80. Ueber β -Methyläthyläthylenmilchsäure und β -Methyläthylacrylsäure;

von

Aristarch Pocrowsky.

Da die Oxydation des von N. Saytzeff¹⁾ synthetisch erhaltenen Methyläthylallylcarbinols mittelst Kaliumpermanganat von ihm unter Bedingungen ausgeführt wurde, die die Darstellung des diesem Alkohol entsprechenden Heptylglycerins im Auge hatte, so war es interessant, die Oxydation dieses Alkohols so zu leiten, dass unter Aufhebung der doppelten Kohlenstoffbindung die β -Methyläthyläthylenmilchsäure sich bilden konnte, diese dann auf diese Weise darzustellen und sie näher zu untersuchen. Die Untersuchung in dieser Richtung wurde von mir unter Anleitung von Prof. A. Saytzeff ausgeführt.

Zur Reaction wurden 20 Grm. Allylmethyläthylcarbinol, 83 Grm. Kaliumpermanganat und 3320 Grm. Wasser genommen. Dies Oxydationsmittel wurde folglich in $2\frac{1}{2}$ procent. Lösung angewandt und so berechnet, dass auf jedes Molekül des Alkohols $4\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff gelangten. Die angeführte Wassermenge wurde in zwei Theile getheilt: 320 Grm. Wasser wurden mit dem Alkohol in einen geräumigen Kolben gebracht, in den übrigen 3000 Grm. Wasser wurde das Kaliumpermanganat gelöst. Diese Lösung wurde in kleinen Portionen zum Alkohol unter Abkühlung (durch in den Kolben eingebrachtes Eis) unter Umschütteln hinzugefügt. Nachdem die gesammte Menge des Kaliumpermanganats eingetragen war, wurde der Kolbeninhalt bis zum nächsten Tage stehen gelassen, erwärmt und die heisse Lösung von den Oxyden des Mangans filtrirt, der Rückstand gut mit heissem Wasser ausgewaschen. Das alkalische Filtrat wurde nach der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure fast bis zur Trockne eingedampft. Die im Rückstand erhaltenen Kalisalze der organischen Säuren wurden mit dem sich bei dieser Reaction

¹⁾ Dies. Journ. [2] 49, 51.

gebildeten Glycerin durch Alkohol extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde das Glycerin von den Kalisalzen durch mehrmalige Extraction mit Aether getrennt. Hiernach wurden die Kalisalze durch Schwefelsäure zerlegt und die freien Säuren ebenfalls durch Aether ausgezogen. Da sich bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat stets eine kleine Menge Oxalsäure bildet, so wurde zur Trennung letztgenannter Säure das Kalksalz dargestellt. Im vorliegenden Falle wurde eine höchst geringe Menge oxalsauren Calciums erhalten. Die löslichen Calciumsalze wurden aufs Neue durch Schwefelsäure zerlegt und die durch Extraction erhaltenen freien Säuren, nach Zugabe einer kleinen Menge Wasser, auf dem Wasserbade zur Entfernung freier flüchtiger Säuren eingedampft.

Die auf vorstehende Weise gereinigte β -Methyläthyläthylenmilchsäure, welche in einer Quantität von 8 Grm. erhalten wurde, stellte eine farblose, syrupförmige Flüssigkeit dar, welche selbst nach mehrmonatlicher Aufbewahrung im Vacuumexsiccator keine Anzeichen einer Krystallisation erkennen liess. Sie war in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Alle Salze derselben, welche durch Sättigung ihrer wässrigen Lösung mit kohlensauren Salzen dargestellt wurden, waren in Wasser ziemlich leicht löslich. Um die Zusammensetzung der Säure zu studiren, wurden die Salze derselben untersucht.

Das Calciumsalz, in Wasser leicht löslich, schied sich beim Verdampfen seiner wässrigen Lösung in Gestalt eines Häutchens aus. Ein Tropfen der Lösung, welcher der freiwilligen Verdampfung überlassen wurde, trocknete zu rissigen Lamellen ein, die im polarisirten Licht untersucht, keine Anzeigen einer Krystallisation erkennen liessen. Die Analyse führte zu folgendem Resultat:

0,5075 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2290 Grm. CaSO_4 .

Ber. für $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{C.OH} - \text{CH}_2 - \text{COO} \Big\}_2 \text{Ca}:$ Gefunden:

Ca

13,24

13,27 %.

Das Baryumsalz, ebenfalls in Wasser leicht löslich, schied sich aus der wässrigen Lösung in Gestalt einer Haut

aus, welche beim Betrachten unter dem Mikroskope aus langfaserigen, strahlenförmigen Aggregaten besteht; letztere sind im polarisirten Lichte aktiv und löschen den polarisirten Lichtstrahl in gerader Richtung aus.

0,2290 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1340 Grm. BaSO₄.

Ber. für $\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{C.OH}-\text{CH}_2-\text{COO} \Big\}_2\text{Ba}$: Gefunden:

Ba 34,33 34,40 %.

Das Zinksalz, in Wasser weniger löslich als die vorhergenannten Salze, scheidet sich aus der wässrigen Lösung in häutigen Gebilden aus, die unter dem Mikroskope betrachtet, aus langen prismatischen Krystallen bestehen.

0,3565 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0890 Grm. ZnO.

Ber. für $\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{C.OH}-\text{CH}_2-\text{COO} \Big\}_2\text{Zn}$: Gefunden:

Zn 20,03 20,06 %.

Das Silbersalz, noch weniger in Wasser löslich als die eben beschriebenen Salze, fällt aus der Lösung in Gestalt von Warzen aus. Das im Exsiccator getrocknete Salz gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0,4850 Grm. des Salzes gaben 0,2180 Grm. Silber.

Ber. für $\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{C.OH}-\text{CH}_2.\text{COOAg}$: Gefunden:

Ag 45,18 44,94 %.

Das Kupfer- und das Bleisalz der Säure, leicht in Wasser löslich, scheiden sich aus der Lösung in gummiartigen Massen aus. Bei der Aufbewahrung des Kupfersalzes im Exsiccator zeigte dasselbe Anzeigen einer beginnenden Krystallisation, während das Bleisalz seine amorphe Struktur beibehielt.

Die β -Methyläthylacrylsäure wurde durch Destillation einer wässrigen Lösung von 5 Grm. Methyläthyläthylenmilchsäure mit 1 Grm. Schwefelsäure gewonnen. Die zu diesem Versuche erforderliche Säure war aus 11,5 Grm Allylmethyläthylcarbinol auf dem vorstehend beschriebenen Wege erhalten worden.

Die sich mit Wasserdämpfen verflüchtigende Säure wurde dem Destillate durch Aether entzogen; sie stellt eine dicke, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit vor, welche beim Aufbewahren im Exsiccator nicht krystallisirt.

Zur Feststellung ihrer Zusammensetzung wurde das Silbersalz, welches durch Sättigen einer wässrigen Lösung der Säure mit Silbercarbonat erhalten war, dargestellt.

Dasselbe fiel aus einer heiss gesättigten concentrirten wässrigen Lösung in Gestalt eines flockigen Niederschlages zu Boden. Im Exsiccator getrocknet, gab es bei der Analyse folgendes Resultat:

0,4125 Grm. des Salzes gaben 0,2005 Grm. Silber.

Ber. für	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}-\text{COOAg:} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	Gefunden:
Ag	48,86	48,60 %.

Zieht man die Structur der β -Methyläthyläthylenmilchsäure in Betracht, die durch die Formel

auszudrücken ist, so kann der Verlust eines Mol. Wasser auf dreifache Weise erklärt werden, wobei Säuren von folgender Structur erhalten werden:

Da die Säuren von der Zusammensetzung 2 und 3 die doppelte Kohlenstoffbindung in der β - und γ -Stellung besitzen, so ist es verständlich, dass diese bei der Destillation durch Hydratation und Dehydratation unter dem Einfluss der Schwefelsäure leicht eine Umgruppierung in die zugehörigen Lactone von folgender Structur erleiden:

Auf diese Weise muss, falls die Reaction unter Austritt von Wasser aus β -Methyläthyläthylenmilchsäure nicht nur allein in der ersten Richtung vor sich geht, gleichzeitig neben der Säure 1 auch eines der beiden Lactone erhalten werden.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass im vorliegenden Falle die Reaction in letzterer Richtung vor sich ging, weil bei der Sättigung mit Silbercarbonat nur äusserst wenig Silbersalz erhalten wurde, obwohl 5 Grm. β -Methyläthyläthylenmilchsäure der Destillation unterworfen wurden. Die erhaltene Quantität reichte nur zu einer Analyse aus. Das bei dieser Reaction gebildete Lacton, welchem die Fähigkeit abgeht, von Silbercarbonat neutralisirt zu werden, verflüchtigte sich theilweise mit den Wasserdämpfen bei der Concentration der wässrigen Lösung des Silbersalzes, zum Theil hinterblieb es in der Flüssigkeit bei der Ausscheidung des Silbersalzes. Zur Klärung dieser Frage hoffen wir in nicht allzu langer Zeit das Lacton zu isoliren und näher zu untersuchen.

A. Saytzeff.