Berechnung, so verwerflich ist der falsche Schein einer Genauigkeit, die wir bis jetzt nicht erreicht haben und noch nicht erreichen können.

Ueber die Constitution der Citronensäure;

von *L. Pebal*,

Assistenten am chemischen Laboratorium des Joanneums zu Graz.

I.

Der gegenwärtigen Arbeit, als dem Anfange einer größeren Versuchsreihe, liegt die Absicht zu Grunde, neben Erweiterung unserer Kenntnisse über die Constitution mehrbasischer Säuren im Allgemeinen, den Zusammenhang gewisser, schon durch ihr gemeinschaftliches Vorkommen als Glieder einer natürlichen Familie characterisirter, Säuren aufzufinden.

In der durch massenhaftes Auftreten so wichtigen sogenannten Weinsäuregruppe schien die Citronensäure, durch Atomenzahl sowohl, wie durch eine große Menge bereits studirter Zersetzungsproducte als Verbindung höherer Ordnung characterisirt, der Untersuchung als tauglicher Ausgangspunkt zu dienen.

Die Literatur der Citronensäure bietet eine eben nicht sehr leicht zu überschauende Summe von Thatsachen und theoretischen Ansichten; ich glaubte daher eine kurze Schilderung derselben passend vorzuschicken.

Berzelius, dem die ersten gründlicheren Untersuchungen dieses Gegenstandes zu danken sind, glaubte die in neutralen Salzen an Basen gebundene Citronensäure durch die Formel $C_4 H_2 O_4$ ausdrücken zu müssen *). Diese Ansicht schien durch

*) Afhandlingar i Physik etc. V, 562. Kongl. Vetensk. Academiens Handling. f. 1832 und Pogg. Annal. XXVII, 281. Diese Ann. V, 129. Schreiben von Liebig an Berz. Ebendaselbst V, 134. Antw. v. Berz. Ebendas. V, 137.

einen Versuch unterstützt zu werden, wonach sich für die aus einer bei 100° gesättigten Lösung von Citronensäure beim Erkalten gewonnenen Krystalle die Formel $\text{HO} \cdot \text{C}_4 \text{H}_2 \text{O}_4$ ergeben hätte. Während diesen durch Anwendung einer Temperatur von 100° kein Wasser entzogen werden konnte, verlor die aus einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung krystallisirte Säure, nach der Formel $\text{HO} \cdot \text{C}_6 \text{H}_3 \text{O}_6 + \text{aq.}^*)$ zusammengesetzt betrachtet, bei 100° ein Aequivalent Wasser, und enthielte somit nach der Entwässerung, auf das vorhin angenommene Atomgewicht der Citronensäure bezogen, $\frac{1}{3}$ Aequivalent Wasser weniger, als die ebenfalls bei 100° getrockneten, aus heifs gesättigter Lösung beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle. Gewisse Verbindungen erhielten die einfachste Bezeichnung, wenn für die darin enthaltene wasserfreie Citronensäure theils die Formel: $\text{C}_3 \text{H}_3 \text{O}_3$ (H als Atom betrachtet), theils $\text{C}_5 \text{H}_5 \text{O}_5$ angenommen wurde. Die Erklärung dieses ungewöhnlichen Verhaltens durch die Voraussetzung mehrerer Modificationen der Citronensäure, gegründet in der Polymerie der Atomengruppe C HO , schien daher wenigstens als Anhaltspunkt dienen zu können.

Zudem beobachtete Berzelius, dafs sämmtliche nach der Formel $\text{MO} \cdot \text{C}_4 \text{H}_2 \text{O}_4$ zusammengesetzte Salze bei höherer Temperatur $\frac{1}{3}$ Aequivalent Wasser abgaben, welches jedoch von den Salzen in Berührung mit Wasser leicht wieder aufgenommen wurde. Mit der eben erwähnten Ansicht über die Constitution der Citronensäure konnte Berzelius keine andere Erklärung dieses anomalen Verhaltens einen, als die, wonach das Drittelatom Wasser aus den Bestandtheilen der Säure gebildet, das Entstehen von Salzen wenigstens zweier verschiedenen Säuren bedinge, welche aber mit Wasser zusammengebracht die Citronensäure wieder restituirten. Liebig, durch ganz unabweisbare

*) Prout : Pogg. Ann. XII, 271.

Gründe zur Annahme mehrbasischer organischer Säuren bewogen *), brachte die Lösung dieses Räthsels, welches die Aufmerksamkeit der Chemiker in hohem Grade erregt hatte.

Betrachtet man die Citronensäure als dreibasisch, so ergeben sich folgende Formen für die erwähnten Verbindungen :

$$\left. \begin{array}{l} \text{HO} \\ \text{HO} \\ \text{HO} \end{array} \right\} \text{C}_{12} \text{H}_5 \text{O}_{11} + 2 \text{ aq.}, \text{ aus einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung krystallisirt.}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{HO} \\ \text{HO} \\ \text{HO} \end{array} \right\} \text{C}_{12} \text{H}_5 \text{O}_{11} + \text{aq.}, \text{ nach Berzelius aus heifs gesättigter Lösung erhalten.}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{HO} \\ \text{HO} \\ \text{HO} \end{array} \right\} \text{C}_{12} \text{H}_5 \text{O}_{11}, \text{ die erste Verbindung bei } 100^\circ \text{ getrocknet.}$$

In den Salzen ist das Hydratwasser ganz oder zum Theil durch Metalloxyde ersetzt.

Obschon Berzelius als entschiedener Gegner dieser Theorie sich kund gab **), brachte sich dennoch die Macht der dafür sprechenden Gründe zur Geltung, so dafs heutzutage nur wenige Chemiker an der Existenz mehrbasischer organischer Säuren zweifeln werden.

Demungeachtet konnte man sämtliche Anomalien bei der Citronensäure nicht als aufgeklärt betrachten. Dahin gehörte das räthselhafte Verhalten der aus heifs concentrirter Lösung erhaltenen Citronensäure, welche nach Berzelius das den Gehalt der bei 100° getrockneten gewöhnlichen Säure übersteigende Wasser bei 100° nicht verlieren sollte. Schon durch Marchand ***) wurde das Bestehen einer solchen Verbindung

*) Dumas und Liebig : Compt. rend. V, 863. Liebig : Diese Ann. XXVI, 113.

**) Berzelius an Pelouze : Compt. rend. VI, 629. Note v. Pelouze : ebendasselbst 644. Dumas an Berzelius : ebendas. 1838, Nro. 21. Antw. v. Liebig a. d. Brief v. Berz. ebendas. Nro. 22. Liebig a. d. Präs. d. par. Acad. ebendas. Nro. 24.

***) Journ. f. pr. Ch. XXIII, 60.

sehr in Frage gestellt. Bemüht sie darzustellen erhielt Marchand unter den mehrfach erwähnten Umständen Krystalle, deren Habitus von dem der gewöhnlichen verschieden war, und die bald nach dem Entfernen aus der Mutterlauge analysirt zwar nach der Formel $\text{HO} \cdot \text{C}_4 \text{H}_2 \text{O}_4$ zusammengesetzt zu seyn schienen, aber schon im Vacuo über Schwefelsäure, ohne ihre Durchsichtigkeit einzubüßen, 2,2 pC. Wasser verloren. Nach Vertreibung dieses Wassers, welches als anhängende Feuchtigkeit betrachtet werden mußte, waren die Krystalle entsprechend der bei 100° getrockneten gewöhnlichen Citronensäure nach der Formel $3 \text{HO} \cdot \text{C}_{12} \text{H}_8 \text{O}_{11}$ zusammengesetzt.

Um der Nichtexistenz der Berzelius'schen Modification der Citronensäure vollends gewiß zu seyn, versuchte ich ebenfalls dieselbe darzustellen.

Eine wässrige Lösung von gewöhnlicher Citronensäure über einem Luftbade bei 100° zur Krystallhaut abgedampft, schied über Nacht Krystalle von denselben Eigenschaften aus, wie sie Marchand an den seinigen beobachtet hat. 1,1054 Grm. dieser Krystalle, welche ohne ihre Durchsichtigkeit einzubüßen mehrere Tage an der Luft gelegen hatten, verloren in Pulverform bei 100° getrocknet 0,0053 Grm. oder 0,48 pC. der angewandten Substanz an Wasser. 0,3028 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0,4178 Grm. Kohlensäure und 0,1137 Grm. Wasser. Somit in 100 Theilen :

Kohlenstoff	37,61
Wasserstoff	4,16.

Die Formel $3 \text{HO} \cdot \text{C}_{12} \text{H}_8 \text{O}_{11}$ verlangt 37,50 pC. Kohlenstoff und 4,17 pC. Wasserstoff.

Die Beobachtung Marchand's findet also, wie zu erwarten stand, in meinem Versuche ihre volle Bestätigung. Jeder Zweifel muß übrigens schwinden, wenn man erwägt, daß der Versuch, durch welchen Berzelius seine Ansicht zu begründen glaubte *),

*) Pogg. Ann. XXVII, 300. Vergl. Journ. f. pr. Ch. XXIII, 66.

viel eher geeignet ist, die Richtigkeit der Beobachtung Marchand's zu beweisen.

Die Entscheidung der Frage über die Mehrbasicität der Citronensäure hing wesentlich mit dem Beweise zusammen, daß die vollkommen von Wasser befreiten Salze wirklich noch Citronensäure enthielten, und daß somit dieses bei vielen Salzen erst bei sehr hoher Temperatur zu entfernende Wasser nicht zur Constitution der Säure gehöre.

Berzelius strebte nun, seine Ansicht, daß die nach Liebig wasserfreien Salze Zersetzungsproducte der Citronensäure enthielten, vorzüglich an dem neutralen citronensauren Silberoxyd zu begründen, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur die Zusammensetzung $3 \text{ AgO} \cdot \text{C}_{12} \text{ H}_5 \text{ O}_{11}$ erlangt *), nur unter besondern Vorsichten mit einem Aequivalente Wasser verbunden dargestellt werden kann **), und deshalb als vorzüglichster Grund gegen die Berzelius'sche Formel der Citronensäure $\text{HO} \cdot \text{C}_4 \text{ H}_2 \text{ O}_4$ angeführt wurde.

Um Wasseraufnahme zu verhüten, zerlegte Berzelius das Silbersalz unter Weingeist mit sehr starker Chlorwasserstoffsäure***). Berzelius konnte nun in der Lösung neben Citronensäure eine davon verschiedene erkennen, welche er für Aconitsäure hielt.

Ich will mich vorläufig enthalten, auf diesen Versuch Schlüsse zu bauen, und nur bemerken, wie der Umstand, daß durch die *energische* Zerlegung eines Salzes (und eine solche muß die mit concentrirter Salzsäure wohl genannt werden) Zersetzungsproducte der organischen Säure resultiren, noch nicht hinreichen dürfte zum Beweise, daß diese als solche in dem Salze enthalten waren.

*) Liebig : Diese Annalen XXVI, 118.

**) Berzelius : Ebendaselbst XXXI, 26.

***) Diese Annalen XXXI, 27. Compt. rend. 1839, VIII, 352. Uebers. in Journ. f. pr. Chem. XVII, 178.

Die zur Feststellung des Atomgewichtes der Citronensäure unternommene Untersuchung ihres Aethers führte zu neuen Anomalien.

Dumas *) fand seinen Aether, dessen Darstellungsweise ich aber nirgends erwähnt gefunden habe, entsprechend der Liebig'schen Theorie, nach der Formel $3 \text{ AeO} \cdot \text{C}_4 \text{ H}_2 \text{ O}_4$ zusammengesetzt.

Die Art der Bereitung sowohl, wie die Zusammensetzung und die übrigen Eigenschaften, lassen kaum einen Zweifel übrig, daß der von Marchand **) dargestellte Aether identisch sey mit dem von Crasso ***) entdeckten Aconitsäureäther $\text{AeO} \cdot \text{C}_4 \text{ H}_2 \text{ O}_4$.

Bemerkenswerther ist die Constitution des von Malaguti †) und Heldt ††) auf verschiedene Weise erhaltenen Aethers, für welchen sie aus ihren Analysen die Formel $\text{AeO} \cdot \text{C}_4 \text{ H}_2 \text{ O}_4$ ableiten konnten. Nimmt man an, daß diese Verbindung, wie aus einem Versuche Malaguti's †††) hervorzugehen scheint, wirklich Citronensäure enthält, so bleibt nur die Wahl zwischen der Formel $\text{HO} \cdot \text{C}_4 \text{ H}_2 \text{ O}_4$ für die Citronensäure, oder der Voraussetzung, daß es Verbindungen zusammengesetzter Aether mit Wasser gäbe: Annahmen, von denen die erste gewiß unangemessen ist, und die letztere der Analogie entbehrt. Die Unwahrscheinlichkeit des Bestehens solcher Verbindungen der Citronensäure geht auch hervor aus der Zusammensetzung der

*) Compt. rend. 1839, VIII, 528.

**) Journ. f. pr. Ch. XX, 318.

***) Diese Annalen XXXIV, 59. Ich muß bemerken, daß die Angabe, wonach durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine weingeistige Lösung von Citronensäure keine Aetherbildung erfolge, nicht richtig ist.

†) Diese Annalen XXI, 267.

††) Ebendasselbst XLVII, 195.

†††) Ebendas. XXI, 272.

von Evre *) und in der jüngsten Zeit von Demondesir **) dargestellten Aether der Methylreihe. Die Verbindungen von Evre haben die Formeln $3 \text{ MeO} \cdot \text{C}_{12} \text{ H}_5 \text{ O}_{11}$ und $2 \text{ MeO} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_{12} \text{ H}_5 \text{ O}_{11}$. Die nebst diesen von Demondesir gewonnene Verbindung (l'acide citromonomethylique), worüber keine Analyse vorliegt, ist höchst wahrscheinlich nach der Formel $\text{MeO}_2 \cdot 2 \text{ HO} \cdot \text{C}_{12} \text{ H}_5 \text{ O}_{11}$ zusammengesetzt, und muß demnach 2 Aequivalente Basis sättigen.

Bezüglich der inneren Constitution betrachten Dumas und Piria **), gestützt auf einen Versuch von Gay-Lussac, welcher durch Erhitzen von Citronensäure mit Kalihydrat essigsaures und oxalsaures Kali erhielt, die Citronensäure als eine gepaarte Verbindung :

worin Wasserstoff eines Atoms Essigsäure durch das Radical der Oxalsäure ersetzt wäre. Die Dreibasicität erklären sie dadurch, daß jede dieser Gruppen für sich ein Atom Basis zu sättigen vermöchte.

Ich glaube kaum, daß ein so energisches Reagens, wie Kalihydrat mit Anwendung einer höheren Temperatur, sehr geeignet seyn dürfte, um die näheren Bestandtheile einer so complexen Verbindung zu ermitteln, besonders wenn man erwägt, daß nach den Versuchen von Berzelius, Crasso u. a. sehr leicht Spaltungen in anderem Sinne erfolgen. Ebenso wenig läßt sich aus den von Plantamour †) und Cahours ††) durch Einwirkung von Chlor und Brom auf das Hydrat und

*) Compt. rend. XXI, 1441.

**) Ebendas. XXXIII, 227.

***) Annales de chim. et de phys. Juillet 1842.

†) Berzelius, Lehrbuch 5. Auflage IV, 153.

††) Ann. ch. phys. [3] XIX, 484.

gewisse Salze der Citronensäure erhaltenen Zersetzungsproducten vorläufig ein Schlufs auf die Constitution derselben ziehen, da der Zusammenhang dieser Körper mit der Citronensäure noch keineswegs aufgeklärt ist.

Nach dem Allem glaube ich, dafs es überflüssig wäre, eine Wiederaufnahme der Untersuchung weiter zu motiviren.

Herr Prof. Gottlieb hielt die Anilide als vorzüglich geeignet, über die Constitution der entsprechenden Säuren Aufklärung zu erlangen, und veranlafste mich zu den Versuchen, deren Ergebnisse ich im Folgenden mittheile.

Anilide der Citronensäure.

Da im Beginn meiner Arbeit kein krystallisirtes Anilinsalz der Citronensäure den Versuchen als Ausgangspunkt diente, wurde geradezu krystallisirte Citronensäure gepulvert mit einem kleinen Ueberschusse *) von wasserhaltigem Anilin, wie solches unter Wasser als öltiger Körper sich abscheidet, in einem mittelst eines Oelbades erhitzten Glaskolben längere Zeit einer Temperatur von 140 bis 150° ausgesetzt. Als bei fortgesetzter Einwirkung die Blasenbildung, welche durch Entweichen von Wasser und etwas Anilin veranlafst wurde, spärlich zu werden anfang, wurde die Operation unterbrochen, die nach dem Erkalten zu einem braunrothen Glase erstarrte Substanz mit Wasser ausgekocht, der inzwischen undurchsichtig und nach dem Trocknen zu einem blafsgelben Pulver gewordene Rückstand in concentrirtem Weingeist gelöst, und mit Thierkohle entfärbt. Der wässrige Auszug schied nach dem Verdampfen in geringer Menge eine saure krystallinische Masse aus, welche ich für die später zu beschreibende Citromonanilsäure erkannte.

*) Die Substanzen wurden lediglich nach dem Augenmaafse gemischt. Den Resultaten nach zu urtheilen, dürfte etwas mehr Anilin vorhanden gewesen seyn, als zur Bildung des neutralen Salzes erforderlich gewesen wäre.

Aus der weingeistigen Lösung krystallisirten drei verschiedene Substanzen, von denen zwei die Form dünner Prismen, die dritte die Gestalt sechsseitiger Tafeln hatten. Die Prismen unterschieden sich bald dadurch, daß die einen von ihnen unter einer Glocke über Schwefelsäure stehend undurchsichtig und matt wurden, während die andern unverändert blieben. Die größte Masse derselben bestand aus :

Citronanilid.

Dieses ist sehr schwer oder ganz unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kochendem Weingeist, aus dem es beim freiwilligen Verdampfen in farblosen, flachen und rechtwinklig abgestutzten Prismen krystallisirt, welche etwa die Länge von 3mm erreichen. Sie sind bisweilen sehr fein, meistens concentrisch angeordnet, längs-gestreift und besitzen Perlmutterglanz. Ihre Lösung reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Mit Kalilauge von 1,27 spec. Gew. oder concentrirter Ammoniakflüssigkeit gekocht, erfahren sie keine sichtliche Veränderung. Man kann daher diesen Weg einschlagen, um sie von den etwa anhängenden sechsseitigen Tafeln zu befreien, welche dadurch gelöst werden. Ueber Schwefelsäure verlieren die lufttrocknen Krystalle nichts an Gewicht.

Zu den folgenden Analysen dienten sämmtlich Substanzen von verschiedener Bereitung.

- I. 0,327 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben, mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt *), 0,8282 Grm. Kohlensäure und 0,1686 Grm. Wasser.
- II. 0,3255 Grm. gaben 0,8234 Grm. Kohlensäure und 0,1657 Grm. Wasser.

*) Sämmtliche in dieser Abhandlung angeführte Analysen sind in der Weise ausgeführt.

Diese Substanz lieferte nach der von Gottlieb vorgeschlagenen Methode Stickstoff und Kohlensäure in dem Verhältnisse von 2,23 zu 34,42.

III. 0,3133 Grm. gaben 0,7929 Grm. Kohlensäure und 0,1595 Grm. Wasser.

IV. 0,2702 Grm. von den feinen Nadeln gaben 0,6853 Grm. Kohlensäure und 0,1368 Grm. Wasser.

V. 0,3176 Grm. solcher Nadeln gaben 0,8053 Grm. Kohlensäure und 0,1591 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	berechnet		gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C ₄₈	288	69,06	69,08	69,00	69,01	69,17	69,14 *)
H ₂₃	23	5,52	5,72	5,65	5,65	5,62	5,57
N ₃	42	10,07	—	10,43	—	—	—
O ₈	64	15,35	—	—	—	—	—
	417	100,00.					

Dieser Körper läßt sich betrachten als dreibasisch-citronensaures Anilin weniger sechs Aequivalenten Wasser.

Citrobianil.

Ich habe vorhin erwähnt, daß mit dem Anilide zugleich sechsseitige Blättchen erhalten werden. Sie stellen das Anil der Citronensäure dar. Zur Bereitung dieser Verbindung für sich dürfte es rathlich seyn, ein Gemenge von Citronensäure mit Anilin in dem Verhältnisse, wie es zur Bildung eines zweibasischen Salzes dienen würde, so lange einer Temperatur von 150° aus-

*) Diese vielleicht überflüssig zahlreich erscheinenden Analysen dienen zum Nachweise der Identität der unter gewissen Verhältnissen in den Dimensionen Verschiedenheiten zeigenden Krystalle.

zusetzen, als noch merkliche Entwicklung von Wassergas stattfindet. Die gefärbten Krystalle können durch Behandlung ihrer weingeistigen Lösung mit Thierkohle und Umkrystallisiren gereinigt werden. Die Lösung der vollkommen reinen Substanz in Weingeist, welche die Farbe des Lackmuspapieres nicht verändert, scheidet beim freiwilligen Verdampfen farblose sechsseitige Blättchen oder Tafeln aus, deren Durchmesser etwa 5mm erreicht. Diese sind durchsichtig, sehr schwer in Wasser, leicht in kochendem Weingeist löslich, und werden durch längeres Behandeln mit siedender concentrirter Ammoniakflüssigkeit unter Lösung in die entsprechende Anilsäure übergeführt. Ueber Schwefelsäure gestellt verlieren die lufttrocknen Krystalle keinen Theil ihres Gewichtes.

0,3473 Grm. gaben 0,8471 Grm. Kohlensäure und 0,1574 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen genau zu der Formel $C_{36} H_{16} N_2 O_8$; sie verlangt in 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	36	216	66,66	66,51
Wasserstoff	16	16	4,94	5,04
Stickstoff	2	28	8,64	—
Sauerstoff	8	64	19,76	—
Citrobianil	1	324	100,00.	

Das Citrobianil kann aus dem zweibasisch-citronsauren Anilin durch Austritt von sechs Aequivalenten Wasser entstanden gedacht werden :

Die mit dem Citronanilid und Citrobianil gemeinschaftlich erhaltenen, schief abgestutzten, vierseitigen Nadeln, welche sich durch die Eigenschaft, über Schwefelsäure gestellt zu verwittern, auszeichnen, verloren bei 100° ungefähr 1,08 pC. ihres Gewichtes im lufttrocknen Zustande. 0,2719 Grm. der bei 100°

getrockneten Substanz gaben 0,665 Grm. Kohlensäure und 0,1224 Grm. Wasser, entsprechend 66,71 pC. Kohlenstoff und 5,0 pC. Wasserstoff. Die Zusammensetzung stimmt genau mit der des Citrobianils überein; da mir aber eine zu geringe Menge des Körpers zu Gebote stand, um sein anderweitiges Verhalten zu studiren, so fühle ich mich vorläufig nicht in der Lage, ihre Identität mit Sicherheit aussprechen zu können.

Citrobianilsäure.

Wird das Anil mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit gekocht, so entsteht unter allmählicher Auflösung das Ammoniaksalz der entsprechenden Anilsäure. Die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, läßt das Hydrat der Säure als käsigen Niederschlag fallen. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt noch eine geringe Menge der Säure in kleinen Wärrchen. Die weingeistige Lösung des ausgewaschenen Niederschlages, welche blaues Lackmuspapier röthet, scheidet die Säure in Form von seideglänzenden weichen und um mehrere Mittelpunkte angeordneten Nadeln aus, welche leicht in Weingeist, schwer durch Wasser gelöst werden. Die Säure schmilzt ungefähr bei 153° und verwandelt sich unter Wasserabgabe in das Anil. Der geschmolzene Rückstand, in Weingeist gelöst, gab die bekannten sechsseitigen Tafeln.

0,2957 Grm. der Säure, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,684 Grm. Kohlensäure und 0,1442 Grm. Wasser.

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung in 100 Theilen :

		berechnet		gefunden
36 Aeq.	Kohlenstoff	216	63,16	63,07
18 "	Wasserstoff	18	5,26	5,41
2 "	Stickstoff	28	8,19	—
10 "	Sauerstoff	80	23,39	—
1 "	Citrobianilsäure	342	100,00.	

Die Citrobianilsäure entsteht somit aus dem Anil durch Aufnahme von 2 Aeq. Wasser :

und ist zweibasisch-bicarbonensaures Anilin weniger 4 Aeq. Wasser:

Citrobianilsaures Silberoxyd. Eine neutrale Lösung der Säure in verdünnter Ammoniakflüssigkeit gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Löschpapier geprefst, und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

0,4085 Grm. gaben 0,716 Grm. Kohlensäure und 0,1422 Grm. Wasser.

0,4628 Grm. hinterliessen 0,1111 Grm. Silber.

Daraus ergibt sich die Formel $AgO \cdot C_{36} H_{17} N_2 O_9$. Diese verlangt in 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	36	216	48,10	47,81
Wasserstoff	17	17	3,78	3,87
Stickstoff	2	28	6,23	—
Sauerstoff	10	80	17,82	—
Silber	1	108,1	24,07	24,01
Citrobianils. Silberoxyd	1	449,1 100,00.		

Barytsalz. In der wässerigen neutralen Lösung der Säure mit Ammoniak brachte Chlorbarium einen weissen amorphen Niederschlag hervor. Dieser gewaschen, zwischen Fließpapier geprefst und bei 80° getrocknet, sintert bei 100° zusammen und zieht an der Luft Feuchtigkeit an. 0,4694 Grm. des bei 80° getrockneten Salzes gaben 0,1117 Grm. kohlensauen Baryt, welche 18,48 Procenten Baryt entsprechen. Die Formel $BaO \cdot C_{36} H_{17} N_2 O_9$ verlangt 18,68 pC. Baryt.

Anilinsalz. Citrobianilsäure wurde mit wasserhaltigem Anilin in der Wärme digerirt. Beim Verdunsten der Lösung krystal-

lisirte das Salz in farblosen, durchsichtigen Blättchen, welche über Schwefelsäure nur sehr unbedeutend an Gewicht verloren.

0,3007 Grm. gaben 0,7273 Grm. Kohlensäure und 0,1592 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	Aeq.	Theorie		Versuch
Kohlenstoff . . .	48	288	66,21	66,18
Wasserstoff . . .	25	25	5,75	5,89
Stickstoff . . .	3	42	9,65	—
Sauerstoff . . .	10	80	18,39	—
Citrobianils. Anilin	1	435	100,00.	

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel

Ueber das Verhalten dieser Substanz in höherer Temperatur später.

Die Citrobianilsäure ist demnach eine einbasische Säure und kann durch die Formel

ausgedrückt werden.

Einbasisch-citronensaures Anilin.

Eine weingeistige Lösung von Citronensäure mit der geeigneten Menge wenig Wasser haltigen Anilins gemengt, trocknet im Vacuo über Schwefelsäure zu einer dickflüssigen braunrothen Masse ein. Nach ziemlich langer Zeit erst bilden sich darin krystallinische Ausscheidungen, welche unter Ausblühung endlich die ganze Masse umfassen. Diese zerdrückt man in einer Reibschale unter Zusatz von wenig Weingeist, preßt die Flüssigkeit durch Leinwand ab und krystallisirt die Masse aus starkem Weingeist unter einer Glocke über Schwefelsäure um. Das Salz besteht dann aus feinen, zu Drusen vereinigten Nadeln, welche schon etwas unter 100° schmelzen, leicht in Weingeist und noch viel leichter in Wasser löslich sind. Zuweilen bilden die sehr

feinen Nadeln nach dem Abfließen der Mutterlauge eine Art schaumiger Masse.

I. 0,295 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,5453 Grm Kohlensäure. Der Wasserstoff ging verloren.

II. 0,2822 Grm. gaben 0,5257 Grm. Kohlensäure und 0,1388 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

		berechnet		gefunden	
				I.	II.
24	Aeq. Kohlenstoff .	144	50,53	50,41	50,81
15	„ Wasserstoff .	15	5,26	—	5,46
1	„ Stickstoff . .	14	4,91	—	—
14	„ Sauerstoff . .	112	39,30	—	—
1	„ citronens. Anilin	285	100,00.		

Die Zusammensetzung dieses Salzes kann man sich demnach versinnlichen durch die Formel

Die beiden andern Anilinsalze scheinen keine Neigung Krystallform anzunehmen zu besitzen. Ich habe mich daher mit ihrer Darstellung nicht beschäftigt.

Einbasische Citromonanilsäure.

Wird das eben beschriebene Salz in einer durch ein Luft- oder Oelbad erhitzten Schale bei 140 bis 150° geschmolzen, so erstarrt, nachdem Wasser entwichen, die rückbleibende Masse zum großen Theil schon in der hohen Temperatur, zum Theil beim Erkalten zu einem krystallinischen Körper. Dieser löst sich sehr leicht in Wasser, wofern ein Ueberschuß von Anilin vermieden wurde, und scheidet sich daraus beim freiwilligen Verdampfen zum Theil in krystallinischen Kügelchen, häufiger in Form warziger, aus kleinen Prismen bestehenden Krusten ab.

Durch Behandlung ihrer Lösung in Wasser mit Thierkohle und Umkrystallisiren können dieselben farblos dargestellt werden. Auch von Weingeist werden sie leicht aufgenommen, und röthen in ihren Lösungen blaues Lackmuspapier.

- I. 0,3297 Grm. der krystallinischen Drusen, welche über Schwefelsäure nur sehr wenig an Gewicht verloren hatten, gaben 0,6969 Grm. Kohlensäure und 0,1352 Grm. Wasser.
- II. 0,2947 Grm. ähnlicher Krystalle, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,623 Grm. Kohlensäure und 0,1227 Grm. Wasser.
- III. 0,2948 Grm. der kugelförmigen Krystalle gaben 0,6252 Grm. Kohlensäure und 0,122 Grm. Wasser.

Die Säure besteht also in 100 Theilen aus :

Aeq.	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C ₂₄	144	57,83	57,66	57,65	57,83
H ₁₁	11	4,42	4,55	4,61	4,58
N ₁	14	5,62	—	—	—
O ₁₀	80	32,13	—	—	—
	<hr/> 249 100,00.				

Zieht man von der Zusammensetzung des einbasisch-citronensauren Anilins 4 Aeq. Wasser ab, so erhält man obige Atomenzahl :

Silberoxydsalz dieser Säure. Eine Lösung der Säure in Weingeist mit Ammoniak neutralisirt, gab mit einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag. Davon abfiltrirt schied die Lösung nach einiger Zeit krystallinische Kügelchen aus, während sich diesen noch in geringer Menge eine pulverige Substanz beigesellte. Nachdem die letztere durch Abschlämmen beseitigt erschien, wurden die gepulverten Kügelchen über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

0,4656 Grm. gaben 0,6824 Grm. Kohlensäure und 0,1201 Grm. Wasser.

0,5109 Grm. liefen 0,158 Grm. Silber zurück.

In 100 Theilen :

		berechnet		gefunden
24 Aeq.	Kohlenstoff	144	40,43	39,97
10 "	Wasserstoff	10	2,81	2,86
1 "	Stickstoff	14	3,93	—
10 "	Sauerstoff	80	22,47	—
1 "	Silber	108,1	30,36	30,93
		356,1		100,00.

Der zu geringe Kohlenstoff- und zu hohe Silbergehalt erklärt sich durch eine geringe Beimengung des unten beschriebenen zweibasischen Silbersalzes, dessen Bildung durch die Gegenwart von Wasser veranlaßt wurde. Nichtsdestoweniger kann die Zusammensetzung dieses Salzes zweifellos durch die Formel $\text{AgO} \cdot \text{C}_{24} \text{H}_{10} \text{NO}_9$ ausgedrückt werden.

Die vollkommene Reindarstellung dürfte übrigens leicht gelingen, wenn eine Lösung der Säure in hochgradigem Weingeiste mit Ammoniak neutralisirt mit einer gleichen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt würde.

Anilinsalz. Die wässrige Lösung der Säure wurde mit Anilin gesättigt und die erhaltenen gefärbten Krystalle mit Thierkohle gereinigt.

Aus Wasser krystallisirt stellt das Salz kugelförmige Drusen dar, welche von Weingeist sehr leicht aufgenommen werden. Daraus erhält man dasselbe in derselben aber verkleinerten Form. Ueber Schwefelsäure verloren die Krystalle etwas hygroskopische Feuchtigkeit.

I. 0,3137 Grm. aus Wasser krystallisirter und über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,7237 Grm. Kohlensäure und 0,151 Grm. Wasser.

II. 0,3115 Grm. aus Weingeist erhalten lieferten 0,7215 Grm. Kohlensäure und 0,1498 Grm. Wasser.

Die Formel $C_{12} H_7 N HO \cdot C_{24} H_{10} NO_9$ verlangt in 100 Theilen :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
36 Aeq. Kohlenstoff	216	63,16	62,93	63,18
18 „ Wasserstoff	18	5,26	5,36	5,33
2 „ Stickstoff	28	8,19	—	—
10 „ Sauerstoff	80	23,39	—	—
	342	100,00.		

Diese wenigen Verbindungen characterisiren den Körper $C_{24} H_{11} NO_{10}$ als einbasische Säure von der Form:

Silberoxydsalz der zweibasischen Citromonanilsäure.

Sättigt man die wässrige Lösung der einbasischen Citromonanilsäure mit Ammoniak und fällt mit salpetersaurem Silber, so entsteht ein weißer käsiger Niederschlag. Dieser wird behufs der Analyse mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Papier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,3934 Grm. dieses etwas hygroskopischen Salzes gaben 0,4353 Grm. Kohlensäure und 0,0858 Grm. Wasser.
0,4227 Grm. gaben 0,1884 Grm. Silber.

II. 0,3163 Grm. liefsen 0,1415 Grm. Silber zurück.

Bei der Darstellung der mit I bezeichneten Substanz wurde die Lösung der Säure mit Ammoniak erwärmt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Bei II erfolgt die Neutralisation bei gewöhnlicher Temperatur.

Die procentische Zusammensetzung entspricht der Formel :

	Aeq.	berechnet		gefunden	
				I.	II.
Kohlenstoff	24	144	29,92	30,17	—
Wasserstoff	11	11	2,29	2,41	—
Stickstoff	1	14	2,91	—	—
Sauerstoff	12	96	19,95	—	—
Silber	2	216,2	44,93	44,57	44,74
		481,2	100,00.		

Dieses Salz ist offenbar die Verbindung einer von der angeführten verschiedenen, zweibasischen Säure, deren Hydrat durch die Formel : $2 \text{HO} \cdot \text{C}_{24} \text{H}_{11} \text{NO}_{10}$ wiedergegeben werden mußte.

Ich habe mich vergebens bemüht, das Hydrat der Säure darzustellen. Um jede gewaltsame Veranlassung zur Wasserabgabe zu vermeiden, wurde das Silbersalz unter Wasser mit verdünnter Salzsäure in der Kälte zerlegt. Aus der Lösung krystallisirten beim freiwilligen Verdampfen deutliche kleine Prismen von gelblicher Farbe.

0,3287 Grm. derselben über Schwefelsäure getrocknet, wobei sie nur einige 0,0001 Grm. an Gewicht verloren hatten, gaben 0,6963 Grm. Kohlensäure und 0,1337 Grm. Wasser, entsprechend 57,77 pC. Kohlenstoff und 4,50 pC. Wasserstoff.

0,307 Grm. von neuer Bereitung, ebenfalls über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,6488 Grm. Kohlensäure und 0,1239 Grm. Wasser; in Procenten : 57,62 Kohlenstoff und 4,49 Wasserstoff.

Die Formel der einbasischen Citromonansäure $\text{C}_{24} \text{H}_{11} \text{NO}_{10}$ verlangt 57,83 pC. Kohlenstoff und 4,42 pC. Wasserstoff.

Die Beständigkeit der Verbindung $2 \text{HO} \cdot \text{C}_{24} \text{H}_{11} \text{NO}_{10}$ muß demnach äußerst gering seyn, da unter diesen Umständen schon die Bildung eines Aequivalents Wasser aus der wasserfreien Säure $\text{C}_{24} \text{H}_{11} \text{NO}_{10}$ erfolgt.

Dem gegenüber merkwürdig ist wieder die Stabilität des zweibasischen Silbersalzes, dessen Bildung aus der einbasischen Säure nur unter gewissen Vorsichten vermieden werden kann.

Die Bildung eines dieser Reihe entsprechenden Citromon-
aniles fand unter den bezeichnenden Verhältnissen nicht statt.

Ich will mit diesen wenigen Angaben über die Anilide der
Citronensäure meine bezüglichlichen Versuche nicht abgeschlossen
betrachten, und behalte mir vor, demnächst ein Mehreres, zum
Theil schon vorliegend, darüber mitzutheilen.

An die Beschreibung dieser Verbindungen, welche als Re-
präsentanten der bis jetzt fehlenden Anilide dreibasischer Säuren
und zugleich ihrer Amide gelten mögen, glaube ich einige Be-
trachtungen über diese Verbindungen im Allgemeinen reihen
zu dürfen.

Man denkt sich die Amide entweder als Verbindungen der
zum Theile ihres Sauerstoffes beraubten Anhydride mit Amid
(H₂N) oder Imid (HN), oder als Ammoniake, in denen Was-
serstoff durch Säurereste ersetzt ist. Obschon manche Gründe
zu Gunsten der Amidtheorie sprechen, schliesse ich mich doch
der Einfachheit wegen vorläufig der letzteren Betrachtungs-
weise an.

Aus dem Ammoniumoxydsalze einer einbasischen Säure
entsteht durch Entfernung von zwei Aequivalent Wasser, deren
eines dem Ammoniumoxyd entnommen, das zweite aus dem
Sauerstoff der Säure und Wasserstoff des Ammoniaks gebildet
ist, das Amid der Säure. Dafs hier nicht Wasserstoff der Säure
zur Wasserbildung verwendet wurde, geht z. B. aus der Be-
trachtung des Oxamides hervor.

Als Beispiel von Amid en einbasischer Säuren möge das
Amid der Fumarsäure dienen :

Zweibasische Säuren geben dreierlei Amide. Das neutrale Ammoniumoxydsalz weniger vier Aequivalent Wasser stellt das sogenannte Amid der Säure dar. Die Entstehung des Amides der Aepfelsäure versinnlicht folgendes Schema :

Entzieht man dem einbasischen Salze 2 oder 4 Aequivalent Wasser, so entsteht die entsprechende Aminsäure oder das Imid. Die Aminsäure der Aepfelsäure kann man sich denken als eine Verbindung des Amides der einen Hälfte des Aepfelsäuremoleküles mit der unveränderten zweiten Hälfte :

Die Imide zweibasischer Säuren dagegen sind Ammoniak in dem 2 Aequivalent Wasserstoff durch die Hälften des Säurerestes ersetzt wurden. Das Succinimid z. B. :

So wie sich einerseits durch die Fähigkeit, Aminsäuren und Imide von dieser Form zu bilden, die zweibasische Natur einer Säure herausstellt, und deshalb die Verdoppelung des Atomgewichtes gewisser Säuren nothwendig erscheint, ebenso muß man sich die zweibasischen Säuren aus zwei Gruppen bestehend denken, deren jede ein Atom Basis zu sättigen vermag, und die durch theilweises oder vollständiges Eintreten in den Ammoniaktypus nur zum Theile oder ganz die Sättigungsfähigkeit verlieren. Ob diese Gruppen nun, wie in den erwähnten Beispielen angenommen wurde, von gleicher Zusammensetzung sind, oder ob verschieden, muß vorderhand unentschieden

bleiben. Die Isomerie zweibasischer Säuren begünstigt die Ansicht, daß keiner dieser Fälle bei *allen* mehrbasischen Säuren Platz greifen dürfte.

Folgerichtig müssen dreibasische Säuren aus drei Gruppen bestehend gedacht werden, welche in den Amiden entweder sämtlich Wasserstoff des Ammoniaks ersetzen, oder theilweise mit den Amidn einzelner Gruppen gepaart sind, und so das Entstehen von drei indifferenten Körpern, zwei einbasischen und einer zweibasischen Säure veranlassen können.

Ueber die Gruppen der Citronensäure können bis jetzt nur Vermuthungen ausgesprochen werden. Dumas betrachtet die Citronensäure als eine gepaarte Essigoxalsäure :

Der minderen Wahrscheinlichkeit dieser Ansicht wurde bereits gedacht. Andererseits drängt das beständige Auftreten der Aconitsäure unter den Zersetzungsproducten der Citronensäure, dieselbe als Paarling in der Citronensäure anzunehmen.

Wäre diese Ansicht richtig, so müßten sich auch entweder die anderen Paarlinge selbst, oder ihre Zersetzungsproducte neben der Aconitsäure unter den Zersetzungsproducten der Citronensäure auffinden lassen. Ich will vorläufig nicht zu viel Gewicht legen auf die Formeln der von Malaguti und Heldt für Citronensäureäther gehaltenen Verbindungen. Jedenfalls sind gerade diese Verhältnisse nicht mit der nöthigen Genauigkeit erforscht, und ich werde versuchen, auch auf diesem Wege Aufschlüsse zu erlangen. Nimmt man also Aconitsäure als Paarling in der Citronensäure an, so kann möglicherweise jeder der beiden anderen Paarlinge durch die Formel : $C_4 H_2 O_4$ dargestellt werden, denn :

Unter dieser Voraussetzung kann man die Bildung und Constitution der Anilide in folgender Weise versinnlichen.

Citronanilid.

Citrobianil.

Citrobiansäure.

Das einbasische Ammoniumoxydsalz der Citronensäure müßte unter Austritt von 6 Aeq. Wasser ein Imid geben von nachstehender Form :

Ich zweifle nicht an der Möglichkeit, diese Verbindung zu erhalten; mein zu diesem Zwecke unternommener Versuch war aber etwas zu roh angestellt, um eines günstigen Erfolges sicher zu seyn. Durch Erhitzen von saurem citronensaurem

Ammoniumoxyd wurde nämlich eine in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, schwarzbraun gefärbte, amorphe Masse erhalten, welche durchaus nicht zum Krystallisiren zu bringen und daher auch nicht zu reinigen war.

Es ist übrigens klar, daß ein entsprechendes Citromonanil nicht existiren könne, weil das dritte Aequivalent Wasserstoff des einzig vorhandenen Ammoniakmoleküles schon durch Phenyl ersetzt ist; es wäre denn, daß auch Wasserstoff in dieser Gruppe gleich wie durch Untersalpetersäure, so durch Säurereste vertreten werden könnte, was aber durch den Versuch nicht bestätigt zu werden scheint.

Dagegen sind zwei verschiedene Anilsäuren dieser Gruppe möglich, je nachdem zwei oder nur ein Aequivalent Wasserstoff des Ammoniaks durch Säurereste ersetzt werden. Diese sind die einbasische Citromonanilsäure :

und die zweibasische Citromonanilsäure :

Man sieht, daß diese Ansicht über die Constitution der Citronensäure nahezu übereinkommt mit der von Berzelius, welcher die in den wasserleeren Salzen enthaltene Säure als eine Verbindung von Aconitsäure mit 2 Atomen Citronensäure ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$) betrachtete. Hält man sich aber die Formeln des Hydrates ($\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} \cdot 3\text{HO}$), des Silbersalzes ($\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} \cdot 3\text{AgO}$), der Anilide, der Aether und der großen Anzahl der übrigen Verbindungen gegenwärtig, so überzeugt man sich, daß der Paarling $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_8$, wenn er existirt, nicht Citronensäure vorstellen könne. Wenngleich diese Betrachtungsweise noch beinahe ganz der experimentellen Begründung entbehrt, so macht sich doch nichtsdestoweniger die Wahrscheinlichkeit der Annahme geltend, daß mehrbasische organische Säuren aus

eben so viel Molekülen einbasischer Säuren zusammengesetzt sind, als dieselben Basenatome zu sättigen vermögen. Ist mit einer solchen Paarung Wassereeliminirung verbunden, so ist zugleich Substitution erfolgt, und die Sättigungsfähigkeit der Verbindung ist in dem Malse verringert, als Säurereste Wasserstoff in den andern Säurepaarlingen ersetzen. So wären z. B. :

Fälle, in denen einbasische Säuren geradezu sich zu mehrbasischen ohne Wasseraustritt vereinigt hätten, dürften nur in sehr geringer Anzahl bekannt seyn, und das bildet eben die Schwäche dieser Theorie. Eine Substanz, welche solcher Deutung fähig wäre, ist die Metacetonessigsäure Gottlieb's, welche Salze von der Form :

gibt.

Die Hartnäckigkeit, mit welcher die beiden Säuren und zwar gerade zu je einem Aequivalent aneinander haften, berechtigt wohl, sie als chemisch verbunden anzunehmen, um so mehr, als die Silberverbindung nicht gut als Doppelsalz betrachtet werden kann. Demnach würden sich eigentliche Doppelsalze und saure Salze von solchen mehrbasischer Säuren durch die Formel gar nicht und nur durch die Stärke des Zusammenhaftens der Säuremoleküle unterscheiden. Dieses Zusammenhalten könnte übr-

gens bei Doppelsalzen in manchen Fällen durch die Eigenschaften der Basen bedingt seyn.

So wie man vor einiger Zeit Wassereliminirung als charakteristisch für die Bildung einer gepaarten Verbindung halten wollte, so fühlt man sich nach diesen Betrachtungen beinahe versucht, die gepaarten Verbindungen den Substitutionsproducten gegenüber zu stellen.

Wäre eine Säure mit indifferenten Körpern in Verbindung, so würde die Sättigungsfähigkeit derselben unverändert erhalten bleiben. Dahin gehörten die Aminsäuren mehrbasischer Säuren, welche sich als Verbindungen substituirtter Ammoniake mit unveränderten Säuren ansehen lassen. Die Amide und Anilide mehrbasischer Säuren in engerem Sinne wären gepaarte Verbindungen aus Amid- und Aniliden der Säurepaarlinge. Säuren können sich mit Basen nicht paaren, weil bei der Vereinigung Salze entstehen, welche unter den Begriff der Substitutionsproducte fallen. Dagegen scheint es desto wahrscheinlicher, daß es gepaarte Verbindungen von indifferenten Körpern mit Basen sowohl, als von letzteren mit ihres gleichen gäbe, und daß somit nicht nur mehrbasische Säuren, sondern auch Basen existirten, welche mehrere Moleküle einbasischer Säuren zu sättigen im Stande wären.

Mit dem aus dieser Theorie sich ergebenden Sättigungsgesetze der gepaarten Säuren scheint das Verhalten mehrerer Verbindungen im Widerspruche zu stehen, wie Socoloff und Strecker in ihrer Abhandlung über Zersetzungsproducte der Hippursäure erst kürzlich zu erwähnen Gelegenheit fanden.

Das Asparagin als Amid der Aepfelsäure sollte der obigen Theorie gemäß ein indifferenter Körper seyn. Die Erfahrung lehrt aber, daß noch ein Aequivalent Basis unter Abscheidung von Wasser aufgenommen werde. In der Aepfelsäure können nicht mehr als zwei Aequivalent Wasserstoff durch Metall ersetzt werden. Diese müssen bei der Amidbildung vollständig

entfernt worden seyn, und man kann nicht annehmen, daß durch den Eintritt des Säurerestes in die Ammoniakgruppe Wasserstoff neuerdings die Befähigung erhalten hätte, durch Metalle vertreten zu werden. Sehr häufig finden wir dagegen eine derartige Substitution des Ammoniakwasserstoffes. Es scheint mir daher keineswegs ungereimt, die Kupferverbindung in folgender Weise auszudrücken :

Ein gleiches Verhalten zeigt das Succinimid, dessen Silberverbindung :

wäre.

Das Anil derselben Säure unterscheidet sich von deren Imid nur dadurch, daß das dritte Aequivalent Wasserstoff des Ammoniaktes durch Phenyl ersetzt ist :

Ist die obige Ansicht über die Wasserstoffsubstitution durch Metalle richtig, so darf das Anil keine Silberverbindung geben, weil der zu verdrängende Wasserstoff schon durch Phenyl ersetzt ist.

Mein zu dem Zweck angestellter Versuch schien der Theorie günstig zu seyn. Succinanil in derselben Weise behandelt, wie Laurent und Gerhardt *) bei der Darstellung ihrer Succinimidsilberverbindung verfahren, blieb unverändert. Ich muß

*) Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 108.

übrigens gestehen, daß der Versuch noch einiger Bestätigung bedarf, indem die angewandte Menge des Succinaniles sehr gering war. Sollte sich bei der Wiederholung ein verschiedenes Resultat ergeben, so werde ich dieses nachträglich mittheilen.

Die Zweibasicität der Asparaginsäure ist jüngst durch Laurent und Pasteur in Zweifel gezogen worden. Nicht minder außerordentlich wäre übrigens ein basisches Silbersalz.

Auf die Hippursäure als eine so ganz ausgesprochene Säure wage ich die obige Erklärungsweise nicht in Anwendung zu bringen, denn bei consequenter Durchführung müßte endlich Ammoniak als dreibasische Säure erscheinen.

Ich war vorhin bemüht zu zeigen, wie sich eine große Reihe der verschiedenartigsten Verbindungen auf gewisse höchst einfache Formen zurückführen lassen, und wie man bei ungeänderter Form, bloß durch die Verschiedenheit in der Art des Zusammenhanges der in diesen Formen vereinigten Atomgruppen herbeigeführt, einen Uebergang von den entschieden mehrbasischen Säuren bis zu den eigentlichen, lose vereinigten Doppelverbindungen zu erkennen vermag.

Die salicylige Säure liefert überdies den Beweis, daß ein und dieselbe Säure nach Umständen ein verschiedenes Atomgewicht annehmen könne. Die Neigung, saure Salze zu bilden, könnte veranlassen, dieselbe für zweibasisch zu halten; nimmer läßt sich jedoch eine dreibasische Natur darin erkennen. Das Imid der salicyligen Säure kann man sich wieder füglich nicht anders als einer dreibasischen Säure angehörend vorstellen, denn:

In gleichem Sinne muß die Kupferverbindung Ettling's*) gedeutet werden, welche allenfalls durch nachstehende Formel ausgedrückt werden könnte :

Die vorhergehenden Betrachtungen machen nur zum geringsten Theile Anspruch auf Neuheit. Es schien mir nur wünschenswerth, die Zulässigkeit der über die Constitution der Citronensäure ausgesprochenen Theorie, welche als leitende Idee meinen folgenden Versuchen zur Grundlage dienen wird, an einer größeren Reihe ähnlicher Körper zu erproben.

Ueber das Wismuthäthyl (Bismäthyl);

von Dr. Breed aus New-York.

Das Wismuth schließt sich in manchen Beziehungen, namentlich in seinen Verbindungsverhältnissen, an das Antimon an; es unterscheidet sich aber von demselben dadurch, daß seine Schwefelverbindung in Schwefelammonium unlöslich ist, und es bis jetzt wenigstens noch nicht mit Wasserstoff vereinigt werden konnte. Nach der Entdeckung des Stibäthyl, versuchte Prof. Löwig, ob das Wismuth nicht ähnliche Verbindungen mit

*) Diese Annalen XXXV, 265.