

505. R. Anschütz: Beiträge zur Kenntniss der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine in Heft 17 dieser Berichte erschienene Abhandlung von Perkin: Ueber Citraconsäure und Mesaconsäure und über Malein- und Fumarsäure veranlasst mich einige in gleicher Richtung angestellte Versuche jetzt schon mitzuthellen, deren Publikation ich lieber weiterer Abrundung halber noch verschoben hätte.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Citraconsäureanhydrid.

Hr. W. Petri hatte auf meine Veranlassung das Studium dieser Reaktion unternommen und bemerkt¹⁾ auf Grund seiner Beobachtungen, dass er die Frage, ob sich bei dieser Reaktion neben dem Mesaconylchlorid ein der Citraconsäure entsprechendes, vom Mesaconylchlorid verschiedenes Citraconylchlorid gebildet habe, unentschieden lassen müsse. Bei so leicht ineinander übergehenden Körpern, deren unzersetzt siedende Derivate nur geringe Siedepunktsdifferenzen zeigen, vermag nur eine Ueberführung in die freie Säure oder ein Salz derselben ein entscheidendes Resultat zu liefern. Petri verwendete zur Verseifung der Chloride Barytwasser und es ist ganz gut denkbar, dass die Salzsäure im Moment des Freiwerdens die partielle oder völlige Umwandlung von Citraconsäure in Mesaconsäure bewirkt. Soviel indess kann ich jetzt schon anführen, dass die bei der Verseifung des unter vermindertem Druck (etwa 20 mm) rektificirten, bei 93° siedenden Chlorides aufgetretenen Mengen von citraconsaurem Baryum höher waren, als der aus den Chlorbestimmungen und Elementaranalysen des Einwirkungsproduktes von Phosphorpentachlorid auf Citraconsäureanhydrid berechnete Gehalt an letzterem Körper. Mit der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Maleinsäureanhydrid habe ich mich mehr wie einmal beschäftigt, seit ich in meiner ersten Mittheilung²⁾ über Fumar- und Maleinsäureäther das Programm zu den Untersuchungen entwarf, die mich bis jetzt vorzugsweise in Anspruch nehmen. Ich konnte indess nicht die Ueberzeugung gewinnen, dass nicht die aus dem Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Maleinsäureanhydrid erhaltene Fumarsäure durch die Salzsäure aus primär gebildeter Maleinsäure hätte entstehen können. Ich hoffe, dass in grösserem Maassstab in Gemeinschaft mit Hrn. O. Strecker

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1636.

²⁾ Diese Berichte XI, 1644.

unternommene Versuche zu endgültigen Resultaten in dieser Beziehung führen werden.

Früher habe ich gelegentlich erwähnt¹⁾, dass ich die Einwirkung von Fumarylchlorid auf oxalsaures und fumarsaures Silber studiren wolle; die hierüber angestellten Versuche sind noch nicht abgeschlossen, sie bestätigen vorläufig die Erfahrungen Perkin's.

Ueber die Aether der Citraconsäure und Mесаconsäure.

Ich entnehme die Angaben über die specifischen Gewichte der beiden Aethyläther der Dissertation von W. Petri²⁾. Die Methyläther wurden von O. Strecker dargestellt, welcher die Versuche von Petri im hiesigen Institut fortsetzt und in Folge einer mir früher entgangenen Abhandlung von Swarts³⁾, die ich neuerdings auffand, wiederholt:

Name des Aethers	Siedepunkt ⁴⁾	Differenz	Spec. Gewicht ⁵⁾	Differenz
Citraconsäureäthyläther . .	231°	} 2°	1.047 bei 15.0°	} 0.004
Mesaconsäureäthyläther . .	229°		1.043 - 20.0°	
Citraconsäuremethyläther .	210.5°	} 7°	1.1172 - 13.8°	} 0.0121
Mesaconsäuremethyläther .	203.5°		1.1293 - 11.8°	

Diese Zahlen stimmen mit den von Perkin ermittelten Werthen überein. Alle vier Aether sind mit Hülfe von Salzsäure dargestellt. Es zeigt sich, dass die specifischen Gewichte der Aethyläther beinahe identisch sind, ebenso ihre Siedepunkte, während bei den Methyläthern die Unterschiede etwas beträchtlicher sind. Wenn daher Perkin sagt: „In dem Gedanken, der auf beschriebene Weise erhaltene Citraconsäureäther könnte möglicherweise Mесаconsäure enthalten, welche durch die Einwirkung der angewandten Salzsäure gebildet war, wurde eine Quantität des Aethers aus citraconsaurem Silber und Jodmethyl bereitet. Der so entstandene Körper besass indessen denselben Siedepunkt und dasselbe specifische Gewicht, wonach beide Processe denselben Aether mit gleicher Reinheit liefern“; — so scheint mir

¹⁾ Diese Berichte XII, 2281. Anm.

²⁾ Inaug.-Diss. Bonn pag. 34 und 36.

³⁾ Bull. de l'Académie royale de Belgique (1873) 36, 64.

⁴⁾ Quecksilber des Thermometers ganz in Dampf.

⁵⁾ Bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur.

diese Art der Beweisführung hier nicht zulässig. Bei so ähnlich siedenden Körpern von nicht sehr verschiedenem specifischen Gewicht dürfte sich eine Beimischung einiger Procente Mesaconsäuremethyläther zu Citraconsäuremethyläther kaum durch eine Siedepunktsänderung oder eine Aenderung des specifischen Gewichts des letzteren Körpers bemerklich machen.

Hr. Petri hatte auf meine Veranlassung durch Verseifung des Citraconsäureäthyläthers und des Mesaconsäureäthyläthers mit Barytwasser und Analyse der entstandenen Barytsalze nachgewiesen, dass der Citraconsäureäther bei dieser Reaction citraconsaures Baryum, der Mesaconsäureäther mesaconsaures Baryum liefert. In der oben citirten Abhandlung von Swarts, die mir damals entgangen war, findet sich bereits die gleiche Methode in Anwendung gebracht, mit einem Resultat, das unseren Beobachtungen direkt widerspricht. Swarts erhielt nämlich bei der Verseifung seines Citraconsäureäthers ein Barytsalz, aus dem mit Schwefelsäure eine beträchtliche Menge Mesaconsäure isolirt werden konnte: „la quantité d'acide citraconique formée était trop faible pour pouvoir être recherchée“.

Unter welchen Bedingungen Swarts gearbeitet hat, wie sich seine den unseren widersprechenden Beobachtungen erklären, vermag ich vorläufig nicht anzugeben. Um ein ganz sicheres Urtheil über die Reinheit des mit Salzsäure dargestellten, einmal rectificirt constant bei 231° siedenden Citraconsäureäthyläthers zu gewinnen, verseifte Strecker eine grössere Quantität dieses Aethers mit Barytwasser und analysirte die fraktionirt krystallisirten Barytsalze. Die vier ersten Krystallisationen, welche mehr als 90 pCt. des verseiften Aethers entsprechen, erwiesen sich als reines citraconsaures Baryum. Die Analyse der letzten Krystallisation, in der, wenn überhaupt vorhanden, sich das leichter lösliche, mesaconsaure Baryum finden müsste, ist noch nicht beendet.

Die nach V. Meyer's Methode im Luftbad bei 275° ausgeführten Dampfdichtebestimmungen der vier Aether zeigten, dass bei dieser Temperatur eine beträchtliche Zersetzung eintritt. Sämmtliche Aether gaben viel zu geringe Werthe, und die Luftblasen entwickelten sich in der für eine stattfindende Zersetzung charakteristischen Weise. Die Bestimmungen müssen daher im Vacuum wiederholt werden.

Ueber Itaconsäureäther.

Swarts hat bereits nachgewiesen, dass Itaconsäureäthyläther aus itaconsaurem Silber und Jodäthyl verschieden ist von Citraconsäureäthyläther. Die Salzsäuremethode zur Darstellung des Itaconsäureäthyläthers findet er nicht anwendbar, er sagt darüber: „Dans cette expérience une partie de l'acide s'éthérifie régulièrement; mais une

autre portion semble se combiner additionnellement à l'acide chlorhydrique pour se décomposer ensuite et engendrer de l'acide mésoconique, lequel s'éthérifie à son tour.⁴

Swarts beobachtete ferner ein Polymerisationsphenomen des aus dem Silbersalz dargestellten Itaconsäureäthers, das er folgendermassen beschreibt: „Au bout de quelques jours, il se transforme en une modification polymérique, de consistance plus sirupeuse, et que la distillation retransforme en éther itaconique ordinaire. Cette transformation paraît devenir complète à la longue; je possède dans mon laboratoire un échantillon d'éther itaconique, préparé quelques années, et qui a pris la consistance du méfastyrol.“

Meine Erfahrungen über Itaconsäureäther sind folgende: Man erhält beim Aetherificiren der Itaconsäure mittelst Salzsäure und Aethyl- oder Methylalkohol immer Itaconsäureäther, die jedoch häufig verunreinigt sind mit einem Salzsäure abspaltenden Körper, den ich noch nicht genauer untersucht habe. Manchmal erhielt ich recht constant siedende Aether, manchmal ging ein ziemlicher Theil des Aethers bei höherer Temperatur als dem Siedepunkt des betreffenden Aethers über. Die Siedepunkte der Itaconsäureäther fallen sehr nahe mit den Siedepunkten der entsprechenden Citraconsäureäther zusammen:

Itaconsäureäthyläther: Sdp. 228—229°, spec. Gew. bei 15° : 1.051.

Itaconsäuremethylläther: - 210—212.5°, - - - 14.7° : 1.1399.

Sowohl mittelst Salzsäure und Alkohol als aus dem Silbersalz mit Jodäthyl dargestellter Itaconsäureäthyläther polymerisirt sich, aber die Polymerisation schreitet sehr langsam vor. Der Aether wird immer dickflüssiger, endlich völlig fest und hat alsdann den ursprünglichen charakteristischen Geruch verloren. Ein einziges Präparat und zwar mittelst Salzsäure und Alkohol dargestellter Itaconsäureäthyläther hat sich im Laufe von 19 Monaten durchweg polymerisirt.

Die glasartige Modifikation des Itaconsäureäthyläthers stellt eine durchsichtige, spröde Masse, von glasartigem Bruch und starkem Lichtbrechungsvermögen dar. Sie zerspringt beim Zerkleinern in Stücke, die täuschend zerschlagenem Glas ähnlich sind. Bei der Destillation dieses Körpers tritt völlige Zersetzung ein. Unter den zuerst auftretenden Zersetzungsprodukten scheint sich dem Geruch nach Crotonaldehyd zu befinden. Auf künstlichem Weg durch Brom, Jod u. s. w. die Polymerisation zu beschleunigen, habe ich noch nicht versucht. Das genauere Studium dieses Polymerisationsphenomens, welches wohl von den Itaconsäureäthern zu einer Reihe polymerer Itaconsäureäther führt, behalte ich mir vor.

Ueber Citraconsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid.

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich gezeigt, dass das bis dahin räthselhafte Auftreten der Itaconsäure unter den Zersetzungsprodukten der Citronensäure sich durch die primäre Bildung von Itaconsäureanhydrid erklärt. Das Itaconsäureanhydrid löst sich ungemein leicht in Citraconsäureanhydrid auf und krystallisirt manchmal in ausgezeichnet schönen Krystallen aus. Spuren von anhängendem Citraconsäureanhydrid erniedrigen den Schmelzpunkt des Itaconsäureanhydrides um 20° und mehr. Es ist daher nicht leicht, durch fraktionirte Destillation unter stark vermindertem Druck die nur um 20° verschieden siedenden Anhydride zu trennen, resp. das Itaconsäureanhydrid zu isoliren. Ich versuchte deshalb aus dem in drei etwa gleiche Fraktionen zerlegten Oel von 2000 g Citronensäure das Itaconsäureanhydrid durch starke Abkühlung (auf - 14°) zur Ausscheidung zu bringen. Fraktion II und III erstarrten rasch völlig. Fraktion I, die fast reines Citraconsäureanhydrid sein musste, blieb flüssig, erstarrte aber sofort auf Hineinbringen eines Krystallfragmentes aus Fraktion II, wobei ein in der Flüssigkeit befindliches Thermometer die Temperatur + 8 bis 9° zeigte. Daraufhin wurde derselbe Versuch mit reinem, auf - 14° abgekühlten Citraconsäureanhydrid angestellt, welches aus Citraconsäure mittelst Acetylchlorid gewonnen war. Der Erfolg war derselbe.

Das reine Citraconsäureanhydrid bleibt offenbar ungemein gern im Zustand der Ueberschmelzung, der aber bei niederer Temperatur durch in ihm vorhandenes, oder eingetragenes Itaconsäureanhydrid aufgehoben wird. Das feste Citraconsäureanhydrid schmilzt bei + 7° und sieht dem Maleinsäure- und dem Itaconsäureanhydrid sehr ähnlich. Hoffentlich gelingt die Herstellung messbarer Krystalle des festen Citraconsäureanhydrids.

Die krystallographische Untersuchung von Itaconsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid, die Bodewig²⁾ an von mir dargestellten Krystallen ausführte, ergab sehr nahe Beziehungen beider Körper zu einander und zu Bernsteinsäureanhydrid. Die drei Anhydride krystallisiren im rhombischen System, ihr Axenverhältniss ist nahezu dasselbe:

$$\begin{aligned} \text{Maleinsäureanhydrid: } & \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \cdot \text{O} = a : b : c \\ & = 0.64077 : 1 : 0.48066 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Bernsteinsäureanhydrid: } & \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \cdot \text{O} = a : b : c \\ & = 0.5952 : 1 : 0.46168 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Itaconsäureanhydrid: } & \text{C}_3\text{H}_4 \cdot \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \cdot \text{O} = a : b : c \\ & = 0.61681 : 1 : 0.45447. \end{aligned}$$

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1541.

²⁾ Zeitschr. Min. Kryst. (1881) 5, 558.

Was Perkin's Angaben über Anilide betrifft, so möchte ich mir erlauben, auf folgenden Passus aus Petri's oben citirter Abhandlung hinzuweisen: „Die Untersuchung der Anilide und Amide von Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure ist im hiesigen Institute von anderer Seite in Angriff genommen worden.“ Da nun einentheils die Herstellung der nöthigen Mengen Ausgangsmaterial zu dieser Untersuchung ziemlich zeitraubend ist, anderentheils durch Auffindung der Abhandlung von Swarts dem Studium der Anilide und Amide ein erneutes Studium der Aether und Chloride vorausgehen muss, so sind die Vorversuche, die O. Strecker in der bezeichneten Richtung angestellt hat, noch nicht ausgearbeitet worden. Ueber Reagenzglasreaktion halte ich es für überflüssig, weitere Mittheilungen zu machen. Nur von zweien der erhaltenen, krystallisirten Verbindungen wurden Schmelzpunktbestimmungen ausgeführt. Nach mehrwöchentlichem Stehen hatten sich in einer Röhre, in der Citraconsäureäther mit alkoholischem Ammoniak eingeschlossen war, perlmutterglänzende, Stickstoff haltige Krystalle abgesetzt, die bei 178 bis 179° schmolzen. Aus der Mutterlauge dieser Krystalle schieden sich beim Abdampfen auf dem Wasserbad bei etwa 127° schmelzende Nadelchen aus.

Bonn, den 7. December 1881.

506. R. Anschütz: Beiträge zur Kenntniss der Rechtsweinsäure und Linksäpfelsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit Hülfe einer von mir in Gemeinschaft mit Herrn Amé Pictet ausgearbeiteten Methode ¹⁾ die Aether der Weinsäuren und anderer Oxyssäuren, deren Aether gleichfalls durch Wasser zersetzt werden, darzustellen, hat Pictet neuerdings den Isopropyl- und den Isobutyläther der Rechtsweinsäure gewonnen. Ferner bereitete Pictet durch Einwirkung von Acetyl- resp. Benzoylchlorid auf Rechtsweinsäureäther eine Reihe von Diacetyl- resp. Dibenzoylrechtsweinsäureäther. Alle diese Substanzen sind analysirt und auf ihr Verhalten gegen das polarisirte Licht sorgfältig geprüft worden. Die ausführliche Beschreibung der Resultate ist in der kürzlich in Genf erschienenen Inaugural-Dissertation von Amé Pictet gegeben und wird in Bälde auch an anderer Stelle detaillirt veröffentlicht werden. Der Dissertation von Pictet sind die folgenden Angaben entnommen:

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1175.