

Über die Einwirkung von Brenztraubensäure auf Malonsäure (Synthese der Itaconsäure)

von

Karl Garzarolli-Thurnlackh.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1899.)

Die Einwirkung von Brenztraubensäure auf bernsteinsäure und brenzweinsäure Salze, gewöhnlich unter Zuhilfenahme von Essigsäureanhydrid, hat zur Synthese einer Reihe von Verbindungen geführt, welche sich als dialkyl-substituirte Maleinsäureanhydride erwiesen haben.¹

Es war nun von Interesse, zu erfahren, wie sich die Malonsäure der Brenztraubensäure gegenüber verhalten würde. Man konnte hiebei die Bildung des Anhydrides einer Methylmaleinsäure, d. h. der Citraconsäure oder — da nur Essigsäure als Condensationsmittel angewendet werden konnte — eventuell der α -Methyläpfelsäure — der Citramalsäure — erwarten.

Äquimoleculare Mengen von Brenztrauben- und Malonsäure wurden mit der gleichen Gewichtsmenge Eisessig in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben im Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit begann schon die Entwicklung von Kohlendioxyd und dauerte, allmählig schwächer werdend, 48 bis 56 Stunden an.

Der gelb gefärbte Kolbeninhalt wurde im Vacuum von den flüchtigen Säuren befreit, der Rückstand in Wasser aufgenommen und diese Lösung nochmals im luftverdünnten Raume unter Anwendung eines Wasserbades der Destillation unterworfen.

¹ Fittig, Annalen der Chemie, 267, 204.

Der Destillationsrückstand wurde in wässriger Lösung mit Thierkohle behandelt und die schwach gefärbte Lösung bei gelinder Wärme concentrirt.

Nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure schieden sich kleine glänzende Kryställchen ab. Sobald die Krystallisation beginnt, ist es zweckmässig, die Flüssigkeit aus dem Exsiccator zu entfernen. Nach etwa 14 Tagen ist die Abscheidung der Krystalle beendet und diese werden nun durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, scharf abgepresst und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Die Ausbeute an diesen Krystallen betrug gegen 10% der angewandten Brenztraubensäure.

Das auf die erwähnte Weise erhaltene Reactionsproduct stellt kleine, scheinbar rhombische Krystalle dar und ist in kaltem Wasser schwerer löslich als in heissem. Alkohol und Äther nehmen es sehr leicht auf, Der Schmelzpunkt der Substanz liegt zwischen 160 und 161° C.

In nicht zu verdünnter Lösung mit überschüssigem Eisenchlorid gekocht, bewirkt sie die Abscheidung eines röthlich-braunen Niederschlages, der auch nach dem Erkalten nicht mehr verschwindet. Carbonate werden durch eine wässrige Lösung derselben unter Entwicklung von Kohlendioxyd zerlegt.

1·9181 g Substanz verloren beim Trocknen in vacuo 0·0002 g an Gewicht.

(a) 0·3286 g Substanz verbrannt, gaben 0·5513 g Kohlendioxyd und 0·1397 g Wasser.

(b) 0·2492 g Substanz verbrannt gaben 0·4190 g Kohlendioxyd und 0·1049 g Wasser.

(c) 0·2998 g Substanz verbrannt gaben 0·5084 g Kohlendioxyd und 0·1279 g Wasser.¹

Daher in 100 Theilen:

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
C	45·76	45·86	46·25
H	4·67	4·68	4·71.

¹ Siehe Anmerkung Seite 471.

Diese Bestimmungen führen zur einfachsten Formel $C_3H_6O_4$.

	Berechnet für $C_3H_6O_4$	Gefunden im Mittel aus <i>a, b, c</i>
C	46·15%	45·96%
H	4·61	4·69

Zur Bestimmung der Moleculargrösse der Verbindung wurde ein Calciumsalz derselben dargestellt.

Es scheidet sich beim Abdampfen der mit Calciumcarbonat in der Kochhitze neutralisirten Säurelösung in feinen farblosen Nadelchen ab, die lufttrocken beim Stehen über Schwefelsäure keinen Gewichtsverlust erleiden.

0·7875 g des Kalksalzes verloren über Schwefelsäure 0·0010 g an Gewicht.

0·4143 g desselben gaben beim Erhitzen auf 180° C. 0·0392 g Wasser ab.

0·2009 g wasserhältiger Substanz lieferten 0·1464 g Calciumsulfat.

	Berechnet für $C_3H_4O_4Ca+H_2O$	Gefunden
Ca	21·50%	21·46%
H ₂ O	9·62	9·46

Das Ergebniss dieser Analysen, im Zusammenhange mit den Eigenschaften der untersuchten Substanz betrachtet, zeigt, dass der durch die Einwirkung von Brenztraubensäure auf Malonsäure entstandene krystallisirbare Körper »Itaconsäure« ist.

Die Richtigkeit dieses Befundes wurde noch bestätigt durch das Verhalten der Säure zu Anilin und durch ihre Umwandlung in Citraconsäure.

Zur Darstellung der Anilidoverbindung wurde die in Wasser gelöste Säure mit Anilin versetzt, solange sich dieses noch löste und die erhaltene Lösung etwa zwei Stunden hindurch in siedendem Wasser erhitzt.

Nach dem Erkalten hatten sich kurze dicke Prismen ausgeschieden.

Zur Reinigung wurden sie in viel kochendem Wasser gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Nach dem Erkalten der Lösung waren weisse seidenglänzende Blättchen ausgeschieden, die bei 189° C. schmolzen und durch heisse concentrirte Salzsäure nicht verändert wurden, also die charakteristischen Eigenschaften der Pseudoitaconanilsäure zeigten.

0·2082 g Substanz lieferten (nach Dumas) 13·1 cm^3 Stickstoff bei 18·3 C. und 741·5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_3$	Gefunden
N	6·83%	7·09%

Zur Umwandlung der Itaconsäure in die Citraconsäure wurde eine kleine Menge der ersteren in einem Siedekölbchen, das mit der Vorlage verschmolzen war, in einem kleinen Ölbade (Porzellantiegel) auf 220—230° C. erhitzt. Die Vorlage war mit einer Peligotröhre, die Barytwasser enthielt, verbunden.

Es destillirte zuerst Wasser, dann ein gelb gefärbtes Öl über, Kohlensäure hatte sich nicht gebildet. Im Kölbchen war eine ganz geringe Menge einer dunkelbraun gefärbten, harzigen Masse hinterblieben.

Da die Menge des Destillates zu gering war, um daraus Citraconsäure als solche im reinen Zustande erhalten zu können, so wurde das Destillat in Wasser gelöst, mit Anilin versetzt und im Wasserbade während einer halben Stunde erwärmt.

Beim Erkalten trat zuerst eine milchige Trübung der Flüssigkeit ein, dann schieden sich lange, sehr dünne, gelb gefärbte Nadeln ab.

Dieselben wurden abgesaugt, in sehr verdünntem, kochenden Weingeist gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Man erhielt schliesslich centimeterlange dünne Krystallnadeln, welche zwischen 97—98° C. schmolzen, in Alkohol und Äther leicht löslich waren und beim Erwärmen mit Natronlauge Anilin abschieden, somit die Eigenschaften des Citraconanils zeigten.

0·2554 g Substanz gaben 18 cm^3 Stickstoff bei 20·7° C. und 741·5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_9NO_2$	Gefunden
N	7·48%	7·86%

Da die Bildung der Itaconsäure auf dem von mir eingeschlagenen Wege vielleicht nur durch die Einwirkung der Essigsäure auf zuerst entstandene Citraconsäure bedingt war, so wurde absolut reine Citraconsäure mit Eisessig am Rückflusskühler im Wasserbade durch 48 Stunden erwärmt. Der nach dem Abdampfen der Essigsäure hinterbliebene Rückstand schied mit Wasser ein Öl ab, das sich in diesem beim Erwärmen löste. Aus dieser Flüssigkeit krystallisirte über Schwefelsäure reine Citraconsäure vom Schmelzpunkt $80^\circ C.$; die Mutterlauge enthielt dieselbe Säure. Die zurückgewonnene Säure betrug jedoch nur ein Drittel der angewandten, was sich aus der grossen Flüchtigkeit der Citraconsäure mit Essigsäuredampf erklärt.

Die geringe Ausbeute an Itaconsäure wurde in der Veränderung, welche die Brenztraubensäure beim Erwärmen für sich und mit Essigsäure erleidet — sie wird dabei in eine gummiartige, bei $100^\circ C.$ im Vacuum nicht mehr flüchtige Säure umgewandelt — gesucht.

Es wurde daher bei einem Versuche die Brenztraubensäure durch ihren Äthylester ersetzt und dieser mit der Malonsäure, jedoch ohne Zusatz von Eisessig, erwärmt. Der Erfolg war jedoch in Bezug auf die Menge der gebildeten Itaconsäure¹ nicht günstiger.

Der nach dem Auskrystallisiren der Itaconsäure verbliebene Rückstand konnte in diesem Falle — da keine Essigsäure vorhanden war — zum Nachweise eventuell gebildeter Citraconsäure benützt werden, der bei Gegenwart verhältnissmässig grosser Mengen von Essigsäure ziemlich aussichtslos ist. Zu diesem Zwecke wurde der erwähnte Rückstand mit Wasser verdünnt und im Vacuum im Wasserbade abdestillirt. Dieses

¹ Die Seite 468 unter *c* angeführte Analyse wurde mit aus Brenztraubensäureester dargestellter Substanz ausgeführt.

Verfahren wurde zweimal wiederholt und die Destillate vereinigt.

Das Destillat wurde nun mit Phenylhydrazin versetzt, solange sich dasselbe löste, mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade mehrere Stunden erwärmt.¹

Die in reichlicher Menge ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt, abgepresst und aus verdünntem Alkohol fractioniert krystallisiert.

Die Krystalle der ersten Fraction bildeten lange, sehr dünne Nadeln von lichtgelber Farbe; die der zweiten Fraction unterscheiden sich von denselben nur durch die mehr in Orange übergehende Färbung. Die Krystalle lösen sich in Sodalösung. Beide Fractionen schmolzen bei raschem Erhitzen bei 170° C.

Zur Analyse wurde die zweite Fraction benützt.

0·1599 g dieser Substanz gaben 22·5 *cm*³ Stickstoff bei 18·1° C und 741 *mm* Druck.

Berechnet für		
	$\text{CH}_3\text{C}=\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5$	
	COOH	
N	15·73%	Gefunden
	15·87%	

Der untersuchte Körper war demnach Brenztraubensäurephenylhydrizon, und bei der Reaction zwischen Malon- und Brenztraubensäure war daher keine Citraconsäure gebildet worden.

Als die von den Krystallen der Itaconsäure befreite Mutterlauge selbst nach Monaten keine krystallinische Ausscheidung mehr ergab, wurde sie in Wasser gelöst und mit Calciumcarbonat in der Kochhitze abgesättigt. Die Lösung der Kalksalze wurde concentrirt, bis sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine (amorphe) Haut abschied, und nach dem Erkalten mit absolutem Alkohol partiell gefällt.

¹ War Citraconsäure zugegen, so musste dieselbe in das Phenylhydrazid übergehen, und dieses konnte eventuell durch Krystallisation oder durch Behandeln mit Sodalösung von dem ebenfalls vorhandenen Brenztraubensäurephenylhydrizon getrennt werden

Die zweite und dritte Fraction, welche, mikroskopisch untersucht, vollständig amorph erschienen, wurden vorläufig nicht untersucht.

Die erste Fraction, ein sandiges Pulver, erwies sich unter dem Mikroskope undeutlich krystallinisch und gemengt mit wenig einer amorphen, gelblichbraun gefärbten Substanz. Sie wurde nochmals in Wasser gelöst und mit einer nicht ganz zureichenden Menge Alkohols gefällt.

Das so gewonnene Kalksalz, ein schwach gelblich gefärbtes Pulver, war in kaltem Wasser sehr leicht löslich und gab beim Aufkochen eine geringe Ausscheidung, die beim Erkalten wieder verschwand.

Zur Analyse wurde das lufttrockene Salz auf 120° C. bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, wobei 1.6200 g desselben einen Gewichtsverlust von 0.2205 g erlitten.

0.3554 g getrockneter Substanz gaben 0.2621 g Calciumsulfat. 0.5147 g derselben Substanz verbrannt gaben 0.2552 g CO_2 und 0.0651 g Wasser.

Die getrocknete Substanz besitzt demnach die Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_6\text{CaO}_5$ und die lufttrockene $2\text{C}_5\text{H}_6\text{CaO}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_6\text{CaO}_5$	Gefunden
C_5	32.25%	31.99%
H_6	3.23	3.37
Ca	21.50	21.69

	Berechnet für $2\text{C}_5\text{H}_6\text{CaO}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O	13.30%	13.61%

Die Zusammensetzung der Substanz würde demnach der des citramalsäuren Calciums entsprechen, seine sonstigen Eigenschaften stimmen aber nicht mit den für dasselbe angegebenen überein.

Ebensowenig findet eine Übereinstimmung mit Zusammensetzung und Eigenschaften der Kalksalze anderer hier eventuell

in Betracht kommender isomerer Säuren statt, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist:

Calciumsalz der

<p>α-Oxyglutarsäure enthält $\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser, flockiger Niederschlag, in Alkohol unlöslich.</p>	<p>Itamalsäure enthält 1 und 3 Moleküle Krystallwasser; in kochendem Wasser nahezu unlöslich.</p>
<p>Citramalsäure (α-Methyläpfelsäure) enthält 2 Moleküle Krystallwasser; flockiger Niederschlag; beim Kochen verdünnter Lösungen scheiden sich schwer lösliche Schuppen aus, die $1\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser enthalten.</p>	<p>β-Methyläpfelsäure enthält 2 Moleküle Krystallwasser; amorph, unlöslich in Alkohol.</p>

Da demnach das untersuchte Calciumsalz zur Identificirung einer der obgenannten Säuren nicht brauchbar war, so wurde diese mit Hilfe eines Zinksalzes zu erreichen gesucht.

Zu diesem Zwecke wurde das nicht getrocknete Kalksalz mit verdünnter Salzsäure zerlegt und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestillirt und der Rückstand mit Zinkcarbonat neutralisirt. Die nach viertelstündigem Kochen erhaltene Lösung wurde filtrirt und auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb ein zäher, gelb gefärbter Syrup, der beim Verreiben mit Alkohol ein sandiges Pulver hinterliess, das abgesaugt und mit Alkohol sehr gut ausgewaschen wurde. Da es an der Luft wieder klebrig wurde, so musste es noch feucht über Schwefelsäure gebracht werden. Nach 12 Stunden wurde es auf 120° C. bis zur Gewichtsconstanz erhitzt.

Das so erhaltene Zinksalz stellte ein gelblichweisses Pulver dar, das nach dem Erhitzen luftbeständig war. In kaltem Wasser ist es sehr leicht löslich; beim Kochen der Lösung tritt keine Fällung ein.

0·8498 g exsiccatorrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 120° C. 0·0984 g an Gewicht.

0·3084 g getrocknetes Salz gaben 0·1203 g Zinkoxyd.

0·3607 g getrocknetes Salz gaben 0·3717 g CO_2 und 0·0945 g Wasser.

	Berechnet für $C_5H_6ZnO_5$	Gefunden
C	28·38%	28·11%
H	2·83	2·91
Zn	30·98	31·33

Nimmt man an, dass das Salz beim Trocknen über Schwefelsäure kein Krystallwasser verloren hat, so würde die Formel des exsiccatorgetrockneten Salzes $2C_5H_6ZnO_5 + 3H_2O$ sein, für welche sich ein Wasserverlust von 11·58% berechnet, während ein solcher von 11·33% gefunden wurde.

Die aus den Salzen durch Zersetzen mit Salzsäure und Extraction mit Äther erhaltene Säure war Anfangs ölförmig, erstarrte aber nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume.

Brachte man die fast ganz fest gewordenen Massen an die Luft, so zerfloss ein Theil derselben, ein anderer konnte im festen Zustande isolirt werden. Dieser begann bei 118—120° zu schmelzen und war erst bei 134° C. ganz geschmolzen. Der Schmelzpunkt der wieder erstarrten Substanz wurde zwischen 116 und 118° C. gefunden. Es lag also ein Gemisch vor. Da nicht mehr als etwa 0·3 g der Substanz zur Verfügung stand, ein Zweifel über ihre Zusammensetzung durch die Resultate der Analysen des Kalk- und Zinksalzes ausgeschlossen war und eine Analyse derselben einen weiteren Aufschluss nicht gegeben hätte, so wurde versucht, durch die Destillation Anhaltspunkte für die Identificirung der Säuren zu gewinnen.

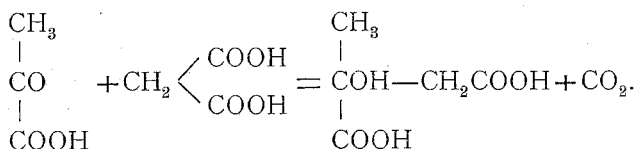
Dieselbe wurde in einem kleinen Apparate — ähnlich dem Seite 472 beschriebenen — vorgenommen. Als die Temperatur im Ölbad 130° überschritten hatte, begann eine lebhafte Kohlensäureentwicklung, und in der Vorlage condensirte sich eine leicht bewegliche Flüssigkeit. Bei etwa 210° C. gingen Tropfen eines dicken Öles über; der Rückstand war minimal.

Das Destillat wurde in kochendem Wasser gelöst, filtrirt und mit einigen Tropfen Anilin im Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schieden sich die charakteristischen Krystalle des Citraconanils ab, die auch durch den Schmelzpunkt, der bei 97° C. gefunden wurde, identificirt werden konnten.

Im Destillate des Säuregemisches $C_5H_8O_5$ konnte demnach Citraconsäure und Kohlendioxyd sicher nachgewiesen werden; die Prüfung auf andere Zersetzungsproducte war wegen der geringen Menge des Untersuchungsobjectes nicht möglich.

Aus welcher Verbindung die Kohlensäure abgeschieden wurde, lässt sich daher nicht entscheiden.

Dagegen dürfte die Citraconsäure¹ der in dem Säuregemisch enthaltenen Citramalsäure entstammen, deren Bildung aus Brenztraubensäure und Malonsäure möglich ist und im Sinne folgender Gleichung vor sich gehen könnte:



Die vorgehend beschriebenen Versuche haben gezeigt, dass bei der Einwirkung von Brenztrauben- auf Malonsäure zweifellos Itaconsäure entsteht, und dass höchst wahrscheinlich auch Citramalsäure neben einer anderen Säure von gleicher Zusammensetzung gebildet wird. Die Entstehung von Citraconsäure dagegen konnte nicht nachgewiesen werden.

Versucht man sich die Bildung der Itaconsäure zu erklären, so könnte man in erster Linie annehmen, dass sie einem secundären Prozesse — der Wasserabspaltung aus Citramalsäure oder der Umwandlung aus Citraconsäure — ihre Entstehung verdankt. Das Auftreten von Citraconsäure konnte nun überhaupt nicht nachgewiesen werden, aber auch wenn sie entstanden wäre, so hätte sie unter den bei den Versuchen eingehaltenen Bedingungen, wie das Experiment gelehrt hat, keine Umwandlung in die Itaconsäure erfahren.

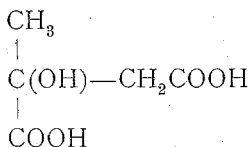
Die Citramalsäure ist eine verhältnissmässig beständige Verbindung, welche erst bei 200° Wasser abspaltet und hierbei Citraconsäureanhydrid liefert;² es ist daher ganz unwahrschein-

¹ Die Menge des itaconsauren Kalkes, welche noch in den Kalksalzen $C_5H_8CaO_5$ enthalten ist, kann nur geringfügig sein.

² Michael, Journal für prakt. Chemie, (2), 46, 287.

lich, dass sie beim Erwärmen mit Eisessig auf 100° in die Itaconsäure umgewandelt werden sollte.

Da ihr die Constitutionsformel



zukommt, so müsste das zur Wasserbildung nöthige Wasserstoffatom der Methylgruppe entstammen.

Da die Identität der Constitution von Itacon- und Citraconsäure, wie aus den Arbeiten Fittig's und seiner Schüler hervorgeht,¹ derzeit völlig ausgeschlossen erscheint, so bleibt, um die Bildung der Itaconsäure aus Malon- und Brenztraubensäure erklären zu können, nur die Annahme übrig, dass letztere noch in einer zweiten — der Enolform — reagiren, beziehungsweise vorhanden sein kann.

Die Bildung der Brenztraubensäure aus Weinsäure erklärt sich so, dass diese unter Abspaltung von Kohlendioxyd Glycerinsäure bildet, welche unter Austritt von Wasser in die α -Oxyacrylsäure übergeht. Durch deren Umlagerung entsteht die Brenztraubensäure. Die Möglichkeit der Bildung der Enolform ist also hier gegeben, und es wird von den Umständen abhängen (Temperatur bei der Bildung und bei der Rectification etc.), wie viel von derselben erhalten bleibt.

Gegen die Enolform der Brenztraubensäure hat sich R. Schiff² ausgesprochen, und zwar deshalb, weil weder die Säure, noch ihr Additionsproduct mit Benzolanilin in Benzalösung durch ätherische Ferrichloridlösung geröthet werden und weil bei der Bereitung derselben kein Natriumalkoholat verwendet wird. Auch Brühl³ nimmt auf Grund optischer Versuche die Ketoform der fraglichen Säure an. Es wird aber in derselben Versuchsreihe auch dem Acetessigester die Ketoform zugeschrieben, die nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse gerade die unbeständigere zu sein scheint.

¹ Fittig, *Annalen der Chemie*, 304, 128.

² R. Schiff, *Ber. der Deutschen chem. Gesellsch.*, 31, 603.

³ Brühl, *Journal für prakt. Chemie*, 50, 140.

Da vorausgesetzt werden konnte, dass in der Brenztraubensäure nur wenig α -Oxyacrylsäure enthalten sein werde, so wurde die Ferrichloridprobe in folgender Weise angestellt. Frisch bereitetes, mit Kohlendioxyd von anhaftendem Chlor befreites Ferrichlorid wurde in absolutem Äther gelöst und von dem ausgeschiedenen fleischfarbigen Niederschlage rasch abfiltrirt.

Ein Theil dieser Lösung wurde mit dem mehrfachen Volum Äther verdünnt und gleiche Mengen in drei gleichweiten Eprouvetten vertheilt. Zu einem Theile der Ferrichloridlösung wurden 10 Tropfen Brenztraubensäure, zum zweiten 10 Tropfen des Esters hinzugefügt, während der dritte zum Vergleiche benützt wurde. Zur Beobachtung der Färbung in Benzollösung wurde ätherische Ferrichloridlösung mit dem mehrfachen Volumen Benzol versetzt und im Übrigen wie oben vorgegangen. Blickt man nun nach der Längsaxe der Probirgläser durch die etwa 5 cm hohe Flüssigkeitsschichte gegen eine weisse Unterlage, so lassen sich die verschiedenen Farben deutlich von einander unterscheiden.

Ätherlösung des Ferrichlorids.

Ohne Zusatz	Mit Säure	Mit Ester
Lichtgelb mit grünem Stich.	Deutlich roth; nach einer halben Stunde verstärkt.	Deutlich roth, etwas schwächer als mit der Säure; nach einer halben Stunde ein Niederschlag ausgeschieden, Flüssigkeit stark roth.

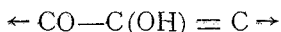
Ätherische Ferrichloridlösung in Benzol.

Ohne Zusatz	Mit Säure	Mit Ester
Lichtgelb.	Schwache Rothfärbung; nach 12 Stunden war die Benzollösung farblos, und am Boden fand sich ein rothbrauner Tropfen.	Trübung, keine Rothfärbung.

Die schwächere Färbung erklärt sich aus der geringen Löslichkeit der Säure in Benzol.

Ein Controlversuch mit Acetessigester (unbekannter Provenienz) ergab eine viel intensivere, mehr kirschrothe Färbung. Die Schiff'sche Base $C_{16}N_{13}NO_2$, das Condensationsproduct der Brenztraubensäure mit Benzylidenanilin, gab, in Benzollösung in gleicher Weise geprüft, ebenfalls eine deutliche Rothfärbung.

Lässt man die Ferrichloridprobe, als Reaction für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in der Verkettung



gelten, so ergibt sich aus den obigen Versuchen, dass in der zu dieser Untersuchung benützten Brenztraubensäure α -Oxyacrylsäure vorhanden war, d. h. dass sie ein Gemisch von Keto- und Enolform war, welche aber von der letzteren nur geringere Mengen enthalten haben dürfte.

Der Gegenwart von α -Oxyacrylsäure in der Brenztraubensäure dürfte nun die Itaconsäure ihre Entstehung verdanken, und man kann sich die Bildung dieser Säure im Sinne des folgenden Formelbildes vor sich gehend denken:

