

400. E. Paternò und R. Nasini: Ueber das Moleculargewicht der Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure und der Fumar- und Maleïnsäure.

(Eingegangen am 26. Juni.)

Es ist nun allgemein bekannt, dass die gegenwärtigen Constitutionsformeln in vielen Fällen über die Isomerieverhältnisse gut bekannter organischer Verbindungen keine befriedigende Erklärung zu geben vermögen. Unter den durch die gewöhnlichen Formeln nicht erklärbaren Fällen von Isomerie, beanspruchen jene der drei Säuren der Formel $C_5H_6O_4$, d. i. Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure, und jene der Säuren der Zusammensetzung $C_4H_4O_4$, d. i. Maleïn- und Fumarsäure, auch in geschichtlicher Hinsicht ein besonderes Interesse.

Zur Erklärung dieser Isomerien hat es an verschiedenen Versuchen nicht gefehlt, und unter den zahlreichen diesbezüglichen Hypothesen mag hier die Fittig'sche erwähnt sein, die jedoch nach unserer und anderer Chemiker Ansicht als sehr wenig wahrscheinlich betrachtet werden muss.

Am einfachsten lassen sich die angeführten, sowie auch die sogenannten physikalischen Isomerien auf Grund einer von Le Bel und van't Hoff im Jahre 1874 aufgestellten Hypothese erklären, nach welcher die Verschiedenheit chemisch gleich constituirter Körper durch die verschiedene Lagerung der Atome im Raume in den betreffenden Molekülen bedingt sein würde. Diese Hypothese, welche übrigens schon vor vielen Jahren von dem Einen von uns¹⁾ zur Deutung der durch die gewöhnlichen Structurformeln nicht erklärbaren Isomerien herangezogen wurde, hat erst in der neusten Zeit, durch die Untersuchungen von Wislicenus, Victor Meyer und von Baeyer, die ihr gebührende allgemeine Beachtung gefunden.

Freilich liesse sich in einigen Fällen einwenden, dass es sich nicht um isomere sondern um polymere Verbindungen handle. Letztere Auffassung hat Erlenmeyer namentlich für die Beziehung der Maleïnsäure zur Fumarsäure geltend gemacht, wofür auch die grossen Löslichkeitsunterschiede der beiden Verbindungen zu sprechen scheinen.

Die gleichen Betrachtungen lassen sich auch auf die drei Säuren Citracon-, Itacon- Mesaconsäure ausdehnen.

Im Anschluss an unsere vor zwei Jahren unternommenen Untersuchungen über die Raoult'sche Regel der Gefrierpunktserniedrigung²⁾, in welchen wir zum ersten Mal diese Methode zur Entscheidung der Constitution organischer Körper in zweifelhaften Fällen anzuwenden

¹⁾ Paternò. Giornale di Scienze naturali ed economiche di Palermo. Vol. V. pag. 117. (1869)

²⁾ Diese Berichte XIX, 2527.

uns vornahmen, theilen wir in Kürze im Folgenden einige der von uns in dieser Richtung gemachten Versuche der Gesellschaft mit und verweisen für die ausführliche Beschreibung derselben auf die in den Denkschriften der königl. Academia dei Lincei erscheinende grössere Abhandlung. Wir wollen hier nur noch hervorheben, dass das Raoult'sche Gesetz gegenwärtig nach den schönen Untersuchungen van't Hoff's über den osmotischen Druck nicht mehr als empirische Regel betrachtet werden kann.

Aus unseren Versuchen geht nun hervor, dass die Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure nicht polymere, sondern isomere Körper sind, und dass somit die zwei letzteren nothwendigerweise als geometrisch isomere Verbindungen betrachtet werden müssen. Das gleiche gilt für Malein- und Fumarsäure.

Die in wässriger Lösung dabei erhaltenen Zahlen sind die folgenden:

Citraconsäure.			
	Concentration der Lösungen	Erniedrigungs- coëfficient	Moleculare Erniedrigung für $C_5H_6O_4$
I.	0.5847	0.2053	26.69
II.	0.7170	0.1953	25.34
III.	1.5630	0.1727	22.46
IV.	3.7370	0.1606	20.88
Mesaconsäure.			
I.	0.6728	0.1709	22.22
II.	1.373	0.1529	19.88
Itaconsäure.			
I.	1.081	0.1572	20.44
II.	2.006	0.1495	19.43

Wie man sieht, erhält man bei der Mesacon- und Itaconsäure normale Werthe für die moleculare Erniedrigung, wenn man für dieselben das der Formel $C_5H_6O_4$ entsprechende Moleculargewicht anwendet, das Gleiche gilt für die Lösungen III und IV der Citraconsäure. Es ist ferner bemerkenswerth, dass für diese Säure, bei verdünnteren Lösungen I und II, die moleculare Depression von der normalen sehr beträchtlich abweicht, was auf eine Spaltung des Moleküls hindeutet. Es ist nämlich wahrscheinlich, dass die höheren Werthe der molecularen Depression von dem Zerfall der Citraconsäure in Wasser und Citraconsäureanhydrid abhängen. Damit in Uebereinstimmung würde das Verhalten der drei Säuren stehen, indem die Citraconsäure am leichtesten sich in das Anhydrid verwandelt, während die Itaconsäure nur durch Einwirkung von Acetylchlorid Wasser abspaltet und die Mesaconsäure überhaupt kein Anhydrid zu geben vermag, sondern nur Citraconanhydrid liefert.

Ueber die Dissociationserscheinungen, die in verdünnter Lösung vor sich gehen, werden wir demnächst in einer ferneren Mittheilung berichten.

Bei der Malein- und Fumarsäure wurden beim Arbeiten in wässriger Lösung die folgenden Zahlen erhalten:

Fumarsäure.		
Concentration der Lösung	Erniedrigungs-coëfficient	Moleculare Erniedrigung für die Formel $C_4H_4O_4$
0.6122	0.1470	17.05
Maleinsäure.		
1.243	0.2252	26.12

Es liegt somit kein Zweifel mehr vor, dass Malein- und Fumarsäure isomere und nicht polymere Verbindungen sind. Die zu hohe moleculare Depression bei der Ersteren würde auch in diesem Falle auf eine Spaltung in Wasser und Maleinsäureanhydrid hindeuten, und es ist längst bekannt, dass von diesen zwei Säuren nur die Maleinsäure mit Leichtigkeit Wasser abspaltet.

Aus unseren zahlreichen Beobachtungen über verschiedene Zuckerarten mögen hier nur diejenigen, welche sich auf Dulcit und Sorbin beziehen, Erwähnung finden. Darüber lagen keine Beobachtungen vor; in wässriger Lösung erhält man für Dulcit Zahlen, welche die einfache Formel $C_6H_{14}O_6$ erfordern. Mannit und Dulcit sind daher geometrisch isomer, da für die erstere Verbindung Raoult die Moleculargrösse ermittelt hat. Sorbin ist mit Glucose isomer, denn es hat die einfache Formel $C_6H_{12}O_6$.

401. H. Drehschmidt: Ueber die Absorption des Kohlenoxyds durch Kupferchlorür.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Vor einiger Zeit hatte ich mitgetheilt¹⁾, dass salzsaure oder ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür, welche bereits Kohlenoxyd enthält, in Berührung mit nicht chemisch absorbirbaren Gasen an diese leicht Kohlenoxyd abgibt, und dass daher bei Verwendung solcher Lösungen zur Bestimmung von Kohlenoxyd dieses nicht vollständig absorbirt wird, oder sogar, wenn wenig Kohlenoxyd vorhanden ist, statt der erwarteten Verminderung des Gasvolumens eine Ver-

¹⁾ Diese Berichte XX, 2752.