

Das w. M. Herr Prof. Lieben überreicht folgende Mittheilung des Prof. Dr. Zd. H. Skraup in Graz: „Über den Übergang der Maleïnsäure in Fumarsäure.“¹

Die Maleïnsäure wird nicht nur wie schon lange bekannt, durch Kochen mit Halogenwasserstoffsäuren und Salpetersäure in Fumarsäure verwandelt, sondern durch eine grosse Zahl anderer Säuren, so Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphorige Arsen- und Oxalsäure. Die Wirkung dieser Säuren ist sehr verschieden, die sogenannt starken Säuren wandeln schon in der Kälte, die schwächeren erst bei erhöhter Temperatur um; bei manchen Säuren, so der Salpetersäure und Salzsäure, nimmt die Umwandlung mit dem Concentrationsgrad zu, bei der Schwefelsäure sind mittlere Concentrationen die günstigsten Bedingungen, concentrirtere und verdünntere Gemische mit Wasser wirken unvollständiger.

Sehr schwache Säuren, so normale, wirken, zum mindesten im Zeitraume von zwei Monaten bei Zimmertemperatur, gar nicht.

Da so viele Säuren die Umwandlung begünstigen, scheint eine sogenannte Säurewirkung vorzuliegen und da überdies die ersten Versuche einen Zusammenhang zwischen dem Mass der Umlagerung und dem elektrischen Leitungsvermögen anscheinend erkennen liessen, wurde eine Zahl von Versuchen quantitativ verfolgt.

Die Bestimmungen ergaben, dass eine einfache Proportionalität zwischen Leitungsvermögen und dem Umwandlungsprocess nicht besteht, dass aber möglicherweise das Leitungsvermögen der Säuren doch einen gewissen Einfluss haben könne. Für letzteres spricht der Umstand, dass Salz, Salpetersäure und Schwefelsäure

¹ Akadem. Anzeiger Nr. XVIII, 1890.

bei grossen Concentrationen sehr ungleich wirken, dass aber die Differenzen bei zunehmender Verdünnung immer geringer werden.

Soweit Vergleiche aus Versuchen möglich sind, die aus experimentellen Gründen mit verschiedenen Concentrationen und bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen werden mussten, und schwer zu umgehende Fehlerquellen haben, ordnen sich die quantitativ untersuchten Säuren derart, dass von der Jodwasserstoffsäure angefangen, Salz-, Bromwasserstoff-, Salpetersäure, Oxalsäure, Benzolsulfon-, Schwefelsäure immer schwächer wirken. Die Oxalsäure wirkt aber nur, wenn ihr Zerfall in CO_2 und CO_2H_2 beginnt, eine Thatsache, die für die Deutung der Umwandlung von Bedeutung sein dürfte, worauf aber heute noch nicht eingegangen werden kann.

Bemerkenswerth ist, dass Maleïnsäure in 5% Lösung auf 130° erhitzt selbst schon in Fumarsäure übergeht, und dass unter analogen Umständen die Oxalsäure beschleunigend, Benzolsulfon- und Schwefelsäure verzögernd wirken.

Bei diesen vier letzt angeführten Versuchen ist nach Beendigung derselben die Leitfähigkeit nach der von Ostwald empfohlenen Methode direct bestimmt und dadurch unzweideutig gefunden worden, dass die Menge der gebildeten Fumarsäure mit dem Leitungsvermögen in keinerlei Zusammenhang steht.

Die Wirkung der Salzsäure wird durch Chlorammonium und Chlorkalium beschleunigt, der Endzustand zeigt aber sehr geringe Differenzen.

Ähnliche Beobachtungen zeigten sich beim *p*-Brombenzylmaleïnsäureäther, der sich zu solchen Versuchen deshalb eignet, weil er leicht rein zu beschaffen und vom isomeren Fumarsäureester genügend unterschieden ist.

Jener bleibt auch beim mehrstündigen Erhitzen auf 200° unverändert, er lagert sich nicht um wenn er mit Alkohol auf 150° erhitzt wird, wohl aber, wenn man dem Alkohol etwas Jod zufügt, oder statt Alkohol Eisessig nimmt.

Eigenthümlich ist auch, dass aus maleïnsaurem Silber und *p*-Brombenzylbromid nur der bei 80° schmelzende Maleïnsäureäther entsteht, wenn die Einwirkung in ätherischer Lösung beim Kochpunkte des Äthers erfolgt, dass aber gleichzeitig kleine

Mengen des bei 115° schmelzenden Fumarsäureesters sich bilden, wenn man höhere Temperatur (150°) anwendet.

Bei völligem Ausschluss von Wasser geht der Maleïnsäureester durch Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur in den Fumarsäureester über, Salpetersäure wandelt erst bei höherer Temperatur um, Schwefelsäure wirkt noch schwächer wie die Salpetersäure.

Die Untersuchung ist nicht abgeschlossen und wird fortgesetzt. Die bisher mit Sicherheit ermittelten Resultate machen es sehr unwahrscheinlich, dass die Umwandlung der Maleïn- in Fumarsäure durch Additionsproducte vermittelt wird, welche die erstgenannte Säure mit den umwandelnden Agentien bildet. Die glatte Überführung von Maleïnsäureester in Fumarsäureester bildet weiter schwerwiegende Argumente gegen die Maleïnsäureformel von Anschütz.

Da, wie weiter constatirt wurde, die Äpfelsäure auch in wässriger Lösung durch Erhitzen in Fumarsäure übergehen kann, wären manche Übergänge vielleicht dadurch erklärbar, dass man als intermediäres Product Äpfelsäure annimmt; doch ist dieser Ausweg durch den Nachweis versperrt, dass es niemals gelungen ist, Äpfelsäure unter jenen Bedingungen auch nur spurenweise in Fumarsäure umzuwandeln, unter welchen Maleïnsäure Fumarsäure liefert.

Die Deutung der gemachten Beobachtungen wird sehr schwierig sein und es ist recht wahrscheinlich, dass die stattfindenden Verwandlungen je nach Umständen auf verschiedene Ursachen zurückzuführen sind; eine derselben ist aber ganz ausgesprochen katalytischer Natur, und dürfte eine nähere Ergründung schon deshalb Interesse haben.
