

255. S. Tanatar: Ueber das Verhalten der Maleinsäure beim Erhitzen.

(Eingegangen am 17. Mai.)

In den Annalen der Chem. 273, 35—36 habe ich das Verhalten der Maleinsäure beim Erhitzen mit Benzol beschrieben. In zwei Versuchen mit ungefähr 0.5 g Maleinsäure habe ich die Bildung der Aepfelsäure dabei nicht bemerken können. Obgleich nach meinen damaligen Angaben die Lösung von Fumarsäure einmal 2.5 ccm und das andere Mal 1 ccm = $\frac{1}{10}$ Kalilösung mehr verbrauchte, als die gesättigte Lösung von Fumarsäure allein verlangt, und obwohl sich daraus die Bildung von 3 pCt. resp. 1 pCt. Aepfelsäure berechnen lässt, so war doch aus diesem Grunde die Annahme der Bildung der Aepfelsäure nicht zulässig. Daher schloss ich mit den Worten: »ob auch in diesem Falle Spuren von Aepfelsäure entstehen, bezweifle ich sehr. Wenigstens habe ich solche nicht bemerkt.«

In dem siebenten Hefte der Monatshefte f. Chemie (Band 14, 501—504) giebt nun Hr. Skraup an, dass beim Erhitzen der Maleinsäure mit Benzol auf 205° 20 pCt. Maleinsäureanhydrid und neben der Fumarsäure 3 pCt. Aepfelsäure entstehe. Die von Skraup gefundene Methode zur Trennung der Aepfelsäure von Malein- und Fumarsäure gab ihm die Möglichkeit, die Aepfelsäure zu isoliren und quantitativ zu bestimmen. Die Methode gründet sich auf die verschiedene Löslichkeit der Kupfersalze dieser Säuren. Ich habe zuerst diese Methode geprüft.

Wird kochende Fumarsäurelösung mit kohlenausem Kupferoxyd gesättigt und nach dem Erkalten filtrirt, so ist im farblosen Filtrate mit Schwefelwasserstoff kein Kupfer nachweisbar. Fumarsaures Kupfer ist also ganz unlöslich. Von krystallisirtem maleinsaurem Kupferoxyd löst sich nur so viel, dass man aus 15 ccm der Lösung 0.015 g Maleinsäure erhalten kann. Das Kupfersalz der inactiven (aus Fumarsäure und Wasser bei 200° erhaltenen) Aepfelsäure ist amorph und in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Wie verhält sich aber ein Gemisch von inactiver Aepfelsäure und Maleinsäure? Ich sättigte mit kohlenausem Kupferoxyd eine kochende Lösung von 0.263 g Maleinsäure und 0.029 g inactiver Aepfelsäure. Das 15 ccm betragende kalte Filtrat hinterliess beim Abdampfen 0.288 g Kupfersalz, das theils krystallinisch, theils amorph war. Es hat sich also viel mehr maleinsaures Kupferoxyd gelöst, als im Falle der Abwesenheit von Aepfelsäure. In 15 ccm Wasser löste sich soviel von diesem Gemische der Kupfersalze, dass die ausgeschiedene Säure 0.059 g betragen hat. Den 0.029 g Aepfelsäure waren also 0.039 g Maleinsäure beigemischt. Bei dem zweiten Versuche mit einem Gemische von 0.210 g Maleinsäure und 0.0145 g Aepfelsäure habe ich 0.055 g Säure

bekommen. Also vermehrt die Anwesenheit von äpfelsaurem Kupferoxyd die Löslichkeit des maleinsäuren Kupfers sehr beträchtlich — bis auf das Doppelte und Dreifache. Wenn man nicht darauf Rücksicht nimmt, so kann man die Menge der Aepfelsäure zwei- bis dreimal höher schätzen, als sie wirklich ist. Nur nach mehrmaligem Abdampfen zur Trockne und Wiederlösen gelingt es, äpfelsaures Kupfer annähernd (nicht vollständig) von maleinsäurem zu trennen.

Da Skraup sein Verfahren nicht angegeben hat, so musste ich das oben angegebene anwenden, um bei Wiederholung meiner Versuche über das Verhalten der Maleinsäure in der Hitze die Menge der entstehenden Aepfelsäure wenn auch nur annäherungsweise zu schätzen.

1. Beim Erhitzen von 1.408 g Maleinsäure mit der entsprechenden Quantität Benzol (wie in Ann. d. Chem. 273, 35 angegeben) 2 Stunden auf 190° bildete sich nur 1 pCt. bis höchstens 1.5 pCt. Aepfelsäure. Aus der Benzollösung habe ich 9 pCt. Maleinsäureanhydrid bekommen.¹⁾

Ich habe das zweite Mal 2.8316 g Maleinsäure mit Benzol 2 Stunden auf 205° erhitzt. Diesmal war die Menge der Aepfelsäure noch geringer, nämlich nicht mehr als 1 pCt. Noch einige Versuche ergaben beinahe dasselbe. Nur habe ich bemerkt, dass sich beim langsamen Erhitzen, so dass Maleinsäure zuerst längere Zeit auf 130 bis 140° erhitzt wird, mehr Aepfelsäure bildet. Auch scheint das Gewichtsverhältniss zwischen Säure und Benzol, sowie die Grösse des leeren Raumes im Rohr von Einfluss zu sein. Obgleich ich die Aepfelsäure nicht abgeschieden und als solche constatirt habe, so ist es doch wahrscheinlich, dass kleine Mengen dieser Säure sich bilden, und zwar aus Fumarsäure. Ein Theil Maleinsäure zersetzt sich zuerst in Anhydrid und Wasser. Die indessen entstehende Fumarsäure bildet mit Wasser etwas Aepfelsäure. Je niedriger die Temperatur, desto mehr Aepfelsäure kann sich bilden. Dass Benzol in der Hitze beträchtliche Mengen Wasser lösen kann, geht schon aus den Versuchen Skraup's hervor. Es ist leicht, sich davon zu überzeugen, indem man Benzol mit einigen Tropfen Wasser erhitzt. Dass Fumarsäure mit feuchtem Benzol bei Temperaturen von 130 — 180° kleine Mengen Aepfelsäure bildet, ist leicht zu constatiren wegen der Möglichkeit, Aepfelsäure von Fumarsäure scharf zu trennen. Ich erhitzte je 0.5 g Fumarsäure mit Benzol und einigen Tropfen Wasser und fand, dass nach 2—3 Stunden bei 130° , 160° und 180° sich

¹⁾ Die Bildung des Anhydrids habe ich früher übersehen und als Verlust bezeichnet. Ich schrieb zwar diesen Verlust der Bildung von flüchtigen Zersetzungsproducten zu, erkannte aber nicht, dass es Maleinsäureanhydrid war.

jedesmal Aepfelsäure bildete. Hr. Skraup hat noch gefunden: 1) dass bei 9stündigem Erhitzen der Maleinsäure auf 130° sich allein 12 pCt. Aepfelsäure bilden; 2) dass bei 2stündigem Erhitzen der Maleinsäure mit Benzol auf 120° 10 pCt. in Aepfelsäure verwandelt waren. Diese Ergebnisse könnten vielleicht als Stütze der Meinung dienen, dass die Transformation der Maleinsäure in Fumarsäure durch die intermediäre Bildung von Aepfelsäure bedingt sei. Das ist aber nicht richtig, denn: 1) müsste dann die Bildung von Aepfelsäure bei niederen Temperaturen verhältnissmässig rasch erfolgen; 2) müsste die Bildung beträchtlicher Mengen Aepfelsäure der Bildung der Fumarsäure vorangehen. Es müsste eine Temperatur und Zeit existiren, bei welcher Maleinsäure hauptsächlich in Aepfelsäure und Anhydrid verwandelt ist, bevor noch Fumarsäure sich zu bilden anfängt. Ich habe einige Versuche über das Verhalten der Maleinsäure bei niederen Temperaturen ausgeführt:

Drei Röhren mit je 1 g Maleinsäure und 12 ccm Benzol wurden im Glycerinbade auf 130° erwärmt; sobald die ersten Krystalle der Fumarsäure erschienen, wurde (nach $\frac{1}{2}$ Stunde) das erste Rohr herausgenommen, die anderen nach einer Stunde und nach fünf Stunden. Die Bestimmung der Aepfelsäure und Fumarsäure ergab, dass im Rohre Nr. 1 neben wenig Fumarsäure sich gar keine Aepfelsäure gebildet hatte, in Nr. 2 war neben 16 pCt. Fumarsäure 1 pCt. Aepfelsäure, in Nr. 3 neben 40 pCt. Fumarsäure 10 pCt. Aepfelsäure vorhanden.

Neben den Röhren mit Maleinsäure wurde in diesen Versuchen eine kleine mit 0.250 g inactiver Aepfelsäure und Benzol beschickte Röhre 2 Stunden erhitzt. Es hat sich keine Spur Fumarsäure gebildet. Es geht also die Bildung der Aepfelsäure nicht der der Fumarsäure voraus. Bei allen Versuchen war Maleinsäureanhydrid im Benzol reichlich vorhanden, folglich auch Wasser. Maleinsäure und Wasser finden sich zusammen, die Temperatur ist für die Bildung der Aepfelsäure günstig, denn bei dieser Temperatur ist Aepfelsäure unter denselben Umständen beständig, und doch bildet sich keine beträchtliche Menge Aepfelsäure, bevor noch Fumarsäure auftritt. Ebenso verhält sich die trockene Maleinsäure beim Erhitzen ohne Benzol.

Vier Röhren mit je 1.5 g Maleinsäure erhitzte ich im Glycerinbade auf 140° . Nachdem das Bad die Temperatur von 40° angenommen hatte, wurden sämtliche Röhren hineingetaucht. Nach 5 Minuten war die Maleinsäure in allen Röhren völlig geschmolzen. Nach einigen Minuten fingen sich an in der geschmolzenen Masse schillernde, glänzende Kryställchen von Fumarsäure zu bilden, die wie Schnee zu Boden fielen. Nach 5 Minuten nahm ich die erste

Röhre heraus und die anderen nach 15, 45 und 95 Minuten. Die quantitative Bestimmung der Aepfelsäure und Fumarsäure zeigte, dass sich folgende Mengen der beiden Säuren gebildet hatten.

In Nr. 1	10 pCt.	Fumarsäure	und	höchstens	1.0 pCt.	Aepfelsäure,
»	»	2 17	»	»	»	3.3 »
»	»	3 26	»	»	»	4 »
»	»	4 41	»	»	»	6 »

Somit halte ich es für bewiesen, dass Aepfelsäure secundär aus Fumarsäure entsteht. Denn würde zuerst Aepfelsäure entstehen, so müsste (nach dem Gesetz des chemischen Gleichgewichts) die Bildung von wenigstens 6 pCt. Aepfelsäure dem Anfange der Bildung der Fumarsäure vorangehen. Es ist auch nicht nöthig, eine katalytische Wirkung der Aepfelsäure anzunehmen. Ich halte mich zu der Meinung berechtigt, dass Maleïnsäure sich in der Hitze ohne intermediäre Producte in Fumarsäure zu verwandeln vermag. Die Bildung der Aepfelsäure und des Maleïnsäureanhydrids ist eine secundäre resp. gleichzeitig verlaufende Nebenreaction.

Was die mir wunderbar vorgekommene Behauptung Skraup's betrifft, nämlich dass bei 180° Aepfelsäure neben Maleïnsäureanhydrid bestehen könne, so habe ich mich wieder überzeugt, dass nach zwei-stündigem Erhitzen der trockenen Maleïnsäure bis 180—190° keine Aepfelsäure zu finden ist. Z. B. bei einem Versuche mit 1.0 g Maleïnsäure habe ich nur 0.002 g lösliches Kupfersalz erhalten, das nicht amorph, sondern krystallinisch aussah.

Chemisches Laboratorium der Universität O d e s s a, 2./14. Mai 1894

256. Hugo Eckenroth und Karl Kock: Zur Kenntniss des thiokohlensauren Diphenylesters.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Ludwigshafen a. Rh.]

(Eingeg. am 18. Mai.)

Wie Kempf¹⁾ und W. Hentschel²⁾ gezeigt haben, erhält man durch Einwirkung von Phosgengas auf Phenol und Phenolnatrium den kohlensauren Diphenylester. Ersetzt man bei diesem Körper den Ketonsauerstoff durch Schwefel, so gelangt man zu dem entsprechenden Thiokohlensäurediphenylester. Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von Thiophosgen auf Phenolnatrium.

Das Diphenylthiocarbonat ist bis jetzt noch nicht beschrieben worden; Henry Bergreen³⁾ führt in einer kurzen Notiz an, dass

¹⁾ Diese Berichte 2, 632. ²⁾ Journ. prakt. Chem. [2], 27, 41.

³⁾ Diese Berichte 20, 1965.