

Über eine neue Säure der Reihe $C_nH_{2n-4}O_6$.

Von A. Bauer.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. April 1883.)

Vor einigen Jahren¹ habe ich, im Vereine mit Max Gröger der kais. Akademie der Wissenschaften, eine vorläufige Mittheilung über eine neue Säure der Reihe $C_nH_{2n-4}O_6$ vorgelegt und der Hoffnung Raum gegeben, aus dieser Säure, zu welcher die Citronensäure sich in der Stellung einer Oxysäure befindet, eine Reihe von Derivaten darstellen zu können.

Nach längerer Unterbrechung konnte ich diese Arbeit nunmehr wieder aufnehmen und versuchte zunächst, bei der Darstellung der Monochlorkorksäure, des Ausgangspunktes für die Bereitung der neuen Substanz, die Methode in Anwendung zu bringen, welche von C. Hell² vorgeschlagen wurde und in der Bildung des Bromides und Überführung desselben in das Substitutionsproduct, durch die Reaction des Broms und Phosphors und Erwärmen im Wasserbade besteht.

Diese Methode, durch welche die Monobromkorksäure an Stelle der Monochlorverbindung zum Ausgangspunkt für meine weiteren Versuche dienen sollte, ist allerdings bequemer in der Ausführung, allein es gelang bei Anwendung derselben nicht die Bildung von relativ nicht unerheblichen Mengen von Bibromsubstitutionsproducten zu hindern, so dass ich in Anbetracht der hiedurch nothwendig werdenden weiteren Reinigung, in der Benützung der neuen Methode nicht die erhoffte Erleichterung fand und wieder zur Chlorirung zurückkehrte, die von Max Gröger und mir seinerzeit beschrieben wurde und die quantitativ kaum ungünstigere Resultate lieferte, als das neue Verfahren.

¹ Sitzungsberichte der k. Akad. d. Wissensch., II. Abth., Bd. LXXXII.

² Berichte der deutschen chem. Gesellschaft in Berlin, 1881. pag. 891.

Die neue Säure, welche somit abermals aus Monochlorkorksäure durch Cyankalium und Kaliumhydroxyd, als deutlich kristallisirte Substanz erhalten wurde, löst sich ziemlich leicht in Wasser, und zwar lösen bei 14° C., nach dem durchschnittlichen Resultat mehrerer Beobachtungen, 100 Theile des Lösungsmittels 25·48 Theile der Säure.

Beim Erhitzen erleidet die Säure eine Zersetzung, die schon bei der Siedhitze des Wassers deutlich bemerkbar ist und aller Wahrscheinlichkeit nach geradezu in einer Rückbildung der Korksäure unter Abscheidung von Kohlendioxyd besteht.

Das Ausschütteln mit Äther bietet, bezüglich der neuen Säure, ganz besondere Schwierigkeiten und man war gezwungen, dasselbe unter Anwendung von der Flüssigkeitsmenge gleichen Volumtheilen des Äthers sechzehn bis zwanzigmal zu wiederholen, bis die Menge der erhaltenen Säure so gering wurde, dass die Operation als beendet gelten konnte.

Die Reactionen der neuen Säure, welche an dem Verhalten einer wässerigen Lösung des neutralen Ammoniaksalzes studirt wurden, sind die folgenden:

Mit Baryumsalzen entsteht ein weisser sich rasch abscheidender Niederschlag, mit Kupfersulfatlösung erfolgt die Fällung von voluminöser berggrün gefärbter Kupferverbindung, Silbernitrat erzeugt das weiss gefärbte und am Lichte, sowie beim Erhitzen ziemlich beständige Silbersalz. Cadmiumsalz verursacht eine weisse Fällung. Das Sulfat des Magnesium, sowie eine Lösung von Mercurchlorid veranlassen anfangs keine Änderung, nach einiger Zeit jedoch die Entstehung eines weissen Niederschlages. Mit Mangansulfat entsteht nach kurzer Zeit ein schwach blassrother und mit Ferrichlorid sofort ein äusserst voluminöser lichtbrauner Niederschlag.

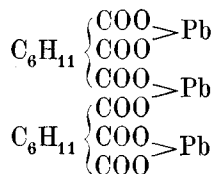
Die Analyse der reinen Säure, sowie des Silbersalzes derselben, wurde schon in der oben citirten Mittheilung bekannt gegeben und es hat eine neuerliche Analyse, die zur Controle mit der Substanz von einer anderen Bereitung vorgenommen wurde, keinerlei neue und bemerkenswerthe Momente ergeben, dagegen wurden das Bleisalz und das Eisensalz, ersteres durch Fällung des neutralen Ammoniaksalzes der Säure mit Bleiacetatlösung, letzteres durch Fällung der Amonverbindung mit Ferrichlorid-

solution dargestellt und der Analyse unterworfen, um die Zusammensetzung der Säure durch die Kenntniss der Salze mehrwerthiger Metalle zu erhärten.

Das Bleisalz, welches ein kreideweisses Pulver bildet und bei $150^\circ C.$ getrocknet wurde, ergab bei der Analyse, dass 100 Theile desselben bestehen aus

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	21·0	20·6
Wasserstoff . . .	2·4	2·1
Blei	59·5	59·0
Sauerstoff	—	18·3

welche Zahlen nahe mit der für die Formel :

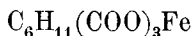


berechneten übereinstimmen.

Die Analyse des Ferrisalzes bot einige Schwierigkeiten dadurch dar, dass dasselbe ein specifisch leichtes und hygroskopisches Pulver bildet, welches beim Erhitzen sehr leicht zersetzt wird.

Zum Behufe der Analyse wurde daher die Substanz zunächst bloß über Schwefelsäure unter der Glocke der Luftpumpe getrocknet und die Eisenbestimmung dadurch vorgenommen, dass man die Verbindung mit Salzsäure und Kaliumchlorat behandelte, das Eisen mittelst Amoniak fällte und als Ferrioxyd wog.

Man erhielt so 20·17 Procent Eisen, während sich für die Formel



eine Menge von 20·63 Procent berechnet.

Die Bestimmung des Eisens, durch Wägung des beim Verbrennen im Schiffchen bleibenden Rückstandes, war undurchführbar, weil das Eisensalz so voluminös ist, dass dieser Rückstand ein überaus leichtes Pulver bildet, welches durch den Luft- oder Sauerstoffstrom stets in erheblicher Mengen fortgeführt wurde, was störende Verluste veranlasste.

Die Bestimmung des Kohlenstoffes ergab 40·16 Procent, während die für obige Formel berechnete theoretische Menge 39·85 Procent aufweist. Die Wasserstoffmenge wurde in diesem Falle stets zu hoch befunden und betrug nahe 5 Procent, während die Rechnung 4·05 Procent verlangt.

Versuche, die Substanz schärfer zu trocknen gaben ganz unbefriedigende Resultate, denn schon bei der Siedhitze des Wassers tritt eine schwache Zersetzung ein und mehrere Wasserstoffbestimmungen ergaben zunächst 3·79, dann aber 3·35 und 3·24 Procent mit gleichzeitiger merklicher Abnahme des Kohlenstoffgehaltes.
