

579. S. Tanatar: Ueber Bioxyfumarsäure.

(Eingegangen am 1. December; verlesen in der Sitzung von A. Pinner.)

In der Hoffnung einiges Licht über die Art der Isomerie und die Constitution der Fumar- und Maleïnsäure zu verbreiten, habe ich die Oxydation dieser Säuren unternommen. Bisher habe ich nur das Verhalten der Fumarsäure bei der Oxydation untersucht. Da im letzten Hefte des Journals der russischen chemischen Gesellschaft eine Notiz von Hrn. Osipoff erschien, aus der zu ersehen ist, dass derselbe auch die Oxydation dieser Säuren beabsichtigt, so theile ich hier die Resultate meiner Arbeit mit.

Als Oxydationsmittel habe ich übermangansaures Kali angewandt. Uebermangansaures Kali wirkt in der Kälte auf die freie Fumarsäure sowie auf fumarsaure Alkalien und giebt dieselben Oxydationsprodukte: Bioxyfumarsäure als Hauptprodukt und wechselnde, doch kleine Mengen Oxalsäure und Kohlensäure.

Die Oxydation der Fumarsäure habe ich auf folgende Weise geleitet. Ich nahm jedesmal 20 bis 30 g reine, aus Aepfelsäure dargestellte Fumarsäure und führte sie durch Zugießen von Kalilauge in das Kalisalz über. Besser ist es, nur so viel Kalilauge zuzusetzen, dass sich saures fumarsaures Kali bildet oder sogar ein Theil der Fumarsäure nicht gelöst bleibt, da sonst die Lösung nach der Oxydation alkalisch reagirt und dabei die Ausbeute immer geringer ausfällt. Zu dieser nicht zu starken Lösung von fumarsaurem Kali giesst man allmählig und in kleinen Portionen eine in der Kälte gesättigte Lösung von übermangansaurem Kali, wobei die Mischung sich nicht beträchtlich erwärmen soll. Am besten führt man diese Operation in einer flachen, abgekühlten Schale aus. Auf 1 Theil Fumarsäure wird auf diese Weise $2\frac{1}{2}$ Theile übermangansaures Kali angewandt. Nachdem alles übermangansaure Kali eingetragen ist, erwärmt man die Mischung auf dem Wasserbade und filtrirt von dem ausgeschiedenen Manganhyperoxyde ab. Wenn dabei das Filtrat sehr gefärbt ist, so enthält es Mangansalz (ein Zeichen, dass vorher nicht genug Kalilauge zur Neutralisation der Fumarsäure angewandt wurde), welches man durch Kalilauge oder übermangansaures Kali entfernen kann. Das Filtrat giebt sofort Niederschläge mit essigsaurem Blei, Calciumchlorid, Silbernitrat und Kupferacetat und enthält die Kalisalze der Fumarsäure (öfter keine Fumarsäure mehr), Oxalsäure und Bioxyfumarsäure. Bei der Oxydation entweicht Kohlensäure. Um die Bioxyfumarsäure von beiden anderen zu trennen, ist es nöthig, alle diese Säuren durch Bleizuckerlösung in unlösliche Bleisalze überzuführen, zu filtriren und zu waschen, und aus den Bleisalzen durch Schwefelwasserstoff die freie Säuren abzuscheiden.

Die Bioxyfumarsäure unterscheidet sich von den beiden anderen durch ihre relative Schwerlöslichkeit im Alkohol. Daher verdampft man auf dem Wasserbade die vom Bleisulfid abfiltrirte, klare Lösung der freien Säuren, bis sich Krystalle abzuscheiden beginnen, fällt die Bioxyfumarsäure aus der concentrirten Lösung durch Alkohol und lässt erkalten. Man erhält einen schneeweissen, krystallinischen Niederschlag, der fast reine Bioxyfumarsäure ist. In der alkoholischen Lösung bleibt noch viel Bioxyfumarsäure, die man durch Abdampfen zur Trockene, Waschen mit Aether (um die Fumarsäure zu entfernen) und dann durch Digestion mit Kupfer- oder Zinkoxyd in Form von löslichem Kupfer oder Zinksalz erhalten kann.

Die durch Alkohol gefällte Säure enthält gewöhnlich kleine Mengen Kali in Form von saurem bioxyfumarsauren Kali, aber keine Oxalsäure oder Fumarsäure mehr, weder in freiem Zustande noch in Form von Salzen. Da es schwer ist, den voluminösen Niederschlag der Bleisalze dieser Säuren gut auszuwaschen, so bleibt oft eine beträchtliche Menge Kali der Lösung der freien Säuren beigemischt. Dann scheidet sich beim Abdampfen saures bioxyfumarsaures Kali in Form von grossen, gut ausgebildeten Krystallen ab, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

Es kommt oft vor, dass nach der Oxydation die Lösung keine Oxalsäure enthält (eine Probe mit essigsaurem Kupfer zeigt dies), dann ist es rathsamer, die Bioxyfumarsäure nicht durch Alkohol zu fällen, sondern zur Trockene abzudampfen und mit Aether zu waschen. Oft enthält das Oxydationsprodukt weder Oxalsäure noch Fumarsäure, so dass das gleich nach der Oxydation gefällte Calciumsalz reiner bioxyfumarsaurer Kalk ist, wie ich mich durch mehrere Analysen überzeugt habe. Aus diesem Kalisalz kann man durch Kochen mit kohlensaurem Kali bioxyfumarsaures Kali bekommen.

Um die reine Säure zu erhalten, muss man die Bioxyfumarsäure in das Silbersalz überführen und daraus die Säure durch Salzsäure abscheiden.

Die Bioxyfumarsäure stellt einen weissen, schönen, krystallinischen Körper dar, der im kalten Wasser ziemlich leicht löslich ist, jedoch weniger als Oxalsäure. Im heissen Wasser ist sie wenig mehr löslich. Aus der Lösung krystallisirt sie in Form von kleinen, harten Krystallen. Sie löst sich wenig in Alkohol und gar nicht in Aether. Beim Erwärmen bis 200°C . wird sie nicht verändert, bei höherer Temperatur bläht sie sich auf ohne zu schmelzen und zersetzt sich, wobei eine sauer reagirende Flüssigkeit überdestillirt und Kohle zurückbleibt.

Die Analyse dieser Säure gab folgende Resultate:

1) 0.242 g Substanz, bei 140°C . getrocknet und verbrannt gaben 0.2845 g CO_2 und 0.080 g H_2O , was 0.0775909 g C und 0.00888 g H entspricht.

2) 0.323 g Substanz gaben 0.3805 g CO_2 = 0.103777 g C und 0.101 g H_2O = 0.010101 g H.

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$
	I.	II.	
C	32.06 pCt.	32.12 pCt.	32.43 pCt.
H	3.25 -	3.12 -	2.70 -

Wenn man die nicht zu verdünnte Lösung der Säure vorsichtig mit Kalilauge neutralisirt, so bemerkt man die Bildung von schwerlöslichen, glänzenden Kryställchen, die dem sauren oxalsauren Kali sehr ähnlich sehen, aber noch schwerer löslich sind. Im kochenden Wasser lösen sich die Krystalle und scheiden sich beim Erkalten wieder aus. Das neutrale Kalisalz der Bioxyfumarsäure ist leicht löslich und krystallisirt beim Abdampfen. Ich habe saures bioxyfumarsaures Kali auf diese Weise in grösserer Menge dargestellt, dass ich zur Lösung des neutralen Salzes die äquivalente Menge freier Bioxyfumarsäure in Lösung zusetzte und das abgeschiedene saure Salz durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser reinigte. Dieses Salz gab bei der Analyse folgende Resultate:

1) 0.37 g Substanz, im Platintiegel verbrannt und der Rückstand in K_2SO_4 verwandelt, gaben 0.1696 g K_2SO_4 = 0.075898 g K.

2) 0.51 g Salz hinterliessen 0.237 g K_2SO_4 = 0.10624 g K.

3) 0.2956 g Substanz, mit Bleichromat und Kaliumbichromat verbrannt, gaben 0.275 g CO_2 = 0.075 g C und 0.0511 g H_2O = 0.005677 g H.

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_3\text{KO}_6$	Gefunden		
		I.	II.	III.
K	20.96 pCt.	20.51 pCt.	20.83 pCt.	—
C	25.80 -	—	—	25.37 pCt.
H	1.61 -	—	—	1.95 -

Essigsaurer Baryt wird durch eine nicht zu verdünnte Lösung von bioxyfumarsaurem Kali gefällt. Der Niederschlag löst sich beim Erwärmen und erscheint beim Erkalten wieder; er ist in Essigsäure löslich.

Die Strontiansalze werden sogar von verdünnten Lösungen des neutralen bioxyfumarsauren Kalis gefällt. Der Niederschlag ist krystallinisch und in Essigsäure schwerer löslich als bioxyfumarsaurer Baryt.

Kalksalze, sogar Gypslösungen, werden durch die freie Bioxyfumarsäure und ihre Salze getrübt oder gefällt. Der Niederschlag ist krystallinisch und auch in starker Essigsäure schwer löslich. Dieses unlösliche Salz der Bioxyfumarsäure enthält, bei 100° C. getrocknet, noch 1 Molekül Wasser, das bei 160° C. fortgeht.

1) 0.306 g bei 100° C. getrocknetes Salz verloren beim Trocknen bei 160° C. 0.0305 g H_2O , was 9.07 pCt. H_2O entspricht, während

das mit 1 Molekül H_2O krystallisirende Kalksalz der Bioxyfumarsäure theoretisch 8.88 pCt. H_2O enthalten muss.

2) 0.209 g wasserfreien Kalksalzes, im Platintiegel in CaO verwandelt, hinterliessen (0.0625 g) $\text{CaO} = 0.0446428$ g Ca .

3) 0.41 g desselben Salzes hinterliessen 0.1225 g $\text{CaO} = 0.0875$ g Ca .

4) 0.4505 g desselben Kalksalzes gaben 0.425 g $\text{CO}_2 = 0.115909$ C und 0.073 g $\text{H}_2\text{O} = 0.008111$ g H.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_2\text{CaO}_6$		Gefunden		
		II.	III.	IV.
Ca	21.5 pCt.	21.35 pCt.	21.34 pCt.	—
C	25.8 -	—	—	25.72 pCt.
H	1.07 -	—	—	1.75 -

Die Lösungen der Magnesia-, Eisenoxydul-, Zink-, Nickel-, Kobalt-, Cadmium- und Kupfersalze werden durch die bioxyfumarsauren Alkalien weder in der Kälte noch beim Kochen gefällt.

Das Blei- und Silbersalz der Bioxyfumarsäure sind unlöslich und scheinen amorph zu sein.

Das neutrale Bleisalz erhält man nur durch Füllen von Bleinitrat mit bioxyfumarsaurem Alkali; mit Bleizuckerlösung können nur basische Salze erhalten werden, wenn man auch Bleizuckerlösung mit freier Bioxyfumarsäure fällt.

Das wie oben angegeben bereitete, neutrale Bleisalz gab bei einer Metallbestimmung folgendes Resultat: 0.358 g Salz gaben 0.3075 g $\text{PbSO}_4 = 0.210074$ g Pb , was 58.68 pCt. Pb entspricht; berechnet 58.64 pCt. Pb .

Das Silbersalz ist ein weisser, scheinbar amorpher Niederschlag, der beträchtlich im Wasser löslich ist. Es schwärzt sich sehr wenig am Lichte und hält das Kochen im Wasser, sowie das Erwärmen in trockenem Zustande bis auf 120°C . unzersetzt aus. Bei höherer Temperatur zersetzt sich dies Salz ohne zu verpuffen, wenigstens beim vorsichtigen Erhitzen nicht.

1) 0.132 g Silbersalz hinterliessen beim Zersetzen 0.079 g Ag .

2) 0.335 g desselben Salzes gaben 0.2657 g $\text{AgCl} = 0.199966$ g Ag .

3) 0.506 g desselben Salzes, mit CuO verbrannt, gaben 0.2412 g $\text{CO}_2 = 0.0657818$ g C und 0.04 g $\text{H}_2\text{O} = 0.00444$ g H.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_2\text{Ag}_2\text{O}_6$		Gefunden		
		I.	II.	III.
Ag	59.66 pCt.	59.84 pCt.	59.69 pCt.	—
C	13.25 -	—	—	13.00 pCt.
H	0.55 -	—	—	0.87 -

Die Quecksilberoxydul- und -oxydsalze der Bioxyfumarsäure sind in Wasser unlöslich.

Es wurde noch durch Sättigen der freien Säure mit Kupferoxyd ein lösliches, aus gesättigter, heisser Lösung beim Erkalten in Form

von hellblauen Nadeln krystallisirendes Kupfersalz der Bioxyfumarsäure dargestellt, das sich als basisches Salz von der Formel $C_4H_2CuO_6 + 2 CuO$ erwies.

Um die Frage zu entscheiden, ob diese Säure wirklich auf den Namen „Bioxyfumarsäure“ Anspruch machen kann, d. h. ob sie wirklich zwei Hydroxylgruppen enthält, versuchte ich den Aether dieser Säure und das diacetylrte Derivat dieses Aethers zu bekommen, was mir auch gelungen ist.

Man kann den Aethyläther dieser Säure nicht auf gewöhnliche Weise durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure erhalten. Die Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz der Säure in alkoholischer Lösung führt auch nicht zum Ziele; obgleich die Reaction stattfindet und der Aether sich bildet, ist es doch schwer denselben rein abzuscheiden, wegen seiner Löslichkeit in Wasser und Flüchtigkeit mit Alkoholdämpfen. Um diesen Aether zu erhalten, ist es am besten, auf bioxyfumarsaures Silber, das in alkohol- und wasserfreiem Aether suspendirt ist, etwas mehr als die berechnete Menge Jodäthyl einwirken zu lassen. Man erwärmt in zugeschmolzenen Röhren während einer Stunde bis auf $60-70^\circ C.$, lässt erkalten, filtrirt die ätherische Lösung des Bioxyfumarsäureäthers vom Silberjodid ab und destillirt im Wasserbade den Aether und den Ueberschuss des angewandten Jodäthyls ab. Es bleibt eine gelblich gefärbte, angenehm riechende, ölarartige Flüssigkeit zurück, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Der Siedepunkt dieses Aethers liegt bei $280-290^\circ C.$ Beim Destilliren zersetzt sich dieser Aether theilweise und nimmt einen unangenehmen Geruch an.

Die Analyse des lange Zeit über Schwefelsäure im Vacuum gelassenen, aber nicht destillirten Aethers gab folgende Resultate:

1) 0.128 g Aether gaben 0.2198 g $CO_2 = 0.059945$ g C und 0.0751 g $H_2O = 0.00833$ g H.

2) 0.3515 g Substanz gaben 0.6025 g $CO_2 = 0.16431818$ g C und 0.1749 g $H_2O = 0.0154$ g H.

	Berechnet für $C_8H_{12}O_6$	Gefunden	
		I.	II.
C	47.05 pCt.	46.83 pCt.	46.74 pCt.
H	5.88 -	6.51 -	6.17 -

Dieser Aether wurde mit einem Ueberschuss von Chloracetyl in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden stehen gelassen, die gebildete Salzsäure herausgelassen und dann die zugeschmolzene Röhre noch eine Stunde im Wasserbade bis auf $100^\circ C.$ erwärmt. Nachdem wurde die Röhre geöffnet, und der Ueberschuss des Chloracetyls abdestillirt. In der Röhre blieb ein dickes, dem gewonnenen Aether ähnliches Oel, das aber in Wasser unlöslich ist und nach Essigsäure riecht. Diese

Flüssigkeit wurde mit kaltem Wasser gewaschen und einige Tage über Schwefelsäure im Vacuo stehen gelassen.

Analysirt gab sie folgende Resultate:

0.3395 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, gaben 0.6145 g CO_2
 $= 0.1675909 \text{ g C}$ und $0.197 \text{ g H}_2\text{O} = 0.02188 \text{ g H}$.

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$	Gefunden
C	50.00 pCt.	49.43 pCt.
H	5.50 -	6.18 -

Dass diese Flüssigkeit Acetyl enthält, wurde durch einen quantitativen Versuch bestätigt.

1.032 g Substanz wurde durch Kalilauge zersetzt, dann Salzsäure im Ueberschuss zugesetzt und fast bis zur Trockene destillirt. Zu dem Rückstande im Destillirkolben wurde Wasser zugewogen und wieder destillirt. Das sauer reagirende Destillat wurde mit reinem Silberoxyd digerirt, heiss filtrirt und soweit mit kochendem Wasser gewaschen, bis im Filtrate sich kein Silber mehr zeigte. Das Filtrat hinterliess beim Abdampfen 1.012 g essigsaures Silber. Dass es wirklich reines essigsaures Silber war, wurde durch eine Silberbestimmung bestätigt: 0.366 g Silbersalz hinterliessen beim Verbrennen 0.2355 g Ag, was 64.34 pCt. Ag entspricht, während essigsaures Silber theoretisch 64.67 pCt. Ag enthalten soll.

1.032 g diacetylirter Aether der Bioxyfumarsäure sollten theoretisch 1.197 g essigsaures Silber geben, während 1.012 g gefunden wurden, was 84.33 pCt. der theoretischen Menge entspricht.

Odessa, Universitätslaboratorium, 12./24. November 1879.

580. E. Ador und A. A. Billiet: Ueber einige Derivate der drei Toluylsäuren.

(Eingegangen am 2. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie wir mitgetheilt haben¹⁾, erhält man beim Erhitzen des Dixylylketons, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, bis zum Sieden während einiger Tage einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{17}\text{H}_{16}$. Um diese Elimination von Wasser zu studiren und uns Rechenschaft von dem Einfluss der relativen Stellung der Gruppen CH_3 und CO in dieser Reaction zu geben, haben wir die Phenylketone der drei Toluylsäuren dargestellt.

Die Toluylsäure 1.4 wurde durch Oxydation des Xylols mittelst verdünnter Salpetersäure erhalten, gereinigt schmolz sie bei 177—178°.

Behandelt man sie in der Kälte mit Phosphorpentachlorid, so erhält man das Chlorid, welches bei 224—226° (Bar. 720 mm) destil-

¹⁾ Diese Berichte XI, 399.