

Über die Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure

von

Zd. H. Skraup.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

In neuester Zeit hat die Umlagerung der Maleinsäure in die isomere Fumarsäure bei der Discussion stereochemischer Fragen eine nicht unwichtige Rolle gespielt.

J. Wislicenus fasst sie als einen Specialfall jener grossen Zahl von Umlagerungen auf, die nach seiner geistreichen Hypothese derart verlaufen, dass intermediäre Additionsproducte entstehen, die eine stereochemische Drehung erfahren, dann die früher aufgenommenen Elemente wieder abspalten und dadurch Isomere der ursprünglichen Verbindungen liefern, mit welch' letzteren jene structurechemisch nicht, aber stereochemisch identisch sind. Maleinsäure und Salzsäure sollen z. B. Chlorbersteinsäure geben, die nach der Drehung Salzsäure abspaltet und Fumarsäure liefert.

Gegen diese Annahme haben Anschütz und Fittig den Einwand erhoben, dass in mehreren Fällen die von Wislicenus angenommenen intermediären Additionsproducte unter solchen Bedingungen beständig sind, unter welchen sie gemäss der Hypothese von Wislicenus entstehen und wieder zerfallen sollten; Anschütz hat dies für die Chlorbersteinsäure, Fittig für die Dibrombersteinsäure hervorgehoben, welche nach der Hypothese von Wislicenus bei den Umwandlungen durch Salzsäure und Brom die Zwischenglieder sein sollen.

Da, wie schon erwähnt, die im Titel genannte Reaction ein Einzelfall aus einer grossen Zahl chemischer Processe ist und

die für ein Beispiel festgestellten Bedingungen allgemeiner Natur sein könnten, habe ich eine Untersuchung der so viel discutirten Umlagerung in der Weise unternommen, dass schon bekannte Reactionen und andere, die neu aufgestossen sind, nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ verfolgt wurden.

Die wichtigsten Ergebnisse der Versuche seien dem experimentellen Theil vorangeschickt.

Die Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure gelingt unter dem Einfluss von Säuren, von Wasser, sie ist durch nebenher laufende chemische Processe möglich.

Die Umwandlungsfähigkeit dürfte den meisten Säuren zukommen.

Bei sehr verdünnten Säuren (halbnormalen) ist jene möglicherweise eine sogenannte Säurewirkung, ähnlich wie bei der Verseifung von Estern; sie erfolgt aber so langsam, dass ein ganz sicherer Nachweis nicht möglich war.

Concentrirte Säuren (doppelnormale und stärkere) wirken ausserordentlich ungleich, manche der sogenannten stärkeren schon bei gewöhnlicher Temperatur, andere und die schwächeren erst bei erhöhter, die starken und schwachen untereinander aber so ungleich rasch, dass eine Beziehung zwischen dem Leitungsvermögen und der Umwandlung bestimmt ausgeschlossen ist, wie überdies speciell angestellte Versuche gezeigt haben.

Auch solche Säuren, von welchen im Sinne der Theorie von Wislicenus Additionsproducte kaum annehmbar sind, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, bewirken die Umwandlung.

Maleinsäure mit Wasser unter Druck erhitzt, wird in Fumarsäure verwandelt, Äpfelsäure, die als intermediäres Product in Betracht kommen könnte, wird unter analogen Verhältnissen in Fumarsäure nicht übergeführt, ebenso nicht, wenn man sie mit Säuren derselben Concentration behandelt, die Maleinsäure leicht umlagert. Es ist desshalb nicht anzunehmen, dass die Äpfelsäure bei der Verwandlung durch Säuren oder mit Wasser allein als Zwischenglied auftritt. Die Wislicenus'sche Vorstellung ist, wenigstens in ihrer jetzigen Form, gewiss nicht richtig, man wollte denn annehmen, dass die von ihr gemeinten Additionsproducte im Entstehungszustande sich ganz anders verhalten als

sonst, eine Annahme, die schon deshalb zu vermeiden ist, weil man mit ihr Alles beweisen könnte.

Und doch spielen bei der Umwandlung der Maleinsäure Additionsproducte eine wichtige Rolle. Es ist von Fittig für die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure, von Wislicenus für die Einwirkung von Brom schon nachgewiesen worden, dass neben Fumarsäure die additionellen Verbindungen der Maleinsäure entstehen. Dasselbe gilt nun auch für die Einwirkung von Salzsäure, von Jodwasserstoffsäure und von Wasser, und eine möglichst genaue Verfolgung der Reactionen hat gezeigt, dass die beiden Vorgänge, die Umlagerung der Maleinsäure und der Übergang in die gesättigte Verbindung, stets parallel laufen. Demnach vermittelt der letztere katalytisch die Umlagerung.

Solche katalytische Wirkung ist auch bei Processen zu beobachten, bei welchen die Maleinsäure wohl umgelagert, aber sonst chemisch nicht verändert wird.

So bei der Zerlegung maleinsaurer Salze durch Schwefelwasserstoff. Alle bisher untersuchten Salze der Schwermetalle scheiden, mit Schwefelwasserstoff behandelt, wohl den grössten Theil der Maleinsäure unverändert ab, einen anderen aber als Fumarsäure, und der Procentgehalt letzterer steht mit der Natur des Metalls in directer Beziehung. Im experimentellen Theil wird der Nachweis, dass secundäre Reactionen dieses Resultat nicht beeinflussen, im Detail erbracht werden. Dass auch hier von einem Vorgang im Sinne der Hypothese von Wislicenus nicht die Rede sein kann, geht daraus hervor, dass Schwefelwasserstoff auf Maleinsäure so gut wie ohne Wirkung ist, ebenso wie Kohlendioxyd und Schwefligsäureanhydrid. Wirken aber Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd auf Maleinsäure ein, so wird viel Fumarsäure gebildet. Besondere Versuche haben festgestellt, dass auch die labilsten additionellen Verbindungen von Maleinsäure mit einem der beiden Gase keinerlei Einfluss haben könnten. Die verschiedenen Prozesse, welchen die Umwandlung der Maleinsäure zuzuschreiben ist und denen ein katalytischer Einfluss zukommt, sind sehr mannigfaltig, sie haben bloss das gemein, dass sie Änderungen der chemischen Energie herbeiführen und soweit ein Urtheil möglich ist, exothermisch verlaufen. Der Übergang der Maleinsäure in Fumarsäure ist aber auch exothermisch, und

demzufolge sind ähnliche Vorstellungen, wie über die Darstellung von Jodwasserstoffsäure aus Jod und Schwefelwasserstoff, hier unannehmbar.

Auffallend ist weiter, dass nicht alle exothermischen Prozesse die gleiche Wirkung üben, denn die Zerlegung von Essigsäureanhydrid und verschiedenen Estern durch Wasser hat keinerlei Wirkung auf Maleinsäure. Man muss demnach sonst ähnliche chemische Prozesse in solche unterscheiden, welche eine Energieänderung in der Maleinsäure, d. i. Umlagerung in Fumarsäure hervorzurufen vermögen, und in solche, welchen eine derartige Wirkung abgeht.

Diese Thatsachen ausreichend zu erklären, wird sehr schwierig sein.

An diesem Orte möchte ich bloss darauf hinweisen, dass die erwähnten Verhältnisse eine gewisse Ähnlichkeit mit den Erscheinungen der Resonanz oder auch denen der Influenz besitzen, und in rohen Umrissen trifft vielleicht das Bild zu: bei manchen chemischen Processen entstehen Schwingungen, die im Stande sind, in anderen Molekülen, welche im gewöhnlichen Sinne chemisch unbetheiligt sind, wieder Schwingungen zu erzeugen, welche dann, sei es für sich, sei es unterstützt durch andere Momente, wie Wärmeschwingungen, eine totale Änderung in der Structur herbeiführen.

Bestimmung der Fumarsäure.

Die Mehrzahl der untersuchten Reactionen ist quantitativ verfolgt, d. h. bei ihnen festgestellt worden, wieviel Maleinsäure in Fumarsäure übergegangen ist. Da die Fumarsäure viel weniger löslich ist als die Maleinsäure, hat es keinerlei Schwierigkeit, Messungen vorzunehmen, wenn alle Lösungen, die bei einer Reaction zusammenwirken, zuvor mit Fumarsäure gesättigt waren. Wo nicht ausdrücklich das Gegentheil angeführt ist, wurden solche gesättigte Lösungen verwendet. Die ausgefallene Fumarsäure ist, wo nicht anders angegeben, filtrirt, mit gesättigter wässriger Fumarsäurelösung, für die in der Folge der Name Fumarwasser in Anwendung kommen soll, gewaschen, dann in heissem Wasser gelöst und durch Titration mit Zehntelnormal-Natronlauge und Phenolphthaleïn bestimmt worden.

Fast in allen untersuchten Fällen habe ich die Fumarsäure durch qualitative Reactionen identificirt, ihre Zusammensetzung einigemal durch Titration gewogener Substanz, mitunter auch durch die Elementaranalyse controlirt. Bei der Einwirkung von Wasser auf Maleinsäure, wo den Titre secundäre Reactionen nicht beeinflussen, konnte die gebildete und auskrystallisirte Fumarsäure durch Vergleichung des anfänglichen und des schliesslichen Titres gefunden werden.

Die mitgetheilten Zahlen beanspruchen keine scharfe Geltung, die Methode hat viele Fehlerquellen, insbesondere die, dass die Fumarsäure nur langsam auskrystallisirt. Immerhin lassen sich dort, wo die Abweichungen zweifellos viel grösser sind als die Versuchsfehler, Schlüsse ziehen; dass bei Einhaltung gleicher Bedingungen die Resultate nicht schlecht übereinstimmen und deshalb einigen Verlass bieten, zeigen u. A. die Mengen von Fumarsäure, die sich beim Erhitzen von je 5 cm^3 5⁰/₀ iger Maleinsäurelösung auf 135° durch drei Stunden abschieden, bei welchen ganz verschiedene Maleinsäureproben des Handels in Anwendung kamen, und bei welchen das Auskrystallisiren in einigen Fällen die fünffache Zeit währte als in anderen.

Die in sechs Fällen abgeschiedene Fumarsäure verbrauchte 8·7, 8·1, 7·0, 6·2, 7·0, 9·5 cm^3 $\frac{1}{10}$ NaOH.

Einwirkung von Wasser auf Maleinsäure.

Bei gewöhnlichem Druck und Temperaturen bis 100° wird Maleinsäure durch Wasser nicht, jedenfalls nicht in dem Masse in Fumarsäure übergeführt, dass letztere qualitativ oder quantitativ nachzuweisen wäre.

Bei höherer Temperatur unter verstärktem Druck geht aber die Umwandlung vor sich.

Vier Röhren mit je 1 cm^3 25⁰/₀ Maleinsäurelösung und 4 cm^3 Fumarwasser wurden 12, 9, 6 und 3 Stunden auf 135° erhitzt. Nach drei Tagen wurde die gebildete Fumarsäure filtrirt und titrirt.

Dauer des Erhitzens	12	9	6	3 Stunden
cm^3 $\frac{1}{10}$ NaOH . .	8·7	10·2	8·5	4·6
Fumarsäure gebildet in Procenten.	20·2	23·6	19·7	10·6

Die Umwandlung nimmt also bei 135° in 5⁰/₀ iger Lösung bald ein Maximum an, das sich dann nicht mehr ändert.

Bei derselben Temperatur aber grösserer Concentration wird das Maximum schwieriger erreicht und der Procentzahl nach geändert.

3 Röhren mit je 5 cm³ 25⁰/₀ Maleinsäurelösung, deren Titre genau bestimmt war, wurden 9, 6 und 3 Stunden auf 135° erhitzt, nach mehrtägigem Stehen der Titre der Flüssigkeit ober der abgeschiedenen Fumarsäure ermittelt und aus der Differenz der Titrationen die Umwandlung berechnet. Titre der ursprünglichen Lösung: 42·16 cm³ 1/10 Na OH.

Dauer des Erhitzens .	9	6	3 Stunden
Titre nach dem Erhitzen .	23·10	26·7	32·1 cm ³ 1/10 Na OH
Fumarsäure gebildet in Procenten..	46·6	38·0	25·7

Bei höherer Temperatur tritt bei fortdauerndem Erhitzen eine Abnahme der anfänglich entstandenen Fumarsäure ein.

Je 5 cm³ 25⁰/₀ Lösung 9, 6, 3 Stunden auf 180—190° erhitzt, Titre der ursprünglichen Lösung: 42·16 cm³ 1/10 Na OH.

Dauer des Erhitzens . . .	9	6	3 Stunden
Titre nach dem Erhitzen:			
Versuch <i>a</i>	29·0	28·4	25·3 cm ³
<i>b</i>	29·6	29·2	25·9
Fumarsäure gebildet in Procenten:			
Versuch <i>a</i>	32·7	34·1	41·3
<i>b</i>	29·7	31·2	33·5

Auch bei sehr hoher Temperatur ist die Umwandlung nie vollständig.

2 Röhren mit je 5 cm³ 25⁰/₀ Maleinsäure 4 Stunden auf 240° erhitzt (jedes in einer besonderen Operation) zeigten eine Umwandlung von 48·9 beziehungsweise 47·1⁰/₀.

Endlich sind noch gleichzeitig wechselnde Concentrationen gleicher Temperatur ausgesetzt worden.

3 Röhren 3 Stunden auf 135°:

1	enthielt 1 cm ³ 25 ⁰ / ₀ Maleinsäure,	3 cm ³ Fumarwasser,
2	2	2
3	4 „	0

Die abgeschiedene Fumarsäure wurde filtrirt, dann titirt.

	1.	2.	3.
cm ³ 1/10 Na OH verbraucht	4·6	19·2	52·1
Fumarsäure in Procenten.	10·6	22·2	30·2

Zunehmende Concentration ist also der Umwandlung günstig.

Wie schon erwähnt, ist eine vollständige Überführung der Maleïnsäure in Fumarsäure durch Erhitzen mit Wasser nicht möglich, und die entgegenstehende Angabe von Tanatar¹ beruht auf einem Irrthum.

Der nicht umgewandelte Theil ist aber auch nicht bloss Maleïnsäure, sondern bei höherer Temperatur (über 170°) ausschliesslich Äpfelsäure, bei niederer ein Gemenge dieser mit Maleïnsäure.

Bei niederen Temperaturen stellt sich demnach ein Gleichgewichtszustand zwischen allen drei Säuren, bei höheren bloss zwischen Äpfelsäure und Fumarsäure ein.

Um über den ersteren einen annähernden Aufschluss zu erhalten, wurden 5 cm³ Maleïnsäure von 25⁰/₁₀ mit 20 cm³ Fumarwasser vermischt, der Titre bestimmt (9·08¹/₁₀ NaOH), dann 23 cm³ 4 Stunden auf 140° erhitzt, nach dem Ausfallen der Fumarsäure der Titre wieder bestimmt (7·20 cm³), 18 cm³ der Lösung mit Kupfercarbonat gesättigt, wiederholt eingedampft und das schliesslich resultirende sehr leicht lösliche Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelkupfer dunstete zu einer Krystallisation von den Eigenschaften der Äpfelsäure ein, das Schwefelkupfer lieferte 0·063 g CuO.

Aus diesen Daten berechnet sich die Bildung von Fumarsäure zu 20·6⁰/₁₀, die der Äpfelsäure zu 14·6⁰/₁₀ der ursprünglichen Maleïnsäure.

Zur Beurtheilung dieser Verhältnisse ist die Thatsache von Wichtigkeit, dass auch Fumarsäure, mit reinem Wasser erhitzt, in Äpfelsäure übergeht, dass bei höherer Temperatur (170°) neben dieser Maleïnsäure in nachweisbaren Mengen nicht entsteht, und dass dieser Übergang viel schwieriger erfolgt als die Bildung von Äpfelsäure aus Maleïnsäure.²

Loydl hat vor längerer Zeit die aus Fumarsäure beim Erwärmen mit Natronlauge entstehende Äpfelsäure untersucht

¹ Chem. Centralblatt, 1891, S. 17.

² Die Äpfelsäure ist durch das leicht lösliche Kupfersalz von den anderen zwei Säuren leicht zu trennen. Auf Maleïnsäure wurde meist derart gesichtet, dass die Mutterlauge der Fumarsäure mit Kupfercarbonat gesättigt, und die direct und beim Eindampfen ausfallenden schwer löslichen Cu-Salze

und die auffallende Beobachtung gemacht, dass diese beim Erhitzen ausschliesslich in Fumarsäure übergeht und gar keine Maleinsäure bildet.

Um genauer festzustellen, ob die Äpfelsäure aus Maleinsäure dasselbe oder vielleicht das entgegengesetzte Verhalten zeigt, habe ich aus beiden Säuren, und zwar sowohl durch Erhitzen mit Wasser, als mit Natronlauge die Äpfelsäure in grösseren Mengen dargestellt.

Äpfelsäure aus Maleinsäure. Maleinsäure wurde, in 25% Lösung 4 Stunden auf 180—190° erhitzt, nach dem Erkalten die Lösung von der im Rohre abgeschiedenen Fumarsäure getrennt, eingedampft, die Krystallisation durch Lösen in möglichst wenig Wasser von Fumarsäure befreit, wieder eingedampft und dies so lange wiederholt, bis die Krystalle in Fumarwasser vollkommen klar auflöslich sind. Durch nochmaliges Umkrystallisiren erhält man die Säure dann ganz rein.

Sie krystallisirt in meist zu Rosetten vereinigten ziemlich deutlichen Prismen, ist so gut wie nicht hygroskopisch und krystallisirt zum Unterschiede von der activen Äpfelsäure leicht beim Verdunsten an freier Luft. In Wasser ist sie auch merklich schwerer löslich als die active Säure. Sie schmilzt bei 130—131°. Zur Analyse wurde sie über Schwefelsäure getrocknet.

Die Bestimmungen verschiedener Darstellungen und Fractionen ergaben:

1. 0·1768 g lieferten 0·2318 g CO₂ und 0·0722 g H₂O.
2. 0·2098 g 0·2757 g 0·0850 g
3. 0·1801 g 0·2381 g 0·0750 g

	1.	2.		<u>Berechnet</u>
C	35·81	35·84	36·05	35·81
H	4·46	4·50	4·62	4·47

Analyse 2 ist mit der ersten, 3 mit der fünften Fraction einer Darstellung ausgeführt, so dass sicher steht, dass andere leicht

untersucht wurden. Da das maleinsäure Cu äusserst charakteristisch ist und viel schwieriger ausfällt als das Kupfersalz der Fumarsäure, kann man dasselbe nicht übersehen. Überdies habe ich meist die schwer löslichen Cu Salze mit SH₂ zerlegt eingedampft und die Säure untersucht. Sind grössere Mengen von Maleinsäure neben Fumar- und Äpfelsäure in Lösung, schiessen sie bei abgestuftem Eindampfen in den mittleren Fractionen aus.

lösliche Producte als Äpfelsäure in nennenswerther Menge nicht entstehen.

Diese Äpfelsäure sollte optisch nicht activ sein. Die isolirte Säure ist in dieser Richtung zwar nicht, dafür aber die über der abgeschiedenen Fumarsäure stehende Reactionsflüssigkeit untersucht worden, welche nach der Titration etwa 16% Äpfelsäure hielt. In einem Falle, wo 25 g chemisch reiner Maleïnsäure mit 100 g Wasser 6 Stunden auf 180—190° erhitzt worden waren, war im Apparate von Lippich im 300 mm-Rohr die Ablenkung thatsächlich Null, da im Mittel die optische Neutralität sich mit reinem Wasser und mit der Lösung bei 1°484 einstellte. Bei einem zweiten Versuch, der sonst ganz wie der vorige, nur mit käuflicher Maleïnsäure angestellt war, zeigte sich eine kleine, aber doch merkliche Differenz, wie sie freilich bloss mit einem so ausserordentlich feinen Instrument, wie das von Lippich construirte, erkennbar ist.

Die Ablesungen mit der Lösung ergaben 1°554, mit Wasser 1°492, wie ausser mir auch Herr Dr. P. Czermak gefunden hat, dem ich für diese Beihilfe auch hier danke.

Da ich den Gegenstand nicht weiter verfolgt habe, enthalte ich mich weiterer Schlüsse.

Die Überführung der Maleïnsäure in Äpfelsäure mit Natronlauge gelingt leicht, wenn man die von Loydl für die Darstellung der inactiven Äpfelsäure aus Fumarsäure gegebene Vorschrift anwendet. Zweckmässiger als das Extrahiren mit Äther ist es, die mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzte Lösung durch zweimaliges starkes Eindampfen von der Hauptmenge des Glaubersalzes zu befreien und die letzte Mutterlauge mit überschüssigem Alkohol zu vermischen. Die von den letzten Resten Natriumsulfat getrennte alkoholische Flüssigkeit wird nach dem Eindampfen in derselben Art verarbeitet, wie vorher beschrieben ist. Neben Äpfelsäure sind nicht unerhebliche Mengen von Fumarsäure entstanden. Die so gewonnene Äpfelsäure unterscheidet sich von der durch Erhitzen mit Wasser dargestellten bloss dadurch, dass die zuerst anschliessenden Fractionen etwas höher schmelzen, sie verflüssigen sich vollständig erst bei 140°; die späteren schmelzen glatt bei 130—131°. Möglicherweise ist

den schwerer löslichen Antheilen etwas Fumar- oder Maleinsäure beigemischt.

Äpfelsäure aus Fumarsäure habe ich nach der Vorschrift von Loydl und durch Erhitzen der Fumarsäure mit Wasser dargestellt. Die Umwandlung in letzterer Art geht, wie schon erwähnt, viel schwieriger als bei der Maleinsäure vor sich.

Bei folgenden Versuchen ist die Säure entweder mit reinem Wasser oder gesättigter Fumarsäurelösung erhitzt, nach dem völligen Umkrystallisiren der Titre der Lösung bestimmt und aus demselben die Umwandlung berechnet worden.

		Umgewandelt:
2·805 g	Fumarsäure mit 30 cm ³ 3½ Stunden auf 135°.	0·80/0.
5 g	10 cm ³	1·1
5 g	5 cm ³ " "	1·5
10 g	50 cm ³ 6 Stunden auf 180—190°.	11·6
10 g	10 cm ³ 5 " 170.	18·7 ¹

Die Umwandlung ist bei höherer Temperatur grösser, sie scheint durch grössere Wassermengen beeinträchtigt zu werden.

Die isolirte und gereinigte Äpfelsäure zeigte in Löslichkeit, Krystallform und Schmelzpunkt keinerlei Unterschied mit der aus Maleinsäure, dasselbe gilt von jener, die nach Loydl vermittelst Ätznatron gewonnen worden ist. Die mit reinem Wasser dargestellte wurde analysirt.

0·1594 g gaben 0·2088 g CO₂ und 0·0659 g H₂O.

	Berechnet für C ₄ H ₆ O ₅	Gefunden
C	35·81	35·95
H	4·46	4·65

Loydl hat von seiner inactiven Äpfelsäure mitgetheilt, dass sie, auf 200° erhitzt, ausschliesslich Fumarsäure liefert. Da die gewöhnliche active Säure bekanntlich bei höherer Temperatur

¹ Die von der unveränderten Fumarsäure getrennte Lösung ist mit Kupfercarbonat gesättigt und eingedampft worden. Die charakteristischen Krystalle des maleinsäuren Kupfers treten nicht auf. Die beim Eindampfen erhaltenen Abscheidungen mit Schwefelwasserstoff zersetzt, lieferten wieder nur Fumarsäure und kleine Mengen einer syrupösen Lauge, aus der immer noch Fumarsäure, nicht aber Maleinsäure zu gewinnen war.

in Fumar- und Maleïnsäure übergeht, würde eine solche Verschiedenheit von grossem und besonders stereochemischem Interesse sein. Die Angaben von Loydl beruhen aber auf einem Irrthum.

Sowohl die active Äpfelsäure, als auch die beiden inactiven aus Maleïnsäure und Fumarsäure, verhalten sich beim Erhitzen ganz gleich. Bei raschem Erhitzen auf 200° und wenn die flüchtigen Zersetzungsproducte im Vacuum oder durch einen Luftstrom weggeführt werden, liefern sie ganz gleichmässig annähernd gleiche Mengen Maleïnsäure und Fumarsäure, letztere überwiegt aber bedeutend (etwa 9mal), wenn die Temperatur langsam ansteigt daher Maleïnsäureanhydrid, sowie das Wasser in das heisse Bad zurückfliessen können. Wahrscheinlich hat Loydl, der seinen Versuch nicht genauer beschreibt, die letztgenannten Bedingungen eingehalten, vielleicht sogar im geschlossenen Rohr erhitzt.

Ein wesentlicher Unterschied besteht also zwischen der inactiven Äpfelsäure aus Maleïnsäure und aus Fumarsäure nicht.

Dabei ist allerdings ein Umstand zu berücksichtigen. Da die Fumarsäure bei niedrigerer Temperatur schwierig, bei erhöhter Temperatur aber leichter in Äpfelsäure übergeht, ist wahrscheinlich der Äpfelsäure, die durch Erhitzen wässriger Maleïnsäurelösung auf $180-190^{\circ}$ entstanden ist, solche beigemischt, die aus der primär gebildeten Fumarsäure unter Aufnahme von Wasser sich bildet. Dafür spricht vor Allem der Umstand, dass bei höheren Temperaturen (170°) bei fortschreitendem Erhitzen die Fumarsäure abnimmt, daher in Äpfelsäure übergeht.

Wie Maleïnsäure sich beim Erhitzen für sich verhält, ergaben folgende Versuche:

3 Röhren mit je 1g Maleïnsäure wurden auf 130° erhitzt, und zwar in der Dauer von 3, 6 und 9 Stunden.

Nach dem Erkalten war Fumarsäure in grossen Krystallen abgeschieden. In jedes Rohr kam 5 cm^3 Fumarwasser, dann wurde erwärmt, wobei kein Schmelzen eintrat, was auf die Abwesenheit von Maleïnsäureanhydrid schliessen lässt. Die erkalteten Lösungen wurden nach 18 Stunden titirt.

Dauer des Erhitzens	9	6	3 Stunden
Titre der Lösung	5·75	9·82	$18\cdot 1\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ NaOH
Fumarsäure gebildet	88	77	58%

Die Umwandlung geht demnach anfänglich rasch vor sich und nimmt später nur langsam zu. Die Lösungen, die drei und 9 Stunden erhitzt waren, wurden mit Kupfercarbonat neutralisirt und eingedampft. Die erstere schied reichlich, die letztere fast gar kein maleïnsaures Kupfer ab, beide gaben ein nicht krystallisirtes sehr leicht lösliches Salz, offenbar das der Äpfelsäure, das auch, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die der inactiven Äpfelsäure charakteristische Form zeigte.

Die Äpfelsäure entsteht demnach beim Erhitzen der Maleïnsäure für sich oder mit Wasser unter allen Umständen. Der Übergang von Maleïnsäure in Fumarsäure wäre desshalb derart erklärbar: aus Wasser und Maleïnsäure entsteht zunächst Äpfelsäure, die dann unter Wiederabspaltung von Wasser in Fumarsäure übergeht.

Dass die Äpfelsäure, in wässriger Lösung erhitzt, unter Umständen, d. h. bei starker Concentration in Fumarsäure thatsächlich übergeht, wie ich gefunden habe, kann natürlich nicht überraschen. Bei geringeren Concentrationen tritt dieser Übergang aber gar nicht ein.

Eine 25⁰/₁₀ Lösung von Äpfelsäure (aus Maleïnsäure dargestellt) in Wasser wurde mit Fumarsäure gesättigt und mit Fumarwasser in folgenden Verhältnissen vermischt.

Äpfelsäure	Fumarwasser
5	0
4	1
3	2
2	3
1	4

Die Röhren wurden 3¹/₂ Stunden auf 140° erhitzt, zeigten aber mit Ausnahme des ersten, welches nach wochenlangem Stehen einige winzige Kryställchen ansetzte, nicht die geringste Abscheidung.

Nicht anders verliefen Versuche mit der activen Äpfelsäure.

Wenn also selbst eine 20⁰/₁₀ ige Äpfelsäurelösung keine Fumarsäure liefert, so kann noch viel weniger die Äpfelsäure, welche beim Erhitzen einer 5⁰/₁₀ igen Lösung von Maleïnsäure entsteht, in Fumarsäure übergehen, und darum kommt die Äpfelsäure als Zwischenglied der Umlagerung nicht in Betracht. Da aber nachweisbar Äpfelsäure immer entsteht, wenn die Umlagerung zu beobachten ist, also beide Prozesse parallel laufen, bleibt kein

anderer Ausweg, als die Annahme, die Bildung von Äpfelsäure begünstige katalytisch die Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure. Auf Grund dieser Annahme lassen sich die mitgetheilten Thatsachen einheitlich erklären, auf Grund derselben ist auch eine Vorstellung über das Verhalten der Äpfelsäure beim Erhitzen zu gewinnen. Da umso weniger Fumarsäure gebildet wird, je rascher man die Destillationsproducte wegschafft, so dürfte die Äpfelsäure unter Wasserabspaltung wahrscheinlich nur Maleinsäure, beziehungsweise deren Anhydrid geben, die aber, mit Wasser in Berührung, sich so verändert wie beim Erhitzen im geschlossenen Rohr. Beim Erhitzen kleiner Mengen von Äpfelsäure im Reagirrohr kann man unter Umständen fast nur Maleinsäure erhalten.

Wahrscheinlich wird auch die Bildung von Fumarsäure beim Erhitzen fester Maleinsäure in derselben Art erfolgen, da ja auch hier anfänglich Maleinsäureanhydrid und Wasser entstehen müssen, welches letzteres auf unveränderte Säure einwirken wird.

Einwirkung von Säuren auf Maleinsäure.

Schon Kekulé hat gefunden, dass Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, sowie Salpetersäure die Maleinsäure in Fumarsäure umlagern. Dieselbe Wirkung fand ich bei Schwefel-, Phosphor-Phosphoriger- und Arsensäure, sowie bei verschiedenen organischen Säuren.

Die Umwandlung durch starke anorganische Säuren ist von der Concentration derselben abhängig, bei den Halogenwasserstoffsäuren und der Salpetersäure ist jene der Concentration direct proportional, bei der Schwefelsäure ist eine bestimmte mittlere Concentration am günstigsten.

Von den Halogenwasserstoffsäuren wandelt Jodwasserstoffsäure am raschesten, Bromwasserstoffsäure am schwächsten um. In qualitativer Beziehung ist von Wichtigkeit, dass neben Fumarsäure stets Additionsproducte der Maleinsäure entstehen.

Von Fittig ist bereits vor langer Zeit nachgewiesen worden, dass rauchende Bromwasserstoffsäure die Maleinsäure in eine Verbindung überführt, die nach ihm möglicherweise ein gemischtes Anhydrid von Fumarsäure und Brombernsteinsäure sein könnte, da sie, mit Wasser behandelt, Fumarsäure hinterlässt, während

Brombernsteinsäure in Lösung geht und einen der vermutheten Zusammensetzung nahe liegenden Bromgehalt besitzt.

Diese Beobachtung ist merkwürdigerweise späterhin nicht weiter beachtet worden, obzwar sie beweist, dass der Bildung von Fumarsäure die von Brombernsteinsäure parallel verlaufen muss, da die Fumarsäure Bromwasserstoff äusserst schwierig aufnimmt.

Ganz dasselbe konnte ich für die Einwirkung von Salzsäure nachweisen.

5 g Maleinsäure in einem Stöpselcylinder mit 25 cm^3 bei 0° gesättigter Salzsäure übergossen, gingen, ohne sich merklich zu lösen, im Verlauf von 4 Tagen in ein weisses Pulver über vom Aussehen der Fumarsäure. Dasselbe wurde vor der Pumpe gesammelt, mit wenig Salzsäure gewaschen und über Ätzkali getrocknet, bis es nicht mehr nach Salzsäure roch. Es wog dann 4·34 g und war stark chlorhältig.

0·2098 g, mit Natriumamalgam zerlegt, gaben 0·0905 g AgCl.

Diesem Chlorgehalt entsprechen 0·0962 g Chlorbernsteinsäure, das Pulver enthielte darnach 45·8% Chlorbernsteinsäure; eine Mischung von je 1 Mol. dieser und 1 Mol. Fumarsäure hätte einen Chlorgehalt von 56·7%.

Das Pulver mit wenig kaltem Wasser extrahirt, hinterliess Fumarsäure, während ein grosser Theil in Lösung ging, der, über Schwefelsäure abgedunstet, zuerst noch etwas Fumarsäure abschied und dann glänzende, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die sehr stark chlorhältig sind, bei 151—152° schmelzen, demnach zweifellos Chlorbernsteinsäure sind. Ganz ähnliche Krystallisationen gaben das von dem ursprünglichen Pulver getrennte Filtrat, sowie die zum Waschen benützte Salzsäure.

Bei Einwirkung concentrirter Salzsäure auf Maleinsäure entsteht also neben Fumarsäure Chlorbernsteinsäure, und letztere gewiss nicht aus primär gebildeter Fumarsäure, wie folgender Versuch lehrt.

In mit Kalk verschlossenen Cylindern wurden je 2 g Fumarsäure mit 10 cm^3 Salzsäure übergossen, einmal mit concentrirter, das anderemal mit einem Gemisch von gleichem Volum Säure und Wasser; in zwei andere Cylinder kamen die zwei Salzsäuren

für sich, und von Zeit zu Zeit wurde der Titre acidimetrisch und der Salzsäuregehalt nach Volhard ermittelt.

		Salzsäure mit dem gleichen Volum Wasser		Concentrirte Salzsäure	
		Je 1 cm ³ verbrauchte cm ³ 1/10		Je 1 cm ³ verbrauchte cm ³ 1/10	
Am		NaOH	Silberlösung	NaOH	Silberlösung
Für sich	4/3 ¹	57·3	57·3	113·8	113·5
	10/3	57·3	57·0	113·7	113·4
	15/3	57·3	57·1	113·9	113·7
Mit Fumar- säure	4/3	57·3	56·4	113·8	113·5
	10/3	57·4	56·2	113·8	113·5
	15/3	{ 57·9 57·3	{ 56·8 57·1	114·0	113·1

Weder der Gesammttitre, noch der Gehalt an Salzsäure änderte sich, demnach entsteht unter diesen Umständen aus Fumarsäure Chlorbernstensäure nicht.

Nachdem hiedurch constatirt war, dass Salzsäure auch bei grosser Concentration auf Fumarsäure ohne Wirkung ist und überdies sehr concentrirte Salzsäure, in gut verkorkten Gefässen längere Zeit aufbewahrt, durch Verdunstung den Titre nicht ändert, habe ich den Nachweis versucht, ob auch bei geringeren Concentrationen der Salzsäure Maleïnsäure in Fumarsäure übergeht und daneben stets Chlorbernstensäure gebildet wird.

Zu diesem Behufe wurden 25% Maleïnsäurelösung, Wasser und concentrirte Salzsäure mit Fumarsäure gesättigt und in folgendem Verhältniss gemischt:

Nr.	Lösung der			Titre berechnet	
	Maleïnsäure	Wasser	Salzsäure	cm ³ 1/10 NaOH	cm ³ 1/10 AgNO ₃
1	8	—	2	57·4	23·3
2	4	4	2	40·6	23·3
3	2	6	2	32·3	23·3
4	6	—	4	72·2	46·6
5	4	2	4	63·8	46·6
6	2	4	4	55·4	46·6
7	4	—	6	86·9	69·8
8	2	2	2	78·5	69·8
9	2	—	8	101·7	93·1
10	1	—	9	109·8	104·8

¹ Tag der Mischung.

Die obiger Berechnung zu Grunde gelegten Titres waren für die mit Fumarsäure gesättigten Lösungen: Maleinsäure 42·7, Wasser 0·8, Salzsäure 116·4 cm^3 $\frac{1}{10}$ NaOH.

Die Abscheidung aus den gemischten Lösungen erfolgte in allen Röhren schon nach 1 Stunde, sie war in jenen mit höheren Ziffern entsprechend der Zahlenordnung grösser, in 4 und 7 war unverkennbar neben Fumarsäure sehr viel Maleinsäure ausgefallen, die in den späteren Tagen in Lösung ging. Hiedurch erklärt sich die später beobachtete Zunahme des Titres in 4 und 7. Die Abscheidung nahm während der Versuchszeit zu, umso mehr, je höher die Röhrenziffern waren.

Folgende Tabelle enthält die Werthe, welche im Verlaufe dreier Wochen durch Titration mit $\frac{1}{10}$ NaOH und $\frac{1}{10}$ Silberlösung hervorgingen.

Nr.	cm^3	Nach 1	4	12	18	22 Tagen
1	NaOH	56·8		55·2	55·4	55·7
	AgNO ₃	23·3		23·1	23·0	22·8
2		40·5		39·3	39·3	39·4
		22·9		21·6	21·9	22·0
3		31·9		31·3	31·3	31·6
		23·1		21·6	22·3	22·1
4		68·5		71·1	67·2	67·8
		47·1		46·9	46·6	46·6
5		63·5		61·7	61·9	62·2
		46·3		45·0	44·8	45·4
6		55·6	54·9	54·1	54·0	54·4
		—	45·7	45·1	44·8	45·4
7		85·0	84·1	81·8	81·0	81·1
		69·9	66·2	68·1	69·1	68·8
8		78·6	77·7	75·6	75·3	75·3
		69·6	68·7	68·0	68·5	69·1
9		101·0	98·3	94·8	94·8	95·1
		91·9	91·6	91·1	90·7	90·9
10		108·6	107·7	105·1	104·1	104·1
		103·6	103·2	102·2	102·2	101·4

Die Werthe zeigen geringe Unregelmässigkeiten, die sich leicht erklären, da zu jeder Titration Bruchtheile eines Cubikcentimeters in Verwendung kamen, lassen aber zweifellos erkennen, dass nicht nur rasch eine Verminderung der berechneten Werthe, sondern auch später neben der Abnahme des

Gesammttitres eine Abnahme der Salzsäure stattgefunden hat; beide Abnahmen sind umso merklicher, je günstiger die Bedingungen für die Bildung von Chlorbernsteinsäure sind, je mehr Salzsäure bei gleichem Volum vorhanden ist.

Die Entstehung der Fumarsäure ist also unter allen Umständen an die der Chlorbernsteinsäure gebunden, und es ist mehr denn wahrscheinlich, dass nach dem wichtigen Versuch von Fittig Ähnliches für die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auch bei grösserer Verdünnung gelten wird.

Jodwasserstoffsäure bewirkt die Umsetzung der Maleinsäure in Fumarsäure sehr rasch. 1 g Maleinsäure mit 5 g Jodwasserstoffsäure vom sp. G. 1·96 übergossen und nach 1 Tage auf eine poröse Platte gebracht, wog, über Kalk getrocknet, 0·86 g, mit 3 cm³ Wasser übergossen, abgesaugt und mit Fumarwasser gewaschen, nur mehr 0·71 g. Die wässrige Lösung enthielt so gut wie kein Jod, hinterliess aber Kryställchen, die Ähnlichkeit mit Bernsteinsäure hatten.

3 g Maleinsäure mit 5 g JH gaben 2·4 g in Fumarwasser unlösliches Product, also über 70⁰/₀. Auch hier war in den verschiedenen Filtraten selbst nach dem vorsichtigsten Eindunsten ein Körper von den vermutheten Eigenschaften der Jodbernsteinsäure in irgend nennenswerther Menge nicht nachweisbar.

Jodbernsteinsäure durch Erhitzen von Fumarsäure mit einer bei —20° gesättigten Lösung von Jodwasserstoffsäure in Eisessig durch mehrere Stunden auf Wasserbadtemperatur darzustellen, gelang nicht, nur Bernsteinsäure war nachweisbar, ausserdem entstanden Gase.

D. c Jodbernsteinsäure ist also gewiss sehr unbeständig, und in Folge dessen wäre die Erklärung von Wislicenus, wie Maleinsäure durch Jodwasserstoff in Fumarsäure übergeht, mit den That-sachen nicht im Widerspruche.

Nachdem es mir aber in besonderen Versuchen gelungen ist, in der abgeschiedenen Fumarsäure jedesmal Bernsteinsäure vom richtigen Schmelzpunkt und allen sonstigen Eigenschaften nachzuweisen, halte ich dafür, dass der Vorgang auch hier anders verläuft. Da Maleinsäure mit Jodwasserstoff stets und früher Jod abscheidet, ehe Fumarsäure ausfällt, während Jodwasserstoffsäure derselben Concentration unter gleichen Umständen

ungefärbt bleibt und die Menge des ausgeschiedenen Jods weiter unzweifelhaft umso grösser ist, je mehr Fumarsäure gebildet wurde, rührt die Jodabscheidung gewiss von der Bildung der Bernsteinsäure her, und diese entsteht nicht später, wie die Fumarsäure. Letztere wird, analog wie früher auseinandergesetzt ist, in dem Masse entstehen, wie ein Theil der Maleinsäure in Jodbersteinsäure und diese weiter in Bernsteinsäure übergeführt wird.

Dass Salpetersäure die Maleinsäure umlagert, hat schon Kekulé angegeben. Die Umwandlung erfolgt aber nicht so leicht, wie man aus der knappen Angabe wörtlich entnehmen könnte. Nach kurzem Kochen von Maleinsäure in Substanz oder concentrirter wässriger Lösung mit nicht zu verdünnter Salpetersäure scheiden sich zwar Krystallkörner ab, die aber nichts Anderes als unveränderte Säure sind, und bei Zimmertemperatur erfolgt die Umwandlung äusserst träge.

Nahezu vollständig geht sie beim Eindampfen vor sich.

5 cm^3 einer 25%, Maleinsäurelösung mit 1 cm^3 NO_3H (sp. G. 1.40) am Wasserbad eingedampft, mit Wasser nochmals zur Trockne gebracht und dann mit Fumarsäure gewaschen hinterliessen Fumarsäure, die mit $\frac{1}{10}NaOH$ titirt, 159.3 cm^3 brauchte. Das entspricht 0.924 g Fumarsäure, also einer Umwandlung von 92%. Das Filtrat enthielt nicht die Spur Oxalsäure.

Den Grund dieser Zersetzung anzugeben vermag ich nicht. Er dürfte in der Bildung von nitrosen Gasen kaum liegen, da sich zeigte, dass Maleinsäure und Kaliumnitrit, in wässriger Lösung mit Schwefelsäure vermischt, Fumarsäure nicht bilden. Vielleicht steht jene mit einer totalen Oxydation der Maleinsäure im Zusammenhange, wofür spricht, dass bei den später angeführten Versuchen S. 142 deutlich Gasentwicklung zu beobachten war.

Die geringe Wirkung von Schwefelsäure auf Maleinsäure hat Kekulé schon hervorgehoben. Dieser Angabe sei noch zugefügt, dass concentrirte und mässig verdünnte Schwefelsäure Maleinsäure sehr schwierig lösen. Da später beschriebene Versuche es nothwendig machten, habe ich 1 g Maleinsäure in 100 g Wasser mit 10 cm^3 $\frac{1}{10}H_2SO_4$ gelöst, 3 Stunden am Wasserbad erwärmt, dann eingedampft. Der Rückstand, mit Fumarwasser auf 10 cm^3 gebracht, schied auch nach wochenlangem Stehen nicht die Spur Fumarsäure ab, diese ist also nicht entstanden.

Wie die Versuche auf S. 142 und 144 zeigen, hat Schwefelsäure auch bei grösserer Concentration eine sehr geringe Wirkung, bei höherer Temperatur setzt sie sogar die Wirkung des Wassers herab.

Ganz dasselbe gilt von Benzolsulfonsäure. Oxalsäure vermag bei Wasserbadtemperatur die Maleinsäure nicht umzusetzen, bei höherer Temperatur ist die Umwandlung rascher, als wenn Wasser allein wirkt, dann ist aber auch Zersetzung der Oxalsäure eingetreten und Kohlendioxyd, sowie Ameisensäure entstanden.

Nachstehende Versuche geben Aufschluss über die relative Geschwindigkeit, mit der die Maleinsäure unter dem Einfluss verschiedener Säuren in Fumarsäure übergeht.

1. 1 cm^3 15% Maleinsäure vermischt mit 4 cm^3 4fach Normal-Chlorwasserstoff 1), Bromwasserstoff 2), Jodwasserstoffsäure, Schwefel- und Salpetersäure und in Glasröhren umgeschmolzen. Nach sechs Tagen alles klar, nur in 3 kleine Kryställchen. Dann 1 Stunde im kochenden Wasserbad erhitzt, 18 Stunden stehen gelassen. 4 und 5 klar, in 1, 2, 3 Abscheidungen von Fumarsäure, die durch Titration bestimmt wurden.

Zur Titration verbraucht	1	2	3
$\text{cm}^3 \frac{1}{10}$ N. NaOH.	13·3	6·0	35·1

Mischungen 1, 2 und 3, 1 Stunde auf 103° erhitzt, sonst wie früher.

	1	2	3
$\text{cm}^3 \frac{1}{10}$ N. NaOH	25·2	20·2	27·7

Trotz der etwas differirenden Temperatur hat in beiden Fällen Jodwasserstoff am stärksten, Bromwasserstoff am schwächsten umgewandelt, Salpeter- und Schwefelsäure gar nicht, denn die Röhren blieben auch nach längerem Stehen noch ganz durchsichtig.

2. 1 cm^3 Maleinsäurelösung vermischt mit 10 f. N. Schwefels. (a) Salpetersäure (b) Salzsäure (c), und zwar in 1) im Verhältniss 1 Vol. : 5 Vol., in 2) im Verhältniss 1 : 4 : 1 Wasser, in 3) : 1 : 3 : 2 Wasser, in 4) : 1 : 2 : 3 Wasser.

Die Abscheidung von Fumarsäure erfolgte in den Mischungen mit Salzsäure am frühesten und reichlichsten. Nach 24 Tagen wurden die oben stehenden Flüssigkeiten mit einer Pipette entfernt, was in Folge der guten Ausbildung der Krystallisation

leicht war, die Krystalle rasch mit Fumarwasser abgespült, aufs Filter gebracht, gewaschen und titirt.

	Verbrauch an $\frac{1}{10}$ NaOH cm^3		$cm^3 \frac{1}{10}$ NaOH
1 a	0·5	3 a	1·4
1 b	16·7	3 b	3·2
1 c	26·5	3 c	7·1
2 a	1·4	4 a	1·1
2 b	9 9	4 b	0·2
2 c	23·6	4 c	2·2

Die Salzsäure wirkt bei allen Verdünnungen am stärksten. Die Salpetersäure bei grosser Concentration stärker wie die Schwefelsäure, bei sehr geringer dagegen schwächer. Die Schwefelsäure hat überhaupt geringen Einfluss, der bei mittlerer Concentration noch am grössten zu sein scheint.

Die Unterschiede in der Wirkung der drei Säuren werden umso kleiner, je mehr sie verdünnt sind.

3. Im Hinblick auf die Erfahrungen, die auf anderen Gebieten über den Einfluss von Salzen auf Reaktionsgeschwindigkeiten gemacht worden sind, erschien es nicht überflüssig, auch diesen festzustellen.

4 cm^3 25% Maleinsäure mit 16 cm^3 10 f. N. Salzsäure gemischt, 6 cm^3 in ein Rohr gefüllt 1), der Rest in zwei Hälften getheilt, die eine unter Kühlung mit überschüssigem Lithiumchlorid, die zweite ebenso mit Salmiak vermischt, geschüttelt, rasch filtrirt, und wieder je 6 cm^3 2) und 3) in ein Rohr gebracht. Die Abscheidung von Fumarsäure erfolgte in 2 am raschesten, am langsamsten in 3, späterhin wurde sie in 2 langsamer als in den anderen Röhren.

Nach 12 Tagen wurde die Fumarsäure getrennt und titirt.

	1	2	3
$cm^3 \frac{1}{10}$ NaOH	20·7	15·5	21·1

Das Endstadium wird also durch Zusatz von Salmiak nicht berührt, durch Lithiumchlorid merklich gemindert.

Je 1 cm^3 25% Maleinsäure vermischt mit 1 cm^3 Fumarwasser und 4 cm^3 10fach N. Salpetersäure. 1 blieb für sich, 2 mit überschüssigem Ammoniumnitrat, 3 mit Kalisalpeter in Substanz 12 Tage stehen. 1 hatte dann reichlich, 2 nichts, 3 sehr wenig abgeschieden.

Versuche bei erhöhtem Druck.

Da Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nur bei solchen Concentrationen merklich wirkt, die äquimolecular Oxalsäure nicht liefern kann, wurden Versuche mit diesen zwei Säuren und mit Benzolsulfonsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 130°, beziehungsweise 135° durchgeführt.

1 cm³ 25% Maleinsäure vermischt mit 4 cm³: Fumarwasser 1), 2fach N. Oxalsäure 2), 2fach N. Benzolsulfonsäure 3). 2 Stunden auf 100° erhitzt, keine Veränderung, dann 2¹/₂ Stunden auf 120°, Abscheidung bloss in 2), 2¹/₂ Stunden auf 130°: Abscheidung in allen Röhren. Titration der Fumar-säure nach 8 Tagen.

	1	2	3
cm ³ 1 ¹ / ₁₀ NaOH	7·0	10·9	4·0

In einem zweiten Versuch ist ausserdem eine Röhre mit Schwefel-säure 4) eingeschaltet und 3¹/₂ Stunden auf 135° erhitzt worden. Titration nach 11 Tagen.

	1	2	4
cm ³ 1 ¹ / ₁₀ NaOH	6·0	9·5	4·8
			4·5

Übereinstimmend wirkte bloss die Oxalsäure beschleunigend. Benzolsulfonsäure und Schwefelsäure verzögern.

Vor der Titration sind den geöffneten Röhren Flüssigkeitsproben entnommen und deren elektrische Leitfähigkeit bestimmt worden. Hierbei habe ich mich der liebenswürdigen Unterstützung des Herrn Svante Arrhenius zu erfreuen gehabt, dem ich für Rath und Hilfe auch an dieser Stelle freundlichst danke. Dieser Umstand enthebt mich auch einer Beschreibung der Versuchsanordnung und sei bloss Folgendes erwähnt:

Die Widerstandsbestimmungen geschahen zuerst bei 22°, dann bei 58, 96 und wieder bei 22°. Bei der Oxalsäure musste, um die in Lösung befindliche Kohlensäure zu entfernen, vorher auf 100° erhitzt werden, um die Messungen zu ermöglichen.

Mit Hilfe von Interpolationen wurde aus den Zahlen von Kohlrausch (Wiedemann, Elektrizität) für 2fach N. H₂SO₄ bei einer Temperatur von 21·3° die Leitfähigkeit von 3543·10⁻⁸ S. E. berechnet. Mit dieser Zahl wurden die beobachteten Zahlen auf Leitungsvermögen in S. E. bei den obenstehenden Temperaturen umgerechnet, wozu wieder Inter- und Extrapolationen nothwendig waren, und endlich auch für die (corr.) Temperatur von 134°, bei der die Umwandlung der Maleinsäure durch Erhitzen erfolgt ist.

	22°	58°	96°	Ber. f. 134
1) Maleinsäure allein.	231.10 ⁻⁸	343.10 ⁻⁸	403.10 ⁻⁸	463.10 ⁻⁸
2) mit Oxals.	491	691	787	883
3) Benzolsulfons.	3485	5520	7335	9150
4) Schwefels.	3568	4865	5381 (?) ¹	5899

Die für die Temperatur von 134° aus den für 58 und 96° gefundenen berechnete Zahl kann von der wahren Leitfähigkeit bei 134 (beziehungsweise 130) nicht erheblich abweichen.

In runder Zahl drückt sich das Verhältniss der Leitungsvermögen von Maleinsäure allein Oxalsäure Schwefelsäure : Benzolsulfons = 1 : 2 : 14 : 20 aus, während die abgeschiedenen Mengen von Fumarsäure im Verhältniss 1:1·6 : 0·7 : 0·8 stehen.

Dies mit den früher mitgetheilten Daten für die starken Mineralsäuren zusammengefasst, zeigt zweifellos, dass die Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure durch Säuren mit dem Leitungsvermögen in directem Zusammenhange nicht steht.

Es ist aber nicht unmöglich, dass bei grosser Verdünnung die Umwandlung vom Leitungsvermögen doch abhängig ist. Hiefür spricht die Thatsache, dass, wie früher beschrieben ist, die grossen Unterschiede der Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure nur bei grosser Concentration bestehen, bei abnehmender aber sich annähernd ausgleichen. Dafür lässt sich auch der Verlauf einer anderen Versuchsreihe geltend machen, bei welcher leider in Folge eines Versehens die Bestimmung, welche allen Zweifel hätte lösen können, unausführbar blieb.

Je 25 cm³ Normalmaleinsäure wurden mit 25 cm³ von Normalsalz-, Salpeter-, Schwefel-, Oxals. und Benzolsulfons. in Fläschchen gefüllt, die eine Spur fester Fumarsäure enthielten und mit Kautschukstöpsel verschlossen, in einen auf 25° gehaltenen Thermostaten kamen. Alle Lösungen sind vorher mit Fumarsäure gesättigt und das Gleichgewicht durch Titration constatirt worden. Titirt wurde mit sehr verdünntem Barytwasser. Die Differenzen betragen nie mehr wie ein Zehntel Cubikcentimeter.

Der Titre der Gemische nahm so langsam ab, dass ich in meiner vorläufigen Mittheilung die Änderung nicht zu behaupten

¹ Die Leitfähigkeit nahm während des Versuches ab, was möglicherweise von einem Gase herrührt, das aber beim Herausnehmen des Gefässes nicht wahrzunehmen war.

wagte. Im Verlaufe von 10 Monaten ist sie aber deutlich genug und unter Verhältnissen zu Tage getreten, die einen Irrthum ausschliessen dürften.

Gemisch gleicher Volume von N. Maleinsäure mit Normal-	Titre am			
	12/5	27/7	11/10	25/2
1. Salzsäure	21·72	21·27	21·15	21·00
2. Salpetersäure	22·19	21·71	21·39	21·2
3. Schwefelsäure	21·59	21·54	21·49	21·36
4. Oxalsäure	21·70	21·72	21·67	21·35
5. Maleinsäure	21·68		21·78	21·61

Leider ist mir der auf sublimirte Oxalsäure gestellte Anfangstitre der Barytlösung verloren gegangen, es war daher nicht möglich zu constatiren, ob dieser in so langer Zeit keine Änderung erfahren hat. Doch selbst wenn man eine solche in Betracht ziehen wollte, bliebe es unerklärt, warum der Titre verschiedener Säuren in Gefässen derselben Glassorte gegenüber der gleichen Barytlösung so ungleich abgenommen habe. Selbstverständlich kommt auch die Einwirkung der Säuren und des Wassers auf das Glas in Betracht. Da aber nach Emmerling Schwefelsäure Glas am stärksten angreifen soll, so kann jene auch nicht erklären, warum Schwefelsäure den Titre geringer ändert als Salz- und Salpetersäure.¹

Endlich glaube ich mich darin nicht zu täuschen, dass die schliesslich am Boden der Gefässe 1 und 2 befindliche feste Fumarsäure beträchtlicher war als die eingetragene und die einzelnen Kryställchen an Grösse zugenommen hatten.

Nimmt man eine katalytische Wirkung der Säuren auf die Maleinsäure an, so steht das Mass dieser bei den einzelnen Säuren mit ihrem Leitungsvermögen in so guter Übereinstimmung, als unter den gegebenen Verhältnissen erwartet werden kann.

Ich halte es für möglich, dass die katalytische Wirkung darin besteht, dass entsprechend dem Leitungsvermögen Äpfelsäure gebildet wird und in Folge dieses Überganges geradeso wie bei

¹ Die Gefässe waren zum Schlusse innen und aussen blank wie vor dem Versuche. Würde die Titreänderung in *a* allein von der Auflösung des Glases herrühren, müssten im Inneren 0·4 g Glas in Lösung gegangen sein, was eine nicht zu übersehende Änderung der Oberfläche hätte herbeiführen müssen.

der Einwirkung von reinem Wasser bei höherer Temperatur ein Theil der Maleinsäure in Fumarsäure übergeht.

Organische Säuren.

Die Thatsache, dass Oxalsäure rascher umlagert als Schwefelsäure und Benzolsulfonsäure, konnte mit der Zersetzlichkeit der ersteren in Zusammenhang stehen. Besondere Versuche zeigten nämlich, dass Oxalsäure bei Wasserbadwärme ohne jede merkbare Wirkung ist, und dass andererseits, wenn bei höherer Temperatur Fumarsäure entsteht, immer die Zerfallsproducte der Oxalsäure, Kohlendioxyd und Ameisensäure nachweisbar sind. Darüber konnten Versuche mit Fettsäuren und Säuren der Oxalsäurereihe Aufschluss bringen.

Fettsäuren. In einer Versuchsreihe wurden je 4 cm³ 2fach normaler Lösungen von Ameisensäure 1), Essigsäure 2), Normalbuttersäure 3), Isobuttersäure 4), Oxyisobuttersäure 5) mit 1 cm³ 25% Maleinsäurelösung 3½ Stunden auf 125°, in einer zweiten Reihe ebensolang auf 160° erhitzt und jedesmal ein Rohr, das auf 1 cm³ Maleinsäurelösung 4 cm³ Fumarwasser enthielt 6), zugefügt. Die Röhren öffneten sich ohne Druck, die Bestimmung der Fumarsäure geschah nach 5-, beziehlich 8tägigem Stehen.

	Verbrauch von 1/10 NaOH					
	1	2	3	4	5	6
Erhitzen auf 125°	11·5	7·6	0·6	6·9	14·5	8·1
160°	20·4	14·9	9·0	13·0	20·2	11·7

Die Säuren, die schwächer umwandeln, ja, die Reaction, die Maleinsäure mit Wasser allein gibt, verzögern, sowie jene, die sie beschleunigen, sind in beiden Reihen dieselben, so dass ein Zufall ausgeschlossen werden kann.

Mehrbasische Säuren. Da isomere mehrbasische Säuren häufig verschieden leicht Kohlendioxyd abspalten, konnten Versuche mit solchen Aufschluss bringen, ob die Umwandlung der Maleinsäure durch Oxalsäure mit der Kohlensäureabspaltung in Zusammenhang steht.

Je 1 cm³ 25% Maleinsäure mit 4 cm³ 1) Fumarsäure 2) 2fach N. Malonsäure, 3) 2fach N. Isobernsteinsäure 3½ Stunden auf 135°. Nach 42 Stunden wurde die Fumarsäure bestimmt.

	1	2	3
Verbrauch von 1/10 NaOH . .	7·0	9·6	12 cm ³

Malonsäure und Isobernsteinsäure beschleunigen die Umsetzung also geradeso wie Oxalsäure.

In den Röhren 2 und 3 war starker Druck. Die entweichende Kohlensäure vermittelt einer Luftpumpe in ein Natronkalkrohr geführt, zeigten

nahezu genau dasselbe Gewicht wie jene, die aus Röhren ausströmte, in welcher die gleich concentrirten Säuren ohne Maleinsäurezusatz in gleicher Art erhitzt worden waren.

Die isomeren Glutarsäuren sind in Wasser so weit löslich, dass doppelt Normallösungen bereitet werden können. Versuche mit ihnen verliefen folgendermassen:

A. Je 1 cm³ 25% Maleinsäure vermischt mit 4 cm³ 2fach Normal 1), Glutar- 2) Brenzwein- 3), Dimethyl- 4), Äthylmalonsäure 5), Fumarwasser 3½ Stunden auf 135° erhitzt.

B. Ausserdem wurden je 4 cm³ der Säuren 1, 2, 3, 4 mit 1 cm³ Fumarwasser in demselben Trockenschrank mit erhitzt.

	1	2	3	4
Es entwich CO ₂ aus: A.	0·0035	0·003	0·1035	0·1180 g
B.	0·0000	0 000	0·1730	0·1711

Nach 8 Tagen wurde die Fumarsäure bestimmt:

	1	2	3	4	5
Verbrauch von 1/10 NaOH .	10·2	8·0	2·6	6·4	9·55

Für den vollständigen Zerfall der Glutarsäuren unter Abgabe von 1 Mol. CO₂ berechnet sich 0·176 g CO₂. Es scheint also bei Gegenwart von Maleinsäure die Zersetzung schwieriger zu verlaufen als bei deren Abwesenheit.

Die abgeschiedenen Mengen von Fumarsäure bedürfen für 3 und 4 einer Correctur, da das Lösungsmittel nach dem Erhitzen eine andere Zusammensetzung hat als vorher. Ich habe dieselbe derart zu ermitteln gesucht, dass ich feststellte, wie viel Fumarsäure die Flüssigkeiten der Röhren 3 und 4 der Reihe B nach dem Erhitzen aufzunehmen vermögen. Mit Hinzurechnung dieser Mengen stellt sich in den Versuchen A 1 bis 5 die abgeschiedene Fumarsäure, beziehungsweise die verbrauchte Menge 1/10 NaOH zu

1	2	3	4	5
10·2	8·0	6·3	7·6	9·55

Die Wirkung verschiedener mehrbasischer organischer Säuren ist demnach ziemlich gleich und merklich nicht sehr verschieden von der des Wassers.

Beim Erwärmen von Maleinsäurelösungen mit Phloroglucincarbonsäure und mit einem äquivalenten Gemisch von dioxyweinsaurem Natrium und verdünnter Schwefelsäure ist die Bildung von Fumarsäure nicht zu beobachten gewesen, was neuerdings bestätigt, dass die Abspaltung von CO₂ ohne Wirkung ist. Das dioxyweinsaure Natrium verdanke ich der Güte des Herrn Directors C. Glaser, dem ich auch an dieser Stelle bestens danke.

Organische Säuren üben also durchwegs geringen Einfluss, und die kleinen Differenzen ihrer Wirkung lassen sich vorläufig nicht erklären.

Die Umwandlung der Maleinsäure durch Säuren könnte vielleicht auch derart gedeutet werden, dass diese vorübergehend Äpfelsäure bilden, die unter Wasserabspaltung Fumarsäure liefert. Obzwar schon die bisher beschriebenen Beobachtungen gegen eine solche Auslegung sprechen, habe ich doch noch einige Versuche ausgeführt, die zeigten, dass eine 25% Äpfelsäurelösung in den verschiedensten Verhältnissen mit Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure vermischt, bei gewöhnlicher Temperatur Fumarsäure auch nach vielwöchentlichem Stehen nicht abscheidet, während ganz analog gemischte Maleinsäurelösungen reichlich abgeschieden haben.

Stellt man die Resultate, die dieser Abschnitt geliefert hat, zusammen, so ergibt sich erstlich, dass nur jene Säuren die Maleinsäure leicht in Fumarsäure verwandeln, die auf jene leicht chemisch einzuwirken vermögen.

Bei den Halogenwasserstoffsäuren lässt sich unzweideutig verfolgen, dass Umwandlung und Entstehung eines Additionsproductes gleichzeitig sind, dass also beide Vorgänge gesetzmässig in Verbindung stehen, nachdem ganz dasselbe für die Einwirkung von Wasser, sowie für die Einwirkung von Brom gilt und gewiss ebenso für die Einwirkung von Chlor richtig sein dürfte, nachdem ferner für einige dieser Reactionen festgestellt und für andere sehr wahrscheinlich ist, dass die entstehenden Additionsproducte in Folge ihrer relativen Beständigkeit als Zwischenformen nicht in Frage kommen, muss auf einen katalytischen Zusammenhang der nebeneinander laufenden Prozesse geschlossen werden.

Die Gründe, die dafür sprechen, dass die Addition der ursächliche und die Umlagerung der katalytisch angeregte Process ist, brauchen wohl nicht besonders erörtert zu werden. Einige Schwierigkeiten macht es, die freilich nur geringe Verschiedenheit in der Wirkung organischer Säuren, die Thatsache, dass manche Säuren die Wirkung reinen Wassers herabmindern, endlich zu erklären, dass Salpetersäure, von der ein Additionsproduct weder erwartet, noch nachgewiesen werden konnte, die Umwandlung so erheblich bewirkt.

Ich kann es also nur als Vermuthung hinstellen, dass die Salpetersäure dadurch katalytisch wirkt, dass sie einen Theil der Maleïnsäure oxydirt; die Beobachtungen der folgenden Abschnitte dürften diese Vermuthung unterstützen.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Salze der Maleïnsäure.

Die Salze mit Schwermetallen setzen sich mit Schwefelwasserstoff sehr leicht um, wenn sie fein gepulvert sind und beim Durchleiten des Gases umgeschüttelt wird. Das Filtrat vom Metallsulfid eingedampft und mit fumarsäurehaltigem Wasser auf ein solches Volum (in der Regel 5 oder 10 cm^3) gebracht, dass die Maleïnsäure leicht in Lösung gehen kann, scheidet ausnahmslos Fumarsäure ab. Obzwar die physikalischen Eigenschaften der schwer löslichen Säure und ihr Verhalten beim Erhitzen über ihre Natur keinen Zweifel liessen, habe ich doch in zwei Fällen die Elementaranalyse ausgeführt, welche scharf stimmende Werthe ergab. Die relative Menge von Fumarsäure ist einmal von der Natur des Metalls, welches in das Sulfid übergeht, ausserdem aber noch von einer Reihe anderer Umstände abhängig, welche genau festzustellen nicht gelungen ist. Dem naheliegenden Einwurf, die verwendeten Salze hätten von vornherein fumarsaures Salz enthalten, können die Thatsachen begegnen, dass erstlich zu ihrer Darstellung möglichst reine Maleïnsäure¹ in Anwendung gekommen ist, dass zweitens die Salze in einer mit Fumarsäure gesättigten Lösung, die freie Mineralsäure enthält, vollständig auflöslich waren, dass es sich in den meisten Fällen nicht um eine spurenweise, sondern oft sehr bedeutende Umwandlung handelt und letztere überdies bei ein- und demselben Präparat

¹ Aus der käuflichen Maleïnsäure, die stets, oft viel Fumarsäure enthält, kann durch Umkrystallisiren ein ganz reines Präparat nicht erhalten werden. Die Maleïnsäure war überall dort, wo es sich um die Abwesenheit jeder Spur von Fumarsäure gehandelt hat, derart gereinigt, dass Maleïnsäureanhydrid in einer unzureichenden Menge Chloroform in der Kälte gelöst, die von dem Ungelösten, das Fumarsäure enthält, abgegossene Lösung theilweise abdestillirt, das Auskrystallisirte nochmals in gleicher Weise behandelt, endlich in wenig lauwarmem Wasser in die Säure übergeführt wurde. Die so erhaltenen grossen Krystalle lösen sich in Fumarwasser absolut klar auf.

sehr verschieden gefunden wurde, wenn noch secundäre Einflüsse auftraten.

I. Maleinsaures Kupfer.

4 Antheile von je 1 g maleinsaurem Kupfer (Nummern 1 bis 4, 2 und 4 mit je 2 g Kupfercarbonat vermischt) wurden mit 25 cm³ Wasser übergossen, 1 und 2 in der Kälte, 3 und 4 kochend mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Einleiten wurde fortgesetzt, bis die Flüssigkeiten auch nach einigem Stehen nach Schwefelwasserstoff deutlich rochen. Die Filtrate (von 1, 2 und 4 dunkelgrün gefärbt) wurden eingedampft, bis das colloidale Schwefelkupfer filtrirbar war, dann zur Trockene und mit Wasser auf 5 cm³ gebracht.

	1	2	4	
Zur Titration der Fumarsäure wurden				
gebraucht cm ³ 1/10 NaOH	35·5	37·7	19·1	60·3
Fumarsäure gebildet in Procenten.	35·1	37·7	20·7	57·2

Maleinsäure war in allen vier Operationen unverändert geblieben; in Versuch 3 war gar kein, in 1 und 2 wenig, in 4 viel colloidales Schwefelkupfer in Lösung gegangen.

Eine ungewogene Menge Kupfersalz wurde im kochenden Wasserbad nicht länger mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis das blaue Pulver vollständig schwarz geworden war. Lösung wie oben auf 5 cm³ gebracht, nach zwei Tagen wurde der Titre der Lauge über der abgeschiedenen Fumarsäure und diese selbst bestimmt. Die Lösung war so gut wie frei von Schwefelsäure.

1 cm³ Lösung braucht 13·00 cm³, die Fumarsäure 24·5 cm³ 1/10 NaOH. Umwandlung 27·37.

- 1 g Maleinsäure in 25 g Wasser gelöst, mit 1 g Kupfercarbonat bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung digerirt, im kochenden Wasserbad mit SH₂ 1 1/2 Stunden behandelt, letzterer im CO₂-Strome verdrängt, im Vacuum eingeengt, filtrirt, auf 10 cm³ gebracht.
- 1 g Maleinsäure mit 10 g Kupfercarbonat, sonst wie oben behandelt, während dem Einleiten noch 30 g Wasser zu, um den dicken Brei im Kolben etwas dünner zu machen. Beide Proben wurden mit Wasser auf 10 cm³ gebracht.

In a) und b) Maleinsäure noch unverändert, die abgeschiedene Fumarsäure nahezu gleich viel. Durch einen Unfall wurde die directe Bestimmung vereitelt, desshalb eine indirecte durch Ermittlung des Titres der Lösung über der ausgeschiedenen Fumarsäure vorgenommen, die für b) etwas zu niedrige Werthe ergeben musste, da die Lösung b) Schwefelsäure enthielt.

	1	2	
Titre der Lösung in cm ³ 1/10 NaOH		6·99	8·84
Fumarsäure in Procenten.		64·1	53·6

Maleïnsaures Kupfer scheidet demnach unter allen Umständen neben Maleïnsäure Fumarsäure ab, umso mehr, je länger Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde, und scheint die Bildung von colloidalem Schwefelkupfer die Umwandlung in Fumarsäure zu begünstigen. Die Umsetzung von beigemischtem Carbonat in Schwefelkupfer hat dagegen keinen Einfluss.

II. Maleïnsaures Blei.

- a) Ungewogene Menge rasch zerlegt mit Fumarwasser auf 5 cm^3 . Titre der Lösung $32 \cdot 9 \frac{1}{10}$ NaOH, Fumarsäure braucht $39 \cdot 0\text{ cm}^3$.
Umwandlung $19 \cdot 6\%$.
- b) $1 \cdot 5\text{ g}$ (= $0 \cdot 464$ Säure) mit 9 g Bleiweiss (aus Bleiessig mit CO_2 ausgefällt), 15 Minuten im SH_2 -Strom (1), dann $1 \cdot 5\text{ g}$ ohne Bleiweisszusatz (2) ebensolang behandelt. Beide mit Fumarwasser auf 10 cm^3 .

	1	2
Fumarsäure brauchte $\text{cm}^3 \frac{1}{10}$ NaOH	25·4	25·2
Umwandlung in Procenten.	31·7	31·5

Das Bleisalz verhält sich dem Kupfersalz ganz gleich. Die vermehrte Bildung von Metallsulfid aus dem Carbonat ist auch hier ohne Einfluss.

III. Silbersalz.

- a) 1 g Salz (= $0 \cdot 353$ Säure), dargestellt durch Füllen des Ammonsalzes, zerlegt und mit Fumarwasser auf 5 cm^3 gebracht.
- b) $2 \cdot 0803\text{ g}$ Salz (= $0 \cdot 7357\text{ g}$ Säure), dargestellt aus reinem Baryumsalz, zerlegt und mit Fumarwasser auf 10 cm^3 gebracht.

	a	b
Fumarsäure braucht $\text{cm}^3 \frac{1}{10}$ NaOH .	4·0	16·9
Umwandlung	$6 \cdot 6\%$	$13 \cdot 2\%$

IV. Zerlegung verschiedener Salze unter möglichst gleichen Bedingungen.

Da das Silbersalz auffallend weniger Fumarsäure abschied als die Salze des Kupfers und des Bleies, erwies sich nothwendig festzustellen, ob auch sonst die Natur des Metalls von Einfluss sei. Um möglichst gleiche Bedingungen zu erreichen, sind äquivalente Mengen der Salze (auf $1 \cdot 5\text{ g}$ Kupfersalz berechnet) mit je 25 cm^3 Wasser in demselben Fractionskolben nicht länger im Schwefelwasserstoffstrom bei Wasserbadwärme behandelt worden,

unreinigung durch Salzsäure und Schwefelsäure geprüft worden. Mit Ausnahme zweier Einzelversuche, bei denen die Abweichung schon bemerkt ist, waren die Lösungen von den zwei Säuren so gut wie frei. Im äussersten Fall trat beim Nachweis eine leichte Opalescenz ein.

Die Überführung der Maleïnsäure kann also durch Schwefelsäure, die durch Oxydation des Schwefelwasserstoffes entstehen kann, oder durch aus dem Entwicklungsapparat mitübergerissene Salzsäure nicht bewirkt sein. Ausserdem habe ich schon früher nachgewiesen, dass verdünnte Schwefelsäure auf Maleïnsäure beim Erwärmen so gut wie ohne Wirkung ist.

Man kann die Entstehung der Fumarsäure auch nicht als eine allgemein gültige Wirkung ansehen, die eintritt, wenn die Säure durch ein beliebiges Mittel frei wird, da das Silbersalz wohl Fumarsäure liefert, wenn es mit Schwefelwasserstoff, nicht aber, wenn es mit Salzsäure zerlegt wird.

2·3412 *g* desselben Silbersalzes, das, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, 13·3% der Säure als Fumarsäure abschied, sind mit Wasser übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur mit $\frac{1}{10}$ N. Salzsäure genau zerlegt worden. Die eingedampfte Säure mit Fumarwasser auf 10 *cm*³ gebracht, schied nicht die Spur einer unlöslichen Verbindung ab, eine Umwandlung war also nicht eingetreten.

Anderseits liefert das Barytsalz der Maleïnsäure, mit Schwefelsäure zerlegt, Fumarsäure.

2·1565 *g* in Wasser gelöst und mit der aus dem Barytgehalt (wie er durch Analyse festgestellt wurde) berechneten Menge $\frac{1}{10}$ N. H₂SO₄ vermischt und mit Fumarwasser auf 10 *cm*³. Die abgeschiedene Fumarsäure verbrauchte 0·8 *cm*³ $\frac{1}{10}$ NaOH, entsprechend einer Umlagerung von 0·5%.

Bei manchen der beschriebenen Versuche ist eine Vermehrung der Fumarsäure dann eingetreten, wenn länger Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde, als zur Zerlegung unbedingt nothwendig war. Um festzustellen, ob und in welchem Grade Schwefelwasserstoff Einfluss hat, dienten folgende Versuche:

1. 1 *g* Maleïnsäure in 100 *g* Wasser 1½ Stunden im Schwefelwasserstoffstrom bei Wasserbadwärme, dann 1 Stunde mit CO₂ behandelt, eingedampft und mit Fumarwasser auf 5 *cm*³ gebracht.

2. 2 *g* Maleïnsäure in 10 *cm*³ H₂O ½ Stunde kalt, ½ Stunde heiss, dann wieder ½ Stunde kalt mit Schwefelwasserstoff behandelt, eingedampft und auf 10 *cm*³ gebracht.

3. 1g Maleinsäure genau so behandelt wie die unter IV. beschriebenen äquivalenten Mengen Salze, mit ebensoviel Wasser verdünnt, als sonst zum Waschen verwendet wurde, dann auf 4 cm^3 gebracht.

4. 1g Maleinsäure $\frac{1}{2}$ Stunde in der Kälte mit SH_2 eingedampft, auf 5 cm^3 gebracht.

	1	2	3	4
Fumarsäure braucht $cm^3 \frac{1}{10}$ NaOH ..	6.4	5.5	0.3	0
Umwandlung in Procenten.	3.71	1.59	0.17	0

Bei den unter IV auf S. 152 beobachteten Bedingungen, unter welchen die Salze zerlegt wurden, ist Schwefelwasserstoff also so gut wie ohne Einfluss, ebenso in der Kälte, bei längerer Einwirkung in der Wärme bewirkt er aber deutlich Umwandlung.

Um über diese einigermaßen Vorstellung zu erhalten, habe ich gleichzeitig mit dem in 2. beschriebenen Versuch unter ganz denselben Umständen den Schwefelwasserstoffstrom in 10 cm^3 reines Wasser und zwei andere Kölbchen treten lassen, von denen jedes eine Lösung von 2 g Maleinsäure enthielt.

Eines der letzteren wurde durch eine halbe Stunde mit dem Kohlensäureapparat verbunden, der Inhalt dann in eine Schale gespült und über Ätzkali ins Vacuum gestellt. Über Nacht war jede Schwefelwasserstoffreaction verschwunden. Die Lösung mit überschüssigem Kaliumbicarbonat und Salpeter vermischt, eingedampft und schliesslich im Silbertiegel verascht, gab eine kaum wahrnehmbare Schwefelsäurereaction.

Ein zweites Kölbchen mit Maleinsäurelösung und das mit Wasser habe ich gleichmässig mit Wasser vermischt, den Inhalt in überschüssiges Bromwasser gebracht und die durch Oxydation des Schwefelwasserstoffes entstandene Schwefelsäure bestimmt.

Reines Wasser gab	.0.2737g $BaSO_4$,
die Maleinsäurelösung	.0.3868 g $BaSO_4$.

Die Maleinsäurelösung absorbiert also zwar mehr von dem Gase als Wasser, die eventuell entstehende Verbindung ist aber so locker, dass sie schon beim Stehen im Vacuum zerfällt.

Bei anhaltendem Erhitzen tritt aber bestimmt eine energischere Einwirkung ein. Je 2g Maleinsäure wurden einmal in Alkohol, das anderemal in Wasser gelöst, im Einschmelzrohr bei -20° mit Schwefelwasserstoff gesättigt, dann 2 Stunden auf 100° erhitzt, nach dem Öffnen abermals unter Kühlung mit Eis und Kochsalz mit dem Gase gesättigt und wieder erhitzt.

Der Inhalt der Röhren ist im Vacuum theilweise abdestillirt, dann am Wasserbad auf ein kleines Volum gebracht worden.

Der Rest der alkoholischen Lösung schied zuerst ein wenig eines schwer löslichen Pulvers, anscheinend Fumarsäure ab und hinterliess dann eine sehr leicht lösliche Säure, auf welche die Eigenschaften der Thioäpfelsäure von Carius passen. Aus der wässerigen Flüssigkeit schossen dagegen ziemlich schwer lösliche Prismen einer schwefelhaltigen Säure an, die keinesfalls die erwähnte Thiosäure sein kann. Über die Natur dieser Producte müssen weitere Untersuchungen Aufschluss bringen.

Ob die Bildung eines dieser Körper damit im Zusammenhange steht, dass bei länger fortgesetztem Einleiten in Maleïnsäure mehr Fumarsäure entsteht, ist deshalb auch nicht zu entscheiden.

Gleichzeitige Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd.

Schwefelwasserstoff ist auf Maleïnsäurelösung bei mittlerer Temperatur von geringer Einwirkung. Dasselbe gilt, wie schon erwähnt, aber noch nicht näher beschrieben worden ist, vom Schwefeldioxyd.

5 cm^3 25% Lösung $\frac{1}{2}$ Stunde in der Kälte, dann $1\frac{1}{2}$ Stunden bei Wasserbadtemperatur mit SO_2 behandelt, dann im Vacuum theilweise abdestillirt, eingedampft und mit Fumarwasser auf 5 cm^3 gebracht. Fumarsäure braucht 2·8 cm^3 $\frac{1}{10}$ NaOH. Umwandlung 1·6%.

5 cm^3 wie oben $\frac{1}{2}$ Stunde in der Kälte behandelt, dann 14 Tage stehen gelassen, eingedampft, wie oben behandelt. Fumarsäure braucht 0·95 cm^3 $\frac{1}{10}$ NaOH. Umwandlung 0·5%.

Wird aber Maleïnsäurelösung mit Schwefeldioxyd und mit Schwefelwasserstoff gesättigt und erwärmt, so wird reichlich Fumarsäure gebildet.

a) 1 g Säure in 100 cm^3 wässriger schwefliger Säure gelöst, mit SH_2 behandelt, bis dessen Geruch vorwaltet, eingedampft, bis der Schwefel filtrirbar ist, fast zur Trockene eingedampft und mit Fumarwasser auf 10 cm^3 gebracht.

Fumarsäure brauchte 67·6 cm^3 $\frac{1}{10}$ NaOH. Umwandlung 40·4%.

b) 2 g Maleïnsäure in 10 cm^3 Wasser mit SO_2 , dann mit SH_2 gesättigt, dann wie oben behandelt.

Fumarsäure braucht 65·1 cm^3 . Umwandlung 18·8%.

c) 10 cm^3 Wasser mit SO_2 , dann mit SH_2 gesättigt, eingedampft, filtrirt, dann erst mit 2 g Maleinsäure vermischt, dreimal unter Erneuerung des Wassers eingedampft, dann auf 10 cm^3 gebracht.

Fumarsäure braucht $19 \cdot 2 cm^3$. Umwandlung $5 \cdot 5\%$.

Da Schwefeldioxyd sowohl wie Schwefelwasserstoff unter analogen Verhältnissen keine oder doch nur sehr geringe Wirkung haben, diese aber in hohem Grade eintritt, wenn beide gleichzeitig eingeleitet werden, so muss die Umwandlung der Maleinsäure in dem chemischen Zusammenwirken beider Gase ihren Grund haben.

In 10 cm^3 Wasser wurden, das eine Volum für sich, das andere nach dem Eintragen von 2 g Maleinsäure mit SO_2 unter Köhlen mit Wasser gesättigt. Der Inhalt beider, nachdem sie gut verschlossen über Nacht gestanden waren, in Bromwasser eingetragen und mit $BaCl_2$ gefällt.

Reines Wasser gab	. . . 3 · 7068 g $BaSO_4$,
Maleinsäurelösung gab	. . . 4 · 2555 g $BaSO_4$.

Maleinsäure absorbirt also in wässriger Lösung ebenso mehr SO_2 wie reines Wasser, als SH_2 .

Mag man nun aber annehmen, dass das Plus an SO_2 oder SH_2 mit der Maleinsäure eine lockere Verbindung eingeht und diese dann mit dem zweiten Gase in einer ganz unerklärten Weise reagire und bei dem einen oder dem anderen Verlaufe Fumarsäure entstehen soll, so lassen sich die quantitativ ermittelten Verhältnisse damit doch in keiner Weise erklären.

Aus den mitgetheilten Daten berechnen sich auf 1 Mol. Maleinsäure d. s. 116 Theile $8 \cdot 7$ Theile SO_2 und aus den auf S. 155 veröffentlichten auf 116 Maleinsäure $0 \cdot 95$ Theile SH_2 , die chemisch gebunden sein könnten.

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass wenn die Action von SH_2 auf ein lockeres Additionsproduct zwischen Maleinsäure und SO_2 Fumarsäure liefern sollte, von letzterer unter den eingehaltenen Bedingungen nur 13% der Maleinsäure entstehen könnte, im umgekehrten Falle bloss 2% , während thatsächlich bei gleichzeitiger Einwirkung beider Gase 18% gebildet wurden. Man muss also auch hier ausschliessen, dass intermediäre Additionsproducte bei der Umwandlung eine Rolle spielen und wird die Ursache dieser geradeso wie in anderen Fällen in der Energieänderung zu suchen haben, die bei der Einwirkung von SO_2 und SH_2 in wässriger Lösung vor sich geht.

Diese Ansicht wird durch den Umstand unterstützt, dass, wie ein Vergleich zwischen den Versuchen *a)*, *b)* und *c)*, S. 156 und 157, lehrt, die Umwandlung umso bedeutender ist, je mehr der beiden Gase in Wirkung treten, und dass sie zurücktritt, wenn wie in *c)* die chemischen Prozesse schon grösstentheils abgelaufen waren, bevor die Maleïnsäure zukam.

Im Rahmen einer Untersuchung alle jene Reactionen anzugehen, von denen nach den gemachten Erfahrungen ein Einfluss auf die Umlagerung der Maleïnsäure zu erwarten steht, ist natürlich unausführbar.

Ich beschränke mich, einige chemische Umsetzungen anzuführen, denen ein Einfluss abgeht.

So verliefen resultatslos Versuche, die Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure durch Erhitzen ihrer wässerigen Lösung mit Acetessigester, Essigester, dann Aldehyd und Paraldehyd unter Zufügung einer Spur von Schwefelsäure ($\frac{1}{10}$ cm³ $\frac{1}{10}$ N) zu bewirken.

Dasselbe gilt von der Zerlegung des Essigsäureanhydrids durch Maleïnsäurelösung bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100°. Die quantitative Verfolgung zeigte, dass hiebei nicht die Spur Fumarsäure entsteht.

Dagegen ist ein Einfluss mancher Oxydationsprocesse wahrzunehmen. Mit Sicherheit gelang es jenen für die Oxydation des SO₂ durch Salpetersäure nachzuweisen. Eine 25% Lösung mit $\frac{1}{5}$ des Volums gew. NO₃H vermischt und dann mit SO₂ in der Kälte gesättigt, schied im Verlauf einiger Tage reichlich Fumarsäure ab, viel mehr als Salpetersäure derselben Concentration in derselben Zeit bei Abwesenheit von Schwefeldioxyd hätte bilden können. Ebenso war manchmal wahrzunehmen, dass Gemische von Maleïnsäure und Salpetersäure mehr Fumarsäure beim Erwärmen abschieden, wenn ihnen Alkohol oder Aldehyd zugefügt wurde, als ohne einen solchen Zusatz (siehe auch S. 141 über die Umwandlung durch Salpetersäure allein).

Schlussbemerkungen.

Die möglichst genaue Verfolgung der Umstände, unter welchen Maleïnsäure beim Erhitzen mit Wasser, durch die Einwirkung von Jodwasserstoff, und Salzsäure in Fumarsäure übergeht, in Ver-

bindung mit schon bekannten Verhältnissen, wie sie für die Wirkung von Bromwasserstoff und freiem Brom von Anderen festgestellt sind, zwingt zu dem Schlusse, dass additionelle Verbindungen bei der Umlagerung als Zwischenglieder nicht anzunehmen sind, ausser man wollte jenen im Entstehungszustande ganz andere Eigenschaften zuschreiben als solche, die sie sonst besitzen.

Schliesst man diese Annahme aus, so bleibt keine andere übrig, als die einer katalytischen Wirkung, welche die Processe, bei welchen die Maleinsäure unter Aufnahme von Wasser, den Halogenwasserstoffsäuren, den Halogenen in gesättigte Verbindungen übergeht, auf die Maleinsäure üben und sie zur Umlagerung, d. i. zum Übergang in die Fumarsäure zwingen. Unter diesem einheitlichen Gesichtspunkt lassen sich wohl die meisten der bisher bekannt gewesenen Übergangsreactionen zusammenfassen.

Nachdem weiter die Maleinsäure nicht bloss durch Reactionen, bei denen sie theilweise andere Elemente, wie die des Wassers der Salzsäure etc. aufnimmt, sondern auch bei der Zerlegung ihrer Metallsalze durch Schwefelsäure und besonders durch Schwefelwasserstoff dieselbe Umlagerung in Fumarsäure erfährt und es sich gezeigt hat, dass bei allen diesen Reactionen definirbare Zwischenproducte wiederum ausgeschlossen bleiben, muss auch hier ein katalytischer Einfluss zugestanden werden. Dasselbe gilt auch für die Wirkung, welche die chemischen Processe üben, die beim Zusammentreten von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff ablaufen.

Wahrscheinlich wird die relative Menge von Fumarsäure, die gebildet wird, mit dem Mass des Umsatzes chemischer Energie in einem gewissen Verhältnisse stehen, vorläufig fehlen jedoch die Daten, um diese Vermuthung auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Warum chemische Processe, wie die erwähnten, eine katalytische Wirkung üben, anderen, wie der Aufnahme von Wasser durch anhydridartige Körper eine solche abgeht, ist kaum zu entscheiden.

Ist das hier Vorgeführte richtig, so gilt es zweifellos nicht für den speciellen Fall der Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure allein, sondern für eine grosse Zahl anderer Reactionen,

vor Allem für die Umlagerungen der Homologen in der Reihe der Maleïn- und Fumarsäure, vielleicht für manche der ungesättigten Säuren, deren leichte Verwandlung in andere neuestens durch v. Baeyer und Fittig festgestellt wurde, vielleicht auch für so manche andere Reaction, die aus stereochemischen Gründen wichtig geworden ist, wie die Umlagerung von Oximen und deren Estern.

Es wäre darum von grosser Wichtigkeit, wenn dem Auftreten parallel laufender Reactionen und der Stabilität eventueller additioneller Zwischenstufen bei anderer Gelegenheit Aufmerksamkeit geschenkt würde.

Wie mir vorkommt, lässt sich eines der bekanntesten Beispiele von Umlagerung, die des gelben Phosphors in rothen, durch verschiedene chemische Processe, wie bei der Darstellung von Alkyljodiden, bei der Einwirkung von Halogenen, weiter die Abscheidung von amorphem Schwefel aus Sulfiden gelegentlich deren Oxydation, am besten erklären, wenn man auch bei diesen annimmt, dass z. B. die chemische Umsetzung zwischen Phosphor, Jod und Alkohol die katalytische Ursache des Überganges in die allotrope Modification ist.

Auf dem Boden stereochemischer Anschauungen kann doch ein principieller Unterschied zwischen dem Übergang von Maleïn-säure in Fumarsäure und der Verwandlung eines Elementes in die allotrope Modification kaum gezogen werden.

Vielleicht ist auch die Vermuthung richtig, dass es auf den katalytischen Einfluss chemischer Processe zurückzuführen ist, wenn bei Substitutionsprocessen je nach Umständen verschiedene Isomere entstehen.

Die bisher vorgeführten Thatsachen sind nicht im Stande zu entscheiden, ob die Verschiedenheit zwischen der Maleïn- und der Fumarsäure structurechemisch oder stereochemisch ihren Grund hat, d. h. ob die le Bel-van t'Hoff'schen Formeln oder die von Anschütz verfochtenen Geltung haben, und der strenge Beweis wird überhaupt nicht leicht zu erbringen sein.

Auf dem Boden der Anschütz'schen Vorstellungen kann man mit Consequenz einen katalytischen Einfluss ablehnen und sich mit additionellen Zwischenverbindungen behelfen, die von vornherein sehr unbeständig sind, deren Abwesenheit zu constatiren also belanglos ist.

Gegen die Laktonformel von Anschütz spricht nun einmal die Thatsache, dass Maleinsäure, wie ich fand, bei nicht allzu langem Erwärmen mit wässerigem oder alkoholischem Ätzkali so gut wie nicht verändert wird, also unter diesen Umständen die Laktonverbindung, die nach der Annahme von Anschütz durch Säuren leicht gelöst wird, intact bleibt, das anderemal das Verhalten der Ester der Maleinsäure. Anschütz selber hat vor längerer Zeit gefunden, dass Maleinsäuremethylester, mit Jod erhitzt, in Fumarsäureester übergeht.

Dasselbe habe ich für den *p*-Brombenzylester constatiren können, dessen Krystallisationsvermögen den Nachweis sehr erleichtert. Der bei 80—81° schmelzende Maleinsäureester geht in den bei 114—115° schmelzenden Fumarsäureester nicht über, wenn er in festem Zustand oder mit Alkohol oder Eisessig bis 10 Stunden auf 150—160° erhitzt wird, wohl aber, wenn den Flüssigkeiten etwas Jod zugesetzt ist.

Dieselbe Umwandlung geht schon in der Kälte und sehr rasch (im Verlauf weniger Stunden) vor sich, wenn man den Ester mit einer Lösung von Chlorwasserstoffgas in einem Gemisch von Eisessig mit etwas Essigsäureanhydrid übergiesst. Diese Lösung verwandelt auch Maleinsäure in Fumarsäure, was dafür spricht, dass Wasser zur Umwandlung nicht nöthig ist.

Die Verwandlung des Esters erfolgt in der Kälte durch ein Gemisch von Eisessig, Essigsäureanhydrid und Salpetersäure nicht, ebensowenig wie die der Maleinsäure, wohl aber beim Erhitzen auf 100°, und ersetzt man die Salpetersäure durch Schwefelsäure, so ist selbst bei 100° eine Veränderung nicht zu beobachten.

Die Verhältnisse liegen beim Ester geradeso wie bei der freien Säure, und diese zeigt bei Abschluss von Wasser den genannten drei Mineralsäuren gegenüber dasselbe Verhalten wie in wässriger Lösung. Demnach müssen alle die Erscheinungen einheitlich erklärbar sein.

Man kann nun allerdings auf Grund der von Anschütz aufgestellten Theorien eine Erklärung finden, wie freie Maleinsäure bei An- oder Abwesenheit von Wasser durch Säuren in Fumarsäure übergeführt wird, man kann den ganz analogen Übergang ihrer Ester aber nicht oder nur mit Zuhilfenahme

gewaltsamer Umlagerungen begreiflich machen, bei denen katalytische Einflüsse kaum zu umgehen sind. Die Nothwendigkeit, solche anzunehmen, ist für sich natürlich noch kein Grund, die sterische Formel der Maleïnsäure ausser Zweifel zu nehmen, sie benimmt aber in Verbindung mit anderen Bedenken der Laktatformel den hauptsächlichsten Vorzug, die Erscheinungen ausschliesslich structurechemisch erklären zu können.

Der Umstand, dass der Maleïnsäure-*p*-Brombenzylester durch Erhitzen nicht in den Fumarsäureester überzuführen ist, veranlasste das Verhalten verschiedener Salze der Maleïnsäure bei erhöhter Temperatur zu prüfen.

Es geschah dies derart, dass Proben der früher auf ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff untersuchten Salze erhitzt und in Röhrechen mit verdünnter Salpetersäure übergossen wurden. Nach 3stündigem Trocknen auf 130° lösten sich mit Ausnahme des Silbersalzes alle klar auf, nach weiterem 3stündigen Trocknen auf 155° schieden sie etwas Fumarsäure ab, doch in geringer Menge.

So zeigten:

		$\frac{1}{10}$ NaOH verbraucht
0·2427 g Kupfersalz	eine Umwandlung von 8·6 ⁰ / ₁₀	(2·35 cm ³)
1·1652 g Bleisalz	5·1 ⁰ / ₁₀	(3·55 cm ³)
0·3703 g Zinksalz	2·0 ⁰ / ₁₀	(0·75 cm ³)

Die Umwandlung ist viel geringer, als sie unter denselben Umständen bei freier Maleïnsäure eintreten würde.

Jene Salze, die beim Trocknen durch tieferegehende Zersetzung stärker zersetzt waren, enthielten auch mehr Fumarsäure, eine Thatsache, die sich den früher erwähnten enge anschliesst und weiter dafür spricht, dass die Umlagerung auf den katalytischen Einfluss chemischer Reactionen zurückzuführen ist.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1891

Band/Volume: [100_2b](#)

Autor(en)/Author(s):

Artikel/Article: [Über die Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure. 124-162](#)