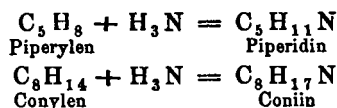


kennen ist. Beide Substanzen wirken auf das Nervensystem, beide wirken lähmend; sie unterscheiden sich aber, abgesehen von dem grossen Uebergewichte des Coniins betreffs seiner toxischen Intensität in charakteristischer Weise bezüglich ihrer Angriffspunkte im Nervengebiete. Während das Coniin die motorischen Nervenenden lähmt (ähnlich dem Curare), setzt das Piperidin im Wesentlichen die sensible Sphäre ausser Thätigkeit (analog den Alkoholen und dem Chloroform). Es kann demnach in die Reihe der Anaesthetica gestellt werden, während das Coniin zu den Paralyticis gezählt wird.

Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Einwirkung der Wärme auf die Methylammoniumbasen des Piperidins und Coniins, welche ich der Gesellschaft mitgeteilt habe, laden nach verschiedenen Richtungen hin zur Weiterforschung ein. Zunächst liegt die Aufgabe vor, von den aus dem Piperidin und Coniin abgeschiedenen Kohlenwasserstoffen — die man wohl auch auf andere Weise wird darstellen lernen — durch Ammoniakzufuhr wieder zu den genannten Basen zurückzugelangen.



Nachdem der Versuch zu einer einfachen Formulirung des Problems geführt hat, scheint die Lösung desselben um einen Schritt näher gerückt. Andererseits aber wirft sich die Frage auf, ob sich auf dem Wege der erschöpfenden Behandlung mit Jodmethyl, welcher für das Piperidin und Coniin zu immerhin erwünschten Aufschlüssen geführt hat, auch bei anderen complicirteren Stickstoffverbindungen, deren Natur noch verhüllt ist, eine einfache Abspaltung der Kohlenstoffgruppe von dem Stickstoff werde bewerkstelligen lassen. Ich habe bereits einige flüchtige Basen, zumal das Nicotin, das Pyridin und das Chinolin, in den Kreis meiner Forschung gezogen.

Auch bei der Untersuchung des Coniins habe ich mich der werthvollen Unterstützung des Hrn. Dr. C. Schotten zu erfreuen gehabt.

### 137. Aug. Kekulé und R. Anschütz: Ueber Tanatar's Trioxymaleinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Tiemann.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, dass die bei der Oxydation der Fumarsäure mit Kaliumpermanganat entstehende Bioxyfumarsäure Tanatar's nichts anderes als Traubensäure ist. Diese Erfahrung musste uns selbstverständlich veranlassen, auch das

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2150.

Oxydationsprodukt der mit der Fumarsäure isomeren Maleinsäure, von welchem Tanatar behauptet<sup>1)</sup>, es sei Trioxymaleinsäure,  $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ , näher zu untersuchen.

Wenn uns schon die Bildung einer Bioxyfumarsäure bei der Oxydation der Fumarsäure mit Permanganat unwahrscheinlich genug erschienen war, um zu einer Wiederholung des Versuches anzuregen, so mussten wir das Entstehen einer Trioxymaleinsäure noch für weit zweifelhafter halten, denn eine Säure von der Constitution, wie sie Tanatar seiner Trioxymaleinsäure zuschreibt, musste nach allen Analogien, wenn überhaupt existenzfähig, ein sehr unbeständiger Körper sein. Die zahlreichen, von Tanatar ausgeführten Analysen der Salze und Aether der Trioxymaleinsäure konnten unsere Zweifel nicht heben, seitdem unsere Untersuchung der Bioxyfumarsäure und ihres Kalk- und Kalisalzes uns gezeigt hatte, dass Tanatar's Analysen keine Beweiskraft besitzen. Das Studium des trioxymaleinsäuren Calciums ergab denn auch sehr bald, dass dasselbe identisch ist mit inactivem, weinsäuren Calcium, dass also die Maleinsäure bei der Oxydation in inactive Weinsäure übergeht.

Eine Vergleichung dessen, was Tanatar über die Trioxymaleinsäure, ihre Kaliumsalze und ihr Calciumsalz mittheilt, mit dem, was in Betreff der inactiven Weinsäure bekannt ist, zeigt direct, dass vielfach Uebereinstimmung stattfindet und nirgends eigentliche Widersprüche vorhanden sind.

Die Trioxymaleinsäure ist nach Tanatar in Wasser, selbst nach dem Trocknen bei  $110^{\circ}$ , ausnehmend leicht löslich, dagegen schwer löslich in Alkohol und kaum löslich in Aether. Beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung auf dem Wasserbade bleibt die Trioxymaleinsäure als farblose, dickflüssige, sehr saure Flüssigkeit zurück, die unter dem Exsiccator nach einigen Tagen theilweise erstarrt, aber nicht vollständig fest wird. Sie bildet kein in kaltem Wasser schwer lösliches saures Kaliumsalz, sondern das saure, sowie das neutrale Kaliumsalz der Trioxymaleinsäure, sind sehr leicht in Wasser löslich und bleiben beim Abdampfen ihrer Lösung als gummöse Masse zurück. Das Calciumsalz krystallisirt in rhombischen Prismen und enthält bei  $100^{\circ}$  noch zwei Aequivalente Krystallwasser, die erst bei  $170^{\circ}$  entweichen; es ist selbst in siedendem Wasser schwer löslich. Die Angaben Tanatar's über andere Salze und einige Aether der Trioxymaleinsäure können vorläufig nicht in Betracht kommen, da die entsprechenden Abkömmlinge der inactiven Weinsäure noch nicht dargestellt sind.

Wir haben genau nach den Angaben Tanatar's das Calciumsalz der Trioxymaleinsäure bereitet und aus Maleinsäure, die aus 20 g

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1333.

reinem Maleinsäureanhydrid dargestellt worden war, 8.5 g reines trioxymaleinsäures Calcium gewonnen. Dieses Salz ist durch seine geringe Löslichkeit ausgezeichnet, in 1500 ccm Wasser lösen sich in der Siedehitze etwa 2.5 g. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich das Salz beim Erkalten sehr allmählich, aber fast völlig ab; erst nach einigen Tagen ist die Krystallisation beendet. Man erhält es meist in kleinen, kompakten Krystallen, die unter dem Mikroskop dem Quadrat sich nähernde rhombische Flächen zeigen, oder auch unter nicht genau festgestellten Bedingungen in kleinen, durch Pyramidenflächen abgestumpften, vierseitigen Säulen, die beim Umkrystallisiren wieder jene kompakten Krystalle liefern. In Essigsäure ist das Salz unlöslich, von Salzsäure dagegen wird es aufgenommen und durch Ammoniak aus concentrirter Lösung flockig gefällt; der flockige Niederschlag wird bald krystallinisch. Am schönsten erhält man den sog. trioxymaleinsäuren Kalk, wenn man die salzsaure Lösung desselben soweit verdünnt, dass durch Ammoniakzusatz keine Fällung hervorgebracht wird; das Salz scheidet sich dann in 12—16 Stunden in stark glänzenden, kleinen, würfelähnlichen Krystallen aus und zwar fast vollständig. Die Analysen dieser ungemein charakteristischen Verbindung zeigen unzweideutig, dass ein weinsäures Calcium vorliegt. Zunächst führen die Analysen des bei 170° getrockneten Salzes genau zu der Formel des weinsäuren Kalks:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_4H_4O_5Ca$	1	2
C	25.54	25.41	25.60
H	2.13	2.47	2.40
Ca	21.28	21.55	21.75

Zu den Analysen 1) diente ein Kalksalz, das aus der mit Essigsäure angesäuerten Oxydationsflüssigkeit mit essigsäurem Calcium abgetrennt war, zu den Analysen 2) ein aus Wasser umkrystallisirtes Kalksalz. Tanatar fand für das bei 170° getrocknete Calciumsalz der sog. Trioxymaleinsäure Folgendes:

	Berechnet für		Tanatar		
	$C_4H_4O_5Ca$				
C	23.76	—	—	23.90	23.69
H	0.99	—	—	1.42	1.37
Ca	19.80	19.71	20.00	20.06	—

Unsre Analysen des wasserfreien Salzes stimmen durchaus nicht für trioxymaleinsäures, sondern für ein weinsäures Calcium. Die Annahme, dass Tanatar ein anderes Salz analysirt habe als wir, dürfte ausgeschlossen sein, da wir genau nach seinen Vorschriften arbeiteten und das von uns gewonnene Kalksalz in seinen Eigenschaften mit dem von Tanatar beschriebenen völlig übereinstimmt.

Die Angabe Tanatar's, dass das trioxymaleinsäure Calcium bei 100° 2 Moleküle Krystallwasser zurückhält, die es erst bei 170° verliert, können wir nicht bestätigen. Nach unseren Erfahrungen

enthält dasselbe 3 Moleküle, von denen eines im Exsiccator, etwa ein zweites im Wasserbad und das dritte von 100—170° weggeht:

Berechnet für		für		Gefunden		
$C_4H_4O_6Ca + 4aq$		$C_4H_4O_6Ca + 3aq$		1	2	3
aq	27.69	22.31		23.79	22.63	23.71 pCt.

Auch hier bezieht sich 1) auf durch essigsäures Calcium gefälltes Kalksalz, 2) auf aus siedendem Wasser krystallisiertes Salz, während zu Bestimmung 3) aus verdünnter salzsaurer Lösung durch Ammoniakzusatz allmählich abgeschiedenes Salz verwandt wurde. Eine Kalkanalyse des lufttrocknen Salzes 2) bestätigt die Krystallwasserbestimmungen:

Berechnet für		für		Gefunden	
$C_4H_4O_6Ca + 4aq$		$C_4H_4O_6Ca + 3aq$			
Ca	15.38	16.53		16.87 pCt.	

Um zu constatiren, dass das Calciumsalz der inactiven Weinsäure vorlag, wurden 2 g Calciumsalz mit der berechneten Menge Potasche gekocht, filtrirt und die neutrale Lösung zur Trockne eingedampft. Es hinterblieb das neutrale Kaliumsalz als farblose, gumöse, in Wasser sehr leicht lösliche Masse. Die wässrige Lösung wurde auf 13 ccm verdünnt und im Polarisationsapparat ihre völlige Inactivität constatirt.

Mit unseren oben angeführten Analysen des trioxymaleïnsauren Calciums stimmen die, von dem einen von uns vor Jahren<sup>1)</sup> publicirten Analysen der durch Kochen mit Kalk aus gewöhnlicher Bibrombernsteinsäure erhaltenen und aus viel siedendem Wasser (2200 ccm Lösung lieferten beim Erkalten 1.7748 g Salz) umkrystallisirten, damals als „künstlicher traubensaurer Kalk“ bezeichneten Verbindung. Diese Verbindung krystallisirte aus siedendem Wasser beim Erkalten mit 3aq in Krystallen, die als würfelförmig bezeichnet wurden und nichts anderes als inactives weinsaures Calcium waren. Traubensaures Calcium ist in siedendem Wasser noch viel schwerer löslich als das inactive weinsaure Calcium und krystallisirt immer mit 4aq. Unter nicht genauer festgestellten Umständen scheint der inactive weinsaure Kalk gleichfalls mit 4aq. auftreten zu können, wenigstens fand der eine von uns früher in dem von ihm als „künstlicher traubensaurer Kalk“ bezeichneten Salz, das in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt „kleine prismatische Krystalle“ geliefert hatte, 4aq. Der ebenso behandelte trioxymaleïnsaure Kalk lieferte compacte, würfelähnliche Krystalle mit 3aq. Vielleicht lag in den oben erwähnten, einmal beobachteten, prismatischen, mit Pyramidenflächen abgestumpften Krystallen, die beim Umkrystallisiren gleichfalls in jener würfelähnlichen Form auftraten, das inactive weinsaure Calcium mit 4aq. vor.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. (1861) Suppl. 1, 378.

Obleich wir nach dem Mitgetheilten die Identität der sog. Trioxymaleinsäure mit inactiver Weinsäure für nachgewiesen halten durften, so schien es uns dennoch nothwendig, das Kalksalz der sog. Trioxymaleinsäure mit dem Kalksalz der aus Rechtsweinsäure dargestellten inactiven Weinsäure zu vergleichen. Nach den Angaben von Jungfleisch dargestellte inactive Weinsäure lieferte ein sehr leicht in Wasser lösliches, saures Kaliumsalz, dessen Lösung ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht war.

Das aus dem Kaliumsalz mit essigsaurem Calcium dargestellte Kalksalz stimmte in Löslichkeit und Aussehen vollständig mit dem sog. trioxymaleinsauren Kalk überein. Es löste sich sehr schwer selbst in heissem Wasser, aus dem es sich allmählich in kleinen, compacten, würfelförmlichen Kryställchen absetzt. Gegen Salzsäure und Ammoniak zeigte es genau das gleiche Verhalten wie sog. trioxymaleinsaures Calcium. Eine Analyse bewies, dass die charakteristischen würfelförmlichen Krystalle des inactiven weinsauren Calciums ebenfalls 3 aq. enthielten:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_4 H_4 O_6 Ca + 3 aq$	
aq.	22.31	22.95 pCt.

Somit darf wohl die Identität des sog. trioxymaleinsauren Calciums mit dem inactiven weinsauren Calcium für hinlänglich bewiesen erachtet werden.

Aus unseren Versuchen ergibt sich also, dass bei der Oxydation der Fumarsäure die Traubensäure und bei der Oxydation der Maleinsäure die inactive Weinsäure gebildet wird. Selbstverständlich werden hiermit alle Schlüsse über die Constitution der Fumarsäure und der Maleinsäure, welche Tanatar aus seinen Oxydationsversuchen herleitet, hinfällig. Dagegen drängt sich der Gedanke auf, es könne vielleicht die Ursache der Isomerie der Fumarsäure und der Maleinsäure derselben Art sein, wie die der Traubensäure und inactiven Weinsäure. Dann sollten ausser der inactiven noch zwei active Modificationen der Maleinsäure existiren, die durch Spaltung der Fumarsäure müssten erhalten werden können. Unsre in dieser Richtung unternommenen Versuche sind freilich bis jetzt resultatlos geblieben, sollen aber fortgesetzt werden.

Ueber die Oxydationsprodukte der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure werden wir berichten, sobald unsre Versuche weiter fortgeschritten sind.

Bonn, 26. März 1881.