

Von den Aticonsäuren ist bis jetzt nur die Phenylaticonsäure oxydirt worden. Sie liefert die gleichen Producte, wie die Phenylitaconsäure.

Die Oxydation der aliphatischen Aticonsäuren ist im Augenblicke noch Gegenstand der Untersuchung. Ich werde die Resultate dieser Versuche später mittheilen.

---

### I. Ita-, Citra- und Mesaconsäure;

von *Charles Ford Langworthy*.

Bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen kam es darauf an, die drei Säuren scharf neben einander zu erkennen und möglichst quantitativ von einander zu trennen. Die Angaben, die sich in der Literatur über die Eigenschaften der Säuren und ihrer Salze finden, reichten dazu nicht aus. Wir haben deshalb die drei freien Säuren mit der grössten Sorgfalt gereinigt und mit einander verglichen, ausserdem ihre sehr charakteristischen Baryumsalze genau untersucht und auch deren so sehr verschiedene Löslichkeit in Wasser genau bestimmt.

*Itaconsäure.* Die reine Säure schmilzt bei  $161^{\circ}$  unter theilweiser Zersetzung. Sie ist ziemlich schwer löslich in reinem Aether und fast unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroïn. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Die widersprechenden Angaben von Frantz<sup>1)</sup> sind nicht richtig. Dass er bei der Destillation im Dampfstrom ein saures Destillat erhielt, in welchem die Itaconsäure nicht direct nachgewiesen, sondern nur durch Titiren mit Natronlauge bestimmt wurde, rührt, wenn die angewandte Itaconsäure ganz rein war, nur daher, dass in einem raschen Dampfstrom, wenn nicht besondere Vorsichtsmaassregeln angewandt werden, immer Partikelchen der Flüssigkeit mit übergerissen werden. Vermeidet man diese Fehlerquelle oder

---

<sup>1)</sup> Wiener Monatsh. **15**, 210.

destillirt man die verdünnte Lösung für sich, ohne Einleiten von Dampf, so enthält das neutral reagirende Destillat keine nachweisbare Spur von Itaconsäure. Wir haben bei den folgenden Versuchen die Destillation mit Wasser immer zur Trennung der Itaconsäure und Mesaconsäure von der Citraconsäure benutzt und dabei mit viel grösseren Quantitäten von Säuren als Frantz gearbeitet. Es scheint übrigens Herrn Frantz entgangen zu sein, dass wir schon drei Jahre vor seiner Publication<sup>2)</sup> auf Grund unserer Versuche auf diese Methode der quantitativen Trennung der Säuren aufmerksam gemacht haben.

*Itaconsaures Baryum*,  $C_5H_4O_4Ba + \frac{1}{2}H_2O$ . Das Salz ist in heissem Wasser etwas schwerer löslich als in kaltem, deshalb bleibt die auf dem Wasserbade bis zur Krystallabscheidung eingedampfte und rasch filtrirte Lösung auch bei mehrtägigem Stehen vollständig klar. Dampft man sie dann auf dem Wasserbade aber nur wenig weiter ein, so scheidet sich der grösste Theil des gelösten Salzes als sehr voluminöse Masse ab, welche das Aussehen von Baumwolle hat. Nach Crasso<sup>3)</sup> enthält das so bereitete Salz ein Molekül Wasser, welches es bei 100° nicht abgibt. Nach unseren Bestimmungen scheint es nur ein halbes Molekül zu enthalten und auch Crasso's Analyse, bei der 49,21 pC. Ba gefunden wurde, stimmt damit wenigstens so gut, wie mit seiner Annahme überein.

0,2411 g, lufttrocken, verloren bei 100° nur 0,0005 g, bei 150–160° nicht weiter an Gewicht und gaben 0,2037 BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für		Gefunden
$C_5H_4O_4Ba + \frac{1}{2}H_2O$	$C_5H_4O_4Ba + H_2O$	
Ba		
50,00	48,41	49,79

*Löslichkeit.* 5,7826 g der bei 20° gesättigten Lösung gaben 0,3886 BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0,44 wasserfreien itaconsauren Baryums.

<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 45.

<sup>3)</sup> Diese Annalen **34**, 66.

Danach sind in 100 Theilen der bei 20° gesättigten Lösung 7,61 Theile wasserfreies Salz.

---

*Citraconsäure.* Die Säure lässt sich besser als aus Wasser, worin sie zu leicht löslich ist, durch Auflösen in reinem Aether und Zusatz von Ligroïn rein erhalten. Sie krystallisirt dann in dünnen, flachen Nadeln und schmilzt bei 91° unter Zersetzung. Sie ist in Aether sehr leicht, in kaltem Chloroform schwer, bei 40—50° leichter löslich, in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroïn fast unlöslich. Die *reine* Säure ist im Exsiccator und auch im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur ganz beständig und nimmt kaum an Gewicht ab. 1,131 g hatten nach dreimonatlichem Stehen im Exsiccator nur 0,008 g, das ist 0,7 pC. an Gewicht abgenommen und bei mehrwöchentlichem Stehen im Vacuum fand kein weiterer Gewichtsverlust statt. Unreine Säure verwandelt sich zuweilen schon im Exsiccator in ihr Anhydrid. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht und wenn bei der Destillation jede Ueberhitzung vermieden wird, *vollständig* flüchtig. Eine Umwandlung in Itaconsäure findet dabei nicht statt. Die Lösung der reinen Säure hinterlässt, wenn man sie, unter zeitweiligem Zusatz von Wasser, auf dem Wasserbade eindampft, keinen Rückstand. Zweifellos findet die Verflüchtigung in Folge einer vorherigen Spaltung in Anhydrid und Wasser statt.

*Citraconsaures Baryum*,  $C_5H_4O_4Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Das Salz ist schwer löslich in Wasser, in heissem viel leichter als in kaltem, und aus der heiss gesättigten Lösung krystallisirt es beim Erkalten in kleinen Blättchen. Es ist fast unlöslich in Alkohol und scheidet sich aus der kalten wässrigen Lösung in kleinen, perlmutterglänzenden Schuppen ab. Das so gewonnene Salz, wie das aus Wasser krystallisirte enthalten, wie schon früher<sup>4)</sup> gefunden,  $2\frac{1}{2}$  Moleküle Wasser, die bei 100° entweichen.

---

<sup>4)</sup> Engelhardt, diese Annalen **70**, 247; Kämmerer, diese Annalen **170**, 191.

0,3305 g, lufttrocken, verloren bei 100° 0,0473 g, bei 150° nicht mehr an Gewicht und gaben 0,2478 BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_5H_4O_4Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$	
Ba	44,10	44,19
H <sub>2</sub> O	14,51	14,31

*Löslichkeit.* Eine kalt gesättigte Lösung wurde durch Lösen des Salzes in heissem Wasser und Abfiltriren von dem in der Kälte abgeschiedenen Salz durch ein trocknes Filter bereitet.

7,9622 g der bei 12° gesättigten Lösung gaben 0,0203 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0,0231 g wasserfreies Salz.

100 Theile der bei 12° gesättigten Lösung enthalten danach 0,29 g wasserfreies citraconsaures Baryum.

Die Angabe von Kämmerer<sup>5)</sup>, „das einmal krystallinisch gewordene Salz ist in Wasser geradezu unlöslich“, bedarf hier nach einer kleinen Abänderung.

*Mesaconsäure.* Die Säure lässt sich am leichtesten durch Krystallisation aus heissem Wasser oder durch Lösen in Aether und Zusatz von Ligroïn reinigen. Auch im letzteren Falle scheidet sie sich nicht in deutlichen Krystallen, sondern als weisses Pulver ab. Die reine Säure schmilzt bei 202° ohne Färbung oder Zersetzung. Sie ist in Aether viel leichter löslich als die Itaconsäure, aber schwerer als die Citraconsäure, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff Tetrachlorkohlenstoff und Ligroïn ist sie so gut wie unlöslich. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig.

*Mesaconsaures Baryum,*  $C_5H_4O_4Ba + 4H_2O$ . Unsere Beobachtungen stimmen gut überein mit denen von Pebal. Das gut krystallisirende Salz ist in Wasser viel leichter löslich als das citraconsaure und in heissem leichter als in kaltem. Bei langsamem Verdunsten bildet es leicht übersättigte Lösungen. Sein Krystallwasser verliert es bei 100° nicht vollständig, aber leicht bei 150°.

<sup>5)</sup> loc. cit.

0,231 g, lufttrocken, verloren bei 100° 0,0441 g, bei 150° noch 0,0026 g und gaben 0,159 BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Ba + 4H <sub>2</sub> O	
Ba	40,65	40,48
H <sub>2</sub> O	21,36	20,21

*Löslichkeit.* 6,0753 g der bei 15,5° gesättigten Lösung gaben 0,246 BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0,2794 g wasserfreien mesaconsauren Baryums.

Danach enthalten 100 Theile der bei 15,5° gesättigten Lösung 4,6 Theile wasserfreies Salz.

*Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure durch Brom.*

Die Vereinigung der drei Säuren mit Brom ist bisher immer nur bei Gegenwart von Wasser ausgeführt. Die Citraconsäure verbindet sich unter diesen Verhältnissen viel leichter als die beiden isomeren Säuren mit Brom, aber wenn die Operation im zerstreuten Lichte ausgeführt wird, enthält das Product stets Mesaconsäure. Diese Umwandlung erfolgt sehr viel rascher und lässt sich viel besser verfolgen, wenn Brom zu den Lösungen der Säure in wasserfreien Lösungsmitteln gesetzt wird. Anfänglich wandten wir Chloroformlösungen an, aber die Säure ist in reinem Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur zu wenig löslich. Geeigneter erwies es sich, sie in reinem Aether zu lösen und diese Lösung mit ziemlich viel Chloroform zu versetzen. In diesem Gemisch ist die Mesaconsäure sehr wenig löslich und es genügen dann im Sonnenlichte sehr kleine Mengen von Brom, um die Citraconsäure fast momentan in Mesaconsäure umzuwandeln. Von vielen Versuchen wollen wir hier nur einen, bei welchem der Vorgang quantitativ verfolgt ist, genauer beschreiben.

Zu 3,5006 g Citraconsäure in Aether-Chloroformlösung wurden einige Tropfen einer 25procentigen Lösung von Brom in Chloroform gesetzt und das Gefäß in directes Sonnenlicht gestellt. Augenblicklich schied sich an der dem Lichte zugekehrten Seite ein Niederschlag ab und in wenigen Minuten

hatte sich so viel Mesaconsäure abgeschieden, dass die Lösung ein dicker Brei war. Es wurde jetzt abfiltrirt, mit Chloroform gewaschen und die Lösung, welche nicht entfärbt, sondern nur etwas heller als anfänglich war, wieder mit zwei Tropfen der Bromlösung versetzt ins Sonnenlicht gestellt. So wurde eine zweite Abscheidung und nach abermaliger Wiederholung der Operation eine dritte erhalten. Auf weiteren Zusatz von etwas Brom fand keine Abscheidung mehr statt. Bildung von Bromwasserstoff war nicht bemerkbar. Die gesammelten, mit Chloroform gewaschenen und getrockneten Niederschläge wogen 2,2286 g. Sie waren bromfrei und bestanden aus ganz reiner Mesaconsäure.

Aus dem noch gefärbten Filtrat davon wurde im trocknen Luftstrome das Lösungsmittel verdunstet, der Rückstand in wenig Aether gelöst und mit Ligroin versetzt. Dadurch wurden noch 0,0783 g Mesaconsäure ausgefällt und aus dem Filtrat davon schieden sich bei längerem Stehen einige harte Krystalle ab, die bei 150° schmolzen und Citradibrombrenzweinsäure waren. Ihr Gewicht betrug nur 0,0383 g. Die davon getrennte Flüssigkeit hinterliess beim Verdampfen im Exsiccator nur eine kleine Menge eines übelriechenden, dunklen Oeles.

Die in diesem Versuche verbrauchte Bromlösung betrug im Ganzen 2 g, darin waren 0,5 g Brom enthalten, und diese kleine Menge, die nicht einmal ganz in Reaction getreten war, hatte genügt, um in wenigen Minuten 66 pC. der Citraconsäure in Mesaconsäure umzuwandeln.

Bei zwei anderen Versuchen mit je 1 g Citraconsäure wurden 68,5 und 65,9 pC. Mesaconsäure erhalten.

Die Umlagerung erfolgt in gleicher Weise, nur langsamer, in hellem, zerstreutem Lichte und auch in wässriger Lösung im directen Sonnenlichte aber stets in geringerem Umfange und weniger glatt.

Im Dunkeln wirkt Brom auf die Citraconsäure in wasserfreien Lösungsmitteln nur sehr langsam und ohne Bildung von Mesaconsäure ein.

3,5883 g Citraconsäure wurden in wenig reinem Aether gelöst, Chloroform und darauf bei Gaslicht die berechnete Menge (4,5 g) Brom in Chloroformlösung zugesetzt. Das Gefäss wurde dann verstopft, in schwarzes Papier gewickelt, in einen dunklen Schrank gesetzt und jeden Abend betrachtet. Die Farbe des Broms nahm nur sehr langsam ab und es dauerte zwei Wochen, bis Entfärbung eingetreten war. Beim nachherigen Oeffnen des Gefässes war kein Bromwasserstoff bemerkbar. Die klare Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur in einem trocknen Luftstrome verdunstet. Es hinterblieb ein dicker Syrup, der nach einigen Tagen im Exsiccator nahezu vollständig krystallinisch erstarrte. Beim Lösen in wenig Aether und Zusatz von Ligroin schied sich keine Mesaconsäure ab, aber nach einigen Stunden begann die Bildung von Krystallen, deren Grösse und Quantität rasch wuchs. Nach einigen Tagen wurden sie von der Flüssigkeit getrennt, mit etwas Ligroin gewaschen und die Lösung im Exsiccator langsam verdunstet. Dabei wurden weitere Krystallisationen von gleichem Aussehen, im Ganzen 5,5179 g gewonnen. Diese waren reine Citradibrombrenzweinsäure. Die davon getrennte Lösung hinterliess bei weiterem Verdunsten eine dicke, dunkelgefärbte, theerige Masse. Mesaconsäure war bei diesem Versuche nicht einmal in nachweisbaren Spuren entstanden.

Es folgt hieraus, dass zu der Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure das Sonnenlicht erforderlich ist.

Um, wenn möglich, einigen Aufschluss über diesen merkwürdigen Vorgang zu erhalten, haben wir noch verschiedene Versuche ausgeführt, aber immer mit negativem Resultate.

Wislicenus erklärt bekanntlich die analoge Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure durch Anlagerung und Abspaltung von, durch secundäre Reactionen gebildetem, Bromwasserstoff. Von verschiedenen Seiten ist bereits darauf aufmerksam gemacht, wie wenig diese Erklärung mit den Thatsachen übereinstimmt. Bei unseren obigen Versuchen haben wir niemals das Auftreten von Bromwasserstoff beobachtet

können und bei der sehr kleinen Menge von angewandtem Brom konnten ja höchstens Spuren davon entstehen. Immerhin schien es von Interesse, zu erfahren, ob kleine Mengen von Bromwasserstoff im directen Sonnenlichte ähnlich wie Brom wirkten. Wir haben deshalb bei zwei Versuchen, bei welchen sonst alle Verhältnisse wie bei den Versuchen mit Brom waren, das eine Mal der Lösung von 1 g Citraconsäure in Aether-Chloroform vier Tropfen rauchender Bromwasserstoffsäure zugesetzt und damit umgeschüttelt, das andere Mal einige Blasen gasförmigen Bromwasserstoffes in die Lösung geleitet. Selbst nach mehrstündigem Stehen im directen Sonnenlichte war keine Spur von Mесаconsäure abgeschieden und beim Verdampfen des Lösungsmittels im Luftstrom wurde die Citraconsäure unverändert zurückgewonnen. Dadurch ist zugleich bewiesen — was uns ein directer Versuch vorher schon gezeigt hatte — dass die Citraconsäure für sich im directen Sonnenlichte nicht verändert wird.

Weitere Versuche zeigten, dass auch die Bildung von Citradibrombrenzweinsäure bei dieser Umwandlung keine Rolle spielt, denn es fand keine Bildung von Mесаconsäure statt, als wir die reine gebromte Säure in Chloroformlösung für sich, oder nach Zusatz von 50 pC. Citraconsäure, oder nach Zusatz von einigen Tropfen Brom dem directen Sonnenlichte aussetzten.

*Umlagerung der drei Säuren durch Kochen mit Natronlauge.*

Delisle hat schon vor einiger Zeit<sup>6)</sup> unsere Versuche über die Umlagerung der ungesättigten Säuren auch auf einige zweibasische Säuren und speciell auch auf die Citra- und Mесаconsäure ausgedehnt. Da seine Resultate aber nicht ganz im Einklange mit denen standen, welche wir bei den Homologen der Ita-, Citra- und Mесаconsäure erhalten hatten, haben wir seine Versuche unter den von uns immer innegehaltenen Versuchsbedingungen wiederholt und auch das Verhalten der Itaconsäure studirt.

---

<sup>6)</sup> Diese Annalen **269**, 74.



1) *Itaconsäure*. 5 g Itaconsäure wurden mit zehnprocentiger Natronlauge (40 g NaOH in 360 g Wasser) sechs Stunden in einem kupfernen Kolben am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde stark angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Obgleich diese Operation so lange (70 — 80 mal) fortgesetzt wurde, bis die Auszüge beim Abdestilliren nicht den leisesten Anflug mehr hinterliessen, betrug das Gewicht der wiedergewonnenen Säure nach dem Trocknen im Vacuum nur 4,4 g. Freilich war die Flüssigkeitsmenge eine grosse, aber als sie ganz schwach alkalisch gemacht, auf ein kleines Volumen eingedampft, von Neuem stark angesäuert und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt wurde, nahm dieser nichts mehr auf. Einen solchen Verlust von durchschnittlich 10 pC. haben wir bei allen folgenden Versuchen beobachtet. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, dass noch ein Körper, vielleicht eine Oxysäure, gebildet worden ist, welche der wässrigen Lösung durch Aether nicht entzogen wird. Bei gleicher Behandlung der einbasischen ungesättigten Säuren ist ja die Bildung von Oxysäuren nachgewiesen worden, aber diese liessen sich durch Aether extrahiren. Bei den zweibasischen Oxysäuren ist das bekanntlich nicht der Fall. Es war kaum Aussicht vorhanden, auf andere Weise diese kleinen Mengen von Nebenproducten aus der grossen Salzmenge isoliren zu können. Wir haben deshalb darauf verzichtet.

Die zurückgewonnene Säure, eine feste, nahezu weisse Masse, wurde in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten schieden sich warzige Krusten ab, die bei näherer Untersuchung sich als ganz reine Mesaconsäure erwiesen und genau bei  $202^{\circ}$  schmolzen. Das Gewicht betrug 2,8618 g. Die davon abfiltrirte Lösung wurde zunächst auf Citraconsäure untersucht und zu dem Zweck im Dampfströme destillirt. Das Destillat reagirte von Anfang an neutral; trotzdem wurde die Destillation zehn Stunden lang fortgesetzt, das gesammte Destillat mit etwas kohlen-saurem Natrium alkalisch gemacht, auf ein ganz kleines Volumen eingedampft, dann stark angesäuert und mit Aether

ausgeschüttelt. Der Aether nahm nichts auf, Citraconsäure war demnach nicht gebildet <sup>7)</sup>).

Der Destillationsrückstand gab, auf ein kleines Volumen verdampft, noch zwei Krystallisationen von reiner, bei 202° schmelzender Mesaconsäure, deren Gewicht 0,7982 und 0,2384 g betrug. Nach weiterem Verdunsten schieden sich beim Erkalten gemischte Krystallisationen von Mesaconsäure und Itaconsäure aus. Es wurde versucht, diese mittelst der Baryumsalze zu trennen, aber ohne Erfolg. Viel besser gelang die Trennung durch Krystallisation aus kleinen Mengen von Wasser, mechanische Trennung durch Auslesen der harten Itaconsäurekrystalle und wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser. Später wurde gefunden, dass man statt des Auslesens auch vortheilhaft eine kurze Behandlung mit wenig reinem Aether anwenden kann. Davon wird die Mesaconsäure rasch gelöst, während die Itaconsäure-Krystalle nur langsam angegriffen werden. Selbstverständlich ist auch dann nachheriges Umkrystallisiren aus Wasser erforderlich. Die Trennung der letzten kleinen Mengen ist recht mühsam.

Wir erhielten auf diese Weise aus den 4,4 g zurückgewonnener Säure im Ganzen

$$\begin{aligned} 3,5614 \text{ g} &= 80,9 \text{ pC. Mesaconsäure} \\ \text{und } 0,7155 \text{ g} &= 16,3 \text{ pC. Itaconsäure.} \end{aligned}$$

---

<sup>7)</sup> Ich möchte hier bemerken, dass Herr Dr. Fichter später auf meine Veranlassung einmal 10 g Itaconsäure mit 20procentiger *Kalilauge* (86 g KOH in 345 g H<sub>2</sub>O) zehn Stunden lang kochte und nachher aus dem Producte durch Destillation im Dampfströme 0,8 g Citraconsäure abscheiden und rein isoliren konnte. Die angewandte Itaconsäure war rein und gab bei der Destillation ihrer Lösung keine Spur von Citraconsäure. Das Verhältniss von Mesaconsäure und unveränderter Itaconsäure war annähernd das gleiche wie bei dem Versuche mit Natronlauge. Es muss weiteren Versuchen überlassen bleiben, ob dieses abweichende Resultat von dem anderen Alkali, oder was mir wahrscheinlicher ist, von der grösseren Concentration oder der grösseren Menge desselben bedingt worden ist.

Bei einem zweiten Versuche, wobei das Kochen mit der gleichen Menge Natronlauge 20 Stunden fortgesetzt wurde, erhielten wir von 5 g Itaconsäure

3,4421 g Mesaconsäure  
und 1,1617 g Itaconsäure.

Unter dem Einflusse von siedender Natronlauge wird also die Itaconsäure zum grössten Theile zu Mesaconsäure umgelagert.

2) *Citraconsäure*. Der Versuch wurde wie bei der Itaconsäure ausgeführt, das Kochen 24 Stunden lang fortgesetzt und das Product in gleicher Weise verarbeitet. Es war noch etwas Citraconsäure vorhanden, aber die weitaus grösste Menge in Mesaconsäure und Itaconsäure umgewandelt.

Aus 5 g reiner Citraconsäure erhielten wir

3,1391 g Mesaconsäure  
und 1,1391 g Itaconsäure.

Das Product ist also annähernd gleich dem, welches bei langem Kochen der Itaconsäure mit Natronlauge erhalten wurde. Das Verhalten der homologen Citraconsäuren, welche durch Natronlauge im wesentlichen in die Itaconsäuren umgewandelt werden, machte es wahrscheinlich, dass auch aus der Citraconsäure zuerst Itaconsäure gebildet und diese durch das längere Kochen mit der Natronlauge weiter in Mesaconsäure umgelagert werde. Wenn das der Fall ist, so muss bei kurzem Kochen das Verhältniss der beiden Säuren ein anderes und die relative Menge der Itaconsäure eine grössere sein. Der Versuch zeigte, dass das in der That der Fall ist.

5 g Citraconsäure wurden mit der gleichen Quantität Natronlauge nur eine Stunde im Sieden gehalten. Das mit Aether extrahirte Product, welches nach dem Trocknen 4,4958 g wog, enthielt noch viel unveränderte Citraconsäure. Diese wurde durch Destillation im Dampfströme vollständig entfernt und das im Destillationsrückstande gebliebene Säuregemenge wie oben getrennt.

Es wurden erhalten

0,5502 g Mesaconsäure  
und 0,9214 g Itaconsäure.

3) *Mesaconsäure.* Nach den beschriebenen Versuchen war vorauszusehen, dass die Mesaconsäure beim Kochen mit Natronlauge im wesentlichen unverändert bleiben und nur ein kleiner Theil in Itaconsäure umgewandelt werde. Zwei Versuche mit je 5 g reiner Mesaconsäure und zehnprocentiger Natronlauge bestätigten das.

Nach sechsständigem Kochen wurden erhalten:

3,5982 g Mesaconsäure  
und 0,8310 g Itaconsäure,

nach zwölfständigem Kochen

3,3307 g Mesaconsäure  
und 0,9512 g Itaconsäure.

*Reduction der Itaconsäure.* Die Itaconsäure wird von Natriumamalgam sehr viel leichter in die gesättigte Säure umgewandelt, als ihre Homologen. Da die Reduction bisher fast immer in alkalischer Lösung auf dem Wasserbade ausgeführt wurde, schienen die eben beschriebenen Versuche anzudeuten, dass die Ursache davon in ihrer vorherigen Umwandlung in Mesaconsäure liege. Um das zu prüfen, haben wir Natriumamalgam auf die stets sauer gehaltene Lösung in der Kälte einwirken lassen. Auch unter diesen Umständen erfolgt die Wasserstoffanlagerung rasch und vollständig. Aus 5 g Itaconsäure erhielten wir 4,72 g, das ist 94 pC. der theoretischen Menge ganz reiner, bei 112° schmelzender Brenzweinsäure.

---

## II. Pyrocinchonsäure und isomere Säuren;

von *Arthur Kettner.*

---

Die nur als Anhydrid und in Salzen existirende, für sich aber nicht beständige Pyrocinchonsäure ist nach der Ansicht aller Chemiker als *Dimethylmaleïnsäure*