Beiträge zur Kenntniss halogenirter aliphatischer Säuren;

von W. Lossen.

(Fortsetzung von Band **342**, Seite 155.)

4. α - und β -Bromisobuttersäure; Methacrylsäure;

von Dr. Oscar Gerlach¹⁾.

α -Bromisobuttersäure.

Von den Ergebnissen früherer Versuche²⁾ über die Zersetzung dieser Säure durch Wasser oder Basen seien folgende hervorgehoben: Thomson fand, dass die Säure beim Kochen mit 25 Theilen Wasser nach 27 Stunden vollständig zersetzt war; das Hauptproduct war Oxyisobuttersäure, daneben wurden 8 pC. Methacrylsäure und die bereits vorher von Prehn und Engelhorn beobachtete polymerisirte Methacrylsäure erhalten. Engelhorn konnte beim Kochen von α -Bromisobuttersäure mit überschüssigem Barytwasser 38 pC. derselben in Methacrylsäure überführen.

Bei den folgenden Versuchen über den Verlauf der Zersetzung unter genau bekannten Verhältnissen waren Oxyisobuttersäure und Methacrylsäure von einander zu trennen. Beide zusammen wurden der sauren oder mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung der Umsetzungsproducte der α -Bromisobuttersäure durch Ausschütteln mit Aether entzogen und nach Verdunsten des Aethers in Zinksalze verwandelt. Oxyisobuttersaures Zink krystallisirt mit zwei Mol. Wasser in kleinen, sechsseitigen Täfelchen, die sich in kaltem Wasser schwer lösen; das weit löslichere methacrylsaure Zink bildet feine Nadeln,

¹⁾ Beiträge zur Kenntniss gebromirter Säuren; Dissertation Königsberg. 1894.

²⁾ Markownikoff, diese Annalen **153**, 228; Prehn, ebenda **188**, 47; Engelhorn, ebenda **200**, 68; Thomson, ebenda **200**, 86; C. Kolbe, Journ. f. pract. Chem. [2] **25**, 372.

die über Schwefelsäure getrocknet bei 100° nicht an Gewicht abnehmen, beim Erhitzen aber in ein polymeres, porzellanartiges Salz übergehen. Sind die Mengen der gebildeten Methacrylsäure nicht gar zu gering, so lässt sich ihr Zinksalz leicht neben demjenigen der Oxyisobuttersäure erkennen.

Die quantitative Bestimmung geschieht dadurch, dass man aus der sauren Lösung die Methacrylsäure mit Wasserdampf abdestillirt, dann in ihr Kalksalz überführt und als solches wägt. Die nicht flüchtige Oxyisobuttersäure wird mit Aether ausgeschüttelt und als Zinksalz bestimmt.

Versuch 1. 5,01 g α -Bromisobuttersäure durch 60 ccm Wasser bei Zimmertemperatur zersetzt.

Dauer des Versuches in Monaten:	1½	3½	6	9	12	15	18
Ausgetretenes Brom:	44	59,8	78,4	90,4	92,3	98	99,8
Umsetzungsproduct:	Nur Oxyisobuttersäure.						

Versuch 2. 5 g Säure wurden durch 28stündiges Kochen mit 100 ccm Wasser vollständig zersetzt. Producte: hauptsächlich Oxyisobuttersäure; daneben circa 8 pC. Methacrylsäure.

Der Versuch, eine Wiederholung von Thomsen's bereits erwähntem Versuch, ergab das gleiche Resultat wie dieser.

Versuch 3. 5,01 g Säure mit 30 ccm n-Natronlauge (ein Mol. Säure auf ein Mol. Base) bei Zimmertemperatur.

Dauer des Versuches in Tagen:	1	3	4	6	8	31	183
Ausgetretenes Brom:	42	82,4	85	87,5	88,5	90,6	90,8

Versuch 4. 6 g Säure wurden mit 36 ccm n-Natronlauge (ein Mol. Säure auf ein Mol. Base) auf 80° erwärmt; schon nach einer halben Stunde war alles Brom ausgetreten. Producte: 79,8 pC. Oxyisobuttersäure, 14,8 pC. Methacrylsäure.

Versuch 5. 5,01 g Säure wurden mit 60 ccm n-Natronlauge (ein Mol. Säure auf zwei Mol. Base) bei Zimmertemperatur zersetzt; nach einem Tage waren 49,8 pC. Brom ausgetreten, nach drei Tagen 100 pC.

Versuch 6. Derselbe Versuch mit einer grösseren Menge von Bromisobuttersäure angestellt ergab 65,9 pC. Oxyisobuttersäure und 20,5 pC. Methacrylsäure.

Eine wesentliche Steigerung der Ausbeute an Methacrylsäure wurde nicht erzielt bei Anwendung von vier Mol. Base, sei es als n-Natron, sei es als 2 n-Natron auf ein Mol. Säure.

Versuch 7. Zersetzung mit 25 procentiger Natronlauge und zwar vier Mol. auf ein Mol. Säure. Die Säure wurde unter Abkühlung der Lauge in kleinen Mengen zugesetzt. Ein einmaliges Aufkochen vollendet die Reaction; zu starke Erhitzung während derselben und längeres Kochen verschlechtern die Ausbeute durch Bildung der unlöslichen Modification der Methacrylsäure, welche mit den von Engelhorn beschriebenen Eigenschaften erhalten wurde. Nach dem Erkalten der Reaktionsmasse wurde dieselbe mit Schwefelsäure versetzt unter Vermeidung eines Ueberschusses, damit die Flüssigkeit nicht mehr als nothwendig verdünnt wird. Dabei schied sich die gebildete polymerisirte Methacrylsäure gallertartig aus. Dieselbe wurde flockig, ohne sich zu lösen, als die angesäuerte Lösung mit viel Aether ausgeschüttelt wurde; beim Abdestilliren der filtrirten ätherischen Lösung blieb ein saurer, schwach gelb gefärbter, öligcr Rückstand, der in einer Kältemischung zu einer krystallinischen Masse erstarrte und bei Zimmertemperatur wieder flüssig wurde. Die aus Wasser umkrystallisirte, über Schwefelsäure getrocknete und im Eisschranke zum Erstarren gebrachte Säure zeigte den richtigen Schmelzpunkt der Methacrylsäure: 16° . Erhalten wurden 75 pC. der theoretisch möglichen Ausbeute an Methacrylsäure (gewogen als Calciumsalz) und 8,6 pC. der Polymeren. Bei Wiederholung unter Anwendung grösserer Mengen wurden bis zu 80 pC. Methacrylsäure gewonnen, gleichzeitig auch nachgewiesen, dass bei dem geschilderten Verfahren die Bildung von Oxybuttersäure nicht ganz ausbleibt.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass es ohne Schwierigkeit gelingt, die α -Bromisobuttersäure so zu zerlegen, dass vorwiegend Methacrylsäure aus derselben entsteht. Es mag dies hervorgehoben werden gegenüber der Angabe C. Kolbe's, dass es ihm nicht gelungen ist, Methacrylsäure aus α -Bromisobutter-

säure nach dem von Engelhorn angegebenen Verfahren in guter Ausbeute zu erhalten.

β -Bromisobuttersäure.

Engelhorn³⁾, der die Säure zuerst dargestellt hat durch Addition von Bromwasserstoff zu Methacrylsäure, hat auch gefunden, dass bei Einwirkung von Barytwasser auf dieselbe nur Methacrylsäure zurückgebildet wird.

Als 5,01 g β -Bromisobuttersäure mit 30 ccm n-Natron (ein Mol. Base auf ein Mol. Säure) bei Zimmertemperatur sich überlassen wurden, war nach vier Wochen alles Brom abgespalten; aus der Lösung konnte nur Methacrylsäure, keine Oxyisobuttersäure erhalten werden. Auch bei Anwendung von 60 ccm n-Natron war Methacrylsäure das einzige Zersetzungsproduct.

Beim Kochen von 5 g der Säure mit 100 ccm Wasser war nach 20 Stunden alles Brom ausgetreten und ebenfalls nur Methacrylsäure entstanden, welche sich aber zum grössten Theil polymerisirt hatte.

Dass aus α -Bromisobuttersäure weniger leicht Methacrylsäure erhalten wird als aus β -Bromisobuttersäure, stimmt ebenfalls nicht überein mit den von Wislicenus vertretenen stereochemischen Hypothesen. Es giebt nur *eine* Configuration der α -Säure:

welche durch Drehung nicht verändert wird und Brom und Wasserstoff in der zur Methacrylsäurebildung günstigen correspondirenden Lage zeigt. Für die metamere β -Säure sind dagegen drei Configurationen möglich:

³⁾ Diese Annalen **200**, 66.

Nur II gestattet die unmittelbare Bildung von Methacrylsäure durch Abspaltung von Brom und Wasserstoff in correspondirenden Lagen; dabei kann es fraglich sein, ob nicht III begünstigter ist als II. Noch weniger günstig für die Theorie gestalten sich die Verhältnisse, wenn statt der freien Säuren deren Natriumsalze in Betracht gezogen werden, weil der wenigst begünstigten Configuration I der freien β -Säure bei dem Salze die folgende entspricht:

Anhang: Einige Salze der Methacrylsäure.

Dieselben sind dargestellt worden, um die Säure etwas zu charakterisiren. Alle untersuchten Salze waren krystallwasserfrei.

Zinksalz, $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Zn}$. Leicht löslich in Wasser. Wird beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in langen Prismen, bei schnellerem Verdampfen der Lösung in zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten. Verliert über Schwefelsäure getrocknet bei 100° nicht an Gewicht, polymerisirt sich aber dabei leicht.

0,43 g gaben 0,6415 CO_2 und 0,202 H_2O .

0,728 g „ 0,2475 ZnO .

	Berechnet	Gefunden Gerlach
C	40,9	40,7
H	4,3	5,2
Zn	27,7	27,3

Cadmiumsalz, $(C_4H_5O_2)_2Cd$. Erhalten aus Cadmiumsulfat und dem Calciumsalz. Leicht löslich in Wasser; krystallisirt in kleinen, kugelförmigen Aggregaten.

0,4624 g gaben 0,2388 CdS.

Berechnet		Gefunden
		Gerlach
Cd	39,7	40,1

Strontiumsalz, $(C_4H_5O_2)_2Sr$. Leicht löslich in Wasser; krystallisirt in amianthglänzenden, feinen Nadeln.

0,379 g gaben 0,2658 $SrSO_4$.

Berechnet		Gefunden
		Gerlach
Sr	34,0	33,4

Bleisalz, $(C_4H_5O_2)_2Pb$. Fällt aus einer Lösung des Calciumsalzes durch Bleiacetat in kleinen Prismen aus. Aus Bleicarbonat und Methacrylsäure bereitet schied es sich beim Eindampfen der Lösung in grossen, tafelförmigen Krystallen aus, die bei weiterem Erhitzen sich zu einer festen, porzellanartigen, in Wasser nicht mehr löslichen Masse polymerisirten.

0,67 g gaben 0,54 $PbSO_4$.

Berechnet		Gefunden
		Gerlach
Pb	54,9	55,0

Kupfersalz, $(C_4H_5O_2)_2Cu$. Wurde durch Vermischen von Lösungen des Calciumsalzes und Kupfernitrat als hellblauer, in Wasser unlöslicher⁴⁾ Niederschlag erhalten.

0,581 g gaben 0,1979 CuO .

Berechnet		Gefunden
		Gerlach
Cu	27,2	27,2

⁴⁾ Frankland und Duppa, diese Annalen **136**, 14, geben an, das Kupfersalz sei in Wasser ziemlich löslich.