

# Über das Verhalten der Maleïnsäure beim Erhitzen

von

Prof. **Zd. H. Skraup**,

c. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institute der Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1893.)

Vor einiger Zeit habe ich mitgetheilt,<sup>1</sup> dass, wenn Maleïnsäure mit Wasser über 130° erhitzt wird, Fumarsäure und neben dieser unter allen Umständen inactive Äpfelsäure entsteht, die unter gleichen Bedingungen Fumarsäure nicht bildet. Daraus habe ich den Schluss gezogen, dass die Äpfelsäure als Zwischenform nicht in Betracht kommen kann, dass ihre Entstehung aus Maleïnsäure aber gewissermassen katalytisch die Umlagerung eines Theiles der Maleïnsäure in Fumarsäure herbeiführt.

Da ich weiter beobachtet hatte, dass trockene Maleïnsäure bei andauerndem Erhitzen in Fumarsäure übergeht, und auch dabei gleichzeitig Äpfelsäure entsteht, habe ich die Vermuthung geäussert, dass hier die Umlagerung in gleicher Weise verlaufe; aus Maleïnsäure entsteht Anhydrid und Wasser, und dieses wirkt ebenso äpfelsäurebildend, als wenn es im Überschuss vorhanden ist.

Auf diesen Gegenstand ist Herr S. Tanatar<sup>2</sup> zurückgekommen und hat eine andere Anschauung geäussert. Nach ihm ist die Verwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure bei höherer Temperatur ausschliesslich die Wirkung zugeführter

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1891, 107.

<sup>2</sup> Liebig's Annalen, 273, 32.

Wärme, und die Äpfelsäure bilde sich bei Anwesenheit überschüssigen Wassers beim Erhitzen nur aus Fumarsäure. Da letzterer Process, wie ich gezeigt habe, sehr schwierig vor sich geht, beim Erhitzen von Maleinsäure mit Wasser, wie ich gefunden habe, Äpfelsäure aber in erheblichen Mengen gebildet wird, nimmt Herr Tanatar an, der exothermische Verlauf der Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure begünstige die Entstehung von Äpfelsäure aus Fumarsäure.

Gegen diese Hypothese lässt sich Verschiedenes einwenden; ich will mich aber nur mit dem experimentellen Theil der Abhandlung von Tanatar beschäftigen. Herr Tanatar hat es nämlich für nothwendig befunden, meine ganz bestimmte Angabe, beim Erhitzen trockener Maleinsäure bilde sich inactive Äpfelsäure, in Zweifel zu ziehen und aus anderen Angaben von mir sich den Beweis zu construiren, dass die ersterwähnte unrichtig sein müsse. Ausserdem hat er behauptet, dass er beim Erhitzen trockener Maleinsäure auf höhere Temperaturen (190°) stets vollständigen Übergang in Fumarsäure beobachtet hat und insbesondere Äpfelsäure nicht nachweisen konnte. Wie letzteres geschah, unterlässt er anzugeben und entzieht sich deshalb jeder Kritik. Dafür ist auf Grund seiner übrigen Angaben festzustellen, dass Herr Tanatar den »vollständigen« Übergang von Maleinsäure in Fumarsäure bloss deshalb annehmen konnte, weil er primitive Vorsichten ausser Acht liess.<sup>1</sup>

Ich unterlasse ganz detaillirte Angaben und schicke nur voraus, dass Fumarsäure, Maleinsäure und Äpfelsäure massanalytisch mit annähernder Genauigkeit neben einander bestimmt werden können, da erstere in Wasser sehr schwer, die beiden anderen sehr leicht löslich sind, und Maleinsäure und Äpfelsäure getrennt werden können, da die erstere ein in Wasser äusserst schwer, die zweite ein sehr leicht lösliches Kupfersalz gibt. Maleinsäureanhydrid ist neben den anderen Verbindungen zu bestimmen, da es allein in Benzol leicht löslich ist.

Maleinsäure wurde im geschlossenen Rohr (ebenso in allen anderen Versuchen) 9 Stunden auf 130° erhitzt. Es waren dann

---

<sup>1</sup> Er verdampft die Benzollösungen, welche das so leicht flüchtige Anhydrid enthalten müssen und wird nicht einmal durch die 10 Procent betragenden Verluste, die in Folge dessen entstehen, aufmerksam.

12<sup>0</sup>/<sub>0</sub> in Äpfelsäure verwandelt, 9<sup>0</sup>/<sub>0</sub> unverändert nachweisbar, der Rest Fumarsäure.

Maleinsäure wurde mit Benzol zwei Stunden auf 120° erhitzt. Diesmal waren 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> in Äpfelsäure übergegangen, das Benzol enthielt 32<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der ursprünglichen Maleinsäure als Anhydrid, welches durch Verdunsten im Vacuum leicht in Substanz mit allen charakteristischen Eigenschaften erhalten wurde.

Die Behauptung des Herrn Tanatar, dass Maleinsäure sich ohne secundäre Prozesse in Fumarsäure verwandle, ist also ganz unrichtig, denn beim Erhitzen auf hohe Temperaturen muss sie doch niedere Temperaturen passiren, bei welchen die von mir behauptete Bildung von Maleinsäureanhydrid einerseits, die von Äpfelsäure andererseits unbedingt eintreten muss.

Aber auch die Behauptung von Herrn Tanatar, dass bei hoher Temperatur ein vollständiger Übergang eingetreten sei, ist unrichtig.

Maleinsäure wurde mit Benzol zwei Stunden auf 205° erhitzt. Das Benzol enthielt an 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der Säure als Anhydrid und aus dem Gemenge von Säuren waren neben Fumarsäure und Maleinsäure etwa die 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> äquivalente Menge Äpfelsäure zu isoliren.

Andererseits wurde inactive Äpfelsäure mit Benzol zwei Stunden auf 205° erhitzt und in diesem Falle, in welchem relativ mehr Wasser als Dampf vorhanden ist, war nur wenig Maleinsäureanhydrid (aus etwa 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Säure), dafür mehr Äpfelsäure (aus 13<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) nachzuweisen.

In allen Versuchen ist die Äpfelsäure krystallisirt erhalten und an ihren Eigenschaften sichergestellt worden.

Das, was Herr Tanatar als »wunderbar« bezeichnet, »dass bei 200° Äpfelsäure neben Maleinsäureanhydrid existiren könnte«, ist also Thatsache.

Durch diese Versuche ist selbstverständlich nur bewiesen, dass die experimentellen Belege und die Behauptungen des Herrn Tanatar unrichtig sind, aber noch nicht, ob für den ganz speciellen Fall, wenn Maleinsäure für sich oder mit Wasser erhitzt in Fumarsäure übergeht, die Hypothese von Tanatar oder die von mir vermuthete richtig sei oder nicht.

Für die meine spricht aber der Umstand, dass zahlreiche andere Reactionen bekannt sind, bei welchen die Theorie von Tanatar gar nicht in Betracht kommen kann, weil sie bei niederen Temperaturen verlaufen und letztere wieder Erscheinungen nicht erklärt, die für höhere Temperaturen gelten, z. B. ganz unerklärt lässt, warum Ester der Maleinsäure beim Erhitzen so beständig sind.

Ich möchte zum Schluss noch darauf aufmerksam machen, dass in der neuesten Auflage der organischen Chemie von Beilstein meine auf genau durchgeführte Versuche gestützte Angabe, beim Erhitzen von Maleinsäure in Wasser werde nur ein Theil in Fumarsäure übergeführt, der andere in Äpfelsäure, unberücksichtigt geblieben ist, während die gegentheilige des Herrn Tanatar, die, wie er jetzt selbst zugeben muss, unrichtig und blossen Vermuthungen entstammt ist — dass nämlich dabei vollständige Umlagerung in Fumarsäure eintritt — aufgenommen wurde.

---