

301. Wilhelm Petri: Beiträge zur Kenntniss der Itaconsäure, Mesaconsäure und Citraconsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 8. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In seiner zweiten Mittheilung¹⁾ über Fumar- und Maleinsäureäther hatte Hr. Anschütz die Absicht ausgesprochen, die von ihm theils angedeuteten, theils beschriebenen Versuche mit Fumar- und Maleinsäure, auf Citraconsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure auszudehnen. Auf seine Veranlassung habe ich die Aether, Barytsalze und Chloride der drei Säuren untersucht.

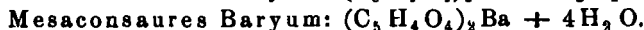
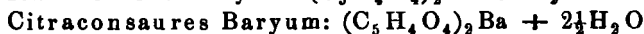
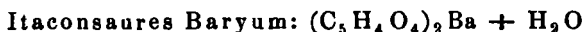
Aethyläther und Barytsalze von Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure.

Die drei Aether wurden sämmtlich durch Behandeln der alkoholischen Lösungen der Säuren mit Salzsäure, Ausfällen mit Wasser, Waschen mit einer verdünnten Sodalösung und Wasser dargestellt. Sie bilden farblose, bei gewöhnlichem Drucke unzersetzt und constant siedende Flüssigkeiten, von angenehmem Geruch, die fast bei derselben Temperatur sieden:

Itaconsäure-äthyläther . .	Siedepunkt 227—228°
Citraconsäure-äthyläther . .	231°
Mesaconsäure-äthyläther . .	229°.

Beim Verseifen mit Barythydrat liefern die drei Aether die Barytsalze der ihnen entsprechenden Säuren. Obgleich diese Barytsalze bereits früher von Pebal, Crasso und Engelhardt beschrieben wurden, hielt ich es doch für nöthig, dieselben aus den drei freien Säuren darzustellen. Die aus den freien Säuren mit Barythydrat bereiteten Salze sind identisch mit den durch Verseifen der Aethyläther gewonnenen. Krystallwasserbestimmungen und Analysen bestätigen die Angaben der oben genannten Chemiker über diese Barytsalze, die sich durch Aussehen und Löslichkeit charakteristisch von einander unterscheiden.

Das mesaconsaure Baryum ist bei weitem das löslichste der drei Salze:



Auffallend ist es, dass nach der gewöhnlichen Aetherificationsmethode mit Alkohol und Salzsäure jede der drei Säuren den ihr entsprechenden Aether liefert und nicht etwa Citraconsäure oder

¹⁾ Diese Berichte XII, 2280.

Itaconsäure oder beide Säuren in den Mesaconsäureäthyläther verwandelt werden, was man hätte erwarten sollen, da Maleinsäure unter denselben Bedingungen glatt in Fumarsäureäther übergeht. Das Studium der Einwirkung von Jod und einigen anderen Substanzen auf Citraconsäure- und Itaconsäureäthyläther, um diese Aether in Mesaconsäureäthyläther umzuwandeln, ist noch nicht abgeschlossen.

Chloride von Itaconsäure, Mesaconsäure und Citraconsäure.

Itaconylchlorid, $C_3H_4(COCl)_2$, wird erhalten, wenn man auf Itaconsäureanhydrid unter Ausschluss der Feuchtigkeit etwas mehr als die berechnete Menge Chlorphosphor einwirken lässt. Die Reaktion beginnt erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade.

Durch Rectification unter stark vermindertem Druck gereinigt, bildet das Itaconchlorid eine farblose, unter 17 mm Quecksilberdruck bei 89° constant siedende Flüssigkeit, deren Geruch heftig zu Thränen reizt. In Berührung mit Wasser wandelt sich das Itaconylchlorid allmählich in Itaconsäure um.

Mesaconylchlorid: $C_3H_4(COCl)_2$.

Bringt man trockne Mesaconsäure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid zusammen, so beginnt nach wenigen Minuten unter stürmischer Salzsäureentwicklung eine heftige Reaktion. Nach Beendigung der Einwirkung erhält man eine leicht hellgelb gefärbte, klare Lösung von Phosphoroxychlorid und dem neuen Chlorid. Man destillirt unter stark vermindertem Druck auf dem Wasserbade das Phosphoroxychlorid ab, bis das Mesaconylchlorid bei einem Druck von 17 mm Quecksilber als farblose, bei 80° siedende Flüssigkeit übergeht. In Berührung mit Wasser setzt es sich allmählich in Mesaconsäure um.

Das Citraconylchlorid habe ich nicht, oder wenigstens nicht in reinem Zustande erhalten können. Oft wiederholte Versuche, aus beträchtlichen Mengen Citraconsäureanhydrid mit Phosphorpentachlorid das Citraconylchlorid zu bereiten, führten zu folgenden Resultaten:

Phosphorpentachlorid wirkt auf Citraconsäureanhydrid viel weniger leicht ein als auf Itaconsäureanhydrid, oder auf Mesaconsäure. Selbst nach tagelangem Kochen zeigten nach dem Abdestilliren der Phosphorverbindungen die Chlorbestimmungen des zurückbleibenden Reaktionsproduktes, dass die Umwandlung in Chlorid nur unvollständig erfolgt ist. Nach wiederholtem Fraktioniren des Reaktionsproduktes im Vacuum ging bei 83° unter 17 mm Quecksilberdruck eine constant siedende, wasserhelle Flüssigkeit über, deren Analyse auf Citraconylchlorid stimmende Zahlen ergab.

Allein diese Flüssigkeit wurde mit Wasser resp. Alkalien in Mesaconsäure resp. mesaconsaure Salze umgesetzt.

Die nächst höhere Fraktion (83—89°) lieferte bei der Analyse beträchtlich zu wenig Chlor für reines Chlorid; sie enthält also noch Citraconsäureanhydrid. Sie wurde mit einer Lösung von Barythydrat verseift, welches, wie oben angegeben, die Aether der drei Säuren glatt in die Barytsalze der entsprechenden Säuren verwandelt. Beim Eindampfen der neutralen Lösung der Barytsalze schied sich citraconsaures Baryum ab; aus dem mit Salzsäure versetzten Filtrate extrahierte Aether Mesaconsäure.

Nach diesen Versuchen ist es wohl unzweifelhaft, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Citraconsäureanhydrid, Mesaconylchlorid entsteht. Dagegen muss ich die Frage, ob sich neben dem Mesaconylchlorid ein der Citraconsäure entsprechendes vom Mesaconylchlorid verschiedenes Citraconylchlorid gebildet hat, unentschieden lassen.

Die Untersuchung der Anilide und Amide von Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure ist im hiesigen Institut von anderer Seite in Angriff genommen worden.

Am Schlusse einer früheren in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Anschütz publicirten Mittheilung¹⁾: „Ueber Itaconsäureanhydrid“ hatten wir das Studium der Einwirkung von Acetylchlorid auf Mesaconsäure sowie der Additionsprodukte des Itaconsäureanhydrids in Aussicht genommen. Die in dieser Richtung erhaltenen Resultate sind in Kürze folgende:

Einwirkung von Acetylchlorid auf Mesaconsäure.

In der Kälte, sowie auf dem siedenden Wasserbad reagirt Acetylchlorid nicht auf Mesaconsäure. Im zugeschmolzenen Rohr auf etwas über 100° erhitzt, entzieht das Acetylchlorid der Mesaconsäure Wasser unter Bildung von Citraconsäureanhydrid, das durch einmalige Rectification im Vacuum rein erhalten wird. Die Mesaconsäure scheint also kein ihr entsprechendes eigenes Anhydrid wie Itaconsäure und Citraconsäure liefern zu können. Andererseits unterscheidet sie sich in ihrem Verhalten gegen Acetylchlorid auch von Fumarsäure, mit welcher sie sonst so grosse Aehnlichkeit hat, indem letztere von Acetylchlorid nicht angegriffen wird²⁾.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1540.

²⁾ Beiläufig sei bemerkt, dass Acetylchlorid auch auf Malonsäure einwirkt, aber gleichfalls erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf etwas über 100°. Beim Oeffnen des erkalteten Rohres machte sich ein beträchtlicher Druck bemerkbar. Die Reaktionsprodukte sind noch nicht genauer verfolgt worden.

Addition von Brom an Itaconsäureanhydrid.

Itaconsäureanhydrid, im gleichen Gewichte Chloroform gelöst und mit der berechneten Menge Brom versetzt, addirt freiwillig das Brom unter so lebhafter Wärmeentwicklung, dass das Chloroform in's Sieden geräth. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms hinterblieb nach dem Erkalten eine leicht gelb gefärbte Krystallmasse, welche, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, kleine, gut ausgebildete, glänzende Krystalle lieferte, die dem rhombischen System angehörten und bei 50° schmolzen. Nach der Analyse lag Itadibrombrenzweinsäureanhydrid vor, das mit Wasser in Isodibrombrenzweinsäure überging und sowohl im Vacuum (bei 174—175°) als bei gewöhnlichem Druck (bei 240—250°) destillirt sich in das flüssige Bromitaconsäureanhydrid unter Bromwasserstoffabspaltung umsetzte. Letztere Reaktionen bedürfen noch einer sorgfältigeren Durcharbeitung, indem noch aus den verschiedenen gebromten Brenzweinsäurehydraten die Anhydride mit Acetylchlorid zum Vergleich dargestellt werden müssen.

302. A. Hantzsch: Condensationsprodukte aus Aldehydammoniak und ketonartigen Verbindungen.

(Eingegangen am 8. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter zahlreichen von mir angestellten Versuchen zu einfachen und glatt verlaufenden Synthesen pyridinartiger Basen haben diejenigen zu einigen bemerkenswerthen Resultaten geführt, denen der Gedanke zu Grunde lag, aus Aldehydammoniak und Ketonen (eventuell auch Aldehyden) ähnliche Basen darzustellen, wie solche aus Aldehyden und Ammoniak, oder direkt aus Aldehydammoniaken gebildet werden. Vorliegende kurze Notiz über die theilweise noch unfertige Arbeit bezweckt nur, mir ihre ungestörte Fortführung zu sichern. Eine detaillirte Beschreibung der in Untersuchung genommenen Körper und ihrer Bildungsprocesse wird zugleich mit den analytischen Belegen in einer demnächst zu publicirenden ausführlicheren Mittheilung gegeben werden.

Während durch die Condensation von Aldehydammoniak mit Aceton ein sehr complexes, von 150° bis über 360° siedendes Gemenge basischer Körper gebildet wird, in welchem ich vorläufig nur als direktes Condensationsprodukt des Aldehydammoniaks Collidin nachgewiesen habe, liefert Acetessigester, als ein Derivat der Acetoncarbonsäure, mit Aldehydammoniak bei Gegenwart von Zinkchlorid einen wohlcharakterisirten Körper von der Formel $C_{14}H_{21}O_4N$, welcher zufolge der Gleichung:

