

65. H. v. Pechmann und Otto Röhm: Ueber α -Methylen-glutarsäure, ein Polymerisationsproduct der Acrylsäure.

III. Mittheilung über Polymerisationsproducte ungesättigter Säuren.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 7. Februar.)

Vor einiger Zeit¹⁾ wurde von H. v. Pechmann mitgetheilt, dass Crotonsäureester zu Dicrotonsäureester polymerisiert werden kann und nachgewiesen, dass Letzterer als α -Aethyliden- β -methylglutarsäureester aufzufassen ist²⁾.

Zur Prüfung der Reaction auf ihre Allgemeinheit werden die Ester anderer ungesättigter Mono- und Di-Carbonsäuren in der angedeuteten Richtung studirt. Die Untersuchung des Acrylsäureesters hat ergeben, dass darans mindestens zwei Polymerisationsproducte erhalten werden können, nämlich ein di- und ein tri-molekularer Acrylsäureester.

Gegenstand dieser Mittheilung ist die durch Condensation zweier Moleküle Acrylsäure entstehende dimolekulare zweibasische Säure. Nach ihrer Menge tritt sie, im Gegensatz zur Polymerisation der Crotonsäure, wesentlich hinter die trimolekulare Säure zurück. Obwohl daher eine ausführliche Untersuchung unmöglich war, gelang es doch, ihre Constitution aufzuklären. Sie ist verschieden von der Paracrylsäure von Klimenko³⁾ und der von W. Wislicenus⁴⁾ angedeuteten Diacrylsäure.

Bei Behandlung der durch Verseifung des ursprünglichen Condensationsproductes entstehenden Säure mit Bromwasserstoff erhält man ein Hydrobromid, welches durch Natriumamalgam in die bekannte α -Methylglutarsäure verwandelt wird. Daraus folgt, besonders unter Berücksichtigung des genauer untersuchten analogen Verhaltens der Dicrotonsäure, dass das Condensationsproduct als α -Methylen-glutarsäure, $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, aufgesfasst werden

¹⁾ Dies. Berichte 33, 3323 [1900].

²⁾ Ueber den Gegenstand habe ich am 29. Juni und 27. Juli in der Tübinger chemischen Gesellschaft vorgetragen, vergl. Chem.-Ztg. 1900, 569 und 691, sowie die Anmerkung zu der Abhandlung von Michael, diese Berichte 33, 3766 [1900].

Ich füge hinzu, dass aus Crotonsäure, neben Dicrotonsäure und der früher kurz erwähnten Isodicrotonsäure, eine dritte und zwar trimolekulare Crotonsäure erhalten worden ist, worüber demnächst berichtet werden wird.

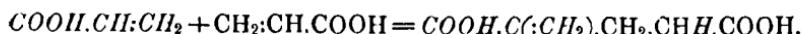
Pechmann

³⁾ Beilstein I, 506.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 174, 292 [1874].

kann und zur Acrylsäure in denselben Beziehungen steht wie die α -Aethyliden- β -methylglutarsäure (Dicrotonsäure) zu Crotonsäure.

Im Einklang damit befindet sich, dass bei der Oxydation durch Salpetersäure Bernsteinsäure gebildet wird. Die Bildung der α -Methylenglutarsäure findet daher nach dem nämlichen Mechanismus wie die der Dicrotonsäure statt, welcher für die Letztere ausführlich discutirt worden ist und für die Erstere folgendermaassen veranschaulicht werden kann:



α -Methylenglutarsäure.

50 g Acrylsäuremethylester (der Aethylester zeigt das gleiche Verhalten) werden mit dem nämlichen Volumen Aether gemischt und allmählich bei 0° zu 30 g gepulvertem, alkoholfreiem, in ca. 100 ccm absolutem Aether suspendirtem Natriummethylat getropft. Nach 24-stündigem Stehen ist der intensive Geruch des Acrylsäureesters verschwunden und Flüssigkeit und Niederschlag sind schwach gelb gefärbt. Nun wird mit Eisstücken versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der ätherische Auszug wird mit Sodalösung entsäuert, wobei er farblos wird, getrocknet und das nach Entfernung des Aethers hinterbleibende Oel im Vacuum fractionirt.

Unter einem Druck von 20 mm gingen gegen 10 pCt. vom angewandten Ester zwischen 120–150° über, die grössere Portion siedete bis 190°, ein geringer dickflüssiger Nachlauf bis 270°.

Der niedrig siedende Anteil bildete ein esterartig riechendes Oel, in welchem die gesuchte Verbindung enthalten ist. In Anbetracht der geringen zur Verfügung stehenden Menge wurde vorläufig von einer Rectification abgesehen und direct durch zweistündiges Kochen mit 18–20 prozentiger Salzsäure verseift.

Die Flüssigkeit hinterliess nach dem Eindampfen eine syrupdurchtränkte Krystallmasse, welche auf Thon getrocknet und aus heissem Wasser umkristallisiert wurde. Die so erhaltenen farblosen Prismen wurden für die Analyse aus heissem Chloroform durch Ligroin ausgefällt. Feines, voluminöses, prismatisches Pulver, das bei 125–126° erweicht und bei 129–130° schmilzt.

Leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwerer in Benzol und Chloroform. Die sodaalkalische Lösung entfärbt Permanganat augenblicklich. Durch Eindampfen mit verdünnter Salpetersäure wurde Bernsteinsäure erhalten.

$C_6H_8O_4$. Ber. C 50.0, H 5.6.
Gef. » 50.0, » 5.7.

α -Methylglutarsäure.

0.5 g α -Methylenglutarsäure wurde mit 3 ccm bei 0° gesättigter Eisessigbromwasserstoffsäure 2 Tage zusammengestellt. Beim Darauf-

blasen von trockner Luft hinterblieben 0.7 g farbloser Krystalle, die aus Wasser oder Aether in büscheligen Drusen vom Schmp. 112° krystallisirten. Sie waren bromhaltig und sind zweifellos das Hydrobromid der ungesättigten Säure.

Dieses wurde nun in Natriumbicarbonatlösung aufgenommen und unter Einleiten von Kohlendioxyd allmählich mit 10 g 4-prozentigem Natriumamalgam reducirt. Nach 8 Stunden wurde auf dem Wasserbad concentrirt, angesäuert und mit Aether erschöpft. Der Aetherrückstand krystallisirte aus Wasser in farblosen, rosettenförmig gruppirten Prismen, welche den Schmp. 77° besassen. Diese entfärbten Permanganat nicht mehr.

$C_6H_{10}O_4$. Ber. C 49.3, H 6.8.
Gef. » 49.2, » 6.7.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und soll u. a. auch auf das spontan entstehende gallertige Polymerisationsproduct des Acrylsäuremethylesters ausgedehnt werden.

66. Max Gröger: Ueber die Alkalikupfercarbonate.

(Eingegangen am 21. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Die blauen Lösungen, welche durch Einbringen von Kupfersulfat in die Lösungen der Alkalicarbonate entstehen, geben bei längerem Stehen, je nach dem Verhältniss zwischen Kupfer und Alkali, je nachdem saures oder normales Alkalicarbonat oder beide zugleich vorhanden sind, je nach der Concentration und Temperatur der Lösungen entweder Ausscheidungen von malachitgrünen, mikroskopisch kleinen, rundlichen Körnchen basischen Kupfercarbonates oder Krystalle eines Alkalikupfercarbonates. Bei näherer Untersuchung dieser Verhältnisse ergab sich, dass für die Bildung eines unter dem Mikroskop sich einheitlich erweisenden Kaliumkupfercarbonates nur ganz concentrirte Lösungen von saurem Kaliumcarbonat anzuwenden sind und normales Kaliumcarbonat möglichst auszuschliessen ist. Zur Feststellung der Zusammensetzung des Kaliumkupfercarbonates wurden folgende Versuche angestellt:

I. In 100 ccm einer bei Zimmertemperatur unter Durchleiten von Kohlendioxyd hergestellten gesättigten Lösung von Kaliumhydrocarbonat wurden 14 ccm Normalkupfersulfatlösung eintropfen gelassen. Es entstand eine klare, dunkelblaue Lösung, in welcher nach kurzer Zeit Ausscheidung feiner,