

142 Aarland: Elektrolyse der Citracon- u. Mesaconsäure.

deutscher Wissenschaft, auf's Neue die Aufmerksamkeit geschenkt würde, die es verdient, und deren es während der letzten Jahre viel zu wenig gewürdigt worden ist.

Elektrolyse der Citracon- und Mesaconsäure.

von

Dr. G. Aarland.

II. Elektrolyse der Citraconsäure.

In einer früher veröffentlichten Abhandlung¹⁾ habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung des elektrischen Stromes auf eine concentrirte Lösung von itaconsaurem Kali, Allylen entsteht. In gleicher Weise habe ich den Versuch mit citraconsaurem Kali ausgeführt und dabei folgende Resultate erhalten.

Es wurden nur die Gase, welche sich am positiven Pole entwickelten, ins Bereich der Untersuchung gezogen. Beim Einleiten des Gases in die mit ammoniakalischer Silberlösung gefüllten Woulf'schen Flaschen, erhielt ich sogleich einen bedeutenden weissen Niederschlag. Derselbe wurde auf einem Filter gesammelt, und, nachdem eine grössere Menge davon vorhanden, gereinigt. Dies geschah in der Weise, dass ich den Allylensilberniederschlag, welcher sich, theils schon während der Dauer der Elektrolyse, theils auch wegen seines feuchten Zustandes, bedeutend geschwärzt hatte, mittelst Salzsäure zersetzte, und das entwichene Allylen wiederum in ammoniakalische Silberlösung leitete. Dieses nun vollständig reine, schneeweisse Product,

¹⁾ Dies. Journ. 6, 256 ff.

Aarland: Elektrolyse der Citracon- u. Mesaconsäure. 143

welches aus feinen mikroskopischen Nadeln bestand, wurde mittelst der Bunsen'schen Saugpumpe rasch filtrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen und dann so viel als möglich vom Wasser befreit. Hierauf brachte ich das Allylsilber unter einen Exsiccator, welcher dem Tageslicht nicht ausgesetzt war, und liess es darunter bis zur völligen Trockene. Ich habe dieser Art zu trocknen den Vorzug gegeben, weil ich fand, dass beim raschen Trocknen, bei 60—70° der Niederschlag sich stets schwärzte, während er auf die angegebene Weise schön weiss blieb. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,178 Subst.	gaben	0,174 AgCl	oder	0,1309 Ag	entspr.	73,57 p.C. Ag
0,645	"	"	"	0,472	"	73,18 " "
0,188	"	"	"	0,169 CO ₂	"	0,046 C und
		"	"	0,046 H ₂ O	"	0,005 H entspr. 24,47 p.C. C.
						und 2,66 p.C. H.

Die Formel C₃H₃Ag (Allylsilber) verlangt:

		Berechnet	Gefunden
C ₃	36	24,49	24,47 — —
H ₃	8	2,04	2,66 — —
Ag	118	73,47	— 73,57 73,18
	147	100,00	

Die elektrolysirte Flüssigkeit, welche mit Schwefelsäure angesäuert, der Destillation unterworfen wurde, lieferte eine Säure, deren Bleisalz, wie bei der Itaconsäure ausserordentlich gering war. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,230 Subst.	gaben	0,214 PbSO ₄	oder	0,1544 Pb	entspr.	63,48 p.C. Pb
0,105	"	"	"	0,067 CO ₂	"	0,0183 C und
		"	"	0,017 H ₂ O	"	0,002 H entspr. 17,43 p.C. C
						und 1,90 p.C. H

Für die Verbindung (C₂H₃COO)₂ Pb (acrylsaures Blei) berechnen sich die Zahlen:

		Berechnet	Gefunden
C ₆	— 72	20,63	17,43 —
H ₆	— 6	1,72	1,90 —
O ₄	— 64	18,34	— —
Pb	— 207	59,31	— 63,48.

144 Aarland: Elektrolyse der Citracon- u. Mesaconsäure.

Die Thatsache, dass die Acrylsäure grosse Neigung hat, basische Salze zu bilden, wird, wie bei der Itaconsäure schon erwähnt, auch diesmal die Ursache gewesen sein, weshalb ich bei der Analyse so ungenaue Zahlen erhalten habe.

Der nicht leicht zu verkennende Geruch der Acrylsäure, welchen ich deutlich habe wahrnehmen können, lässt mich jedoch nicht im Mindesten an der Identität der beiden Säuren zweifeln.

Nachdem die Acrylsäure vollständig abdestillirt war, erhielt ich durch wiederholtes Extrahiren des Rückstandes mit Aether eine sehr kleine Quantität einer Säure, deren Analyse ich aus Mangel an reiner Substanz nicht ausführen konnte. Ich musste mich daher darauf beschränken, die Reactionen derselben gegen Eisenoxyd vorzunehmen. Dieselben zeigten am besten Uebereinstimmung mit der Mesaconsäure resp. dem neutralen Ammoniaksalze derselben. Das Resultat der Elektrolyse der Citraconsäure¹⁾, bei welcher ich einen bei 200,5° schmelzenden Körper in ziemlicher Quantität erhielt, welcher sich als reine Mesaconsäure erwies, macht es sehr wahrscheinlich, dass ich auch hier Mesaconsäure vor mir hatte.

Elektrolyse der Mesaconsäure.

Circa 150 Grm. Mesaconsäure wurden nach Swart's Methode²⁾ dargestellt, und, nachdem der Schmelzpunkt (200,5°) richtig befunden worden war, als Kalisalz in concentrirter Lösung elektrolysirt. Apparat genau wie bei der Itaconsäure. Es resultirte wiederum ein Allylen, welches von der Silberlösung absorbirt wurde. Von dem reinen Körper wurden folgende Silberbestimmungen ausgeführt.

0,483	Subst.	gaben	0,472	AgCl	oder	0,355	Ag	entspr.	73,40	p.C.	Ag
0,473	„	„	0,463	„	„	0,348	„	„	73,57	„	„

¹⁾ Dies. Journ. 4, 376. 1871.

²⁾ Chem. Jahrbuch 19, 406. 1866.

Die Formel C_3H_3Ag (Allylsilber) verlangt:

		Berechnet	Gefunden
C_3	36	—	—
H_3	3	—	—
Ag	108	73,47	73,40 73,57
	<u>147</u>		

In der früher veröffentlichten Abhandlung „Elektrolyse der Itaconsäure“¹⁾ sagte ich, dass beim Durchleiten des Allylengases durch ammoniakalische Silberlösung gegen Ende des Versuchs ein schwacher Niederschlag darin entstanden sei, und stellte die Vermuthung auf, dass ein Theil der Itaconsäure durch den elektrischen Strom in Mesaconsäure umgewandelt wäre, welche bei ihrer nunmehrigen Zersetzung den Niederschlag erzeugt hätte. Mesaconsäure habe ich damals im Rückstande ganz genau nachweisen können und da jetzt der Versuch bestätigt, dass bei der Elektrolyse der Mesaconsäure ein durch Silber fällbares Allylen auftritt, so glaube ich, dass die Entstehung des damals erhaltenen Allylsilbers vollständig erklärt ist. Die nach Beendigung des Versuchs zurückgebliebene Flüssigkeit liess nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure bei der Destillation wiederum den Geruch nach Acrylsäure deutlich erkennen, leider jedoch war hier die Menge ihres Bleisalzes so gering, dass ich weder eine Blei-, noch eine Kohlen- und Wasserstoffbestimmung davon auszuführen vermochte. In gleicher Weise erging es mir mit dem Aetherextracte. Eine Probe dieser jetzt erhaltenen Säure, im Capillarröhrchen erhitzt, schmolz bei 160—163°. Dieser Schmelzpunkt, sowie die Reactionen gegen Eisenchlorid lassen auf Itaconsäure schliessen. Eine reine Reaction konnte ich nicht erhalten, weil jedenfalls noch Spuren nicht elektrolysirter Mesaconsäure durch den Aether mit ausgezogen worden waren, und den sichern Nachweis durch Eisenchlorid beeinflussten.

¹⁾ Dies. Journ. 6, 266.

146 Aarland: Elektrolyse der Citracon- u. Mesaconsäure.

Die Resultate der Elektrolyse der drei Säuren: Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure zusammengefasst, sind demnach folgende:

I. Itaconsaures Kali zerfällt durch den elektrischen Strom gradeauf in Allylen und Kohlensäure. Das Allylen wurde nicht von Silberlösung absorbirt, wohl aber vollständig von Brom. Im Rückstande lassen sich mit Sicherheit Acrylsäure und Mesaconsäure nachweisen.

II. Citraconsaures Kali liefert bei der Elektrolyse ein Allylen mit einem gegen Metalle austauschbaren Wasserstoffatom und Kohlensäure. Die weitere Untersuchung ergab mit ziemlicher Gewissheit Acrylsäure und Mesaconsäure.

III. Mesaconsaures Kali, auf gleiche Weise behandelt, giebt Allylen, welches durch Silberlösung gefällt wird, und Kohlsilber. Die andern Nebenproducte sind vermuthlich Acrylsäure und Itaconsäure.

Welche von den sechs von Carstanjen¹⁾ aufgestellten Formeln diesen drei Allylen zukommen, lässt sich bis jetzt noch nicht entscheiden. Jedenfalls ist aber das Allylen aus der Itaconsäure weder identisch mit dem bisher bekannten, aus Brompropylen dargestellten, noch mit denen aus der Citraconsäure und Mesaconsäure erhaltenen.

Das Allylsilber, welches ich aus den beiden letztgenannten Säuren bekommen habe, war ausserdem nicht hinreichend, um weitere Versuche damit vornehmen zu können.

Im hiesigen Laboratorium werden Versuche in dieser Richtung angestellt, wodurch es hoffentlich gelingen wird, einige Kenntniss über die chemische Constitution der isomeren Allylene zu erlangen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

¹⁾ Dies Journ. 4, 419 (1871).