

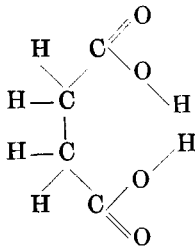
Fig. VIII.



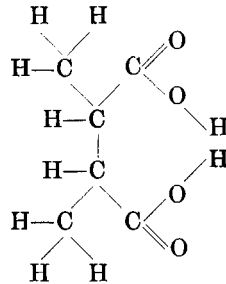
a) stellt das hypothetische Säurehydrat dar, b) die Configuration des neutralen Natriumcarbonates, wobei nur der Winkel  $(\text{NaO}).\text{C}.(\text{ONa})$  grösser ist als der Winkel  $(\text{HO}).\text{C}.(\text{OH})$ . In Wirklichkeit wird wohl die Aenderung in der räumlichen Anordnung sowohl auf die letztere Beziehung als auf die zuerst ausführlich besprochene zurückgeführt werden müssen.

Die mitgetheilten Betrachtungen lassen sich ohne Weiteres auf die früher besprochenen Fälle in der Maleinsäuregruppe übertragen. Meiner Meinung nach führt dies aber nicht nothwendigerweise zu der von Herrn Anschütz l. c. 148 gezogenen Consequenz, dass in den Hydraten, Salzen und Aethern der Maleinsäurereihe überall zwei O. X'-Gruppen an demselben Kohlenstoffatom anzunehmen sind. Wenn wir uns eine Vorstellung zu machen suchen, wie der Einfluss

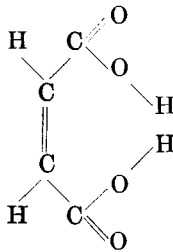
der nicht direct miteinander verbundenen Atome in der Configuration der Molekel zum Ausdruck kommt (»Nahewirkung«), so sehen wir — namentlich am Modell sofort —, dass hierbei z. B. zwei Hydroxylgruppen, die an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen angelagert sind, einander räumlich ebenso nahe gebracht werden können, als ob sie, wie im Falle der hypothetischen Kohlensäure, an einem und demselben Kohlenstoffatome angelagert wären. Vergleichen wir der Einfachheit wegen Bernsteinsäure, symmetrische Dimethylbernsteinsäure einerseits, Malein- und Pyrocinchonsäure andererseits:



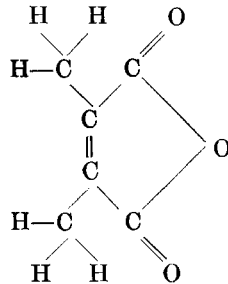
I. Bernsteinsäure.



II. s-Dimethylbernsteinsäure.



III. Maleinsäure.



IV. Pyrocinchonsäure.

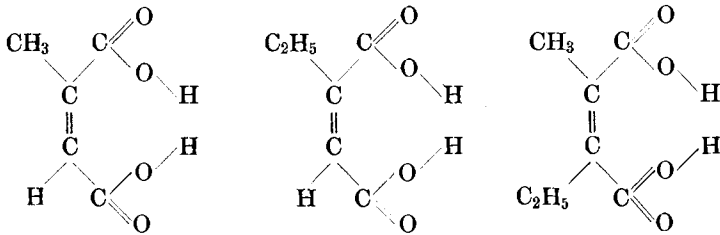
Die methylirten Bernsteinsäuren ordnen sich nach den bekannten Beobachtungen bezüglich der Leichtigkeit der Anhydrisirung in folgende Reihe: Tetramethyl-, Trimethyl-, Dimethyl-, Monomethylbernsteinsäure.

Ich kann hiefür den Satz des Herrn Anschütz: durch Eintritt von Methyl- etc. Gruppen wird die »Vertheilung der Valenz eine derartige, dass Wasser entstehen kann« mit der Abänderung acceptiren: »wird die »räumliche Gruppierung der Atomcomplexe eine derartige, dass Wasser austreten kann und zwar bei einer gewissen Gruppierung schon bei niedriger Temperatur.« Da Dimethylbernsteinsäure sich leichter anhydrisirt als Bernsteinsäure, so ist der Einfluss von Methyl an Stelle von Wasserstoff unverkennbar.

Da Maleinsäure sich leichter anhydrisirt als Bernsteinsäure, so ist das Fehlen des einen Wasserstoffpaares ebenfalls von unverkennbarem Einfluss. Dass endlich Pyrocinchonsäure schon bei gewöhnlicher

Temperatur nur in der Anhydridform existirt, erklärt sich ohne Weiteres, da in ihr der Einfluss des fehlenden Wasserstoffpaares (doppelte Bindung) zu dem im gleichen Sinne wirkenden Ersatz von Wasserstoff durch Methyl oder Brom<sup>1)</sup> im selben Sinne wirkt wie die Wegnahme von HH, das kann wohl in überzeugender Weise erst aufgeklärt werden, wenn die Wirkung ähnlicher Gruppen erforscht sein wird. Die gegebenen vier Formeln stellen gewissermassen symmetrische Systeme dar.

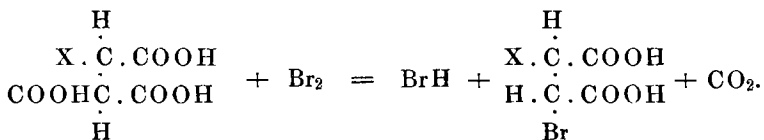
Die anziehenden Wirkungen der verschiedenen Atome und Radicale werden daher auf beide Aethylenkohlenstoffatome dieselben sein und mithin die Resultate all dieser Wirkungen zum Ausdruck kommen in der Entfernung gerade dieser Kohlenstoffatome von einander. Wird diese Entfernung verringert, so werden damit auch die Carboxylgruppen einander genähert. Betrachten wir dagegen die folgenden Symbole:



so wird die Entfernung der C:C-Atome eine andere sein als in den Fällen der Maleinsäure und Pyrocinchonsäure. Daher erscheint es als meine nächste experimentelle Aufgabe, festzustellen, wie steht es mit der Anhydrisirung der Aethylmaleinsäure und Aethylmethylmaleinsäure? Zur Zeit bin ich zwar noch nicht im Stande, diese Frage definitiv zu entscheiden, möchte mir aber zur Reservirung dieses Untersuchungsgebietes die folgenden vorläufigen Mittheilungen über die Methode, welche zu den genannten Verbindungen führt, gestatten.

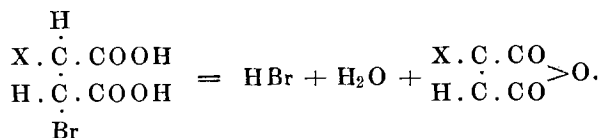
Die Versuche habe ich gemeinschaftlich mit Herrn A. Tigerstedt ausgeführt.

Die Synthese der homologen monosubstituirten Fumarsäuren und Maleinsäuren konnte auf folgendem Weg versucht werden:



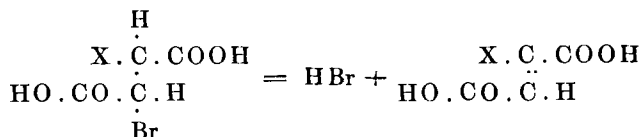
<sup>1)</sup> Dibrommaleinsäure spaltet auch schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasser ab.

Die so erhaltene monobromirte Bernsteinsäure sollte bei der Destillation Bromwasserstoff und Wasser abspalten:



Für  $\text{X} = \text{CH}_3$  wurde vor Kurzem mitgeteilt, dass der Versuch diese Voraussetzung bestätigte, indem auf diesem Wege die Synthese der Citraconsäure gelang.

Die gebromte Säure konnte aber ferner, wenn man ihr Bromwasserstoff entzog, ohne dass zugleich die Bedingungen für die Anhydrisierung gegeben waren, die der Fumarsäure entsprechende Isomere liefern:



Der Versuch bestätigte auch hier die Erwartung. Es wurden nach dem früher mitgetheilten Verfahren 9 g Propenyltricarbonsäure in 30 ccm Wasser gelöst, mit 8 g Brom versetzt und sodann die Kohlensäure am Rückflusskühler verjagt. Die hinterbliebene, gebromte Säure (Gemisch zweier geometrisch-isomeren) wurde ohne weitere Reinigung direct mit concentrirter Salzsäure am Steigrohr im Asbestluftbad bei  $160^\circ$  2 Tage lang gekocht. Nach dem Verdampfen der Säure wurde der aus bräunlichen Krystallen und etwas Syrup bestehende Rückstand auf einer Thonplatte getrocknet, zwischen Papier gepresst und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Hierbei wurde die Mesaconsäure in den charakteristischen Formen erhalten. Die Säure schmolz bei  $202\text{--}203.5^\circ$ , war bromfrei und zeigte alle von der Mesaconsäure bekannten Eigenschaften.

Die Analyse bestätigte die Reinheit.

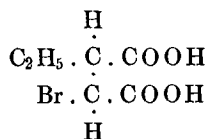
	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$	Gefunden
C	46.2	45.7 pCt.
H	4.6	4.7 »

Nun versuchten wir die beschriebene Methode zur Darstellung der Aethylfumarsäure und Aethylmaleinsäure zu benutzen.

20 g Butenyltricarbonsäure wurden in 55 ccm Wasser gelöst und unter Umschütteln in einer Stöpselflasche allmählich mit 17.1 g Brom (16.8 g berechnet) versetzt und dabei zur Beschleunigung der Reaction vorübergehend auf  $50^\circ$  erwärmt. Nachdem das Brom entfärbt war, wurde die Lösung am Kühler im Wasserbade auf  $70^\circ$  erhitzt, bis die Anfangs lebhaft entwickelte Kohlensäureentwicklung nachliess. Sodann



wurde die Lösung im Vacuum eingedampft. Es hinterblieben nahezu farblose Krystalle, welche abgesogen, getrocknet und einer systematischen, fractionirten Krystallisation mittelst Chloroform unterworfen wurden. Hierbei resultirten schliesslich zwei isomere Säuren, die sich als Bromäthylbernsteinsäuren erwiesen:



Diese beiden Säuren erinnern in ihren Schmelzpunkten und dem Verhalten zu Lösungsmitteln sehr an die beiden Dimethyl- bzw. Diäthylbernsteinsäuren. Auch hier ist die hochschmelzende die schwerer lösliche Modification. Dieselbe schmilzt bei 202.5° (I). Die leichter lösliche Säure schmilzt vorläufig zwischen 111—116° (II).

Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> Br		Gefunden	
		I.	II.
Br	35.6	35.9	34.8 pCt.

Die beiden Säuren geben sowohl beim Erhitzen für sich, als beim Kochen mit Wasser Bromwasserstoff ab, so dass dieselben sich analog wie die Methylverbindung verhalten und voraussichtlich zur Aethylmalein- bzw. -fumarsäure führen werden.

Die Darstellung von disubstituirten Maleinsäuren konnte auf demselben Wege erwartet werden, welcher früher aus Dimethylbernsteinsäure zur Pyrocinchonsäure<sup>1)</sup> geführt hatte.

Wir haben die Reaction mit symmetrischem Aethylmethylbernsteinsäureanhydrid und mit symmetrischem Diäthylbernsteinsäureanhydrid durchgeführt und sind im ersten Falle zu dem Aethylmethylmaleinsäureanhydrid gelangt, welches als nahezu farbloses Oel bei 237° C. (b = 765 mm, Zincke'sches Thermometer ganz in Dampf) destillirt. Durch Auflösen des Anhydrides in Kaliumhydrat und wieder Ausfällen mit Salzsäure wurde das Anhydrid zurückerhalten, so dass der Voraussetzung entsprechend die Säure selbst nicht zu existiren vermag.

Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub>		Gefunden	
C	60.0	60.1	pCt.
H	5.7	5.7	»

Die Titration mit Zehntelnormalbarytlösung und Phenolphthalein als Indicator ergab für 0.1386 g Säure:

Ber. für		Gefunden	
	$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{C} \cdot \text{COO} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{C} \cdot \text{COO} \end{array} > \text{Ba}$		
ccm $\frac{n}{10}$	Ba(OH) <sub>2</sub> : 19.8		19.4 pCt.

<sup>1)</sup> C. A. Bischoff und E. Voit, diese Berichte XXIII, 646.

Das Anhydrid der symmetrischen Diäthylbernsteinsäure lieferte, in analoger Weise behandelt, das schon bekannte Xeronsäureanhydrid, so dass die Reihe der homologen Maleinsäureanhydride nunmehr folgendermaassen vervollständigt ist:

Anhydrid der			
Maleinsäure . . . . .	H.	$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \\ \dot{\text{C}} = \text{CH} \\ \dot{\text{C}} \end{array}$	Siedepunkt 202°,
Citraconsäure . . . . .	CH <sub>3</sub> .	$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \\ \dot{\text{C}} = \text{CH} \\ \dot{\text{C}} \end{array}$	» 214°,
Pyrocinchonsäure . . . . .	CH <sub>3</sub> .	$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \\ \dot{\text{C}} = \dot{\text{C}} \cdot \text{CH}_3 \\ \dot{\text{C}} \end{array}$	» 226°,
Aethylmaleinsäure . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .	$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \\ \dot{\text{C}} = \dot{\text{C}} \cdot \text{H} \\ \dot{\text{C}} \end{array}$	» 229°,
Aethylmethylmaleinsäure	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .	$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \\ \dot{\text{C}} = \dot{\text{C}} \cdot \text{CH}_3 \\ \dot{\text{C}} \end{array}$	» 237°,
Xeronsäure . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .	$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \\ \dot{\text{C}} = \dot{\text{C}} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \dot{\text{C}} \end{array}$	» 242°.

Die Ueberführung der von uns dargestellten Anhydride in ihre Derivate und den Vergleich mit den von R. Fittig<sup>1)</sup> und seinen Schülern neuerdings beschriebenen ungesättigten Säuren haben wir begonnen.

#### 564. O. Ernst: Ueber einige Abkömmlinge des Diphenylamins.

(Eingegangen am 24. November.)

Im neunten Jahrgange dieser Berichte (S. 760) beschrieb Laubheimer ein Nitrochlordiphenylamin, welches genannter Forscher durch Einwirkung von *m-p*-Dinitrochlorbenzol auf Anilin darstellte.

Ich habe, ausgehend von diesem Nitrochlordiphenylamin, schon vor längerer Zeit im Universitätslaboratorium zu Basel einige neue Derivate des Diphenylamins dargestellt, die ich hiermit bekannt geben möchte.

Amidochlordiphenylamin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · NH · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> · NH<sub>2</sub> · Cl.

Die Reduction des Nitrochlordiphenylamins lässt sich leicht durch Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure bewerkstelligen, wenn eine grössere

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 255, 1 ff.