

in warmem nur schwer löslich sind. Das bei 120° getrocknete Salz gab 58.4 pCt. Baryumsulfat, während sich für das Salz  $C_6H_2(OH)(NO_2) \left\langle \begin{smallmatrix} COO \\ S O_3 \end{smallmatrix} \right\rangle Ba$  58.5 pCt. berechnen. Da das Salz beim

Calciniren schwach verpuffte, sodass ein kleiner Verlust entstand, musste die Fällung des Baryums in wässriger Lösung vorgenommen werden.

Wie erwähnt, hat Mendius angegeben, dass Sulfosalicylsäure durch kalte und warme Salpetersäure nicht angegriffen wird. Diese Angabe ist unrichtig; schon bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von Sulfosalicylsäure in 5 Theilen Salpetersäure ist ein Gemenge verschiedener Nitrophenole und Nitrosalicylsäuren gebildet, das zu untersuchen wohl kein Interesse bietet. Offenbar wird die Sulfo-Gruppe bei dieser Nitrirung zunächst entfernt, während bei dem von mir angegebenen Verfahren die reichlich vorhandene, überschüssige Schwefelsäure einen Schutz ausübt.

Ebensowenig konnte ich die Angaben von Mandt<sup>1)</sup> über Bildung von Nitrosulfosalicylsäure durch Sulfiren von Nitrosalicylsäure bestätigen. Ich habe beide Nitrosalicylsäuren in die mehrfache Menge rauchender Schwefelsäure eingetragen, oder mit concentrirter und selbst mit schwach rauchender Schwefelsäure erhitzt, ohne im ersten Falle eine Einwirkung wahrzunehmen, während im letzten Falle eine radicale Zerstörung unter Entwicklung schwefliger Säure eintritt.

Hierüber behalte ich mir weitere Untersuchungen vor.

#### 534. Julius Schmidt: Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure.

[Mittheilung aus dem chem.-technol. Labor. d. kgl. Techn. Hochschule in Stuttgart.]

(Eingeg. am 3. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Maleïnsäure geht glatt in Fumarsäure über, wenn man sie für sich auf 140°, oder in 10—30-procentiger, wässriger Lösung auf 200—220°, oder in Benzollösung auf 130° erhitzt<sup>2)</sup>.

Ein langsamer Uebergang der Maleïnsäure in Fumarsäure lässt sich nachweisen, wenn man dieselbe mit Natronlauge auf etwa 106° erhitzt<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 1701.

<sup>2)</sup> S. Tanatar, diese Berichte 23, Ref. 433; 27, 1365.

<sup>3)</sup> A. Delisle, diese Berichte 24, 3620.

Auch unter dem Einfluss von Brom im Sonnenlichte<sup>1)</sup> sowie von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff, schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff<sup>2)</sup> gelingt die Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure.

J. Wislicenus fasste diesen Uebergang der Maleinsäure in Fumarsäure als einen Specialfall jener grossen Zahl von Umlagerungen auf, bei welchen intermediär Additionsproducte entstehen: Maleinsäure und Salzsäure z. B. sollen Chlorberneinsteinsäure geben und diese soll nach »stereochemischer Drehung« in Salzsäure und Fumarsäure zerfallen<sup>3)</sup>.

Gegen diese Annahme haben Anschütz und Fittig eingewandt, dass die in mehreren Fällen angenommenen intermediären Producte (z. B. Chlorberneinsteinsäure) unter den gegebenen Bedingungen beständig sind, sich also isoliren lassen müssten.

Bei meinen Versuchen, salpetrige Säure an Verbindungen zu addiren, welche Aethylenbindungen im Molekül enthalten, konnte ich nun constatiren, dass der Uebergang von Maleinsäure in Fumarsäure auch stattfindet, wenn auf wässrige Lösungen von Maleinsäure die Gase einwirken, welche man beim Erwärmen von Salpetersäure mit arseniger Säure erhält<sup>4)</sup>.

In diesem Falle scheinen Additionsproducte, die allerdings auch nicht isolirt werden konnten, eine Rolle zu spielen; denn während die Umwandlung in wässriger Lösung leicht erfolgt, geht sie in ätherischer Lösung nicht vor sich, oder jedenfalls nur in so geringem Maasse, dass kein sicherer Nachweis möglich war.

Die Annahme wird gestützt durch die Thatsache, dass es mir gelungen ist, aus verschiedenen anderen Verbindungen, welche Aethylenbindungen enthalten, Additionsproducte mit Stickoxyden herzustellen. Ich werde darüber in einer besonderen Abhandlung berichten.

Belichtung mit Sonnenlicht, welche die Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure vermittelt Brom sehr 'beschleunigt<sup>5)</sup>, hat auf die Umwandlung mit salpetriger Säure keinen auffallenden Einfluss.

Da es nicht gelingt, Maleinsäure in Lösung durch salpetrige Säure vollständig in Fumarsäure überzuführen, ist es wahrscheinlich, dass auch Fumarsäure unter der Einwirkung von salpetriger Säure

<sup>1)</sup> J. Wislicenus, Bericht über die Verhandlungen der K. S. Ges. d. Wissensch. zu Leipzig 1895, 489; diese Berichte 29, Ref. 1080.

<sup>2)</sup> Skraup, Monatsb. für Chem. 12, 107; diese Berichte 21, Ref. 822.

<sup>3)</sup> Wislicenus, Bericht über die Verhandlung der K. S. Ges. d. Wissensch. zu Leipzig 1895, 489.

<sup>4)</sup> Diese Gase sind gemeint, wenn ich in der Folge von »salpetriger Säure« spreche.

<sup>5)</sup> Man vergl. J. Wislicenus, loc. cit.

in Maleinsäure übergeht, dass also zwischen den beiden Säuren (Fumar- und Malein-Säure) ein Gleichgewichtszustand herbeigeführt wird<sup>1)</sup>.

#### Versuche.

1. Eine Lösung von 1 g Maleinsäure in 50 ccm absolutem Aether wurde mit Salpetrigsäuregas (dargestellt aus arseniger Säure und Salpetersäure) gesättigt.

Nach mehrtägigem Stehen unter Kühlung mit fließendem Wasser wurde die Lösung im Vacuumexsiccator über Kali bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet.

Es hinterblieb 1 g Maleinsäure vom gleichen Schmp. (136°) wie das Ausgangsmaterial.

2. In eine Lösung von 1 g Maleinsäure in 3 ccm Wasser wurde salpetrige Säure bis zur Sättigung eingeleitet. Durch Kühlen mit Eis wurde dafür gesorgt, dass die Temperatur nicht über + 10° stieg.

Schon nach einer Stunde hatten sich Fumarsäurekrystalle abgeschieden<sup>2)</sup>.

Die Lösung wurde in dem mit Kalistücken beschickten Vacuumexsiccator bei Zimmertemperatur (ca. 20°) eingedunstet, was etwa 6 Tage in Anspruch nahm.

Die zurückbleibende Krystallmasse stellt, wie am Schmelzpunkt zu erkennen ist, ein Gemenge von Fumar- und Malein-Säure dar, das sich durch Behandeln mit kaltem Wasser, in welchem Fumar-Säure schwer löslich ist, in seine Bestandtheile trennen lässt.

Es wurden so 0.4 g Fumarsäure isolirt. Dieselbe sublimirte gegen 200°. 0.1530 g Subst.: 0.2306 g CO<sub>2</sub>, 0.0497 H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 41.37, H 3.45.

Gef. » 41.05, » 3.61.

3. Die Lösung von 1 g Maleinsäure in 3 ccm Wasser wurde nach dem Sättigen mit Salpetrigsäuregas auf dem Wasserbade eingedampft. Schon nach einigen Minuten schied sich aus der Flüssigkeit Fumarsäure aus.

Der Abdampfrückstand enthielt 0.7 g Fumarsäure.

Ich überzeugte mich auch, dass Maleinsäure nicht verändert wird, wenn man eine Lösung derselben in Wasser oder in verdünnter, von salpetriger Säure befreiter Salpetersäure auf dem Wasserbade eindampft.

<sup>1)</sup> Man vergl. J. Wislicenus, loc. cit.

<sup>2)</sup> Bisweilen erfolgt die Abscheidung von Krystallen schon nach wenigen Minuten. Dieselben bestehen aber dann aus unveränderter Maleinsäure, die durch salpetrige Säure aus der Lösung verdrängt wurde.