

428. Fr. Fichter und Albert Krafft: Ueber Vinylessigsäure.

(Eingeg. am 18. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Die vor Kurzem unter dem gleichen Titel erschienene Mittheilung von Wislicenus¹⁾ veranlasst uns zur Publication folgender Versuche aus einer vor Jahresfrist abgeschlossenen Arbeit²⁾.

Die nach v. Pechmann und Jenisch³⁾ dargestellte β -Oxyglutarsäure giebt bei der trocknen Destillation im luftverdünnten Raum, neben der von den genannten Autoren beobachteten Glutaconsäure, eine einbasische, ungesättigte, flüssige Säure von der Zusammensetzung $C_4H_6O_2$ in ganz beträchtlicher Menge⁴⁾. Für den Bildungsmechanismus dieser unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser aus der β -Oxyglutarsäure entstehenden Säure $C_4H_6O_2$ kommen drei Möglichkeiten in Betracht:

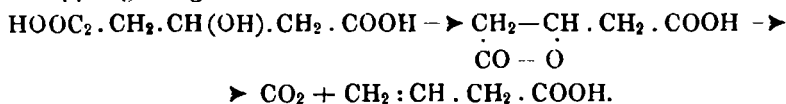
I. Aus der β -Oxyglutarsäure entsteht primär Glutaconsäure und diese verliert secundär Kohlendioxyd.

Diese Möglichkeit muss ausgeschlossen werden: denn Glutaconsäure giebt, wie besondere Versuche erwiesen, bei der Destillation in vacuo fast glatt das von Buchner⁵⁾ beschriebene Glutaconsäureanhydrid, neben ganz untergeordneten Mengen flüchtiger Säuren.

II. Unabhängig von der Bildung der Glutaconsäure verliert die β -Oxyglutarsäure Kohlendioxyd und liefert β -Oxybuttersäure, die ihrerseits unter Wasserabspaltung in eine Säure $C_4H_6O_2$ übergeht.

Auch diese Annahme muss verworfen werden, denn wir konnten nachweisen, dass unter den für die Destillation der β -Oxyglutarsäure eingehaltenen Bedingungen β -Oxybuttersäure ganz unzersetzt bei circa 130° unter einem Druck von 12–14 mm siedet.

III. Unabhängig von der Bildung der Glutaconsäure spaltet β -Oxyglutarsäure Wasser ab und geht in eine β -Lactonsäure über, die als β -Lacton in der Wärme leicht Kohlendioxyd verliert, wodurch eine β -ungesättigte einbasische Säure entsteht:



Diese letzte Annahme giebt die beste Erklärung für die Bildung der einbasischen ungesättigten Säure: die letztere erscheint hierdurch als die lange gesuchte Vinylessigsäure. Ihre Eigenschaften sind kurz folgende: leicht flüchtiges, hygroskopisches, im Kältegemisch nicht

¹⁾ Diese Berichte 32, 2047.

²⁾ Arch. sc. phys. nat. Genève [4] 6, 402; Centralbl. 1898, II, 1011.

³⁾ Diese Berichte 24, 3250.

⁴⁾ Ungefähr dreimal soviel Säure $C_4H_6O_2$ als Glutaconsäure.

⁵⁾ Diese Berichte 27, 882.

erstarrendes Liquidum vom Siedepunkt 168° unter gewöhnlichem und $70-71^{\circ}$ unter 12—14 mm Druck.

$C_4H_5O_2$: Ber. C 55.81, H 6.98.
Gef. » 55.31, 55.24, » 7.02, 7.04.

Calciumsalz aus heisser Lösung krystallisirt:

$(C_4H_5O_2)_2Ca + H_2O$. Ber. H_2O 7.89. Gef. H_2O 7.80.
 $(C_4H_5O_2)_2Ca$. » Ca 19.05. » Ca 18.99.

Die Zusammensetzung dieses Salzes stimmt überein mit derjenigen des vinylessigsauren Calciums von J. Wislicenus¹⁾.

Calciumsalz, aus kalter Lösung durch Verdunsten:

$(C_4H_5O_2)_2Ca + 2H_2O$. Ber. H_2O 14.65. Gef. H_2O 13.62.
 $(C_4H_5O_2)_2Ca$. » Ca 19.05. » Ca 19.14.

Baryumsalz:

$(C_4H_5O_2)_2Ba + 2H_2O$. Ber. H_2O 10.45. Gef. H_2O 10.53.
 $(C_4H_5O_2)_2Ba$. » Ba 44.62. » Ba 44.56.

Silbersalz:

$C_4H_5O_2Ag$. Ber. C 24.09, H 2.59, Ag 55.96.
Gef. » 23.90, » 2.62, » 56.06.

Unser Beweis, dass die beschriebene Säure wirklich Vinylessigsäure ist, zeigt noch manche Lücken: namentlich ist es uns nicht gelungen, die intermediär auftretende β -Lactonsäure zu fassen; ferner nehmen wir von dieser hypothetischen β -Lactonsäure an, dass sie in der Hitze leicht Kohlendioxyd abspaltet, wie die Nitrophenylmilchsäurelactone von Einhorn²⁾, während andererseits A. v. Baeyer vor zwei Jahren³⁾ eine β -Lactonsäure beschrieb, die nach seinen Beobachtungen bei der Destillation kein Kohlendioxyd verliert.

Zur Aufklärung dieser Fragen sind neue Arbeiten im hiesigen Laboratorium in Gang gesetzt worden: es soll vor allem die Reaction an Homologen der β -Oxyglutarsäure studirt werden, die von den substituirten Acetondicarbonsäurestern aus leicht zugänglich sind. Auch die Untersuchung der Vinylessigsäure soll nach verschiedenen Richtungen erweitert und vertieft werden: denn unsere Vinylessigsäure zeigt eine auffallende Aehnlichkeit mit der Isocrotonsäure, und wenn sie wirklich mit derselben identisch ist, so könnte die Annahme der sterischen Isomerie von Crotonsäure und Isocrotonsäure nicht mehr aufrecht erhalten werden.

Wir hoffen, über diese neuen Versuche bald Näheres berichten zu können.

Basel, October 1899. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2048.

²⁾ Diese Berichte 16, 2208.

³⁾ Diese Berichte 30, 1854.