

neten einfachen Salze des Dimethyl- und Diäthylhydrazins erinnert und wahrscheinlich das neutrale Hydrochlorat vorstellt.

Die freie Base wurde bei dem geringen mir zu Gebote stehenden Material bisher noch nicht im reinen Zustande gewonnen; hinsichtlich ihrer Eigenschaften kann ich einstweilen nur erwähnen, dass sie unzersetzt flüchtig ist, sich in Wasser und Alkohol leicht löst, stark ammoniakalisch riecht und in ihren typischen Reactionen vollständige Analogie mit dem Phenylhydrazin zeigt.

Für das weitere Studium der Hydrazinverbindungen beabsichtige ich zunächst, auch solche Imidbasen in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, bei welchen zwei Wasserstoffatome durch Radicale vertreten sind, welche nach beendeter Nitrosirung und Reduction wieder durch Wasserstoff ersetzt werden können; es liegt die Möglichkeit vor, auf diesem Wege von dem Acediamin oder ähnlichen Verbindungen ausgehend zu dem freien Hydrazin $\text{NH}_2 \text{---} \text{NH}_2$ zu gelangen.

26. Rudolph Fittig: Zur Kenntniss der Beziehungen zwischen organischen Säureanhydriden und Säuren.

(Eingegangen am 16. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

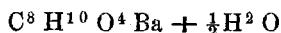
Die Untersuchungen über die Aconsäure, Terebinsäure und Piperinsäure haben gezeigt, dass es lactidartige Säureanhydride giebt, welche durch Behandeln mit Wasser nicht in die entsprechenden Säuren verwandelt werden können, dass derartige Anhydride sich unter Wasserabspaltung bilden können, wenn man die entsprechenden Säuren aus ihren Salzen durch stärkere Säuren freimacht, ja dass die Bildung derselben selbst in stark alkalischen Lösungen stattfinden kann. Ein ähnliches Verhalten können auch eigentliche Säureanhydride zeigen. Ich bin seit einiger Zeit mit den sehr gut charakterisirten Salzen einer zweibasischen Säure bekannt geworden, aus denen sich die Säure selbst nicht isoliren lässt, weil sie im Momente des Freiwerdens, ähnlich wie die Kohlensäure, die schweflige Säure, die arsenige Säure etc. sich in Wasser und ihr Anhydrid spaltet.

In einer früheren Mittheilung habe ich erwähnt (s. diese Ber. VIII, S. 19), dass Hr. Prehn, als er das Produkt der Einwirkung von Salzsäure auf Citraconsäureanhydrid mit Natronlauge behandelte, darauf mit Schwefelsäure destillirte und das Destillat mit kohlensaurem Calcium sättigte, ausser methacrylsaurem Calcium ein in Wasser schwer lösliches Calciumsalz erhielt, welches sich beim Verdampfen der Lösung abschied. Ich vermuthete gleich, dass die Säure, welche

dieses schwerlösliche Salz gegeben hatte, nicht aus dem Citraconsäureanhydrid entstanden, sondern diesem schon beigemengt gewesen und ein bis jetzt nicht beobachtetes Zersetzungsprodukt der Citronensäure sein möchte. Hr. Prehn hat diese Vermuthung als richtig erkannt. Das von ihm benutzte, nur durch zwei- oder dreimalige Destillation gereinigte Citraconsäureanhydrid löste sich nicht vollständig klar in Wasser, es hinterblieben einige dunkelgefärbte Oeltropfen, die nach einmaliger Destillation mit den Wasserdämpfen, beim Erwärmen mit Wasser und Kalkspathpulver dasselbe schwerlösliche Calciumsalz gaben. Als darauf bei abermaliger Destillation der Citronensäure durch Anbringung mehrerer theils leerer, theils mit Wasser angefüllter Vorlagen für die Condensation möglichst aller Produkte gesorgt wurde, gelang es eine ziemliche Quantität des neuen Zersetzungsproduktes zu gewinnen. Da Hr. Prehn seine Arbeit unterbrechen musste, bevor es ihm gelungen war, Aufschluss über die Natur dieses Körpers zu erlangen, habe ich in der letzten Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. Ludwig Paul denselben etwas eingehender studirt.

Das erwähnte schwer lösliche Calciumsalz ist nach der Formel $C^8 H^{10} O^4 Ca + H^2 O$ zusammengesetzt. Es ist sehr beständig, verliert bei 100^0 kein Wasser, wird aber bei $130-140^0$ wasserfrei. Beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure und gelindem Erwärmen scheidet es ein farbloses Oel ab, welches in Wasser sehr wenig löslich ist, sich mit den Wasserdämpfen sehr leicht verflüchtigt und für sich destillirt, bei 242^0 ohne Zersetzung siedet. Bei -18^0 blieb es flüssig. Die Analysen ergaben für diese Verbindung die Formel $C^8 H^{10} O^3$. Sie ist demnach nicht die dem Calciumsalz entsprechende Säure, sondern das durch Wasserabspaltung daraus entstandene Anhydrid und als solches documentirt sie sich auch durch alle ihre Eigenschaften. Beim Schütteln mit einer ziemlich concentrirten Lösung von kohlensaurem Natrium löst das Oel sich nur äusserst langsam auf. Als wir etwa 0.5 Grm. mit einem grossen Ueberschuss von ziemlich concentrirtem kohlensaurem Natrium unter sehr häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung liessen, hatte sich nach 24 Stunden nicht einmal die Hälfte aufgelöst, beim Erwärmen dagegen fand rasch Lösung unter Kohlensäureentwicklung statt. Die verdünnte, kalte Lösung des Natriumsalzes bleibt auf Zusatz von Salzsäure eine kurze Zeit ganz klar, bald aber trübt sie sich und scheidet das Anhydrid wieder ab. In verdünntem Ammoniak löst sich dasselbe ebenfalls nur langsam, aber doch ungleich rascher als in kohlensaurem Natrium auf. Die verdünnte, durch Abdampfen neutral gemachte Lösung des Anhydrids in Ammoniak giebt mit Chlorcalcium in der Kälte keinen Niederschlag, erwärmt man aber nur gelinde, so scheidet sich das Calciumsalz als dicker, weisser Niederschlag ab. Das Bariumsalz wird auf dieselbe Weise erhalten

und gleicht dem Calciumsalz fast in jeder Beziehung. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist nach der Formel

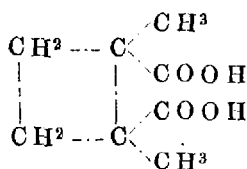


zusammengesetzt. Es bleibt bei 100° unverändert, verliert bei 140° das Wasser und kann dann ohne weiteren Gewichtsverlust und ohne sonstige Veränderung auf 180° erhitzt werden. Das Silbersalz scheidet sich aus der Lösung des Ammoniumsalzes auf Zusatz von salpetersaurem Silber als ein weisser, auch in siedendem Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag ab. Es ist wasserfrei und nach der Formel $\text{C}^8 \text{H}^{10} \text{O}^4 \text{Ag}^2$ zusammengesetzt. Hinsichtlich seiner Beständigkeit gleicht es den anderen Salzen, es färbt sich weder am Lichte, noch beim Kochen mit Wasser, noch beim Erhitzen auf 100°.

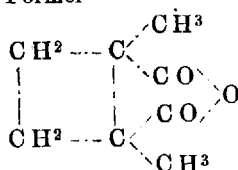
Die Zusammensetzung dieser Salze ist durch eine sehr grosse Zahl von Analysen festgestellt und es kann keinem Zweifel unterliegen, dass sie die Salze einer zweibasischen Säure $\text{C}^8 \text{H}^{12} \text{O}^4$ sind. allein aus ihnen lässt sich die Säure selbst nicht isoliren, weil sie schon bei gewöhnlicher Temperatur in ihr Anhydrid übergeht. Ein solches derselben ist, wie es scheint, bis jetzt noch bei keiner zweibasischen organischen Säure beobachtet worden, ähnlich verhält sich allerdings die von Kekulé (Ann. Suppl. 3, 104) untersuchte Bromcitraconsäure, welche beim Abdampfen ihrer Lösung in der Wärme und bei langem Stehen über Schwefelsäure in ihr Anhydrid übergeht, aber das letztere verbindet sich doch wieder mit Wasser zu der Säure.

Beim Erhitzen mit Wasser spaltet sich sehr wahrscheinlich auch die Citraconsäure in Anhydrid und Wasser, denn wenn man die verdünnte Lösung der Citraconsäure destillirt, enthält das Destillat eine sehr grosse Quantität von Citraconsäure, die sich wohl schwerlich als solche mit den Wasserdämpfen verflüchtigt hat.

Die neue Säure $\text{C}^8 \text{H}^{12} \text{O}^4$, welche wir Xeronsäure nennen wollen, ist polymer der Crotonsäure und ihre Bildung aus der Citronensäure ist leicht verständlich. Bei der Bildung der Citraconsäure spaltet sich von dem Molekül der Aconitsäure ein Molekül Kohlensäure ab. Durch Abspaltung von zwei Molekülen Kohlensäure würde sich eine Säure von der Zusammensetzung der Crotonsäure bilden, die aber unter den obwaltenden Versuchsbedingungen sich polymerisiren kann. Da nun die Citraconsäure durch Abspaltung von Kohlensäure in Methacrylsäure übergeht, so ist es wahrscheinlich, dass die Xeronsäure Dimethacrylsäure und nach der Formel



constituirt ist. Dem aus der Citronensäure direct entstehenden Anhydrid würde dann die Formel



zukommen. Wir werden das Studium der Xeronsäure fortsetzen und dabei auch versuchen, ob sie aus der Methacrylsäure oder der Citraconsäure darstellbar ist.

Tübingen, Januar 1876.

27. Rudolph Fittig: Beiträge zur Kenntniss der sogenannten ungesättigten Verbindungen.

(Eingegangen am 16. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die früher vielfach erörterte Frage, ob in den Molekülen der ungesättigten organischen Verbindungen sogenannte Lücken vorhanden, d. h. Valenzen eines oder mehrerer Kohlenstoffatome unausgeglichen sind, oder ob in ihnen Kohlenstoffatome immer mit mehr als einer ihrer Valenzen an einander gebunden sind, ist, wie es scheint in Folge der allgemeinen Annahme der letzteren Hypothese, seit längerer Zeit nicht mehr berücksichtigt worden. Die Nichtisolirbarkeit des Methylens und des Aethylidens $\text{CH}^3 \text{ --- CH}^<$ spricht allerdings gegen die Annahme ungesättigter Valenzen, aber man darf nicht vergessen, dass der positive Beweis, den das Kohlenoxyd uns liefert, schwerwiegender ist als alle negativen, und dass manche Isomerenverhältnisse, namentlich die Beziehungen zwischen der Maleinsäure und der Fumarsäure und zwischen der Citraconsäure und der Mesaconsäure sehr zu Gunsten der Ansicht sprechen, dass neben den scheinbar ungesättigten auch wirklich ungesättigte Verbindungen existiren können.

Eine Beobachtung, welche ich gelegentlich machte, dass nämlich die Hydrosorbinsäure sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoffsäure leicht und in ganz kurzer Zeit vollständig zur Monobromcapronsäure verbindet, dass aber die isomere und der Hydrosorbinsäure so ähnliche Brenzterebinsäure unter denselben Verhältnissen gar nicht angegriffen wird und selbst bei 100° keine nachweisbare Menge eines Additionsproduktes bildet, machte es mir wahrscheinlich, dass die Ursache eines so verschiedenen Verhaltens nicht darin liegen kann, dass die eine Säure nach der Formel: