

ÜBER DIE MULTIKONDENSATION DER FUMAR- UND MALEINSÄURE MIT ÄTHYLENGLYKOL.

Von Yojiro TSUZUKI.

Eingegangen am 2. Oktober, 1934. Ausgegeben am 28. Januar, 1935.

Einleitung. Über die Reaktion der Fumar- und Maleinsäure mit Äthylenglykol (in Form der Derivate) liegen einige ältere Versuche vor. Schon vor 40 Jahren hat Vorländer durch die Einwirkung von Äthylenbromid auf das Silbersalz der Fumar- und Maleinsäure neutrale Äthylenester erhalten.⁽¹⁾ Diese Äthylenester gaben nicht übereinstimmende Werte von Molekulargewicht, aber er hat diesen Substanzen die dimere Molekularformel $(C_6H_6O_4)_2$ zugeschrieben nach Analogie von dem gleicherweise erhaltenen Bernsteinsäure-Äthylenester. Später haben Carothers und Arvin sehr hochpolymere (vermutlich) Reaktionsprodukte erhalten, wenn sie Fumarsäure- und Maleinsäure-diäthylester mit Äthylenglykol auf hoher Temperatur erhitzten, aber sie konnten nicht ihre Molekulargewichte bestimmen, weil diese Äthylenester ganz unlöslich in allen Lösungsmitteln waren.⁽²⁾ Ausserdem haben Carothers und Arvin wie auch Vorländer mehrere Zahlenwerte der Elementaranalyse angegeben, die von der Theorie merklich abwichen.

Um die Kenntnisse über die Molekulargrösse sowie über die Zusammensetzung der Kondensationsprodukte von Fumar- und Maleinsäure mit Äthylenglykol zu gewinnen, habe ich die vorliegenden, präparativen Versuche ausgeführt, dabei habe ich auch für die Reaktionsweise noch ein Interesse genommen. Nach Carothers' Grundgedanken über „Polymerisation and Ring Formation“⁽³⁾ müssen immer hochmolekulare Verbindungen von Kettenstruktur resultieren (mit Ausnahme von einigen Fällen d. Ringbildung); wenn zwei zwei- oder mehrfunktionelle Molekülararten miteinander reagieren; aber es ist dabei zu denken, dass der räumliche Bau der reagierenden Moleküle auf die Molekulargrösse (Kettenlänge) der resultierenden Substanzen oder auf ihre Ausbeute beeinflussen.

Reaktion. Es ist jedoch tatsächlich aufgefunden worden, dass es ziemlich schwer ist, die Reaktion dieser beiden Säuren mit Äthylenglykol unter ganz gleichen Bedingungen miteinander zu vergleichen. Die

(1) *Ann.*, **280** (1894), 167.

(2) *J. Am. Chem. Soc.*, **51** (1929), 2560.

(3) *J. Am. Chem. Soc.*, **51** (1929), 2548.

Ursache der Schwierigkeit ist darauf zurückzuführen, dass bei niedriger Temperatur Fumarsäure infolge ihres hohen Schmelzpunktes sowie ihrer Schwerlöslichkeit ungewöhnlich reaktionsträge ist, während sich Maleinsäure unter dem Einfluss der Temperatursteigerung leicht umwandelt.

Wenn man Maleinsäure mit Äthylenglykol über 130° erhitzt, so geht sie erheblich in Fumarsäure über. Dagegen, wenn man ein äquimolares Gemisch von Fumarsäure und Äthylenglykol—ein „ideales“ System für Multikondensation⁽⁴⁾—erhitzt, tritt die Reaktion unter 150° nur langsam ein, da Fumarsäure ganz schwer in Lösung geht. Somit wurde versucht, unter Anwendung geeigneter Lösungsmitteln, wie Cyclohexanon, Dioxan bei möglichst niedriger Temperatur Fumarsäure-Ester zu gewinnen, aber dies bewies sich erfolglos. Die niedrigste Temperatur für Fumarsäure, bei welcher die Reaktion eintritt ist $135\text{--}140^{\circ}$, hierbei aber nur unter Anwendung überschüssiges Äthylenglykols, welches auch dabei als Lösungsmittel wirkt. Wenn man ein äquimolares Gemisch von Fumarsäure und Äthylenglykol über 150° erhitzt, tritt die Reaktion langsam ein, indem sich Fumarsäure allmählich verflüssigt. Je länger die Reaktionsdauer und je höher die Reaktionstemperatur ist, umso mehr entstehen dabei hochmolekulare Kondensationsprodukte, wie man in dem experimentellen Teile sieht. Wenn man Zinkchlorid als Katalysator anwendet, so wird die Reaktion dadurch ziemlich beschleunigt, aber bei höherer Temperatur dagegen wirkt der Katalysator depolymerisierend.

Da Maleinsäure, wie oben erwähnt, bei höherer Temperatur leicht umgewandelt wird, wurde die Reaktion mit Äthylenglykol bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführt. Erhitzt man Maleinsäure mit äquimolarer Menge Äthylenglykol einige Stunden bei $120\text{--}126^{\circ}$, kann man Kondensationsprodukte (verhältnismässig niedermolekulare) gewinnen, wenn auch mit einer geringen Ausbeute. Erhitzt man dieses Gemisch bei derselben Temperatur nur eine Stunde, so entstehen nur niedermolekulare, wasserlösliche Produkte, die von der unveränderten Maleinsäure nicht getrennt werden können. Steigert man die Temperatur auf $155\text{--}160^{\circ}$, so kann man mit nur einstündiger Reaktionsdauer einige Menge Kondensationsprodukte erhalten, wobei aber eine beträchtliche Umwandlung der Maleinsäure stattfindet. Erhitzt man noch längere Zeit, so beobachtet man, dass etwa ein Drittel der Säurenmenge in Produkte in Fumarsäure umgelagert werden. In Gegenwart von Zinkchlorid als Katalysator wird die Reaktion schon bei niedriger Temperatur ($115\text{--}120^{\circ}$) ziemlich beschleunigt, aber die Umwandlungsgefährlichkeit wird vermehrt; bei 1-stündiger Reaktionsdauer ist die Umlagerung nicht

(4) Dieser Ausdruck, nach W. Chalmers, *J. Am. Chem. Soc.*, **56** (1934), 922.

merkwürdig, bei 3-stündiger aber beträchtlich (2/3), und bei hoher Temperatur wie 150–160° wird die Maleinsäure nur bei 1-stündiger Reaktionsdauer grösstenteils umgewandelt. Ebenfalls wie bei Fumarsäure, schreitet der Kondensationsprozess bei Maleinsäure je noch weiter, je nach der Grösse der Reaktionsdauer und der Temperatursteigerung.

Konstitution der Reaktionsprodukte. Die Moleküle der durch diese Reaktionen entstandenen Polyester sind, wie Carothers an anderen Beispielen gezeigt hat,⁽⁵⁾ kettenförmig aufgebaut und tragen, wie ich bei dem sauren, polymeren Glutarsäure-Äthylenester deutlich bewiesen habe,⁽⁶⁾ eine freie Carboxylgruppe an einem Ende ihrer langen Ketten. Die Molekulargrösse, die durch Titrierung der End-Carboxylgruppe ermittelt wird, stimmt ziemlich gut mit der ebullioskopischen überein. Daraus folgt, dass alle diese sauren Ester die Struktur $\text{HO}[\text{OC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n-\text{H}$ haben. Tatsächlich ist diese Schlussfolgerung auch durch die an der Verseifung der neutralisierten Ester erhaltenen Versuchsergebnisse bestätigt worden. Das heisst: das Verhältnis von *Neutralisationswert* zu *Verseifungswert*,⁽⁷⁾ welches experimentell gefunden ist, stimmt ziemlich gut mit dem Verhältnis überein, welches aus der Molekulargrösse (die durch die Endgruppen-Bestimmung unter Annahme der obenerwähnten Kettenstruktur ermittelt wird) in folgender Weise berechnet wird. Zwischen diesen Quantitäten bestehen selbstverständlich die folgenden, numerischen Beziehungen:

$$M = n\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = n \times 142 + 18,$$

$$\gamma_{\text{ber.}} = 2n - 1.$$

Hier bedeutet M Molekulargrösse, n Multikondensationsgrad, $\gamma_{\text{ber.}}$ berechnetes Verhältnis von Neutralisationswert zu Verseifungswert.

Das wirklich aufgefundene Verhältnis $\gamma_{\text{gef.}}$ bzw. Multikondensationsgrad n ist nicht eine ganze Zahl. Dies ist aber ein natürliches Ergebnis; denn beim Multikondensationsprozess geht die Reaktion schrittweise vor, wie Chalmers kürzlich über den Mechanismus theoretisch diskutiert hat.⁽⁸⁾ Daher ist das entstandene Reaktionsprodukt immer ein

(5) W. H. Carothers und J. A. Arvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **51** (1929), 2560; und spätere zahlreiche Mitteilungen, Literatur-Verzeichnis: F. J. van Natta, J. W. Hill, und W. H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.*, **56** (1934), 455.

(6) Y. Tsuzuki, Dieses Bulletin **8** (1933), 313.

(7) *Neutralisationswert* = c.c. der für die Endcarboxylgruppen-Titrierung von Einheits-Gew. Ester gebrauchten N/10-KOH Lösung. *Verseifungswert* = c.c. der für die Verseifung der soeben neutralisierten Esters gebrauchten N/10-KOH Lösung.

(8) *J. Am. Chem. Soc.*, **56** (1934), 921.

Gemisch von verschiedenen Gliedern der polymer-homologen⁽⁹⁾ Reihe. Folglich stellt die oben geschilderte Grösse M , n bzw. $\gamma_{\text{ber.}}$ der mittlere Wert eines solchen Gemisches dar.

Es ist eine mühevoll Aufgabe, aus diesem Gemisch eine einheitliche Substanz, nämlich ein einziges Glied der polymer-homologen Reihe zu isolieren. Ich habe daher verzichtet, dieses Gemisch zu fraktionieren, sondern habe mich bemüht, die unveränderte Säure und Glykol zu entfernen, wobei sehr niedrige Glieder auch beseitigt worden sind.

Eigenschaften der Reaktionsprodukte. Über die Eigenschaften dieser Polyester wird zusammenfassend im folgenden dargelegt. Bei der Fumarsäureester reihen sich ihre Durchschnitts-Molekulargrößen zwischen 700 und 1300 an. Niedermolekulare Produkte bilden schmierige, weisse Masse, aber Hochmolekulare weisses Pulver. Sie schmelzen im allgemeinen unscharf, das Schmelzpunktsintervall ist ungefähr 2–10°. Ihre Schmelzpunkte liegen zwischen 50° und 95°. Aus der Schmelze der Hochmolekularen kann man seidenglänzende Fäden ausziehen. Sie lösen sich leicht in Chloroform, Essigester, Aceton, aber schwer in Äther, kaltem Alkohol und in Wasser. Seine Löslichkeit verringert sich beim Bewahren. Die Polyester aus Maleinsäure sind meist farbloses Syrup mit Ausnahme von dem, welcher eine beträchtliche Menge Fumarsäure-Komponent enthält. Ihre durchschnittlichen Molekülgrößen liegen zwischen 450 und 900. Sie sind leicht löslich in Chloroform, und Aceton, besonders leicht in Essigester, aber schwer in kaltem Alkohol, Äther und in Wasser.

Über die Zusammensetzung der Maleinsäure-Ester sei bemerkt, dass der Kohlenstoff-Wert in einigen Fällen (meist d. hohen Reaktions-temperaturen) etwas zu niedrig ausfällt, wenn auch nicht so merklich wie bei den älteren Versuchen.⁽¹⁰⁾ Vielleicht finden sich hier etwa komplizierte Verhältnisse infolge der ungesättigten Kohlenstoff-Bindung.⁽¹¹⁾

Räumlicher Bau der Moleküle und Kondensationsvorgänge. Zum Schluss sei kurz über den räumlichen Bau der reagierenden Moleküle, den

(9) Dieser Ausdruck, etwa im Sinne von H. Staudinger, *Z. angew. Chem.*, **42** (1929), 69; vgl. „Die hochmolekularen organischen Verbindungen—Kautschuk und Cellulose“, Berlin, 1932, S. 4.

(10) D. Vorländer, *Ann.*, **280** (1894), 167; W. H. Carothers und J. A. Arvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **51** (1929), 2560.

(11) Anlagerung von Luftsauerstoff ist hier zu vermuten. Es muss aber durch weitere Versuche bestätigt werden. Über die Anlagerungsfähigkeit des Maleinsäureanhydrids. Siehe z. B. O. Diels u. K. Alder, *Ann.*, **460** (1927), 98; R. Kuhn u. Th. Wagner-Jauregg, *Ber.*, **63 B** (1930), 2662.

Multikondensationsgrad der Produkte und eine Ausbeute erwähnt. Vergleicht man miteinander die Kondensationsreaktionen dieser beiden Säuren mit Äthylenglykol ohne Berücksichtigung der Maleinsäure-Umwandlung, so sieht man aus dem experimentellen Teil entweder bei hoher Temperatur oder bei langer Reaktionsdauer kein grosser Unterschied in der mittleren Molekulargrösse zwischen beiden Reaktionsprodukten, aber man bemerkt eine grössere Ausbeute bei der Fumarsäure als bei der Maleinsäure. In dem Falle, wo die Reaktion bei höherer Temperatur in Gegenwart von Zinkchlorid ausgeführt wird (Umwandlung der Maleinsäure beträchtlich!), wird bei der Maleinsäure ein etwas kleinere Wert der mittleren Molekulargrösse des Reaktionsproduktes gefunden, wenn auch die beiden Ausbeuten beinahe gleich sind.

Überblickt man über die obigen Resultate mit Erwägung des Umstandes, dass im Gegensatz zu Maleinsäure Fumarsäure ganz allmählich in Lösung geht, so könnte man schliessen, dass bei der Fumarsäure eine grössere Neigung zur Bildung der hochmolekularen Kondensationsprodukte beobachtet wird. Der Unterschied ist, glaube ich, entscheidend, wenn auch nie merklich gross ist. Dieses Ergebnis (dass der Unterschied gering ist) ist mir unerwartet, weil, obwohl über eine etwas verschiedene Reaktion, eine solche Beobachtung schon durch Wagner-Jauregg⁽¹²⁾ angestellt worden ist, dass Stilben mit Maleinsäure-Anhydrid zu hochmolekularen „Heteropolymerisaten“ vereinigt, während die cis-Form, das Iso-Stilben ein solches Polymerisat nur in schlechter Ausbeute ergibt.⁽¹³⁾ Um das vorliegende Resultat zu verstehen, dürfte man sich so vorstellen, dass Äthylenglykol selbst eine weitergehende Multikondensation auch bei der Reaktion mit Maleinsäure verursacht habe, indem es in einer etwa trans-Figur,⁽¹⁴⁾ einer zur Kettenbildung

(12) *Ber.*, **63 B** (1930), 3213.

(13) Als diesbezügliche Versuche (über die Konfiguration der Moleküle und die Reaktion) sind auch die Arbeiten von G. Vavon und Mitarbeitern zu nennen, die über die Kinetik der Veresterung von stereoisomeren, einwertigen *o*-Cyclanolen sowie über die der Verseifung ihrer Ester ausgeführt wurden, die ergaben, dass in verschiedenen Fällen die cis-Verbindungen immer langsamer reagieren als die trans-Formen. Zusammenfassend: *Bull. soc. chim.*, [4], **49** (1931), 937.

(14) Dies ist durch Versuche von verschiedenen Seiten bewiesen worden. Durch die bekannten Versuchen von J. Böesekensche Schule nach „Borsäuremethode“ (*Ber.*, **46** (1913), 2612; *Rec. trav. chim.*, **40** (1921), 553) sowie nach „Acetonmethode“ (Chr. van Loon, Thèse Delft, 1919; J. Böeseken und P. H. Hermans, *Rec. trav. chim.*, **40** (1921), 525; P. H. Hermans, *Z. physik. Chem.*, **113** (1924), 337.), und auch durch das Studium von B. Englund (*J. prak. Chem.*, **122** (1929), 121.) über den Einfluss der Polyoxyverbindungen auf die Löslichkeit der Arsonessigsäure ist so zu schliessen, dass die Hydroxylgruppen in Äthylenglykol eine zur Ringbildung ungünstige Lagerung d. h. die trans-Stellung oder eine ihr ähnliche einnehmen. Ferner aus den Ergebnissen der Dipolforschung lässt sich eine derartige Lagerung der Hydroxylgruppen als wahrscheinlich ableiten. C. T. Zahn, *Physik. Z.*, **33** (1932), 525.

begünstigten Lagerung an der Reaktion teilgenommen hat. Jedoch auf diese Multikondensationsvorgänge mögen neben dem räumliche Bau der beteiligten Moleküle noch weitere massgebende Einflüsse wie z.B. elektrolytische Dissoziation der Säure vorhanden sein.⁽¹⁵⁾ Trotzdem wäre es von grossem Interesse, die Reaktion zwischen dem Diol, welcher als cis-förmig deutlich bewiesen ist, wie z. B. cis 1.2-Cyclopentandiol,⁽¹⁶⁾ und der zweibasischen Säure von cis-Form zu untersuchen,⁽¹⁷⁾ aber da dieser Diol schwer zugänglich ist, ist es mir leider jetzt unmöglich, diese Reaktion weiter zu untersuchen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE.

A. Reaktion zwischen Fumarsäure und Äthylenglykol.

Versuch 1. Ein Gemisch von 2.32 g. feingepulverter Fumarsäure (0.02 Mol) und 1.36 g. Äthylenglykol (0.022 Mol) wurde 90 Minuten auf 160–170° erhitzt. Reaktion trat allmählich ein; am Ende blieb etwas Fumarsäure noch ungelöst. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser einige Male gewaschen. Die ausgeschiedene, weisse Masse wurde in Chloroform aufgenommen, das dabei ungelöste Pulver (hauptsächlich unveränderte Fumarsäure) abfiltriert. Die klare Chloroformlösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, eingedampft und mit Äther gefällt. Etwas schmierige, weisse Masse. Es wurde bei 70° und dann in Vakuum getrocknet. Schmilzt unscharf bei 68–73°. Ausbeute 1.39 g., d. h. 41% d. Theorie.

Neutralisation: Die Substanz wird in 15 c.c. Aceton gelöst und mit N/50-KOH neutralisiert (Phenolphthalein als Indikator). 0.1068 g. Subst. verbrauchten 6.50 c.c. Kalilauge. Neutralisationsäquivalent 821. Multikondensationsgrad $n=5.65$.

Verseifung: Die soeben neutralisierte Lösung wird mit 15 c.c. N/5-KOH versetzt. Nach 24-stdg. Stehen wird die Lösung zur Ergänzung der Verseifung 15–20 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, und das überschüssige Kali mit N/10-H₂SO₄ zurücktitriert. 17.00 c.c. N/10-H₂SO₄ wurden verbraucht. Verseifungswert/Neutralisationswert $\gamma_{\text{gef.}} = 10.00$, $\gamma_{\text{ber.}} = 10.30$.

Elementaranalyse: 0.2065 g. Subst. (60 Min. unter 20 mm. Druck, bei 77° getr.) gaben 0.3717 g. CO₂ und 0.0824 g. H₂O. Gefunden: C, 49.09; H, 4.47. Berechnet für HO-(C₆H₆O₄)_{5.65}-H(820.3): C, 49.59; H, 4.41%.

Ebullioskopie: in Aceton. 0.4414 g. Subst. in 15–25.2 c.c. Lösung. $\Delta t=0.053$ –0.076°. Mol.-Gew. 730–850.

(15) Über den Einfluss der elektrolytischen Dissoziation der Säure auf die Veresterungsgeschwindigkeit vgl. M. Conrad und C. Brücker, *Z. physik. Chem.*, **7** (1891), 290; H. Goldschmidt, *Ber.*, **29** (1896), 2210; A. Michael, *Ber.*, **42** (1909), 326; ferner A. Kailan, *Z. physik. Chem.*, **87** (1914), 619.

(16) Chr van Loon, Thèse Delft, 1919; J. Böeseke, *Rec. trav. chim.*, **40** (1921), 553. (nach „Borsäuremethode“); P. H. Hermans, *Z. physik. Chem.*, **113** (1924), 337 (nach „Acetonmethode“). vgl. B. Englund, *J. prak. Chem.*, **122** (1929), 121; **129** (1931), 1.

(17) Dabei ist es zu erwarten, dass die Multikondensation nicht so weiter schreiten werde.

Versuch 2. 1 Mol Fumarsäure+1.05 Mol Äthylenglykol. Reaktionsdauer 4 Stunden. Reaktionstemperatur 170–180°. Produkt weisses Pulver. Beim Erhitzen erweicht es bei 80° und schmilzt hauptsächlich bei 95–97°. Ausbeute 68% d. Theorie.

Neutralisation und Verseifung: Neutralisationsäquivalent 1043. Multikondensationsgrad $n=7.21$. Verseifungswert/Neutralisationswert $\gamma_{\text{gef.}} = 13.13$, $\gamma_{\text{ber.}} = 13.42$.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 50.07; H, 4.60. Berechnet für $\text{HO}-(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4)_{7.21}-\text{H}(1043)$: C, 49.81; H, 4.38%.

Ebullioskopie: in Aceton. Mol.-Gew. 1020–1260.

Versuch 3. 1 Mol Fumarsäure+1.1 Mol Äthylenglykol. Reaktionsdauer 3.5 Stunden. Reaktionstemperatur 155–160°. Produkt schwachgelbliches weisses Pulver. Schmelzpunkt 74–76°. Ausbeute 52% d. Theorie.

Neutralisation und Verseifung: Neutralisationsäquivalent 954. Multikondensationsgrad $n=6.59$. Verseifungswert/Neutralisationswert $\gamma_{\text{gef.}} = 11.50$, $\gamma_{\text{ber.}} = 12.18$.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 48.86; H, 4.68. Berechnet für $\text{HO}-(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4)_{6.59}-\text{H}(954)$: C, 49.73; H, 4.39%.

Ebullioskopie: in Aceton. Mol.-Gew. 920–970.

Versuch 4. 1 Mol Fumarsäure+1.1 Mol Äthylenglykol. 2 Stunden auf 140–150°, dann 7 Stunden auf 160–165° erhitzt. Produkt gelblichweisses Pulver. Schmelzpunkt 92–95°. Ausbeute 67% d. Theorie.

Neutralisation und Verseifung: Neutralisationsäquivalent 1212. Multikondensationsgrad $n=8.41$. Verseifungswert/Neutralisationswert $\gamma_{\text{gef.}} = 15.15$, $\gamma_{\text{ber.}} = 15.81$.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 49.83; H, 4.52. Berechnet für $\text{HO}-(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4)_{8.41}-\text{H}(1212.6)$: C, 49.77; H, 4.35%.

Ebullioskopie: in Aceton. Mol.-Gew. 1220–1480.

Versuch 5. 1 Mol Fumarsäure+1.1 Mol Äthylenglykol+0.5 Mol ZnCl_2 . Reaktionsdauer 60 Minuten. Reaktionstemperatur 150–160°.

Die Reaktion wurde durch ZnCl_2 beschleunigt: schon nach 30 Minuten-Erhitzen wurde Fumarsäure nahezu in Lösung gebracht. Die Reaktionsmasse war in der Hitze eine klare Schmelze, in der Kälte eine harte undurchsichtige Masse. Dies wurde mit Wasser einigemal gewaschen, in CHCl_3 aufgenommen, wobei unveränderte Fumarsäure ungelöst blieb. Die CHCl_3 -Lösung wurde mehrmals mit Wasser geschüttelt, wodurch ZnCl_2 völlig entfernt wurde, mit Na_2SO_4 getrocknet und verdampft.

Der Rückstand bildet eine schmierige weisse Masse von unscharfem Schmelzpunkt 50–60°. Ausbeute 35% d. Theorie.

Neutralisation und Verseifung: Neutralisationsäquivalent 685. Multikondensationsgrad $n=4.70$. Verseifungswert/Neutralisationswert $\gamma_{\text{gef.}} = 8.10$, $\gamma_{\text{ber.}} = 8.40$.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 48.12, 48.29; H, 4.73, 4.70. Berechnet für $\text{HO}-(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4)_{4.70}-\text{H}(685.6)$: C, 49.35; H, 4.44%.

Versuch 6. 1 Mol Fumarsäure+1.1 Mol Äthylenglykol+0.5 Mol ZnCl_2 . Beim Erhitzen dieses Gemisches 90 Minuten auf 165–170° wurde ein harziges, etwas gefärbtes Reaktionsprodukt (Molekulargewicht ca. 650) erhalten mit einer Ausbeute 24% d. Theorie.

Aus den Versuchen 5 und 6 sieht man auch eine degenerierende Wirkung von ZnCl_2 bei hoher Temperatur.

Versuch 7. 3.48 g. Fumarsäure (0.03 Mol) und überschüssiges Äthylenglykol (0.062 Mol) wurden mit 2.57 g. geschmolzenem Zinkchlorid 60 Minuten auf 135–140°

erhitzt. Am Ende war Fumarsäure nahezu in Lösung. Das flüssige Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, die ausgeschiedene, weisse Masse mit Wasser verrieben, und dann wie bei Versuch 5 bearbeitet. Produkt eine weisse schmierige Masse vom Schmelzpunkt 54–57°. Ausbeute 0.62 g.

Neutralisation und Verseifung: Neutralisationsäquivalent 998. Verseifungswert/Neutralisationswert $\gamma_{\text{gef.}} = 11.95$.

Ebullioskopie: in Aceton, Mol.-Gew. 608–680.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 48.82; H, 4.82%.

Wenn man diesen sauren Ester einbasisch annimmt, so wird der Multikondensationsgrad (n) als 6.90 berechnet. Daraus folgt: $\gamma_{\text{ber.}} = 12.80$. Diese Abweichungen von den experimentellen Ergebnissen zeigen, dass ein Gemenge von neutralem und saurem Polyester von dem Molekulargewicht ca. 650 vorliegt. Wählt man zu dem Mengenverhältnis der beiden Ester 1:2, so treffen die berechneten Werte ($\gamma_{\text{ber.}} = 12.00$, C=49.37, H=4.56%) mit den gefundenen zusammen.

B. Reaktion zwischen Maleinsäure und Äthylenglykol.

Versuch 1. Ein Gemisch von 6.96 g. Maleinsäure (0.06 Mol) und 3.72 g. Äthylenglykol (0.06 Mol) wurde mit 2.25 g. geschmolzenem Zinkchlorid 55 Minuten auf 115–120° erhitzt. Das klare Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, die ausgeschiedene, halb feste Masse zweimal mit Wasser verrieben, wodurch die unveränderten Ausgangsstoffe sowie ZnCl_2 grösstenteils entfernt wurden, und der Rückstand in Essigester aufgenommen. Die Essigesterlösung wurde mit Wasser zweimal gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und verdampft. Der Rückstand bildet ein farbloses, zähes Syrup. Ausbeute 1.04 g., d. h. 12% d. Theorie.

Neutralisation: 0.0542 g. Subst. in 5 c.c. Acetonlösung verbrauchten 5.55 c.c. N/50-KOH. Neutralisationsäquivalent 488. Multikondensationsgrad $n = 3.31$.

Verseifung: Die oben neutralisierte Lösung verbrauchte zur Verseifung 3.10 c.c. N/5-KOH. Verseifungswert/Neutralisationswert $\gamma_{\text{gef.}} = 5.58$, $\gamma_{\text{ber.}} = 5.62$.

Elementaranalyse: 0.1079 g. Subst. (30 Min. in Vakuum bei 77°, über P_2O_5 getr.) gaben 0.1950 g. CO_2 und 0.0436 g. H_2O . Gefunden: C, 49.28; H, 4.52. Berechnet für $\text{HO}-(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4)_{3.31}-\text{H}$ (488.2): C, 48.80; H, 4.52%.

Ebullioskopie: 0.1503 g. Subst. in 17–23 c.c. Aceton. $\Delta t = 0.030$ – 0.037° . Mol.-Gew. 480–530.

Fumarsäure-Gehalt: Die Menge der durch Umwandlung entstandenen Fumarsäure in den Polyestern aus Maleinsäure wurde nach zwei Methoden abgeschätzt: die ein Methode a) stammt von D. Vorländer,⁽¹⁸⁾ der zeigte, dass sich die beiden genannten Säuren in den Kristallwasser-Gehalt des gut kristallisierbaren Bariumsalzes voneinander unterscheiden, damit kann man die Fumarsäuremenge abschätzen durch Bestimmung des Ba-Gehaltes von dem durch Verseifung erhaltenen Bariumsalz-Gemisch; die andere b) ist eine nach Hahn-Haarmann,⁽¹⁹⁾ deren Prinzip auf die direkte Wägung des für Fumarsäure charakteristischen, schwerlöslichen Merkurosalzes beruht.

(18) *Ann.*, **280** (1894), 167.

(19) A. Hahn und W. Haarmann, *Z. Biol.*, **87** (1928), 107; *ibid.*, **89** (1929), 159. vgl. A. Ölander, *Z. physik. Chem.*, [A], **144** (1929), 49; H. Meyer, „Nachweis und Bestimmung der org. Verbindungen“, Berlin, 1933, S. 141.

a) *nach Bariummethode*. Die Bereitung des Ba-Salzes habe ich folgenderweise ausgeführt: der Polyester wird durch halbstündiges Erwärmen mit N/5-KOH verseift, überschüssiges Kali mit N/10-HCl neutralisiert, und mit einer berechneten Menge 1 N-BaCl₂ versetzt; beim Verdampfen der Lösung scheidet das Ba-Salz als schöne Kristallen aus. 0.0956 g. Ba-Salz (lufttrocken) gaben 0.0815 g. BaSO₄. Gefunden: Ba, 50.3. Berechnet für C₄H₂O₄Ba + H₂O (Maleinat): Ba, 50.93, für C₄H₂O₄Ba + 3H₂O (Fumarat): 44.91%. Daraus Fumarsäure: ca. 10% d. Gesamtsäure.

b) *nach Merkursalzsmethode*: Der Polyester wird wie bei a) verseift, das überschüssige Kali mit N/5-HNO₃ neutralisiert, und dazu Fällungsreagenz hinzugefügt. Der Niederschlag wird nach 1-tägigem Stehen durch Glasfilter filtriert, gewaschen, und bei 70° getrocknet. 0.1658 g. Ester gaben 0.0534 g. Merkuro-Fumarat. Daraus Fumarsäure-Gehalt des Polyesters: 9.7%. (entsprechend 12.2% d. Gesamtsäure.)

Versuch 2. 1 Mol Maleinsäure + 1 Mol Äthylenglykol. Reaktionsdauer 4 Stunden. Reaktionstemperatur 120–126°. Produkt schwach braungefärbtes Harz. Ausbeute 14% d. Theorie.

Neutralisation und Verseifung: Neutralisationsäquivalent 510. Multikondensationsgrad $n=3.46$. Verseifungswert/Neutralisationswert $\gamma_{\text{gef.}} = 5.90$, $\gamma_{\text{ber.}} = 5.92$.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 48.78; H, 4.75. Berechnet für HO-(C₆H₆O₄)_{3.46}-H (509.5): C, 48.89; H, 4.51%.

Ebullioskopie: in Aceton. Mol.-Gew. 450–560.

Fumarsäure-Gehalt: a) *nach Bariummethode*. Gefunden: Ba, 50.7%. Fumarsäure: ca. 5% d. Gesamtsäure. b) *nach Merkursalzsmethode*. Gefunden: Fumarsäure-Gehalt im Ester 5.6% (entsprechend 7.1% d. Gesamtsäure.)

Versuch 3. 1 Mol Maleinsäure + 1.1 Mol Äthylenglykol. Reaktionsdauer 60 Minuten. Reaktionstemperatur 155–160°. Produkt farbloses Harz. Ausbeute 18.5% d. Theorie.

Neutralisation und Verseifung: Neutralisationsäquivalent 457. Multikondensationsgrad $n=3.09$. Verseifungswert/Neutralisationswert $\gamma_{\text{gef.}} = 5.14$, $\gamma_{\text{ber.}} = 5.18$.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 48.78; H, 4.60. Berechnet für HO-(C₆H₆O₄)_{3.09}-H (457.0): C, 48.69; H, 4.53%.

Ebullioskopie: in Aceton. Mol.-Gew. 500–560.

Fumarsäure-Gehalt: a) *nach Bariummethode*. Gefunden: Ba, 48.0%. Fumarsäure: ca 45% d. Gesamtsäure. b) *nach Merkursalzsmethode*. Gefunden: Fumarsäure-Gehalt im Ester 16.3% (entsprechend 20.8% d. Gesamtsäure.)

Versuch 4. 1 Mol Maleinsäure + 1 Mol Äthylenglykol + 0.5 Mol ZnCl₂. Reaktionsdauer 3 Stunden. Reaktionstemperatur 115–120°. Das entstandene, weisse, zähe Harz wurde zweimal mit Wasser verrieben, in Essigester aufgenommen, mit Wasser mehrmals gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, und mit Äther gefällt. Farbloses Harz. Ausbeute 24% d. Theorie.

Neutralisation und Verseifung: Neutralisationsäquivalent 659. Multikondensationsgrad $n=4.51$. Verseifungswert/Neutralisationswert $\gamma_{\text{gef.}} = 7.92$, $\gamma_{\text{ber.}} = 8.02$.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 48.43; H, 4.68. Berechnet für HO-(C₆H₆O₄)_{4.51}-H (659.0): C, 49.30; H, 4.45%.

Ebullioskopie: in Aceton. Mol.-Gew. 590–660.

Fumarsäure-Gehalt: a) *nach Bariummethode*. Gefunden: Ba, 46.0%. Fumarsäure: ca. 80% d. Gesamtsäure. b) *nach Merkursalzsmethode*. Fumarsäure-Gehalt im Ester 53.9%. (entsprechend 67.8% d. Gesamtsäure.)

Im folgenden werden die Versuche beschrieben, die unter gleichen Bedingungen bei Fumarsäure ausgeführt wurden, wenn auch solche Bedingungen für Maleinsäure allzu heftig sind.

Versuch 5. 1 Mol Maleinsäure+1.1 Mol Äthylenglykol. Reaktionsdauer 90 Minuten. Reaktionstemperatur 160–170°. (Vergleich mit Fumarsäure-Versuch 1.) Die entstandene, klare Schmelze wurde in Wasser verrieben, das ausgeschiedene, farblose Öl in CHCl_3 gelöst. Die Lösung wurde mit Wasser zweimal gewaschen, mit Na_2SO_4 geklärt und verdampft. Farbloses Harz. Ausbeute 31% d. Theorie.

Neutralisation und Verseifung: Neutralisationsäquivalent 891. Multikondensationsgrad $n=6.15$. Verseifungswert/Neutralisationswert $\gamma_{\text{gef.}} = 11.24$, $\gamma_{\text{ber.}} = 11.30$.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 48.73; H, 4.52. Berechnet für $\text{HO}-(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4)_{6.15}-\text{H}$ (891.6): C, 49.66; H, 4.40%.

Ebullioskopie: in Aceton. Mol.-Gew. 830–910.

Fumarsäure-Gehalt: a) nach Bariummethode. Gefunden: Ba, 49.8%. Fumarsäure: ca. 20% d. Gesamtsäure. b) nach Merkursalzmethode. Gefunden: Fumarsäure-Gehalt im Ester 23.1% (entsprechend 28.9% d. Gesamtsäure.)

Versuch 6. 1 Mol Maleinsäure+1 Mol Äthylenglykol+0.5 Mol Zinkchlorid. Reaktionsdauer 60 Minuten. Reaktionstemperatur 150–160°. (Vergleich mit Fumarsäure-Versuch 5.) Das entstandene, schwachgelbliche, ziemlich feste Reaktionsprodukt wurde mit Wasser gut gewaschen. Der CHCl_3 -Extrakt wurde mit Wasser geschüttelt, mit Na_2SO_4 geklärt, und verdampft; dieser Reinigungsprozess nochmal wiederholt. Schmierige, weisse Masse. Schmilzt hauptsächlich bei 52–55°. Ausbeute 34% d. Theorie.

Neutralisation und Verseifung: Neutralisationsäquivalent 562. Multikondensationsgrad $n=3.84$. Verseifungswert/Neutralisationswert $\gamma_{\text{gef.}} = 6.54$, $\gamma_{\text{ber.}} = 6.63$.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 48.30; H, 4.73. Berechnet für $\text{HO}-(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4)_{3.84}-\text{H}$ (563.5): C, 49.06, 49.06; H, 4.48%.

Fumarsäure-Gehalt: a) nach Bariummethode. Gefunden: Ba, 45.8%. Fumarsäure: ca. 85% d. Gesamtsäure. b) nach Merkursalzmethode. Fumarsäure-Gehalt im Ester 56.8%. (entsprechend 71.7% d. Gesamtsäure.)

Versuch 7. Beim Erhitzen von 3.48 g. Maleinsäure (0.03 Mol) und 2.05 g. Äthylenglykol (0.033 Mol) 3.5 Stdn. auf 155–160° wurden 2.22 g. schwachgelbes, zähes Harz gewonnen. (Extraktionsmittel CHCl_3) Ausbeute 51% d. Theorie. (Vergleich mit Fumarsäure-Versuch 3.)

Neutralisation und Verseifung: Neutralisationsäquivalent 919. Multikondensationsgrad $n=6.34$. Verseifungswert/Neutralisationswert $\gamma_{\text{gef.}} = 11.39$, $\gamma_{\text{ber.}} = 11.68$.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 47.87, 47.92, 48.19; H, 4.43, 4.53, 4.47. Berechnet für $\text{HO}-(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4)_{6.34}-\text{H}$ (918.6): C, 49.69; H, 4.39%.

Ebullioskopie: in Aceton. Mol.-Gew. 694–746.

Fumarsäure-Gehalt: a) nach Bariummethode. Gefunden: Ba, 48.8%. Fumarsäure: ca. 35% d. Gesamtsäure. b) nach Merkursalzmethode. Fumarsäure-Gehalt im Ester 27.6% (entsprechend 34.5% d. Gesamtsäure.)

Chemisches Laboratorium,
Musashi Hochschule,
Tokio-Nakaarai.