

**505. Aug. Kekulé u. R. Anschütz: Ueber Tanatar's Bioxyfumarsäure.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Unter dem Namen Bioxyfumarsäure hat Tanatar <sup>1)</sup> vor einiger Zeit eine bemerkenswerthe Säure beschrieben, die er durch Oxydation von Fumarsäure mit Kaliumpermanganat erhalten hatte. Die Säure ist gut krystallisirbar und in Wasser etwas weniger löslich als Oxalsäure. Sie bildet ein krystallinisches Kalksalz, welches so wenig löslich in Wasser ist, dass sogar Gypslösung von der freien Säure gefällt wird. Selbst in starker Essigsäure ist dieses Kalksalz wenig löslich. Das Blei- und Silbersalz sind unlöslich. Das in kaltem Wasser wenig lösliche, gut krystallisirende Nickelsalz wird zur Reinigung der Säure empfohlen. Ein saures Kalisalz, krystallisirbar und in kaltem Wasser wenig löslich, zeigt, dass die Bioxyfumarsäure zweibasisch ist. Die freie Säure, das saure Kalisalz, das Kalksalz und das Silbersalz sind analysirt, von dem Nickelsalz heisst es, die Analyse gab „vorzüglich stimmende Resultate“. Aus allen diesen Analysen leitet Tanatar die Formel  $C_4H_4O_6$  ab und er betrachtet das Oxydationsprodukt der Fumarsäure deshalb als Bioxyfumarsäure.

Die Arbeit scheint experimentell gut durchgeführt; sie macht auch sonst, wenigstens bei flüchtiger Lektüre, einen günstigen Eindruck. Ich zweifle daher nicht daran, dass die meisten Fachgenossen der sicheren Meinung waren, die Wissenschaft sei um eine sehr interessante Säure reicher geworden. Mir batten sich gleich von Anfang gewisse Bedenken aufgedrängt. Wenn nämlich neue Veröffentlichungen mit meinen theoretischen Ansichten, oder, wie Kolbe sich ausdrückt, mit meinen „Dogmen“ im Widerspruch stehen, so kommen mir Zweifel, die sich bald nach der einen, bald nach der anderen Seite wenden. Diesmal blieben, nach längerer Ueberlegung, die Zweifel auf den Angaben Tanatar's haften. Die Möglichkeit der Existenz einer Bioxyfumarsäure schien mir zwar kaum zweifelhaft, aber ich musste es für sehr wenig wahrscheinlich halten, dass eine solche Säure bei direkter Oxydation der Fumarsäure entstehen würde. So entschloss ich mich, in Gemeinschaft mit Dr. Anschütz die Bioxyfumarsäure genau nach Tanatar's Vorschrift darzustellen, um sie und ihre Salze durch eigene Anschauung kennen zu lernen. Wir bemerken zunächst, dass wir Tanatar's Angaben, soweit sie die Resultate präparativer Operationen betreffen, in jeder Hinsicht bestätigt fanden. Nichtsdestoweniger blieben uns Zweifel in Betreff der Constitution der Bioxyfumarsäure.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 1879, XII, 2293 und 1880, XII, 159.

Da nun die Formel  $C_4H_4O_6$  durch Halbiring zu der Formel der Glyoxylsäure führt, so hatten wir zunächst den Gedanken, die Bioxyfumarsäure könne vielleicht Glyoxylsäure sein, deren Bildung aus Fumarsäure sehr wohl gedacht werden kann. Freilich stimmen schon Tanatar's Angaben über die Bioxyfumarsäure und ihre Salze durchaus nicht mit dem, was wir über die Glyoxylsäure wissen, und die eigene Anschauung liess auch sofort die Meinung, die Bioxyfumarsäure sei Glyoxylsäure, als grundlos erscheinen. Gerade diese eigene Anschauung führte dann bald zu der Vermuthung, die Bioxyfumarsäure sei vielleicht identisch mit Traubensäure, deren Bildung aus Fumarsäure ebenfalls ohne Schwierigkeit gedacht werden kann.

Das was Tanatar über die Eigenschaften der Bioxyfumarsäure und ihrer Salze angiebt, stimmt im Wesentlichen mit dem überein, was über die Traubensäure bekannt ist. Ein schärferes Vergleichen ist deshalb nicht möglich, weil Tanatar niemals das Krystallwasser bestimmt, sondern sowohl die Säure, als ihre Salze nur in getrocknetem Zustand der Analyse unterworfen hat. Wir haben daher zunächst einige Wasserbestimmungen für nöthig gehalten. Die freie Säure verlor bei längerem Stehen im Exsiccator 10.88 pCt.; eine andere Menge zeigte beim Erhitzen auf  $120-130^\circ$  einen Gewichtsverlust von 11.34 pCt. Die Traubensäure enthält 1 Mol. Wasser, entsprechend 10.71 pCt. In einer schon etwas verwitterten Probe des bioxyfumarsauren Kalks wurden durch Trocknen bei  $150^\circ$  27.22 pCt. Wasser gefunden, während der traubensaure Kalk:  $C_4H_4O_6 Ca + 4H_2O$  27.7 pCt. Wasser enthält. Dasselbe Kalksalz gab 15.68 pCt. Calcium, während die Formel  $C_4H_4O_6 Ca + 4H_2O$  15.49 pCt. verlangt. Das getrocknete Kalksalz der Bioxyfumarsäure gab 21.46 pCt. Calcium statt 21.28 pCt.

Man sieht, der Krystallwassergehalt der freien Säure und des Kalksalzes sprechen für die Identität von Bioxyfumarsäure und Traubensäure. Aber die Traubensäure enthält anderthalbmal soviel Wasserstoff, ihre neutralen Salze enthalten sogar doppelt soviel Wasserstoff wie die Bioxyfumarsäure und deren Salze. Nun sind Tanatar's Wasserstoffbestimmungen zwar sämmtlich zu hoch für Bioxyfumarsäure, aber doch beträchtlich zu niedrig für Traubensäure, so dass wir, wohl oder übel, uns auch zu einigen Verbrennungen entschliessen mussten. Die Analyse der bei  $120^\circ$  getrockneten Säure gab 32.12 pCt. Kohlenstoff und 4.43 pCt. Wasserstoff; eine andere Verbrennung, im Kopfer'schen Ofen, ergab 4.18 pCt. Wasserstoff. Traubensäure verlangt 32.0 pCt. C und 4.0 pCt. H; Bioxyfumarsäure 32.43 pCt. C und 2.70 pCt. H. Tanatar fand: 32.06 und 32.12 pCt. C und 3.25 resp. 3.12 pCt. H.

Das bei  $150^\circ$  getrocknete Kalksalz gab uns: 2.41 pCt. Wasserstoff; traubensaure Kalk verlangt 2.13 pCt.; bioxyfumarsaure Kalk 1.07 pCt. Tanatar fand 1.75 pCt.

Das saure Kalisalz, bei 100° getrocknet, gab 2.85 pCt. Wasserstoff. Das saure traubensaure Kali enthält 2.61 pCt., das saure bioxyfumarsäure 1.61 pCt. Tanatar fand 1.95 pCt.

Sollten diese analytischen Daten, zusammengenommen mit der äusseren Aehnlichkeit der beiden Säuren und ihrer Salze, noch Zweifel an der Identität der Bioxyfumarsäure mit der Traubensäure lassen, so werden jedenfalls die folgenden krystallographischen Bestimmungen, welche Hr. Dr. Bodewig auf unseren Wunsch auszuführen so gefällig war, als vollständiger Beweis für diese Identität angesehen werden müssen.

Hr. Dr. Bodewig theilt uns Folgendes mit:

„Die gemessenen Krystalle der sog. Bioxyfumarsäure“ zeigen folgende Formen:

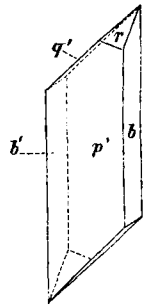
$$p' = \infty' P = 1 \bar{1} 0; b' = \infty P \infty = 0 \bar{1} 0;$$

$$q' = 'P, \infty = 0 \bar{1} 1; r' = 'P' \infty = 1 0 1.$$

Winkeltabelle:

Normal-Winkel	sog. Bioxyfumars. (Bodewig)	Traubensäure <sup>1)</sup> (de la Prov.)	Traubensäure <sup>1)</sup> (Rammelsberg.)
b' : p'	69° 17'	69° 15'	69° 14'
b' : q'	51 35	—	51 30
p' : q'	72 27	72° 32	—
q' : r	51 44	—	—
r : b	84 19	84° 17	84° 30

(berechnet.)



Die Krystalle zeigen, wie die der gewöhnlichen Traubensäure, keine Spaltbarkeit. Im convergenten, polarisirten Lichte bemerkt man durch die Fläche p' eine optische Axe ziemlich normal zu dieser Fläche, was mit den Angaben Groth's<sup>2)</sup> in Bezug auf gewöhnliche Traubensäure übereinstimmt.

Die untersuchten Krystalle der sog. Bioxyfumarsäure sind mithin mit der gewöhnlichen Traubensäure identisch.

Somit wird die Bioxyfumarsäure vorläufig aus der Liste der bekannten Körper gestrichen werden müssen. Dafür aber bleibt die gewiss nicht uninteressante Thatsache, dass die aus der aktiven Aepfelsäure entstehende Fumarsäure bei der Oxydation inaktive aber offenbar spaltbare Traubensäure liefert.

<sup>1)</sup> Rammelsberg, Krist. Chem. 322 und Suppl. 156.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 1868, CXXXV, 148.