

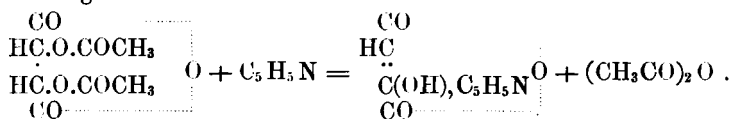
310. A. Wohl: Über Oxyfumar- und Oxymaleinsäure.

[Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 15. April 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Nachdem W. Wislicenus¹⁾ den Oxalessigester entdeckt hatte, wurde die freie Säure zuerst von Nef²⁾ durch Verseifen des Äthoxyfumar säureesters erhalten und auf Grund dieser Bildung für identisch mit Oxy-fumarsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$, erklärt. Aus den refraktometrischen Daten des oxalessigsäuren Äthyls schloß Brühl³⁾ auf die Enolnatur dieses Esters. Michael⁴⁾ erwähnte die Entstehung der Oxalessigsäure aus Acetoxymaleinsäureanhydrid, aus Äthoxyfumar- und Äthoxymaleinsäureester usw. und kam zu dem Schlusse, daß nur die Ketoformel $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ die mannigfachen Bildungsweisen und die Struktur der Verbindung richtig darstelle. Fenton und Jones⁵⁾, die Oxalessigsäure durch Oxydation der Apfelsäure mit Wasserstoffsperoxyd gewannen, formulierten dieselbe ebenfalls als Ketoform. Hier findet sich zuerst eine nähere Beschreibung der Substanz; das Rohprodukt wurde aus heißem Aceton unter Zusatz von heißem Benzol umkrystallisiert und der Schmelzpunkt zu 176—180° gefunden.

Vor einigen Jahren haben dann Wohl und Oesterlin⁶⁾ beobachtet, daß das Anhydrid der Diacetylweinsäure durch Pyridin bei 0° unter Abspaltung von Essigsäureanhydrid in das Pyridinsalz des Oxymaleinsäureanhydrids umgewandelt wird entsprechend der Gleichung:



Die Zerlegung des Pyridinsalzes in wäßriger Lösung lieferte je nach der Konzentration der verwandten Schwefelsäure zwei isomere Formen der Oxalessigsäure, Zersetzungspunkte 152^{o7)} und 184^o,

¹⁾ Ann. d. Chem. **246**, 315 [1888]

²⁾ Ann. d. Chem. **276**, 230 [1893].

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **50**, 140 [1894]; vergl. Drude, diese Berichte **30**, 952 [1897].

⁴⁾ Diese Berichte **28**, 2511 [1895]; **29**, 1792 [1896].

⁵⁾ Journ. Chem. Soc. **1900**, 77. ⁶⁾ Diese Berichte **34**, 1139 [1901].

⁷⁾ Der Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Säure war früher zu 146° gefunden worden; vergl. diesbezüglich die auf S. 2308 folgende Abhandlung von A. Wohl und P. Claussner.

die sich in einander umwandeln ließen¹⁾; die Art dieser Isomerie sollte durch weitere Versuche aufgeklärt werden.

Inzwischen ist von anderer Seite für Oxalessigsäure die elektrolitische Leitfähigkeit²⁾ bestimmt worden, ohne daß aber die Autoren auf die Existenz zweier isomerer Formen Rücksicht genommen hätten. Dann ist Michael³⁾ im Zusammenhang mit anderen Erörterungen »Zur Isomerie- und Tautomeriefraage« auf die Oxalessigsäure zurückgekommen, hat das Vorliegen zweier isomerer Formen bestätigt und angegeben, daß auch der Methylester der Oxalessigsäure in zwei in einander umwandelbaren Formen erhalten werden kann. Bezüglich der Struktur der Oxalessigsäure hält er die Ansicht aufrecht, daß nur die Ketoformel die Verhältnisse richtig darzustellen erlaube, und glaubt, in den beiden Formen von verschiedenem Schmelzpunkt eine besondere Art der Isomerie erblicken zu können, die nicht dem Verhältnis entspricht, in dem Fumar- und Maleinsäure zu einander stehen. Daß die physikalisch-chemische Messung — es liegt in dieser Beziehung die oben erwähnte refraktometrische Messung von Brühl am Oxalessigsäureester vor — mit der Ketoformel nicht übereinstimmt, erscheint ihm, gegenüber chemischen Gründen, die er angeführt habe⁴⁾, nicht ausschlaggebend.

Nun sind aber diese chemischen Gründe selbst keineswegs zwingend. Die Entstehung der Säure durch Erwärmen des Acetals $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOH}$ erscheint bei der leichten Umwandelbarkeit solcher Formen in einander ebenso gut mit der Enol- wie Ketoform vereinbar. Michael hatte dann⁴⁾ an der von ihm zitierten Stelle weiter ausgeführt:

»Wenn Oxalessigsäure ein Carbinolderivat wäre, so könnte dieselbe wegen ihrer Entstehung aus Acetoxymaleinanhydrid nur die Hydroxymaleinsäure darstellen; dagegen nach ihrer Bildung aus Äthoxyfumarestern müßte sie die Hydroxyfumarsäure sein, da man niemals die Überführung einer fumaroiden in eine maleinoide Modifikation durch Salzsäure beobachtet hat, und es ist übrigens die Beständigkeit der Oxalessigsäure gegen Salzsäure kaum mit der Auffassung derselben als ein maleinoides Derivat vereinbar.«

Damals war aber nur eine, die höher schmelzende Form der Oxalessigsäure bekannt. Die Auffindung der beiden isomeren Formen hat nun gerade gezeigt, daß die zunächst aus einer maleinoiden Anhydridform entstehende Säure z. B. gegen 30-prozentige Schwefel-

¹⁾ Durch Säuren von der niedriger schmelzenden zur höher schmelzenden Form, in Pyridinlösung im umgekehrten Sinne.

²⁾ H. O. Jones und O. W. Richardson, Proc. Chem. Soc. **18**, 141.

³⁾ Diese Berichte **39**, 203 [1906]. ⁴⁾ Diese Berichte **29**, 1792 [1896].

säure unbeständig ist und in die Form vom höheren Schmelzpunkt übergeht¹⁾. Danach war also bereits die Möglichkeit, daß die eine die Oxymalein-, die andere die Oxyfumarsäure darstellt, durchaus gegeben. Eine Entscheidung aber, ob dem so ist, oder eine der Enolformen neben der Ketoform oder sonst etwas besonderes, wie Michael annimmt, vorläge, konnte nur aus einer eingehenden vergleichenden Untersuchung beider Säuren erwartet werden. Die Untersuchung, an der nach einander die HHrn. Lips, Freund und Claussner mitgearbeitet haben, und deren Ergebnisse zum Teil schon in den Dissertationen der Hrn. Lips²⁾ und Freund³⁾ niedergelegt sind, ist zu einem gewissen Abschluß gelangt, so daß darüber nunmehr hier zusammenfassend berichtet werden kann. Die experimentellen Daten sind in den folgenden Abhandlungen wiedergegeben, in denen auch die Anteile der oben genannten Herren an der Arbeit zum Ausdruck kommen.

Zuerst wurde gefunden, daß die alkoholischen Lösungen beider Säuren mit Eisenchlorid genau gleich schnell und gleich intensiv gefärbt werden, wie nach allen diesbezüglichen Erfahrungen zu erwarten war, wenn beide Enolformen darstellen. Später wurde das Verhalten gegen Permanganat untersucht. Enolformen stellen ungesättigte Verbindungen dar; dementsprechend werden nun die wäßrigen und Acetonlösungen beider Säuren von Permanganat in der Kälte sofort unter Entfärbung oxydiert. Das gleiche Verhalten gegen Permanganat zeigte in wäßriger wie in Acetonlösung der Oxalessigester, während der zum Vergleich geprüfte Malonester sich völlig indifferent erwies und Acetessigester sehr viel langsamer einwirkt⁴⁾. Wenn also die ungesättigte Enolform das gegen Permanganat Wirksame ist, so steht dieses Verhalten ganz im Einklange mit Claisens⁵⁾ lichtvollen Fest-

¹⁾ Die Beständigkeit der niedriger schmelzenden Form gegen kalte rauchende Salzsäure, die Michael und später Simon (Compt. rend. **137**, 855) beobachtet hat, kann danach nicht mehr als Beweisgrund gegen die Umlagerungsfähigkeit der Säure überhaupt dienen. Immerhin bedarf diese auffällige Erscheinung, welche an die von E. Fischer gefundene Beständigkeit des so empfindlichen Amidoaldehyds gegen rauchende Salzsäure erinnert, der weiteren Erklärung. Vielleicht bildet sich ein relativ beständiges Oxoniumsalz der Ketoform.

²⁾ Berlin, März 1904.

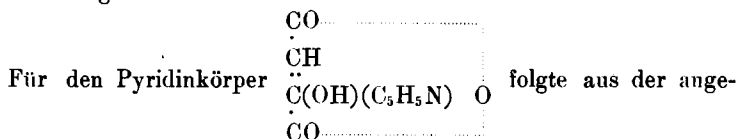
³⁾ Berlin, März 1906.

⁴⁾ Auf Grund der oben angegebenen Erfahrung dürfte die v. Bayer'sche Permanganatprobe auf ungesättigte Verbindungen auch in anderen Fällen für die Prüfung auf das Vorliegen oder die Abwesenheit einer Enolform in merklicher Konzentration verwendbar sein.

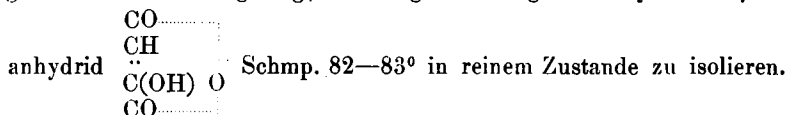
⁵⁾ Ann. d. Chem. **291**, 25 und diese Berichte **25**, 1763 [1892], vergl. auch Brühl. Journ. f. prakt. Chem. [2] **50**, 197.

stellungen über die Begünstigung der Enolform durch stärker negativen Charakter der reaktiven Gruppen, da dieser Einfluß im Sinne der Steigerung $\text{COOR} < \text{COCH}_3 < \text{CO}\cdot\text{COOR}$ wachsen muß.

Nach einer bekannten, ziemlich allgemeinen Gesetzmäßigkeit zeigt von isomeren Verbindungen die symmetrischer gebaute den höheren Schmelzpunkt; es war demnach unter Voraussetzung weiterer Bestätigung die Oxalessigsäure vom Schmp. 184° als Oxy-fumarsäure, die vom Schmp. 152° als Oxy-maleinsäure anzusprechen und in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten mit der Fumar- und Maleinsäure zu vergleichen.



nommenen Struktur, daß er als Salz¹⁾ zu einer Enolform mit Säurecharakter und als Anhydrid zur Maleinsäurereihe gehören müßte. Das wurde bestätigt, indem es schließlich nach einer ganzen Reihe vergeblicher Versuche gelang, das zugrunde liegende Oxymaleinsäure-



Diese ganz außerordentlich hygroskopische Verbindung geht unter Wasseraufnahme in die Säure vom Schmp. 152° über; die weitere Verwandlung dieser Säure unter dem Einfluß stärkerer Mineralsäuren in die Säure vom Schmp. 184° entspricht dann ganz den bekannten Übergängen der maleinoiden in die fumaroide Form. Weiter ergab sich, daß die entgegengesetzte Umlagerung der höher schmelzenden in die niedriger schmelzende Säure, die Wohl und Österlin bei der Einwirkung von Pyridin beobachtet hatten, allgemein aufzutreten scheint, sobald man die höher schmelzende Säure in ein Salz überführt, so daß aus beiden Formen nur Salze erhalten werden, die bei vorsichtiger Zersetzung die niedriger schmelzende Säure liefern.

Auch dieser Übergang entspricht durchaus der Annahme, daß hier Oxyfumarsäure und Oxymaleinsäure vorliegen. Von der Fumarsäure selbst aus ist es allerdings bisher nur durch wasserentziehende Mittel bzw. Anwendung hoher Temperaturen gelungen, über das An-

¹⁾ Die Verbindung zeigt in Pyridinlösung erhebliche Leitfähigkeit, für $\nu = 32, 64, 128$; $\mu_\nu = 6.88, 8.19, 10.25$. Nähere Daten, sowie die Vergleichswerte für die Leitfähigkeit schwacher Säuren, Säureanhydride und Enolverbindungen in Pyridin, die ich mit Hrn. P. Claussner untersuche, sollen in kurzem mitgeteilt werden.

hydrid hin zur Maleinsäure zu gelangen. Aber bei substituierten Fumarsäuren läßt sich auch in der Lösung der Salze Umlagerung in das entsprechende Glied der Maleinsäurereihe bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes herbeiführen, wie Delisle¹⁾ an den Übergang der Methylfumar- (Mesacon-) in die Methylmaleinsäure (Citronsäure) nachgewiesen hat. Man darf das Wesen dieser Umlagerung wohl so auffassen, daß in alkalischer Lösung der Unterschied des Energiegehaltes der beiden stereoisomeren Formen außerordentlich verringert wird. Die erhebliche Energie, die bei der Umlagerung der maleinoiden in die fumaroiden Säuren frei wird, beruht darauf, daß im letzteren Falle bei räumlicher Nähe der entgegengesetzt geladenen Gruppen H und COOH ein vollständigerer Ausgleich der Ladungen und eine engere räumliche Anordnung möglich ist, als wenn sich, wie in der Maleinsäure, zwei gleiche Carboxyle und zwei Wasserstoffe gegenüberstehen. Werden die Säuren in Salze übergeführt, so ist der negative Charakter der Gruppe COOH aufgehoben und damit die Ursache der größeren Begünstigung der fumaroiden Form. Daß dieser Übergang bei der Oxymalein- und Oxyfumarsäure so außerordentlich viel leichter erfolgt als bei anders substituierten Säuren ist sichtlich durch die Möglichkeit des intermediären Auftretens der Ketoform bedingt. Aus demselben, eben erörterten Grunde, aus dem die Salze der ungesättigten Säuren andere Stabilitätsverhältnisse zeigen, als die freien Säuren — wegen Aufhebung des reaktiven Einflusses der neutralisierten Carboxylgruppe — wird auch die Begünstigung der Enolform für die Salze nicht mehr vorliegen, und es ist demnach überwiegend wahrscheinlich, daß die Salze im Gegensatz zu den freien Säuren der Ketoform $\text{COONa} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COONa}$ angehören und deshalb überhaupt nur in einer Form möglich sind²⁾.

Aus den Salzen der Ketoform entsteht beim Ansäuern mit genügend verdünnter Säure zunächst immer die labilere, niedriger schmelzende Enolsäure der Maleinreihe, entsprechend der allgemeinen, besonders von Ostwald klargestellten Gesetzmäßigkeit, daß die Bildung der stabileren Formen über die Zwischenstufen der labileren verläuft, daß also diese zunächst entstehen und, wenn es die Umstände gestatten, erhalten bleiben³⁾.

¹⁾ Ann. d. Chem. **269**, 98.

²⁾ Das bezieht sich natürlich nur auf Salze mit 1 oder 2 Atomen einwertiger Basen; für alkalische Lösungen kann wegen der möglichen Bildung alkalisch reagierender Enolsalze wieder die Enolform $\text{COONa} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{ONa}) \cdot \text{COONa}$ begünstigt sein.

³⁾ Vergl. z. B. Lockemann und Liesche, Ann. d. Chem. **342**, 19 ff.

Es erschien weiter von Interesse, die Frage durch eine Reihe physikalisch-chemischer Messungen an den beiden isomeren Säuren zu verfolgen:

Die Messung der Leitfähigkeit beider Säuren hat zu Zahlen geführt, deren Deutung mangels passenden Vergleichsmaterials zur Zeit noch nicht möglich erscheint. Während bekanntlich Maleinsäure zwölfmal stärker ist als Fumarsäure, sind hier beide Säuren nur etwa ein viertel soweit dissoziiert wie die Maleinsäure, und die höher schmelzende ist sogar die ein wenig stärkere. Nun ist allerdings der Vergleich gerade mit der Fumar- und Maleinsäure keineswegs eindeutig. Die Methylmaleinsäure ist nur noch dreimal stärker als die Methylfumarsäure, obwohl hier die Methylgruppe mit 3 H-Atomen, wie auch Ostwald¹⁾ hervorhebt, eher eine Vermehrung als eine Verminderung des Unterschiedes bedingen müßte. Es ließ sich danach also auch nicht annähernd zahlenmäßig schätzen, wie weit der Unterschied durch eine Hydroxylgruppe an dieser Stelle vermindert werden würde. Schlüsse in dieser Richtung werden sich vielleicht ergeben, wenn die beabsichtigten Messungen der Leitfähigkeit für die Ester, die Estersäuren und Anilsäuren vorliegen werden.

Für die Äthylenstereomerie, als deren typisches Beispiel Fumar- und Maleinsäure gelten, ist, wie auch Michael²⁾ hervorhebt, ein ziemlich erheblicher Unterschied im Energiegehalt kennzeichnend. Das ist aber mit besonders leichter Umwandelbarkeit durchaus vereinbar, es wird sogar, wenn der Reaktionswiderstand nicht wesentlich verschieden ist, gerade die größere Energiedifferenz zwischen zwei Formen die größere Umwandlungsgeschwindigkeit und leichtere Auslösbarkeit bedingen. Im Falle der Oxymalein- und Oxyfumarsäure ist nach den Erfahrungen über tautomere Formen von vornherein anzunehmen, daß für den Umweg über die Ketoform, also für die Verschiebung des Wasserstoffes vom Sauerstoffe zum Kohlenstoff und umgekehrt, ein sehr geringer Reaktionswiderstand besteht. Außerdem aber hat die Bestimmung der Verbrennungswärme der Säure vom Schmp. 184° und 152° gezeigt, daß auch die chemische Potentialdifferenz zwischen beiden Formen recht beträchtlich ist. Sie ist nicht nur von der Größenordnung der Energiedifferenz zwischen Fumar- und Maleinsäure, sondern übersteigt sogar den hierfür gemessenen Wert nicht unerheblich. Die Differenz der Bildungswärme für Oxyfumarsäure—Oxymaleinsäure beträgt 10,78 Cal., während für Fumarsäure—Maleinsäure 8.2 Cal.³⁾ angegehen werden.

¹⁾ Ztschr. f. physikal. Chem. **21**, 405.

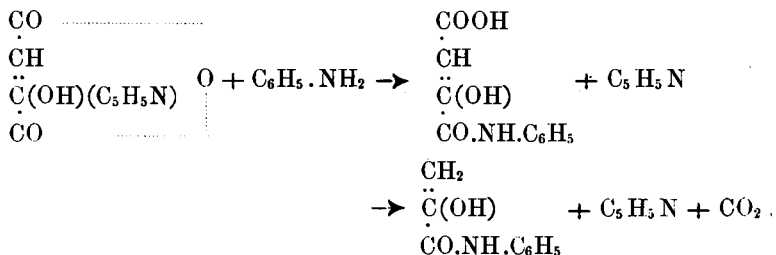
²⁾ Diese Berichte **39**, 210 [1906].

³⁾ Louguinine, Ann. Chim. Phys. [6] **23**, 189.

Mit greifbareren Ergebnissen sind für beide Säuren die refraktometrischen Konstanten bestimmt worden. Gemäß der bekannten, insbesondere von Brühl dargelegten Gesetzmäßigkeit, zeigen beide Säuren als strukturidentische Stereoisomere sehr annähernd gleiche Werte, die innerhalb der üblichen Fehlergrenze zu der Enolformel stimmen und von den für die Ketoformel sich berechnenden wesentlich mehr abweichen. Es stimmt ebenfalls mit früher von Brühl¹⁾ angegebenen allgemeinen Erfahrungen überein, daß das höher schmelzende Stereoisomere auch ein etwas höheres Brechungsvermögen zeigt.

Nach alledem scheint es mir, soweit solche Fragen zurzeit erweisbar sind, sichergestellt, daß die beiden Formen der Oxallessigsäure vom Schmp. 152° und 184° Äthylenstereoisomere darstellen, und ich finde das besondere Verhalten der Oxyfumar- und Oxymaleinsäure durch die Zusammensetzung derselben und insbesondere durch die Möglichkeit der Bildung der Ketoform als Zwischenglied ausreichend erklärt. Ob die letztere²⁾ überhaupt für sich beständig ist oder vielleicht als Gemengteil im Gleichgewicht mit beiden Stereoisomeren in der Säure vom Schmp. gegen 166° vorliegt, die sich beim Lagern aus beiden Formen bildet, ist vorläufig nicht zu entscheiden.

Rei Einwirkung von Anilin auf das Pyridinsalz des Oxymaleinsäureanhydrids, hatten Wohl und Oesterlin, auch wenn sie bei 0° arbeiteten, unter stürmischer Kohlensäureentwicklung Brenztraubensäureanilid erhalten und erklärten diesen Vorgang auf folgende Weise:



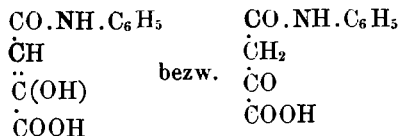
Das als Zwischenprodukt angenommene Halbanilid der Oxallessigsäure, dessen Struktur durch den Übergang in Brenztraubensäureanilid festgelegt war, ist bisher nicht bekannt.

Da die Oxallessigsäure zwei Carboxyle verschiedener Funktion hat, sind zwei strukturisomere Oxallessig-anilsäuren möglich. Die eine

¹⁾ Ztschr. phys. Chem. **21**, 405.

²⁾ Bei Äthoxyfumar- und Äthoxymaleinsäure ist die Bildung einer Ketoform natürlich ausgeschlossen, und so erklärt sich das abweichende Verhalten, das Michael veranlaßt hatte, die Äthoxyverbindungen als Stereoisomere anzusprechen, dagegen für die Oxymalein- und Oxyfumarsäure Stereoisomerie bestimmt auszuschließen.

derselben hat W. Wislicenus¹⁾ in Form ihres Äthylesters durch Einwirkung von Oxalester auf Acetanilid bei Gegenwart von Natriumäthylat und nachherigem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure erhalten; sie entspricht der Formel



Die andere, hier als Zwischenprodukt angenommene Säure versuchte er aus Oxanilsäureester, Natriumäthylat und Essigester darzustellen, konnte aber keine Kondensation in der gewollten Richtung herbeiführen. Wird die Einwirkung des Anilins auf das Pyridinsalz in alkoholischer Lösung und bei erheblich tieferer Temperatur, unterhalb -15° , ausgeführt, so läßt sich der Zerfall dieser Oxalessiganilsäure in Kohlensäure und Brenztraubensäureanilid vollständig vermeiden und durch Ansäuern das Zwischenprodukt in guter Ausbeute erhalten. Die isolierte Säure erwies sich von der von Wislicenus erhaltenen natürlich als verschieden und als unerwartet beständig.

Nach der bei der Oxalessigsäure gewonnenen Erfahrung war anzunehmen, daß auch bei der Oxalessiganilsäure die Enolformel vorliegt, und daß auch hier zwei stereoisomere Formen vom Typus der Oxymalein- und der Oxyfumarsäure nachweisbar seien. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt. Die unter Anwendung verdünnter Säure dargestellte Oxalessiganilsäure vom Schmp. 112° stellt das Halbanilid der Oxymaleinsäure dar. Sie wird durch stärkere Säuren in das Halbanilid der Oxyfumarsäure (Schmp. 146°) umgelagert. Auch hier zeigten sich die Salze beider Formen identisch und lieferten beim vorsichtigen Ansäuern die maleinoide Säure, so daß auf diesem Wege auch hier die fumaroide Form leicht umgelagert werden kann.

Die Auffindung der Oxalessiganilsäure ermöglichte nun das Studium der Frage, von welchen Umständen der früher beobachtete unmittelbare Zerfall in Kohlensäure und ein Brenztraubensäurederivat abhängt. Ein besonderes Interesse bot die Aufklärung dieses, in einem ziemlich indifferenten Medium schon bei 0° unter stürmischer Kohlensäureentwicklung eintretenden Zerfalls durch die naheliegende Analogie mit der alkoholischen Gärung.

Die Säuren sind beide, wie die über 100° liegenden Zersetzungspunkte zeigen, für sich ziemlich beständig, und auch die wäßrigen sowie die alkoholischen Lösungen können bis zu ihrem Siedepunkt erhitzt werden, ehe Kohlensäureentwicklung beginnt. Da dieselben

¹⁾ Diese Berichte **24**, 1248 [1891].

aber bei -13° deutliche Zersetzung zeigen, wenn man sie bei dieser Temperatur herstellt, so war zu prüfen, ob die Ursache im nascenten Zustande der Verbindung zu suchen sei oder in der Wirkung eines der Agenzien, die bei der Herstellung vorhanden sind oder als Zwischenprodukte auftreten. Eine besondere Wirkung des nascenten Zustandes wird von vornherein nicht als unwahrscheinlich gelten, wenn man nachfolgende Vorstellung über das Wesen desselben zugrunde legt. Da bei langsam verlaufenden Vorgängen nicht alle Molekeln zugleich ¹⁾ reagieren können, und da die Ableitung der Reaktionsenergie, d. i. die Verteilung der Wärmetönung, die an den reagierenden Molekeln auftritt, auf das ganze Medium Zeit erfordert, so ist unzweifelhaft die Möglichkeit gegeben, daß die reagierenden Moleküle und ihre unmittelbaren Umsetzungsprodukte für sehr kurze Zeit in einem Zustande sind, der einer höheren Temperatur entspricht, als sie sonst Molekeln bei der vom Thermometer angezeigten Temperatur erreichen.

Man kann also ein System, das bei bestimmter Temperatur im Gleichgewicht ist, nicht ohne weiteres mit demselben System identifizieren, in welchem bei dieser Temperatur eine Reaktion vor sich geht, in welchem also, indem es isotherm erhalten wird, ein Wärmestrom nach außen fließt. Zur vollständigen thermischen Beschreibung des letzteren Zustandes gehörte außer der Kenntnis der äußeren Reaktionstemperatur der bisher zahlenmäßig nicht faßbare Begriff einer inneren maximalen Reaktionstemperatur, d. i. der lokalen Überhitzung der reagierenden Moleküle.

Diese vorübergehende lokale Überhitzung erscheint nun als Ursache, daß nascente Zwischenprodukte Umsetzungen erleiden können,

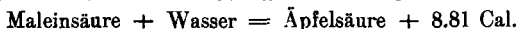
¹⁾ Diese Tatsache wird gewöhnlich mit Hilfe des Maxwell'schen Verteilungssatzes so erklärt, daß nur die Molekeln mit höchster Geschwindigkeit reagieren. Von dieser kinetischen Vorstellung über die Ursache, weshalb einzelne Molekeln reagieren, ist die obige Überlegung nicht abhängig. Dieselbe ruht vielmehr nur auf der empirisch notwendigen Tatsache, daß, wenn im Raum Diskontinuitäten (z. B. Volumenelemente molekularer Dimensionen) bestehen und Wärme entwickelt wird, aber nicht an allen Raumpunkten zugleich, dem Zustand der gleichmäßigen Verteilung der Wärmeenergie auf den Raum ein Zustand ungleichmäßiger Verteilung vorausgegangen sein muß. Legt man molekulare Vorstellung und den Maxwell'schen Verteilungssatz zugrunde, so gewinnt die Überlegung die Form, daß, indem die schnellsten Molekeln reagieren, diese durch Aufnahme der freiwerdenden Reaktionsenergie noch weiteren Geschwindigkeitszuwachs erhalten und so im reagierenden Medium vorübergehend höhere Geschwindigkeiten auftreten, als im nicht reagierenden Medium durch normale Verteilung um die Mitteltemperatur erreichbar sind.

die die isolierten Zwischenprodukte sonst nur bei höherer Temperatur zeigen, und damit fällt die ziemlich allgemein als selbstverständlich betrachtete Voraussetzung fort, daß eine chemische Verbindung nur dann Zwischenprodukt eines Vorganges sein könne, wenn sich an ihr bei gleicher Temperatur und in gleichem Medium der Endvorgang herbeiführen lasse. Das macht z. B. verständlich, daß die aus Maleinsäure exothermisch¹⁾ entstehende Äpfelsäure teilweise in Fumarsäure übergeht²⁾, während der letztere Vorgang für sich sonst erst bei 140—150°³⁾ oder bei andauerndem Kochen alkalischer Lösungen⁴⁾ eintritt. Ebenso erklärt sich der Zerfall der unter starker Wärmeentwicklung⁵⁾ entstehenden Milchsäure bei der Gärung in Alkohol und Kohlensäure und eine bisher, wie es scheint, nicht in Rücksicht gezogene Wirkung kolloidaler Katalysatoren und Fermente, an deren Oberflächen sich solche Vorgänge abspielen, kann so bereits in der Modifikation der Wärmeverteilung durch die kolloidalen Wände liegen.

Mit der vorstehend entwickelten Überlegung, die als nächstliegende Erklärung ins Auge gefaßt war, standen aber die erst erhaltenen experimentellen Ergebnisse nicht im Einklange.

Die Untersuchung wies vielmehr zunächst darauf hin, daß es sich hier um eine vom nascenten Zustande unabhängige Wirkung des Mediums handelt. Während die absolut-alkoholischen Lösungen der Oxymaleinanilsäure sowie der Oxyfumaransäure, wie schon erwähnt, bis fast zu ihrem Siedepunkt erwärmt werden können, ohne Zersetzung zu erleiden, tritt auch bei nachträglichem Zusatz von Anilin zur absolut-alkoholischen Lösung genau wie bei der Herstellung aus dem

1) Über die Verbrennungswärme der Äpfelsäure, Mesoweinsäure und einiger zugehöriger Verbindungen werde ich in kurzem mit Hrn. P. Claussner näher berichten. Wir fanden für den oben erwähnten Fall



2) Vergl. besonders Skraup, Monatsh. 12, 107.

3) Baeyer, diese Berichte 18, 676 [1885].

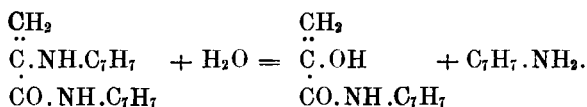
4) Delisle, Ann. d. Chem. 269, 98. Fichter, diese Berichte 38, 1453 [1900].

5) Die Energiegleichung der Gärung ist bekanntlich (Alkohol gelöst, Kohlensäure gasförmig) $C_6H_{12}O_6 = 2 C_2H_5O + 2 CO_2 + 33.02 \text{ Cal.}$ Für (300.4) (2×72.4) (2×94.31)

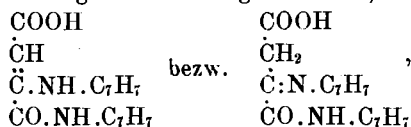
die Reaktion $C_6H_{12}O_6 = 2 C_3H_6O_3$ berechnet sich aus der Bildungswärme der flüssigen Milchsäure (167.4) eine Wärmeentwicklung + 34.8 Cal.; dazu kommt noch die bisher nicht gemessene Lösungswärme der Milchsäure. Die Milchsäurebildung würde also als primärer Vorgang die Gesamtquelle der freiwerdenden Energie darstellen, von der in der zweiten Phase noch ein kleiner Anteil wieder absorbiert wird.

Pyridinkörper schon bei -13° deutliche, aus der Entwicklung von Kohlensäure ersichtliche Zersetzung ein, und es bleibt nach der Zersetzung mit Salzsäure das Anilid der Brenztraubensäure zurück. Diese Spaltung der fertigen Oxalessiganilsäure wird nicht nur von Anilin, sondern auch von anderen Basen bewirkt; die Wirkung erscheint beschränkt auf eine schwache, innerhalb bestimmter Grenzen liegende Alkalinität. Starke Alkalien bilden beständige Salze. Pyridin wirkt wie Anilin; die Wirkung tritt hier aber erst bei 0° ein. Dibenzylamin bringt bei Zimmertemperatur eine kaum wahrnehmbare Entwicklung von Kohlensäure hervor, die erst durch Erwärmen etwas gesteigert wird. Die eigenartige Wirkung des Anilins ist nicht auf die Oxalessiganilsäure beschränkt, auch die beiden Formen der Oxalessigsäure selbst, die in alkoholischer Lösung ohne Zersetzung fast bis zum Siedepunkt erhitzt werden können, zerfallen unter Kohlensäureentwicklung schon bei 10° , wenn die Lösung mit Anilin versetzt wird. Da beim Zusammenbringen der Säuren mit Anilin zunächst Salzbildung eintritt und die Salze der fumaroiden und maleinoiden Form, wie früher erwähnt, identisch sind, so ist es klar, daß beide Formen in ihrem Verhalten bezw. der Kohlensäureabspaltung bei Gegenwart von Anilin keinen Unterschied zeigen können, obwohl zuerst das Gegenteil vermutet werden mußte.

Als die Versuche später mit Toluidin wiederholt wurden, zeigte sich, daß hier das primäre Produkt krystallisiert und ein Toluidinoacrylsäuretoluid darstellt, das durch Salzsäure dann erst unter Abspaltung des zweiten Mol. Toluidin in das Brenztraubensäuretoluidid übergeht.



Die erste Verbindung mußte unter Kohlensäureabspaltung aus einer Toluidinverbindung der Oxalessigtoluidsäure,



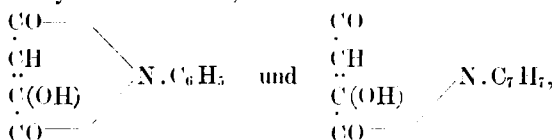
entstanden sein, und für die Spaltung der Oxalessiganilsäure durch Anilin war danach auf Grund der oben erwähnten Beobachtungen ein gleicher Verlauf anzunehmen.

Unter diesen Umständen war es natürlich erklärt, daß die Oxymaleinanilsäure nascierend und in isolierter Form mit Anilin bei genau gleicher Temperatur Kohlensäure entwickelt, und diese Feststellung konnte weder für noch gegen die Annahme einer Wirkung des status nas-

cens mehr als Beweisgrund dienen, da ja die fertige Oxalessiganilsäure mit dem zweiten Mol. Anilin reagiert und diese Wirkung erst den Vorgang darstellt, dessen Energieüberschuß die Spaltung herbeiführt.

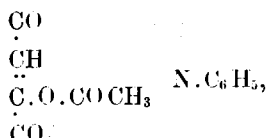
Soweit ist die Untersuchung in dieser Richtung bisher geführt worden. Um eine besondere Wirkung des nascenten Zustandes im vorliegenden Falle nachzuweisen, muß man nunmehr die Bedingungen suchen, unter denen die Dianilido- oder Ditoluidoverbindung unzersetzt isolierbar ist, und dann ebenso, wie zuvor beschrieben, festzustellen versuchen, ob auch diese Diverbindung nascierend und in fertiger Form im gleichen Medium bei genau gleicher Temperatur gespalten wird.

Endlich sind die leicht zugänglichen Oxymaleinanil- und -tolilsäuren noch als Ausgangspunkt für die Darstellung des Anils und Tolils der Oxymaleinsäure,



verwendet worden, die schon Wislicenus aus den von ihm beschriebenen isomeren Säuren darzustellen versucht hatte.

Die Aufgabe bot besondere Schwierigkeiten, denn die Anwendung des Acetylchlorids in üblicher Form führte zunächst nur zu dem acetylierten Anil,



und andere wasserabspaltende Mittel lieferten als einzig faßbare Produkte gefärbte, höher molekulare Derivate des Anils, die auch Wislicenus schon in Händen gehabt und deren Studium kürzlich Rubemann¹⁾ wieder aufgenommen hat: es sei diesbezüglich auf die auf S. 2300 folgende Abhandlung des Verfassers mit W. Freund verwiesen.

Die Herstellung der monomolekularen Anile gelang dann, als die entsprechenden Anilsäuren längere Zeit mit Acetylchlorid bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur digeriert wurden, da unter diesen Umständen ein Eintritt der Acetylgruppe in das Molekül vermieden werden konnte. Die farblosen, höchst unbeständigen Verbindungen gehen an feuchter Luft wie beim Erhitzen unterhalb des Schmelzpunktes leicht in die höher molekularen gelben bzw. roten Derivate (Nanthoxalanil) über, die oben schon erwähnt wurden.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **89**, 1236, 1847 [1906].