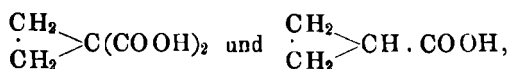


316. J. Wislicenus: Ueber Vinylessigsäure.

(Eingegangen am 10. Juli.)

In dem soeben in meine Hände gelangten 1. Hefte des II. Bandes, Jahrgang 1899, des chemischen Centralblattes S. 28 findet sich der Bericht über eine, im Journal der russischen phys.-chem. Gesellsch. 31, 115 erschienene vorläufige Mittheilung W. Ssemenoff's über β -Bromglutarsäure. Dieselbe veranlasst mich zu folgender vorläufiger Mittheilung.

Zur Entscheidung über die abweichenden Ansichten W. Perkin's jun. und R. Fittig's über die Natur der Aethylenmalonsäure und der aus dieser durch Erhitzen dargestellten, einbasischen, ungesättigten Säure $C_4H_6O_2$, welche der Erstere als Trimethenderivate:



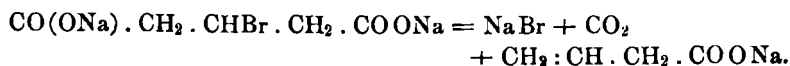
Fittig dagegen als ächte Vinylverbindungen



betrachtet, ergibt sich ein gangbarer Weg in der Darstellung der wahren Vinylessigsäure durch eine eindeutige Reaction.

Eine solche müsste sich auf folgendem Wege durchführen lassen.

Die aus Acetondicarbonensäure, $\text{CO}(\text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$, durch Wasserstoffaddition von v. Pechmann und Jenisch¹⁾ dargestellte β -Oxyglutarsäure wird sich durch Erhitzen mit gesättigter Bromwasserstoffsäure in die zweifellose β -Bromglutarsäure, $\text{CHBr}(\text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$, diese aber durch Erwärmen ihrer neutralen Natriumsalzlösung in das Salz der ebenso zweifellosen Vinylessigsäure verwandeln lassen:



Ich habe schon im vergangenen Herbste Hrn. cand. chem. Heinrich Helkenberg mit dieser Untersuchung betraut.

Derselbe sah die β -Oxyglutarsäure beim Erhitzen mit gesättigter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre auf 100° in eine weisse, blättrig krystallinische Masse übergehen, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 137° schmolz, und nach der Analyse die gesuchte β -Bromglutarsäure ist.

0.1976 g Sbst.: 0.1755 g AgBr.

0.1729 g Sbst.: 0.1794 g CO_2 , 0.0507 g H_2O .

$\text{C}_3\text{H}_7\text{BrO}_4$. Ber. C 28.44, H 3.32, Br 37.91.

Gef. » 28.30, » 3.26, » 37.80.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3250.

Sie wurde durch wässrige Natronlauge neutralisirt und entwickelte nun beim Erwärmen der Lösung Kohlensäuregas unter Hervortreten saurer Reaction, die von Zeit zu Zeit neutralisirt wurde. Als keine Gasentwicklung beim Erwärmen mehr eintrat, wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und im Dampfströme destillirt, bis das übergehende Wasser nicht mehr sauer reagirte. Die vereinigten Destillate wurden nun im Hagemann'schen Apparate erschöpfend ausgeäthert und der über Natriumsulfat getrocknete Aether abdestillirt. Es hinterblieb ein stark saurer Syrup, der durch Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat in das neutrale Calciumsalz verwandelt wurde. Die filtrirte Lösung schied nach starkem Einengen Blättchen ab, die von der Mutterlauge getrennt und mehrmals aus wenig Wasser in gleicher Weise umkrystallisirt wurden. Nach dem Trocknen an der Luft gaben zwei verschiedene Darstellungen.

0.2189 g bei 100° 0.2022 g trocknes Salz, welches 0.0549 g CaO gab.

0.1920 g : 0.1771 g Rückstand und 0.0475 g CaO.

$(C_4H_5O_2)_2Ca + H_2O$. Ber. H_2O 7.89. Gef. H_2O 7.63, 7.76.

$(C_4H_5O_2)_2Ca$. Ber. Ca 19.05. Gef. Ca 19.39, 19.16.

Nach Fittig und Roeder¹⁾ ist das Calciumsalz der aus der Aethylenmalonsäure dargestellten, einbasischen, ungesättigten Säure $(C_4H_5O_2)_2Ca + 6H_2O$. Danach kann die aus β -Bromglutarsäure dargestellte ächte Vinylessigsäure mit den nach Perkin und Fittig und Roeder dargestellten Isomeren nicht identisch sein. Da nun krotonsäures Calcium²⁾ wasserfrei, reines isokrotonsäures Calcium aber mit 3 Mol.-Gew. Wasser krystallisirt³⁾, so liegt in der wahren Vinylessigsäure ein viertes Isomeres der Formel $C_4H_5O_2$ vor; dann aber wird die aus Aethylenmalonsäure hergestellte Säure höchst wahrscheinlich in Uebereinstimmung mit Perkin's Ansicht die Cyclotrimethanessigsäure sein.

Zur vollen Sicherung dieses Resultates muss selbstverständlich die vergleichende Untersuchung noch möglichst ausgedehnt werden. Ich beabsichtige, Hrn. Helkenberg, der auf die Vorarbeiten schon viel Arbeit verwendet hat, in derselben fortfahren zu lassen, da ich glaube, dass die Wichtigkeit der Frage die Entscheidung durch zwei von einander unabhängige Chemiker wohl verträgt.

Leipzig, I. chemisches Universitäts-Laboratorium, 7. Juli 1899.

¹⁾ Ann. d. Chem. 227, 24.

²⁾ Beilstein und Wiegand, diese Berichte 18, 482.

³⁾ J. Wislicenus, Centralbl. 1897, II, 260.