

de nos sociétés savantes, malgré les sollicitations pressantes de ses amis. Sa santé déclina lentement et il s'assombrit peu à peu, ne trouvant plus en lui-même l'énergie de surmonter les difficultés sans cesse grandissantes et les inquiétudes croissantes, qui ont caractérisé la dernière décade. Son esprit n'en demeurait pas moins ouvert et accessible à tout ce qui concernait le progrès scientifique et technique si intense de notre époque, et son cœur participait avec plus de chaleur que jamais à tous les événements qui survenaient dans la vie des siens ou de ses amis. En décembre 1935 il célébra encore, dans le cadre de la plus stricte intimité, son 75^e anniversaire, à un moment où sa santé paraissait en voie d'amélioration; aussi est-ce avec la plus grande consternation que ses nombreux amis apprenaient, le 2 avril 1936, qu'une grave crise d'urémie avait subitement mis fin à ses jours.

Avec Maurice Ceresole a disparu une belle intelligence, un caractère ferme et d'une parfaite loyauté, un cœur de la plus grande délicatesse: seuls ceux qui ont vécu dans son intimité et qui ont été enrichis par son amitié, peuvent mesurer l'étendue de la perte subie par sa famille, par ses amis et par son pays, — à qui il a fait grand honneur. — La Chimie suisse se devait de rendre à son tour hommage à son souvenir.

Qu'il me soit permis de remercier ici tous ceux qui ont bien voulu me renseigner et me documenter en vue de cette notice biographique, en particulier le Dr. *Ed. Ceresole* à Lausanne, la Direction de l'*I. G. Farbenindustrie* à Ludwigshafen a/Rhein, le Dr. *Louis Blangey* à Zurich, le prof. *E. Cherbuliez* à Genève, les Drs. *E. Misslin* et *R. Tobler* à Bâle, le Dr. *R. Pfenniger* à Marseille et le Dr. *O. Frey* à Cincinnati, qui tous m'ont très obligeamment facilité ma tâche.

Vevey, juillet 1937.

Henri Détraz.

128. Eine Synthese der trans-trans-Muconsäure aus Fumarsäure

von H. Erlenmeyer und W. Schoenauer.

(12. VIII. 37.)

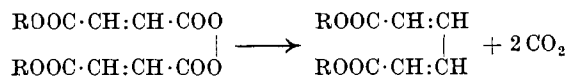
In einer Reihe von früheren Veröffentlichungen¹⁾ haben wir Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus der thermischen Zersetzung von Diacyl-peroxyden mitgeteilt. Im folgenden wollen wir über eine Möglichkeit berichten, wo dieser Reaktion eine synthetische Bedeutung zukommen kann.

¹⁾ *F. Fichter* und *H. Erlenmeyer*, *Helv.* **9**, 144 (1926); *H. Erlenmeyer*, *Helv.* **9**, 819 (1926); **10**, 620 (1927); *H. Erlenmeyer* und *W. Schoenauer*, *Helv.* **19**, 338 (1936).

Von *F. Fichter* und seinen Schülern wurde die Zerfallsreaktion von Diacyl-peroxyden systematisch untersucht¹⁾, wobei sich in verschiedenen Fällen zeigte, dass die thermische Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Peroxyden auch bei denjenigen Säuren durchführbar ist, bei denen die *Kolbe'sche* elektrochemische Synthese nicht gelingt.

Zu den Säuren, die bei der Elektrolyse keine *Kolbe'sche* Reaktion zeigen, gehört auch eine Reihe von ungesättigten aliphatischen Säuren. *F. Fichter* und *Th. Holbro*²⁾, die dieses Problem experimentell verfolgt haben, konnten zeigen, dass nicht nur α, β , sondern auch β, γ -ungesättigte Säuren die *Kolbe'sche* Kohlenwasserstoffsynthese nicht geben. Erst bei der Elektrolyse der γ, δ -Hexensäure konnten *Fichter* und *Holbro* Dekadien-(2,8) als entsprechenden Kohlenwasserstoff gewinnen.

Über synthetische Versuche mit α, β -ungesättigten Estersäuren, bei denen keine *Kolbe'sche* Reaktion eintrat, haben *A. Crum Brown* und *J. Walker*³⁾ und in neuerer Zeit *P. Karrer* und *M. Stoll*⁴⁾ berichtet. Da nun gerade die *Kolbe'sche* Synthese mit ungesättigten Estersäuren ein gewisses Interesse⁵⁾ bot, schien es wünschenswert, zu untersuchen, ob sich mit diesen Verbindungen die *Fichter'sche* Synthese über ein Peroxyd nach der folgenden Gleichung durchführen lässt:



Ausgehend von Fumarsäure-monomethylester gewannen wir für diese Versuche über das Säurechlorid das Di-fumarsäure-methylester-peroxyd. Die thermische Zersetzung des kristallisierten Peroxyds vom Smp. 129° wurde wie üblich in einer geschlossenen Metallbombe ausgeführt.

In Vorversuchen wurden die bei der Zersetzung gebildeten gasförmigen Reaktionsprodukte einer Gasanalyse unterworfen. In einem Versuch, bei dem die Zersetzung in einer Stickstoffatmosphäre erfolgte, wurden aus 1 Mol Peroxyd 1,83 Mol Kohlendioxyd und 0,278 Mol Acetylen erhalten. In einem andern Versuch, bei dem die Reaktion im Vakuum vorgenommen wurde, konnten auf 1 Mol Peroxyd bezogen 2,4 Mol Kohlendioxyd und 0,99 Mol Acetylen ermittelt werden.

¹⁾ Zusammenfassender Bericht siehe Bl. [5] 1, 1585 (1934), sodann besonders: *Helv.* 1, 146 (1918); 6, 329 (1923); 8, 149, 651 (1925); 9, 279 (1926); 10, 869 (1927); 12, 1152 (1929); 14, 857 (1931); 15, 1304 (1932); 16, 1154 (1933); 18, 238, 445 (1935).

²⁾ *Helv.* 20, 333 (1937).

³⁾ *A.* 274, 66 (1893).

⁴⁾ *Helv.* 14, 1189 (1931).

⁵⁾ Über die Darstellung von Polyen-dicarbonensäuren aus Monocarbonensäuren siehe *R. Kuhn* und *Ch. Grundmann*, *B.* 69, 1757 (1936); *R. Kuhn*, *F. Köhler* und *L. Kohler*, *Z. physiol. Ch.* 247, 197 (1937); *Ch. Grundmann*, *B.* 70, 1148 (1937).

Aus einer Reihe von Zersetzungen in der Art des ersten Vorversuches wurden die nicht gasförmigen Zersetzungsrückstände gesammelt. Nach einigen Tagen schieden sich aus der zähen Flüssigkeit Krystalle einer neutralen Verbindung ab, die durch Filtration gewonnen wurden. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Methanol unter Zusatz von wenig Tierkohle konnten schöne weisse Krystalle erhalten werden. Die Verbindung liess sich durch ihren Schmelzpunkt von 158° und durch Elementaranalyse als trans-trans-Muconsäure-dimethylester¹⁾ charakterisieren. Die weitere Aufarbeitung des Rückstandes ergab noch kleinere Mengen von Fumarsäure-monomethylester und nach vollständiger Verseifung noch weitere Mengen von Muconsäure.

Das Ergebnis der Gasanalysen und die Isolierung des Muconsäure-dimethylesters zeigen, dass unter den gewählten Bedingungen die Zersetzung im wesentlichen nach der angegebenen Gleichung verläuft. Daneben findet noch eine tiefergreifende Reaktion statt, bei der Acetylen gebildet wird.

Experimenteller Teil.

Fumarsäure-monomethylester-chlorid wurde zuerst nach den Angaben von *R. E. Lutz*²⁾ aus Fumarsäure über das Fumarsäure-chlorid gewonnen. Später fanden wir, dass man diese Verbindung in besseren Ausbeuten erhält, wenn man zuerst Fumarsäure in den Fumarsäure-monomethylester³⁾ überführt und erst dann durch Einwirkung von Thionylchlorid das Esterchlorid herstellt.

44 g Fumarsäure-dimethylester werden in 1500 cm^3 Äther gelöst. Auf Zusatz von 156 cm^3 einer Lösung von Natriumhydroxyd in Methanol (20 g NaOH in 260 g CH_3OH) scheidet sich das Natriumsalz des Monomethylesters der Fumarsäure ab. Durch Filtration gewonnen und getrocknet, wird das Salz in wenig Wasser aufgenommen und durch Zusatz von Säure eine gegen Kongo saure Lösung erzielt. Der sich abscheidende Monomethylester der Fumarsäure wird aus heissem Wasser umkrystallisiert. Smp. 143°

Zur Gewinnung des Monomethylester-fumarsäure-chlorid werden 65 g Monomethylester und 200 cm^3 Thionylchlorid auf dem Wasserbad am Rückfluss bis zur vollständigen Lösung der Estersäure erwärmt. Nach der Entfernung von überschüssigem Thionylchlorid destilliert das gebildete Estersäurechlorid der Fumarsäure im Vakuum von 14 mm bei $70\text{--}71^{\circ}$, Smp. 16° .

Orientierende Versuche zeigten, dass das Fumarsäure-monomethylester-chlorid, in Aceton gelöst, mit 5-proz. Wasserstoff-

¹⁾ Zur Stereochemie der Muconsäuren siehe *J. Böeseken* und *C. L. M. Kerkhoven*, *R.* **51**, 964 (1932).

²⁾ *Am. Soc.* **52**, 3423 (1930).

³⁾ In Anlehnung an eine Vorschrift von *F. Münzel*, *Diss.*, Zürich 1934.

peroxyd in Gegenwart von Pyridin sich in guter Ausbeute zum Peroxyd umsetzt. Das aus Aceton umkrystallisierte Peroxyd zeigt einen Zersetzungspunkt von 129°. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff wurde jeweils durch Titration des in einer essigsäuren Kaliumjodidlösung abgeschiedenen Jods ermittelt.

0,1985 g Peroxyd verbrauchten 15,09 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃

0,1642 g Peroxyd verbrauchten 12,25 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃

Dies entspricht einem Gehalt an Peroxyd in den aus verschiedenen Ansätzen gewonnenen Proben von: 98,07; 96,24%.

Die Zersetzung erfolgte in einer im Innern mit Zinn ausgekleideten Bombe aus Phosphorbronze. Das innere Volumen beträgt 32 cm³, ein *Le Rossignol*-Ventil erlaubt es, die bei der Reaktion entstehenden Gase abzulassen. Durch schnelles Erhitzen mit einer Gasflamme lässt sich die Zersetzung bewirken und durch anschließendes Kühlen der Bombe mit Eiswasser werden Sekundärreaktionen der Zersetzungsprodukte vermieden.

In einem ersten Versuch wurde das gebildete Gas einer qualitativen Analyse unterworfen und neben Kohlendioxyd und geringen Mengen von Sauerstoff mit dem *Jlosvay*¹⁾-Reagens das Vorhandensein von Acetylen nachgewiesen. Bei den weiteren Versuchen wurden quantitative Gasanalysen vorgenommen, von denen zwei hier angeführt werden.

Die zuerst vorgenommene Zersetzung des Peroxyd in einer evakuierten Bombe ergab ein Gas, dessen Kohlendioxydgehalt nach Absorption in einem Kaliapparat gravimetrisch ermittelt wurde:

2,0388 g Peroxyd gaben 0,8422 g CO₂, dem entsprechen auf 1 Mol Peroxyd 2,4 Mol CO₂.

Zur quantitativen Bestimmung des Acetylens wurde ein aliquoter Teil des von Kohlendioxyd durch eine Kaliumhydroxyd-Lösung und von Sauerstoff durch eine alkalische Pyrogallollösung befreiten Restgases in eine ammoniakalische Silbersalzlösung²⁾ eingeleitet, und nach der Überführung des abgeschiedenen Niederschlages in Silberchlorid dieses zur Wägung gebracht.

2,0795 g Peroxyd gaben 194,6 cm³ Restgas.

Von 34,37 cm³ Restgas wurden gebildet 0,4047 g AgCl, entsprechend 31,74 cm³ Acetylen. Demnach wurden aus 1 Mol Peroxyd 0,99 Mol Acetylen gebildet.

Bei einem Zersetzungsversuch in einer Stickstoffatmosphäre gaben 0,6632 g Peroxyd 0,2074 g CO₂ und 20,15 cm³ Acetylen. Unter diesen Bedingungen entstehen also aus 1 Mol Peroxyd 1,834 Mol CO₂ und 0,278 Mol Acetylen.

Zur Aufarbeitung³⁾ der in der Bombe verbleibenden nicht gasförmigen Produkte wurden diese bei einer grösseren Reihe von Zersetzungen in Äther aufgenommen und gesammelt. Nach Ent-

¹⁾ B. 32, 2697 (1899).

²⁾ Siehe *Lunge-Berl*, Chem. techn. Unters. Methoden, 7. Aufl. (1921), Band I, S. 670.

³⁾ Über Einzelheiten der Aufarbeitung siehe Diss. *W. Schoenauer*, Basel 1937.

fernung eines kleinen in Äther unlöslichen Teiles wird der Äther verjagt und die resultierende zähe Flüssigkeit in einem Exsikkator im Vakuum aufbewahrt. Im Verlauf mehrerer Tage schieden sich Krystalle ab, die isoliert wurden. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Methanol unter Zusatz von wenig Tierkohle werden weisse Nadelchen erhalten. Der Schmelzpunkt dieses reinen Produktes beträgt 158° entsprechend dem Schmelzpunkt des Muconsäure-dimethylesters, für den *A. v. Bayer* und *H. Rupe*¹⁾ 154° , *O. Doebner*²⁾ 158° und *A. Meyer*³⁾ 157° angeben.

4,053 mg Subst. gaben 8,360 mg CO₂ und 2,190 mg H₂O
C₁₀H₁₀O₃ Ber. C 56,47 H 5,88%
Gef. „ 56,26 „ 6,04%

Aus der von den Krystallen befreiten zähen Flüssigkeit lässt sich noch in kleinen Mengen eine Verbindung isolieren, die, gereinigt, durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt von 143° sich als Fumarsäure-monomethylester charakterisieren lässt.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

129. Über die Synthese eines Glycerin-*d*₁ aus optisch-aktivem Aceton-*d*-glyceraldehyd⁴⁾

von *H. Erlenmeyer*, *Hermann O. L. Fischer* und *Erich Baer*.

(12. VIII. 37.)

Das Problem, ob Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom, dessen Asymmetrie nur durch den Unterschied von Wasserstoff und Deuterium gegeben ist, in optisch-aktiven Formen zu erhalten sind, hat schon verschiedene Bearbeitungen erfahren⁵⁾.

Die Synthese des optisch-aktiven Aceton-*d*-glyceraldehyds durch *H. O. L. Fischer* und *E. Baer*⁶⁾ bot eine interessante Möglichkeit, an einem weiteren Modell dieses Problem zu untersuchen. Durch Deuterierung und nachfolgende Abspaltung des Acetonrestes

¹⁾ *A.* **256**, 25 (1889). ²⁾ *B.* **35**, 1147 (1902). ³⁾ *M.* **22**, 801 (1901).

⁴⁾ Um Missverständnisse zu vermeiden, bemerken wir, dass *d* mit Indices Deuterium-Gehalt bedeuten, *d* ohne Indices die optische Zugehörigkeit.

⁵⁾ *H. Erlenmeyer*, *H. Gärtner*, *Helv.* **19**, 145, 331 (1936); *E. Büllmann*, *K. A. Jensen*, *E. Knuth*, *B.* **69**, 1947 (1936); *G. R. Clemons*, *A. McQuillen*, *Chem. and Ind.* **55**, 441 (1936); *Soc.* **1936**, 808; *J. B. M. Coppock*, *S. M. Portridge*, *Nature* **137**, 907 (1936); *H. Erlenmeyer*, *H. Schenkel*, *Helv.* **19**, 1169 (1936); *R. L. Burwell jr.*, *F. Hummel*, *E. S. Wallis*, *J. org. Chem.* **1**, 332 (1936).

⁶⁾ *H. O. L. Fischer*, *E. Baer*, *Helv.* **17**, 622 (1934).