

453. W. Markownikoff: Ueber Itaconsäureanhydrid.

(Eingegangen am 12. Oktober.)

Während meiner Untersuchungen über normale Pyroweinsäure kam ich zu der Ueberzeugung, dass die alte, von Gerhard und Ckiozza gegebene Methode der Anhydridbereitung, welche bekanntlich in der Einwirkung der Chloranhydride einbasischer Säuren auf die Salze zweibasischer Säuren besteht, besonders geeignet ist zur Darstellung von Anhydriden derjenigen Säuren, welche ein solches durch Erhitzen allein nicht geben. So gelangte ich, durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Silbersalz der normalen Pyroweinsäure, zu dem Anhydride desselben, während blosses Erhitzen nicht zum Ziel führte. Fast gleichzeitig mit mir studirte Anschütz die Einwirkung des Acetylchlorids unmittelbar auf die freien zweibasischen Säuren und gelangte so zu den Anhydriden der Phtal-, Diphen- und Bernsteinsäure. In dem letzten Hefte dieser Berichte, XIII, 1539, berichten Anschütz und Petri über Itaconsäureanhydrid, welches sie durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Itaconsäure erhielten. Obgleich Anschütz auch die ungesättigten, zweibasischen Säuren in seinen Untersuchungskreis gezogen hat, wie aus dessen früheren Mittheilungen ersichtlich ist, so betrafen diese Arbeiten doch nur die schon bekannten Anhydride. Bei Isobernsteinsäure, Fumarsäure und Terephtalsäure hat er keine Einwirkung bemerkt. Ich aber hoffte, von den Silbersalzen ausgehend, zu noch unbekanntem, neuen Anhydriden zu gelangen, da ein Vorversuch mit itaconsaurem Silber auf ein günstiges Resultat schliessen liess. Ich beauftragte Hrn. Isense diese Reaktion näher zu studiren. Wegen Krankheit und eingetretener Ferien konnte Hr. Isense diese Untersuchung, hinsichtlich analytischer Belege, nicht zu Ende führen. Da aber schon jetzt über die Natur des von uns erhaltenen Körpers kein Zweifel vorliegt, so theile ich die schon im März erhaltenen Resultate mit.

Versetzt man fein vertheiltes, mit wasserfreiem, reinem Aether übergossenes itaconsaures Silber mit einer äquivalenten Menge Acetylchlorid in ätherischer Lösung, so bemerkt man eine Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Um die Reaktion zu beenden, bringt man den Aether schliesslich zum Sieden. Nach dem Absetzen trennt man die ätherische Lösung und wäscht das Chlorsilber mit etwas Aether nach. Nach freiwilliger Verdunstung des grössten Theils des Aethers scheiden sich aus der rückständigen, gelblichen, etwas dicklichen Flüssigkeit farblose, durchsichtige Lamellen ab, deren Menge beträchtlich zunimmt, wenn man die Flüssigkeit über Schwefelsäure stehen lässt. Durch Abwaschen mit Aether erhält man sie vollkommen farblos. Die rückständige, dicke Flüssigkeit enthält ausser unreinem

Itaconsäureanhydrid noch Essigsäureanhydrid und eine Substanz, deren Dämpfe sehr ätzend wirken und dem Geruch nach an das Oxymethylen erinnern¹⁾. Das krystallinische Produkt wurde 2 Mal aus Aether umkrystallisirt; es löst sich sehr wenig in kaltem Aether, in kochendem etwas mehr und scheidet sich aus einer solchen Lösung bei freiwilliger Verdunstung in bis 4 mm langen, farblosen, durchsichtigen, rhombischen Prismen aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 68.5°. Mit Wasser übergossen, löst sich diese Substanz sehr langsam. Beim Erhitzen unter Wasser schmilzt sie zu einem farblosen Oele, welches sich beim Erkalten wieder in ein Krystallaggregat verwandelt. Die wässrige Lösung desselben gab Itaconsäure vom Schmelzpunkte 162—163°. Bei gewöhnlichem Drucke mit Zincke's Thermometer destillirt, geht das Anhydrid bei 210° als eine wasserhelle Flüssigkeit über, die sich vor dem nach der gewöhnlichen Methode dargestellten Citraconsäureanhydride durch Farb- und Geruchlosigkeit auszeichnet. Citraconsäureanhydrid siedet bei 212° (corrigirt?).

Ich begnüge mich mit dem Mitgetheilten, da eine weitere Untersuchung des Itaconsäureanhydrids mit Recht Anschütz und Petri zukommt, wie auch die Erhaltung des Anhydrids der Metaconsäure, welche Untersuchung sie sich in der letzten Mittheilung vorbehalten haben. In meinem Laboratorium sind gegenwärtig Arbeiten im Gange, die die Anhydride der Iso- und Terephtalsäure betreffen; auch hoffe ich mit fumarsaurem Silber bessere Resultate zu erhalten, als die mit der freien Säure durch Einwirkung von Acetylchlorid erhaltenen sind.

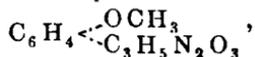
Moskau, Universitätslaboratorium, 26. September.

454. Paul Toennies: Einwirkung von salpetriger Säure auf Anethol.

(Eingegangen am 12. Oktober.)

Lässt man eine Lösung von salpetrigsanrem Natron auf eine Lösung von Anethol in Eisessig einwirken, so erhält man zwei Reaktionsprodukte.

Das eine ist ein Additionsprodukt von der Formel



und schliesst sich somit den von mir früher²⁾ erwähnten Additionsprodukten von N_2O_3 zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen an. Bei der Oxydation mit dem Chromsäuregemisch entsteht Anissäure, ein

¹⁾ Das Auftreten ähnlicher ätzender Dämpfe wurde von mir auch bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf das Silbersalz der normalen Pyroweinsäure beobachtet.

²⁾ Diese Berichte XI, 1511.