

Über die Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure

von

Dr. Rudolf Franz.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1894.)

Skraup hat durch das Studium der Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure¹ nachgewiesen, dass die Wislicenus'sche Erklärung für die Bildung stereochemischer Isomeren in einer nicht unbeträchtlichen Zahl von Fällen auszu-schliessen sei, dass man vielmehr bei verschiedenen Reactionen genöthigt ist, eine katalytische Wirkung nebenher verlaufender Processe anzunehmen. Es war demnach nicht uninteressant, zu untersuchen, ob die homologe Citraconsäure (wie schon Skraup in der erwähnten Abhandlung als zweifellos hin-stellt) ein gleiches oder ähnliches Verhalten bei verschiedenen Reactionen zeigt. Ich habe es nun unternommen, auf Veran-lassung meines verehrten Lehrers, Prof. Dr. Zd. H. Skraup, diese Untersuchungen vorzunehmen.

Den umlagernden Einfluss von Alkalien auf die Citracon-säure hat bereits Delisle² studirt und gefunden, dass sie bis zu 70⁰/₀ in Mesaconsäure übergeführt werden kann. Ich habe mich daher auf die Untersuchung der Einwirkung des Wassers, verschiedener Säuren, auf die Zerlegung von Salzen der Citra-consäure, endlich auf die gleichzeitige Einwirkung von SH₂ und SO₂ beschränkt.

¹ Monatshefte, 1891, 107.

² Liebig's Ann., 269, 77.

Die zu meinen Versuchen nothwendige Citraconsäure stellte ich mir nach den Angaben Fittig's¹ dar. Den Siedepunkt des Citraconsäureanhydrids beobachtete ich unter 15 *mm* Druck bei 99—100°; die aus demselben dargestellte Citraconsäure schmolz bei 80°.

Itaconsäure² hatte sich aus dem rohen Citraconsäureanhydrid beim Stehen in erheblichen Mengen abgeschieden. Wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, verflüssigte sie sich bei 161°.

Mesaconsäure erhielt ich nach den durch Fittig modificirten Angaben Gottlieb's³ durch Einwirkung von Salpetersäure auf eine Citraconsäurelösung nach einmaligem Umkrystallisiren im reinen Zustande als weisses, fein krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkte 202°.

Versuche zur quantitativen Trennung der Säuren von einander.

Nachdem die Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure keine so günstigen Löslichkeitsverhältnisse in Wasser aufweisen, wie sie Skraup bei seiner Arbeit über die Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure vorgefunden hat und welche es ermöglichen, die Maleinsäure von der Fumarsäure scharf zu trennen, musste ich, um die Arbeit auch quantitativ zu verfolgen, eine andere Trennungsmethode suchen.

Da in den Lehrbüchern angegeben ist, dass Citraconsäure zum Unterschiede von ihren Isomeren mit Wasserdampf leicht flüchtig ist, schien die Destillation mit Wasserdämpfen eine Trennung zu ermöglichen. Um dies genauer festzustellen, habe ich die Destillationen der Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure im Dampfstrom quantitativ verfolgt. Diese wurden in einem Fractionirkolben derart vorgenommen, dass ein continuirlicher Strom von Wasserdampf auf den Boden des Destillations-

¹ Liebig's Ann., 188, 64, 71 u. d. f.

² Itaconsäure stellte ich mir dar, weil bei dem einen oder anderen Übergang von Citraconsäure in Mesaconsäure sich möglicherweise Itaconsäure hätte bilden können und ich zur Erkennung derselben zum Vergleiche reine Itaconsäure benötigt hätte.

³ Liebig's Ann., 188, 73.

kolbens, welcher die Säurelösung enthielt, eingeleitet wurde. Durch Erhitzen mit einer kleinen Flamme wurde die Flüssigkeit im Destillirkolben auf demselben Volum erhalten.

Von 0·6 g Mesaconsäure, auf 60 cm^3 Wasser gelöst, wurden im ganzen fünf Fractionen zu je 200 cm^3 aufgefangen und diese ergaben, mit $\frac{1}{10}$ NaOH titirt, folgende Zahlen:

1. Fraction. 200 cm^3 erforderten 0·6 cm^3 $\frac{1}{10}$ Na OH	
entsprechend	0·0039 g Mesaconsäure.
2. Fraction. 200 cm^3 erforderten 1·6 cm^3 $\frac{1}{10}$ Na OH,	
entsprechend	0·0104 g Mesaconsäure.
3. Fraction. 200 cm^3 erforderten 0·4 cm^3 $\frac{1}{10}$ Na OH,	
entsprechend	0·0026 g Mesaconsäure.
4. Fraction. 200 cm^3 erforderten 1·7 cm^3 $\frac{1}{10}$ Na OH,	
entsprechend	0·0111 g Mesaconsäure.
5. Fraction. 200 cm^3 erforderten 0·8 cm^3 $\frac{1}{10}$ Na OH,	
entsprechend	0·0052 g Mesaconsäure.
	<hr/>
	0·0332 g Mesaconsäure.

Ähnlich verlief ein Versuch, wobei 0·956 g Itaconsäure, in 100 cm^3 gelöst, in gleicher Weise der Destillation unterworfen wurde. Hiebei wurden bei fünf Fractionen nachstehende Zahlen erhalten:

1. Fraction. 200 cm^3 erforderten 1·5 cm^3 $\frac{1}{10}$ Na OH,	
entsprechend	0·0098 g Itaconsäure.
2. Fraction. 200 cm^3 erforderten 1·7 cm^3 $\frac{1}{10}$ Na OH, ent-	
sprechend	0·0111 g Itaconsäure.
3. Fraction. 200 cm^3 erforderten 0·8 cm^3 $\frac{1}{10}$ Na OH, ent-	
sprechend	0·0052 g Itaconsäure.
4. Fraction. 200 cm^3 erforderten 1·5 cm^3 $\frac{1}{10}$ Na OH, ent-	
sprechend	0·0098 g Itaconsäure.
5. Fraction. 200 cm^3 erforderten 1·7 cm^3 $\frac{1}{10}$ Na OH, ent-	
sprechend	0·0111 g Itaconsäure.
	<hr/>
	0·0470 g Itaconsäure.

Eine mit demselben Gewichte (0·956 g) Citraconsäure unter ganz gleichen Bedingungen vorgenommene Destillation ergab folgende Resultate:

1. Fraction. 100 cm^3 erforderten 6·4 cm^3 $\frac{1}{10}$ NaOH,	
entsprechend	0·0416 g Citraconsäure.
2. Fraction. 100 cm^3 erforderten 7·1 cm^3 $\frac{1}{10}$ NaOH,	
entsprechend	0·0462 g Citraconsäure.
3. Fraction. 100 cm^3 erforderten 8·6 cm^3 $\frac{1}{10}$ NaOH,	
entsprechend	0·0559 g Citraconsäure.
4. Fraction. 100 cm^3 erforderten 11·4 cm^3 $\frac{1}{10}$ NaOH,	
entsprechend	0·0741 g Citraconsäure.
5. Fraction. 100 cm^3 erforderten 12·5 cm^3 $\frac{1}{10}$ NaOH,	
entsprechend	0·0813 g Citraconsäure.
6. Fraction. 100 cm^3 erforderten 6·2 cm^3 $\frac{1}{10}$ NaOH,	
entsprechend	0·0403 g Citraconsäure.
7. Fraction. 100 cm^3 erforderten 10·2 cm^3 $\frac{1}{10}$ NaOH,	
entsprechend	0·0663 g Citraconsäure.
8. Fraction. 100 cm^3 erforderten 7·2 cm^3 $\frac{1}{10}$ NaOH,	
entsprechend	0·0455 g Citraconsäure.
9. Fraction. 100 cm^3 erforderten 5·2 cm^3 $\frac{1}{10}$ NaOH,	
entsprechend	0·0338 g Citraconsäure.
10. Fraction. 100 cm^3 erforderten 5·2 cm^3 $\frac{1}{10}$ NaOH,	
entsprechend	0·0338 g Citraconsäure.
	<hr/>
	0·5188 g Citraconsäure.

Noch weitere acht Fractionen ergaben 0·0286, 0·0267, 0·0215, 0·0117, 0·0130, 0·0195, 0·0143, 0·0124 g Citraconsäure.

Durch diese Versuche hatte sich also ergeben, dass die Citraconsäure im Dampfströme allerdings viel leichter flüchtig ist, aber vollständig nicht übergetrieben werden kann, und da überdies auch Itacon- und Mesaconsäure mit Wasserdampf übergehen, eine quantitative Trennung dieser Säuren von einander durch Destillation nicht ausführbar ist.

Dass Citraconsäure im Dampfströme nicht vollständig überzuleiten ist, rührt offenbar davon her, dass sich die Säure durch das ausdauernde Erhitzen im Destillirkolben umwandelt. Dies lässt sich auch aus den immer kleiner werdenden Zahlen bei den späteren Fractionen ableiten.

Nun versuchte ich, ob die drei Säuren durch Ausschütteln ihrer wässrigen Lösung mit Äther getrennt werden können. Über die Löslichkeit der Itacon- und Mesaconsäure in Äther liegen beiläufige Angaben vor, nicht aber von der Citraconsäure.

Je 1 g der drei Säuren in 20 cm^3 Wasser gelöst, wurden mit 20 cm^3 Äther geschüttelt, dieser dann verdunstet und die Rück-

stände über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Aus der wässerigen Lösung der Citraconsäure waren auf diese Weise 0·0545 g Citraconsäure, aus der der Itaconsäure 0·2140 g Itaconsäure und aus jener der Mesaconsäure 0·5383 g Mesaconsäure in die ätherischen Auszüge übergegangen.

Es ergaben sich also bei diesen drei Säuren die entgegengesetzten Lösungsverhältnisse in Wasser und Äther. Die Citraconsäure ist die in Wasser leichtest, in Äther schwierigst lösliche, die Mesaconsäure die in Wasser schwierigst, in Äther aber leichtest lösliche der drei Säuren. Die Itaconsäure steht im Verhalten zu Wasser und Äther als Lösungsmittel zwischen Citracon- und Mesaconsäure, so zwar, dass die Itaconsäure ungefähr viermal leichter aus der wässerigen in die ätherische Lösung geht wie die Citraconsäure, Mesaconsäure hingegen beiläufig zweieinhalbmals leichter wie Itaconsäure. Nach aller Voraussicht hatte ich im Verfolge meiner Arbeit einzig oder meist mit der Trennung der Mesaconsäure von Citraconsäure zu thun; es wurde mir daher durch diese grosse Verschiedenheit im Verhalten der wässerigen Lösungen der beiden Säuren zu Äther ermöglicht, die Umwandlung der ersten Säure in die zweite quantitativ zu verfolgen. Auf Grund später mitzutheilender Versuche, welche ich den in meiner Arbeit vorgefundenen Umwandlungsverhältnissen anpasste, ergab sich, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von Citracon- und Mesaconsäure in wässriger Lösung fast nur die letztere in Äther übergeht. Weiters wurde so verfahren, dass nach dem Wegdunsten des Äthers der Rückstand auf porösem Thon mit einer Spur Wasser zerrieben, hiedurch die leicht lösliche Citraconsäure entfernt wurde und die schwer lösliche Mesaconsäure als trockenes Pulver auf der Platte zurückblieb.

Dieses Verfahren will ich mit *A* bezeichnen.

Bei anderen Versuchen wurde der über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Rückstand des ätherischen Auszuges mit einer gesättigten wässerigen Lösung von Mesaconsäure, welche ich in der Folge einfach Mesaconwasser nennen will, übergossen. Das in genügender Menge zugefügte Mesaconwasser löst die Citracon- und die eventuell gebildete Itaconsäure auf. Die ungelöste Mesaconsäure wird auf einem Filterchen vor der

Pumpe gesammelt, dieses durch Abpressen und dann über Schwefelsäure getrocknet; wägbare Mengen werden auf der Wage, der Rest auf dem Filter nach Auskochen desselben mit Wasser massanalytisch bestimmt.

Ein Versuch, wobei ein Gemisch von je 0·50 g Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure auf 40 cm^3 Wasser gelöst wurden, ergab nach dem Ausschütteln mit dem gleichen Volum Äther (40 cm^3) 0·5951 g trockene, in Äther lösliche Substanz; hievon war in Mesaconwasser unlöslich:

durch Wägung: 0·2014 g

durch Titration: 0·0186 g

zusammen: 0·2200 g Mesaconsäure,

d. i. also fast die Hälfte der in Anwendung gebrachten Mesaconsäure.

Ein ganz ähnlicher Versuch wurde mit Hinweglassung der Itaconsäure gemacht. Ein Gemisch von je 0·50 g Citracon- und Mesaconsäure wurde in 40 cm^3 Wasser gelöst und damit weiter genau nach dem vorstehenden Versuche vorgegangen.

Der getrocknete Rückstand aus dem Äther wog 0·4870 g und lieferte nach der Behandlung mit Mesaconwasser 0·3718 g, d. i. 74·36% der angewandten Mesaconsäure.

Wie es sich im Verlaufe der Arbeit herausstellte, ist das percentuelle Ergebniss der Umwandlung von Citraconsäure in Mesaconsäure ein weit geringeres, wie es Skraup früher bei vielen gleichen Versuchen mit Malein- und Fumarsäure gefunden hat. Ich musste desshalb auch untersuchen, ob bei einer geringen Menge Mesaconsäure neben viel Citraconsäure die oben angewandte Trennung durchführbar ist. Hiezu benützte ich die Lösung eines Gemisches von Citraconsäure mit:

a) 5% und

b) 10% Mesaconsäure.

a) Auf 10 cm^3 Wasser werden 0·025 g Mesaconsäure und 0·50 g Citraconsäure gelöst und mit dem gleichen Volum Äther ausgeschüttelt. Es ergaben sich bei Behandlung des Rückstandes aus dem Äther mit 5 cm^3 Mesaconwasser nur 28·9% der angewandten Mesaconsäure.

Anderen im Verlaufe meiner Arbeit eingehaltenen Verhältnissen Rechnung tragend, wurde

b) ein Versuch mit wieder 0·50 g Citraconsäure, aber diesmal mit dem doppelten Gewichte Mesaconsäure wie vorher (0·05 g) in ganz gleicher Weise durchgeführt. Ich bestimmte hierbei 0·0371 g, d. s. 74·2⁰/₀ der in Anwendung gebrachten Mesaconsäure.

Dieses später öfter wiederkehrende Verfahren mit Anwendung gleicher Volumina von Säurenlösung und Äther werde ich einfach mit B_1 bezeichnen.

0·0750 g Mesaconsäure und 1·50 g Citraconsäure (also 5⁰/₀ Mesaconsäure) werden in 300 cm^3 Wasser gelöst und dreimal mit je 50 cm^3 Äther ausgeschüttelt, der Äther aus einem Erlenmeyer'schen Kölbchen abdestillirt, der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet, mit 10 cm^3 Mesaconwasser versetzt und die Mesaconsäure bestimmt. Ich erhielt hierbei 54⁰/₀ der angewandten Mesaconsäure.

Auch dieses Trennungsverfahren mit den vorstehenden Volumsverhältnissen von Wasser und Äther wandte ich später öfter an, wesshalb ich es kurz mit B_2 bezeichne.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sich die bei Reactionen aus Citraconsäure eventuell entstandene Mesaconsäure in einfacher Weise nicht scharf bestimmen lässt; doch ermöglicht dieses Trennungsverfahren immerhin eine Schätzung bei mehreren in sonst gleicher Weise ausgeführten Versuchen.

Bei meinen späteren Versuchen identificirte ich die durch Umlagerung entstandene Mesaconsäure ausser durch ihre geringe Löslichkeit in Wasser noch durch ihren Schmelzpunkt. Ausserdem führte ich in einem speciellen Falle, und zwar mit der bei Einwirkung von JH auf Citraconsäure erhaltenen Mesaconsäure eine Verbrennung durch, welche die folgenden mit den theoretischen gut übereinstimmenden Zahlen lieferte:

0·2777 g Substanz ergaben 0·4672 g CO_2 und 0·1138 g H_2O .

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4(CO_2H)_2$
C	45·88 ⁰ / ₀	46·15 ⁰ / ₀
H	4·55	4·61

Umwandlung von Citraconsäure durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre.

Beim Erhitzen einer Citraconsäurelösung im geschlossenen Rohre auf 120° erfolgt eine theilweise Umwandlung derselben in Itaconsäure, bei 180 — 200° hingegen in Mesaconsäure. Es schien mir nicht ohne Interesse, zu beobachten, welche Reaction bei einer mittleren Temperatur von 150° eintritt.

Nach dreistündigem Erhitzen einer 22 procentigen Citraconsäurelösung auf 150° war weder eine Änderung des Titres zu beobachten, noch in den Mutterlaugen der auskrystallisirten Itaconsäure durch fractionirtes Eindampfen, beziehlich Extrahiren mit Äther etwas Anderes als Itaconsäure nachzuweisen. Dass keine Änderung¹ des Titres eingetreten ist, beweist, dass keine Lactonbildung erfolgt ist, welche hätte stattfinden können, wenn eine Oxybrenzweinsäure intermediär entsteht und dann Wasser abspaltet.

Infolge dieser Beobachtung habe ich die Einwirkung von Wasser, welche bei Skraup's Arbeit so interessant verlief, nicht weiter verfolgt.

Einwirkung von H_2S .

Skraup hat die Einwirkung von H_2S sowohl auf einige maleïnsaure Salze, wie auch auf eine Lösung von Maleïnsäure in Wasser untersucht. In ähnlicher Weise studirte auch ich die Einwirkung von H_2S bei Zersetzung des citraconsauren Cu und Pb und jene auf reine Citraconsäurelösung.

Über das Kupfersalz der Citraconsäure habe ich ebenso wenig wie über jenes der Itaconsäure Angaben gefunden, wesshalb ich hier Einiges über Darstellung und Zusammensetzung einfüge.

Citraconsaures Kupfer habe ich mir auf drei Arten dargestellt, und zwar:

Das Salz fällt nach Zusatz von Kupferacetat sowohl aus der wässerigen Lösung der Säure als ihres Ammoniumsalzes

¹ Eine ganz geringe Verringerung des Titres rührte, wie ein Parallelversuch mit einem destillirten Wasser enthaltenden Glasrohre zeigte, von der Zersetzung des Glases her.

aus; daes in heissem Wasser relativ leicht löslich, kann es auch durch Neutralisation einer Citraconsäurelösung mit Kupfercarbonat erhalten werden.

Die letztere Methode halte ich für die bequemste.

Die verdünnte heisse Lösung von Citraconsäure wurde unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit feuchtem Kupfercarbonat vermischt, bis die Kohlensäure-Entwicklung aufgehört hatte. Die nach dem Eindampfen des tiefdunkelblauen Filtrates erhaltenen Krystalle wurden vor der Pumpe gesammelt, gewaschen und bildeten so ein feines, blaues Krystallmehl. Die Mutterlauge wurde wieder eingedampft und lieferte eine weitere Ausbeute an Krystallen. Durch längere Zeit auf 102° erhitzt, verlieren sie so gut wie nichts an Gewicht.

1. $0\cdot6016$ g Substanz ergaben $0\cdot2270$ g CuO.
2. $0\cdot3511$ g Substanz ergaben $0\cdot1326$ g CuO.
3. $0\cdot3030$ g Substanz ergaben $0\cdot3177$ g CO_2 und $0\cdot0785$ g H_2O .
4. $0\cdot3200$ g Substanz ergaben $0\cdot3367$ g CO_2 und $0\cdot0836$ g H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$\text{C}_7\text{H}_4(\text{COO})_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$
CuO.....	$37\cdot73\%$	$37\cdot77\%$	—	—	$37\cdot86\%$
C	—	—	$28\cdot60\%$	$28\cdot69\%$	28·71
H	—	—	2·75	2·90	2·88

Diese Zahlen stimmen daher auf citraconsaures Kupfer mit 1 Molekül Krystallwasser, welches aber offenbar erst bei höherer Temperatur als bei 102° flüchtig sein muss. Die hierüber angestellten Versuche ergaben, dass das Salz bei 150 — 160° das Krystallwasser noch nicht vollständig abgibt, sich aber schon tiefer zersetzt, wobei die blaue Farbe in eine bräunliche übergeht.

Itaconsaures Kupfer stellte ich mir aus einer verdünnten Itaconsäurelösung durch Neutralisation derselben mit Kupfercarbonat dar. Da es selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich ist, wählte ich die Säurelösung sehr verdünnt.

a) Eine auf diese Weise mit einem ziemlich bedeutenden Überschuss an Kupfercarbonat erhaltene, schwach grün gefärbte

Lösung lieferte mir beim Eindampfen ein Salz von nachstehender Zusammensetzung:

0.5535 g lufttrockene Substanz verloren bei 105° 0.0962 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_4(COO)_2Cu + 2H_2O$	Berechnet für $C_3H_4(COO)_2Cu + 2\frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O . . .	17.36%	15.86%	19.05%

0.4552 g Trockensubstanz lieferten 0.1881 g CuO.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_4(COO)_2Cu$
CuO	41.32%	41.36%

b) Eine ähnlich dargestellte Menge zeigte eine dunkelgrüne Färbung und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0.8292 g lufttrockene Substanz ergaben bei 105° 0.1902 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_4(COO)_2Cu + 3H_2O$
H ₂ O	22.94%	22.02%

0.6375 g Trockensubstanz lieferten 0.2589 g CuO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_4(COO)_2Cu$
CuO	40.63%	41.36%

c) Eine noch verdünntere Itaconsäurelösung (ungefähr $\frac{1}{10}$ Procent) lieferte mit einem ganz geringen Überschuss an Kupfercarbonat eine blau gefärbte Lösung, welche beim Eindampfen viel früher wie *a)* und *b)* reichliche grüne Krystalle abschied, welche vor der Pumpe gesammelt, gewaschen und zwischen Filtrirpapier getrocknet, folgende Zahlen ergaben:

2.5728 g lufttrockene Substanz gaben 0.4050 g H₂O ab.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_4(COO)_2Cu + 2H_2O$
H ₂ O	15.74%	15.86%

0.4734 g Trockensubstanz lieferten 0.1936 g Cu O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_4(COO)_2Cu$
Cu O	40.96%	41.36%

Es scheint demnach, dass das itaconsaure Kupfer bald zwei, bald drei Moleküle Krystallwasser zu binden im Stande ist.

Das mesaconsaure Kupfer, ähnlich wie das Kupfersalz der Itaconsäure dargestellt, ist ein lazurblaues, krystallinisches Pulver. Aus mesaconsaurem Ammon und Kupferacetat bereitet, fällt es als ebenso gefärbter Krystallsand aus. Es ist selbst in heissem Wasser fast unlöslich, auch bei anhaltendem Kochen färbt sich das Wasser so gut wie nicht.

Die Kupfersalze der Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure verhalten sich also gegen Wasser als Lösungsmittel ähnlich wie die Säuren selbst. Da Ähnliches auch von der Maleinsäure und Fumarsäure, beziehungsweise deren Kupfersalzen gilt, ist die leichtere Löslichkeit des Kupfersalzes für die maleinoide Form charakteristisch.

Um die Einwirkung von H_2S auf citraconsaures Cu zu studiren, fällte ich aus einer Lösung desselben, welche mittelst Kupfercarbonat aus 1 g Citraconsäure dargestellt wurde, unter Erwärmen auf dem Wasserbade sämtliches Cu als Sulfid durch Einleiten von H_2S . Die vom Niederschlage abgesaugte und durch Einengen und Filtriren von colloidalem Schwefelkupfer befreite Flüssigkeit wurde ganz eingedampft. Der Rückstand, auf der Thonplatte getrocknet, ergab etwas Mesaconsäure.

Nachdem durch diesen Vorversuch nachgewiesen war, dass bei der Verlegung von citraconsaurem Cu mittelst H_2S ein Theil der frei werdenden Säure sich in Mesaconsäure umlagert, wiederholte ich diesen Versuch mit der Abänderung, dass ich nach Fällung sämtlichen Kupfers aus der Lösung (1.64 g Citraconsäure in 200 cm^3 Wasser) neuerdings einen bedeutenden Überschuss an Kupfercarbonat (5 g) eintrug, hierauf abermals sämtliches Kupfer fällte und diesen Vorgang noch einmal wiederholte. Dies hatte den Zweck, die Menge Mesaconsäure zu vergrößern,

indem die wieder frei gewordene Citraconsäure wiederholt in das Kupfersalz übergeführt und dieses wieder zerlegt wurde. Die gebildete Mesaconsäure wurde dann nach *A* bestimmt und ergab 0.12 g, d. s. gegen 8⁰/₁₀ der in Anwendung gebrachten Citraconsäure. Der Schmelzpunkt lag bei 202°.

Dieser mit I. bezeichnete Versuch diente mir als Muster für mehrere unter denselben Gewichts- und Volumsverhältnissen und bei genauer Beobachtung ganz gleicher Bedingungen ausgeführte Versuche.

Gleichzeitig mit obigem Versuche wurde in eine gleich bereitete Citraconsäurelösung (1.64 g Säure in 200 *cm*³ Wasser), jedoch ohne Zufügen von Kupfercarbonat unter vollständig gleichen Bedingungen wie bei I. H₂S eingeleitet. Diesmal resultirte nach dem Eindampfen keine Mesaconsäure, sondern etwas ölige Substanz, welche erst auf Zufügen eines Kryställchens Citraconsäure schwache Krystallbildung zeigte. Die Hauptmenge der Citraconsäure hatte sich während der auf dem Wasserbade vorgenommenen Operationen verflüchtigt. Der Rückstand, auf Thon getrocknet, ergab nur eine geringe Menge Itaconsäure.

In meinen späteren Versuchen über die umlagernde Einwirkung einiger anorganischer Säuren auf Citraconsäure habe ich den Nachweis erbracht, dass selbst ziemlich concentrirte Schwefelsäure und unter Druck im geschlossenen Rohre aus Citraconsäure Mesaconsäure nur spurenweise bildet.

Um aber die vorstehenden Versuche vollständig von dem Einwurfe frei zu machen, die bei den Operationen eventuell aus SH₂ gebildete Schwefelsäure könnte die Umlagerung bewirkt haben, wiederholte ich die Zerlegung von citraconsaurem Kupfer durch SH₂ in folgender Art:

1.50 g Citraconsäure, in 200 *cm*³ luftfreien Wassers in einem Kolben gelöst, wurden mit einem geringen Überschuss von Kupfercarbonat (1.50 g statt der berechneten Menge von 1.27 g) versetzt und bis zur Beendigung der CO₂-Entwicklung im kochenden Wasser erwärmt. Der Apparat, dessen ich mich bei diesem Versuche und einer Reihe späterer bediente, bestand der Hauptsache nach aus einem in kochendes Wasser tauchenden Kolben, durch dessen Pfropfen zwei Röhren bis zu seinem Boden führten; ein drittes kurzes Röhrchen liess das überschüssig ein-

geleitete Gas entweichen. Die eine der beiden Röhren war durch eine Waschflasche mit dem SH_2 -Apparate verbunden, durch die andere konnte reines CO_2 eingeleitet werden.

Nach hinlänglicher Einwirkung von SH_2 (es genügten jedesmal 10 Minuten zur Fällung des Kupfers und später des Bleies) wurde der SH_2 durch CO_2 verdrängt, bis das ausströmende Gas auf Bleiacetatpapier nicht mehr reagierte. Hierauf wurde abermals 1·50 g Kupfercarbonat eingetragen, gelöst und in gleicher Weise zersetzt. Die Zerlegung des immer neu gebildeten Salzes wurde im Ganzen fünfmal vorgenommen. Das Verdrängen des SH_2 bezweckte nicht nur die Bildung von SO_4H_2 , sondern auch die sofortige Überführung der später eingetragenen Menge Kupfercarbonates in Sulfid zu verhindern, bevor sich jenes in der Säure gelöst hätte.

Das hievon erhaltene Filtrat wurde auf ein bestimmtes Volum (300 cm^3) gebracht, nach B_2 weiter behandelt und die Mesaconsäure bestimmt.

Gefunden: durch Wägung 0·0437 g,

durch Titration 0·0098 g,

Mesaconsäure 0·0535 g, d. s. $3\cdot57\frac{0}{10}$.

Der Schmelzpunkt lag bei 202° .

Ebenso, wie dieser Versuch, sind ähnliche ausgeführt worden, welche noch beschrieben werden. Um Wiederholungen zu vermeiden, werde ich diese Operationen späterhin mit II. bezeichnen.

Dass bei diesem Versuche im Vergleiche zum ähnlich durchgeführten Versuche I weniger Mesaconsäure nachgewiesen werden konnte, mag darin seine Erklärung finden, dass bei II. nur die Hälfte des bei I. angewandten Kupfers gefällt wurde und die Bildung von colloidalem Schwefelkupfer bei II. nicht, bei I. hingegen reichlich bemerkt wurde; nach Skraup ist die Bildung der colloidalen Modification stets mit reichlicherer Umlagerung verbunden.

Ein Versuch, wobei 1·50 g Citraconsäure in 200 cm^3 luftfreien Wassers gelöst und unter denselben Umständen, und ebensolange H_2S , später CO_2 eingeleitet wie bei II. und nach B_2 zu Ende geführt, ergab keine Mesaconsäure.

In seiner mehrerwähnten Arbeit gibt Skraup an, dass in Salzen der Maleinsäure, wenn sie einige Zeit bis zur theilweisen Zersetzung erhitzt werden, eine partielle Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure eintritt. Ähnliches vermuthete ich bei der Citraconsäure.

Der Versuch wurde in der Weise gemacht, dass ich das bei 102° getrocknete citraconsaure Kupfer längere Zeit auf 150° erhitzte, bis sich das Salz unter Bräunung zu zersetzen begann; ich beförderte hierauf noch durch 2^h bei 180° die Zersetzung.

Substanz bei 102° getrocknet: 2.9222 g Substanz nach dem Trocknen bei 150° und 180° : 1.9701 g .

Dieses stark gebräunte Pulver wurde nun mit einem geringen Überschusse an HCl zerlegt, die Lösung auf 50 cm^3 mit Wasser ergänzt, nachdem sie durch Filtriren von zersetzter organischer Substanz befreit worden war und mit demselben Quantum Äther (50 cm^3) ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein zäher Brei, welcher weder nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum, noch nach dem Versetzen mit Mesaconwasser eine Abscheidung von Mesaconsäure wahrnehmen liess; es war also keine Mesaconsäure gebildet worden.

Citraconsaures Blei. 1.64 g Citraconsäure wurden statt wie im Versuche I. mit Kupfercarbonat, mit Bleicarbonat im Überschusse (5 g) versetzt, unter Erwärmen gelöst, das Salz mit SH_2 zerlegt, dieser Vorgang genau wie dort zweimal wiederholt und der Versuch zu Ende geführt. Es ergaben sich 0.09 g Mesaconsäure, d. s. über 5% ; beim gleich durchgeführten Versuche mit dem Kupfersalze erhielt ich 8% .

Analog zum Versuche II mit dem Kupfersalze versetzte ich 1.50 g Citraconsäure, in 200 cm^3 luftfreien Wasser gelöst, fünfmal nacheinander mit einem ganz geringen Überschusse von reinem, frisch bereiteten Bleicarbonat (3.30 g statt der berechneten 3.11 g) und verfuhr weiters sonst wie in II. Hiebei erhielt ich nach der Behandlung mit Mesaconwasser an Mesaconsäure:

durch Wägung: 0.0148 g (Schmelzpunkt 202°),

durch Titration: 0.0078 g ,

zusammen: 0.0226 g , d. s. 1.51% .

also weniger als die Hälfte wie bei dem unter Beobachtung ganz gleicher Verhältnisse ausgeführten Versuche I. mit dem Kupfersalze.

Einwirkung von SO_2 auf Citraconsäurelösung.

1.50 g Citraconsäure in 200 cm^3 luftfreien Wasser gelöst, wurden durch $\frac{3}{4}^{\text{h}}$ unter Erwärmen im Wasserbade mit SO_2 behandelt und dieses hernach durch CO_2 verdrängt. Die weitere Behandlung nach B_2 ergab nicht die Spur Mesaconsäure.

Gleichzeitige Einwirkung von SH_2 und SO_2 auf Citraconsäurelösung.

Nachdem weder SH_2 noch SO_2 allein eine umlagernde Einwirkung auf Citraconsäure nachweisen liessen (auch Skraup hat bei der viel leichter umzulagernden Maleinsäure fast keine Einwirkung gefunden), untersuchte ich den Einfluss der beiden Gase beim gleichzeitigen Einleiten.

1.50 g Citraconsäure wurden in 200 cm^3 ausgekochten Wassers gelöst und unter Anwendung des bei II. beschriebenen Apparates durch $\frac{3}{4}^{\text{h}}$ unter Erwärmen im siedenden Wasser SH_2 und SO_2 gleichzeitig eingeleitet. Der abgeschiedene S wurde auf einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen (3.020 g), um als Mass für die umgesetzte chemische Energie zu dienen. Das Filtrat wurde hierauf nach B_2 behandelt und massanalytisch 0.0075 g, d. s. 0.50% Mesaconsäure bestimmt.

Nicht anders verlief ein zweiter Versuch, bei welchem die gebildete Mesaconsäure quantitativ nicht näher bestimmt wurde.

Interessant war es zu untersuchen, ob Citraconsäure, in Wasser nach dem Einleiten von SH_2 und SO_2 eingetragen, auch eine Umlagerung erfährt. Hierzu wurden unter Erwärmen im Wasserbade in 200 cm^3 luftfreien Wasser durch $\frac{3}{4}^{\text{h}}$ SH_2 und SO_2 wie im vorstehenden Versuche eingeleitet, vom abgeschiedenen S (2.6727 g) filtrirt, das Filtrat auf 200 cm^3 ergänzt, mit 1.50 g Citraconsäure versetzt, abermals $\frac{3}{4}^{\text{h}}$ im siedenden Wasser erwärmt und schliesslich auf 300 cm^3 aufgefüllt. Der Versuch in gleicher Weise wie der vorhergehende (nach B_2) beendet, lieferte keine Mesaconsäure. Es wirken also SH_2 und SO_2 nur direct und gleichzeitig auf Citraconsäure umlagernd.

Einwirkung von anorganischen Säuren auf Citraconsäure.

Der umlagernde Einfluss der Halogenwasserstoffsäuren auf Citraconsäure ist schon längere Zeit bekannt; über die Einwirkung der Schwefelsäure fand ich jedoch keine Angaben vor. Um die günstigsten Mengen- und Konzentrationsverhältnisse der Säuren, deren Einwirkung ich untersuchen wollte, für meine Arbeit festzustellen, machte ich mit JH-Säure, welcher nach Skraup's Arbeit eine stark umlagernde Eigenschaft zukommt, einige Vorversuche.

Hiezu wurden je 2 cm^3 einer 25procentigen Citraconsäurelösung (also 0.50 g Säure) mit 1. $\frac{1}{2}\text{ cm}^3$, 2. 1 cm^3 , 3. 2 cm^3 , 4. 4 cm^3 und 5. 8 cm^3 concentrirter JH-Säure (sp. G. 1.7) im geschlossenen Rohre 1^h im kochenden Wasser erhitzt; 4. und 5. zeigten nach dem Erkalten reichliche Krystalle von Mesaconsäure, die anderen Röhren hingegen wiesen keine Krystallbildung auf. Es war daher ersichtlich, dass grössere Concentrationen anzuwenden seien.

1. Es wurden desshalb zunächst je 2 cm^3 einer 25procentigen Citraconsäurelösung mit je 8 cm^3 vierfach normalen Säuren in zugeschmolzenen Röhren 1^h in kochendem Wasser erhitzt, und zwar mit:

a) ClH , b) BrH , c) JH , d) H_2SO_4 und e) HNO_3 .

Nur die Röhre e) zeigte nach dem Erkalten Krystallbildung und Gasblasen; sie öffnete sich unter starkem Drucke, alle anderen ohne jeden Druck. Das letztere gilt auch für alle folgenden Versuchsreihen. Die Inhalte der Röhren wurden mit dem gleichen Volum Äther (10 cm^3) ausgeschüttelt und nach B₁ verarbeitet.

a), b), c), d) ergaben nicht bestimmbare Mengen Mesaconsäure, e) hingegen einige Centigramme eines Körpers, welcher in seinem Schmelzpunkte und seinen sonstigen Eigenschaften mit dem schon länger bekannten und in der Literatur mehrfach erwähnten Eulyt¹ identisch sein dürfte.

¹ B. 25, 276; Jahresb. 1851, 406; 1872, 525; B. 1891, I. 1303; Centralbl. 1891, II. 437; 1892, I. 126.

2. Gleich beschickte Röhren, aber 4^h erhitzt, lieferten:

a) 0·0046 g Mesaconsäure, d. s. 0·92 ⁰ / ₁₀			} (Schmelzpunkt 202°).
b) 0·0020	»	» 0·4	
c) 0·0140	»	» 2·8	
d) 0·0013	»	» 0·26	

e) der ätherische Auszug ergab diesmal eine geringere Ausbeute an jenem nicht genau bestimmten Körper. Ein zweiter ätherischer Auszug von e) lieferte, mit Mesaconwasser behandelt spurenweise Mesaconsäure. (Nachgewiesen durch den Schmelzpunkt.)

3. Je 2 cm³ 25procentiger Citraconsäurelösung mit 8 cm³ 7¹/₂-fach normalen Säuren 1^h lang erhitzt, ergaben nur bei der JH-Säure wägbare Mengen an Mesaconsäure, und zwar 0·0289 g, d. i. 5·78⁰/₁₀.

4. Gleich geschickte Röhren ergaben 4^h erhitzt:

a) 0·0345 g Mesaconsäure, d. s. 6·9 ⁰ / ₁₀			} (Schmelzpunkt 202°).
b) 0·0286	»	» 5·72	
c) 0·1036	»	» 20·72	
d) 0·0013	»	» 0·26	

5. Je 2 cm³ 25procentiger Citraconsäurelösung mit 12 cm³ 7¹/₂-fach normalen Säuren 1^h erhitzt:

a) 0·0059 g Mesaconsäure, d. s. 1·18 ⁰ / ₁₀			} (Schmelzpunkt 202°).
b) 0·0033	»	» 0·66	
c) 0·0603	»	» 12·06	
d) 0·0026	»	» 0·52	

6 Gleich beschickte Röhren, aber 4^h erhitzt:

a) 0·0709 g Mesaconsäure, d. s. 14·18 ⁰ / ₁₀			} (Schmelzpunkt 202°).
b) 0·0458	»	» 9·16	
c) 0·1782	»	» 35·64	
d) 0·0026	»	» 0·52	

Wie sich aus den voranstehenden und in nachfolgender Tabelle übersichtlich zusammengestellten Zahlen ergibt, wirken die Säuren auch auf Citraconsäure ebenso umlagernd, wie es Skraup bereits angegeben hat, und zwar JH am stärksten, dann ClH, BrH und schliesslich H₂SO₄, welche fast keine Umlagerung bewirkte. Grössere Concentrationen, sowie grössere

Mengen begünstigen die Umwandlung. Am meisten beeinflusst wird die Quantität der gebildeten Mesaconsäure jedoch durch die Dauer der Erhitzung.

Tabelle.

Je 2 cm^3 25procentiger Citraconsäurelösung (0·50 g) liefern an Mesaconsäure:

Säure	1 ^h erhitzt mit			4 ^h erhitzt mit		
	8 cm^3 4-fach normaler	8 cm^3 7 $\frac{1}{2}$ -fach normaler	12 cm^3 7 $\frac{1}{2}$ -fach normaler	8 cm^3 4-fach normaler	8 cm^3 7 $\frac{1}{2}$ -fach normaler	12 cm^3 7 $\frac{1}{2}$ -fach normaler
HCl	nicht be- stimmbar	nicht be- stimmbar	0·0059 g (1·18%)	0·0046 g (0·92%)	0·0345 g (6·9%)	0·0709 g (14·18%)
HB	»	»	0·0033 g (0·66%)	0·0020 g (0·4%)	0·0286 g (5·72%)	0·0458 g (9·16%)
HJ	»	0·0289 g (5·78%)	0·0603 g (12·06%)	0·0140 g (2·8%)	0·1036 g (20·72%)	0·1782 g (35·64%)
H ₂ SO ₄	»	nicht be- stimmbar	0·0026 g (0·52%)	0·0013 g (0·26%)	0·0013 g (0·26%)	0·0026 g (0·52%)

Schlussbemerkung.

Wenn es leider auch nicht möglich war, infolge des Mangels einer scharfen Trennungsmethode der hier in Betracht kommenden Säuren, die einzelnen Umwandlungen genauer quantitativ zu verfolgen, so geht doch aus meinen Untersuchungen ohne Zweifel hervor, dass für die Umwandlung der Citracon- in Mesaconsäure dieselben Factoren massgebend sind wie bei jener der Maleïn- in Fumarsäure. Zur Erklärung der Thatsache, dass bei der Zerlegung von Salzen, dann bei Einwirkung von SO₂ und SH₂ gleichzeitig und von SO₄H₂ eine Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure beobachtet worden ist, kann wohl nicht von der Wislicenus'schen Hypothese intermediär entstehender Additionsproducte herbeigezogen werden, vielmehr ist diese Art von Umwandlungen einzig und allein durch die Annahme katalytischer Wirkungen

zu verstehen, wie schon Skraup näher in der vielfach citirten Abhandlung nachgewiesen hat.

Delisle hat in seiner eingangs erwähnten Untersuchung über die Umlagerungsfähigkeit von Alkalien auf Citraconsäure gefunden, dass die Homologen von Maleinsäure und Fumarsäure in ihren maleinoiden und fumaroiden Configurationen eine geringere Stabilität zeigen und daher die eine leichter in die andere übergeht. Dies trifft, wie meine Versuche erweisen, was die Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure durch Säuren betrifft, nicht zu. So hat Skraup bei der Einwirkung des vierfachen Volums vierfach normaler Säuren auf 15% Maleinsäurelösung bei 1^h Erhitzen, und zwar von ClH bis 90%, von BrH bis 80% und von JH bis gegen 100% Fumarsäure nachgewiesen; bei ähnlichen Versuchen mit 25% Citraconsäurelösung erhielt ich unter ähnlichen Verhältnissen keine Umwandlung. Erst mit dem sechsfachen Volum 7½-fach normaler Säuren bei 4^h Erhitzen erzielte ich bis 15, beziehungsweise 10 und 36% Mesaconsäure. Bei der Zerlegung von maleinsaurem Kupfer und Blei durch H₂S erhielt Skraup bis 58, beziehungsweise 32% Fumarsäure, ich hingegen nur bis 8, beziehungsweise 6% Mesaconsäure. Beim gleichzeitigen Einleiten von SH₂ und SO₂ fand Skraup eine Umwandlung von über 40%; ich hingegen konnte bei ähnlicher Behandlung der Citraconsäure nur eine Umwandlung von 0·5% nachweisen.

Schliesslich erübrigt es mir noch, einer angenehmen Pflicht nachkommend, Herrn Prof. Dr. Zd. H. Skraup für die freundliche Mühewaltung sowohl bei der Wahl des Themas, als auch bei der Ausführung meiner Versuche den wärmsten Dank auch an dieser Stelle abzustatten.