

Ueber Itaweinsäure, eine Isomere der Citra-  
weinsäure;von Dr. *Theodor Wilm*.

Im Band CXXVI dieser Annalen zeigte Carius, daß die Elemente der unterchlorigen Säure als Hydrat direct an mehrere Körper, unter anderen auch an Citraconsäure, addirbar seien. — Es ist ihm so gelungen, die Citramalsäure und Citraweinsäure darzustellen, von denen erstere mit der Aepfelsäure, die zweite der Weinsäure homolog ist. — Er sprach an demselben Ort die Vermuthung aus, daß auch wahrscheinlich die Itacon- und Mesaconsäure isomere Producte liefern würden. — Ich habe die Itaconsäure mit Unterchlorigsäurehydrat behandelt und erlaube mir im Folgenden die Resultate anzuführen.

*Darstellung von Itaconsäure.* — Es wurde zunächst durch trockene Destillation von zuvor auf dem Wasserbade entwässerter Citronensäure, und zwar so lange, bis die übergehende Flüssigkeit sich hellbraun färbte, Citraconsäure dargestellt. — Trocknet man die im Handel vorkommende Citronensäure nicht vorher, so erhält man ein so wasserhaltiges Destillat, daß das Auskrystallisiren der Itaconsäure später sehr verzögert wird, andererseits aber durch Eindampfen dieses Destillats mit den Wasserdämpfen Citraconsäure verloren geht. — Nachdem die beiden Schichten des Destillates, die wässerige Schicht und die darunter befindliche ölige von Citraconsäureanhydrid sich unter Bildung einer concentrirten Lösung von Citraconsäure vereinigt haben, benutzt man diese zur Darstellung von Itaconsäure.

Die gewöhnliche Methode, die Citraconsäure durch Erhitzen ihrer Lösung auf 100° in offenen Gefäßen in Itaconsäure überzuführen, gestattet nur unter Anwendung großer

Mengen von Material verhältnißmäfsig kleine Mengen von Itaconsäure darzustellen. — Ich habe daher versucht, durch Erhitzen von Citraconsäure in concentrirter Lösung auf 120 bis 130° in zugeschmolzenen Röhren die Umwandlung in Itaconsäure auszuführen. — In der That geht hierbei die Umwandlung *sicher* und *vollständig* vor sich, so dafs sich diese Methode vor allen anderen besonders empfiehlt. — Nach dem Erhitzen bildet, wenn das Destillat aus einer vorher gut entwässerten Citronensäure stammte, der Inhalt der Röhren eine weifse Krystallmasse von Itaconsäure, oder, war die Citronensäure noch wasserhaltig, so krystallisirt doch die Itaconsäure nach dem Oeffnen der Röhren und Abdampfen sehr leicht. — Die auf letztere Weise und bei ruhigem Stehen der Flüssigkeit erhaltenen Krystalle bilden grofse, stark glänzende, farblose Rhombenocäeder, die zu einer zusammenhängenden harten Kruste vereinigt sind, während die schon im zugeschmolzenen Rohr aus concentrirter Lösung entstandenen Krystalle lange feine Säulen zeigen, die ein dichtgedrängtes Krystallconglomerat darstellen. — Beim Oeffnen der zugeschmolzenen Röhren zeigte sich fast gar kein Druck.

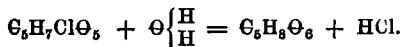
Da die Addition nach den von Carius angestellten Versuchen nur in neutraler Lösung vor sich geht, so hätte sich in diesem Falle das itaconsaure Baryum am Zweckmäfsigsten geeignet, indem nach der Addition durch einfaches Ausfällen des Baryts mittelst Schwefelsäure das entstandene neue Product leicht rein zu erhalten gewesen wäre. — Ich habe mich aber durch Versuche überzeugt, dafs das itaconsaure Baryum entgegen den Angaben sehr schwer löslich ist und war daher genöthigt, das itaconsaure Natrium als leicht lösliches Salz anzuwenden.

Die Ausführung der Addition geschah, indem eine etwa 1 pC. haltige Lösung von Unterchlorigsäurehydrat, nach der von Carius angegebenen Methode dargestellt, mit dem darin aufgeschlammten Quecksilberoxychlorid in kleineren Antheilen unter fortwährendem Bewegen zu der nicht über 2 pC. itaconsaures Natrium haltenden Lösung gefügt wurde, während zugleich durch Einstellen des Gefäßes in Eiswasser die Flüssigkeit kalt gehalten und vor Licht geschützt wurde. — Nach fünf bis zehn Minuten war der Geruch nach unterchloriger Säure vollständig verschwunden und an seiner Stelle ein an Chloroform erinnernder angenehmer Geruch getreten.

Es ist nicht gleichgültig, ob man in mehr oder weniger verdünnter Flüssigkeit arbeitet; ferner auch nicht, ob man die Lösung des itaconsauren Natriums zu der unterchlorigen Säure, oder umgekehrt, setzt. Bringt man eine concentrirte Lösung des itaconsauren Natriums zu einer solchen von unterchloriger Säure, so wirken beide Körper so heftig auf einander ein, daß völlige Zersetzung eintritt; es entstehen unter beträchtlicher Erhitzung und Aufschäumen Kohlensäure und ein chloroformähnlich riechender Körper (wie unter ähnlichen Umständen aus der Citraconsäure); da hierbei die ganze Menge der unterchlorigen Säure zur Zersetzung einer viel kleineren Menge von itaconsaurem Salz verbraucht wird, so findet sich nach Beendigung der Reaction der größte Theil der letzteren unverändert in der Flüssigkeit.

Nachdem der Geruch der unterchlorigen Säure verschwunden war und die Lösung Indigo nicht mehr entfärbte, wurde vom Quecksilberoxychlorid abfiltrirt, in das Filtrat Schwefelwasserstoff geleitet und das Filtrat vom Schwefelquecksilber eingedampft. — Wider Erwarten enthielt dieses Product kein gebundenes Chlor, es hatte sich also wahrscheinlich das erst entstandene Additionsproduct  $C_5H_7ClO_5$ , da es als Salz,

wenn auch in schwach saurer Lösung vorhanden war, beim Eindampfen dieser Lösung zersetzt, nach der Gleichung :



Dafs die erwähnte Addition wirklich stattfand, habe ich nachgewiesen, indem ich das Product aus der vom Quecksilber befreiten Lösung vor der Concentration mit Aether auszog; durch Abdestilliren des Aethers erhält man aus der ätherischen Lösung eine chlorhaltige Säure, deren Analyse indefs zeigte, dafs sie schon eine theilweise Veränderung nach der eben genannten Reaction erlitten habe, und die durch Behandeln mit Alkalien leicht in die nachher zu beschreibende Weinsäure übergeht. — Wegen dieser, auf der äufserst leichten Bildung einer Weinsäure beruhenden Schwierigkeit, die chlorhaltige Säure rein zu erhalten, habe ich von deren Isolirung bisher abgesehen, und zunächst nur die nach der angegebenen Reaction daraus entstehende Weinsäure untersucht.

Die Darstellung dieser letzteren aus der wie oben angegeben erhaltenen, vom Schwefelquecksilber filtrirten Lösung kann in zweierlei Weise geschehen : 1) Entweder man dampft die Flüssigkeit ab, verjagt durch wiederholtes Lösen des Rückstandes in Wasser und Abdunsten die freie Chlorwasserstoffsäure. Der braune Rückstand enthält, aufser dem Natriumsalz der Weinsäure, Chlornatrium; er wird in Wasser gelöst und in *ammoniakalischer* Lösung mit essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag, bestehend aus dem Bleisalz der Weinsäure und Chlorblei, mit möglichst wenig Wasser bis zur Entfernung des Natriums gewaschen, darauf in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und aus dem Filtrat zunächst der gröfste Theil der noch vorhandenen Chlorwasserstoffsäure durch vorsichtiges Abdampfen, der Rest der letzteren aber aus der Lösung des Abdampfrückstandes durch

vorsichtigen Zusatz von kohlen saurem Silber in der Kälte entfernt; das Filtrat vom Chlorsilber und überschüssigen kohlen sauren Silber muß durch Schwefelwasserstoff von etwas gelöstem Silber befreit werden, worauf die filtrirte Flüssigkeit durch vorsichtiges Verdampfen zuletzt im luftverdünnten Raume die reine Säure hinterläßt. Oder 2) man setzt dem wie in 1) erhaltenen, aus Chlornatrium und Natriumsalz der Weinsäure bestehenden Abdampf rückstand etwas mehr als die der angewandten Itaconsäure äquivalente Menge Schwefelsäure zu, dampft zur Trockne ab und zieht den Rückstand, welcher im Wesentlichen aus schwefelsaurem Natrium und freier Weinsäure besteht, wiederholt mit Alkohol aus. Nach Entfernen des letzteren aus der Lösung durch Verdampfen bleibt eine, nur geringe Mengen Chlornatrium und Chlorwasserstoffsäure enthaltende Säure zurück, welche sich jetzt sehr leicht durch Darstellung des Bleisalzes reinigen läßt.

Die reine Säure ist eine glasige amorphe Masse von besonders in gelinder Wärme honigartigem Geruch; sie zerfließt an der Luft zu einer dicken zähen Flüssigkeit und ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich. Ich habe sie nicht krystallisirt erhalten können. — Mit Wasserdämpfen ist sie bei 100° nicht unerheblich flüchtig; in ganz concentrirter Lösung aber zersetzt sie sich unter Bildung einer Pyrosäure, die ich weiter unten zu besprechen habe. — Sie ist eine starke Säure, welche 2 Atome Wasserstoff leicht durch Metall ersetzen läßt. Die Salze krystallisiren zum Theil, das Kalium- und Natriumsalz nicht, weder das saure noch das neutrale. Sie verhindert die Fällung von Eisenoxyd und Kupferoxyd durch Alkalien.

Wie sich aus den Eigenschaften der Salze dieser aus Itaconsäure gewonnenen, der Weinsäure in der Zusammensetzung homologen Säure ergibt, ist dieselbe verschieden

von der in analoger Weise von Carius aus Citraconsäure dargestellten und von ihm Citraweinsäure genannten Säure; es liefert also die isomere Itaconsäure in der That eine isomere Weinsäure, die ich aus diesem Grunde *Itaweinsäure* zu nennen vorschlage.

*Itaweinsaures Calcium.* — Dieses Salz erhält man leicht durch Neutralisation der Säure mit Kalkwasser; beim Eindampfen der Flüssigkeit scheidet es sich in weissen krystallinischen Massen aus, deren Krystallform aber nicht bestimmbar war. Es ist in Wasser sehr schwer löslich.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab :

Durch Glühen von 0,2105 Salz 0,0571 Kalk, und bei dem Verbrennen mit chromsaurem Blei gaben 0,2974 Substanz 0,3023 Kohlensäure und 0,1085 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $C_5H_6Ca_2O_6 + aq.$
Kohlenstoff	27,72	28,44
Wasserstoff	4,00	3,32
Calcium	18,80	18,95
Sauerstoff	—	49,29
		<hr/> 100,00.

Die Analyse stimmt mit der angegebenen Formel schlecht überein, und dasselbe fand in ganz ähnlicher Weise bei zahlreichen anderen Analysen statt; die Differenzen erklären sich aber aus einem etwas größeren Wassergehalte des Salzes, nämlich  $1\frac{1}{2}$  Aeq. etwa, wofür sich 27,85 Kohlenstoff und 18,57 Calcium berechnen; in der That verliert auch das lufttrockene Salz beim Erwärmen auf  $170^\circ$  allmählig ohne Zersetzung 5,96 pC. Wasser, während die Rechnung für  $C_5H_6Ca_2O_6 + 1\frac{1}{2} aq.$  6,27 pC. Wasser verlangt. Bei stärkerem Erhitzen wird das Salz verändert, und ich muß mich, da auch durch Trocknen bei  $100^\circ$  kein constanter Wassergehalt erzielt werden konnte, auf die gemachte Angabe beschränken.

*Itaweinsaures Baryum.* — Durch Neutralisation der Säure mit Barytwasser, Entfernen des überschüssigen Baryts durch

Kohlensäure und Eindampfen entsteht eine glasige, amorphe, rissige Salzmasse, die nicht krystallisirt erhalten werden konnte, weder durch Stehenlassen über Schwefelsäure, noch unter der Glocke der Luftpumpe. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und bildet als Pulver damit übergossen eine zähe Masse. Das auf diese Weise erhaltene Salz scheint ein Gemisch variabler Mengen von saurem und neutralem Salz zu sein, denn die Baryumbestimmung ergab statt 45,8 pC. Ba 37,5 pC. Versetzt man aber einen Theil der Säure mit Barytwasser in geringem Ueberschuß unter möglichstem Luftabschluß, so erhält man eine Trübung von flockigem Baryumsalz, die sich allmähig vermehrt und durch längeres Stehen zu durchsichtigen krystallinischen Massen vereinigt. Da das neutrale Salz in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich ist, so setzte ich gleich nach der Neutralisation mit Barytwasser Alkohol zu, wodurch das Salz als weißer, ziemlich dichter Niederschlag gefällt wird. — Es wurde mit Alkohol ausgewaschen, zwischen Fließpapier getrocknet und dann bis 100 bis 110° erhitzt. Hierbei wird es zähe, teigig, zerfließt und schmilzt, wird blasig und erstarrt dann zu einer amorphen Masse.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab :

0,3077 Grm. Salz gaben durch Glühen 0,2005 kohlensauen Baryt, und beim Verbrennen mit chromsaurem Blei gaben 0,2921 Salz 0,2110 Kohlensäure und 0,0900 Wasser.

0,2223 Grm. Baryumsalz gaben 0,1455 kohlensauen Baryt, und durch Verbrennen mit chromsaurem Blei gaben 0,2053 Baryumsalz 0,1485 Kohlensäure und 0,0450 Wasser.

	Gefunden		Berechnet nach der Formel $\text{C}_6\text{H}_6\text{Ba}_2\text{O}_8$
	1)	2)	
Kohlenstoff	19,8	19,76	20,06
Wasserstoff	3,4 *)	2,43	2,01
Baryum	45,3	45,47	45,81
Sauerstoff	—	—	32,12
			<hr/> 100,00.

\*) Die Wasserstoffbestimmung mißglückte in der ersten Analyse.

**Itaweinsaures Zink.** — Es gleicht in seinen Eigenschaften vollkommen dem zuerst dargestellten Baryumsalz. Neutralisirt man die Säure mit kohlensaurem Zink und dampft ein, so bleibt ein hellgelber, harziger, syrupähnlicher Rückstand, der zur Trockene gebracht eine amorph-glasige Salzmasse bildet. — Ganz analog verhält sich das *Kupfersalz*, welches durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kupfer erhalten wurde. Beide Salze sind in Wasser leicht löslich.

**Itaweinsaures Blei.** — Neutralisirt man die Säure mit Ammoniak in der Wärme und versetzt dann mit essigsaurem Blei, so fällt zuerst etwas basisches unlösliches Salz, welches abfiltrirt wird. Aus dem sauer reagirenden Filtrat scheidet sich beim Stehen oder Abdampfen eine schöne Krystallisation des neutralen Bleisalzes ab.

Die Krystalle bilden schöne monoklinometrische Tafeln, deren scharfe Ecken jedesmal abgestumpft sind, von außerordentlich starkem Glanze. Sie sind in Wasser sehr schwer löslich.

Bei 100° getrocknet ergaben sie, analysirt, folgende Zahlen :

0,3452 Grm. Bleisalz gaben 0,2826 schwefelsaures Blei, und mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,4133 Grm. Salz 0,2462 Kohlensäure und 0,0695 Wasser.

0,2164 Grm. Bleisalz gaben 0,1787 schwefelsaures Blei, und mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,2397 Grm. Salz 0,1449 Kohlensäure und 0,0380 Wasser.

	Gefunden		Berechnet nach der Formel $C_6H_8Pb_2O_8$
	1)	2)	
Kohlenstoff	16,23	16,47	16,25
Wasserstoff	1,86	1,75	1,62
Blei	55,93	56,37	56,14
Sauerstoff	—	—	25,99
			<hr/> 100,00.

Dieses Salz ist das best characterisirte und unterscheidet sich wesentlich von dem citraweinsauren Blei, welches nicht



krystallisirt und gleich beim Versetzen der Säure oder der neutralen Alkalisalze mit essigsaurem Blei gefällt wird. — Ein basisches Salz erhält man beim Uebersättigen der Säure mit Ammoniak und Versetzen mit essigsaurem Blei. Es ist dasselbe Salz, welches bei der oben beschriebenen Darstellung der Itaweinsäure entstand.

Das Silbersalz ist ein sehr voluminöser Niederschlag, der aus der Lösung des neutralen Ammoniumsalzes durch salpetersaures Silber gefällt wird. Es wurde mit Alkohol ausgewaschen, da es in Wasser reichlich löslich ist. Beim Kochen dieser Lösung bräunt sich die Flüssigkeit von abgetriebenem Silber, und es läßt sich daher das Salz nicht aus Wasser umkrystallisiren, wie das citraweinsäure Silber. Es wurde unter der Glocke der Luftpumpe vor Licht geschützt getrocknet und analysirt.

0,2369 Grm. Silbersalz gaben 0,1714 Chlorsilber, und mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,2733 Grm. Salz 0,1713 Kohlensäure und 0,0540 Wasser.

0,2677 Grm. Silbersalz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,1710 Kohlensäure und 0,0546 Wasser.

	Gefunden		Berechnet nach der Formel $C_5H_6Ag_2O_8$
	1)	2)	
Kohlenstoff	17,08	17,40	15,87
Wasserstoff	2,19	2,24	1,58
Silber	54,45	54,45	57,14
Sauerstoff	—	—	25,41
			100,00.

Dieses Salz scheint der Analyse zufolge ähnlich wie das nach der einen Methode erhaltene Baryumsalz ein Gemenge von saurem und neutralem Salz zu sein.

Ob die beiden nun bekannten isomeren Säuren Citraweinsäure und Itaweinsäure der gewöhnlichen Weinsäure,  $C_4H_6O_6$ , wirklich homolog sind, oder diese Beziehung nur

in der Zusammensetzung der Körper besteht, mußte erst durch eingehendere Untersuchung der beiden neuen Säuren geprüft werden. — Ich habe daher das Verhalten der Itaweinsäure bei trockener Destillation untersucht, einer Reaction, welche für die Weinsäure und die ihr nahe stehenden Säuren bekanntlich so characteristisch ist.

Erhitzt man Itaweinsäure im Destillationsgefäße, so beginnt sie bei etwa 125° unter Sieden sich in Kohlensäure, Wasser und eine neue Säure, die sich im Retortenhalse als ölige Streifen condensirt, zu zersetzen; bei 170° bräunt sich der Rückstand, bei 190 bis 230° gehen brenzlich riechende Producte über, die das Destillat gelb färben, weshalb hier die Operation beendigt werden muß. Im Rückstande bleibt etwas Kohle.

Die neue Säure ist bei 100° mit Wasserdämpfen reichlich flüchtig, und ist es daher nöthig, das Destillationsproduct durch Abdampfen bei sehr niederer Temperatur, oder besser über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume vom Wasser zu befreien. Ich habe die Säure nicht krystallisirt, sondern nur als zähflüssige Masse erhalten können; sie besitzt einen eigenthümlichen sauren Geruch, verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen völlig ohne Zersetzung und ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Eben so wenig wie die freie Säure habe ich auch die Salze derselben krystallisirt erhalten können. Die Säure scheint wie die ihr homologe Brenztraubensäure nur 1 Atom Wasserstoff leicht durch Metalle vertreten zu lassen.

Das *Baryumsalz* erhält man durch Neutralisation der Säure mit Barytwasser und Abdampfen als glasige amorphe Masse; dasselbe gab bei 100° getrocknet folgende analytische Resultate :

0,1108 Grm. Baryumsalz gaben durch Glühen 0,0625 kohlensauren Baryt, und durch Verbrennen mit chromsaurem Blei gaben 0,3624 Grm. Salz 0,3592 Kohlensäure und 0,1159 Wasser.

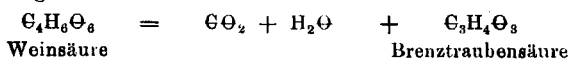
	Gefunden	Berechnet nach der Formel $C_4H_6BaO_8 + aq.$
Kohlenstoff	27,01	26,89
Wasserstoff	3,53	3,36
Baryum	38,70	38,38
Sauerstoff	—	31,37
		<hr/> 100,00.

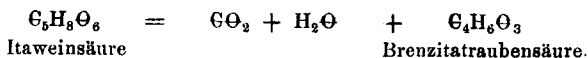
Das *Bleisalz* erhält man durch anhaltende Digestion in der Wärme der Lösung der Säure mit kohlensaurem Blei und Abdampfen als blasige amorphe Masse. Es ist nach dem Trocknen in Wasser sehr schwer löslich, dennoch aber so sehr hygroskopisch, daß es schwer zu pulvern ist, und fast wie Chlorcalcium an der Luft zerfließt. Das noch feuchte Salz schmilzt bei  $100^\circ$  zu einer klaren Flüssigkeit und hinterläßt nach dem Trocknen poröse durchscheinende Kügelchen.

0,1457 Grm. Bleisalz gaben 0,1070 schwefelsaures Blei; in 100 Theilen 50,17 pC., berechnet 50,60.

Das *Silbersalz* ist löslich und so unbeständig, daß die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber schon in der Kälte allmählig metallisches Silber abscheidet.

Leider muß ich mich *für jetzt* auf obige Mittheilungen über die neue Säure beschränken. — Die wenigen Analysen der Salze lassen indeß schon jetzt keinen Zweifel mehr, daß die Zusammensetzung der Säure die nach der Formel  $C_4H_6O_8$  ist. Die Säure ist daher der Zusammensetzung nach der Brenztraubensäure,  $C_3H_4O_3$ , homolog. Ihre Entstehung aus Itaweinsäure beweist eben so wohl die wirkliche Homologie derselben mit der Brenztraubensäure, als auch die wirkliche Homologie der Itaweinsäure (und der isomeren Citraweinsäure) mit der gewöhnlichen Weinsäure. Die Reaction der Zersetzung durch trockene Destillation ist bei beiden :





Ich schlage daher auch für diese neue Säure den Namen *Brenzitatraubensäure* vor.

Schließlich erfülle ich die angenehme Pflicht, Herrn Professor Carius, in dessen Laboratorium diese Untersuchungen ausgeführt worden sind, für seine mir von ihm reichlich zu Theil gewordene Hülfe meinen besten Dank zu sagen.

Marburg, im August 1866.

## Untersuchungen über die Dampfdichten; von A. Cahours \*).

Die Untersuchung der Zahlen, welche die Dampfdichten der jetzt so zahlreichen verschiedenen organischen Verbindungen ausdrücken, zeigt, daß in der Mehrzahl der Fälle diese Dämpfe, von 25 bis 30° höchstens an oberhalb des Siedepunktes der sie liefernden Substanz, sich wie vollkommene Gase verhalten, während das Molecul dieser Substanz gewöhnlich 4 Vol. Dampf repräsentirt. Einige Verbindungen machen jedoch eine Ausnahme von dieser Regel und ergeben unter den eben angegebenen Umständen Zahlen, die von den nach der Theorie zu erwartenden sehr verschieden sind und keiner bestimmten Gruppierung angehören.

Mehrere unorganische Verbindungen: die schweflige Säure, die Kohlensäure, das Cyan und das Phosphorsuperchlorid unter anderen, führen zu Beobachtungen derselben

\*) Compt. rend. LXIII, 14.