

372. R. Anschütz: Ueber den Zersetzungsprocess der Citronensäure bei der Destillation.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

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

Bei der Destillation der Citronensäure können aus dem Destillat zwei Säuren, Itaconsäure und Citraconsäure, krystallisirt erhalten werden. Die Erklärung des Auftretens der Citraconsäure bietet keine Schwierigkeit, da diese Säure ein flüchtiges Anhydrid zu bilden vermag. Dagegen war das Vorhandensein der Itaconsäure, die mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist und sich bei der Destillation in Citraconsäureanhydrid und Wasser verwandelt, schwer zu begreifen. Nachdem sich nun gezeigt hatte¹⁾, dass die Itaconsäure mit Acetylchlorid in ein unter geeigneten Bedingungen unzersetzt flüchtiges Anhydrid übergeht, schien es sehr wahrscheinlich, dass bei der Destillation der Citronensäure gleichfalls Itaconsäureanhydrid entsteht, welches durch das im Destillat vorhandene, überschüssige Wasser in Itaconsäure übergeführt wird. Es handelte sich also darum, den experimentellen Nachweis zu erbringen, dass das Itaconsäureanhydrid in erheblichen Mengen im Destillat der Citronensäure vorhanden ist.

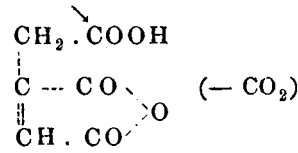
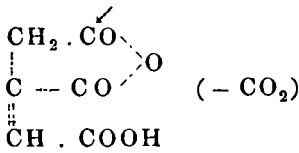
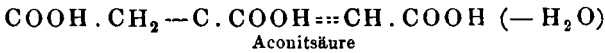
Bei der Befolgung von Crasso's²⁾ Vorschrift erhält man aus Citronensäure bekanntlich dann die höchste Ausbeute an Itaconsäure, wenn man die Retortenwände möglichst vor der direkten Einwirkung der Flamme schützt. Nach Crasso erstarrt sogar bei gut geleiteter Operation das Destillat schon während des Herausfließens aus dem Kühler, eine Erscheinung, die ich bis jetzt nie beobachtet habe. Bis 200° geht vorzugsweise ein wässriges Destillat über. Der von 200 bis 215° oder 220° aufgefangene Theil dagegen sondert sich deutlich in zwei Schichten, eine schwerere, ölige und eine oben auf schwimmende, leichtere, wässrige Schicht. Die letztere Fraktion erstarrt beim Mischen der beiden Schichten allmählich unter starker Wärmeentwicklung zu einer ölgetränkten, weissen, krystallinischen Masse. Die abgepressten Krystalle sind Itaconsäure, das Oel ist Citraconsäureanhydrid. Führt man nun die Destillation so aus, dass der von 200—220° übergegangene Theil direkt in einem Scheidetrichter (etwa einer Thörner'schen Vorlage) aufgefangen wird, trennt sofort nach der Beendigung der Destillation beide Schichten und fraktionirt die schwerere derselben unmittelbar darauf bei etwa 30 mm Druck im Apparat, so erhält man drei Portionen: 1) bis 120°, 2) 120—130°, 3) 130—140°. Ueber 140° geht wenig mehr über, der geringe Retortenrückstand erstarrt, ebenso die noch im Abflussrohr befindlichen

¹⁾ Vgl. die vorhergehende Mittheilung.

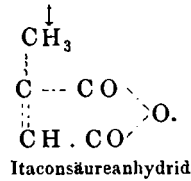
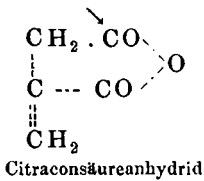
²⁾ Ann. Chem. Pharm. (1840) 34, 63.

Tropfen zu einer krystallinischen Masse. Bringt man ein dem Abflussrohr des Fraktionskolbens entnommenes Krystallfragment in Fraktion 3), so erstarrt dieselbe gleichfalls unter merklicher Wärmentwicklung zu einer weissen, krystallinischen, von einer ölartigen Substanz durchtränkten Masse, die im Exsiccator auf einer unglasirten Thonplatte abgesaugt und aus Chloroform umkrystallisirt bei 68° schmolz, die für das Itaconsäureanhydrid charakteristischen, rhombischen Prismen bildete und sich in Wasser unter Erwärmung löste. Aus dieser Lösung krystallisirte Itaconsäure vom Schmelzpunkt 161 bis 162° aus. In der die Hauptmenge bildenden Fraktion 2) ist gleichfalls Itaconsäureanhydrid enthalten, allein das reichlicher als in Fraktion 3) vorhandene Citraconsäureanhydrid, in dem das Itaconsäureanhydrid sehr leicht löslich ist, verhindert das Auskrystallisiren des letzteren beim Einführen eines Krystallfragmentes. Da das Citraconsäureanhydrid bei etwa 43 mm Quecksilberdruck im Apparat bei 122° siedet, also beträchtlich niedriger wie Itaconsäureanhydrid unter denselben Bedingungen, so ist es selbstverständlich, dass Fraktion 1) fast nur aus Citraconsäureanhydrid besteht; aber auch hier liess sich mit Leichtigkeit das Vorhandensein von Itaconsäureanhydrid constatiren. Man hat nur nöthig den Anhydriden wenige Tropfen Wasser zuzusetzen, um alsbald Krystalle von Itaconsäure vorzufinden, die sich vor der Citraconsäure bilden, da das Itaconsäureanhydrid viel leichter in das Hydrat übergeht als das Citraconsäureanhydrid.

Durch die eben beschriebene Destillation der bei 200—215° übergegangenen Zersetzungsprodukte der Citronensäure im luftverdünnten Raum scheint mir zweifellos bewiesen, dass nicht Itaconsäure, sondern Itaconsäureanhydrid bei der Destillation der Citronensäure entsteht und zwar wohl als Spaltungsprodukt der zuvor gebildeten Aconitsäure. Dabei könnte entweder die Aconitsäure in zweifacher Art ein Molekül Wasser abspalten und so zu zwei isomeren Anhydriden führen, die alsdann bei höherer Temperatur Kohlensäure verlieren und von denen das eine Itaconsäureanhydrid, das andere Citraconsäureanhydrid liefert, oder alles Citraconsäureanhydrid entsteht nur aus überhitztem Itaconsäureanhydrid. Die letztere Auffassung wäre bewiesen, wenn es sich herausstellte, dass unter geeigneten Bedingungen, etwa durch einen raschen, in die destillierende Masse geleiteten Gasstrom oder durch stark verminderten Druck bei der Destillation der Citronensäure nur Itaconsäureanhydrid entsteht. Folgendes Schema veranschaulicht die zuerst gegebene Interpretation der Citronensäurezersetzung:



hypothetische Anhydride der Aconitsäure



Die Abspaltung der Kohlensäure, welche die Bildung des Itaconsäureanhydrids veranlasst, muss bei einer Temperatur erfolgen, die unter 213° liegt, sonst würde das Itaconsäureanhydrid völlig in Citraconsäureanhydrid übergehen. Durch den reichlichen Kohlensäurestrom wird das höher als das Citraconsäureanhydrid siedende Itaconsäureanhydrid theilweise aus der Retorte entfernt, ehe es die zum Uebergang in Citraconsäureanhydrid nöthige Temperatur erreicht hat. Jetzt wird Crasso's Beobachtung, dass man um so mehr Itaconsäure erhält, je rascher man die Destillation der Citronensäure leitet und je mehr man die Retortenwände vor Hitze schützt, leicht verständlich.

Mit dem Nachweis der Existenz eines Itaconsäureanhydrids, das in vielen seiner Eigenschaften dem Maleinsäureanhydrid sehr nahe steht, gewinnt die Ansicht, dass die Itaconsäure und nicht, wie auch ich früher anzunehmen geneigt war, die Citraconsäure die homologe Maleinsäure ist, eine neue Stütze. Ich habe daher in dem oben gegebenen Zersetzungsschema die meiner Auffassung der Maleinsäure als der symmetrischen Aethylendicarbonsäure entsprechende Methylmaleinsäureformel der Itaconsäure beigelegt.

Vielleicht gelingt es durch das Studium der Aconitsäureanhydride einen durchschlagenden Beweis für die Richtigkeit der einen oder anderen Formel zu gewinnen.

Bonn, 24. Juli 1880.