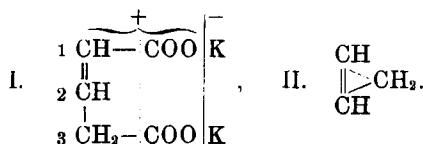


237. F. Henrich und Adolf Herzog: Über die elektrolytische Zersetzung der Glutaconsäure.

(Eingegangen am 24. September 1919.)

Bei den Untersuchungen des einen von uns über die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe war es von Interesse, die Glutaconsäure, HOOC.CH:CH.CH₂.COOH, in Form ihrer Alkalosalze der Elektrolyse zu unterwerfen. Nach den Analogien mit der Citra-, Mesa-, Itaconsäure u. a. mußte die Zersetzung so verlaufen, wie es in der Formel I angedeutet ist.



Am negativen Pol mußte sich Kalium resp. Wasserstoff, am positiven Pol primär der Säurerest abspalten, der genötigt war, sich sekundär unter Abspaltung von Kohlensäure zu anderen chemischen Verbindungen umzuformen.

Denkbar — wenn auch von vornherein unwahrscheinlich — war es, daß bei der Abspaltung von zwei Molekülen Kohlensäure an den Kohlenstoffatomen 1 und 3 die frei werdenden Valenzen sich gegenseitig banden, wodurch die Verbindung (II.), das Cyclopropen, entstehen konnte. Von einer solchen Verbindung hätte man eine überaus starke Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe erwarten können.

Schon vor Jahren veranlaßte darum der eine von uns erst Hrn. W. Thomas, dann Hrn. A. Herzog¹⁾ glutaconsaures Kalium in konzentriert-wäßriger Lösung der Elektrolyse zu unterwerfen. Sie erhielten dabei in der Tat einen Kohlenwasserstoff, der mit stark leuchtender, rußender Flamme brannte, und der in ammoniakalischer Silber- und Kupferoxydul-Lösung Niederschläge erzeugte. Zuerst wurde untersucht, ob der Kohlenwasserstoff nicht Allylen, CH₂.C:CH, ist, das sich aus dem Radikal .CH₂.CH:CH. durch Umrangierung der Valenzen und Wanderung eines Wasserstoffatoms hätte bilden können, und das mit ammoniakalischer Silber- und Kupferlösung Salze bildet. Aber das Silber- und Kupfersalz des Kohlenwasserstoffs aus Glutaconsäure unterschied sich schon durch seine Explosivität erheblich von den gleichen Salzen des Allylens, die wir von der elektrolytischen Zersetzung der Citraconsäure (s. voranstehende Abhandlung) gut kannten. Allylen-Silber und -Kupfer ver-

¹⁾ Dissertation, Erlangen 1908.

puffen nur, wenn sie erhitzt werden; die analog erhaltenen Salze des Kohlenwasserstoffs aus Glutaconsäure explodierten dagegen mit außerdentlicher Heftigkeit. Ja, beim Silbersalz bedurfte es zuweilen nur des Umwendens mit dem Spatel, um Explosion hervorzurufen. Es zeigte sich bald, daß der Kohlenwasserstoff aus Glutaconsäure nichts anderes ist als Acetylen. Den Beweis dafür erbrachte Hr. Herzog auch auf quantitativem Wege, indem er die Kupferverbindungen des Kohlenwasserstoffs aus Glutaconsäure und von Acetylen aus Äthylenbromid in gleichartiger Weise darstellte und analysierte.

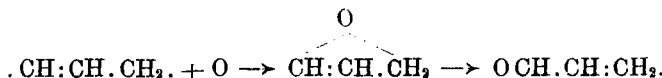
Die Bildung von Acetylen bei der Elektrolyse der Glutaconsäure war nach den bisherigen Erfahrungen nicht ohne weiteres vorauszusehen. Wenn wir annehmen, daß bei der sekundären Zersetzung an der Anode intermediär das Radikal $\cdot\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.$ entsteht, so kann Acetylen entstehen, wenn es CH_2 abspaltet, und das wäre verständlich, wenn durch die Tendenz, Cyclopropen zu bilden, die Bindung von $\cdot\text{CH}_2.$ an $\cdot\text{CH}:\text{CH}.$ durch die entstehende Spannung gelockert würde. Es fragt sich nun, welches Schicksal dem so abgespaltenen Methylen beschieden ist. Im Sinne der Theorie von Crum Brown und Walker konnte man daran denken, daß sich zwei CH_2 -Radikale zum Äthylen vereinigen. Wir befreiten darum die Anodengase von der Elektroanalyse der Glutaconsäure durch ammoniakalische Kupferlösung völlig von Acetylen und prüften den Rest auf Äthylen. Aber dieser Rest brannte nicht mit leuchtender Flamme und gab mit Brom kein Reaktionsprodukt. Ein Mitarbeiter glaubte Formaldehyd zu riechen, doch konnte ich mich von dessen Anwesenheit noch nicht sicher überzeugen. Dagegen war stets Kohlenoxyd nachzuweisen, so daß man annehmen muß, daß CH_2 zu CO oxydiert wurde.

Selbstverständlich fahndete ich auch auf Dihydrobenzole, die sich durch Vereinigung zweier Reste von $\cdot\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.$ bilden konnten, und ebenso auf Alkohole und Ester, wie sie bei der Elektrolyse organischer Carbonsäuren beobachtet wurden. Darum ätherierten wir die Elektrolytflüssigkeit in den verschiedensten Stadien der elektrolytischen Zersetzung aus, konnten aber so und auch auf andere Weise keinen der eben genannten Körper nachweisen.

Dagegen fand sich außer Acetylen noch ein weiteres Produkt der Elektrolyse von glutaconsaurem Kalium, nämlich Acrolein. Es macht sich sofort nach Stromschluß durch seinen äußerst charakteristischen Geruch bemerkbar. Wir konnten es zudem durch sein *p*-Nitro-phenylhydrazon einwandfrei nachweisen. Um zu sehen, ob Acrolein vielleicht ein Zwischenprodukt bei der Acetylen-Bildung ist, wurden verschiedene Versuche, es dazu zu oxydieren, gemacht, aber bisher vergebens, und man muß zunächst annehmen, daß beide keine

Folgeprodukte bei der elektrolytischen Zersetzung der Glutaconsäure sind, sondern daß sie nebeneinander und nicht auseinander entstehen.

Wenn wir annehmen, daß bei der anodischen Zersetzung der Glutaconsäure intermediär das Radikal $\cdot\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2$. entsteht, so könnte sich Acrolein daraus bilden, wenn es sich zum Komplex $:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}_2$ umlagert, der dann mit Sauerstoff reagiert. Möglicherweise tritt aber auch das Radikal mit Sauerstoff zu einem Oxyd zusammen, das sich dann zu Acrolein umlagert:



Doch waren Anzeichen für ein solches Oxyd bisher noch nicht zu finden.

Weitere Versuche, den Mechanismus dieser elektrolytischen Zersetzung aufzuklären, sind im Gange. Jedenfalls sprechen die bisherigen Resultate nicht für einen Zerfall nach dem Schema von Crum Brown und Walker, sondern für einen Oxydationsprozeß der Glutaconsäure durch den anodischen Sauerstoff, wie er von Fichter¹⁾ und seinen Mitarbeitern bei den sogenannten Kolbeschen Synthesen in mehreren anderen Fällen bereits nachgewiesen ist. Vor allem soll nun gesehen werden, ob die Peroxyd-Theorie, die Fichter an die Stelle der formalen Crum Brown-Walkerschen setzt, auch bei der Glutaconsäure bewiesen werden kann.

Versuche.

Die elektrolytische Zersetzung der Glutaconsäure wurde in der Apparatur ausgeführt, die in der voranstehenden Abhandlung beschrieben ist. Als Elektrolytflüssigkeit diente eine konzentrierte Lösung von glutaconsaurem Kalium. Da eine neutrale Lösung nur kurze Zeit den Kohlenwasserstoff gab, wurde meist eine carbonatalkalische gewählt: 19.5 g Glutaconsäure, in 25 ccm Wasser gelöst, wurden allmählich mit einer Lösung von 28 g Kaliumcarbonat in der gleichen Menge Wasser versetzt und der Elektrolyse unterworfen. Das Anodengas wurde in Portionen von je 100 ccm analysiert, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

% CO ₂	% O ₂	% Rest
34.8	46.4	18.8
40.4	40.0	19.6

Da der Kohlensäure-Gehalt natürlich schwankend sein mußte, kam es auf den Kohlenwasserstoff-Gehalt des Restes an. Von 21.1 ccm

¹⁾ a. Fr. Fichter und E. Krummenacher, Helvetica Chimica Acta 1, 146.

der vermischten Reste wurden 16.8 ccm von ammoniakalischer Kupfchlorürlösung absorbiert, wobei ein rötlicher Niederschlag entstand. In ammoniakalischer Silberlösung erzeugte der noch nach Acrolein riechende Rest einen anfangs gelbweißen, später dunkel werdenden Niederschlag. Um den Kohlenwasserstoff rein zu gewinnen, wurde eine etwas größere Menge Kupferniederschlag von Hrn. A. Herzog hergestellt und daraus der Kohlenwasserstoff durch Zersetzung mit Säure wieder abgeschieden. Gleichzeitig stellte er sich zum Vergleich Acetylen aus Äthylenbromid her. Beide Gase wurden nun unter ganz analogen Verhältnissen mit ammoniakalischer resp. mit Hydroxylamin hergestellter Cuprolösung behandelt, die Niederschläge öfter dekantiert, in gewogene Filterröhren filtriert, dann vorsichtig erst mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und bei 60° getrocknet. Es gelang so, kleine Mengen der auf zwei Wegen erhaltenen Kupfersalze genau abzuwägen. Sie wurden dann einzeln mit Salpetersäure zersetzt und samt dem Asbest aus dem Röhrchen in je ein Becherglas gespült. Durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad wurde aller Kohlenwasserstoff vertrieben, dann filtriert, ausgewaschen und das Kupfer elektrolytisch bestimmt.

Bei der Kupferverbindung aus dem Anodengas der Glutaconsäure wurden bei zwei Versuchen erhalten: 0.058 g Sbst. gaben 0.0391 g Cu. — 0.0901 g Sbst. lieferten 0.0609 g Cu. Gef. Cu 67.42% und 67.59%.

Vom Acetylenkupfer lieferten 0.0828 g 0.056 g Cu. Gef. Cu 67.63%.

Aus diesen Kupfersalzen des Anodengases und Acetylens hat nun Hr. Herzog auch die Kohlenwasserstoffe möglichst quantitativ wieder-gewonnen und in der oben angegebenen Weise eine Kupferbestimmung ausgeführt. Sie ergab bei der Kupferverbindung aus dem Anodengas: 0.9237 g Sbst. lieferten 0.6248 g Cu. Folglich Cu 67.64%. — Von Acetylenkupfer lieferten 0.7493 g Sbst. 0.5064 g Cu. Folglich Cu 67.58%.

Nachweis von Acrolein¹⁾. Das Anodengas von der Zersetzung der Glutaconsäure wurde durch zwei mit etwas Äther be-schickte, eisgekühlte Vorlagen geleitet. Nach 3½, Stdn. wurde die Elektrolyse unterbrochen und die stark riechenden ätherischen Lösungen sofort mit einer filtrierten Lösung von *p*-Nitro-phenylhydrazin ver-setzt. Sofort schied sich ein charakteristisch orangegelb gefärbter Niederschlag aus, der nach kurzer Zeit abfiltriert, gewaschen und getrocknet wurde. Er schmolz bei 149° und gab als Rohprodukt, da

¹⁾ Diese Versuche wurden mit Hrn. cand. chem. Türk ausgeführt.

er nicht umkristallisiert werden konnte, bei einer Stickstoffbestimmung folgende Zahlen: 0.1252 g Sbst. lieferten 24.7 ccm N₂ (23.5°, 742 mm). Daraus folgt ein Stickstoffgehalt von 21.7%. Ber. 21.9%.

Als Acrolein aus Glycerin und Schwefelsäure dargestellt und gereinigt wurde, gab es mit salzaurem *p*-Nitro-phenylhydrazin einen ganz identisch orangegelb gefärbten, auch unter dem Mikroskop gleich aussehenden Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 150–151° schmolz. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat: 0.0912 g Sbst. lieferten 18 ccm N₂ (22°, 740 mm). Daraus folgt N 21.8%.

Es ergibt sich also auch in quantitativer Hinsicht Identität der beiden Hydrazone. Als sie innig gemischt wurden, lag der Schmelzpunkt der Mischung bei 150°. Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, gaben beide Acrolein-Geruch.

In verschiedenen Stadien der Elektrolyse wurden Proben der Elektrolytflüssigkeit (5 ccm) entnommen, erst für sich und dann nach dem Ansäuern ausgeäthert. Im ersten Falle konnte nie ein faßbares Produkt erhalten werden, wenigstens soweit die kleinen Mengen in Betracht kamen. Als nach dem Ansäuern ausgeäthert wurde, ergab sich nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers stets nur Glutaconsäure. In späteren Stadien der elektrolytischen Zersetzung schied sich ziemlich viel Bicarbonat aus, aber nie konnte noch ein anderes organisches Zersetzungs-Produkt als Acrolein und die Gase Acetylen, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd nachgewiesen werden.

Nachdem die Elektrolytflüssigkeit einige Tage lang fortwährend unter Strom gestanden hatte, wurde sie dünnflüssig und farblos. Das entweichende Gas bestand nunmehr aus reinem Sauerstoff. Nach mehrmaligem Ausäthern und Trocknen des Äthers ergab sich kein Rückstand und ebenso, als erst angesäuert und dann ausgeäthert und der Äther verdunstet wurde. Die Glutaconsäure ist also vollständig zersetzt worden.

Ergänzende quantitative Versuche und die elektrolytische Zersetzung alkylierter Glutaconsäuren werden von Hrn. cand. chem. Türk vorgenommen.