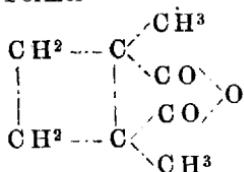


constituirt ist. Dem aus der Citronensäure direct entstehenden Anhydrid würde dann die Formel



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.

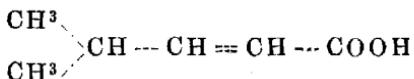
(Eingegangen am 16. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

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 $\text{CH}^3 - \text{CH}^{\text{<}}$ 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 Isomerieverhältnisse, 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:



die andere aber nach der Formel:



construirt ist. Da sich aber aus einer oder einigen Beobachtungen ein allgemeiner Schluss nicht ziehen lässt, beschloss ich in Gemeinschaft mit mehreren meiner Schüler das Verhalten einer möglichst grossen Zahl von ungesättigten Verbindungen gegen die Wasserstoffsäuren des Broms und Jods unter den gleichen Versuchsbedingungen eingehend zu studiren. Es liegen über dieses Verhalten schon manche Angaben vor, aber die wenigsten davon sind für meinen Zweck geeignet, weil für die Chemiker, welche sich mit diesem Gegenstand beschäftigt haben, der Schwerpunkt fast immer in der Gewinnung der Additionsprodukte lag und sie sich deshalb meistens nicht die Mühe gaben, die Bedingungen festzustellen, unter welchen die Addition stattfindet. Die allermeisten der seitherigen Versuche wurden mit Säuren von ungleicher Concentration direkt in zugeschmolzenen Röhren bei hoher Temperatur ausgeführt, ob zu der Vereinigung aber die angewandte Temperatur erforderlich ist, ob sie nicht auch schon bei weit niedrigerer Temperatur eintritt, darüber geben uns die wenigsten der beschriebenen Versuche Aufschluss. Diese Frage aber ist für meinen Zweck von hervorragender Bedeutung.

Eine Untersuchung, wie diese wird selbstverständlich längere Zeit in Anspruch nehmen und bevor nicht eine sehr grosse Anzahl von Beobachtungen gesammelt ist, wird es nicht räthlich sein, allgemeine Schlüsse zu ziehen. Ich beabsichtige die gewonnenen Resultate successive zu publiciren und möchte damit heute den Anfang machen.

Zu allen Versuchen dienten reine, bei 0° gesättigte Säuren.

1) Sorbinsäure $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^2$ (nach Versuchen von Hrn. Carl Stahl). Gepulverte Sorbinsäure löst sich in rauchender Bromwasserstoffsäure beim Schütteln vollständig klar auf. Lässt man diese Lösung in gut verschlossenen Gefässen bei gewöhnlicher oder niedrigerer Temperatur stehen, so scheidet sich nach einigen Stunden an der Oberfläche ein schwach gefärbtes Oel ab, welches nach mehrtägigem Stehen und öfterem Umschütteln allmählich untersinkt und erstarrt. Bei ruhigem Stehen scheiden sich aus der Lösung dann noch gut ausgebildete, nahezu farblose Krystalle ab. Diese Verbindung ist Dibromcapronsäure $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{Br}^2\text{O}^2$. Sie lässt sich durch Umkristallisiren aus Schwefelkohlenstoff, worin sie leicht löslich ist, reinigen und in farblosen, kompakten Krystallen erhalten. Schmelzp. 68° . In Wasser,

¹⁾ Es ist sehr wahrscheinlich, obgleich noch nicht mit der nöthigen Schärfe bewiesen, dass die Hydrosorbinsäure in normale Capronsäure übergeführt werden kann.

selbst in siedendem ist sie schwer löslich. Aus der heiss gesättigten Lösung scheidet sie sich beim Erkalten als Oel aus, welches auf Zusatz einer Spur der festen Säure sofort erstarrt. Bei längerem Erwärmen mit Wasser findet eine Zersetzung statt, die bis jetzt noch nicht genau studirt ist.

2) **Hydrosorbinsäure** $C_6H^{10}O^2$ (nach Versuchen von Hrn. Stahl). Die Hydrosorbinsäure löst sich in rauchender Bromwasserstoffsäure augenblicklich vollständig klar auf, schon nach einer halben Stunde aber beginnt die Lösung sich zu trüben, es sammelt sich auf der Oberfläche eine Oelschicht an, deren Abscheidung nach ungefähr dreistündigem Stehen beendigt ist. Das mit Wasser gewaschene und über Schwefelsäure getrocknete, nahezu farblose Oel ist reine **Monobromcapronsäure** $C_6H^{11}BrO^2$. Sie erstarrt bei 18^0 nicht. Durch Natriumamalgam wird ihr das Brom schon in der Kälte leicht entzogen, aber es entsteht keine Capronsäure, sondern eine Säure von der Zusammensetzung der Hydrosorbinsäure. Der Siedepunkt derselben wurde ein wenig höher als der der Hydrosorbinsäure gefunden, aber in jeder andern Hinsicht, namentlich auch in Bezug auf die Eigenschaften ihrer Salze gleicht sie so vollständig der Hydrosorbinsäure, dass sie wohl identisch mit derselben sein wird. Die Ursache dieses eigenthümlichen Verhaltens der Bromcapronsäure gegen Natriumamalgam liegt darin, dass sie schon durch sehr verdünnte kalte Natronlauge unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure zersetzt wird. Sie löst sich leicht in verdünnter Natronlauge und wird gleich nachher durch Säuren unverändert wieder abgeschieden, aber nach mehrstündigem Stehen scheidet sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nichts mehr ab und bei der Destillation der sauren Flüssigkeit geht dann Hydrosorbinsäure über. Ob die Reduction zu Capronsäure in saurer Lösung gelingt, ist bis jetzt noch nicht entschieden. Anlagerung und Abspaltung des Bromwasserstoffs erfolgen, wie aus diesen Versuchen hervorgeht, mit der gleichen Leichtigkeit.

3) **Brenzterebinsäure** $C_6H^{10}O^2$. Die Lösung dieser Säure in Bromwasserstoffsäure findet ebenfalls momentan und unter Freiwerden von Wärme statt, aber man mag viel oder wenig Bromwasserstoffsäure anwenden, immer bleibt die Flüssigkeit selbst nach wochenlangem Stehen klar und scheidet auch auf Zusatz von Wasser nichts ab. Erwärmt man die nach mehrtägigem Stehen mit Wasser vermischt Lösung so geht mit den Wasserdämpfen unveränderte Brenzterebinsäure über, und wenn man die nicht mit Wasser versetzte Lösung in einer flachen Schale auf dem Wasserbade verdunstet, bleibt kein Rückstand. Aus diesen Beobachtungen darf wohl der Schluss gezogen werden, dass eine Vereinigung der Brenzterebinsäure mit Bromwasserstoff nicht stattgefunden hat. Das Resultat war nicht

wesentlich anders, als die Brenzterebinsäure einige Stunden mit rauchender Bromwasserstoffsäure in zugeschmolzener Röhre im Wasserbad erwärmt wurde.

4) **Methacrylsäure** $C^4H^6O^2$ (nach Versuchen von Hrn. Ludwig Paul). Das Verhalten der Methacrylsäure ist dem der Hydroxobinsäure ähnlich. Schon bei 0° löst sie sich in Bromwasserstoffsäure leicht auf, und nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung eines krystallisierten Additionsproduktes, aber fast gleichzeitig scheidet sich ein dickes Oel ab, welches neben Schwefelsäure und Kalihydrat zu einer amorphen, harzähnlichen, festen Masse erstarrt. Diese ist keine Brombuttersäure sondern ein durch Polymerisierung gebildetes Produkt. Es ist schon früher erwähnt worden, dass die Methacrylsäure grosse Neigung besitzt, in solche harzige Substanzen überzugehen. Die in dieser Masse eingebetteten Krystalle scheinen die bekannte Monobromisobuttersäure zu sein, konnten bis jetzt aber noch nicht ganz rein erhalten werden.

Glatter verläuft die Einwirkung der rauchenden Jodwasserstoffsäure. Die Methacrylsäure löst sich darin ebenfalls bei 0° leicht auf und nach einigen Stunden beginnt die Abscheidung grosser, farbloser Prismen, wie es scheint rhombischen Systems, die der Analyse zufolge reine Jodisobuttersäure $C^6H^7JO^2$ sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 37° .

Beiläufig mag hier erwähnt werden, dass die Methacrylsäure durch Natriumamalgam in der Kälte sehr leicht und vollständig in Isobuttersäure verwandelt wird.

5) **Fumarsäure** $C^4H^4O^4$ (nach Versuchen von Hrn. Ludwig Dorn). Rauchende Bromwasserstoffsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Fumarsäure ein, selbst nach mehrtägigem Stehen findet weder Auflösung noch Vereinigung statt. In zugeschmolznen Röhren bei 100° bildet sich Monobrombernsteinsäure (Schmelz. 160°) aber die Umwandlung ist selbst nach vieltägigem Erwärmen eine unvollständige, immer blieben erhebliche Quantitäten von Fumarsäure unverändert.

6) **Maleinsäure** $C^4H^4O^4$ (nach Versuchen von Hrn. Dorn). Reine Maleinsäure zeigt gegen rauchende Bromwasserstoffsäure ein sehr eigenthümliches Verhalten. Sie löst sich darin leicht auf, aber bevor noch die letzten festen Partikelchen verschwunden sind, scheiden sich aus der Flüssigkeit kleine, farblose Nadeln ab, deren Quantität sehr rasch zunimmt, so dass nach kurzer Zeit die ganze Masse in einen dicken Krystallbrei verwandelt ist. Die abgeschiedenen Krystalle sind bromfrei und bestehen aus reiner Fumarsäure. Es ist beachtenswerth, dass diese Umwandlung der Maleinsäure in die isomere Fumarsäure, welche Kekulé, der destillirte Bromwasserstoffsäure benutzte, erst

bei Siedehitze beobachtete, schon bei einer Temperatur von 0° in wenigen Minuten erfolgt. Das reine Maleïnsäureanhydrid löst sich bei 0° noch leichter als die Maleïnsäure in rauchender Bromwasserstoffssäure, die Lösung bleibt mehrere Minuten klar, dann beginnt sie sich zu trüben und nach kurzer Zeit ist sie ebenfalls zu einem Brei von Fumarsäure erstarrt. Gegen rauchende Jodwasserstoffssäure verhält sich die Maleïnsäure genau ebenso. Wir hoffen durch weitere Versuche Aufschluss über den bei diesen Umwandlungen stattfindenden chemischen Prozess zu erhalten.

Tübingen, Januar 1876.

28. Jos. Boehm: Ueber Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern.

(Eingegangen am 20. Januar; verlesen in der Sitzung v. Herrn Oppenheim.)

Bei Versuchen über die kürzeste Frist, innerhalb welcher unter günstigen Bedingungen in den Chlorophyllkörnern der Feuerbohne Stärke gebildet wird, kam ich zu folgenden Resultaten:

1) die bisherige Ansicht, dass alle Stärke, welche in entstärkten Chlorophyllkörnern von Pflanzen auftritt, wenn diese dem vollen Tageslichte ausgesetzt werden, ein unmittelbares Assimilationsprodukt der Kohlensäure sei, ist unrichtig.

2) Jene Lichtintensität, welche hinreicht, um grüne Pflanzen zur Zerlegung der Kohlensäure zu befähigen, bewirkt auch eine Wanderung der Stärke aus dem Stengel in die Chlorophyllkörner.

3) In directem Sonnenlichte erfolgt bei *Phaseolus multiflorus* der Transport einer nachweisbaren Stärkemenge aus dem Stengel in die Chlorophyllkörner der Blätter schon innerhalb 10 bis 15 Minuten.

4) Versuche über autochtonen Stärkebildung (in Folge unmittelbarer Assimilation der Kohlensäure) in den Chlorophyllkörnern können nur mit völlig stärkefreien Pflanzen oder entstärkten abgeschnittenen Blättern gemacht werden.

5) Die Entstärkung abgeschnittener Blätter (oder Blattstücke) der Feuerbohne erfolgt in schwachem diffusen Tageslichte oder im dunkeln ebenso schnell wie jener, welche mit der unversehrten Pflanze in Verbindung blieben. Nicht sehr amyllumreiche Blätter werden auch entstärkt, wenn sie in grösseren, offenen Gefässen ganz oder theilweise unter Wasser getaucht werden, nicht aber in sauerstofffreiem Wasser, oder in reinem Stickstoff oder Wasserstoffgas.

6) Noch in Wachsthum begriffene, abgeschnittene und entstärkte Blätter von bei schwacher Beleuchtung gezogenen Feuerbohnen bilden