

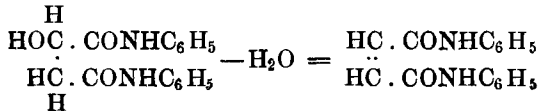
324. C. A. Bischoff: Weitere Beiträge zur Kenntniss der
Fumarsäurereihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 18. Juni.)

Derivate der Fumarsäure.

Im vorigen Jahre¹⁾ wurde eine Verbindung beschrieben, welche entstanden war, als Aepfelsäuredianilid mit Essigsäureanhydrid erhitzt wurde. Nach den Analysenresultaten war die neue Substanz um die Elemente einer Molekel Wasser ärmer als das Ausgangsmaterial. Es hätte daher nahe gelegen, dieselbe als das Dianilid der Fumarsäure oder Maleinsäure zu bezeichnen:



Als Fumarsäuredianilid hatten Anschütz und Wirtz²⁾ eine Substanz beschrieben, welche von ihnen aus Fumarsäurechlorid und Anilin erhalten worden war und welche in vieler Beziehung mit unserem Körper übereinstimmte. Die Spaltung mit Kali im Rohr hatte Anschütz und Wirtz in der That Fumarsäure geliefert. Wir hatten bei der Spaltung mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler eine neue Säure gewonnen, welche nach der Analyse als Fumar-
anilsäure:



hätte aufgefasst werden können. Aber die Eigenschaften dieser Säure stimmten gar nicht überein mit denjenigen, welche Anschütz und Wirtz von der von ihnen gewonnenen Fumaranilsäure (loc. cit. 144) beschrieben haben. Da Anschütz und Wirtz die Entstehung dieser Fumaranilsäure aus dem Maleinanil zwar selbst als eine auf den ersten Blick überraschende Thatsache bezeichnen, aber kein Bedenken tragen, dieselbe als Argument zu verwerthen zur Begründung ihrer Ansicht über die Isomerieverhältnisse der Fumar- und Maleinsäure, glaubte ich nicht daran zu zweifeln zu sollen, dass die Fumaranilsäure von Anschütz und Wirtz wirklich diese Verbindung sei, zumal die genannten Forscher in derselben Abhandlung sehr scharf die Versuche von Michael kritisiren und nachweisen, dass die früher

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2042.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 138.

als Fumarsäure- und Maleinsäuredianilid angesehenen Verbindungen anders zusammengesetzt sind.

Da ich also damals nicht im Stande war, das intermediäre Spaltungsproduct (Schmp. 226—228°) meiner Substanz mit der Fumaranilsäure (Schmp. 187°) zu identificiren, so musste ich eine andere Constitution annehmen und gelangte zu den verdoppelten Formeln, wie sie im vorigen Jahre von mir mitgetheilt worden sind. Einige Zeit nach dem Erscheinen meiner Abhandlung publicirte Anschütz¹⁾ eine Untersuchung, in welcher nunmehr zugegeben wird, dass die früher als Fumaranilsäure beschriebene Verbindung (aus Maleinanilin) in der That Maleinanilsäure sei, während als echte Fumaranilsäure eine neue Substanz aufgeführt wird, welche aus Fumarsäurechlorid und Anilin sich bildete und in ihren Eigenschaften grosse Uebereinstimmung mit meiner sogen. Diphenyldiacipiperazinhomocarbonsäure zeigte.

Dies veranlasste mich, zumal ich auch unterdessen beim *p*-Toluidin und β -Naphthylamin keine Piperazinderivate erhalten konnte, den Vergleich meiner Säure (Schmp. 226—228°) mit der neuen Anschütz'schen Fumaranilsäure (Schmp. 230—231°) durchzuführen und ferner zu constatiren, ob eine Verdoppelung der Formeln gerechtfertigt ist oder nicht.

Ich möchte an dieser Stelle einschieben, dass die von mir angegebenen Analysenzahlen natürlich ebenso gut auf die einfachen Formeln stimmen:

Ber. für Fumarsäuredianilid:		Gefunden					
C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ ²⁾							
C	72.2	71.9	71.9	72.1	72.3	72.3	72.5 pCt.
H	5.3	5.6	5.4	4.8	5.3	5.3	5.2 „
N	10.5	10.7	—	—	—	—	— „

War die zuletzt entwickelte Anschauung richtig und mein Spaltungsproduct des Aepfelsäuredianilids in der That Fumarsäuredianilid, so musste sich I) dieser Körper analog dem Fumarsäuredianilid von Anschütz in Anilin und Fumarsäure spalten lassen II) die neue Anschütz'sche Fumaranilsäure musste identisch sein mit meiner Säure (loc. cit. Cap. LIX.) und musste auch aus dem Anschütz'schen Fumarsäuredianilid dargestellt werden können. Die im Folgenden beschriebenen, von Herrn Dr. A. Hausdörfer ausgeführten Versuche zeigen die Erfüllung dieser Forderungen.

Um die Spaltung meiner Substanz (loc. cit. Cap. LVIII) bis zur Fumarsäure durchzuführen, habe ich, um möglichen Umlagerungen auszuweichen, die Spaltung nicht im Druckrohr vorgenommen, sondern

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 259, 141.

²⁾ In der früheren Mittheilung sind durch ein Versehen die Decimalstellen der berechneten Werthe falsch angegeben worden.

hierzu ein Agens gewählt, welches uns auch in der Piperazingruppe gute Dienste geleistet hat, wie später mitgetheilt werden wird.

Das Anilid wurde in Amylalkohol gelöst und metallisches Natrium eingetragen. Nach zweistündigem Erwärmen wurde die Reaktionsmasse abgekühlt und mit Aether gefällt. Das hierbei ausgeschiedene Natriumsalz wurde mit Aether gewaschen, später durch Salzsäure zersetzt und die dabei freiwerdende organische Säure mit Aether aufgenommen. Die aus den ätherischen Lösungen hinterbleibenden bräunlichen Nadeln wurden wiederholt aus Wasser umkrystallisirt und stellten zuletzt reine Fumarsäure dar:

Ber. für $C_4H_4O_4$	Gefunden
C 41.4	41.3 pCt.
H 3.5	3.5 »

Zur Identificirung der Fumaranilsäure wurde dieselbe zunächst aus dem nach dem Verfahren von Anschütz und Wirtz erhältlichen Fumarsäure-dianilid dargestellt. Dieser Versuch, welchen Anschütz auch in seiner letzten Publication nicht angeführt hat, war deswegen nothwendig, weil Anschütz angiebt, die Fumaranilsäure gehe beim Erwärmen mit alkoholischer oder wässriger Kalilauge in Fumarsäure über, während wir gerade die Fumaranilsäure trotz eines Ueberschusses von alkoholischem Kali bei unseren früheren Spaltungsversuchen isoliren konnten. Es hat sich nun gezeigt, dass auch das Anschütz'sche Fumarsäure-dianilid die Fumaranilsäure liefert.

Aus dem Maleinsäureanhydrid wurde durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid das Fumarsäuredichlorid dargestellt, aus diesem durch Einwirkung von Anilin das Dianilid.

Das Product zeigte die von Anschütz und Wirtz beschriebenen und auch von uns an dem aus Aepfelsäure gewonnenen Körper beobachteten Eigenschaften. Bei fortgesetzter Reinigung gelang es indess, feine Nadelchen zu erhalten, welche unter vorhergehender Bräunung erst bei $313-314^{\circ}$ schmolzen.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
C 72.2	71.9 pCt.
H 5.3	5.5 »

Zur Spaltung wurde 1 Molekül Dianilid und 2 Moleküle Kali (in zehncprocentiger alkoholischer Lösung) 3 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Hierbei trat fast vollständige Lösung ein: Anilin war durch den Geruch und die Carbylaminreaction zu erkennen. Nach dieser Zeit wurde eingedampft, dann die Masse mit Wasser aufgenommen, von einer geringen Menge unveränderten Dianilids abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure gefällt. Die so erhaltene Säure wurde mehrmals aus Aether und heissem Wasser umkrystallisirt und schmolz in Uebereinstimmung mit Anschütz' Angaben bei $230-232^{\circ}$. Ein

genauer Vergleich mit der früher erhaltenen Säure ergab vollständige Uebereinstimmung. Um nun zu constatiren, dass die Säure in der That einbasisch war, liess ich durch Herrn P. Walden das Leitvermögen des Natriumsalzes beider Säuren bestimmen.

Fumaranilsaures Natron.

	aus Aepfelsäure	aus Fumarsäure
ν	μ	μ
32	64.32	63.89
64	67.60	67.10
128	69.62	69.20
256	71.13	70.70
512	73.05	72.70
1024	74.38	74.05

$$\Delta_{32-1024} = 10.06; \quad \Delta = 10.16.$$

Nach den Untersuchungen Ostwald's¹⁾ beträgt der Zuwachs Δ der molecularen Leitfähigkeit der Natronsalze zwischen $\nu = 32$ und $\nu = 1024$:

für einbasische Säuren: Δ etwa 10.

» zwei » » » » 18—20.

Hieraus geht hervor, dass die Säure einbasisch ist, und aus der oben angeführten Identität ist zu schliessen, dass sich die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Aepfelsäuredianilid in der Weise vollzieht, wie es die eingangs gegebene Gleichung veranschaulicht.

Mit dieser Aufklärung der Reaction ist auch der Unterschied weggeräumt, welcher nach meiner früheren Auffassung zwischen dem Dianilid und dem *p*-Ditolid der Aepfelsäure zu bestehen schien. Dass die aus letzterem Körper erhaltene wasserärmere Substanz in der That, wie früher²⁾ angenommen, das Fumarsäure-*p*-ditolid war, ist weiterhin durch die Synthese dieses Körpers aus Fumarsäurechlorid erhärtet worden.

Die Einwirkung von Paratoluidin auf Fumarsäurechlorid lieferte in ätherischer Lösung unter heftiger Reaction einen gelben festen Körper. Derselbe wurde mit Aether ausgewaschen, sodann mit Wasser und zuletzt einige Male mit Alkohol ausgekocht. Das hinterbleibende weisse Pulver, welches bei 330° im Schmelzröhrchen unverändert blieb und erst bei dieser Temperatur anfang schwarz zu werden, wurde aus Anilin umkrystallisirt und stellte nach dem Waschen mit Alkohol farblose Nadeln dar, welche in allen Eigenschaften mit dem früher erhaltenen Körper übereinstimmten. Die Analyse bestätigte die angenommene Zusammensetzung.

¹⁾ Zeitschrift für physik. Chem. I, 74, 97, II 840, 901.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2045.

Fumarsäure-*p*-ditolid

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$		Gefunden	
C	73.5	72.9	— pCt.
H	6.1	6.2	— »
N	9.5	— 9.5	9.5 »

Fumarsäure- α -dinaphtalid,

Herr Fehrmann hat die im vorigen Jahre ¹⁾ erwähnten Versuche fortgesetzt und hierbei gefunden, dass das damals beschriebene Acetylproduct nicht der einzige Körper ist, welcher sich beim Erhitzen des Aepfelsäuredinaphtalides mit Essigsäureanhydrid bildet. Nachdem die Reaction durch 6—7 stündiges Erhitzen am Rückflusskühler auf 135—140° zu Ende geführt worden war, wurde mit Eisessig, dann mit verdünntem Ammoniak und schliesslich mit Wasser gewaschen. Aus dem ungelösten Antheile, welcher 55—60 pCt. der angewandten Menge betrug, wurde durch partielles Lösen in Alkohol unter öfterer Wiederholung dieser Operation ein in Alkohol löslicher Antheil erhalten, welcher das früher schon erwähnte Acetylproduct darstellte.

Acetyläpfelsäure- α -dinaphtalid,

Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$		Gefunden	
C	73.2	73.2	73.2 — pCt.
H	5.2	5.2	5.3 — »
N	6.6	—	— 6.5 »

Von den Eigenschaften der Verbindung ist nachzutragen, dass dieselbe, ohne zu schmelzen, auf 232° erhitzt werden konnte. Dass früher der Schmelzpunkt 223—224° angegeben worden war, rührte von der weiter unten zu beschreibenden Zersetzung der Substanz her.

Der in Alkohol schwerer, oder richtiger gesagt nahezu unlösliche Theil der Reactionsmasse war auch in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Eisessig löste ihn in geringer Menge, besser gelöst wurde er von Nitrobenzol und Anilin. Aus letzterem Mittel schied sich beim Erkalten der Lösung ein feines krystallinisches Pulver ab, welches nach dem Waschen mit Alkohol rein war. Die Substanz

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2046.

blieb im Capillarrohr erhitzt bis 360° unverändert. Nach der Analyse lag das Fumarsäuredinaphtalid vor:

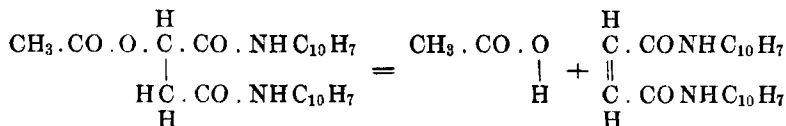
Berechnet für C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂		Gefunden	
C	78.7	78.4	78.4 pCt.
H	4.9	5.1	5.2 »

Die Spaltung des Körpers mit 10procentiger alkoholischer Kalilösung im Rohr bei 100° lieferte deutlich α -Naphtylamin. Bei Verwendung von 3.5 g und 4 Mol. Kali war nach zweistündigem Erhitzen die Reaction noch nicht vollendet. Die Masse wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand zur Entfernung des Naphtylamins mehrfach mit Aether ausgezogen und der in Aether unlösliche Trockenrückstand mit Alkohol ausgezogen. Hierbei ging ein Körper mit brauner Farbe in Lösung, welcher nach dem Abdampfen des Alkohols als dunkelgefärbtes Harz zurückblieb. Derselbe war in Wasser löslich und stellte ein Kalisalz dar, aus welchem durch Salzsäure eine Säure freigemacht werden konnte, die in Wasser schwer löslich war, aus Aceton in feinen Nadeln krystallisirte, ihrer geringen Menge wegen aber nicht weiter untersucht wurde. Sie dürfte wohl die Fumarnaphtylsäure sein.

Der in Alkohol unlösliche Theil der Reactionsmasse wurde mit Wasser behandelt und hierdurch das unzersetzte Dinaphtalid (circa 0.5 g) abgeschieden. Aus der wässrigen Lösung des Kalisalzes fiel auf Salzsäurezusatz die Fumarsäure aus, welche, in der üblichen Weise gereinigt, alle Eigenschaften der gewöhnlichen Fumarsäure zeigte.

Es handelte sich schliesslich noch darum, zur Aufklärung der Reaction zu erfahren, ob das Fumarsäuredinaphtalid direct aus dem Aepfelsäuredinaphtalid entsteht, bevor das Acetylproduct sich bildet, oder ob das Fumarsäurederivat als Spaltungsproduct des Acetylkörpers anzusehen ist. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Aepfelsäuredinaphtalid waren, wie oben angegeben, 55—60 pCt. des Gemisches beider Körper entstanden. Das Gemisch liess sich durch Alkohol in circa 40 pCt. Acetylproduct und 60 pCt. Fumarsäurederivat zerlegen. Dies Verhältniss war aber kein constantes, sondern abhängig von der Dauer und der Temperatur des Erhitzens: oberhalb 140° wurde vorzugsweise das Fumarsäurederivat gebildet.

Das oben erwähnte Verhalten des Acetyläpfelsäuredinaphtalides beim Erhitzen im Capillarrohrchen liess es wahrscheinlich erscheinen, dass dasselbe sich bei der früher als Schmelzpunkt angegebenen Temperatur nach folgender Gleichung spalte:



Dies ist in der That der Fall. Als die Substanz im Oelbade auf 240—250° erhitzt wurde, destillierte eine wasserhelle Flüssigkeit, welche sauer reagierte, von Natronlauge klar gelöst wurde und mit Eisenchlorid, sowie mit Alkohol und Schwefelsäure die charakteristischen Reactionen der Essigsäure gab. Der Destillationsrückstand wurde durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Nitrobenzol gereinigt und erwies sich als identisch mit dem zuvor beschriebenen Fumarsäuredinaphtalid.

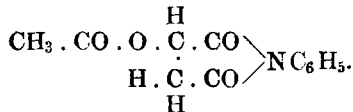
Berechnet für	$C_{24}H_{38}N_2O_2$	Gefunden
C	78.7	78.3 pCt.
H	4.9	5.1 »

Bei der Spaltung mit Alkali lieferte auch dieses Product Fumarsäure und α -Naphtylamin.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche waren ursprünglich unternommen worden, um zu erfahren, ob die Derivate der Aepfelsäure gemäss der früher ¹⁾ gegebenen Gleichung in Piperazinkörper übergeführt werden könnten. Nachdem sich nunmehr herausgestellt hat, dass dies nicht der Fall ist, habe ich keinen Grund, das Studium dieser Verbindungen, über welche ja auch Herr Anschütz arbeitet, fortzusetzen.

Ich möchte schliesslich noch zwei Derivate erwähnen, welche unterdessen von Herrn Grünberg durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Malanil und Mal- α -naphtyl dargestellt worden sind.

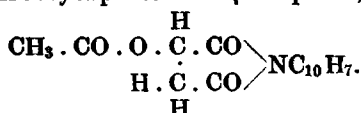
Acetäpfelsäureanil,



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Malanil (Schmp. 170°) in Benzol gelöst und mit einer molecularen Menge Acetylchlorid im Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Abdunsten des Benzols hinterblieb ein farbloser krystallinischer Körper, welcher in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, nur in kaltem Wasser schwer löslich war. Derselbe schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 137°.

Berechnet für	$C_{12}H_{11}NO_4$	Gefunden
C	61.8	61.8 61.6 61.7 pCt.
H	4.9	5.0 4.9 5.0 »

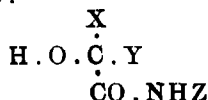
¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2041.

Acetyläpfelsäure- β -naphthil,

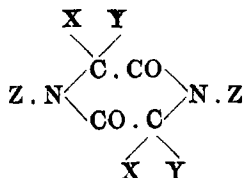
Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Benzollösung des früher ¹⁾ beschriebenen Äpfelsäure- β -naphthils resultirten farblose Blättchen, welche in Wasser schwer löslich waren und nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 116° unter Gasentwicklung schmolzen.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₃ NO ₄		Gefunden	
C	67.8	67.1	— pCt.
H	4.6	4.7	— „
N	4.9	—	5.2 „

In einer späteren Mittheilung werde ich zeigen, dass auch die einbasischen α -Oxysäuren in ihren Verbindungen mit primären aromatischen Basen vom Typus



bei dem Versuch, durch Wasserabspaltung Ringe von folgender Constitution



zu erzeugen, sich anders verhalten, was im Hinblick auf die Theorie der Ringschliessung von Bedeutung ist.

Darstellung der Säuren C_nH_{2n-2}O₄ vom Malonsäureester ausgehend.

Vor längerer Zeit ²⁾ habe ich die Synthese der Fumarsäure aus dem Chloräthyltricarbonsäureester beschrieben.

In der betreffenden Abhandlung war darauf hingewiesen worden, dass die Menge ³⁾ der erhaltenen Fumarsäure fast genau der aus der Theorie berechneten entspricht. Das Auftreten von Maleinsäure war nicht zu constatiren. Im vorigen Jahre ⁴⁾ habe ich dann über die

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2047.

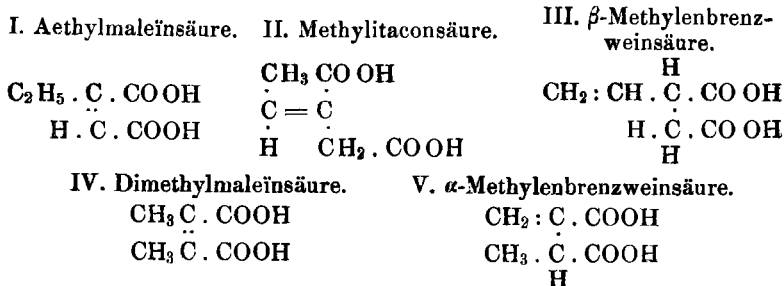
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 46.

³⁾ l. c. ist Zeile 6 v. o. 10 statt 5 zu lesen.

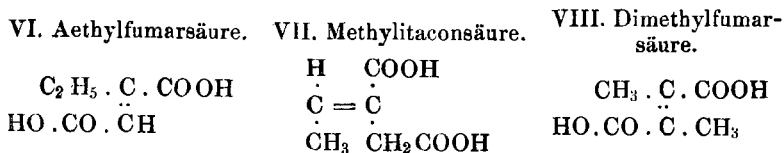
⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 1939.

Synthese der Mesoconsäure und Citraconsäure aus dem Chlorpropenyltricarbonsäureester berichtet und die Darstellung der nächsten Homologen aus dem Chlorbutenyltricarbonsäureester in Aussicht gestellt. Von diesen Säuren der Formel $C_6H_8O_4$ sind der Theorie nach folgende zu erwarten:

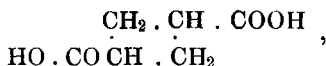
a) Structurisomere:



b) Geometrisch Isomere:



Bei dieser Aufstellung sind die isomeren, durch ringförmige Verkettung gesättigt erscheinenden Derivate, wie z. B. die von Markownikoff und Krestownikoff¹⁾ beschriebene Tetrylendicarbonsäure



ferner die Homologen der Glutaconsäure, nicht berücksichtigt. Sieht man von diesen ab, so war von den nach der Theorie zu erwartenden Säuren am längsten bekannt die sub IV formulierte Dimethylmaleinsäure, welche als Pyrocinchonsäure in der Form ihres Anhydrides auf verschiedenen Wegen erhalten worden war. Ferner hatte Fittig²⁾ im Verein mit Fränkel, von dem Acetaldehyd und der Bernsteinsäure ausgehend, die Säure No. I dargestellt und als Methylcitraconsäure, Schmp. 100—101°, beschrieben. Durch Erhitzen dieser Substanz mit Wasser im Rohre waren die Genannten weiter zu der Methylitaconsäure, Schmp. 167°, gelangt, von der es zunächst unentschieden bleiben muss, ob ihr die Raumformel II oder VII zuertheilt werden soll. Endlich hatten die erwähnten

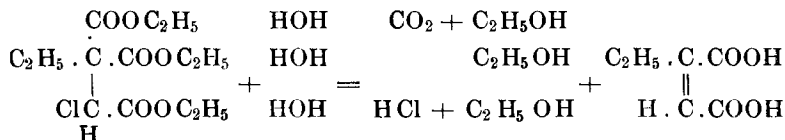
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 333.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 255, 33.

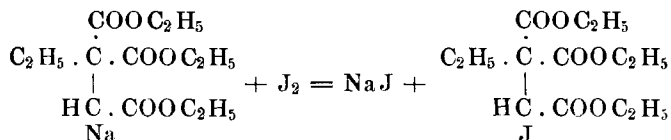
Forscher durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Methylcitraconsäure noch eine bedeutend höher schmelzende Säure (Schmp. 194 bis 196°) erhalten, welche zwar nicht weiter untersucht werden konnte, für die sie jedoch der Analogie nach mit Recht die Constitution VI annehmen und deswegen die Säure mit dem Namen *Methylmesaconsäure* bezeichnen. Die Umlagerungserscheinungen waren hier dieselben, wie sie von der Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure bekannt sind. Merkwürdiger Weise haben alle Versuche, in analoger Weise die Dimethylmaleinsäure (IV) in die isomeren V und VIII überzuführen, sowohl Otto und Beckurts als neuerdings auch mir fehlgeschlagen.

Was endlich die Säure No. III betrifft, so war es nach Allem, was wir über den Eintritt der doppelten Bindung wissen, ausgeschlossen, dass dieselbe durch die Fittig'sche oder meine Reaction erhalten werden konnte. Zur Gewinnung der Säuren I, II, VI und VII habe ich verschiedene Wege eingeschlagen, welche durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden sollen:

A. Chlorbutenyltricarbonsäureester mit Salzsäure verseift:

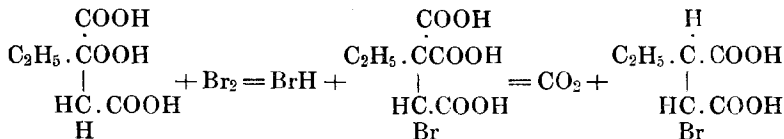


B. Natriumbutenyltricarbonsäureester + Jod in ätherischer Lösung:



daraus durch Verseifung: $\text{HJ} + 3 \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{COOH}$
 \parallel
 $\text{HC} \cdot \text{COOH}$

C. Brombutenyltricarbonsäure + Brom:

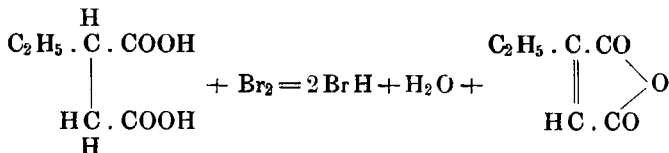


letztere (2 geometrisch Isomerie)

a) mit concentrirter Salzsäure: Aethylfumarsäure und Aethylmaleinsäure,

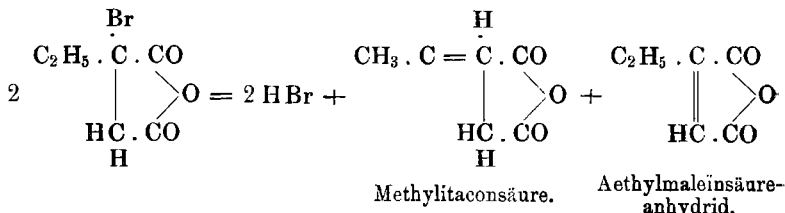
b) mit alkoholischem Kali: Aethylmaleinsäure.

D. Aethylbernsteinsäure am Steigrohr bromirt und dann destillirt:



Aethylmaleinsäureanhydrid.

E. Aethylbernsteinsäureanhydrid in Chloroformlösung im Rohr bei 140° bromirt und dann destillirt:



Bei der Isolirung der genannten Reactionsproducte stellte es sich heraus, dass dieselben mit den zuvor erwähnten Fittig'schen Säuren identisch waren, wodurch die von Fittig angenommenen Formeln eine neue Stütze erhalten.

Ich gehe nun zur kurzen Beschreibung der einzelnen Versuche über.

A. Chlorbutenyltricarbonsäureester.

Die Ausbeute an diesem früher beschriebenen Körper wird, seiner Zersetzlichkeit wegen, auch nicht erhöht, wenn man das Chlorirungsproduct im Vacuum destillirt. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass bei der Temperatur, bei welcher das Chlor wirkt, schon theilweise Kohlensäure abgespalten wird. Der Ester siedet bei 13 mm Druck bei 193°. Zur Verseifung wurden 45 g Ester mit 45 ccm Salzsäure (1.2 spec. Gewicht) und 50 ccm Wasser am Rückflusskühler so lange gekocht, bis alles Oel verschwunden war. Sodann wurde die Salzsäure im Vacuum aus dem Wasserbad abdestillirt und der braungefärbte syrupöse Rückstand der fractionirten Krystallisation unterworfen. Durch mehrmaliges Behandeln mit Chloroform und Ligroin wurden geringe Mengen hochschmelzender, schwer löslicher Antheile entfernt, während die allmählich aus den Chloroformmutterlaugen sich ausscheidenden Antheile sehr weite Schmelzpunktsintervalle zeigten. Nach qualitativen Reactionen lag der Hauptmenge nach Aethylmaleinsäure vor, zu deren Isolirung die gesammten Rückstände der Destillation unterworfen wurden. Hierbei wurde das früher beschriebene Anhydrid der Säure gewonnen und zwischen 225 und 235° aufgefangen. Ein Theil dieses Anhydrides wurde mittelst concentrirter Kalilösung in das Kalisalz verwandelt. Nach dem Ansäuern mit der

berechneten Menge Salzsäure wurde mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung im Vacuum verdunstet. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde schliesslich neben geringen Mengen, welche erst bei 115° klar schmolzen, die Aethylmaleinsäure isolirt. Dass die so gewonnene Säure, deren Schmelzpunkt anfangs niedriger gefunden wurde, als Fittig angegeben hat, in der That mit der Fittig'schen Säure identisch war, ging daraus hervor, dass ein anderer Theil der Anhydridfraction, mit Wasser im Rohr auf $140-150^{\circ}$ erhitzt, die schwerer lösliche Methylitaconsäure Fittig's (Schmp. $166-167^{\circ}$) lieferte.

Die Eigenschaften und die Analysen der Säuren sind weiter unten zusammengestellt.

B. Einwirkung von Jod auf Natriumbutenyltricarbonsäureester.

Durch diese Reaction ist die von mir im vorigen Jahre¹⁾ erwähnte Lücke nunmehr ausgefüllt worden. Die Voraussicht, dass die Alkylsubstitute des Aethenyltricarbonsäureesters nicht wie letzterer Ester selbst, sondern wie Alkylmalonsäureester reagiren würden, hat sich bestätigt. Ich möchte an dieser Stelle noch nachtragen, dass ich unterdessen das früher aus dem Jodäthylmalonsäureester gewonnene äthyltartronsaure Baryum²⁾ in ätherischer Suspension durch Chlorwasserstoffgas zersetzt und durch Verdunsten des ätherischen Filtrates die freie Aethyltartronsäure (Schmp. 98°) mit den von M. Guthzeit angegebenen Eigenschaften erhalten habe.

Ferner möchte ich hier noch anführen, dass von Polko³⁾ der Schmelzpunkt der Butenyltricarbonsäure (119°) zu niedrig angegeben ist. Die sehr sorgfältig gereinigte Säure schmilzt unter Kohlensäureentwicklung bei 141° . Auch der Schmelzpunkt der Isobutenyltricarbonsäure (120°) ist von Barnstein⁴⁾ zu niedrig angegeben. Dieselbe schmilzt⁵⁾ unter Gasentwicklung bei 148° .

Zur Ausführung der in der obigen Gleichung B skizzirten Reaction wurden 82 g Butenyltricarbonsäureester mit 375 ccm absolutem Aether verdünnt und mit 6.9 g Natriumdraht versetzt. Nach 3 Stunden hörte die Wasserstoffentwicklung auf und 1.5 g Natrium war ungelöst geblieben. Sodann wurde eine 10 procentige Jodlösung zugesetzt und unter fortwährendem Schütteln die Entfärbung derselben erzielt. Als die Entfärbung nicht mehr eintrat, waren 72 g Jod ver-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1932.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 129.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 116.

⁴⁾ loc. cit. p. 129.

⁵⁾ Diese Berichte XXIII, 1948.

braucht. Würde das Jod nur an das Natrium gebunden worden sein, so dass die Esterreste sich zu einem sechsbasischen Derivat wie beim Aethenyltricarbonsäureester vereinigt hätten, so wären nur ca. 30 g Jod erforderlich gewesen; da die Endreaction keine sehr scharfe ist, so wurde eben mehr als das Doppelte verbraucht. Der jodirte Ester zersetzte sich auch beim Destilliren im Vacuum unter starker Jodentwickelung, so dass derselbe nach dem Auswaschen des Jodnatriums lediglich durch Erhitzen im Wasserbad vom Aether befreit und sodann ohne weitere Reinigung mit Barytwasser (300 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 600 ccm Wasser, 110 g Ester) im Autoclaven verseift wurde. Nach 7 stündigem Erhitzen auf 4—5 Atmosphären war die Verseifung beendet. Von dem entstandenen Niederschlag wurde abfiltrirt und derselbe gewaschen, bis kein Jodbaryum mehr nachweisbar war. Aus dem Filtrat wurde durch Kohlensäure der Barytüberschuss gefällt und nach abermaliger Filtration in einem aliquoten Theile das Jod nach der Volhard'schen Methode bestimmt. Hierbei resultirten 33 g Jod, während die in Arbeit genommene Menge des Esters 36 g hätte enthalten müssen. Die Hauptmasse der Verseifungsproducte war in dem in der Hitze schwer löslichen Baryumsalz enthalten, dasselbe wurde mit Schwefelsäure genau zerlegt und nach dem Abfiltriren abdestillirt. Aus den hierbei erhaltenen Anhydridfractionen resultirten nach der Ueberführung in die Säure durch heisses Wasser und Verdunsten des letzteren farblose Krystalle, welche sich durch den Schmelzpunkt, die Analyse, das Leitvermögen, das Verhalten der Salze und die Fähigkeit, durch Kaliumpermanganat sofort oxydirt zu werden, als ein Gemenge von Aethylbernsteinsäure und Aethylmaleinsäure erwiesen. Die Isolirung der letzteren im reinen Zustand bot verschiedene Schwierigkeiten, so dass ich auf die Beschreibung derselben verzichte.

C. Abspaltung von Bromwasserstoff aus den beiden Bromäthylbernsteinsäuren.

Vorversuche hatten ergeben, dass aus den beiden früher erwähnten Bromäthylbernsteinsäuren¹⁾ durch Entziehung von Bromwasserstoff nicht je ein einziger Körper, sondern meist ein Gemisch von ungesättigten isomeren Säuren entstand. Ich hatte daher auf die Durchführung der nicht ganz leichten Trennung der beiden isomeren Bromsäuren in soweit verzichtet, als ich zur Darstellung der Aethylfumar-säure nicht die reinste, bei 202° schmelzende Bromsäure, sondern die oberhalb 185° schmelzenden Antheile verwendete.

20 g Bromsäure wurden mit 50 ccm concentrirter Salzsäure im Asbestbade zwei Tage lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten hatten sich kleine warzige Krystalle abgeschieden, welche

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3422.

bei 193—195° schmolzen und kein Brom mehr enthielten. Das Filtrat hatte bei weiterem 24stündigen Kochen keine Abscheidung mehr in der Kälte ergeben und wurde daher direct abdestillirt. Hierbei entwichen Ströme von Brom- und Chlorwasserstoff und dann destillirte mit der wässerigen Salzsäure ein fast farbloses Oel über, welches untersank und als ein Anhydrid sich erwies. Die Menge der daraus erhaltenen Säure war aber wegen der Verluste, welche bei der Trennung von den Halogenverbindungen unvermeidlich waren, eine sehr geringe. Die Destillation war nur so lange fortgesetzt worden, bis ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer 135° zeigte. Der syrupöse Rückstand wurde längere Zeit im Vacuum über Natronkalk und Schwefelsäure stehen gelassen und lieferte schliesslich Krystalle, welche in Wasser schwer löslich waren, beim Waschen mit Chloroform ihren Schmelzpunkt mehr und mehr erhöhten und nach öfterem Umkrystallisiren aus heissem Wasser kurze farblose Prismen vom Schmelzpunkt 193—195° darstellten. Die Analyse ergab die für die Formel der Aethylfumarsäure berechneten Werthe (s. u.).

Aus den wässerigen und den Chloroformlösungen schieden sich beim Verdunsten niedriger schmelzende Antheile aus, aus welchen schliesslich — in geringer Menge — die Aethylmaleinsäure isolirt werden konnte. Ein beträchtlicher Theil der Reactionsmasse war auch nach langer Zeit noch braun und syrupös, so dass sich diese Methode nur zur Gewinnung der Aethylfumarsäure empfiehlt.

Zur Gewinnung der Aethylmaleinsäure wurden 5 g der hochschmelzenden und 5 g der niedrighschmelzenden Bromsäure mit je 5 g Kalihydrat (in 25 cem Alkohol gelöst) erwärmt. Die Temperatur stieg freiwillig und Bromkalium schied sich ab. Nach Beendigung der Reaction wurde eingedampft, der Alkohol durch nochmaliges Einkochen mit Wasser vollständig verdampft und das hinterbleibende Kaliumsalz mit der berechneten Menge concentrirter Salzsäure in der Kälte zersetzt, sodann die frei gewordene organische Säure mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung im Vacuum verdunstet. Da der Rückstand sehr lange Zeit nicht krystallisiren wollte, wurde derselbe direct destillirt, wobei nach dem Uebergehen des Wassers fast Alles bei 230° als hellgelbes Oel destillirte. Das Oel löste sich in heissem Wasser. Die Lösung zeigte die Reactionen der Aethylmaleinsäure und gab im Vacuum verdunstet Krystalle, welche sich als identisch mit der Aethylmaleinsäure erwiesen. Bei der Reinigung derselben wurden noch geringe Antheile gefunden, welche erst bei 112° klar geschmolzen waren.

D. Bromirung der Aethylbernsteinsäure.

Bei der Ausführung dieser Reaction zeigte sich der Unterschied zwischen den mono- und disubstituirten Bernsteinsäuren auf's Aller-

deutlichste. Aus den letzteren entstehen die ungesättigten Derivate: Pyrocinchonsäure und Xeronsäureanhydrid direct beim Bromiren in der Hitze und die Abspaltung von Bromwasserstoff ist nach zweimaliger Destillation fast vollendet; bei der Aethylbernsteinsäure dagegen ist auch nach oft wiederholter Destillation noch nicht aller Bromwasserstoff abgespalten. Da unterdessen mein Vorrath an Aethylbernsteinsäure erschöpft war, stellte ich mir dieselbe auf's Neue dar und zwar der Billigkeit wegen aus Acetessigester unter Combination der von Huggenberg¹⁾ und Thorne²⁾ angegebenen Methoden: 46 g Natrium, 700 ccm Alkohol, 260 g Acetessigester und 380 g Brombuttersäureester reagirten nach 7stündigem Kochen neutral. Die Ausbeute an Aethylacetsuccinsäureester betrug nach zweimaliger Destillation: 264 g zwischen 255 und 265° bei 767 mm aufgefangen.

Zur Verseifung wurden 500 g Kali in 200 ccm Wasser in einer geräumigen Schale heiss gelöst, sodann 400 g Ester in kleinen Portionen hinzugegossen. Die Temperatur hielt sich zwischen 120—126°. Der Alkohol verdampfte, und als die letzte Portion eingegossen war (nach 15 Minuten), war die Verseifung beendet. Nun wurde mit verdünnter Salpetersäure ganz schwach angesäuert und mit einer 830 g Bleinitrat enthaltenden Lösung gefällt. Der dicke Niederschlag setzte sich über Nacht ab und wurde dann durch die Filterpresse filtrirt, angesäuert zur Entfernung des ketonsauren und essigsauren Bleis und noch feucht mit Schwefelsäure genau zersetzt. Das Filtrat vom Bleisulfat wurde auf dem Wasserbad eingedampft und lieferte 50 pCt. der theoretischen Menge an Aethylbernsteinsäure, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether zur weiteren Verarbeitung genügend rein war.

Die Bromirung fand in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen statt, in welchem 15 g Säure geschmolzen und unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf 200° nach und nach aus einem Capillartrichter mit 16 g Brom versetzt wurden. Das Reactionsproduct wurde destillirt, das Destillat (Anhydrid) durch in heissem Wasser suspendirtes Baryumcarbonat in das Baryumsalz verwandelt und die Lösung desselben eingedampft. Durch Zersetzung des Baryumsalzes mit Salzsäure, Ausziehen mit Aether, wurden farblose Krystalle erhalten, welche alle Eigenschaften der Aethylmaleinsäure zeigten. Höher schmelzende Producte (Methylitaconsäure) waren nicht beobachtet worden.

E. Bromirung des Aethylbernsteinsäureanhydrides im Rohr.

Das Aethylbernsteinsäureanhydrid wurde aus der trockenen Säure mittelst Acetylchlorid dargestellt. Nachdem durch Erhitzen im Wasser-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 146.

²⁾ Chem. Soc. 39, 337.

bade vollständige Lösung erzielt worden war, wurde zweimal rectificirt und das Anhydrid (Sdp. 244—245°) zwischen 240 und 248° aufgefangen. 36 g desselben wurden mit 40 g Chloroform und 46 g Brom versetzt und die Mischung in Einschmelzröhren 5 Stunden auf 130—140° erhitzt. Nach dieser Zeit war die Farbe des Broms verschwunden. Hierauf wurde der Bromwasserstoff im Vacuum weggesogen und das Chloroform aus dem Wasserbad abdestillirt. Zur vollständigen Abspaltung des Bromwasserstoffes aus dem zuerst gebildeten Bromäthylbernsteinsäureanhydrid wurde eine Stunde lang am Steigrohr auf 160—170° erhitzt und dabei gleichzeitig auf das Entweichen von Kohlensäure geprüft. Es konnte nämlich das Aethylmaleinsäureanhydrid in Dipropylmaleinsäureanhydrid übergehen — eine Reaction, durch welche Fittig bekanntlich von der Citraconsäure aus zur Xeronsäure gelangt war.

Die Entwicklung von Kohlensäure begann hier erst bei 180°. Es wurde deswegen gleich die Temperatur auf den Siedepunkt des Aethylmaleinsäureanhydrides gesteigert und so ein zwischen 220 und 250° übergehendes hellgelbes Oel erhalten (28 g). Bei der Destillation fand eine starke Bromwasserstoffentwicklung statt. Der Rückstand im Kolben war unbedeutend (1.5 g).

Bei der zweiten Destillation trat nur noch wenig Bromwasserstoff auf, die einzelnen Fractionen waren nahezu farblos, der Rückstand (0.3 g) sehr gering. Das Destillat war kein einheitlicher Körper, wie sich sowohl aus den Siedepunktsintervallen als später bei der Ueberführung in die Säuren herausstellte. Es wurden erhalten:

I. {	—220°: 0.8 g	II. 232—238°: 5.8 g	}	Sa. 26.3 g
	220—226°: 1.8 »	III. 238—244°: 4.5 »		
	226—232°: 5.6 »	IV. 244—265°: 7.8 »		

Fraction I und IV wurden mit der dreifachen Menge Wasser am Steigrohr gekocht, bis Lösung erfolgte, dann wurde von einer geringen Trübung durch ein nasses Filter abfiltrirt und das Filtrat aus dem Wasserbade im Vacuum destillirt. Hierbei stellte sich heraus, dass wenn die Temperatur des Wasserbades 85° nicht überstieg, mit dem Wasser so gut wie keine organische Säure überdestillirte. Stieg die Temperatur des Bades aber höher, so kamen mit den letzten Wasserantheilen dicke Oeltropfen, d. h. die Säure spaltet sich bei dieser Temperatur und bei Anwesenheit von Wasser schon in beträchtlicher Menge in ihr mit Wasserdämpfen flüchtiges Anhydrid. Der Destillationsrückstand von Fraction IV erstarrte noch in der Wärme zu glänzenden Nadeln, welche sich bei der Reinigung durch Wasser und Chloroform als die Methylitaconsäure, Schmp. 166—167°, erwiesen. Aus den Mutterlaugen dieser Säure wurde eine geringe Menge Aethylmaleinsäure gewonnen.

Fraction I lieferte, in analoger Weise behandelt, zuletzt aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin umkrystallisirt, sternförmig vereinigte Nadeln, welche anfangs bei 87° schmolzen, aber durch weiteres Umkrystallisiren aus Chloroform den Schmelzpunkt auf 98.5° erhöhten. Es war dies, wie sich bei dem Vergleiche herausstellte, die Aethylmaleinsäure. Die Fractionen II und III bestanden aus Gemengen beider Säuren, Aethylfumarsäure (Schmp. $193-195^{\circ}$) war nicht aufzufinden.

Eigenschaften der Aethyl-Malein- und -Fumarsäure.

Die nach einer der im Vorstehenden beschriebenen Methoden erhaltene Aethylmaleinsäure zeigte alle Eigenschaften, welche Fittig und Fränkel von der Methylcitraconsäure beschreiben. Durch die dankenswerthe Freundlichkeit des Hrn. Prof. Fittig war ich in den Stand gesetzt, sein Originalpräparat mit der von mir erhaltenen Säure zu vergleichen, und konnte aus dem Aussehen, der Löslichkeit, dem Verhalten zu Salzlösungen sowie dem Leitvermögen die Identität beider Säuren constatiren. Nur in Bezug auf den Schmelzpunkt besteht insofern eine kleine Differenz, als Fittig's Säure, wie ich mich selbst überzeugte, bei $100-101^{\circ}$ schmilzt, während ich den Schmelzpunkt einige Grade (98.5°) niedriger fand. Dass dies nur einer unbedeutenden Verunreinigung zuzuschreiben ist, geht aus den Analysen und dem Leitvermögen hervor.

	Berechnet für $C_8H_8O_4$	Schmp. 87°	Gefunden Schmp. 98.5°	Schmp. $100-101^{\circ}$ (Fränkel)
C	50.00	49.53	49.66	49.99 pCt.
H	5.56	5.74	5.61	5.86 »
$\mu_{\infty} = 354;$		$k = 0.16$	0.24	0.24

Bei der Fraction vom Schmp. 87° waren die Werthe für k nicht constant, was ebenfalls auf die Beimengung einer anderen Substanz deutet. Ich habe mir viele Mühe gegeben, aus den niedriger schmelzenden Antheilen die nach der van't Hoff'schen Theorie zu erwartende zweite Methylitaconsäure zu isoliren, konnte aber keiner Substanz habhaft werden, die als ein chemisches Individuum hätte gelten können. Ich will nur das Eine noch erwähnen, dass die aus der Umlagerung der reinen Methylitaconsäure (Schmp. $166-167^{\circ}$) erhaltene Säure anfangs ebenfalls bei 87° schmolz und für k gleichfalls den Werth 0.16 ergab, da aus diesem Präparat aber bei der fractionirten Krystallisation noch höher schmelzende Antheile isolirt werden konnten, so kann dasselbe ebenfalls nicht als ein einheitlicher Körper angesehen werden. Auch Fränkel beobachtete, dass der Schmelzpunkt der nicht gereinigten Umlagerungssäure niedriger lag ($92-100^{\circ}$). Dieser Umstand und das verhältnissmässig niedrigere Leitvermögen lassen

es daher immerhin noch als möglich erscheinen, dass die gesuchte zweite Methylitaconsäure in den niedriger schmelzenden Antheilen in geringer Menge vorhanden ist.

Die Salze der Aethylmaleinsäure entsprechen in ihren Eigenschaften den von Fränkel gemachten Angaben. Nachzutragen wäre noch, dass die mässig verdünnte Lösung des neutralen Ammonsalzes in der Kälte mit Baryum-, Calcium-, Strontiumchlorid, sowie Zink- und Kupfersulfat keine Fällung giebt, dass dagegen Quecksilberchlorid und Bleinitrat pulverige Niederschläge erzeugen, von welchen der letztere in mehr Wasser löslich ist. Auch das Silbersalz ist in viel heissem Wasser löslich. Charakteristisch ist ferner das Verhalten zu Eisenchlorid: das Ammonsalz giebt mit Eisenchlorid eine dunklere Färbung und nach einiger Zeit in der Kälte, sofort beim Erhitzen einen flockigen Niederschlag, welcher auch beim Erkalten sich nicht löst; die freie Säure giebt in wässriger Lösung mit wenig Eisenchlorid versetzt eine blutrothe Färbung, in der Hitze einen braungelben flockigen Niederschlag, welcher sich beim Abkühlen nicht löst, auf Zusatz von mehr Eisenchlorid sich in der Kälte nicht, beim Kochen damit aber auflöst. Nimmt man von vornherein einen Ueberschuss von Eisenchlorid, so entsteht eine etwas dunklere Färbung, die beim Erhitzen zunimmt, ohne dass sich ein Niederschlag bildet.

Die Aethylmaleinsäure geht beim Erhitzen mit Wasser im Rohr bei 150° in die Methylitaconsäure über, ohne dass eine Zersetzung oder Gasentwicklung bemerkbar wäre. Die Methylitaconsäure zeigte alle von Fränkel beschriebenen Eigenschaften und war durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein zu erhalten (Schmp. $166-167^{\circ}$).

	Ber. für $C_6H_8O_4$	Gefunden	
C	50.00	49.41 pCt.	$\mu_{\infty} = 354$
H	5.56	5.63 »	$k = 0.0095$

Sie ist also auch in Bezug auf das Leitvermögen die erste Homologe der Itaconsäure. Ihrer Rückverwandlung in die Aethylmaleinsäure wurde schon gedacht. Bei der Verwendung grösserer Mengen und unter Benutzung eines Oelbades lässt sich die Abscheidung der von Fränkel beobachteten »ziemlichen Menge von Kohle« vermeiden, es destillirt dann aber ein Theil der Methylitaconsäure in Form ihres Anhydrides unzersetzt mit über.

Die Aethylfumarsäure schmilzt zwischen 193 und 195° . Sie ist durch ihre Schwerlöslichkeit in Chloroform und durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein zu erhalten.

	Ber. für $C_6H_8O_4$	Gefunden	
C	50.00	49.71 pCt.	$\mu_{\infty} = 354$
H	5.56	5.54 »	$k = 0.094$

Da dieselbe in ihrem Leitvermögen und in ihren sonstigen Eigenschaften vollständig übereinstimmte mit der in der folgenden Abhand-

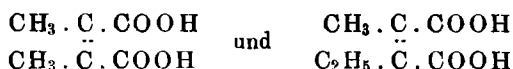
lung beschriebenen sogenannten Oxypentinsäure von Demarçay, so verzichte ich hier auf weitere Angaben.

Was die übrigen Isomeren der Formel $C_6H_8O_4$ betrifft, so waren meine Versuche bei der bekannten Pyrocinchonsäure zunächst darauf gerichtet, dieselbe umzulagern. Die Erfolglosigkeit stimmte mit den Angaben von Otto und Beckurts überein. Das Leitvermögen der Pyrocinchonsäure in wässriger Lösung ist nach den Bestimmungen des Hrn. Walden ebenso auffallend gering, wie das der homologen Aethylmethylmaleinsäure:

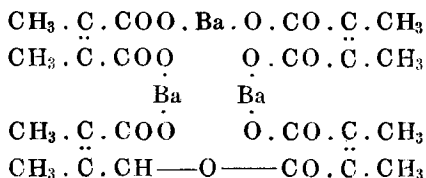
Maleinsäure	$k = 1.170$ (Ostwald)
Metbilmaleinsäure (Citraconsäure)	0.340 (Ostwald)
Aethylmaleinsäure	0.238
Dimethylmaleinsäure	0.0108
Aethylmethylmaleinsäure	0.0097

Auch bei der Titration der beiden letzteren Säuren mit Barytwasser unter Anwendung von Phenolphthaleïn wird der Umschlag anfangs gleich, später aber immer langsamer erreicht. Zuletzt stellt sich aber die bleibende Rothfärbung ein, wenn die für das neutrale Salz erforderliche Menge Baryt zugesetzt ist.

Es war hierdurch die Frage angeregt worden, ob die Anhydride bei ihrer Lösung in Wasser überhaupt die normalen Hydrate *



bildeten oder vielleicht als Anhydrosäuren in wässriger Lösung existirten. Daraus ergab sich die Nothwendigkeit, noch einmal die Möglichkeit der Bildung saurer Salze zu untersuchen. Otto und Beckurts waren nicht im Stande gewesen, das saure Natriumsalz der Pyrocinchonsäure darzustellen, sondern hatten bei dem betreffenden Versuch das neutrale Salz und das freie Anhydrid erhalten. Als ich das Anhydrid in wässrigem Alkohol löste, die eine Hälfte der Lösung mit Baryumhydrat genau neutralisirte und die andere Hälfte hinzugoss, bildete sich ein durchscheinender, gelatinöser Niederschlag. Eine Probe desselben, in Wasser gelöst, wurde durch Silbernitrat nicht gefällt. Es wurde daher das Baryumsalz mit Alkohol ausgewaschen und im Vacuum getrocknet. Die Analyse des zu einer farblosen blättrigen Masse eingetrockneten Salzes ergab Werthe, welche am besten zur Formel eines Anhydrosalzes folgender Constitution stimmen:



	Berechnet für			Gefunden	
	neutrales Salz	saures Salz	Anhydrosalz	I.	II.
	BaC ₈ H ₆ O ₄	Ba(HC ₈ H ₆ O ₄) ₂	Ba ₃ C ₂₄ H ₂₄ O ₁₅		
Ba	49.1	32.4	42.7	42.9	42.9 pCt
C	25.8	34.0	29.9	29.0	28.9 >
H	2.2	3.3	2.5	3.0	2.8 >

Danach scheint die Pyrocinchonsäure in der That die aus dem Leitvermögen und der Nichtexistenz des Hydrates gefolgerte Aehnlichkeit mit der Chromsäure auch bei der Bildung der sauren Salze (Tripyrocinchonat) zu bewahren.

Da die fehlende Dimethylfumarsäure nicht durch Umlagerung aus der maleinöiden Modification erhalten werden konnte, die entsprechende Diphenylverbindung sich ebenso verhielt, gleichwohl aber bei letzterer die fumaröide Modification existirte, so versuchte ich auf drei anderen Wegen zu derselben zu gelangen.

Markownikoff und Krestowikoff¹⁾ hatten aus α -Chlorpropionsäureester und trockenem Natriumalkoholat einen Ester mit allerdings sehr schlechter Ausbeute erhalten, welcher ihnen eine zweibasische bei 171° schmelzende Säure der Formel C₆H₈O₄ lieferte. Da dieselbe kein Brom aufnahm, sich nicht mit Brom- und Jodwasserstoff verband, so kamen die Genannten dazu, ihr keine doppelte Bindung zuzuerkennen. Nun wissen wir aber, dass es Körper mit doppelter Bindung giebt, die trotzdem die genannten Agentien nicht addiren und dazu gehören namentlich Verbindungen vom Typus

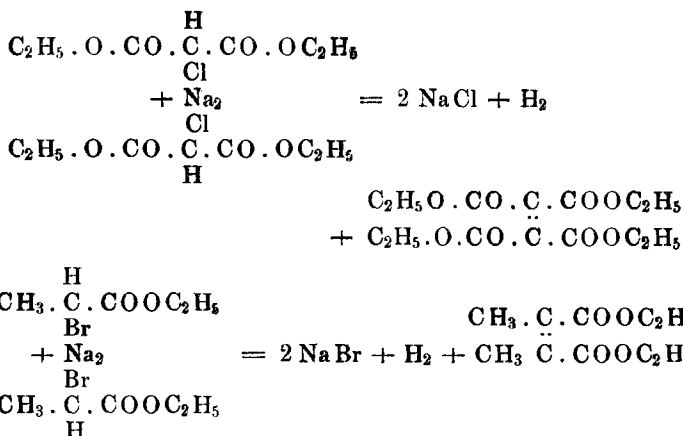


z. B. Pyrocinchonsäure, Xeronsäure, Dicarbintetracarbonsäureester.

Es können also diese Gründe nicht mehr als ausschlaggebend angesehen werden. Dass die Säure sich ferner bei der Destillation ohne Anhydridbildung zersetzt, ist auch nicht gegen die Annahme, es liege die Dimethylfumarsäure vor, geltend zu machen. Denn auch die Aethylfumarsäure (s. die folgende Abhandlung) kann nur unter beträchtlichen Verlusten in das Anhydrid der maleinöiden Modification übergeführt werden. So bleibt denn als Hauptgrund für die Richtigkeit der Ansicht von Markownikoff und Krestownikoff nur der Umstand, dass ihre Säure durch Natriumamalgam nicht reducirt wurde.

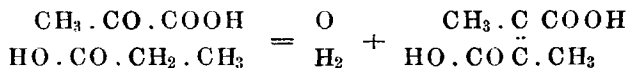
Ich versuchte nun, um zur Dimethylfumarsäure zu gelangen, eine Reaction, welche der Bildung des Dicarbintetracarbonsäureesters von Conrad und Guthzeit analog verlaufen sollte:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 333.



und wählte statt Natriumalkoholat dünnen Natriumdraht, welchen ich in den der Gleichung entsprechenden Mengen auf mit absolutem Aether verdünnten α -Brompropionsäureester einwirken liess (7.5 g Natrium, 600 g Aether und 60 g α -Brompropionsäureester). Die Reaction vollzog sich nur langsam, eine lebhaftere Gasentwicklung war nicht zu bemerken. Nach einiger Zeit bildete sich ein flockiger Niederschlag, dessen Menge durch Umschütteln vermehrt wurde. Nachdem das Metall verschwunden war, wurde abfiltrirt, der Aether aus dem Filtrate abdestillirt und der Rückstand rectificirt: 19 g lieferten 15 g unter und 1.5 g oberhalb 200° siedenden Oels. Die ausgeschiedene Natriumverbindung wurde durch Schwefelsäure zerlegt, mit Aether ausgezogen und bei der weiteren Aufarbeitung noch 9 g zwischen 200 und 300° siedenden Oeles erhalten. Diese 9 g wurden durch wässrige Salzsäure verseift. Nach vollendeter Verseifung wurde eingedampft und hierdurch ein auch nach wochenlangem Stehen im Vacuum nur mit Spuren von Krystallen durchsetzter brauner Syrup erhalten. Derselbe wurde mit in Wasser aufgeschlemmtem Bleicarbonat geschüttelt, filtrirt und das Filtrat nach dem Einengen mit Schwefelwasserstoff gefällt. Aus dem Filtrat des Schwefelbleies konnte zwar eine krystallinische Säure isolirt werden, deren Menge aber zur weiteren Untersuchung zu gering war. Es muss deshalb die Frage, ob die Säure von Markownikoff und Krestownikoff die Dimethylfumarsäure war, noch als unbeantwortet hingestellt werden. Hierüber wird erst die Wiederholung der Reduction und das Leitvermögen Aufschluss ertheilen.

Eine zweite Möglichkeit, die Dimethylfumarsäure zu erhalten, ist in folgender Gleichung veranschaulicht:



Zur Ausführung dieses Versuches wurden 20 g scharf getrocknetes propionsaures Kali mit 17.5 g Brenztraubensäure im Oelbade auf 140° erhitzt. Nach kurzer Zeit zeigte eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Salzsäure einen krystallinischen, in kaltem Wasser schwer löslichen Niederschlag. Da bei weiterer Steigerung der Temperatur die Anfangs gebildete schwer lösliche Säure wieder verschwand, so wurde nur so lange erhitzt, bis herausgenommene Proben keine Zunahme der Niederschläge mehr erkennen liessen. Die so erhaltene Säure schmolz nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin sie sehr schwer löslich ist, bei 135° und gab bei der Analyse Werthe, welche nicht auf die erwartete Formel $C_6H_8O_4$, sondern auf $C_7H_8O_3$ stimmten.

	Berechnet		Gefunden
	für $C_6H_8O_4$	für $C_7H_8O_3$	
C	50.0	60.0	59.50 pCt.
H	5.6	5.7	5.75 »

Beim weiteren Studium dieser Säure fiel es nicht schwer, dieselbe mit der Pyrotritar(Uvin)säure zu identificiren. Namentlich trat die charakteristische kirschrothe Färbung mit Salpetersäure und Schwefelsäure ein.

Ein dritter Versuch, die Bildung von Pyrotritarsäure durch Verwendung von Propionsäureanhydrid statt des propionsauren Kalis zu vermeiden, hat ebenfalls zu keinem günstigen Resultat geführt, so dass ich auf die Beschreibung desselben verzichte. Da Herr Professor Fittig mir brieflich mittheilte, dass er neuerdings auch die Brenztraubensäure in den Kreis seiner Untersuchung gezogen und durch Einwirkung derselben auf Brenzweinsäure die Aethylmethylmaleinsäure als Anhydrid¹⁾ erhalten hat, so habe ich keinen Grund, das Studium dieser Substanzen fortzusetzen und will nur noch in Bezug auf letztere Substanz erwähnen, dass dieselbe beim Eindampfen ihrer wässrigen ammoniakalischen Lösung Krystalle liefert, welche in Aether, Benzol und absolutem Alkohol schwer löslich sind, aus verdünntem Alkohol in Form feiner farbloser Nadeln erhalten werden können, welche auf dem Platinblech unter Nebelbildung verdampfen, im Capillarröhrchen bei 119° schmelzen und der Analyse nach das Ammonsalz der Säure zu sein scheinen:

Ber. für	$C_2H_5 \cdot C \cdot COONH_4$	Gefunden
	$CH_3 \cdot C \cdot COONH_4$	
C	43.8	44.3 pCt.
H	8.3	8.1 »

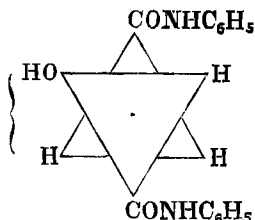
Als diese Verbindung mit absolutem Alkohol im Rohr auf 100° erhitzt wurde, trat deutlicher Ammoniakgeruch auf. Nach dem Ver-

¹⁾ Vergl. C. A. Bischoff, diese Berichte XXIII, 3422.

dunsten des Alkohols hinterblieben glänzende lange Nadeln, welche ähnlich dem Pyrocinchonsäureimid nach Jodoform rochen und bei etwa 62° schmolzen. Der Stickstoffgehalt stimmt für die Formel des Imids.

Ber. für	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \\ \vdots \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \end{array} > \text{NH}$	Gefunden
N	10.1	10.2 pCt.

Durch die hier mitgetheilten Versuche ist gezeigt worden, dass das Dianilid, *p*-Ditolid und β -Dinaphtalid der Aepfelsäure unter dem Einfluss von Essigsäureanhydrid bei relativ hoher Temperatur in die betreffenden Derivate der Fumarsäure übergehen. Dass hierbei nicht Maleinsäuredianilid u. s. w. bzw. unter dem Einfluss der nascirenden Essigsäure neben Acetanilid u. s. w. das Maleinanil entsteht, scheint mir nur dadurch zu erklären, dass die »Configuration« der Ausgangskörper folgendem Schema entspricht:

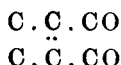


Indem dann Wasser bzw. Essigsäure in der durch die Klammer angedeuteten Weise abgespalten wird, stellen sich die für die Fumarsäurederivate charakteristischen Correspondenzen H, CONHC₆H₅ ein. Wie sich die Homologen der Aepfelsäure verhalten, konnte, da dieselben bisher schwer zugänglich waren, noch nicht untersucht werden.

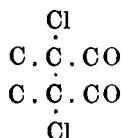
Die theoretischen Ergebnisse der übrigen Versuche lassen sich zunächst dahin zusammenfassen, dass aus den halogensubstituirten dreibasischen Estern und Bernsteinsäuren die mono- und dialkylsubstituirten Fumar-, Malein- und Itaconsäuren dargestellt werden können. Da über deren wechselseitiges Verhältniss die in grösserem Maassstab angelegten Untersuchungen von Fittig und seinen Schülern die zu erwartenden interessanten Aufklärungen bringen werden, so will ich hier nur noch auf die Ersetzbarkeit der Wasserstoffatome durch Chlor und Brom in den mehrbasischen Estern etwas näher eingehen.

Ich habe vor Kurzem die Anschauung entwickelt, dass die begünstigte Configuration der alkylierten Bernsteinsäuren und die bei manchen derselben beobachteten Umlagerungen von der Collision

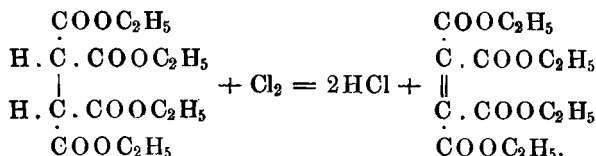
zwischen Carboxyl und Alkyl abhängen. Es lässt sich nun leicht zeigen, dass auch die Halogenatome in ihrem Verhältniss zu Carboxyl und Alkyl ähnliche Collisionerscheinungen darbieten. Es wurde schon zuvor erwähnt, dass Körper vom Typus



Halogene nicht zu addiren vermögen. Daraus muss geschlossen werden, dass Halogenverbindungen vom Typus

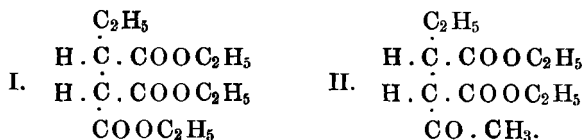


unbeständig seien. Dies steht mit den Thatsachen im Einklang, denn erstens wird bei der Bromirung der Dialkylbernsteinsäuren in der Wärme ein bromfreies Product (Pyrocinchonsäure u. s. w.) erhalten, zweitens haben mir neuere Versuche gezeigt, dass die Chlorirung des Acetylentetracarbonsäureesters im ersten Stadium folgendermaassen verläuft:



Letztere Verbindung krystallisirte beim Erhalten des mit Chlor behandelten Productes aus und konnte mit Leichtigkeit mit dem von Conrad und Guthzeit beschriebenen Dicarbintetracarbonsäureester (Schmp. 56^o) identificirt werden. Da dieser Ester bei der Verseifung mit Salzsäure Fumarsäure liefert, so verhält sich also auch der Acetylentetracarbonsäureester dem Halogen gegenüber wie ein zweifach substituirtes Bernsteinsäurederivat.

Endlich muss ich noch den grossen Unterschied betonen, welcher zwischen Butenyltricarbonsäureester I und Acetäthylbernsteinsäureester II beim Bromiren auftritt:



Ersterer Körper nimmt auch bei Wasserbadtemperatur Brom nicht auf, letzterer dagegen unter freiwilliger Erwärmung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Verseifungsproducte des gebromten

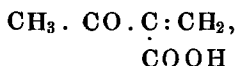
Derivate haben aber bis jetzt noch keinen Aufschluss darüber gebracht, an welcher Stelle das Brom eingetreten ist.

Bei der Ausführung der beschriebenen Versuche wurde ich auf das Erfolgreichste von meinem Privatassistenten Hrn. A. Tigerstedt unterstützt, dem ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte.

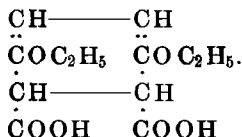
325. P. Walden: Zur Kenntniss der Tetrinsäure, Oxytetrinsäure und ihrer Homologen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 18. Juni.)

Die im Jahre 1880 von Demarçay¹⁾ aus den mono- und dibromalkylsubstituirten Acetessigestern dargestellten und unter der Bezeichnung »Tetrinsäure, Oxytetrinsäure und ihre Homologen« beschriebenen Säuren sind wiederholt Gegenstand experimenteller Untersuchungen gewesen. — Nachdem schon 1883 Pawlow²⁾ und Fittig³⁾ sowohl bequemere Darstellungsmethoden, als auch die richtige empirische Zusammensetzung der Tetrinsäure und ihrer Homologen kennen gelehrt, ist hingegen die Frage nach der Constitution genannter Säuren bis zur Gegenwart unentschieden geblieben. Pawlow gab der Tetrinsäure die Formel



wonach sie einbasisch und α -Acetylacrylsäure sein sollte; für die Pentinsäure wurde von Wedel⁴⁾ eine ganz andere Constitutionsformel zu beweisen gesucht; er betrachtet diese Säure als einen Abkömmling der Succinylbernstensäure und denkt sie sich folgendermaassen zusammengesetzt:



¹⁾ Ann. chim. phys. 20 [5], 433 (1880).

²⁾ Journ. russ. Phys.-Chem. Gesellsch. 15, 94, 274 (1883); diese Berichte XVI, 1870.

³⁾ Diese Berichte XVI, 1939 (1883).

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 219, 104 (1883).