

Weitere Untersuchungen über die erwähnten Dioxime sind noch im Gange.

Hr. stud. Wegerhoff führt auf Veranlassung des Hrn. Dr. Beckmann analoge Versuche mit dem Mono- und Dioxim des Phenanthrenchinons aus.

Leipzig, II. chemisches Laboratorium.

85. Richard Anschütz: Ueber die Isomerie der Fumarsäure und der Maleinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Am Schluss seiner kürzlich veröffentlichten Betrachtungen: »Ueber die Lage der Atome im Raum« bemerkt Lossen¹⁾, dass die Oxydation der Fumarsäure und Maleinsäure zu Traubensäure resp. inactiver Weinsäure sich vielleicht sehr einfach mit Hülfe der bisher vielfach angenommenen Formeln für Fumarsäure $\begin{pmatrix} \text{CHCO}_2\text{H} \\ \text{CHCO}_2\text{H} \end{pmatrix}$ und Malein-

säure $\begin{pmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{pmatrix}$ erklären lasse. Allerdings müsste man alsdann annehmen, dass der inactiven Weinsäure die Formel $\begin{matrix} \text{CH}_2 & \cdot & \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C}(\text{OH})_2 & \cdot & \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ beizulegen wäre, welche im Einklang sei mit der Inactivität der Verbindung und dieselbe in nächste Beziehung zur Isodibrombernsteinsäure $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CBr}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ und zur Brenztraubensäure bringe.

Es ist nicht meine Absicht, im Nachfolgenden auf meine Gründe²⁾ gegen die Annahme der Formel $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ für Maleinsäure zurückzukommen, jedoch halte ich es für ein Leichtes, auf Grund meiner Erfahrungen über die inactive Weinsäure die Vermuthung von Lossen als unhaltbar zu erweisen.

Durch die Formel $\begin{matrix} \text{CH}_2 & \cdot & \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C}(\text{OH})_2 & \cdot & \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ würde die inactive Weinsäure sich der Mesoxalsäure $\text{C}(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ und der Dioxyweinsäure oder

¹⁾ Diese Berichte XX, 3310.

²⁾ Lieb. Ann. 239, 169.

Carboxytartronsäure $\begin{array}{c} \text{C(OH)}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C(OH)}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ an die Seite stellen. Diese beiden letzteren Säuren sind, wie alle Ketone, ausgezeichnet durch ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin, mit dem sie schwerlösliche Doppelverbindungen selbst in ganz verdünnter Lösung erzeugen. Meine Prüfung der inactiven Weinsäure auf ihr Verhalten gegen eine wässrige Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin hat nun ergeben, dass die inactive Weinsäure nicht mit Phenylhydrazin reagirt, sodass es nicht zulässig erscheint, in ihr eine C(OH)_2 -Gruppe anzunehmen.

Ein nicht minder gewichtiges Argument gegen die Formel $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C(OH)}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ der inactiven Weinsäure als ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin lässt sich aus dem Vergleich des von W. Wislicenus vor Jahresfrist entdeckten Oxalessigester mit dem Diäthyläther der inactiven Weinsäure herleiten.

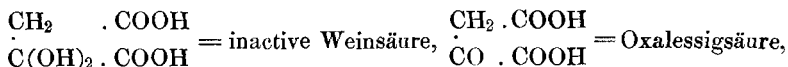
Dem Oxalessigsäureäthyläther kommt die Formel $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ zu, er unterscheidet sich von dem Aethyläther der Lossen'schen inactiven Weinsäure $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C(OH)}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ nur durch den Mindergehalt von H_2O . Beim Verseifen mit Alkalien liefert der Oxalessigester Oxalsäure und Essigsäure. Die freie Oxalessigsäure scheint demnach sehr unbeständig zu sein. Schon diese Thatsache schliesst die Identität der Oxalessigsäure mit der gegen Alkalien und Erdalkalien sehr beständigen inactiven Weinsäure aus. Andererseits war zu erwarten, dass die aus dem neutralen Silbersalz der inactiven Weinsäure dargestellten Alkyläther sich als identisch erweisen würden mit den entsprechenden Aethern der leicht zersetzlichen Oxalessigsäure, wenn in der That der inactiven Weinsäure die Formel $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{C(OH)}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$ oder anders geschrieben $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{CO} \cdot \text{COOH} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ zukäme.

Ich habe nun vor einiger Zeit den Methyl- und Aethyläther der inactiven Weinsäure aus dem Silbersalz mit Jodmethyl resp. Jodäthyl dargestellt und werde diese Substanzen an anderer Stelle später genauer beschreiben. Dieselben sind verschieden von den entsprechenden Aethern der Traubensäure, sowie der activen Weinsäuren, beide sind fest und krystallisirbar. Vergleicht man die Siedepunkte, die Zusammensetzung und das Verhalten gegen Erdalkalien von Oxalessigsäureäthyläther mit dem Aethyläther der inactiven Weinsäure, so ergibt sich die völlige Verschiedenheit beider Substanzen.

Unter etwa 14 mm Druck siedet der Oxalessigäther bei 120°, der Aethyläther der inactiven Weinsäure bei 156°.

Der Aethyläther der inactiven Weinsäure enthält noch 2 Hydroxylgruppen und liefert beim Verseifen mit Kalkwasser das ungemein charakteristische Calciumsalz der inactiven Weinsäure.

Angesichts dieser Thatsachen und unter Voraussetzung von zwei Carboxylgruppen in beiden Säuren steht man vor folgender Alternative: Entweder die inactive Weinsäure und die Oxalessigsäure haben die Formeln:



und doch geht weder die freie inactive Weinsäure in die unbeständige Oxalessigsäure, noch ihr Aethyläther beim Erhitzen auf 156° in den Oxalessigsäureäthyläther über, auch wäre die inactive Weinsäure das erste Beispiel dafür, dass eine solche Dihydroxylsäure nicht mit Phenylhydrazin reagirt; oder man nimmt auf Grund der mitgetheilten Thatsachen in der inactiven Weinsäure und ihren Aethern zwei an verschiedenen Kohlenstoffatomen stehende alkoholische Hydroxylgruppen an und dann kann man aus der Entstehung dieser Säure durch Oxydation aus Maleinsäure mit Kaliumpermanganat kein Argument zu

Gunsten der Formel $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \vdots \\ \text{C} \cdot \text{COOH} \end{array}$ herleiten.

Schliesslich möchte ich bei dieser Gelegenheit im Hinblick auf die Betrachtungen, welche Brühl¹⁾ vor einiger Zeit über die Molecularrefraction des Aldehyds und des Paraldehyds anstellte, noch bemerken, dass die Differenzen, welche die Molecularrefractionen von Fumarsäureäthyläther und Maleinsäureäthyläther, Mesaconsäureäthyläther und Citraconsäureäthyläther zeigen²⁾, mit den von mir für diese Körper befürworteten Formeln im Einklang stehen. Die entsprechenden Aether würden sich demnach dadurch voneinander unterscheiden, dass Fumarsäure- und Mesaconsäureäthyläther je zweidoppelt gebundene Sauerstoffatome, dagegen der Maleinsäure- sowie der Citraconsäureäthyläther nur ein solches enthielten.

Bonn, den 1. Februar 1888.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2291.

²⁾ Vergl. die Inaug.-Diss. von Carl Knops: »Ueber die Molecularrefraction der Isomeren, Fumar-Maleinsäure etc.« Bonn 1887.