

Mittheilungen.

441. Rudolph Fittig: Ueber polymerisierte ungesättigte Säuren.

[Mittheil. aus dem chem. Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 16. August.)

Von den ungesättigten Säuren ist besonders die Methacrylsäure dadurch ausgezeichnet, dass sie äusserst leicht in eine feste, polymere Verbindung übergeht. Ich habe schon früher mitgetheilt, dass ein Theil der Säure bei jeder Destillation diese Umwandlung erleidet, später habe ich gefunden, dass die Temperatur des Siedepunktes dazu nicht nothwendig ist, dass schon beim Erwärmen in verschlossenen Glasröhren auf 130° in kurzer Zeit die Säure vollständig in eine schneeweisse, sehr harte, porzellanartige Masse verwandelt wird, welche die gleiche procentige Zusammensetzung wie die Methacrylsäure und noch den Character einer schwachen Säure besitzt. Dieser Körper hat sehr merkwürdige, an gewisse Pflanzenstoffe erinnernde Eigenschaften. In kaltem Wasser quillt er nach und nach auf, wird erst weich und nach mehreren Tagen ist er scheinbar gelöst, wenigstens ist die Flüssigkeit klar und wasserhell, aber eine eigentliche Lösung hat doch nicht stattgefunden, denn beim Filtriren durch einen Platin-conus bleibt eine klare, durchsichtige Gallerte zurück. Beim Erwärmen der scheinbaren Lösung scheidet der Körper sich als weisse, undurchsichtige Masse ab, beim freiwilligen Verdunsten im Vacuum bleibt eine farblose, durchsichtige, spröde, dem Schellack ähnliche Masse zurück. Hr. Fr. Engelhorn bat diesen Körper genauer zu studiren versucht, aber fast alle seine Bemühungen scheiterten an der eminenten Beständigkeit desselben. Die stärksten chemischen Agentien (Chromsäure, rauchende Salpetersäure, conc. Schwefelsäure, schmelzendes Kalihydrat bei nicht zu hoher Temperatur) wirkten entweder gar nicht oder so unvollständig ein, dass immer ein grosser Theil des Körpers unverändert blieb.

Zu günstigeren Resultaten aber führte die Untersuchung der Isatropasäure, welche ich unter Beihilfe meines Assistenten Hrn. Pagenstecher unternahm. Die Atropasäure geht, wie ich bereits mitgetheilt habe, beim Erwärmen über ihren Schmelzpunkt, also unter den gleichen Umständen, unter denen die Methacrylsäure sich polymerisiert, rasch und vollständig in Isatropasäure über. Die Umwandlung erfolgt

langsamer auch schon beim Kochen mit Wasser am Rückflusskühler. Aus dem allgemeinen Verhalten der Isatropasäure zog ich schon früher den Schluss, dass sie polymer der Atropasäure sei; ich bin jetzt in der Lage, dafür schlagende Beweise beizubringen.

Am interessantesten ist das Verhalten der Isatropasäure bei der Oxydation. Kraut gibt an, dass die Isatropasäure von chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen werde. Diese Angabe ist indess nicht ganz richtig. Es findet beim Kochen damit langsam Kohlensäureentwicklung statt und nach einigen Stunden ist die Isatropasäure in eine grüne Masse verwandelt, welche im Wesentlichen aus isatropasaurem Chrom besteht. In dem Maasse wie die Chromsäure reducirt wird, verbindet sich die noch unangegriffene Isatropasäure mit dem Chromoxyd und sobald sie ganz in Chromsalz verwandelt ist, hört die weitere Einwirkung auf. Durch Vermehrung der Schwefelsäure wird dieses Hinderniss nicht beseitigt.

Das einzige Oxydationsprodukt, welches ich unter diesen Umständen mit Sicherheit nachweisen konnte, ist eine kleine Menge von Anthrachinon, welches als weisses Pulver zurückbleibt, wenn man die abfiltrirte, grüne Masse successive mit kohlensaurem Natrium und mit Salzsäure auskocht.

Um die Abscheidung von isatropasaurem Chrom zu verhindern, löste ich die Säure in Eisessig und setzte Chromsäure in kleinen Portionen hinzu. Die Einwirkung findet schon in der Kälte unter Freiwerden von Wärme und Entwicklung von Kohlensäure statt, sie ist in der Wärme rasch beendigt. Auch unter diesen Umständen entsteht keine Spur von Benzoësäure, wohl aber Anthrachinon. Die Menge desselben ist, wie man auch den Versuch abändert, immer gering, aber doch gross genug, dass, selbst bei Anwendung von nur 1 g Isatropasäure, die Bildung von Anthrachinon jedesmal scharf constatirt werden kann. Als Hauptprodukt bei dieser Operation entsteht eine Säure, welche anfänglich sich aus ihren Salzen immer als dickes Oel abschied, nach geeigneter Reinigung aber aus siedendem Wasser in grossen, wasserhellen, glänzenden Prismen krystallisirte. Der Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Säure lag bei $127 - 128^{\circ}$. Die Analyse ergab die Formel $C_{14}H_{10}O_3 + H_2O$ und die Untersuchung ihres prachtvoll krystallisirenden Silbersalzes zeigte, dass sie einbasisch ist. Es kann nicht dem geringsten Zweifel unterliegen, dass diese Säure die Orthobenzoylbenzoësäure,

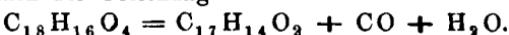


von Zincke ist. Alle unsere Beobachtungen stimmen scharf mit den neueren Angaben von Plaskuda (diese Berichte VII, 987) überein.

Interessant ist ferner die Einwirkung von Schwefelsäure auf die Isatropasäure, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von ganz reinem Kohlenoxydgas stattfindet. Lässt man die

Reaction bei einer jedenfalls 50° nicht übersteigenden Temperatur bis zum Aufhören der Gasentwicklung verlaufen und schüttet dann in Wasser, so bildet sich eine klare und auch bei längerem Stehen klar bleibende Lösung, verdampft man diese aber auf dem Wasserbade, so scheiden sich Krystallkrusten ab, welche sich beim Verdünnen mit Wasser nicht wieder auflösen und durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht vollständig rein in farblosen, prachtvoll glänzenden Blättchen erhalten werden können. Diese Verbindung ist eine einbasische, nach der Formel $C_{17}H_{14}O_2$ zusammengesetzte Säure. Ihr Schmelzpunkt liegt bei $156 - 157^{\circ}$. Sie liefert gut characterisierte Salze und spaltet sich bei der Destillation glatt in Kohlensäure und einen flüssigen, bei ungefähr 320° siedenden, bei -18° nicht erstarrenden Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$.

Unter diesen Verhältnissen zersetzt sich die Isatropasäure also ganz glatt nach der Gleichung

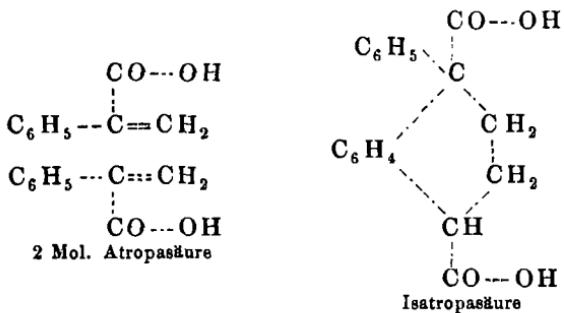


Ein wesentlich anderes Resultat ergiebt sich aber, wenn man die Reaction der Schwefelsäure auf die Isatropasäure sich bei der Temperatur des siedenden Wasserbades beendigen lässt oder die Säure $C_{17}H_{14}O_2$, von neuem mit Schwefelsäure bei 100° behandelt. Es entwickelt sich dann wieder Kohlenoxyd, dem sich zuletzt auch etwas Schwefligsäureanhydrid beigesellt. Schüttet man jetzt die braune, klare Lösung in Wasser, so scheidet sich ein reichlicher, weißer Niederschlag ab, der in Wasser ganz unlöslich ist und am besten aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert wird. So erhält man sehr grosse, glänzende, wasserhelle Prismen, die bei 258° unter plötzlicher Gasentwicklung schmelzen, aber schon von 230° an zusammenbacken, blasig werden und sich dabei gelb färben. Diese Verbindung ist eine Sulfosäure, welche wahrscheinlich nach der Formel $C_{16}H_{12}SO_3$ zusammengesetzt ist, wenngleich die meisten unserer bisherigen Analysen eben so gut oder besser für die Formel $C_{15}H_{12}SO_3$ passen. Ein sehr eigenthümliches Verhalten zeigt diese Säure in alkalischer Lösung. Sie löst sich leicht und vollständig klar in verdünntem, kohlensauren Natrium, diese Lösung bleibt im Dunkeln vollkommen wasserhell und aus ihr scheidet Salzsäure die ursprüngliche Säure wieder ab. Im zerstreuten Tageslicht trübt sich aber die Lösung bald und setzt weiße Flocken ab, im directen Sonnenlicht beginnt diese Zersetzung augenblicklich, nach kurzer Zeit hat sich ein dicker, hellgelber Niederschlag abgeschieden und in der Lösung ist keine Spur der ursprünglichen Sulfosäure mehr, aber auch keine Schwefelsäure enthalten. Der abgeschiedene indifferente Körper löst sich in heissem Alkohol leicht auf und krystallisiert daraus beim Erkalten in weichen, aus kleinen farblosen Nadeln bestehenden Drusen. Er schmilzt bei 193° ohne Zersetzung und enthält Schwefel. Da die bei der Analyse erhaltenen

Zahlen fast gleich gut für mehrere Formeln passen, so enthalten wir uns einstweilen, eine Ansicht über die Natur dieses Körpers zu äussern.

Wird die Isatropasäure aus einer Kugelröhre destillirt, so findet kaum Färbung statt. Unter fort dauernder Gasentwicklung und ohne dass im Destillationsgefäß ein wesentlicher Rückstand bleibt, geht ein dickflüssiges, nur schwach gelb gefärbtes Liquidum über. Dieses enthält Wasser und wenigstens drei verschiedene Substanzen: 1) einen constant bei $320-321^{\circ}$ siedenden, flüssigen, bei -18° nicht erstarrenden Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$, der augenscheinlich mit dem aus der vorhin beschriebenen Säure $C_{17}H_{14}O_2$ entstehenden identisch ist; 2) eine einbasische Säure $C_{17}H_{14}O_2$, die aus verdünnter Essigsäure oder Alkohol in harten, bei 163° schmelzenden Prismen krystallisiert und mit der oben beschriebenen nicht identisch ist; 3) eine in Essigsäure leichter lösliche Säure, wahrscheinlich $C_{17}H_{16}O_2$, welche ich bis jetzt nicht krystallisiert erhalten habe.

Da ich in kurzer Zeit ausführlich über diese hier nur kurz skizzirten Versuche berichten werde, so ist es überflüssig, schon jetzt näher auf die Constitution der beschriebenen Körper einzugehen. Ich will nur bemerken, dass alle meine Beobachtungen und namentlich die Bildung von Anthrachinon und Orthobenzoylbenzoësäure bei der Oxydation es sehr wahrscheinlich machen, dass die Atropasäure und Isatropasäure in der durch die Formeln



ausgedrückten Beziehung zu einander stehen.

Unter gewissen Verhältnissen scheint indess neben dieser sehr merkwürdigen Art der Condensation noch eine andere stattzufinden und sich eine isomere Säure zu bilden. Bewirkt man nämlich die Umwandlung der Atropasäure durch längeres Kochen mit Wasser am Rückflusskühler und krystallisiert das Produkt aus verdünnter Essigsäure um, so scheiden sich anfänglich nur Krystalle der bei 237° (nicht 240° , wie in unserer ersten Mittheilung angegeben) schmelzenden Isatropasäure ab, aus den letzten Mutterlaugen aber erhält man entweder sehr gut ausgebildete, glänzende Krystalle, welche leicht ver-

wittern, beim Erhitzen auf 130° genau 1 Mol. Essigsäure verlieren, oder schöne tafelförmige, nicht verwitternde und auch bei 130° nicht an Gewicht abnehmende Krystalle. Beide Arten von Krystallen haben genau die Zusammensetzung der Isatropasäure, sie schmelzen nach dem Trocknen bei 130° übereinstimmend bei $205-206^{\circ}$ und sie ändern diesen Schmelzpunkt weder beim Umkristallisiren, noch wenn sie in ihr Calciumsalz verwandelt, aus diesem wieder abgeschieden und wieder aus Essigsäure krystallisiert werden. Erhitzt man sie aber einige Zeit im Luftbade auf $220-225^{\circ}$, so erstarrt die anfangs ganz flüssige Masse unter Braunsfärbung und geringer Gewichtsabnahme wieder und beim Umkristallisiren erhält man dann nur die Krystalle der bei 237° schmelzenden Säure.

Auch die Zimmtsäure lässt sich, wie ich in Gemeinschaft mit Hrn. E. Erdmann gefunden habe, leicht polymerisieren. Allerdings haben wir bis jetzt nicht die der Isatropasäure entsprechende zweibasische Säure $C_{18}H_{16}O_4$, sondern nur die daraus durch Abspaltung von Koblensäure entstehende einbasische Säure $C_{17}H_{16}O_2$ erhalten. In diese geht die Zimmtsäure leicht und nahezu vollständig über, wenn man ihre Lösung in 4—5 Theilen Eisessig mit $\frac{1}{4}-\frac{1}{3}$ des Volumens englischer Schwefelsäure versetzt und einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Noch leichter, aber immer zugleich mit einem durch nochmalige Kohlensäureabspaltung gebildeten Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{16}$ erhält man diese Säure durch einfaches mehrstündigtes Kochen der Zimmtsäure mit verdünnter Schwefelsäure (1 Volum Schwefelsäure und $1\frac{1}{2}$ Volum Wasser) am Rückflusskühler. Die Säure $C_{17}H_{16}O_2$ lässt sich leicht reinigen, da ihr Calciumsalz auch in siedendem Wasser fast ganz unlöslich ist. Sie bildet eine farblose, amorphe, bei Sommer-temperatur etwas klebrige, bei niederer Temperatur harte, leicht zerreibliche Masse. In Wasser ist sie ganz unlöslich, in Aether, Alkohol und Eisessig löst sie sich leicht, aber aus keinem dieser Lösungsmittel kann sie bis jetzt in Krystallen erhalten werden. Hr. Erdmann hat die Säure, mehrere ihrer Salze und Aether analysirt, so dass über ihre Zusammensetzung kein Zweifel mehr obwalten kann. Bei der trocknen Destillation aus einer Kugelröhre geht die Säure merkwürdiger Weise grössttentheils unzersetzt über, nur ein kleiner Theil spaltet sich in Kohlensäure und Kohlenwasserstoff.

Der neben der Säure entstehende Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{16}$ siedet bei $310-312^{\circ}$ und bildet eine farblose, schön blau fluorescirende, beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit. Er ist offenbar die Verbindung, welche Erlenmeyer in einer ganz kurzen Notiz einmal als Distyrol beschrieben und über den später noch Krakau (diese Berichte XI, 1260) eine kurze Mittheilung gemacht hat. Erhitzt man diesen Kohlenwasserstoff längere Zeit auf seinen Siedepunkt, so spaltet er sich vollständig in einen niedriger, unter 200° siedenden Körper

(Styrol?) und in höher siedende Verbindungen. Bei der Oxydation liefert der Kohlenwasserstoff Benzoësäure. Die Condensation findet demnach bei der Zimmtsäure in anderer Weise als bei der Atropasäure statt.

Hr. Erdmann setzt das Studium dieser Verbindungen fort und Hr. W. Hemp hat auf meine Veranlassung damit begonnen, die nach der Methode von Perkin so leicht darstellbaren Homologen der Zimmtsäure in der gleichen Richtung zu untersuchen.

Strassburg, den 14. August 1879.

442. F. Urech: Ueber Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Isobutylaldehyd.

[Fortsetzung von Seite 193 dieses Jahrganges dieser Berichte.]
(Eingegangen am 18. August.)

Seit meiner vorigen Mittheilung über diesen Gegenstand habe ich zunächst den beim Zusammenstehen von Isobutylaldehyd mit Kaliumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur sich bildenden, zähflüssigen Körper untersucht. Ich erhielt von demselben noch erhebliche Mengen aus den Waschwassern und Fractionsrückständen der Isobutylaldehyddarstellung, indem letztere mit Kaliumcarbonat versetzt, unter öfterem Umschütteln längere Zeit bis gegen 40° warm gehalten, dann abgegossen wurden und auf dem Wasserbade alles unverändert Gebliebene abdestillirt wurde. Mit letzterem wurde diese Behandlung mehrmals wiederholt, dann durch die angesammelten, unreinen Polymerisations- und Condensationsprodukte unter Erwärmung auf dem Wasserbade ein Luftstrom geleitet, mittelst eines Wasserstrahlausaugers, der, an das Stativ des Kühlers gebunden, durch das Kühlwasser selbst gespeist war¹⁾). Der Luftstrom entfernte grösstentheils den verunreinigenden Isobutylalkohol und Wasser und vollständig das Aceton, aber auch etwas Isobutylaldehyd in Folge geringer Zersetzung des zähflüssigen Körpers. Wie früher schon angegeben, lässt sich aus letzterem durch Destillation ziemlich reiner Isobutylaldehyd erhalten, welchen ich mit Kaliumcarbonat nochmals verdichtete und somit noch reineren Isobutylaldehyd erhielt, derselbe enthielt:

	Gefunden	Berechnet
H	11.11 11.10	11.10
C	66.16 65.56	65.68.

Sein specifisches Gewicht war 0.7950 bei 20° bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur. Siedepunkt 62° .

¹⁾ Diese Vorrichtung verdanke ich Hrn. Prof. Hell, vereinfacht wurde sie noch darin, dass ich, die Wasserstrahlröhré des Saugers gleichzeitig als Abflussrohr des Kühlers benutzend, sie direct in das obere Ende des letztern steckte.