

Ueber Verbindungen der Krotonsäure mit Isokrotonsäure und über Mischsäuren überhaupt.

Von
Johannes Wislicenus in Leipzig.

Bei der von mir vor einigen Jahren wiederholt und an grösseren Mengen des rohen Säuregemisches ausgeführten Trennung von Tiglinsäure und Angelikasäure hatte ich¹⁾ mich „des Eindruckes nicht erwehren können, dass, wie die beiden freien Säuren sich beim Zusammentreffen zu einer wirklichen und zwar flüssigen Verbindung vereinigen, zunächst auch das Calciumsalz²⁾ einer solchen entsteht, welches sich nur schwer in die Einzelsalze zerlegen lässt“. Ich hatte es deshalb aufgegeben, nach der von Pagenstecher³⁾ angegebenen Methode zu arbeiten, welche sich darauf gründet, dass das tiglinsäure Calcium in kaltem Wasser schwerer als in heissem, das angelikasaure Salz dagegen in heissem schwerer als in kaltem Wasser löslich ist. Während nämlich eine kalt gesättigte Lösung des letzteren beim Erhitzen weitaus die Hauptmenge der Substanz in kürzester Zeit ausscheidet, und eine siedend gesättigte Lösung des tiglinsäuren Salzes beim Erkalten sofort sehr reichlich Krystallisationen liefert, scheinen sich die gemischten Salze in ihrem normalen Verhalten sehr beträchtlich zu beeinflussen. Es scheidet sich aus solchen Mischlösungen in der Wärme das angelikasaure Salz, beim Abkühlen das der Tiglinsäure bedeutend langsamer und in viel geringerer Menge und unreinerem Zustande ab, als man nach den Konzentrationsverhältnissen und dem Verhalten der Lösungen der reinen Einzelsalze zu erwarten berechtigt

¹⁾ Liebigs Annalen 272,9.

²⁾ d. h. bei der Neutralisation des aus Römisch-Kamillenöl abgeschiedenen Säuregemisches mit Aetzkalk.

³⁾ Liebigs Annalen 195,108.

ist. Die Mutterlaugen aber liefern bei neuem andauerndem Erhitzen — auch wenn weiterer Wasserverlust verhindert wird — abermals Abscheidungen von angelikasaurem Calcium und nach dem Abfiltrieren beim Erkalten solche von tiglinsaurem Salze. Es drängt sich damit fast unwiderstehlich die Anschauung auf, dass eine solche Mischsalzlösung neben den Einzelsalzen noch eine Verbindung beider enthält, die in dem Masse, wie erstere entfernt werden, zunehmende Dissociation in die Einzelsalze erleidet, und zwar jedesmal bis die relativen Mengen der drei Lösungsbestandteile einen bestimmten Gleichgewichtszustand erreicht haben.

Zu der gleichen Annahme führten mich die Beobachtungen, welche ich seit einiger Zeit bei den Versuchen zur Reindarstellung der Isokrotonsäure gemacht habe.

Wird die Isokrotonsäure nach den Angaben Geuther's durch Behandlung reiner β -Chlorisokrotonsäure mit Wasser und Natriumamalgam, Ansäuern der alkalischen Lösung, Ausäthern der freien Säure und Rektifikation der letzteren dargestellt, so erhält man stets beträchtliche Mengen von fester Krotonsäure, und zwar sowohl aus den direkt erstarrenden hochsiedenden, wie auch aus den zwischen 168° und 174° übergelenden flüssigen Anteilen, wenn man die letzteren durch Eis und Kochsalz abkühlt. Auch bei der fraktionierten Destillation im luftverdünnten Raum sind die Resultate nicht viel bessere, wenn sie nicht sehr häufig wiederholt wird: ein Beweis, dass die feste Krotonsäure nicht — wie man früher annahm — erst bei der Destillation, sondern bereits bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die Lösung der β -Chlorisokrotonsäure entstanden ist.

A. Michael¹⁾ hat daher zur Trennung der beiden Krotonsäuren die ausserordentlich abweichenden Löslichkeitsverhältnisse der Natriumsalze benutzt. Nach ihm verlangt krotonsäures Natrium das 340fache Gewicht von 98—99prozentigem und das 380fache Gewicht von 99,5—100prozentigem Alkohol zur Lösung, während iso- oder „allo“-krotonsäures Natrium nur 12,7 bzw. 16 Teile Alkohol gebraucht. Er mischt daher 1 Theil roher flüssiger Isokrotonsäure mit 15 Theilen absolutem Alkohol und neutralisiert mit einer 10prozentigen absolut alkoholischen Aetznatronlösung.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. N. F. 46, 244 u. f.

Nach mehrstündigem Stehen wird von dem reichlich ausgeschiedenen Niederschlage abfiltriert, der Alkohol des Filtrates abdestilliert und der getrocknete Rückstand mit 20 Teilen absolutem Alkohol kalt ausgezogen, „wobei meistens ein kleiner Rückstand bleibt“. Nach abermaligem Entfernen des Alkohols wird das in Wasser gelöste Salz angesäuert und die „Allokrotonsäure“ mit Aether ausgezogen, die dann „durch einmalige Fraktionierung im Vacuum ganz rein ist“.

Das beim Neutralisieren der Rohsäure ausgefallene Natriumsalz liefert nach Michael vorwiegend feste Krotonsäure von 72° Schmelzpunkt und nach vollständigem Verdunsten der wässrigen Mutterlaugen „geringe Mengen“ höher schmelzender Krystalle, welche nach öfterem Umkrystallisieren aus Ligroin den Schmelzpunkt 81° — 83° annehmen und eine Verbindung von normaler Krotonsäure mit Tetrolsäure sind.

Da A. Michael weder in dem der Untersuchung dieses Salzanteiles speciell gewidmeten Abschnitte noch auch an irgend einer anderen Stelle seiner Abhandlungen noch weiterer Bestandteile Erwähnung thut, so muss wohl daraus geschlossen werden, dass seiner Ansicht nach die aus dem Gemische der Rohsäure mit 15 Teilen Alkohol durch Neutralisieren mit 10 prozentiger absolut alkoholischer Natronlösung gefällten Salze nur feste Krotonsäure neben geringen Mengen von Tetrolsäure enthalten.

Andrerseits erklärt er die aus dem in 20 Teilen absolutem Alkohol löslichen Salze abgeschiedene und ein einzigesmal im Vacuum rektifizierte flüssige Säure für „ganz“¹⁾ oder „vollständig reine“²⁾ oder „ganz reine einheitliche flüssige“³⁾ Allokrotonsäure. Eine genaue Zusammenstellung ihrer Eigenschaften giebt er leider nicht, sondern führt an der betreffenden Stelle nur an, dass sie unter 15^{mm} Druck vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 74° , unter 20^{mm} Druck bei $78,5^{\circ}$ destillierte. Aus der Gesamtheit seiner Mitteilungen geht jedoch hervor, dass diese seine vollständig reine Allokrotonsäure eine in einem Eis-Kochsalzgemisch nicht erstarrende Flüssigkeit ist; sagt er doch gelegentlich⁴⁾, es sei sehr gut denkbar,

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. N. F. 46, 246.

²⁾ ebenda S. 252.

³⁾ ebenda 52, 372.

⁴⁾ ebenda 46, 244.

„dass selbst auf -20° abgekühlte Allokrotonsäure gewisse Mengen fester Säure in Lösung zu halten vermöge“.

Kaum drei Jahre später¹⁾ führt er freilich in seiner „Klassifikation der α . β -ungesättigten alloisomerischen Verbindungen“ unter den „maleinoiden (Allo-) Modifikationen“ die „flüssige Krotonsäure“ ohne Quellenangabe mit dem Schmelzpunkte 34° auf. Sorgfältige Durchsicht der gesamten Litteratur ergibt, dass diese überraschende Angabe nur der Dissertation meines Sohnes Johannes Adolf entnommen sein kann. Dort²⁾ ist Seite 29 mitgeteilt, dass die durch fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raume möglichst gereinigte Isokrotonsäure bei -33° noch nicht, wohl aber gegen -34° erstarrt. Das Minuszeichen mag nun in der Michael'schen Abhandlung durch einen Druckfehler weggefallen sein. Wie aber diese Temperatur von Michael als Schmelzpunkt aufgefasst werden konnte, ist absolut unerfindlich, da es S. 28 der Dissertation ausdrücklich heisst: „Die Erstarrungstemperatur der Isokrotonsäure liegt sehr tief und, wie die folgenden Versuche zeigen, tief unter ihrer Schmelztemperatur. Letztere ist dann auf S. 30 für den Hauptanteil zu -14° bis -12° angegeben.“

In der Dissertation meines Sohnes ist der Nachweis zu führen gesucht worden, dass die damals reinste Isokrotonsäure noch immer eine Verbindung von fester Krotonsäure mit der bis dahin unbekanntem wahren Isokrotonsäure, und zwar wahrscheinlich von gleich vielen Molekülen beider, sei. Dieses Ergebnis, zusammen mit der Erwägung, dass diese flüssige Verbindung möglicherweise das vollkommene Analogon des ebenfalls flüssigen Vereinigungsproduktes der Tiglinsäure (Schmp. $64,5^{\circ}$) und Angelikasäure (Schmp. 45°) sein dürfte, haben mich zu neuen Versuchen, die wahre Isokrotonsäure zu isolieren, veranlasst. Dieselben sind erfolgreich gewesen, wie ich auf der vorjährigen Naturforscherversammlung zu Lübeck mitgeteilt habe.³⁾

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 52, 349.

²⁾ Zur Kenntniss der geometrisch isomeren Krotonsäuren und einiger Derivate. Inauguraldissertation 1892.

³⁾ Verhandlungen der Versammlung deutscher Naturforscher u. Aerzte zu Lübeck 1895. Bd. 2, 78 u. 79.

I. Das Verfahren zur Trennung der Bestandteile der rohen Isokrotonsäure.

Wie A. Michael sättige ich zunächst die Lösung von 1 Teil der rohen flüssigen Isokrotonsäure — z. B. des von C. A. F. Kahlbaum bezogenen Präparates, mit welchem auch Michael gearbeitet hat — in 15 Teilen Alkohol¹⁾ mit einer 10 bis 15 prozentigen alkoholischen Aetznatronlösung. Nachdem der dadurch entstandene, auch unter dem Mikroskope ganz undeutlich krystallinische Niederschlag, den ich als „Fällung A“ bezeichnen will, auf dem Filter abgesogen und scharf abgepresst worden ist, werden die vereinigten Filtrate aus dem Dampfbade bis auf die Hälfte ihres Volums abdestilliert. Der in der Wärme fast vollkommen klare flüssige Destillationsrückstand scheidet beim Erkalten reichliche Mengen weicher rundlicher Körnchen ab, die ebenfalls auf dem Saugfilter gesammelt, mit $\frac{1}{10}$ vol Alkohol gewaschen und scharf abgepresst werden („Fällung B“). Mutterlauge, Wasch- und Pressflüssigkeit werden jetzt mit der Hälfte ihres Volums an reinem Aether vermischt. Die sofort entstehende starke Trübung sammelt sich bei ruhigem Stehen als äusserst fein verteilter Bodensatz, der — weil er beim Absaugen die Filterporen leicht verstopft — zunächst ohne Druck filtriert und schliesslich vor der Saugpumpe mit einer geringen Menge Aether-Alkohol (1:2) gewaschen wird („Fällung C“). Die Filtrate hinterlassen dann beim Verdunsten auf dem Wasserbade grosse Mengen der leichtest löslichen Salze („Salz D“), welche zwar grösstenteils, aber noch lange nicht ausschliesslich aus isokrotonsaurem Natrium bestehen.

In der folgenden Tabelle habe ich die Ergebnisse von 6 quantitativen Bestimmungen dieser vier Anteile aus Kahlbaum'scher Isokrotonsäure zusammengestellt. Die Versuche 1 bis 5 sind mit einer 10 prozentigen Natronlösung, Versuch 6 mit einer solchen von 15% Gehalt ausgeführt. Bei Versuch 3 wurde Niederschlag C direkt auf dem Saugfilter zu sammeln gesucht, was sehr lange dauerte und unter beträchtlichem Aetherverluste geschah. Auf Innehalten möglichst gleicher Temperaturen ist dabei nicht geachtet worden, so dass dieselben zwischen 15° und 22° geschwankt haben. Die

¹⁾ Im folgenden ist unter der einfachen Bezeichnung Alkohol stets solcher von 99 $\frac{1}{2}$ % Gehalt verstanden.

Mengenangaben verstehen sich in Prozenten der aus der angewandten Rohsäuremenge berechneten theoretischen Ausbeute an Natriumsalzen. Alle Anteile wurden vor dem Wägen bei 100 ° bis zu konstantem Gewichte getrocknet.

Tabelle I.

Versuch Nr.	Fällung A	Fällung B	Fällung C	Salze D	Summe
1	48,1%	15,9%	8,2%	28,3%	100,5%
2	47,5%	15,4%	8,7%	27,4%	99,0%
3	48,9%	15,3%	4,8%	32,1%	101,1%
4	47,9%	10,7%	7,1%	33,6%	99,4%
5	48,5%	7,6%	9,5%	34,3%	99,9%
6	56,9%	7,5%	8,6%	27,6%	100,6%

II. Untersuchung der einzelnen Salzausscheidungen.

1. Die leichtest löslichen Salze D. Isolierung der reinen Isokrotonsäure.

Die von Alkohol vollkommen befreiten leichtest löslichen Salze werden vom 1½ fachen Gewichte Wasser mit Leichtigkeit gelöst. Salzsäure oder mässig verdünnte Schwefelsäure machen daraus eine ölförmige Säure frei, deren Menge durch Ausschütteln mit Aether oder besser mit Petrolpentan noch etwas vermehrt wird. Sämtliche Auszüge werden vereinigt, durch wasserfreies Glaubersalz getrocknet, das Lösungsmittel zunächst grösstenteils aus dem Wasserbade abdestilliert und der Rest im trocknen Luftstrome abgedunstet.

Es hinterbleibt eine ölförmige Säure, die bei 0 ° grosse Mengen von Nadeln und langen Prismen abscheidet. Das von diesen abgesogene Oel giebt im Eis-Kochsalzgemische neue Krystallisationen derselben Art, welche in gleicher Weise von dem flüssigen Reste getrennt werden. Die vereinigten Ausscheidungen schmelzen anfangs schon unterhalb 10 °; bei wiederholtem partiellen Ausfrieren und Absaugen steigt der Schmelzpunkt schnell auf 14 ° und darüber. Vollkommene Reinigung erzielt man schliesslich durch Umkrystallisieren. Zu diesem Zwecke mischt man die geschmolzene Säure

mit wenig Petrolpentan und kühlt stark ab. Wendet man von letzterem den dritten Teil des Säuregewichtes an, so scheidet sich bei 0° noch gar nichts, bei -15° bis -18° dagegen eine grosse Menge wieder in Nadeln und Prismen aus. Besser versetzt man die geschmolzene Säure mit nur $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{15}$ ihres Gewichtes Petrolpentan, lässt zunächst bei 0° und die dann abgesogene Mutterlauge bei -15° bis -18° krystallisieren. Die abgesogenen Mutterlaugen verdunstet man im trocknen Luftstrome, kühlt sie abermals durch Eis-Kochsalz und trennt die krystallisierten Anteile von den bleibenden Oelen. Durch Wiederholung des Verfahrens erhöht sich der Schmelzpunkt der jedesmal im trocknen Luftstrome von anhaftendem Lösungsmittel befreiten Isokrotonsäure auf $15,4^{\circ}$ bis $15,5^{\circ}$ und bleibt dann konstant.

Die so gewonnene reine Isokrotonsäure unterscheidet sich in festem Zustande auf den ersten Blick von der bei 72° schmelzenden und in grossen Blättern krystallisierenden Krotonsäure durch ihre spiessig prismatischen Formen und den angegebenen Schmelzpunkt $15,4^{\circ}$ bis $15,5^{\circ}$. Oberhalb dieser Temperatur bildet sie eine farblose Flüssigkeit, welche sich mit dem 2,5fachen Gewichte Wasser klar mischt und unter gewöhnlichem Luftdruck bei 169° bis $169,3^{\circ}$ überdestilliert. Bei $15,5^{\circ}$ hat sie das spezifische Gewicht 1,0312 gegen Wasser von 4° . Die Elementaranalyse lieferte sehr genau die der Formel $C_4H_6O_2$ entsprechenden Werte.

Ihr Natriumsalz krystallisiert aus warm gesättigter alkoholischer Lösung, und ebenso beim Versetzen der kalten Lösung mit absolutem Aether, in langen haardünnen Nadeln, welche eine anscheinend schleimige verfilzte Masse bilden. Nach dem Abpressen und scharfem Trocknen ergab sich die Löslichkeit in absolutem, über Natrium getrocknetem und unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit destilliertem Alkohol von 99,8% zu 1 Teil in 13,44 Teilen bei $12,7^{\circ}$ C., wogegen A. Michael sein angeblich reines isokrotonsäures Natrium bei 15° in erst 16 Teilen Alkohol von 99 bis 100% löslich fand.

Das aus reiner, bei 72° schmelzender Krotonsäure dargestellte, in flimmernden Blättchen lösliche Natriumsalz gebraucht bei $12,7^{\circ}$ 400 Teile Alkohol von 99,8% gegen 380 T. bei 15° nach A. Michael.

Ich habe eine Reihe anderer Salze beider Krotonsäuren dargestellt und analysiert und für die der reinen Isokrotonsäure ganz

andere Eigenschaften als sie bisher — allerdings für ein ganz unreines Produkt — angegeben worden sind. Die einschlägigen Beobachtungen werden an anderem Orte veröffentlicht werden.

Ausser isokrotonsaurem Natrium enthalten die leichtest löslichen Salze D noch diejenigen einer bei -18° nicht fest werdenden öligen Säure. Die letztere wurde sorgfältig gesammelt und für spätere Untersuchung (siehe Tabelle III) aufbewahrt.

Aus 330 g der flüssigen Säure aus den Salzen D erhielt ich auf dem angegebenen Wege 263 g reine Isokrotonsäure und 67 g ölige Säure, welche bei -18° nichts mehr abschied. 1 Kilo roher Kahlbaum'scher Isokrotonsäure ergab im Ganzen etwas mehr als 300 g reine Isokrotonsäure.

Die angeblich reine Isokrotonsäure Michael's, welche ich genau nach den Angaben desselben ebenfalls dargestellt habe, erstarrt bei -18° nicht, scheidet indessen bei dieser Temperatur beim Impfen mit einigen Krystallen reiner Isokrotonsäure gewisse Mengen der letzteren ab. Dieselben erreichen aber noch nicht ein Drittel des Volums der ganzen Masse. Die Michael'sche Säure ist eben ein Gemenge oder eine Lösung von Isokrotonsäure in der flüssigen Krotonsäure-Modifikation, welche, wie weiter unten dargethan ist, den Hauptbestandteil der Säuren der Fällungen B und C bildet, ja auch in den schwerst löslichen Salzen von Fällung A noch in nicht unbeträchtlicher Quantität vorhanden ist.

2. Die schwerst löslichen Salze. Fällung A.

Aus den beim Neutralisieren des Gemisches von 1 T. roher Isokrotonsäure und 15 T. Alkohol gefallen Salzen A wird beim Ansäuern der konzentrierten wässrigen Lösung eine ölige Säure abgeschieden, die bei gewöhnlicher Temperatur gewisse Mengen von fester Krotonsäure abscheidet und auch bei 0° nur teilweise erstarrt.

110 g derselben gaben ausser etwas wässrig-öligem

von 150° — 160° :	6,5 g	öliges Destillat, welches bei 0° klar blieb,
160° — 170° :	6,4 g	do. do.
170° — 175° :	29,6 g	do., welches bei 0° klar blieb, beim Impfen mit etwas fester Krotonsäure aber geringe Mengen derselben krystallisieren liess,
175° — $178,5^{\circ}$:	38,2 g	Destillat, welches bei 0° zu steifem Brei erstarrt,
$178,5^{\circ}$ — 185° :	19,2 g	„ welches direkt erstarrt,
und	9,0 g	beim Abkühlen fest werdenden Rückstand.
	108,9 g	

Das Salz „Fällung A“ wird von siedendem 80prozentigem Alkohol reichlich aufgenommen. Die heiss filtrierte Lösung lässt beim Abkühlen flimmernde Blättchen fallen, welche beim Ansäuern im Wesentlichen feste Krotonsäure liefern. Ein etwa nicht gelöster Rückstand verhält sich genau ebenso. Die alkoholischen Mutterlaugen hinterlassen beim Abdampfen ziemlich viel Salz, welches flüssige, bei 0° wenig feste Krotonsäure abscheidende Säure giebt.

Am bequemsten gewinnt man die Hauptmenge des krotonsauren Natriums durch Lösen von „Fällung A“ in 1½ Teilen Wasser und Zusatz von Alkohol, so lange noch ein flimmernder Niederschlag erfolgt.

Bei Anwendung von 100 g des Salzes und 150 g Wasser wurde der Punkt möglichst vollständiger Abscheidung durch Hinzufügen von 2300 g Alkohol erreicht. Der gesamte Niederschlag wog 43 g. Die Mutterlaugen hinterliessen 57 g gelöst gebliebener Salze, welche mit 95prozentigem Alkohol ausgekocht wurden, bis die erkaltende Lösung nichts mehr abschied. Das Auskrystallisierende bestand aus weichen Körnchen. Ungelöst blieben 9,8 g, welche vorwiegend feste Krotonsäure enthielten.

Die einzelnen Anteile wogen:

a) feste Krotonsäure liefernde Salze	43 + 9,8 g . . . =	52,8 g
b) aus 95prozentigem Alkohol krystallisiert	9,1 g
c) in 95prozentigem Alkohol gelöst	<u>38,0 g</u>
		99,9 g

Die Salze b und c lieferten flüssige Säure, die bei 0° etwas feste Krotonsäure abschied, und zwar diejenige aus b mehr als die Säure aus c.

Die Säure aus den Salzen a ist jedoch noch immer nicht reine Krotonsäure. Beim Verarbeiten von 1 Ko Kahlbaum'scher Isokrotonsäure waren (mit den aus den Fällungen B und C abgeschiedenen) im Ganzen 405 g solcher schwerst löslicher, grösstenteils in schimmernden Blättchen krystallisierter Salze gesammelt worden. Aus ihnen wurden statt der berechneten 322,5 g an roher Krotonsäure 315 g gewonnen. Aus Petrolpentan umkrystallisiert gab diese Menge

280 g feste Krotonsäure von 72° Schmelzp.

32,5 g eines Oeles, welches bei -15° noch etwas feste

312,5 g

Säure ausschied, grösstenteils aber flüssig blieb. Von letzterem Oele wird ebenfalls weiter unten bei Tabelle III die Rede sein. Die Säuren der Salze b und c wurden später mit denen der Fällungen B und C weiter verarbeitet.

3. Die Fällungen B und C.

Die nach dem Abdestillieren der Hälfte des Alkohols aus den Mutterlaugen der Fällung A krystallisierenden Salze „Fällung B“ bildeten, wie schon erwähnt, weiche körnige Aggregate, die mit etwas Alkohol gewaschen, abgepresst und getrocknet worden waren. Als eine Probe ihres staubfeinen Pulvers mit dem 10fachen Gewichte Alkohol kurze Zeit gekocht und heiss filtriert worden war, krystallisierte beim Erkalten nur wenig aus. Nach längerem Stehen bei 18° wurde die gewogene klare Flüssigkeit zur Trockne gebracht und das rückständige Salz ebenfalls gewogen. Es zeigte sich, dass 1 Teil Salz in 49,5 Teile Alkohol gelöst gewesen war.

Fällung B wurde nun aus heissem 80prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Es schieden sich beim Erkalten die schimmernden Blättchen des krotonsauren Natriums ab. Weitans die Hauptmenge blieb in Lösung.

Ganz ähnlich verhält sich die durch Aetherzusatz abgeschiedene „Fällung C“, nur dass sie noch weniger der schimmernden Blättchen als Fällung B lieferte.

Nach möglichst vollständiger Abscheidung jener in Blättchen krystallisierenden, vorwiegend aus krotonsaurem Natrium bestehenden Niederschläge wurden die durch Verdampfen der Filtrate erhaltenen „Mittelsalze“ aus den Fällungen A, B und C miteinander vereinigt und gemeinsam weiter untersucht.

III. Weitere Untersuchung der Mittelsalze.

Dieselben sind entschieden nicht krotonsaures und auch nicht isokrotonsaures Natrium, da sie in Alkohol beträchtlich leichter

als ersteres und schwerer als letzteres löslich sind und beim Zersetzen mit Schwefelsäure flüssige Säure liefern, die bei -18° höchstens geringe Mengen von fester Krotonsäure abscheidet. Sie besitzen aber die Zusammensetzung der krotonsauren Salze, denn

I. 0,4087 g gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure
0,2690 g Na_2SO_4 und

II. 0,3725 g einer anderen Probe 0,2457 g Na_2SO_4 ,
d. h. sehr genau der Formel $\text{C}_4\text{H}_5\text{NaO}_2$ entsprechenden Metallgehalt:

	Berechnet:	Gefunden:	
Na	21,30 %	I. 21,32 %	II. 21,37 %

a) Aus 85prozentigem Weingeist krystallisierender Anteil. Die ganze Masse dieser Salze wurde zunächst in der zureichenden Menge siedendem 85prozentigem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisierten, ohne dass vorher die Ausscheidung flimmernder Blättchen beobachtet worden wäre, weiche Körnchen, die abgeseigt, scharf gepresst und getrocknet wurden.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurden 10 g als feinstes Pulver mit 50 g Alkohol von 99,8 % 6000 Mal stark durchgeschüttelt und filtrierte, genau gewogene Proben der Lösung verlustlos zur Trockne gebracht.

* Es gaben 8,8938 g der bei $12,7^{\circ}$ filtrierten Flüssigkeit 0,0605 g Salz und 8,5714 g Lösung 0,0579 g Salz, d. h. es waren je 1 Teil von 146,00, beziehungsweise 147,04 g Alkohol aufgenommen.

Der jetzt ungelöst gebliebene Anteil wurde auf dem Saugfilter gesammelt, getrocknet, abermals fein pulverisiert und (9 g) wiederum mit 50 T. Alkohol von 99,8 % 6000 Mal durchgeschüttelt.

Jetzt hinterliessen von der bei 12° filtrierten Lösung
10,7651 g : 0,0378 g und 9,6588 g : 0,0339 g trockenes Salz,
d. h. 1 Teil des letzteren auf 283,8 Teile und 283,9 Teile Alkohol. Die Löslichkeit hatte daher nach einmaligem Ausziehen stark abgenommen. Das Salz gab nun beim Ansäuern seiner Lösung in 3 Teilen Wasser mit wässriger Schwefelsäure (1 : 1), Ausschütteln mit Petrolpentan u. s. w. eine anfangs flüssige Säure, die schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich reichlich feste Krotonsäure ausschied, aber selbst bei -18° nicht vollständig erstarrte.

b) Die Mutterlaugen in 85prozentigem Weingeist wurden durch Abdestillieren, Verdampfen und schliessliches Erwärmen im Luftbade zur Trockne gebracht, staubfein pulverisiert und so oft mit käuflichem absolutem Alkohol ausgekocht, als beim Erkalten des Filtrates noch etwas auskrystallisierte. Ein grosser Teil bleibt ungelöst und liefert bei der Zersetzung flüssige Säure, welche selbst bei -18° nur sehr wenig Krotonsäure nach dem Impfen abscheidet.

Das aus absolutem Alkohol reichlich in weichen Körnchen abgesetzte Salz gab nach dem Trocknen

$$\begin{aligned} \text{in } 0,2512 \text{ g} : 0,1637 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 &= 21,11 \% \text{ Na} \\ \text{„ } 0,3224 \text{ g} : 0,2114 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 &= 21,24 \% \text{ Na} \end{aligned}$$

gegen 21,30 theoretischen Wertes. Die Säure ist flüssig und scheidet bei -18° nichts Festes ab. In der absolut alkoholischen Lösung waren noch leichter lösliche Salze, wenn auch nicht in sehr grosser Menge, vorhanden, und zwar ergab sich je 1 Teil derselben auf 26,91 Teile Alkohol. Dieselben enthalten zweifellos viel isokrotonsäures Natrium.

Mit diesem aus Alkohol krystallisierten Salze wurden nun eine Reihe auf einander folgender Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurde das staubfeine Pulver (anfangs 10,8 g) mit je 50 g absolutem Alkohol 4000 Mal kräftig durchgeschüttelt, womit die Lösung, wie besondere Versuche ergeben hatten und einige Kontrollbestimmungen bestätigten, gesättigt ist. Bei notierter Temperatur wurden dann Flüssigkeitsproben abfiltriert, genau gewogen und nach verlustlosem Abdampfen und Trocknen das Gewicht des gelösten Salzes ermittelt. In der Regel wurden zwei Bestimmungen ausgeführt, der ungelöst gebliebene Anteil dann auf dem Saugfilter gesammelt, im Vacuum getrocknet, wieder pulverisiert und die gewogene Menge (a g) abermals mit 50 g Alkohol 4000 Mal durchgeschüttelt, genau wie vorher die Löslichkeitsbestimmung ausgeführt, das nicht Gelöste wieder abgesogen, getrocknet, pulverisiert und von Neuem mit Alkohol ausgezogen. So wurden mit den stets sich vermindern den Rückständen neun auf einander folgende Ermittlungen der Löslichkeit veranstaltet.

Die Ergebnisse enthält

Tabelle II.

Aus- schüttelung Nr.	a g Salz mit 50 g absol. Alkohol	Zahl der Schüttelstöße	Temperatur beim Filtrieren	Gewicht		1 Teil Salz gelöst in Alkohol
				der Lösung	des trockenen Salzes	
1	10,8 g	2000 4000	17,5 ° "	9,5062 g	0,1485 g	63,0 Teile
				10,2329 "	0,1674 "	60,1 "
2	9,3 "	4000 6000	16,0 ° 16,5 °	11,2972 "	0,1562 "	71,3 "
				10,2134 "	0,1436 "	70,1 "
3	8,5 "	4000	18 °	6,3187 "	0,0815 "	76,5 "
				11,5908 "	0,1495 "	76,5 "
4	7,45 "	4000 6000	17,7 ° "	6,9820 "	0,0833 "	82,8 "
				11,0515 "	0,1315 "	83,0 "
5	6,7 "	4000	17,5 °	13,6470 "	0,1500 "	90,0 "
6	5,9 "	4000 6000	18,5 ° 18,7 °	8,2821 "	0,0861 "	95,2 "
				7,5702 "	0,0790 "	94,8 "
7	4,7 "	4000 6000	18,0 ° "	9,8655 "	0,0808 "	121,1 "
				9,5721 "	0,0782 "	121,4 "
8	3,7 "	4000	18,2 °	9,2312 "	0,0705 "	130,0 "
9	2,9 "	4000	18,5 °	10,8182 "	0,0671 "	160,2 "
				14,9675 "	0,0930 "	159,9 "

Auch das aus heissem absolutem Alkohol abgeschiedene, durchaus einheitlich aussehende, allerdings nicht deutlich krystallisierende Salz ist daher ein Gemenge verschieden leicht löslicher Bestandteile. Aus demselben durch wiederholtes Umkrystallisieren eine reine Verbindung zu isolieren, ist mir nicht gelungen, hat auch gar keine Aussicht auf Erfolg, da sich die Verbindungen in Lösung augenscheinlich schon bei längerem Stehen der letzteren und sehr schnell beim Erwärmen zersetzen. Es zeigte sich dies in verschiedener Weise.

Als die von dem ungelöst gebliebenen Anteile nach Entnahme der zu vorstehenden Bestimmungen benutzten Proben abfiltrierten

Lösungsreste der Ausschüttelungen Nr. 1 und 6 in je 2 Glasröhren eingeschmolzen und das eine Rohr jeder Probe ruhig stehen gelassen wurde, hatten sich die nach 4 bis 5 Stunden noch klaren Flüssigkeiten am anderen Morgen getrübt und liessen nun im Verlaufe einiger Tage einen weissen Bodensatz fallen. Dieselbe Veränderung unter Abscheidung eines schwerer löslichen Salzes zeigten die zweiten Rohre jeder Probe schon nach 1- bis 2stündigem Erhitzen im Dampfbade. Hier bestanden die Bodensätze deutlich aus den schimmernden Blättchen des krotonsauren Natriums. Es geht daraus hervor, dass sich letzteres, wenn auch vielleicht schon Spuren in der Lösung vorhanden waren, noch in grösseren Mengen gebildet haben müsse.

Andererseits liess sich auch der Nachweis führen, dass sich die Lösung der Mittelsalze mit der Zeit unter Bildung leichter löslicher Produkte verändert. Als nämlich das aus absol. Alkohol krystallisierte Salz mehrmals mit dem Lösungsmittel ausgezogen worden war, gab die 5. Ausschüttelung 1 Teil Salz in 89,9 Teilen Alkohol, nach zweitägigem Stehen über demselben gelöst jedoch 1 Teil Salz auf 74,5 Teile Alkohol. Bei der 6. Ausschüttelung wurden erhalten:

nach 6000 Schüttelstössen am 1. Tage	1 T. Salz in	98 T. Alkohol,
dasselbe bei zweitägigem Stehen	1 „ „ „	87,8 „ „
„ bei vier „ „	1 „ „ „	77,2 „ „

Dass nach längerem Stehen der Lösung das Natriumsalz der festen Krotonsäure vorhanden ist, zeigte sich, als zwei Lösungen von je 1 Teil des gleichen Mittelsalzes in 2 Teilen Wasser mit 20 Teilen Alkohol versetzt worden war, die anfangs klare Lösung am anderen Morgen einen schwachen Bodensatz schimmernder Blättchen ausgeschieden hatte. Die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit blieb nach nochmaligem Zusatz von 20 Teilen Alkohol zunächst wieder klar, hatte aber am nächsten Tage abermals schimmernde Blättchen von krotonsaurem Natrium fallen lassen.

Eine daneben hergestellte Lösung von 1 Teil reinem krotonsaurem Natrium in 2 Teilen Wasser blieb nach Zusatz von 2 Teilen Alkohol in unbegrenzter Dauer klar, wurde aber durch weitere 2 Teile Alkohol sofort in den charakteristischen Formen gefällt.

Dampft man die Lösung der Mittelsalze auf dem Wasserbade ein, so lässt sich in dem Trockenrückstande die Anwesenheit von krotonsaurem Natrium sehr leicht erkennen. Besonders reichlich ist dasselbe vorhanden, wenn man die wässrige Lösung zunächst ohne Verdunstung längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und erst nachher zur Trockne verdampft. Wird der Rückstand nun in der gerade ausreichenden Menge Alkohols von 80 Prozent aufgelöst, so krystallisieren beim Erkalten reichliche Mengen der Blättchen von krotonsaurem Natrium. Die in die Lösung übergegangenen Anteile geben dann nach dem Austrocknen an absoluten Alkohol besonders leicht lösliche Salze ab. In den filtrierten Auszügen wurden z. B. auf 1 Teil Salz 21,6 Teile oder 26,15 Teile, 28,81 Teile u. s. w. Alkohol gefunden.

IV. Die öligen Säuren.

Die in gewöhnlicher Weise aus den Mittelsalzen frei gemachte, durch Petrolpentan ausgeschüttelte, mit wasserfreiem Natriumsulfat entwässerte Säure ist ölförmig und liefert meist beim Abkühlen und beim Impfen mit den reinen Krystallen weder Krotonsäure noch Isokrotonsäure. Sie zersetzt sich jedoch beim Erhitzen noch leichter als die Lösung des Natriumsalzes, so dass man nun wieder sowohl Krotonsäure als auch Isokrotonsäure aus ihr auf dem beschriebenen Wege neben einer verminderten Menge von öliger Mischsäure gewinnt. Am schnellsten findet diese Umwandlung beim Destillieren — auch schon im luftverdünnten Raum — statt. Ist sie unter gewöhnlichem Druck rektifiziert worden, so zeigt sie beim Neutralisieren wieder alle Eigenschaften, und auch annähernd dieselbe Zusammensetzung der rohen Kahlbaum'schen Säure, d. h. sie liefert wieder nahezu je 30% Kroton- und Isokrotonsäure.

Ganz ähnlich verhalten sich die durch Ausfrieren bei -15° bis -18° von Krotonsäure, resp. Isokrotonsäure möglichst befreiten öligen Säuren der Fällung A (s. S. 279) und der leichtest löslichen Salze D, nur unterscheiden sich diese in ihrer Zusammensetzung, wie die Ergebnisse der Tabelle III (Versuch 4 und 5) ausweisen, ziemlich beträchtlich untereinander und jedenfalls auch von derjenigen der Mittelsalze.

Die gleichen öligen Säuren lassen sich aber auch direkt aus Krotonsäure und Isokrotonsäure darstellen, wenn man die letzteren

in reinem Zustande unterhalb 15° mit einander mengt. Wie Tiglin-säure und Angelikasäure beim Zusammenreiben die flüssige Verbindung liefern, so thun dies auch Krotonsäure und Isokrotonsäure miteinander. Durch Mischung in verschiedenen Verhältnissen stellte sich heraus, dass nur bei Anwendung von 1 Mol. Krotonsäure und 2 Mol. Isokrotonsäure ein Oel entsteht, welches bei 0° keinen der Komponenten auskrystallisieren lässt, obwohl das Oel noch gewisse Mengen beider in unverbundenem Zustande enthält. Etwas feste Krotonsäure scheidet sich z. B. manchmal (nicht immer) beim Impfen der auf bis -18° erkälteten Säure aus, wogegen die in der flüssigen Verbindung jedenfalls leichter lösliche Isokrotonsäure nur aus den in Alkohol leichtest löslichen, den Salzen D entsprechenden, Natriumsalzen gewonnen werden kann.

Um ein ungefähres Bild von den Zusammensetzungsverhältnissen der öligen Säuren zu erhalten, habe ich eine Reihe quantitativer Sättigungsversuche mit ihnen, sowie mit den reinen Säuren ausgeführt.

Es wurden diesmal je ein Teil der Säure nicht in 15, sondern in 60 Teilen Alkohol gelöst und mit 10prozentiger Natronlösung neutralisiert. Die ausgefallenen Niederschläge A wurden gesammelt, vor der Saugpumpe mit noch je 3 Teilen Alkohol gewaschen, abgepresst, getrocknet und gewogen. Filtrat und Waschalkohol wurden darauf in tarierten Gefässen verlustlos zur Trockne gebracht und der Rückstand kalt mit 15 Teilen absolutem Alkohol ausgezogen. Das darin Unlösliche (B) wurde ebenso wie die in Lösung gegangene Menge (C) für sich zur Wägung gebracht. In der letzten Kolumne der Tabelle III ist noch angegeben, in wie viel Teilen Alkohol (das 15fache des Gewichtes von B + C) 1 Teil des Salzes C gelöst war.

Die Fällung A bestand nur bei reiner Krotonsäure aus schimmernden Blättchen, sonst aus undeutlich krystallinischen weichen Körnern, aus denen meist durch Umkrystallisieren aus 80prozentigem Weingeist etwas krotonsaures Salz erhalten werden konnte.

Die Mengenangaben in folgender Tabelle bedeuten, wie bei Tabelle I, Prozente der aus der angewandten Säuremenge berechneten theoretischen Summen der Salze.

Tabelle III.

Versuch Nr.	Art der Säure	Beim Neutralisieren der Lösung in 60 T. Alkohol			1 T. C gelöst in Teilen Alkohol
		gefällt A	gelöst, aber in 15 (B. u. C) T Alkohol unlöslich B	löslich C	
1	Reine Krotensäure	83,9%	11,4%	2,6%	400
2	Reine Isokrotensäure	0%	0%	100,2%	15
3	Rohe Isokrotensäure von Kahlbaum, in Tabelle I	30,9%	41,9%	24,7%	18
4	Oelige Säure aus Fällung A nach Ausfrieren der Krotensäure	39,6%	53,3%	6,7%	21,6
5	Oelige Säure aus leichtest lösl. Salzen D nach Ausfrieren der Isokrotensäure	0%	66,6%	33,3%	17,1
6	1 T. Krotensäure + 1 T. Iso- krotensäure, getrennt neu- tralisiert, gemischt, nach 200 Schüttelstößen	40,9%	17,3%	42,1%	16,2
7	1 T. Krotensäure + 1 T. Iso- krotensäure, zusammen- geschmolzen	44,6%	22,1%	32,6%	16,6
8	Voriges Gemisch, nach 1 Monat Stehens	49,4%	21,5%	28,9%	17,3
9	1 T. Krotensäure + 2 T. Iso- krotensäure, frisch gemengt	26,9%	24,7%	48,1%	16,1
10	Voriges Gemisch, nach 1 Monat, noch flüssig.	23,3%	23,6%	52,9%	15,9

Nach Versuch 1 und 2 sind die beiden reinen Säuren nach der ganzen Behandlung auch in ihren Natriumsalzen vollständig unverändert geblieben, die aus ihnen dargestellten Gemische dagegen haben ganz unzweifelhaft Verbindungen beider enthalten, deren Natriumsalze leichter als krotonsaures, aber schwerer als isokrotonsaures Natrium löslich waren. Wenn solche Verbindungen nicht entstanden wären, so hätte bei den Versuchen 6, 7 und 8 mehr als 50%, bei 9 und 10 mehr als 66,7% von in 16 bis 17 Teilen Alkohol löslichen Salzen gefunden werden müssen. Die letzten 5 Versuche zeigen aber auch, dass beim Vermischen der reinen Säuren diese Verbindungen zwar schnell, aber doch nicht auf einmal vollständig entstehen, denn die Ausbeuten an den einzelnen Produkten ändern sich mit der Zeit.

Diese Aenderungen verlaufen bei den Mischungen von gleichen Molekullen und von 1 Mol. Krotonsäure auf 2 Molekule Isokrotonsäure im entgegengesetzten Sinne. Bei Versuch 6, 7 und 8 nimmt nämlich mit der Zeit die Menge der direkt gefällten Salze A und der dabei in Lösung bleibenden, nach dem Verdampfen derselben aber in 15 Teilen Alkohol nicht löslichen Salze wesentlich zu, während bei dem Verhältnis 1 Krotonsäure zu 2 Isokrotonsäuren mit der Zeit eine Abnahme dieser schwerer löslichen und Zunahme der leichter löslichen Salze eintritt.

Es müssen daher aus Krotonsäure und Isokrotonsäure nicht nur eine einzige, sondern mehrere Verbindungen entstehen, von denen die an ersterer Säure reicheren in Alkohol schwerer lösliche Natriumsalze liefern, als diejenigen, in welchen die Isokrotonsäure überwiegt. Zu der gleichen Ueberzeugung führen die an den „Fällungen B und C“ und den „Mittelsalzen“ gemachten Beobachtungen, unter diesen namentlich auch der Gang der Löslichkeitsabnahme der aus heissem absolutem Alkohol krystallisierten „Mittelsalze“ (Tabelle II).

V. Theoretisches.

Die erste Beobachtung über Verbindungen mehrerer einbasischer Säuren mit einander, welche ich im Folgenden mit dem Namen Mischsäuren belegen will (im Anschluss an die Ausdrücke „gemischte Aether“, „gemischte Säureanhydride“ u. s. w.), rührt von Nöllner her und betrifft die Butter-Essigsäure¹⁾. Berzelius erklärte

¹⁾ Liebig's Annalen 37,299 im Jahre 1841.

dieselbe in seinem Jahresberichte ¹⁾ auf Grund von Versuchen, welche er an dem ihm von Nöllner mitgeteilten Präparate angestellt hatte, für ein Gemenge von Buttersäure und Essigsäure. Nicklès sah sie im Jahre 1847 ²⁾, da er aus ihr Salze von einer gerade zwischen der der Butyrate und Acetate liegenden Zusammensetzung dargestellt hatte, wiederum für eine einheitliche aber spaltbare Verbindung an, welche Dumas, Malaguti und Leblanc mit der „Metacetonsäure“ identifizieren zu dürfen glaubten. Strecker wies dagegen im Jahre 1854 ³⁾ die Nichtidentität der Salze der reinen, aus Cyanäthyl gewonnenen Metacetonsäure oder Propionsäure mit den Salzen der Nöllner'schen Säure nach und erklärte die letztere wieder für eine Doppelverbindung von Essigsäure und Buttersäure, die bei der Destillation, wie Nicklès gefunden hatte, zwar grossenteils bei der Siedetemperatur der Propionsäure destilliert, dabei aber doch immer in gewissem Betrage in ihre Komponenten zerfällt.

Aehnliche Mischsäuren haben später zahlreiche Chemiker unter Händen gehabt, indessen in der Regel nur für Gemenge — was sie teilweise wohl auch sind — gehalten. Hierher gehören z. B. ohne Zweifel die nach bestimmten Molekularverhältnissen dargestellten Gemische hochmolekularer Fettsäuren, deren Schmelzpunkte oft tief unter denen ihrer reinen Bestandteile liegen, die flüssigen Mischungsprodukte von Tiglinsäure und Angelikasäure u. a. m. Erst in neuerer Zeit hat A. Michael in der krystallinischen, bei 83° schmelzenden Verbindung von fester Krotonsäure mit Tetrolsäure wieder die Existenz einer solchen „Mischsäure“ mit Sicherheit dargethan.

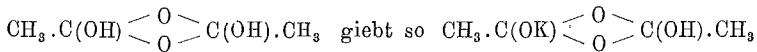
Die Bildung dieser Mischsäuren ist ohne Zweifel auf die gleiche Ursache zurückzuführen wie die Existenz saurer Doppelsalze einbasischer und sog. übersaurer Salze mehrbasischer, namentlich organischer Säuren, d. h. auf die Existenz polymerer Säuremoleküle überhaupt, deren Zustandekommen in ähnlicher Weise wie das der polymeren Aldehydmoleküle zu denken, d. h. auf den Uebergang der n -mal zweiwertigen Kohlenstoff-Sauerstoffbindung in n -einfachen Carbonylgruppen in eine $2n$ -mal einwertige in n -fachen Polymeren zurückzuführen ist.

¹⁾ 22,229—234.

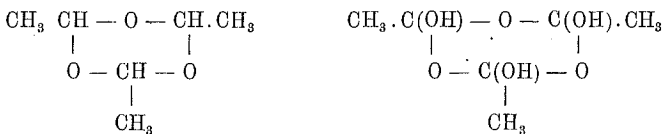
²⁾ Liebig's Annalen 61,343.

³⁾ ebenda 92,115.

So leitet wohl die Mehrzahl der heutigen Chemiker das saure essigsäure Kalium von einem Dopplessigsäuremolekul ab, für dessen Existenz ja auch noch andere Gründe, wie z. B. die Dampfdichte-verhältnisse, sprechen:

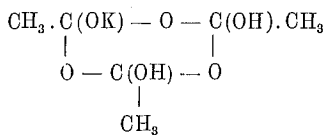


Spätere Beobachtungen haben gezeigt, dass auch noch höher saure Acetate und Formiate als wohl charakterisierte Verbindungen mit gleicher Leichtigkeit dargestellt werden können, die dann von verdreifachten, in Analogie zu den Paraldehyden tretenden Säuremolekulen abgeleitet werden müssen:



Para-Aethylaldehyd.

Triplirierte Essigsäure.



Monokalium-Triacetat¹⁾.

Auch Doppelsalze, welche sich von verdoppelten und verdreifachten und noch höher polymerisierten Säuremolekulen ableiten, sind in grösserer Anzahl dargestellt worden, und zwar überwiegen hier augenscheinlich die den dreifachen Molekulen entsprechenden alle übrigen. Zu ihnen sind z. B. Salze wie das Rammelsberg'sche Kaliumkupferacetat $\text{CuK}_4 (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6 + 12\text{H}_2\text{O}$ und sein Natriumbleiacetat $\text{PbNa} (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ²⁾, sowie die Mehrzahl der Formiate mit zwei Metallen³⁾ zu rechnen und auch einige saure Salze, wie die Mixter'schen⁴⁾ Bariumsalze der Propionsäure $\text{BaH} (\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ u. der Isobuttersäure, sowie die Villier'schen Acetate des Strontiums $\text{SrH} (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ und des Kupfers $\text{CuH} (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + \text{H}_2\text{O}$ ⁵⁾ gehören möglicherweise in diese Gruppe.

¹⁾ Lescoeurs, Bulletin de la Soc. chim. 22,156.

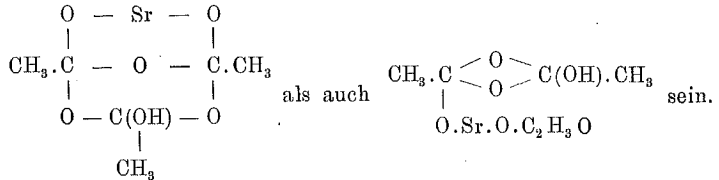
²⁾ Jahresber. 1855, 503.

³⁾ Siehe die Zusammenstellungen in Beilstein's Handbuch.

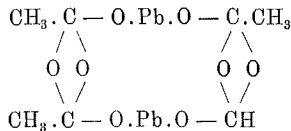
⁴⁾ American Chemical Journ. 8,345.

⁵⁾ Bulletin de la Soc. chim. 30,171.

Freilich könnten manche derselben, so gerade die letzteren, auch von einer nur verdoppelten Essigsäure abgeleitet werden, also ebensowohl

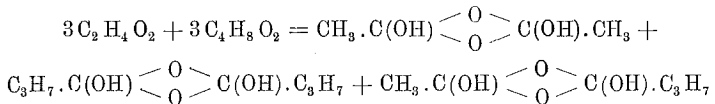


Salze wie das Plöchl'sche Bleiacetat-Formiat $\text{Pb}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot \text{CHO}_2$ können entweder von einer triplierten Essigsäure und einfacher Ameisensäure, oder von einer Doppel-Essigsäure mit 1 Mol. einfacher Essigsäure und 1 Mol. einfacher Ameisensäure, oder endlich von einer Ameisen-Essigsäure und Doppel-Essigsäure



also einem wirklichen Mischsäure-Molekule, abstammen.

Den polymeren Säuremolekulen werden die Molekule der Mischsäuren vollkommen entsprechen und sich ebenso leicht wie jene bilden können, wenn nicht die mit den Carboxylgruppen vereinigten Reste infolge besonderer Affinitätsverhältnisse die eine oder die andere Art besonders begünstigen. Finden solche Einflüsse nicht statt, so sollten aus gleich vielen Molekulen zweier einbasischer Säuren die drei Doppelmolekule in gleichen Mengen entstehen, z. B.:



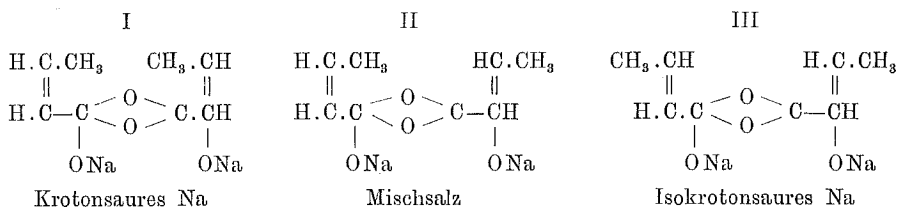
während bei der Bildung verdreifachter Molekule in einem Gemisch von gleichen Mengen zweier Säuren vier verschiedene Arten, nämlich die beiden einfachen Säuren, z. B. $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3(\text{OH})_3$ u. $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_3(\text{OH})_3$ u. zwei Mischsäur. $[(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_7\text{O}](\text{OH})_3$ u. $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot (\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2](\text{OH})_3$ ebenfalls in gleichen Mengen vorhanden sein werden, wenn das Verhältnis nicht etwa durch partielle Ausscheidung eines Teiles derselben in einem flüssig bleibenden Anteile geändert wird.

Ganz analog wie zwei Säuren von verschiedener Zusammensetzung werden sich auch isomere Säuren verhalten, wie es z. B. von den optisch entgegengesetzten Isomeren längst bekannt ist.

Dass auch die hier zunächst in Frage stehenden ungesättigsten raumisomeren Säuren polymere Moleküle bilden, geht aus der Existenz saurer Alkalisalze hervor.

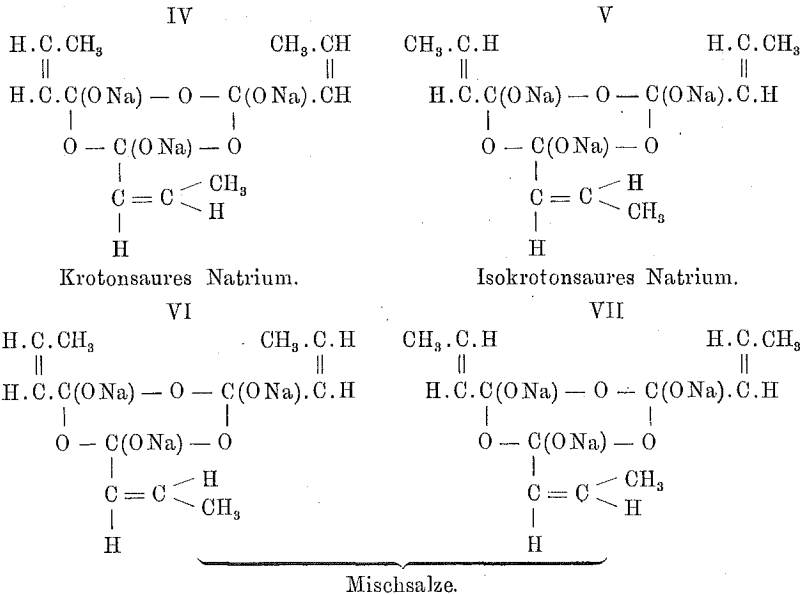
Ein saures krotonsaures Kalium von der Formel $\text{KH} (\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_2$ hat bereits Pinner¹⁾ dargestellt. Beim Erhitzen von reinem isokrotonsaurem Kalium mit dem 4fachen seines Gewichtes an reiner Isokrotonsäure auf dem Wasserbade, bis alles flüssig geworden ist, entsteht ein ebenso zusammengesetztes saures isokrotonsaures Kalium, das sich beim Abkühlen auf Zimmertemperatur nur zum geringsten Teile, beim Verdünnen mit Petrolpentan aber vollständig als krystallinische Masse ausscheidet. Es lässt sich leicht auf dem Filter mittels Petrolpentan vollkommen auswaschen und liefert dann, im Vacuum getrocknet, aus 0,1595 g beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0657 g K_2SO_4 , was einer Menge von 18,45%, gegen den theoretischen Wert von 18,57% Kalium, entspricht.

Wenn die isomeren Krotonsäuren ihre Moleküle nur verdoppelten, so würde nur eine einzige Mischsäure, resp. nur ein einziges Natriumsalz einer solchen neben den Einzelsäuren resp. Salzen existieren.



Aus dem gesamten Verhalten der als „Mittelsalze“ bezeichneten Natriumsalze geht nun aber mit Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Zahl dieser Mischsäuresalze eine grössere ist. Zwei von ihnen würden vorhanden sein, wenn triplerte, drei, wenn neben letzteren auch noch verdoppelte Moleküle vorhanden wären. Von diesen Salzen wäre sodann das aus 2 Mol. Krotonsäure und 1 Mol. Isokrotonsäure gebildete (VI) das schwerer lösliche, dem krotonsauren Natrium (IV) nächststehende, das aus 1 Krotonsäure und 2 Isokrotonsäure entstandene dagegen (VII) das leichter lösliche, dem isokrotonsauren Salze (V) am nächsten kommende:

1) Ber. d. d. chem. Ges. 17,2008.



Ein Salz von der Formel II würde möglicherweise in seinen Eigenschaften zwischen VI und VII stehen, wenn es nicht vielleicht wegen seines kleineren Molekulargewichtes noch leichter löslich wäre als VII.

Die Aussicht, diese Fragen zu entscheiden und ins Einzelne völlig klar zu legen, ist jetzt sicher noch nicht vorhanden.

Zunächst ist die Reindarstellung der Einzelbestandteile des Säure- oder Salzgemenges eines Krotonsäure-Isokrotonsäuregemisches nach den jetzt zu Gebote stehenden Methoden nicht wohl denkbar, da mit jeder Aenderung des quantitativen Mengenverhältnisses sofort eine Neuordnung der einfachen Komponenten der grösseren Moleküle stattfinden wird, sobald die Möglichkeit irgend welcher Dissociationen der letzteren gegeben ist. Das ist aber, wie die Versuche gezeigt haben, schon in den alkoholischen Lösungen der Salze bei gewöhnlicher Temperatur der Fall, mehr noch in warmen Lösungen — am meisten bei der Ueberführung der Säuren in den Dampfzustand. Bei jedem Versuch, die Mischsalze umzukristallisieren oder die Mischsäuren durch fraktionierte Destillation von einander zu trennen, finden solche Umsetzungen statt, so dass die Herstellung reiner Verbindungen unmöglich erscheint, wenn

nicht eine derselben sich durch besonderes Krystallisationsvermögen von den anderen auszeichnet.

Ein Mischsalz, oder ein Gemenge mehrerer solcher von den Einzelsalzen zu befreien, gelingt sicher nur mit Bezug auf das leichtest lösliche der letzteren. So wird das Salz, welches zu der Serie der Löslichkeitsbestimmungen in Tabelle II gedient hat, so gut wie frei von isokrotonsaurem Natrium gewesen sein, da in der Mutterlauge auf je 1 Teil gelöst gebliebenen Salzes 26,9 Teile Alkohol vorhanden waren und isokrotonsaures Natrium schon von weniger als der Hälfte dieser Menge aufgenommen wird. Auch krotonsaures Salz, das aus der siedend gesättigten absolut alkoholischen Lösung sich beim Erkalten nicht in merkbar Mengen abschied, wird nicht viel beigemischt gewesen sein. Ganz frei davon ist es sicherlich nicht gewesen, da in der warmen Lösung des Mischsalzes sich ja, wie besondere Versuche gezeigt haben, stets krotonsaures Natrium bildet und absetzt.

Auch bei den oben mitgeteilten Löslichkeitsbestimmungen selbst haben gewiss schon derartige Umsetzungen in geringen Beträgen stattgefunden. Jedoch darf angenommen werden, dass das leichtest lösliche der Mischsalze etwas weniger als 60 Teile (Tabelle II, Versuch 1), das schwerer lösliche etwas mehr als 160 Teile absoluten Alkohols erfordert.

Auch durch Ermittlung der physikalischen Eigenschaften der Lösungen der betreffenden Verbindungen wird vorläufig ebenso wenig etwas Bestimmtes zu erreichen sein, als durch die der Dampfdichten der freien Säuregemische, da eben in beiden Fällen Dissociationen stattfinden, und überdies in den Lösungen zu den Molekulardissociationen auch noch die Ionenbildung der elektrolitischen Dissociationen hinzutritt. Trotzdem glaube ich, dass die Existenz von Mischsäuremolekulan auch raumisomerer Modifikationen und ihrer Salze unbezweifelbar feststeht. Ich werde diese Verhältnisse in Zukunft selbst im Auge behalten und hoffe, dass durch Vorstehendes sich auch das Interesse der forschenden Kollegen gelegentlich auf die einschlägigen Fragen lenken möge.

