

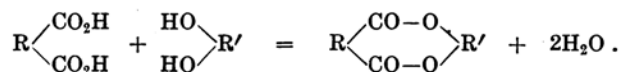
GLUTARSÄURE-AETHYLENESTER.

Von Yojiro TSUZUKI.

Eingegangen am 24. Juni, 1933. Ausgegeben am 28. Oktober, 1933.

In bezug auf die Konstitutionsfrage der hochmolekularen Substanzen bieten die Untersuchungen von W. H. Carothers über die Glykolester von Dicarbonsäuren nicht geringes Interesse. Durch Überlegungen und Experimente hat er gezeigt, dass die Polymerie dieser Ester ist der Art von intermolekularer Kondensation, und nicht von der Addition des monomeren Grundkörpers⁽¹⁾. Dies gibt eine Stütze für die Auffassung über den Bau hochmolekularer Verbindungen, die bereits von Kekulé⁽²⁾ ausgesprochen und neuerdings von Staudinger⁽³⁾ vertreten worden ist.

Bei der Reaktion der Dicarbonsäure $R(CO_2H)_2$ mit dem Glykol $R'(OH)_2$ könnte man einfach annehmen, dass ein monomerer ringförmiger Ester entstehe, nämlich:



Aber, wenn die Zahl der Atome in dem System $[-CO-R-CO-O-R'-O-]$ zu gross ist um die Schliessung des 5- oder 6-gliedrigen Ringes zu ermöglichen, so wird die Reaktion polymolekular und dann sind die Polymeride meistens von linearem Typ. Es sind Aethylen-, Trimethylen-, Hexamethylen- und Dekamethylen-Ester der Malon-, Bernstein-, Adipin- und Sebacin-Säure als kristallisierte und sämtlich hochpolymere Verbindungen erhalten worden, deren Molekulargrösse 2300-5000 beträgt⁽⁴⁾. Aethylen- und Trimethylen-Carbonat sind, wie zu erwarten war, in monomerem Form erhalten worden, aber das letztere kann durch Erhitzen mit Kaliumcarbonat in echtes Polymer verwandelt werden, aus welchem das Monomere durch Destillation in Vakuum regeneriert wird⁽⁵⁾. Monomeres Aethylenoxalat ist zu erhalten, aber es polymerisiert sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur und rasch beim Erhitzen. Trimethylen-, Hexamethylen- und Dekamethylen-Oxalat sind Polymere von linearer Kondensation⁽⁶⁾.

(1) Allgemeine Theorie: W. H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.*, **51** (1929), 2548.

(2) A. W. Kekulé, Rektoratsrede Bonn 1877; R. Anschütz, A. Kekulé II, S. 912-3.

(3) H. Staudinger, *Ber.*, **59** (1926), 3019, und in zahlreichen anderen Arbeiten.

(4) W. H. Carothers und J. A. Arvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **51** (1929), 2560.

(5) W. H. Carothers und F. J. Van Natta, *J. Am. Chem. Soc.*, **52** (1930), 314.

(6) W. H. Carothers, J. A. Arvin und G. L. Dorrough, *J. Am. Chem. Soc.*, **52** (1930), 3292.

In diesen Arbeiten ist zwar über die geraden Glieder der Oxalsäure-Reihe wohl ausführlich studiert worden, jedoch über die ungeraden Glieder, ausser Malonsäure, ist noch kein Versuch gemacht worden.

Die ungeraden Glieder der Oxalsäure-Reihe besitzen bekanntlich viel niedrigeren Schmelzpunkt sowie grössere Löslichkeit als die geraden Glieder, und auch zeigen grössere Unbeständigkeit, was nach Verbrennungswärme zu ersehen ist. Hinsichtlich der Konfiguration ist so erläutert zu werden, dass bei der ungeraden Dicarbonsäuren die beiden CO_2H -Gruppen am zickzackförmigen Molekül in cis-Stellung liegen, während sich die der geraden Dicarbonsäuren in trans-Stellung befinden;⁽⁷⁾ anderseits ist auch vermutet, dass in Lösung oder Schmelze die Spiralförmigkeit für eine lange Kohlenstoffkette bevorzugt ist.⁽⁸⁾

Wenn die ungeraden Dicarbonsäure, deren beiden CO_2H -Gruppen in cis-Lage stehen, mit Glykol reagieren, wäre es infolge der Raumverhältnisse möglich, dass sie niedriger polymerisierte Aethylenester geben als die oben erwähnten Polyester. Tatsächlich ist gefunden worden, dass bei der Reaktion mit Glykol die Maleinsäure (cis) niedriger polymerisierten Aethylenester liefert als die Fumarsäure (trans)⁽⁹⁾.

Mit dieser Erwartung ist in dieser Arbeit unternommen worden, die Aethylenester der ungeraden Säuren (Glutar-, Pimelin-, Azelainsäure usw.) zu gewinnen. Aber diese Säuren sind meist schwer zugänglich, und ich habe daher noch nicht näher über die sämtlichen Säuren untersucht. Ich möchte hier vorläufig zuerst über den Aethylenester der Glutarsäure berichten, die der bedeutende Vertreter⁽¹⁰⁾ der ungeraden Dicarbonsäuren ist.

Zur Darstellung der Polyester erhitzte Carothers⁽¹¹⁾ ein äquimolares Gemisch von Säure und Glykol (5% Überschuss) auf 175–185°C. drei Stunden und dann in Hochvakuum bei hoher Temperatur (200–250°C.) noch drei Stunden, wobei die theoretische Menge Wasser ausdestilliert wurde. Aus der schwach dunkelgefärbten Reaktionsmasse erhielt er den reinen Ester durch Umkristallisierung.

Bei der Darstellung des Glutarsäure-Aethylenesters habe ich die Reaktion bei möglichst tiefer Temperatur und durch kurzes Erhitzen mit

(7) Vergl. A. Müller, *Proc. Roy. Soc., A*, **124** (1929), 317.

(8) W. B. Lee, *Nature* **120** (1927), 48; *Chem. Zentr.* **1928**, I, 794.

(9) Y. Tsuzuki, unveröffentlicher Versuch.

(10) Malonsäure, der erste Glied der ungeraden Dicarbonsäuren, ist dem Oszillieren des Schmelzpunktes nach nicht der typische Glied der ungeraden Säuren betrachtet. Die Anomalie der Malonsäure in der homologen Reihe ist auch in dem aus der Dissoziationskonstanten berechneten interionischen Abstand zu beobachten. R. Gane und C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 1589; **1931**, 2153; C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 2170.

(11) W. H. Carothers und J. A. Arvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **51** (1929), und in anderen Arbeiten.

Hilfe von Katalysator sich vollziehen lassen, um die Veränderung der Konfiguration der Säure durch thermische Agitation zu vermeiden. So ein äquimolares Gemisch von Glutarsäure und Aethylenglykol (10% Überschuss) wurde mit geschmolzenem Zinkchlorid (0.5 Mol.) als Katalysator im Ölbad bei 135–140°C. ca. 45 Minuten erhitzt. Im Laufe der Reaktion wurde die lebhaftete Wasserdampf-Entwicklung beobachtet.

Das farblose Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, die ausgeschiedene halb feste Masse einige Male mit Wasser verrieben, wobei die unveränderten Ausgangsmaterialie (Säure u. Glykol) sowie Zinkchlorid fast völlig in Wasser übergingen. Dann wurde sie mit Essigester aufgenommen, mit Wasser zweimal geschüttelt. Die Essigester-Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und verdampft.

Der zurückgebliebene Ester (Ausbeute 45% d. Theorie) bildet ein farbloses, zähes Gummi. Es löst sich sehr leicht in Essigester und Aceton, leicht in Benzol, ziemlich schwer in Aether und Wasser.

Die ebullioskopische Messung von dem Molekulargewicht dieses Esters in Aceton gibt die Werte von 600–680 (Konzentration, 0.9–1.2%). Da die Moleküleinheit (Grundkörper) von dem Ester $[-CO-(CH_2)_3-CO-O-(CH_2)_2-O-] = C_7H_{10}O_4$ 158 ist, müsste das Molekül 4-fach polymerisiert sein. Also ist ein Ester mit kleinerem Polymerisationsgrad als Carothers's Polyester erhalten worden, was mit der Erwartung im Einklang steht. Strukturell ist aber dieser Polyester linear, und bildet eine offene Kette mit der endständigen freien OH- und CO_2H -Gruppe; denn dieser Ester reagiert sauer, und die Titriermessung der Carboxylgruppe hat deutlich gezeigt, dass dieser saure Ester einbasisch ist⁽¹²⁾. Das aus dieser Messung berechnete Molekulargewicht stimmt mit dem aus der Ebullioskopie erhaltenen völlig überein. Auch die Elementaranalyse bestätigt die Schlussfolgerung. Aus diesen Gründen wird die Struktur dieses Esters in der folgenden Formel dargestellt:



(12) Hierbei sei bemerkt, dass Carothers's experimenteller Beweisgrund für die offenen Ketten-Struktur des Moleküls ziemlich schwach ist. Seine Polyester sind so hochpolymerisiert, dass es ihm nicht gelungen ist, die endständigen freien OH- bzw. CO_2H -Gruppe deutlich nachzuweisen. Die seiner Schlussfolgerung günstigen Versuchsergebnisse sind nur die Analysenzahlen an Kohlenstoff. W. H. Carothers und J. A. Arvin, loc. cit. Aber in seiner späteren Arbeit über die neutralen und sauren Aethylenester der Bernsteinsäure konnte er die endständigen Gruppen nachweisen und bestimmen. In diesem Falle wurden zwar aus *überschüssiger Säure* und dem Glykol eine Anzahl saurer Ester mit verschiedenem Polymerisationsgrad (von 6 auf 23) erhalten, und aus *überschüssigem Glykol* und der Säure ein neutraler Ester. Diese Ester tragen an ihren Molekül-Enden zwei gleiche Gruppen (bei den sauren Estern CO_2H -Gruppe, beim neutralen Ester OH-Gruppe). Die Struktur dieser Ester ist demnach mit der des meinigen etwas verschieden. W. H. Carothers und G. L. Dorrough, *J. Am. Chem. Soc.*, **52** (1930), 314.

Titrierung: Die Substanz wurde in 20 ccm. Aceton gelöst, und mit $\frac{n}{50}$ -KOH titriert. 0.0995 gr. Subst. verbrauchten 7.78 ccm. $\frac{n}{50}$ -KOH.

Mol. Gew.	Gef. 632
$(C_7H_{10}O_4)_4 \cdot H_2O = C_{28}H_{42}O_{17}$	Ber. 650.3
Anal.: Subst. = 0.0900; CO_2 = 0.1684; H_2O = 0.0536 gr.	
	Gef. C = 51.04; H = 6.67%.
$C_{28}H_{42}O_{17}$ (650.3)	Ber. C = 51.66; H = 6.51%.
$(C_7H_{10}O_4)_4$ (632.3)	Ber. C = 53.14; H = 6.38%.

*Chemisches Laboratorium,
Musashi Hochschule, Naka-arai, Tokio.*
