

Ablenkungswinkel mit Hülfe eines für constante Temperatur eingeregneten Instrumentes beobachtet sind.

Durch die angebrachte Correctur haben sich die Werthe für das specifische und molekulare Drehungsvermögen der drei Aether nicht unbeträchtlich geändert, allein das Hauptresultat, die annähernde Gleichheit der Differenzen des molekularen Drehungsvermögens je zweier aufeinander folgender Glieder und die daraus gezogenen Schlüsse bleiben davon unberührt.

Bonn, den 16. Juli.

371. R. Anschütz u. Wilhelm Petri: Ueber Itaconsäureanhydrid.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 26. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Verlauf der Untersuchungen des einen von uns über die Einwirkung von Acetylchlorid auf zweiatomige, zweibasische Säuren¹⁾ hatte sich ergeben, dass in dieser Weise die Anhydride der leicht Wasser abspaltenden, zweibasischen Säuren mühelos in vollkommen reinem Zustande erhalten werden können. Von besonderem Interesse müsste die Einwirkung des Acetylchlorids auf die aus der Citronensäure entstehenden, drei isomeren Säuren, die Mesa-, Citra- und Itaconsäure sein; um so mehr, als die nächst niederen, homologen Säuren, Fumarsäure und Maleinsäure, sich in ihrem Verhalten gegen Acetylchlorid scharf unterscheiden. Die Fumarsäure wird von Acetylchlorid nicht angegriffen, während die Maleinsäure in glatt verlaufender Reaction das Anhydrid liefert²⁾, wodurch gleichzeitig nachgewiesen ist, dass die Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure nicht durch trockne Salzsäure bewirkt wird, sondern dass dabei die Anwesenheit von Wasser nothwendig ist.

Von den drei Säuren Mesa-, Citra- und Itaconsäure entspricht die Mesaconsäure ganz entschieden der Fumarsäure, während die Maleinsäure gewissermaassen durch zwei Säuren repräsentirt wird, die Citraconsäure und die Itaconsäure. Wie Acetylchlorid auf Mesaconsäure wirkt, ist noch nicht untersucht; die Citraconsäure wird durch dasselbe in ihr Anhydrid übergeführt³⁾ und neuerdings haben wir gefunden, dass Itaconsäure mit Acetylchlorid nicht etwa Citraconsäureanhydrid, sondern ein ihr entsprechendes, eigenes Anhydrid liefert.

Uebergiesst man bei gewöhnlicher Temperatur reine, trockne, gepulverte Itaconsäure mit Acetylchlorid, so findet keine Einwirkung

¹⁾ Diese Berichte X, 325, 1881.

²⁾ Diese Berichte XII, 2281.

³⁾ Diese Berichte XII, 2281 Anm.

statt, aber schon bei ganz gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad wird Salzsäure entwickelt und die Itaconsäure löst sich allmählig auf. Wird dann die Lösung in einem Natronkalkexsiccator unter verminderten Druck gebracht, so krystallisirt das Itaconsäureanhydrid in säulenförmigen Krystallen aus.

Itaconsäureanhydrid, $C_5H_4O_3$, ist ein farbloser, aus Eisessig in kompakten, durchsichtigen, säulenförmigen Krystallen krystallisirender Körper, der bei 68° constant schmilzt, sich in Chloroform sehr leicht löst und beim Verdunsten prismatische, klare Krystalle des rhombischen Systems liefert, die an der Luft bald matt werden. Im Vacuum lässt es sich unzersetzt destilliren und sein Siedepunkt liegt bei einem Druck von etwa 30 mm Quecksilber im Apparat bei $139-140^\circ$, während das Citraconsäureanhydrid unter denselben Druckverhältnissen niedriger siedet. So lange das Anhydrid noch mit Eisessig oder mit etwas Citraconsäureanhydrid verunreinigt ist, bleibt es leicht im Zustande der Ueberschmelzung, während die reine Substanz sofort krystallinisch erstarrt, wenn sie etwas unter den Schmelzpunkt abgekühlt wird. Das unter vermindertem Druck rektificirte Anhydrid gab bei der Analyse mit den aus der Formel abgeleiteten Werthen scharf stimmende Zahlen. Das flüssige, nicht ganz reine Anhydrid bildet mit Wasser übergossen ein in Wasser untersinkendes Oel, das sich rasch mit Wasser mischt. Löst man abgewogene Mengen von krystallisirtem Itaconsäureanhydrid unter Erwärmen in Wasser auf, so bleibt nach dem Verdunsten der Lösung die berechnete Menge reiner, bei $161-162^\circ$ schmelzender Itaconsäure zurück, deren Krystalle die für Itaconsäure charakteristische Spaltbarkeit zeigen. Versucht man das Itaconsäureanhydrid bei 760 mm Druck zu destilliren, so verwandelt es sich in bei $209-210^\circ$ (Quecksilber des Thermometers bis 100° in Dampf) constant übergehendes, völlig farbloses Citraconsäureanhydrid, aus welchem durch Wasser ausschliesslich bei 90° schmelzende Citraconsäure entsteht. In seinem Aussehen, in der Art wie es sich aus seinen Lösungen in Eisessig und Chloroform abscheidet, ist das Itaconsäureanhydrid dem Maleinsäureanhydrid recht ähnlich.

Ueber die Einwirkung des Acetylchlorids auf Mesaconsäure, sowie über die Additionsprodukte des Itaconsäureanhydrids hoffen wir bald berichten zu können.

Bonn, 24. Juli 1880.
