

399. Rudolph Fittig: Ueber die Aticonsäuren, neue Isomere der Ita-, Citra- und Mesaconsäuren.

(Eingegangen am 9. August.)

Ich habe vor Kurzem¹⁾ mitgetheilt, dass die Homologen der Itaconsäure beim Kochen mit Natronlauge im Wesentlichen unverändert bleiben und dabei nur sehr kleine Mengen von leicht löslichen Säuren geben, die ich nach ihrem Verhalten und nach Metallbestimmungen in ihren Salzen für Oxysäuren hielt. Wenn man mit kleinen Mengen der Itaconsäuren arbeitet, kann man diese neuen Säuren, die durchschnittlich nur in der Menge von 10 pCt. der angewandten Itaconsäure auftreten, leicht übersehen und es ist dann sehr schwer, sie zu isoliren. Auch wenn man, wie wir es immer thun, mit abgewogenen Mengen arbeitet und die erhaltenen Producte wieder wägt, ist man sehr geneigt, das Fehlende auf unvermeidliche Verluste zu schieben, wenn man von 5 g in Arbeit genommener Säure schliesslich nach dem Ausschütteln mit Aether, nach der Ueberführung in Salze und Wiederersetzen dieser 4,5 g unverändert zurückerhält. In Verbindung mit mehreren meiner Schüler habe ich indess in der letzten Zeit auf diese Säuren besonders gefahndet und Hr. Krafft hat sie bei Versuchen mit der Dimethylitaconsäure (Teraconsäure), Hr. Höffken bei der Hexylitaconsäure in annähernd reinem Zustande isolirt. Die Analysen der freien Säure aus Hexylitaconsäure wie ihrer Salze liessen keinen Zweifel mehr, dass sie nicht Oxysäuren, sondern neue Isomere der Itaconsäuren sind und das ist nun durch Versuche des Hrn. Arthur Brooke mit der Phenylitaconsäure ganz sicher gestellt worden. Hier liess sich die neue, prächtig krystallisirende Säure ohne grosse Schwierigkeiten in ganz reinem Zustande isoliren und es konnte nicht nur ihre Zusammensetzung und diejenige ihrer Salze mit aller Sicherheit festgestellt, sondern auch durch einen genauen chemischen und krystallographischen Vergleich bewiesen werden, dass sie ganz verschieden von der Phenylita-, -citra- und -mesaconsäure ist.

Die neuen Säuren, welche ich ihrer nahen Beziehungen zu den Itaconsäuren wegen, kurz als Aticonsäuren bezeichnen will, sollen in der nächsten Zeit nach den verschiedensten Richtungen hin genau studirt werden, aber heute schon kann ich zu ihrer Charakterisirung Folgendes mittheilen:

Die Aticonsäuren stehen allem Anschein nach zu den Itaconsäuren in der gleichen Beziehung, wie die Citraconsäuren zu den Mesaconsäuren. Wie die Phenylcitraconsäure — analog den andern Citraconsäuren²⁾ — in Chloroformlösung mit einigen Tropfen einer verdünnten Lösung von Brom in Chloroform versetzt, im Sonnenlicht in

¹⁾ Diese Berichte 26, 48.

²⁾ Diese Berichte 26, 46.

wenig Minuten in Phenylmesaconsäure übergeht, so scheidet die Lösung der Phenylaticonsäure, in gleicher Weise behandelt, in wenig Augenblicken einen Krystallbrei ab, der reine Phenylitaconsäure ist. Wir konnten so in kaum 5 Minuten 85 pCt. der angewandten ganz reinen Aticonsäure in die Itaconsäure umwandeln.

Von den Itaconsäuren und Mesaconsäuren unterscheiden sich die Aticonsäuren durch ihre Leichtlöslichkeit in Wasser, sie sind annähernd, wenn auch nicht ganz so leicht löslich wie die Citraconsäuren. Während die letzteren Säuren aber sämtlich sich mit Wasser vollständig verflüchtigen lassen, bleiben die Aticonsäuren beim Destilliren mit Wasser quantitativ zurück und das Destillat reagirt nicht sauer. Von den Mesaconsäuren unterscheiden sie sich, ausser durch ihre Leichtlöslichkeit in Wasser, auch dadurch wesentlich, dass ihre Baryum- und Calciumsalze, wie die der Citraconsäuren sehr schwer löslich sind, während die Mesaconsäuren leicht lösliche Salze geben.

Der Schmelzpunkt der Aticonsäuren liegt höher, als der der Citraconsäuren, welche wohl überhaupt keinen eigentlichen Schmelzpunkt haben, bei denen vielmehr die Temperatur, bei welcher sie flüssig werden, nur der Punkt ist, wo Spaltung in Anhydrid und Wasser erfolgt, aber er liegt erheblich niedriger, als der der Ita- und Mesaconsäuren, wie die folgende Zusammenstellung der Schmelzpunkte zeigt:

	Dimethyl-	Hexyl-	Phenyl-
Mesaconsäure	185—186°	153—154°	210°
Itaconsäure ¹⁾	162—163°	129—130°	180°
Aticonsäure	circa 140°	circa 110°	148°
Citraconsäure	91—93°	86°	103—106°

Bei der Phenylaticonsäure hat Hr. Brooke auch bereits den Nachweis geliefert, dass sie bei der Reduction mit Natriumamalgam die gleiche Benzylbernsteinsäure, wie die drei anderen isomeren Säuren liefert.

Strassburg, den 7. August 1893.

¹⁾ Bei den Itaconsäuren hängt der Schmelzpunkt auch etwas von der Art des Erhitzens ab. Bei sehr langsamem Erhitzen kann man sie schon mehrere Grade niedriger verflüssigen, als bei raschem. Auch bei ihnen fällt augenscheinlich Schmelzen und Zersetzung zusammen. Die Mesaconsäuren dagegen schmelzen glatt.