

261. K. v. Auwers und L. Harres: Über die Konstitution der Maleinsäuren.

(Eingegangen am 30. April 1929.)

Bei Versuchen über spektrochemische Konstitutions-Bestimmung, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, war es erforderlich, für Vergleichszwecke auch einige Ester von Fumar- und Maleinsäuren optisch zu untersuchen. Dies gab Anlaß zu prüfen, ob vielleicht die Spektrochemie etwas zur Lösung des alten Maleinsäure-Problems beitragen könne. Denn als restlos geklärt kann die Frage nach der Struktur der Maleinsäure und ihrer Verwandten auch heute noch nicht angesehen werden.

Schon vor gut 40 Jahren hat R. Anschütz aus dem gleichen Gedanken heraus Knops¹⁾ veranlaßt, die physikalischen Konstanten einer größeren Zahl von Verbindungen der Fumar- und Maleinsäure-Reihe zu bestimmen. Aus seiner mit großer Sorgfalt durchgeführten Untersuchung zog Knops den Schluß, daß in sämtlichen von ihm untersuchten Verbindungen eine doppelte Kohlenstoffbindung vorhanden sei. Vorsichtig fügte er hinzu, daß ihm das Beobachtungsmaterial auf eine Verschiedenheit in der Struktur von Fumar- und Maleinsäure hinzuweisen scheine, die ihren Ausdruck möglicherweise in den von Anschütz befürworteten Formeln finden könne. Er betonte jedoch mit Recht, daß die Brühlsche Theorie in ihrer damaligen Ausbildung keinen sicheren Aufschluß über diese Verhältnisse geben könne, und so hat seine Arbeit keinen merklichen Einfluß auf die Ansicht der Fachgenossen ausgeübt.

Als später Eisenlohr und der eine von uns sich bemühten, die in mancher Hinsicht rein qualitativ gebliebene Spektrochemie zu einer exakten, quantitativen Forschungsmethode auszubauen, wurden u. a. auch die Knopschen Bestimmungen herangezogen, auch z. T. nachgeprüft und ergänzt²⁾. Im Lichte der neueren Erfahrungen ergab sich, daß die Derivate der Maleinsäure ein auffallend niedriges Brechungs- und Zerstreuungsvermögen besitzen; aber auch die Exaltationen der Fumarsäure-Derivate erschienen für Verbindungen mit einer „gehäuften“ Konjugation $O=C-C=C-C=O$ recht gering. Es ist dabei jedoch zu berück-

$\begin{array}{cc} \text{ÖR} & \text{ÖR} \\ | & | \\ \text{—C:C:C:C—} & \end{array}$
sichtigen, daß Alkoxygruppen als „störende“ Substituenten besonders kräftig wirken. Werden doch die mittleren spezifischen Exaltationen des Systems —C:C:C:C— , die $E\Sigma_{\text{Refr.}} = +2.0$ und $E\Sigma_{\text{Disp.}} = +50\%$ betragen³⁾, durch den Eintritt einer solchen Gruppe auf $E\Sigma_{\text{Refr.}} = +0.6$ und $E\Sigma_{\text{Disp.}} = +22\%$ herabgedrückt⁴⁾. Dazu kommt, daß zweifache Störungen unerwartet starke Depressionen hervorrufen können; beispielsweise gehen die spez. Exaltationen des Zimtsäure-äthylesters, $+2.0$ und $+100\%$, durch den Eintritt zweier Methylgruppen in α - und β -Stellung auf $+0.5$ und $+30\%$ herab⁵⁾.

Erscheint somit das anfangs überraschende optische Verhalten der Fumarsäure-Gruppe verständlich, so steht es doch nicht ganz im Einklang mit sonstigen spektrochemischen Erfahrungen. Zum Beweis stellen wir hier

¹⁾ A. **248**, 175 [1888].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **84**, 93 ff., 115 f. [1911].

³⁾ B. **54**, 2999 [1921].

⁴⁾ A. **432**, 91 [1923].

⁵⁾ A. **413**, 255 [1916].

die Konstanten einer größeren Zahl von Verbindungen der Fumarsäure-Reihe zusammen, die teils aus älteren, teils aus neuen Bestimmungen berechnet worden sind. Ein Teil der Präparate wurde uns von Hrn. R. Anschütz gütigst zur Verfügung gestellt, wofür wir herzlich danken; ebenso sind wir Hrn. F. Krollpfeiffer für eine Reihe von Beobachtungen zu Dank verpflichtet.

Tabelle I.
Fumarsäure-Derivate.

Nr.	Name	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma\gamma - \Sigma_\alpha)$
1	Fumarsäure-diäthylester ⁶⁾ ..	1.051	1.439	+0.62	+0.65	+26 %	+29 %
2	„ -dipropylester ...	1.009	1.441	+0.57	+0.60	+22 %	+25 %
3	Mesaconsäure-dimethylester ⁶⁾	1.121	1.455 ⁷⁾	+0.56	+0.59	+32 %	+35 %
4	„ -diäthylester ⁶⁾ ..	1.046	1.449 ⁷⁾	+0.57	+0.60	+29 %	+30 %
5	„ - α -methyl- β -äthyl-ester	1.076	1.451 ⁷⁾	+0.59	+0.61	+31 %	+31 %
6	Mesaconsäure- α -äthyl- β -methyl-ester	1.079	1.452 ⁷⁾	+0.58	+0.60	+31 %	+32 %
7	Mesaconsäure- α -chlorid- β -methylester	1.231	1.475 ⁷⁾	+0.47	+0.52	+40 %	+42 %
8	Mesaconsäure- α -chlorid- β -äthylester	1.179	1.474 ⁷⁾	+0.58	+0.62	+40 %	+45 %
9	Mesaconsäure- α -äthylester- β -chlorid	1.172	1.471 ⁷⁾	+0.60	+0.58	+34 %	+37 %
10	Dimethyl-fumarsäure- dimethylester ⁶⁾ ⁸⁾	—	—	+0.52	+0.57	+21 %	+23 % ¹⁰⁾
11	Dimethyl-fumarsäure- diäthylester	1.024	1.445	+0.40	+0.42	+17 %	+19 %
12	Chlor-fumarsäure-dimethyl- ester	1.300	1.471	+0.40	+0.43	+30 %	+31 %
13	Chlor-fumarsäure-diäthyl- ester ⁶⁾	1.183	1.457	+0.34	+0.35	+24 %	+25 %
14	Brom-fumarsäure-dimethyl- ester ⁹⁾	—	—	+0.31	+0.33	+27 %	+29 % ¹⁰⁾
15	Brom-fumarsäure-diäthylester	1.410	1.479	+0.32	+0.34	+25 %	+26 %
16	Fumarsäure-dichlorid	1.408	1.500 ⁷⁾	+0.75	+0.78	+38 %	+42 %
17	Chlor-fumarsäure-dichlorid...	1.564	1.521 ⁷⁾	+0.44	+0.49	+41 %	+45 %

Die Anomalie in den vorstehenden Zahlen liegt darin, daß die Mesaconsäure-Derivate praktisch die gleichen Exaltationen aufweisen¹¹⁾ wie die Abkömmlinge der Fumarsäure, obwohl in ihren Molekülen ein Methyl als störender Substituent in das konjugierte System eingetreten ist, was eine Abschwächung der Exaltationen zur Folge haben sollte. Allerdings ist die

⁶⁾ Mittelwerte.

⁷⁾ Werte für n_D^{20} .

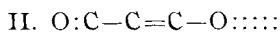
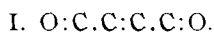
⁸⁾ Werte bei 56.5°.

⁹⁾ Werte bei 56.3°.

¹⁰⁾ Bei höherer Temperatur gewonnene Werte sind in allen Tabellen durch *kursiven* Druck gekennzeichnet.

¹¹⁾ Die Erhöhung der Dispersions-Überschüsse in einigen dieser Verbindungen ist auf Rechnung der Konjugation mit der Gruppe —CO.Cl zu setzen; vergl. die beiden Dichloride Nr. 16 und 17.

Erscheinung nicht ohne Analogie, denn man hat sie auch bei den Methyl-Derivaten der Oxy-methylen-ketone beobachtet¹²⁾. Es wird dies kaum ein Zufall sein, denn vom spektrochemischen Standpunkte aus betrachtet erscheinen beide Körpergruppen strukturverwandt. Die Moleküle beider enthalten nämlich eine Äthylen-Bindung, die nach beiden Seiten mit ungesättigten sauerstoff-haltigen Gruppen konjugiert ist; nur wird bei den Oxy-methylen-ketonen die eine der beiden Konjugationen (I) durch Kryptovalenzen (II) gebildet.



Worauf die Besonderheit beruht, daß der Zutritt eines Methyls an eines der zentralen Kohlenstoffatome dieser gehäuftten Konjugationen nicht in der üblichen Weise deprimierend wirkt, läßt sich vorläufig nicht sagen; man muß sie einstweilen als Sonderregel hinnehmen.

Daß auch der Eintritt eines zweiten störenden Methyls wenig an den Verhältnissen ändert, liegt auf der gleichen Linie. Ganz ohne Einfluß ist diese doppelte Substitution nicht, denn die spez. Exaltationen des Brechungsvermögens der beiden Dimethyl-fumarsäure-ester (Nr. 10 und 11) sind nur ungefähr $\frac{2}{3}$ so hoch wie die der Stammsubstanzen¹³⁾, und auch das Zerstreuungsvermögen ist ein wenig erniedrigt. Daß zahlenmäßig die Unterschiede nur gering sind, liegt daran, daß die einfachen Fumarsäure-ester nur verhältnismäßig schwache Exaltationen besitzen, denn der absolute Betrag der Depressionen, die durch störende Substituenten hervorgerufen werden, richtet sich nach der Höhe der ursprünglich bestehenden Exaltationen.

Im Gegensatz zu den methylierten Abkömmlingen der Fumarsäure-ester folgen ihre Halogen-Derivate den spektrochemischen Regeln strenger. Es ist seinerzeit gezeigt worden, daß Halogene als störende Substituenten einer Konjugation die Überschüsse des Brechungsvermögens in ähnlicher Weise herabsetzen wie Alkyl, das Zerstreuungsvermögen der Stammsubstanzen aber unverändert zu lassen pflegen¹⁴⁾. Wie die Tabelle lehrt, ist genau dasselbe auch bei den chlorierten und bromierten Fumarsäure-Derivaten der Fall, und zwar wirkt bei ihnen schon der erste Substituent. Aus dem angegebenen Grund ist die absolute Verminderung des spez. Brechungsvermögens auch hier natürlich nur gering.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Verbindungen der Fumarsäure-Reihe zwar infolge der Eigenart ihres konjugierten Systems in optischer Hinsicht gewisse Besonderheiten aufweisen, jedoch nicht aus dem allgemeinen Rahmen der spektrochemischen Gesetze herausfallen.

Diese Feststellungen und Betrachtungen mußten vorausgeschickt werden, weil sie für die richtige Beurteilung der Verhältnisse in der Maleinsäure-Reihe notwendig sind.

¹²⁾ A. 415, 178 [1918].

¹³⁾ Von den Werten für $E\Sigma_z$ und $E\Sigma_D$ des Dimethylesters muß 0.1—0.15 abgezogen werden, da die Bestimmungen bei 56—57° ausgeführt wurden.

¹⁴⁾ vergl. B. 45, 2793ff. [1912], 54, 628ff. [1921]; A. 430, 231f., 249f. [1923], 443, 182 [1925].

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die spez. Exaltationen, die sich für eine Anzahl von Verbindungen dieser Gruppe berechnen, wenn man die einzelnen Körper als echte Dicarbonsäure-ester auffaßt.

Tabelle II.

Maleinsäure-Derivate als Dicarbonsäure-ester aufgefaßt.

Nr.	Name	d_{4}^{20}	n_{D}^{20}	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha})$	$E(\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha})$
1	Maleinsäure-dimethylester ...	1.152	1.442 ¹⁵⁾	+0.23	+0.22	+12 %	+11 %
2	„ -diäthylester	1.069	1.441 ¹⁵⁾	+0.33	+0.34	+11 %	+12 %
3	„ -dipropylester ¹⁶⁾ .	1.026	1.443	+0.21	+0.23	+9 %	+10 %
4	Citraconsäure-dimethylester ¹⁶⁾	1.106	1.446	+0.43	+0.45	+18 %	+19 %
5	„ -diäthylester ...	1.042	1.443	+0.37	+0.39	+16 %	+16 %
6	Chlor-maleinsäure-dimethyl- ester	1.276	1.461	+0.42	+0.44	+23 %	+23 %
7	Chlor-maleinsäure-diäthylester	1.174	1.455	+0.39	+0.41	+20 %	+22 %
8	Brom-maleinsäure-dimethyl- ester	1.545	1.486	+0.44	+0.46	+25 %	+28 %
9	Pyrocinchonsäure-dimethyl- ester ¹⁶⁾	1.100	1.456	+0.28	+0.31	+18 %	+19 %
10	Pyrocinchonsäure-diäthylester	1.039	1.451	+0.27	+0.29	+15 %	+14 %

Noch mehr als die bereits erwähnte geringe Höhe der Zahlen befremdet die Tatsache, daß der Eintritt eines Methyls oder Halogens in die Moleküle der Stammsubstanzen eine deutliche Erhöhung der Überschüsse sowohl im Brechungs- wie im Zerstreuungsvermögen hervorruft. Daß ein störender Substituent, der nicht etwa selber eine neue Konjugation schafft, in einem offen-kettenförmigen System in dieser Weise wirken könne, muß nach allen bisherigen Erfahrungen stark bezweifelt werden, denn diese Erscheinung würde in vollem Widerspruch zu einer der sichersten Grundregeln der quantitativen Spektrochemie stehen. Ebenso auffallend ist, daß eine doppelte Störung der Konjugation, wie sie in den Molekülen der Pyrocinchonsäure-ester vorliegt, die spez. Exaltationen der Stammkörper im Brechungsvermögen unverändert läßt und im Zerstreuungsvermögen sogar noch etwas verstärkt.

Ein anderes Bild gewinnt man, wenn man mit R. Anschütz in den Estern der Maleinsäure und ihrer Homologen Äther von Dioxylactonen erblickt. Tabelle III bringt die $E\Sigma$ -Werte, die sich unter dieser Annahme aus den Beobachtungen ergeben.

Es fragt sich zunächst, ob die absolute Höhe dieser Exaltationen sich mit der angenommenen Struktur verträgt. Als Ringkörper stellen die fraglichen Ester cyclische Δ^1 -Lactone dar. Das spektrochemische Material über derartige Körper ist spärlich und zum Teil wegen der Schwierigkeit, die die völlige Reinigung dieser Substanzen bietet, etwas unsicher. Immerhin konnten seinerzeit einwandfreie Bestimmungen an reinem Δ^1 -Angelicalacton ausgeführt werden, die folgende Werte lieferten¹⁷⁾:

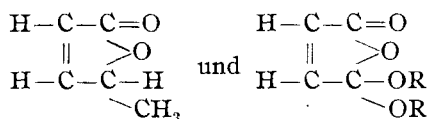
$$E\Sigma_{\alpha} = +0.72, E\Sigma_D = +0.73, E(\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha}) = +15 \%, E(\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha}) = +18 \%.$$

¹⁵⁾ Werte von n_D^{20} .¹⁶⁾ Mittelwerte.¹⁷⁾ B. 56, 1675 [1923].

Tabelle III.
Maleinsäure-Derivate als Dioxy-lacton-äther aufgefaßt.

Nr.	Name	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_a)$
1	Maleinsäure-dimethylester	+0.61	+0.62	+16 %	+18 %
2	„ -diäthylester	+0.69	+0.70	+17 %	+18 %
3	„ -dipropylester ¹⁸⁾	+0.49	+0.51	+14 %	+15 %
4	Citraconsäure-dimethylester ¹⁸⁾	+0.78	+0.81	+28 %	+26 %
5	„ -diäthylester	+0.67	+0.69	+22 %	+22 %
6	Chlor-maleinsäure-dimethylester	+0.73	+0.75	+31 %	+30 %
7	„ -diäthylester	+0.66	+0.69	+27 %	+28 %
8	Brom-maleinsäure-dimethylester	+0.69	+0.72	+34 %	+34 %
9	Pyrocinchonsäure-dimethylester	+0.60	+0.63	+25 %	+25 %
10	„ -diäthylester	+0.54	+0.58	+20 %	+19 %

Diese Zahlen stimmen so gut zu den für die Maleinsäure-ester berechneten, daß die Vermutung, beide Arten von Verbindungen seien entsprechend den Formeln



gleichartig gebaut, berechtigt erscheint.

Diese Annahme läßt auch die besprochene optische Wirkung der Substituenten verstehen. Es ist oftmals dargelegt worden¹⁹⁾, daß Doppelbindungen in einem Ring, zumal in konjugierter Lage, spektrochemisch nicht gleichwertig sind mit solchen in offenen Ketten. Die Doppelbindungen in cyclischen Gebilden neutralisieren sich in ihrer optischen Wirkung je nach Zahl, Lage und sonstigen Umständen mehr oder weniger, so daß die zu erwartenden Exaltationen unter Umständen auf Null sinken oder gar in Depressionen verwandelt werden können. Entsprechend wirkt ein störender Substituent, der in ein solches System eintritt, gerade umgekehrt wie in acyclischen Substanzen, denn indem er die Neutralisation der Doppelbindungen abschwächt, gibt er ihnen einen Teil ihrer exaltierenden Kraft zurück. Während somit der exaltations-steigernde Einfluß von Methyl und Halogen in offenkettigen Maleinsäure-Derivaten völlig unverständlich sein würde, verliert die Erscheinung alles Wunderbare, sobald man diesen Verbindungen eine ringförmige Struktur gibt; ja, man dürfte sie bei dieser Betrachtungsweise sogar mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit erwarten.

Die beste Bestätigung hierfür bieten die Anhydride von Verbindungen der Maleinsäure-Reihe, an deren Konstitution kein Zweifel sein kann. Vergleicht man die in Tabelle IV aufgeführten Werte von $E\Sigma_D^{20}$, so erkennt man, daß die spez. Exaltationen des Brechungsvermögens vom Maleinsäure-

¹⁸⁾ Mittelwerte.

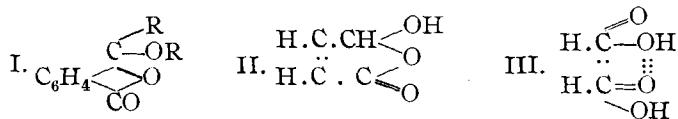
¹⁹⁾ vergl. z. B. A. 408, 264 [1915], 415, 112, 116f., 125f., 135 [1918].

anhydrid gleichfalls durch störende Substituenten nicht vermindert, sondern erhöht werden. Noch deutlicher prägt sich der gleiche Einfluß im Zerstreuungsvermögen aus.

Tabelle IV.
Maleinsäure-anhydride.

Nr.	Name	t^0	d_4^{20}	$n_{D_0}^{20}$	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma\beta-\Sigma_a)$	$E(\Sigma\gamma-\Sigma_a)$	$E\Sigma_D^{20}$
1	Maleinsäure-anhydrid.....	64.6	—	—	+0.64	+0.65	+22 %	+24 %	+0.5
2	Citraconsäure-anhydrid.....	15.7	1.242	1.469	+0.69	+0.72	+31 %	+34 %	+0.7
3	Chlor-maleinsäure-anhydrid ²⁰⁾	15.3	1.536	1.506	+0.77	+0.80	+43 %	+44 %	+0.8
4	Brom-maleinsäure-anhydrid ²⁰⁾	17.6	1.953	1.540	+0.59	+0.62	+45 %	+48 %	+0.6
5	Pyrocinchonsäure-anhydrid.....	99.7	—	—	+0.75	+0.80	+40 %	+45 %	+0.5

Wir wollen nicht behaupten, daß die vorstehenden Darlegungen einen unbedingten Beweis für die von R. Anschütz angenommene und zäh verteidigte Struktur der Maleinsäure-Derivate bilden, aber sie dürfen als eine wesentliche Stütze für sie betrachtet werden. Auch gibt es unbestrittene Analogie-Fälle zu ihnen, denn die Pseudo-ester aromatischer *o*-Aldehyd- und *o*-Keto-carbonsäuren sind nach dem ähnlichen Schema I gebaut, wie auch auf spektrochemischem Wege bewiesen werden konnte²¹⁾. Noch näher liegt das Beispiel des Halbaldehyds der Maleinsäure, der nach seinem optischen Verhalten zum mindesten überwiegend das cyclische Oxy-lacton II ist²²⁾. Endlich sei daran erinnert, daß neben den normalen Chloriden von 1.2-Dicarbonsäuren in bestimmten Fällen auch die von Ott²³⁾ entdeckten cyclischen Nebenformen bestehen, und für das Chlor-maleinsäure-chlorid der chemische Strukturbeweis gleichfalls durch die Spektrochemie ergänzt und gestützt werden konnte²⁴⁾.



Unabhängig von allen Spekulationen über die Formulierung der Maleinsäure-Derivate folgt aus ihrem spektrochemischen Verhalten, daß sie weniger ungesättigt sind, als die isomeren Verbindungen der Fumarsäure-Reihe, oder mit anderen Worten, daß zwischen den beiden, in ihnen angenommenen benachbarten Carboxylgruppen irgendeine Art von Valenz-Ausgleich stattfindet. Es handelt sich dabei nur um einen besonderen Fall einer allgemeinen Erscheinung, der man überall zu begegnen pflegt, wo sich ungesättigte Gruppen in räumlicher Nähe befinden. Beispielsweise lassen sich die gegen die

²⁰⁾ Mittelwerte. ²¹⁾ Auwers und A. Heinze, B. **52**, 586 [1919].

²²⁾ Auwers und Wissebach, B. **56**, 734 [1923].

²³⁾ A. **392**, 245 [1912].

²⁴⁾ Auwers und M. Schmidt, B. **46**, 467 [1913].

trans-Verbindungen niedrigeren Exaltationen der *cis*-Zimtsäure-Derivate²⁵⁾ auf eine gewisse Absättigung zwischen dem Phenyl und Carboxyl zurückführen, und Ähnliches kann man bei zahlreichen anderen Substanzen annehmen²⁶⁾.

Auch in anderen physikalischen Eigenschaften zeigen die Verbindungen der Maleinsäure-Reihe bemerkenswerte Anomalien. So sieden die Ester der Maleinsäure und ihrer Homologen entgegen der Stoermerschen Regel²⁷⁾, die auch in der Acrylsäure-Reihe zu gelten scheint²⁸⁾, höher als die entsprechenden *trans*-Derivate. Stoermer selber (a. a. O., S. 1293) hat deswegen auf die Anschützsche Formulierung hingewiesen. Ferner schloß Bjerrum²⁹⁾ aus dem Verhältnis der ersten und zweiten Dissoziationskonstante der Maleinsäure, daß die beiden ionogen gebundenen Wasserstoffatome noch näher beieinander liegen als in der Oxalsäure oder Malonsäure, und erwog zur Erklärung, daß das einfach geladene Ion der Säure sich von der Dioxylacton-Formel ableiten könne.

Daß Beziehungen ungewöhnlicher Art zwischen den Carboxylgruppen der Maleinsäure und ihrer Derivate bestehen, darf danach nicht bezweifelt werden; fraglich bleibt nur, wie weit diese gehen, d. h. ob sie die Dicarbonsäuren und ihre Ester in strukturell chemisch verschiedene Gebilde zu verwandeln vermögen. Die Anschützsche Formulierung stellt die äußerste Folgerung aus den geschilderten Tatsachen dar; will man nicht so weit gehen, so mag man Absättigung von Restvalenz zwischen dem Carbonyl des einen Carboxyls und dem Hydroxyl des anderen annehmen, etwa im Sinne des Schemas III. Eine Entscheidung zwischen diesen, nicht allzu sehr voneinander abweichenden Auffassungen ist auf Grund des bis jetzt vorliegenden Materials nicht möglich; es muß jedem überlassen bleiben, ob er die ursprüngliche Anschützsche Formel oder die eben gegebene, die sozusagen eine Vorstufe zu jener darstellt, vorziehen will. Nur das muß betont werden, daß die übliche Maleinsäure-Formel nicht der wünschenswerte Ausdruck für das tatsächliche Verhalten der Säure und ihrer Derivate ist.

Daß die Lacton-Formel oder eine ähnliche keinen Widerspruch gegen die Stereochemie in sich schließt, hat Anschütz³⁰⁾ selber erst kürzlich wieder hervorgehoben. In der Tat bildet gerade der räumliche Bau der maleinoiden Substanzen, d. h. die *cis*-Stellung der sauren Gruppen an zwei Kohlenstoffatomen, deren freie Drehbarkeit durch eine doppelte Bindung aufgehoben ist, die Ursache für ihre Anomalien. Diese verschwinden daher, sobald Umlagerung in die fumaroiden Formen erfolgt oder Übergang in gesättigte Verbindungen, da in diesen sich die sauren Gruppen ebenfalls voneinander entfernen können.

Beschreibung der Versuche.

Über die Darstellung der Ester der Fumar-, Malein- und Citraconsäure ist nichts zu bemerken; die Präparate der Mesaconsäure-Derivate stammten von Hrn. R. Anschütz. Die Ester der Dimethyl-fumarsäure und der Pyrocinchonsäure wurden z. T. durch Kochen der Säuren mit den betreffenden Alkoholen und konz. Schwefelsäure bereitet, z. T. aus den Silbersalzen und Alkyljodiden. Die Konstanten von Vergleichspräparaten, die auf beiden Wegen hergestellt worden waren, stimmten gut überein.

²⁵⁾ A. 413, 261 [1916]; B. 54, 624 [1921].

²⁷⁾ B. 53, 1283, 1289 [1920], 54, 624 [1921].

²⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 106, 228 [1923].

²⁶⁾ vergl. B. 44, 3686 [1911].

²⁸⁾ B. 56, 724 [1923].

³⁰⁾ A. 461, 158 [1928].

Der Unterschied in der Esterifizierungs-Geschwindigkeit der beiden zweifach methylierten Säuren ist bedeutend, denn während die Dimethyl-fumarsäure sich innerhalb eines Arbeitstages bequem verestern läßt, bedarf es hierzu beim Pyrocinchonsäure-anhydrid tagelangen Kochens; beispielsweise waren nach 2 Tagen schätzungsweise erst etwa drei Viertel der angewandten Menge verestert.

Daß im Gegensatz zu den Stammsäuren von ihren Dimethyl-Derivaten die maleinoide Form die begünstigtere ist, was schon aus Fittigs³¹⁾ Umlagerungs-Studien hervorgeht, ergab sich auch bei der Verseifung der Dimethyl-fumarsäure-ester, denn selbst wenn diese durch alkoholische Lauge bei Zimmer-Temperatur bewirkt und bei dem ganzen Prozeß jede Erwärmung vermieden wurde, war das Reaktionsprodukt doch regelmäßig Pyrocinchonsäure-anhydrid. Der Vorgang reiht sich ähnlichen an, bei denen auch Umlagerung erfolgt, obwohl die Reaktion sich nicht unmittelbar an einem der Äthylen-Kohlenstoffatome abspielt.

Wie bei den Stammsäuren sieden auch hier die maleinoiden Ester höher als die fumaroiden, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Dimethyl-fumarsäure	Pyrocinchonsäure
Dimethylester .. Sdp. ₁₂ 95°	Dimethylester ... Sdp. ₁₂ 106°
Diäthylester Sdp. ₁₃ 111—112°	Diäthylester Sdp. ₂₀ 133—134°

Der Dimethyl-fumarsäure-dimethylester ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und schmilzt bei 41°. Glänzende, flache Nadeln. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln.

0.1754 g Dimethyl-fumarsäure-dimethylester: 0.3560 g CO₂, 0.1110 g H₂O.
C₈H₁₂O₄. Ber. C 55.8, H 7.0. Gef. C 55.4, H 7.1.

0.1786 g Dimethyl-fumarsäure-diäthylester: 0.3920 g CO₂, 0.1276 g H₂O.
C₁₀H₁₆O₄. Ber. C 60.0, H 8.1. Gef. C 59.9, H 8.0.

Zur Darstellung reiner Präparate der Chlor-fumarsäure-ester ging man von käuflichem Diäthylester aus, verseifte ihn durch Kochen mit Salzsäure 1:1, dampfte zur Trockne und brachte die zuvor auf Ton abgepreßte Säure durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Eisessig auf den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt 191.5°. Durch mehrstündiges Kochen mit Methyl- oder Äthylalkohol und Schwefelsäure wurde dann die Säure in ihre Ester verwandelt. Der Dimethylester siedete unter 15 mm Druck bei 108°. Für den Diäthylester fanden wir Sdp.₁₂ 119°, während Ruhemann und Tyler³²⁾ den Siedepunkt unter 10 mm zu 127°, also wesentlich höher, angeben.

Brom-fumarsäure wurde zunächst nach dem Michaelischen Verfahren³³⁾ dargestellt, indem man Dibrom-bernsteinsäure, deren Reinheit durch eine Brom-Bestimmung kontrolliert worden war, durch Kochen mit Wasser in Brom-maleinsäure verwandelte und diese dann durch Erhitzen mit konz. Salzsäure umlagerte. Es stellte sich aber heraus, daß die Ester der so bereiteten Säure etwas Chlor enthielten. Reine Präparate gewann man dagegen, als man die Umlagerung durch Kochen mit 11-proz. Bromwasserstoffsäure bewirkte. Die Brom-fumarsäure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 180—183°. Für den Dimethylester fanden wir Schmp. 27.5 bis 28.5° (Anschütz³⁴⁾: 30°) und Sdp.₉ 115°.

0.1658 g Sbst.: 0.1427 g AgBr. — C₆H₇O₄Br. Ber. Br 35.8. Gef. Br 36.0.

³¹⁾ A. 304, 158 [1899].

³²⁾ Journ. chem. Soc. London 69, 532 [1896].

³³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 52, 301 [1895].

³⁴⁾ B. 12, 2284 [1879].

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t ⁰	d ₄ ^t	n _D ^t	n _{He} ^t
1	Fumarsäure-diäthylester	$C_8H_{12}O_2 \cdot O_2''$ ⁼⁼	172.10	19.1	1.0522	1.43629	1.43957
2	„ -dipropylester	$C_{10}H_{16}O_2 \cdot O_2''$ ⁼⁼	200.13	16.9	1.0120	1.43971	1.44278
3	Mesaconsäure-dimethylester	$C_7H_{10}O_2 \cdot O_2''$ ⁼⁼	158.08	14.4	1.1266	1.45437	1.45789 ³⁵⁾
4	„ -diäthylester	$C_8H_{14}O_2 \cdot O_2''$ ⁼⁼	181.11	14.7	1.0516	1.44807	1.45130 ³⁵⁾
5	„ -α-methyl-β-äthyl-ester ...	$C_8H_{12}O_2 \cdot O_2''$ ⁼⁼	172.10	13.8	1.0821	1.45027	1.45345 ³⁵⁾
6	„ -α-äthyl-β-methyl-ester ...	$C_8H_{12}O_2 \cdot O_2''$ ⁼⁼	172.10	13.75	1.0851	1.45157	1.45470 ³⁵⁾
7	„ -α-chlorid-β-methylester ..	$C_6H_7O_2 \cdot O_2'' \cdot Cl^{Ac}$ ⁼⁼	162.52	14.7	1.2368	1.47368	1.47775 ³⁵⁾
8	„ -α-chlorid-β-äthylester	$C_7H_9O_2 \cdot O_2'' \cdot Cl^{Ac}$ ⁼⁼	176.53	16.8	1.1823	1.47133	1.47521 ³⁵⁾
9	„ -α-äthylester-β-chlorid	$C_7H_9O_2 \cdot O_2'' \cdot Cl^{Ac}$ ⁼⁼	176.53	14.55	1.1777	1.46956	1.47325 ³⁵⁾
10	Dimethyl-fumarsäure-dimethylester	$C_8H_{12}O_2 \cdot O_2''$ ⁼⁼	172.10	56.4	1.0490	1.43336	1.43667
11	„ „ -diäthylester	$C_{10}H_{16}O_2 \cdot O_2''$ ⁼⁼	200.13	19.4	1.0244	1.44265	1.44570
12	Chlor-fumarsäure-dimethylester	$C_6H_7O_2 \cdot O_2'' \cdot Cl$ ⁼⁼	178.51	17.9	1.3028	1.46828	1.47198
13	„ -diäthylester	$C_8H_{11}O_2 \cdot O_2'' \cdot Cl$ ⁼⁼	206.55	16.3	1.1822	1.45638	1.45979
14	Brom-fumarsäure-dimethylester	$C_6H_7O_2 \cdot O_2'' \cdot Br$ ⁼⁼	222.97	56.3	1.5381	1.47545	1.47935
15	„ „ -diäthylester	$C_8H_{11}O_2 \cdot O_2'' \cdot Br$ ⁼⁼	251.01	14.3	1.4174	1.47827	1.48194
16	Maleinsäure-dipropylester	$C_{10}H_{16}O_2 \cdot O_2''$ ⁼⁼	200.13	16.0	1.0271	1.44052	1.44329
17	Citraconsäure-dimethylester	$C_7H_{10}O_2 \cdot O_2''$ ⁼⁼	158.08	17.6	1.1097	1.44394	1.44710
				18.2	1.1088	1.44375	1.44690
18	„ -diäthylester	$C_9H_{14}O_2 \cdot O_2''$ ⁼⁼	186.11	20.1	1.0420	1.43972	1.44269
19	Chlor-maleinsäure-dimethylester	$C_6H_7O_2 \cdot O_2'' \cdot Cl$ ⁼⁼	178.51	18.9	1.2775	1.45827	1.46170
20	„ „ -diäthylester	$C_8H_{11}O_2 \cdot O_2'' \cdot Cl$ ⁼⁼	206.55	19.0	1.1754	1.45208	1.45532
21	Brom-maleinsäure-dimethylester	$C_6H_7O_2 \cdot O_2'' \cdot Br$ ⁼⁼	222.97	16.9	1.5497	1.48357	1.48756
22	Pyrocinchonsäure-dimethylester	$C_8H_{12}O_2 \cdot O_2''$ ⁼⁼	172.10	19.1	1.0997	1.45228	1.45552
				15.5	1.1050	1.45487	1.45831
23	„ -diäthylester	$C_{10}H_{16}O_2 \cdot O_2''$ ⁼⁼	200.13	15.5	1.0434	1.44947	1.45262
24	Maleinsäure-anhydrid	$C_4H_2O_2 \cdot O_2''$ ⁼⁼	98.02	64.6	1.3001	1.44760	1.45135
25	Citraconsäure-anhydrid	$C_6H_4O_2 \cdot O_2''$ ⁼⁼	112.03	15.7	1.2469	1.46670	1.47070
26	Chlor-maleinsäure-anhydrid	$C_4HO_2 \cdot O_2'' \cdot Cl$ ⁼⁼	132.47	13.9	1.5455	1.50462	1.50933
				16.8	1.5380	1.50124	1.50594
27	Brom-maleinsäure-anhydrid	$C_4HO_2 \cdot O_2'' \cdot Br$ ⁼⁼	176.93	15.8	1.9642	1.53681	1.54236
				21.0	1.9525	1.53396	1.53952
				16.1	1.9563	1.53655	1.54220
28	Pyrocinchonsäure-anhydrid	$C_6H_6O_2 \cdot O_2''$ ⁼⁼	126.05	99.7	1.1070	1.43459	1.43842

Der Diäthylester siedete unter 12 mm bei 135–136°.

Das Anhydrid der Chlor-maleinsäure konnte nach dem Verfahren von Perkin³⁶⁾ nicht in reinem Zustand gewonnen werden. Auch ein nach Thomas-Mamert³⁷⁾ dargestelltes Präparat befriedigte nicht. Schließlich erhitzte man 3.5 g Chlor-fumarsäure mit 3.6 g Phosphorpentoxyd 1 Stde. unter Rückfluß auf 200° und destillierte das gebildete Anhydrid unter gewöhnlichem Druck ab. Das Übergegangene ließ man nochmals über wenig Pentoxyd sieden und rektifizierte es schließlich im Vakuum über Pottasche. Zwar verkohlte bei diesem Verfahren — ebenso wie bei den anderen — ein großer Teil der Substanz, so daß die Ausbeute nur 1.5 g betrug, doch war das Präparat rein. Von 2 Proben, die auf diesem Wege dargestellt wurden,

³⁵⁾ Werte von n_D .

³⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **53**, 704 [1888].

³⁷⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **13**, 847 [1895].

belle V.

n_D^{20}	n_D^{25}	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$	Nr.
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.					
1.44747	1.45445	41.76	42.79	41.98	43.07	0.75	0.95	1.19	1.54	+1.03	+1.09	+0.20	+0.35	1
1.45034	1.45700	50.95	52.09	51.22	52.41	0.89	1.09	1.42	1.77	+1.14	+1.19	+0.20	+0.35	2
1.46686	1.47468	37.16	38.03	37.37	38.29	0.68	0.90	1.08	1.46	+0.87	+0.92	+0.22	+0.38	3
1.45956	1.46658	46.36	47.40	46.60	47.69	0.82	1.05	1.31	1.68	+1.04	+1.09	+0.23	+0.37	4
1.46223	1.46939	41.76	42.77	41.98	43.03	0.75	0.98	1.19	1.56	+1.01	+1.05	+0.23	+0.37	5
1.46352	1.47087	41.76	42.76	41.98	43.02	0.75	0.98	1.19	1.57	+1.00	+1.04	+0.23	+0.38	6
1.48837	1.49765	36.14	36.91	36.34	37.18	0.70	0.98	1.12	1.59	+0.77	+0.84	+0.28	+0.47	7
1.48558	1.49496	40.74	41.77	40.96	42.06	0.77	1.08	1.23	1.78	+1.03	+1.10	+0.31	+0.55	8
1.48311	1.49184	40.74	41.80	40.96	42.08	0.77	1.03	1.23	1.69	+1.06	+1.02	+0.26	+0.46	9
1.44385	1.45042	41.76	42.65	41.98	42.96	0.75	0.90	1.19	1.46	+0.89	+0.98	+0.15	+0.27	10
1.44404	1.45061		42.67		42.95		0.91		1.47	+0.91	+0.97	+0.16	+0.28	
1.45295	1.45940	50.95	51.76	51.22	52.07	0.89	1.04	1.42	1.69	+0.81	+0.85	+0.15	+0.27	11
1.48117	1.48923	37.40	38.11	37.61	38.37	0.69	0.90	1.11	1.45	+0.71	+0.76	+0.21	+0.34	12
1.46795	1.47518	46.60	47.53	46.85	47.83	0.83	1.03	1.33	1.68	+0.93	+0.98	+0.20	+0.35	13
1.48922	1.49788	40.15	40.85	40.39	41.13	0.79	1.00	1.26	1.63	+0.70	+0.74	+0.21	+0.37	14
1.49119	1.49929	49.35	50.15	49.63	50.48	0.93	1.16	1.49	1.87	+0.80	+0.85	+0.23	+0.38	15
1.45005	1.45602	50.95	51.41	51.22	51.69	0.89	0.96	1.42	1.56	+0.46	+0.47	+0.07	+0.14	16
1.45484	1.46157	37.16	37.84	37.37	38.07	0.68	0.80	1.08	1.29	+0.68	+0.70	+0.12	+0.21	17
1.45464	1.46127		37.85		38.09		0.81		1.29	+0.69	+0.72	+0.13	+0.21	
1.44997	1.45615	46.36	47.05	46.60	47.32	0.82	0.95	1.31	1.52	+0.69	+0.72	+0.13	+0.21	18
1.47014	1.47747	37.40	38.15	37.61	38.39	0.69	0.85	1.11	1.37	+0.75	+0.78	+0.16	+0.26	19
1.46311	1.46996	44.60	47.41	46.85	47.70	0.83	1.00	1.33	1.62	+0.81	+0.85	+0.17	+0.29	20
1.49726	1.50584	40.15	41.13	40.39	41.42	0.79	0.99	1.26	1.61	+0.98	+1.03	+0.20	+0.35	21
1.46330	1.47006	41.76	42.24	41.98	42.50	0.75	0.89	1.19	1.43	+0.48	+0.52	+0.14	+0.24	22
1.46597	1.47216		42.25		42.52		0.88		1.41	+0.49	+0.54	+0.13	+0.22	
1.45971	1.46590	50.95	51.49	51.22	51.81	0.89	1.02	1.42	1.62	+0.54	+0.59	+0.13	+0.20	23
1.46062	1.46875	19.54	20.17	19.67	20.31	0.41	0.50	0.66	0.82	+0.63	+0.64	+0.09	+0.16	24
1.48048	1.48922	24.14	24.91	24.29	25.10	0.48	0.63	0.77	1.03	+0.77	+0.81	+0.15	+0.26	25
1.52121	1.53200	24.38	25.41	24.54	25.61	0.49	0.70	0.80	1.15	+1.03	+1.07	+0.21	+0.35	26
1.51784	1.52866		25.39		25.59		0.70		1.16	+1.01	+1.05	+0.21	+0.36	
1.55654	—	27.13	28.12	27.31	28.36	0.59	0.86	0.95	—	+0.99	+1.05	+0.27	—	27
1.55351	1.56642		28.17		28.41		0.85		1.41	+1.04	+1.10	+0.26	+0.46	
1.55622	—		28.22		28.47		0.86		—	+1.09	+1.16	+0.27	—	
1.44762	1.45639	28.74	29.69	28.91	29.92	0.55	0.77	0.89	1.29	+0.95	+1.01	+0.22	+0.40	28

siedete die eine unter 8 mm Druck bei 78°, die andere unter 14 mm bei 87°. Schmp. 33°.

Aus dem Anhydrid wurden die Ester in der Kälte nach Thomas-Mamert³⁹⁾ dargestellt.

Der noch nicht beschriebene Dimethylester siedete unter 17 mm Druck bei 100°.

0.1506 g Subst.: 0.1230 AgCl. — $C_6H_7O_4Cl$. Ber. Cl 19.9. Gef. Cl 20.2.

Brom-maleinsäure-anhydrid wurde nach der Methode von Walden³⁹⁾ ohne Schwierigkeit gewonnen. Beobachtet wurden an verschiedenen Präparaten: Sdp.₁₀ 92–93° und Sdp.₁₃ 100°. Der Schmelzpunkt lag ungefähr bei –10°.

³⁹⁾ a. a. O., S. 848.

³⁹⁾ B. 30, 2886 [1897].

Bei Versuchen, die freie Säure nach der Vorschrift von Michael⁴⁰⁾ zu gewinnen, erhielt man regelmäßig Produkte, deren unscharfe Schmelzpunkte anzeigten, daß sich die Säure z. T. bereits umgelagert hatte.

Um zu den reinen Estern zu gelangen, ging man daher vom Anhydrid aus und behandelte dieses in der Kälte mit den beiden Alkoholen und konz. Schwefelsäure. Vom Dimethylester bekam man auf diese Weise ein brauchbares Präparat, das unter 10 mm Druck bei 105° siedete (Anschütz und Aschman⁴¹⁾: Sdp. ₃₀₋₄₀ 126–129°. Der Diäthylester erwies sich dagegen bei einer Brom-Bestimmung als unrein; noch weniger tauglich war ein aus Dibrom-bernsteinsäure-ester nach Dubreuil⁴²⁾ dargestelltes Präparat. Auf die optischen Konstanten dieser Substanz mußte daher verzichtet werden.

In Tabelle V ist das Beobachtungsmaterial in der üblichen Weise wiedergegeben. Die Dichten sind, wie stets, auf den luftleeren Raum bezogen. Um den Vergleich mit den Fumarsäure-Derivaten und den früheren Beobachtungen zu erleichtern, sind für die Maleinsäure-Derivate nur die für die gebräuchlichen Formeln berechneten Werte in die Tabelle eingesetzt worden. Die theoretischen Werte für die Dioxy-lacton-äther-Formeln und die entsprechenden EM-Werte sind aus der Dissertation des einen von uns zu ersehen.

Marburg, Chemisches Institut.

262. H. Funk und K. Niederländer: Über die Einwirkung von Niob- und Tantalpentachlorid auf organische Verbindungen (III. Mitteil.).

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, München.]

(Eingegangen am 7. Mai 1929.)

In früheren Arbeiten¹⁾ konnten wir über die Einwirkung von Niob- und Tantalpentachlorid auf aromatische Stoffe berichten. Die dabei entstehenden Verbindungen zeigten sich durchweg durch starke Färbung aus. Wir haben inzwischen auch die Einwirkung der genannten Chloride auf einige aliphatische Verbindungen studiert. Die hierbei entstehenden Produkte teilen mit den früher beschriebenen die Eigenschaft der Feuchtigkeits-Empfindlichkeit, sind aber nicht gefärbt. Da die Isolierung der Reaktionsprodukte in diesem Falle beim Niob teilweise Schwierigkeiten machte, soll hauptsächlich auf die Reaktionen des Tantalpentachlorids eingegangen werden.

Beschreibung der Versuche.

TaCl₅ und Eisessig.

TaCl₅ löst sich unter Abspaltung von Chlorwasserstoff leicht in Eisessig. Engt man die Lösung im Vakuum bei 20–25° ein, so erhält man bisweilen einen durchsichtigen, spröden Lack, der nach mehrstündigem Stehen über Ätzkali und P₂O₅ in ein weißes Pulver zerfällt. Die lackartige Substanz hat die Zusammensetzung TaCl(O.OC.CH₃)₄, 4 CH₃.COOH (I).

0.1580 g Sbst.: 0.0500 g Ta₂O₅, 0.0346 g AgCl.

Ber. Ta 26.18, Cl 5.12. Gef. Ta 25.93, Cl 5.42.

⁴⁰⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **52**, 296 [1895].

⁴¹⁾ B. **12**, 2284 [1879].

⁴²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **139**, 871 [1904].

¹⁾ B. **61**, 249, 1385 [1928].