

Was Perkin's Angaben über Anilide betrifft, so möchte ich mir erlauben, auf folgenden Passus aus Petri's oben citirter Abhandlung hinzuweisen: „Die Untersuchung der Anilide und Amide von Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure ist im hiesigen Institute von anderer Seite in Angriff genommen worden.“ Da nun einentheils die Herstellung der nöthigen Mengen Ausgangsmaterial zu dieser Untersuchung ziemlich zeitraubend ist, anderentheils durch Auffindung der Abhandlung von Swarts dem Studium der Anilide und Amide ein erneutes Studium der Aether und Chloride vorausgehen muss, so sind die Vorversuche, die O. Strecker in der bezeichneten Richtung angestellt hat, noch nicht ausgearbeitet worden. Ueber Reagenzglasreaktion halte ich es für überflüssig, weitere Mittheilungen zu machen. Nur von zweien der erhaltenen, krystallisirten Verbindungen wurden Schmelzpunktbestimmungen ausgeführt. Nach mehrwöchentlichem Stehen hatten sich in einer Röhre, in der Citraconsäureäther mit alkoholischem Ammoniak eingeschlossen war, perlmutterglänzende, Stickstoff haltige Krystalle abgesetzt, die bei 178 bis 179° schmolzen. Aus der Mutterlauge dieser Krystalle schieden sich beim Abdampfen auf dem Wasserbad bei etwa 127° schmelzende Nadelchen aus.

Bonn, den 7. December 1881.

506. R. Anschütz: Beiträge zur Kenntniss der Rechtsweinsäure und Linksäpfelsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit Hülfe einer von mir in Gemeinschaft mit Herrn Amé Pictet ausgearbeiteten Methode ¹⁾ die Aether der Weinsäuren und anderer Oxyssäuren, deren Aether gleichfalls durch Wasser zersetzt werden, darzustellen, hat Pictet neuerdings den Isopropyl- und den Isobutyläther der Rechtsweinsäure gewonnen. Ferner bereitete Pictet durch Einwirkung von Acetyl- resp. Benzoylchlorid auf Rechtsweinsäureäther eine Reihe von Diacetyl- resp. Dibenzoylrechtsweinsäureäther. Alle diese Substanzen sind analysirt und auf ihr Verhalten gegen das polarisirte Licht sorgfältig geprüft worden. Die ausführliche Beschreibung der Resultate ist in der kürzlich in Genf erschienenen Inaugural-Dissertation von Amé Pictet gegeben und wird in Bälde auch an anderer Stelle detaillirt veröffentlicht werden. Der Dissertation von Pictet sind die folgenden Angaben entnommen:

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1175.

Name des Aethers	Schmelzpunkt	Siedepunkt bei 23 mm	Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck
Isopropylrechtsweinsäureäther . . .	flüssig	165°	275°
Isobutylrechtsweinsäureäther . . .	68°	197°	323—325°
Diacetylmethylrechtsweinsäureäther .	103°	—	—
Diacetylaethylrechtsweinsäureäther ¹⁾ .	66.5°	—	291—292°
Diacetylpropylrechtsweinsäureäther .	31°	—	313°
Diacetylisobutylrechtsweinsäureäther .	flüssig	—	322—326°
Dibenzoylmethylrechtsweinsäureäther .	132°	—	zersetzt sich
Dibenzoylaethylrechtsweinsäureäther .	flüssig	—	zersetzt sich
Dibenzoylisobutylrechtsweinsäureäther	flüssig	—	zersetzt sich

In der oben citirten Abhandlung von Pictet und mir findet sich die Bemerkung, dass ich mit der Untersuchung der Aepfelsäureäther beschäftigt sei. Bei der Darstellung dieser Substanzen bin ich auf Schwierigkeiten gestossen, die auch bis jetzt noch nicht völlig überwunden sind, allein die Abhandlung Perkin's veranlasst mich dennoch zu der Mittheilung meiner Beobachtungen. Nach unserer Herstellungsmethode der Weinsäureäther ist es mir nicht gelungen, den Aepfelsäureäther in reinem Zustand zu gewinnen. Wenn ich auch constatiren konnte, dass die Aepfelsäureäther unter stark vermindertem Druck (17—20 mm) sich destilliren lassen — die Destillate zeigten ein starkes optisches Drehungsvermögen — so spalten offenbar diese Körper oder vielleicht schon die Aepfelsäure selbst bei Gegenwart von Alkohol und Salzsäure die alkoholische Hydroxylgruppe in Form von Wasser ab. Die Aepfelsäureäther sind verunreinigt mit entsprechenden Fumarsäureäthern, von denen ich sie durch fraktionirte Destillation nicht zu trennen vermochte, da die Siedepunktsdifferenzen zu gering sind. Die acetylirten Aepfelsäureäther dagegen lassen sich leicht rein gewinnen. Sie siedeten beträchtlich höher als die entsprechenden Fumarsäureäther (etwa 40°) und was den Acetylaepfelsäureaethyläther betrifft, so kann ich die Angaben von Wislicenus²⁾

¹⁾ Vgl. Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. 129, 175. Perkin, ibid. Suppl. 5, 274.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 129, 183.

über diesen Körper nur bestätigen. Man kann die acetylierten Aepfelsäureäther einerseits aus den Aepfelsäureäthern durch Behandlung mit Acetylchlorid bereiten, andererseits aus Acetyläpfelsäure.

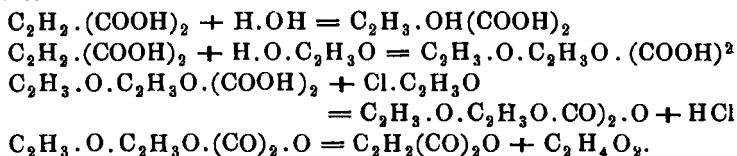
Acetyläpfelsäureanhydrid.

Zur Darstellung des Acetyläpfelsäureanhydrids verfuhr ich in Gemeinschaft mit Hrn. Bennert folgendermaassen: Auf möglichst trockene Aepfelsäure liessen wir Acetylchlorid im Ueberschuss einwirken. Die Reaktion erfolgt von selbst und sobald das der Aepfelsäure anhängende Wasser sich mit Acetylchlorid umgesetzt hat, sinkt die Temperatur der Reaktionsmasse. Unter lebhafter Salzsäureentwicklung löst sich die Aepfelsäure auf. Durch Erhitzen am Rückflusskühler im Wasserbade führt man die Reaktion zu Ende und unterwirft alsdann die klare, wenn nöthig filtrirte Lösung der fraktionirten Destillation unter vermindertem Druck. Erst destillirt Acetylchlorid, Essigsäure, Essigsäureanhydrid ab, dann steigt die Temperatur und unter 14 mm Quecksilberdruck siedet das Acetyläpfelsäureanhydrid unzersetzt bei 160—162°. Die Temperatur des Paraffinbades soll 175° nicht übersteigen. Durch nochmalige Rectification im Vacuum wird das Acetyläpfelsäureanhydrid vollkommen rein erhalten; im Verlauf findet sich Maleinsäureanhydrid. Das Acetyläpfelsäureanhydrid stellt unmittelbar nach der Destillation eine syrupöse, geruchlose Flüssigkeit dar, die von selbst nach einiger Zeit unter sehr merkbarer Wärmeentwicklung völlig zu einer faserig krystallinischen Masse erstarrt. Der Schmelzpunkt des festen Acetyläpfelsäureanhydrids liegt bei 53—54°, ist also derselbe wie der des Maleinsäureanhydrids, welches jedoch bei 14 mm Quecksilberdruck bereits bei 82°, folglich 80° niedriger siedet und ein ganz anderes Aussehen hat. Mehrere Elementaranalysen des festen Acetyläpfelsäureanhydrids ergaben scharf auf die Formel $C_6H_4O_3$ stimmende Zahlen. An feuchter Luft zerfliesst das Acetyläpfelsäureanhydrid zu einer syrupösen Lösung von Acetyläpfelsäure. Versucht man das Acetyläpfelsäureanhydrid unter gewöhnlichem Druck zu destilliren, so steigt die Temperatur rasch auf 210° und im Destillat findet sich nur Essigsäure und Maleinsäureanhydrid. Diese Zersetzung ist so glatt, dass selbst kleine Mengen (19 g) reines Acetyläpfelsäureanhydrid eine sehr gute Ausbeute (über 75 pCt.) constant bei 201—202° siedendes Maleinsäureanhydrid liefern.

Destillirt man das durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Aepfelsäure erhaltene rohe Reaktionsprodukt direkt bei gewöhnlichem Druck, so zeigen sich die von Perkin beschriebenen Erscheinungen, nur erhielten wir statt 40 oder 48 pCt., wie Perkin angiebt, 70 pCt. der berechneten Menge von Maleinsäureanhydrid.

Auch die Einwirkung von Acetylchlorid auf Fumarsäure ist seit meiner früheren Publikation ¹⁾ über diesen Versuch hier mehrmals wiederholt worden und diese Versuche ergaben mit meinen früheren und Perkin's neuen Beobachtungen übereinstimmende Resultate. Reines Acetylchlorid zerstört bei hoher Temperatur unter Abscheidung schwarzer Substanzen schliesslich die Fumarsäure völlig, unreines, d. h. Essigsäurehaltiges liefert ein Produkt, welches bei der Destillation Maleinsäureanhydrid ergibt.

Letztere Thatsache scheint mir folgendermaassen interpretirt werden zu müssen. Jungfleisch ²⁾ hat bekanntlich durch Erhitzen von Fumarsäure mit einem grossen Ueberschuss von Wasser auf 150° die Fumarsäure in inaktive Aepfelsäure übergeführt. Essigsäurehaltiges Acetylchlorid wird so auf Fumarsäure wirken, dass zunächst sich analog der Beobachtung von Jungfleisch Essigsäure an die Fumarsäure addirt und die Acetylverbindung der inaktiven Aepfelsäure als primäres Produkt entsteht. Aus der inaktiven Acetyläpfelsäure wird durch Acetylchlorid das Anhydrid der inaktiven Acetyläpfelsäure³⁾ welches bei der Destillation in Essigsäure und Maleinsäureanhydrid zerfällt:



Wenn Perkin sagt: „Bei der Zersetzung der Aepfelsäure ³⁾ durch Erhitzen scheint Maleinsäure das erste Produkt zu sein, während sich Fumarsäure erst hernach bildet“, so vermag ich diese Ansicht nicht zu theilen. Die beiden Säuren entstehen meiner Meinung nach aus der Aepfelsäure gleichzeitig, die siedende Aepfelsäure löst anfangs die gebildete Fumarsäure, während Maleinsäureanhydrid und Wasser überdestilliren. Die Menge der Fumarsäure vermehrt sich stetig bei weiterem Erhitzen, die des Lösungsmittels vermindert sich, bis letzteres zur Lösung der gebildeten Fumarsäure nicht mehr ausreicht, alsdann beginnt die Abscheidung der Fumarsäure.

¹⁾ Diese Berichte X, 1881.

²⁾ In Perkin's Abhandlung ist durchweg statt Aepfelsäure der Ausdruck „Malonsäure“ gebraucht, was wohl auf einen Irrthum des Uebersetzers zurückzuführen sein dürfte.

Bonn, den 7. December 1881.