

wickelten Wasserstoffe (6.43 Aeq.) entsprechende Menge (6.4 Aeq.) Magnesium an der Anode oxydirt, aber nicht gelöst wurde.

Versuche, welche mit Zink an Stelle von Magnesium ausgeführt wurden, zeigten nichts besonderes. Das Zink löste sich ohne Gasentwicklung.

Aluminium setzte dem Strom einen sehr grossen Widerstand entgegen, als es in die Flüssigkeit getaucht wurde, wahrscheinlich weil es sich sofort mit einer dünnen nichtleitenden Oxydschicht überzog. Es trat eine sehr schwache Gasentwicklung ein. Es wurden jedoch keine messenden Versuche gemacht.

Zuletzt sei noch erwähnt, dass Wöhler und Buff<sup>1)</sup> eine ganz ähnliche Erscheinung am Aluminium beobachtet haben, als sie durch Kochsalzlösung einen galvanischen Strom leiteten, dessen Anode aus Aluminium bestand. Hiebei trat auch an beiden Polen Wasserstoff auf. Zur Erklärung der Entwicklung von Wasserstoff an beiden Elektroden lässt sich zur Zeit wohl nur soviel sagen, dass durch die positive elektrische Ladung des Magnesiums, resp. Aluminiums, seine Affinität zum Sauerstoff so gesteigert wird, dass es ausser dem elektrolytisch abgeschiedenen Sauerstoffe noch anderen Sauerstoff aufnimmt und dessen Wasserstoff frei macht. Warum aber dieser überschüssig aufgenommene Sauerstoff gerade die Hälfte des elektrolytischen beträgt, möchte einstweilen schwer zu erklären sein.

Tübingen, im November 1876.

#### 488. C. Böttinger: Ueber die Säuren: $C_5H_6O_4$ .

(Eingegangen am 9. December; verl. in der Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Im Laufe der letzten Jahre sind die von der Theorie geforderten Säuren von der Zusammensetzung  $C_5H_6O_4$  bekannt und damit dem Chemiker die Aufgabe geworden, nach Verknüpfungspunkten zwischen diesen Säuren einerseits und den durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen davon geschiedenen, ungesättigten Säuren zu suchen. Ich hatte mir zunächst die letztere Aufgabe gestellt und hoffte sie durch Abänderung des Reductionsmittels zu lösen.

Bekanntlich hat Kekulé (A.-S. I 338, II 101) durch Anwendung von Natriumamalgam die Säuren  $C_5H_6O_4$  in gewöhnliche Brenzweinsäure übergeführt und Markownikoff (A. 182, 324) diese Angabe bestätigt. Ich glaubte durch Verwendung von Zinkstaub, welcher auf die alkoholischen Lösungen der drei Säuren einwirken sollte, zu einem anderen Resultate zu gelangen, fand mich indessen in meinen Erwartungen getäuscht.

<sup>1)</sup> Annal. der Chemie und Pharm. 1857, CIII, 218.

Alle drei Säuren, also Citra-, Ita-, Mesaconsäure, werden in dieselbe gewöhnliche Brenzweinsäure übergeführt. Doch glaube ich die Bemerkung nicht unterlassen zu sollen, dass mir meine Versuche eine gewisse Verschiedenheit in der Energie dieser Ueberführung ergaben. So wurden die Citraconsäure und Itaconsäure genau gleichen Bedingungen, derselben Zeitdauer etc., unterworfen und doch fand sich am Ende des Versuchs eine ziemlich beträchtliche Menge unveränderter Itaconsäure. Die Citraconsäure war vollkommen umgewandelt. Bei Untersuchung des Verhaltens der Mesaconsäure wurde die Zeit der Einwirkung beträchtlich gekürzt. Wahrscheinlich in Folge dieses Umstandes blieben kleine Mengen Mesaconsäure unverändert.

Die Umwandlung erfolgt bei Abwesenheit von Mineralsäuren. Ich fand es indessen zweckmässig, gegen das Ende der Reaction kleine Mengen Salzsäure zuzufügen, wodurch allerdings eine nicht unbeträchtliche Menge organischer Säure, vielleicht in Form eines sauren Salzes, in Lösung bleibt, aber wie die Untersuchung lehrte, ebenfalls in umgewandelter Form.

Die aus den verschiedenen Säuren gewonnene Brenzweinsäure wurde sowohl unter sich, als auch mit der Säure verglichen, welche ich aus Weinsäure und Brenztraubensäure dargestellt habe.

Der Schmelzpunkt der Säure wurde übereinstimmend bei  $112^{\circ}5$  gefunden. Sie zeigte beim Erhitzen auf höhere Temperatur das bekannte Verhalten.

Da nun sämmtliche von mir auf so verschiedene Weise gewonnene Säure in einer Beziehung von der Säure des Herrn Markownikoff abweicht, glaubte ich ihre Identität ferner durch Darstellung des Kalksalzes nachweisen zu sollen.

In einer Tabelle sagt Herr Markownikoff, das Bleisalz der gewöhnlichen Brenzweinsäure sei ein weisser Niederschlag. Diese Angabe findet sich auch in einer Arbeit des Herrn Wislicenus. Meine Säure giebt nur in äusserst concentrirtem Zustande eine Fällung mit basisch oder neutralem essigsäuren Blei, welche sich indessen bei Zugabe von etwas mehr des Reagenzes oder von Wasser spielend löst. Die Säure giebt bei Anwendung normaler Concentration durchaus keine Fällung, selbst dann nicht, wenn sie zum grössten Theil mit Ammoniak neutralisirt wird. Auch die Lösung ihres Kalksalzes giebt keinen Niederschlag. Ich besitze schon seit langem Kenntniss von diesen Thatsachen, glaubte aber immer an ein Missverständniss oder an eine falsche Auffassung meinerseits und unterliess daher die Mittheilung. Doch halte ich die Veröffentlichung jetzt geradezu für Pflicht. —

Die aus der Citraconsäure durch glatte Ueberführung gewonnene Brenzweinsäure habe ich fractionsweise untersucht und in das Kalksalz verwandelt; bei der aus den anderen Säuren gewonnenen Brenzweinsäure glaube ich mich mit einer Analyse begnügen zu können.

Aus Citraconsäure bereitetes brenzweinsaures Calcium lieferte bei der Analyse:

$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} = 17.38 \text{ pCt.}; 17.63 \text{ pCt.}; 17.40 \text{ pCt.} \\ \text{Ca} = 23.43 \quad - \quad 23.35 \quad - \quad 23.46 \quad - \end{array}$$

Aus Itaconsäure bereitetes brenzweinsaures Calcium lieferte:

$$\text{H}_2\text{O} = 17.56 \text{ pCt.}; \text{Ca} = 23.31 \text{ pCt.}$$

Aus Mesaconsäure bereitetes brenzweinsaures Calcium ergab:

$$\text{H}_2\text{O} = 17.37 \text{ pCt.}; \text{Ca} = 23.33 \text{ pCt.}$$

Brenzweinsaures Calcium + 2 aq verlangt

$$23.53 \text{ pCt. Ca und } 17.47 \text{ pCt. H}_2\text{O.}$$

Aus diesen Angaben erhellt genügende Uebereinstimmung. Einstweilen bleibt es indessen eine eigenthümliche Erscheinung, dass eine so einfache, in der Kälte verlaufende Reaction, so verschiedenartige und sicher sehr verschieden constituirte Säuren glatt in dasselbe Produkt überführt.

Im Anschluss an vorstehende Mittheilung möchte ich noch eines Umstandes Erwähnung thun, zu dessen Kenntniss ich durch das Studium der Eigenschaften der Säuren  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$  gelangte. Ich erkannte nämlich in der Citraconsäure sofort die mit Wasserdämpfen flüchtige, eigenthümlich riechende Säure, welche ich bei der Darstellung der Brenzweinsäure aus Brenztraubensäure erhalten habe, die ich jedoch nur durch Bereitung und Analyse des Bariumsalzes charakterisirt habe. Die Analysen des Bariumsalzes finden sich Seite 837 dieser Berichte angeführt. Um ganz sicher zu sein, habe ich citraconsaures Barium dargestellt. Die Eigenschaften dieses und des von mir früher beschriebenen Salzes stimmen vollkommen mit einander überein. Beide Salze lösen sich sehr schwer in kaltem, schwer in heissem Wasser, beide scheiden sich aus der heissen concentrirten Lösung in Form glänzender Blättchen ab. Beide Salze enthalten  $2\frac{1}{2}$  Moleküle Krystallwasser, welches zum grössten Theil bei  $130^\circ$  entweicht. Die letzten Spuren verflüchtigen sich erst beim Erhitzen auf  $150^\circ$ .

Die Analyse des Salzes führte zu folgenden Zahlen:

$$\text{Gefunden: } 14.43 \text{ pCt. H}_2\text{O und } 51.55 \text{ pCt. Ba,}$$

während sich aus der Formel  $\text{C}_5\text{H}_4\text{BaO}_4 + 2\frac{1}{2} \text{ aq}$  berechnen:

$$14.51 \text{ pCt. H}_2\text{O und } 51.69 \text{ pCt. Ba.}$$

Beim Nachsehen der früher angeführten Analysen wird man allerdings eine kleine Differenz hemerken, dieselbe ist indessen nicht wesentlich und rührt daher, weil allzugrosse Aengstlichkeit mich hinderte, beim Trocknen die Temperatur  $130^\circ$  zu überschreiten. Die Uebereinstimmung wird vollkommen, wenn man in Betracht zieht, dass ein Manco von im Durchschnitt 0.46 pCt.  $\text{H}_2\text{O}$  einen Verlust von 0.30 pCt. Ba bedingt. —

Das Auffinden der Mesaconsäure bei Behandlung der Brenztraubensäure mit concentrirter Salzsäure findet hiermit selbstverständ-

