

**230. Hans Meerwein und Jacob Weber:
Über die Umlagerung von Maleinsäure-ester in Fumarsäure-ester.**

(Eingegangen am 5. Mai 1925.)

Betrachtet man die Katalysatoren, welche die Umlagerung stereoisomerer Äthylen-Verbindungen ineinander bewirken (Säuren, Wasser, Halogene, Salpetrigsäure-anhydrid), so handelt es sich durchweg um Substanzen, die sich unter geeigneten Bedingungen an die Kohlenstoff-Doppelbindung anzulagern vermögen. Die Untersuchungen über die Umlagerung der Maleinsäure in Fumarsäure haben denn auch ergeben, daß neben der Umlagerung meist die betreffende Anlagerungsreaktion einherläuft¹⁾. Umlagerung und Anlagerung scheinen danach in engem Zusammenhang zu stehen. Die naheliegende Annahme, die Wirkung der Katalysatoren bei der Umlagerung der Äthylen-Isomeren auf die Bildung und Spaltung intermediär entstehender Anlagerungsprodukte zurückzuführen, ist durch die Untersuchungen von Anschütz²⁾, Fittig³⁾, Skraup⁴⁾ und anderen widerlegt worden. Es scheint danach nicht möglich zu sein, mit Hilfe unserer üblichen Strukturformeln ein zutreffendes Bild von dem Verlauf dieser Isomerisationen und der Wirkung der genannten Katalysatoren zu gewinnen.

So bleibt wohl nur die Annahme übrig, daß die Katalysatoren, ohne daß es zu einem definierten Anlagerungsprodukt kommt, infolge ihrer Affinitätswirkung imstande sind, das Molekül bzw. die Doppelbindung der Äthylen-Verbindung in einen aktiven Zustand zu versetzen, der den Übergang in die isomere Form ermöglicht. Eine derartige Aktivierung der Doppelbindung betrachten wir als die Vorstufe jeglichen Additionsvorganges; sie erfolgt aber auch in solchen Fällen, wo es infolge ungünstiger Stabilitätsverhältnisse des zu erwartenden Additionsproduktes nicht zur vollendeten Bildung desselben kommt. In diesem Falle kann das aktivierte Molekül anderweitige Veränderungen, wie Isomerisationen, Polymerisationen und dergl. erleiden. Licht und Wärme aktivieren das Molekül in gleicher Weise⁵⁾, so daß die durch chemische und physikalische Einflüsse bewirkten Umlagerungen letzten Endes auf die gleiche Ursache zurückzuführen sind⁶⁾.

¹⁾ Skraup, M. **12**, 109 [1891].

²⁾ A. **254**, 173 [1899].

³⁾ A. **259**, 30 [1890].

⁴⁾ M. **12**, 107 [1891].

⁵⁾ Die Aktivierung der Doppelbindung führen wir auf eine Übertragung eines Valenz-Elektrons von einem ungesättigten Kohlenstoffatom auf das andere zurück. Dadurch entsteht aus der ursprünglich inaktiven Doppelbindung, in der die beiden Kohlenstoffatome durch zwei unpolare Bindungen verknüpft sind, die additions- und reaktionsfähige Form mit einer unpolaren und einer polaren Bindung. Diese Auffassung von dem polaren Bau der aktiven Form der Doppelbindung vermag eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten bei Additions- und Polymerisationsreaktionen, ferner die Erscheinung der *trans*-Anlagerung zwanglos zu erklären. Ähnliche Anschauungen werden neuerdings in der englischen und amerikanischen Literatur lebhaft diskutiert (vergl. z. B. Lowry, Soc. **123**, 822 [1923]; Carothers, Am. Soc. **46**, 2226 [1924]). Wir haben dieselben ausführlicher in der Dissertat. von J. Weber, S. 13, entwickelt.

⁶⁾ Zu annähernd den gleichen Vorstellungen gelangten Böeseken (R. **33**, 195 [1914]) und Prins (J. pr. [2] **89**, 433ff. [1914]) im Verlauf ihrer Untersuchungen über die Wirkung des Aluminiumchlorids bei der Friedel-Craftsschen Reaktion.

Auf Grund der entwickelten Anschauungen müssen alle Substanzen, welche überhaupt die Fähigkeit besitzen, sich an die Äthylen-Doppelbindung zu addieren, die Umlagerung stereoisomerer Äthylen-Derivate mehr oder weniger stark katalytisch beschleunigen. Um diese Schlußfolgerung experimentell zu prüfen, haben wir bereits vor 3 Jahren⁷⁾ versucht, Maleinsäure-ester durch Behandlung mit Alkalimetallen in Fumarsäure-ester umzulagern. Die Fähigkeit der Alkalimetalle zur Anlagerung an die Äthylen-Bindung ist bekanntlich durch die grundlegenden Untersuchungen von Schlenk nachgewiesen worden. Hierbei zeigen die einfachen Olefine und ihre rein aliphatischen Derivate nur eine geringe Neigung zur Bildung stabiler Additionsprodukte. Die oben für einen zur Auslösung stereoisomerer Umlagerungen geeigneten Katalysator geforderten Bedingungen sind also bei den Alkalimetallen erfüllt.

Der Versuch verlief folgendermaßen:

6 g reiner Maleinsäure-methylester, Sdp.₁₇ 102°, $d_4^{20} = 1.1517$, $n_D^{20} = 1.43810$, der gemäß einer mit Barytwasser ausgeführten Verseifung keinen Fumarsäure-ester enthielt, wurden mit 30 ccm Äther verdünnt und 2—3 Stdn. auf dem Wasserbad mit 1 g Kaliumstaub erwärmt. Eine Einwirkung oder Auflösung des Kaliums war nicht zu bemerken. Die ätherische Lösung wurde vom Kaliumstaub abgegossen, mit einem Tropfen Eisessig die Spuren von mitgerissenem Kalium zersetzt, mit Wasser und Sodaaflösung gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Bei der Destillation des Rückstandes erstarren schon die ersten Tropfen im Ansatzrohr des Fraktionierkolbens. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man reinen Fumarsäure-methylester vom Schmp. 100—101°.

Die Umlagerung des Maleinsäure-esters in Fumarsäure-ester war also in dem erwarteten Sinne eingetreten. Das Kalium wirkt anscheinend nur als Kontaksubstanz⁸⁾.

Äußere Gründe haben uns bisher daran gehindert, diese Beobachtung weiter zu verfolgen; deshalb ist auch eine Veröffentlichung des bisher nur in der Dissertation des einen von uns niedergelegten Ergebnisses unterblieben. Wir sehen uns jetzt zu dieser kurzen Mitteilung veranlaßt durch eine kürzlich erschienene Arbeit von W. Hüchel und E. Goth⁹⁾, in der über eine ganz ähnliche Beobachtung, nämlich die Umlagerung des *cis*-Hexahydro-phthalsäure-esters in die *trans*-Form durch Behandlung mit Kaliumstaub in ätherischer Lösung berichtet wird. Die Auffassung der genannten Autoren von dem Mechanismus der Umlagerung ist eine ganz andere. Nach ihnen verläuft dieselbe über die Zwischenstufe des Ester-Enolats, das auch als solches isoliert wurde, und beim Zersetzen mit Säuren reinen *trans*-Ester lieferte. Wir halten eine Diskussion der beiden verschiedenen Auffassungen vorläufig für unfruchtbar, ehe nicht weitere experimentelle Beobachtungen vorliegen. Zweck dieser Zeilen ist, uns die Fortsetzung unserer Untersuchungen in dem angedeuteten Sinne zu sichern.

⁷⁾ J. Weber, Dissertat., Bonn 1922.

⁸⁾ Im Zusammenhang mit diesem Versuch sei auf die Umlagerung des Safrols in Isosafrol beim Erhitzen mit Natrium auf 200° (Schiff, B. 17, 1937 [1884]) und die Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure unter der Einwirkung von Platinschwarz (Loew und Aso, C. 1906, II 492) hingewiesen.

⁹⁾ B. 58, 447 [1925].